



ΦΩΤΕΙΝΗ Ν. ΑΡΑΒΑΝΗ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΟΡΝΟΦΩΛΙΑΣ, ΕΒΡΟΥ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ', ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019





$\Phi\Omega$ TEINH N. APABANH

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΟΡΝΟΦΩΛΙΑΣ, ΕΒΡΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 05/12/2019

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια: Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Επιβλέπουσα

Αναπληρωτής Καθηγητής: Μέλφος Βασίλειος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Αναπληρωτής Καθηγητής: Σολδάτος Τριαντάφυλλος, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής © Φωτεινή Ν. Αραβανή, Γεωλόγος, 2019 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ, ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΟΡΝΟΦΩΛΙΑΣ, ΕΒΡΟΥ - Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Foteini N. Aravani, Geologist, 2019 All rights reserved. Mineralogical, isotopic and fluid inclusion study of veins intruding the volcanic rocks of the Kornofolia area, Evros– *Master Thesis*

Citation:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Αραβανή Ν. Φ., 2019. – Ορυκτολογική, Ισοτοπική μελέτη και μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων σε φλεβικές διεισδύσεις των ηφαιστειακών πετρωμάτων της περιοχής Κορνοφωλιάς, Εβρου. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 112 σελ.

Aravani N. F., 2019. – Mineralogical, isotopic and fluid inclusion study of veins intruding the volcanic rocks of the Kornofolia area, Evros. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 112pp.

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

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

Εικόνα Εξωφύλλου: Φωτεινή Αραβανή



Αφιερώνεται στην μητέρα μου, που είναι δίπλα μου με κάθε τρόπο και με στηρίζει πάντα, στα πάντα!



| 1. Εισαγω | γή | 1 | | |
|-------------------|---|--------|--|--|
| 2. Γεωλογ | ία της περιοχής | 3 | | |
| 2.1 N | 1άζα Ροδόπης | 6 | | |
| 2.1.1 | Τεκτονική και Μεταμόρφωση της μάζας της Ροδόπης | 7 | | |
| 2.1.2 | Γεωτεκτονική σημασία της μάζας Ροδόπης | 9 | | |
| 2.2 П | εριροδοπική Ζώνη | 10 | | |
| 2.2.1 | Ενότητα Μάκρης | 12 | | |
| 2.2.2 | Ενότητα Δρυμού-Μελίας | 13 | | |
| 2.2.3 | Τεκτονική και μεταμόρφωση της Περιροδοπικής ζώνης στη Θράκη | 14 | | |
| 2.2.4 | Γεωτεκτονική θέση της Περιροδοπικής ζώνης | 15 | | |
| 2.2.5 | Μαγματισμός της μάζας της Ροδόπης και της Περιροδοπικής ζώνης | ;16 | | |
| 2.3 Га | εωλογία της περιοχής Κορνοφωλιάς | 18 | | |
| 3 Πετρογ | 3 Πετρογραφία | | | |
| 3.1 H | φαιστειακά πετρώματα | 19 | | |
| 3.1.1 | Ανδεσίτες | 19 | | |
| 3.1.2 | Ανδεσίτες της περιοχής Κορνοφωλιάς | 19 | | |
| 3.2 ¢ | θλεβικές διεισδύσεις | 20 | | |
| 4 Υλικά κ | αι Μέθοδοι | 22 | | |
| 4.1 0 | | σνοπία | | |
| 4.1 Ο Ενεργεια | κής Διασποράς (SEM-EDS) | | | |
| 4.2 A | ναλύσεις ιχνοστοιχείων και ισοτόπων | 23 | | |
| 4.3 A | ναλύσεις ρευστών εγκλεισμάτων | 24 | | |
| 4.4 ¢ | ασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Trans | form | | |
| Infrared | Infrared Spectroscopy, FT-IR) | | | |
| 4.5 П | εριθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD) | 27 | | |
| 4.6 ¢ | ασματοσκοπία μικρού μήκους κύματος υπέρυθρου (Short Wave Infra | red | | |
| Spectros | Spectroscopy, SWIR) | | | |
| 5 Αποτελ | έσματα | 29 | | |
| 5.1 0 | ρυκτολογία – Ορυκτοχημεία | 29 | | |
| 5.1.1 | Ορυκτολογική σύσταση ανδεσίτη | 29 | | |
| 5.1.2 | Ορυκτολογική σύσταση φλεβικών διεισδύσεων | 53 | | |
| 5.2 Γεωχ | 5.2 Γεωχημική σύσταση οπάλιων και χαλκηδόνιου6 | | | |

| | ηφιακί Βιβλι | ή συλλογή οθήκη | |
|------|-------------------|---|----------|
| "OEC | 5.3 5.4 5.5 | Σταθερά Ισότοπα C σε ασβεστίτη και O στις μορφές SiO2 Ρευστά Εγκλείσματα Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform | 61 64 |
| | Infrare 5.6 | ed Spectroscopy, FT-IR) | 66 |
| | 5.7 Spectr | Φασματοσκοπία μικρού μήκους κύματος υπέρυθρου (Short Wave Infrared oscopy, SWIR) | 79 |
| 6 | . Συζήτ | τηση | 81 |
| | 6.1 | Ερμηνεία από την υπαίθρια και μικροσκοπική παρατήρηση | 81 |
| | 6.2 | Ερμηνεία από τις γεωχημικές αναλύσεις | 83 |
| | 6.3 Ep | μηνεία από τα ισότοπα | 87 |
| | 6.4 | Ερμηνεία από τα ρευστά εγκλείσματα | 90 |
| | 6.5 Ep | μηνεία από το FTIR | 92 |
| | 6.6 | Ερμηνεία από το XRD | 92 |
| | 6.7 | Ερμηνεία από το SWIR | 93 |
| 7 | . Συμπ | εράσματα | 95 |
| 8 | . Περίλ | ηψη | 97 |
| 9 | . Sumn | nary | 98 |
| E | Βιβλιογ | ραφία | 99 |

Η παρούσα μελέτη αποτελεί μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, με τίτλο Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία, ειδίκευση Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

1. Εισαγωγή

Σκοπός της εργασίας είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση των φλεβικών διεισδύσεων στον ανδεσίτη της περιοχής Κορνοφωλιάς, από τον προσδιορισμό της ορυκτολογίας, της μελέτης των ρευστών εγκλεισμάτων και των ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα. Η διατριβή αποτελείται από 6 κεφάλαια στα οποία παρουσιάζονται:

Κεφάλαιο 1. Αποτελεί εισαγωγή στη δομή και στο σκοπό της διατριβής ενώ επιπλέον δίνονται ευχαριστίες σε όποιους βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο στην περάτωση αυτής της διατριβής.

Κεφάλαιο 2. Γίνεται σύντομη περιγραφή του ευρύτερου γεωλογικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται η περιοχή που μελετήθηκε με περιγραφή των γεωτεκτονικών ενοτήτων τόσο όσον αφορά το τεκτονικό, όσο και το πετρολογικό καθεστώς.

Κεφάλαιο 3. Δίνεται έμφαση συγκεκριμένα στους πετρογραφικούς τύπους της περιοχής που μελετήθηκαν.

Κεφάλαιο 4. Περιγράφονται σύντομα οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την έρευνα

Κεφάλαιο 5. Σε αυτό το κεφάλαιο δίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν

Κεφάλαιο 6. Συνοψίζονται τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την μελέτη και συζητιούνται τα νέα ερωτήματα που προκύπτουν από την έρευνα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην περάτωση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής ειδίκευσης. Οφείλω να ευχαριστήσω ολόψυχα την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου, για την ανάθεση του θέματος, το ενδιαφέρον, την εμπιστοσύνη, την ενθάρρυνση και την συμπαράσταση που μου έδειξε καθώς και τις σοφές συμβουλές και υποδείξεις της σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας μου και για τις μικροαναλύσεις. Ευχαριστώ, επίσης, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλειο Μέλφο για το ενδιαφέρον και τις συμβουλές του καθώς και για την πραγματοποίηση των αναλύσεων των ρευστών εγκλεισμάτων. Ακόμη, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τριαντάφυλλο Σολδάτο για την υποστήριξη του κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Ευχαριστώ θερμά, τον Καθηγητή κ. Αντώνη Κορωναίο για την πολύτιμη βοήθεια του στην δειγματοληψία καθώς και το ενδιαφέρον του σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Δρ. Τριανταφυλλιά Ζορμπά για τις αναλύσεις FTIR των ορυκτών. Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Κηπουρό και τον κ. Αριστείδη Σταματιάδη για την κατασκευή των λεπτών-στιλπνών τομών και διπλά στιλπνών τομών. Ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Γεωλογίας Χρήστο Στεργίου για την βοήθεια του στην διαχείριση των αναλύσεων ισοτόπων και ιχνοστοιχείων και την Δρ. Άννα Μπουρλίβα για την βοήθεια της στην διαχείριση των αναλύσεων περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Εκφράζω επίσης τις ευχαριστίες μου στην εταιρεία «ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ Α.Ε. ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΡΥΣΟΥ» και ιδιαίτερα τους γεωλόγους του Τμήματος Γεωλογικής Έρευνας, τον Διευθυντή κ. Παύλο Τσιτσάνη, τον κ. Τιμολέων Ξονίκη για την άδεια και την βοήθεια τους στις αναλύσεις SWIR.

Αισθάνομαι υποχρέωση να ευχαριστήσω τις φίλες και συναδέλφους μου γεωλόγους Χριστίνα Αποστολίδου και Ελένη Τσαϊρίδου για την πολύτιμη βοήθεια και την κάθε είδους υποστήριξη τους από το στάδιο της δειγματοληψίας μέχρι και το τέλος.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράσταση τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

2. Γεωλογία της περιοχής

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η περιοχή μελέτης γεωγραφικά βρίσκεται κοντά στον οικισμό Κορνοφωλιάς του δήμου Σουφλίου, νομού Έβρου και απέχει περίπου 2,5-3 km από τον ποταμό Έβρο που αποτελεί και φυσικό όριο μεταξύ Ελλάδας και Τουρκίας (εικόνα 2.1, 2.2). Γεωλογικά, βρίσκεται στα όρια της Περιροδοπικής ζώνης με τη Μάζα της Ροδόπης στην Ανατολική Θράκη (εικόνα 2.3, 2.4, 2.5).



Εικόνα 2.1: Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης (google earth).



Εικόνα 2.2: Δορυφορική εικόνα όπου διακρίνονται τα σημεία δειγματοληψίας με κόκκινη σήμανση.

3



Εικόνα 2.3: Γεωτεκτονικός χάρτης των Ελληνίδων ζωνών στην περιοχή της ανατολικής Θράκης με σήμανση στην περιοχή μελέτης.



Εικόνα 2.4: Γεωτεκτονικός χάρτης των Ελληνίδων ζωνών στην περιοχή της βορειοανατολικής Ελλάδας. ΚΤΕ=Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα, ΑΤΕ=Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα. (Παπαδοπούλου Λ. 2003)



Εικόνα 2.5: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης (τροποποιημένο από Christofides et al. 2004)

Η μάζα της Ροδόπης καλύπτει γεωγραφικά το μεγαλύτερο μέρος της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης (εικόνα 2.4). Σε αυτήν, ανήκει ο ορεινός όγκος της Ροδόπης, το μεγαλύτερο τμήμα της Θράκης, η νότια Βουλγαρία και το Ανατολικό κομμάτι της Μακεδονίας συμπεριλαμβανομένης και της νήσου της Θάσου. Τα πετρώματα από τα οποία αποτελείται η μάζα Ροδόπης είναι κυρίως μεταμορφωμένα και πυριγενή. Δυτικά της βρίσκεται η Σερβομακεδονική μάζα, ανατολικά της η Περιροδοπική ζώνη ενώ βόρεια μέσα στην Βουλγαρία βρίσκεται σε επαφή με την ζώνη Sredna Gora.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

2.1 Μάζα Ροδόπης

Όσον αφορά την τοποθέτηση της στο Αλπικό ορογενές η μάζα της Ροδόπης βρίσκεται ανάμεσα στον Διναρικό και στον Αλπικό κλάδο. Κάποιοι ερευνητές (Brunn 1956, Jacobshagen et al. 1978) θεωρούν ότι η μάζα της Ροδόπης αποτελεί την εσωτερικότερη ζώνη των Ελληνίδων οροσειρών ενώ αργότερα θεωρήθηκε ότι είναι μεγαλύτερη από την ζώνη που αναφέρεται ως μάζα Ροδόπης. Η μάζα Ροδόπης είναι καθαρά τμήμα του ηπειρωτικού φλοιού όπως υποδηλώνεται από τα πετρώματα από τα οποία αποτελείται, όμως, υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις όσον αφορά την προέλευση της. Πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι αποτελούσε κομμάτι της Ευρασιατικής ηπείρου (Dewey & Bird 1970, Dewey et al. 1979, Robertson & Dixon 1984) ενώ κατά άλλους άνηκε στην Γκοντβάνα (Sengör et al. 1984) και στις δύο περιπτώσεις αποτελούσε ένα ακρωτήριο το οποίο εκτείνονταν μέσα στην Παλαιοτηθύ.

Το δυτικό όριο της μάζας της Ροδόπης είναι καλά ορισμένο με το ρήγμα αποκόλλησης (detachment) του ποταμού Στρυμόνα το οποίο χωρίζει αυτήν την γεωτεκτονική ζώνη με την γεωτεκτονική ζώνη της Σερβομακεδονικής. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές η Σερβομακεδονική μάζα τοποθετείται τεκτονικά πάνω στην μάζα Ροδόπης (Boncev 1946, Kockel & Walter 1965, Koukouzas 1972). Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν το αντίθετο ότι δηλαδή η μάζα της Ροδόπης επωθείται πάνω στην Σερβομακεδονική (Χατζηδημητριάδης & Κελεπερτζής 1984, Karistineos & Sotiriades 1987). Στο ανατολικό και νότιο όριο της βρίσκεται σε επαφή με την Περιροδοπική ζώνη στην Θράκη. Το βόρειο όριο της μάζας Ροδόπης, όπως αναφέρθηκε, βρίσκεται στην Βουλγαρία και ορίζεται από το δεξιόστροφο strike slip ρήγμα Maritza (Bonev 2006, Georgiev et al. 2010).

Ο Osswald (1938) ήταν ο πρώτος που περιέγραψε την μάζα Ροδόπης και αναγνώρισε τέσσερις σειρές, μαζί με τη Σερβομακεδονική. Αυτές, από την κατώτερη

αποτελούνται από γνεύσιους, μάρμαρα, μαρμαρυγιακούς ανώτερη την προς σχιστόλιθους και εναλλαγές σχιστόλιθων – μαρμάρων. Οι Kronberg, Meyer & Pilger (1970) θεωρούν ότι η μάζα Ροδόπης αποτελείται από τρεις ομάδες πετρωμάτων όπου η κάθε μία αποτελείται από γνεύσιους, μάρμαρα και σχιστόλιθους. Ωστόσο άλλοι ερευνητές με βάση τεκτονικά στοιχεία αποδεικνύουν ότι πρόκειται, όχι για στρωματογραφική αλλά για τεκτονική επαφή και επανάληψη αυτών των πετρωμάτων λόγω ανάστροφων ρηγμάτων (Kokkinakis 1980, Papanikolaou & Panagopoulos 1981, Zachos & Demades 1983, Kilias & Mountrakis 1990). Σύμφωνα με τα παραπάνω η μάζα Ροδόπης υποδιαιρείται σε δύο τεκτονικές ενότητες, αυτήν του Παγγαίου και αυτήν του Σιδηρόνερου. Η ενότητα του Παγγαίου αποτελεί την κατώτερη τεκτονική ενότητα και περιλαμβάνει ορθογνεύσιους, σχιστόλιθους, αμφιβολίτες και μάρμαρα. Η ενότητα του Σιδηρόνερου αποτελεί την ανώτερη τεκτονική ενότητα η οποία περιλαμβάνει ορθογνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και μιγματίτες. Η ενότητα του Σιδηρόνερου τοποθετείται τεκτονικά πάνω στην ενότητα του Παγγαίου με το ανάστροφο ρήγμα του Νέστου που αποτελεί εφίππευση φοράς BΔ-NA (Papanikolaou & Panagopoulos 1981, Παπανικολάου κ.ά. 1982, Zachos & Demades 1983, Papanikolaou 1984, Kilias & Mountrakis 1990) ή κατά άλλους αποτελεί ζώνη συρραφής (suture zone) (Turpaud 2006, Turpaud & Reischmann 2010). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι με βάση πιο πρόσφατες μελέτες η μάζα της Ροδόπης και η Σερβομακεδονική μάζα θεωρούνται ενιαίες, καθώς οι ηλικίες μεταμόρφωσης και οι πρωτόλιθοι των λιθολογικών τύπων εκατέρωθεν της κοιλάδας του Στρυμόνα είναι ίδια (Himmerkus et al. 2007, 2009).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

2.1.1 Τεκτονική και Μεταμόρφωση της μάζας της Ροδόπης

Το γεγονός ότι η μάζα της Ροδόπης στην ουσία αποτελείται από δύο κύριες τεκτονικές ενότητες αυτές του Παγγαίου και του Σιδηρόνερου που προαναφέρθηκαν, έχει ως αποτέλεσμα διαφορετική ηλικία και διαφορετικές συνθήκες ως αναφορά την τεκτονική και μεταμόρφωση της κάθε ενότητας. Παρόλα αυτά, συνολικά στη μάζα της Ροδόπης εντοπίζονται 3 κύριες φάσεις συμπίεσης των σχηματισμών με παράλληλη πτύχωσή τους. Οι φάσεις των πτυχώσεων ενισχύουν την άποψη ότι η μάζα της Ροδόπης συμμετείχε στην Αλπική ορογένεση (Kokkinakis 1980, Papanikolaou & Panagopoulos 1981, Μουντράκης 2010).

Η πρώτη φάση πτύχωσης χαρακτηρίζεται από ισοκλινείς πτυχές με διεύθυνση Β-Ν. Αυτές οι πτυχές χρονολογούνται στο Παλαιοζωικό, ηλικία που συμπίπτει με την πρώτη κύρια μεταμόρφωση του κρυσταλλοσχιστώδους. Αυτή η μεταμόρφωση ήταν πιθανότατα αμφιβολιτικής φάσης. Οι πρωτόλιθοι αυτών των πετρωμάτων (που είναι κυρίως γνεύσιοι, σχιστόλιθοι και μάρμαρα) πιθανολογείται ότι ήταν είτε παλαιοζωικοί γρανίτες, είτε παλαιοζωικά ιζήματα. Κατά την διάρκεια της Αλπικής ορογένεσης (Κρητιδικό – Τριτογενές) τα πετρώματα της μάζας της Ροδόπης υπέστησαν πολύπλοκη μεταμορφική δράση με διαφορετικές φάσεις (*Mposkos 1989,2002, Liati & Seidel 1996*). Η δυσκολία εντοπισμού των μεταμορφικών φάσεων έγκειται στο γεγονός ότι κάθε επόμενη μεταμορφική φάση επηρεάζει και εξαλείφει τα στοιχεία της προηγούμενης. Υπάρχουν υπολειμματικές παραγενέσεις που δείχνουν την ύπαρξη μεταμόρφωσης υψηλής/υπερ-υψηλής πίεσης, εκλογιτικής φάσης, με θερμοκρασίες πάνω από 700°C και πιέσεις έως και 19 kbar (*Liati & Seidel 1994*). Η ηλικία αυτής της μεταμόρφωσης υπολογίζεται στο Κρητιδικό (119 Ma).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η δεύτερη φάση παραμόρφωσης είναι η κύρια φάση που παρατηρείται στα πετρώματα. Αυτή η φάση δημιούργησε υποϊσοκλινείς πτυχές με διεύθυνση BA-NΔ έως ABA-ΔNΔ. Οι πλουτωνίτες της Ροδόπης που αναφέρονται στο επόμενο κεφάλαιο τοποθετούνται στους πυρήνες των μεγαπτυχών που δημιουργήθηκαν σε αυτή την φάση και από αυτή την τοποθέτηση προσδιορίζεται και η ηλικία της πτύχωσης. Στο Τριτογενές διαπιστώνεται μια μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης (550-650°C και 13-15 kbar για την κατώτερη τεκτονική ενότητα και 550-650°C 7-9 kbar για την ανώτερη) τύπου Barrow σε γνεύσιους, μεταπηλίτες και εκλογίτες (Liati 1986, Mposkos 1989, Liati & Mposkos 1990, Mposkos & Liati 1993). Η ηλικία αυτών των πετρωμάτων διαπιστώθηκε με γεωχρονολογήσεις K-Ar σε αμφιβόλους των αμφιβολιτών, που έδωσαν ηλικίες 47-40 Ma, και σε μαρμαρυγίες γνευσίων και μεταπηλιτών που έδωσαν ηλικίες 37-35 Ma (Liati 1986, Liati & Kreuzer 1990). Αυτή η μεταμόρφωση και αυτή η τεκτονική φάση είναι οι επικρατούσες στην μάζα της Ροδόπης και σε αυτές οφείλεται η κύρια σχιστότητα των πετρωμάτων.

Η τρίτη τεκτονική φάση χαρακτηρίζεται από ανοιχτές πτυχές διεύθυνσης BΔ-NA οι οποίες επιδρούν στα ήδη πτυχωμένα πετρώματα από τις προηγούμενες φάσεις. Σε αυτή την φάση αποδίδεται η εφίππευση του καλύμματος του Σιδηρόνερου πάνω στο Παγγαίο. Καθώς τα πετρώματα της Ροδόπης ανυψώθηκαν και βρέθηκαν σε συνθήκες χαμηλότερης πίεσης και θερμοκρασίας υπέστησαν ανάδρομη μεταμόρφωση. Έτσι σε αυτά παρατηρείται μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης με ηλικία Ολιγοκαίνου (Liati 1986, Liati & Mposkos 1989, Machev and Kolcheva 2008).

Μετά το τέλος της συμπίεσης ακολούθησε η κατάρρευση του ορογενούς με εφελκυστική τεκτονική που δημιούργησε ρήγματα αποκόλλησης (detachment faults) και διατμητικές κινήσεις. Σε αυτές αποδίδεται η αποκάλυψη του Παγγαίου κάτω από το Σιδηρόνερο ως ένας μεταμορφικός πυρήνας (metamorphic core complex) (*Kilias et al. 1999*).

2.1.2 Γεωτεκτονική σημασία της μάζας Ροδόπης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κάτω από τη μάζα της Ροδόπης συντελέστηκε μία πολύπλοκη διαδικασία καταβύθισης. Αυτό οφείλεται στην εξέλιξη της Αλπικής ορογένεσης και του σχηματισμού και κλεισίματος ωκεάνιων περιοχών που ανήκαν στον ευρύτερο ωκεανό της Τηθύος. Παράλληλα, ηπειρωτικά τμήματα που ανήκαν στην Γκοντβάνα και την Ευρασία αυξάνονταν σε πάχος.

Σύμφωνα με τους Del Moro et al. (1988) και Fytikas et al. (1984) τόσο η υποβύθιση της Αφρικανικής λιθοσφαιρικής πλάκας κάτω από τη Ροδόπη όσο και ο μαγματισμός εξελίσσεται συνεχόμενα μέχρι το Μέσο Μειόκαινο όπου και μετατίθενται ξαφνικά στην περιοχή του κεντρικού Αιγαίου. Αυτό το μοντέλο βασίζεται στην αυξανόμενη αλκαλικότητα που εμφανίζουν τα πλουτωνικά πετρώματα της Θράκης καθώς και στο γεγονός ότι η ηλικία τους μειώνεται με κατεύθυνση από βορρά προς νότο. Επιπλέον, θεωρείται ότι η κατερχόμενη πλάκα υποβυθίζεται με προοδευτικά αυξανόμενη γωνία.

Άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι η μάζα της Ροδόπης αποτελεί μία μεταμορφική σφήνα σχετιζόμενη με ένα σύστημα κατάδυσης. Τα ηπειρωτικά τμήματα αυτής της σφήνας σε αυτό το μοντέλο προήλθαν από διάρρηξη που συνέβη στο Τριαδικό μακριά από την Αφρικανική πλάκα. Έτσι το περιθώριο που κατά το Τριαδικό θεωρούνταν παθητικό έγινε ενεργό κατά το Ιουρασικό (*Ricou et al. 1998*).

Το γενικό μοντέλο που επικρατεί για την περιοχή υποστηρίζει ότι κατά το Τριαδικό-Ιουρασικό ξεκινά η υποβύθιση του ωκεανού της Τηθύος κάτω από την ηπειρωτική πλάκα της Ευρασίας. Με την πάροδο του χρόνου δημιουργείται πρίσμα

επαύξησης από την συσσώρευση διαφόρων υλικών της κατάδυσης. Αυτά τα υλικά ωθούνται σε βαθύτερα τμήματα του φλοιού προς βορρά όπου μεταμορφώνονται σε εκλογιτική φάση και τοποθετούνται στα κατώτερα τμήματα της Ευρασιατικής πλάκας σχηματίζοντας το πρίσμα. Εξαιτίας τόσο της συνεχούς συσσώρευσης υλικών όσο και της συνέχισης της υποβύθισης δημιουργούνται λεπιώσεις και επωθήσεις στα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ροδόπης. Λόγω των λεπιώσεων τα πετρώματα μεταμορφώνονται στην αμφιβολιτική φάση μεταμόρφωσης καλύπτοντας την προηγούμενη μεταμορφική φάση. Παράλληλα με την επαύξηση δημιουργείται μαγματισμός ο οποίος σχετίζεται με την κατάδυση. Στην συνέχεια στο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο ολόκληρη η ακολουθία υλικών ανέρχεται εξαιτίας της συνεχούς πάχυνσης του φλοιού όπου και διαβρώνονται τα ανώτερα τμήματα ώστε να επέλθει δυναμική ισορροπία. Η διάβρωση έχει σαν αποτέλεσμα την αποκάλυψη των κατώτερων τμημάτων των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ροδόπης. Το σύστημα κατάδυσης σταδιακά υποχωρεί από βορρά προς νότο ακολουθούμενο από το μαγματικό τόξο το οποίο καταλαμβάνει την θέση της κατάδυσης. Το κεντρικό τμήμα της Ροδόπης αποκαλύπτεται κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο όταν οι δυνάμεις γίνονται εφελκυστικές (Dinter et al. 1995).

2.2 Περιροδοπική Ζώνη

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η Περιροδοπική ζώνη (εικόνα 2.6) αποτελεί μια στενή ζώνη η οποία εκτείνεται από τα σύνορα της Ελλάδας με τη Βόρεια Μακεδονία, συνεχίζει ΝΑ περνώντας από την λίμνη Λαγκαδά στην Χαλκιδική και την χερσόνησο της Σιθωνίας. Στο νότιο άκρο της Σιθωνίας κάμπτεται και συνεχίζει με διεύθυνση ΝΔ-ΒΑ στο νότιο άκρο της χερσονήσου του Άθω και υποθαλάσσια, προεκτείνεται στην Σαμοθράκη μέχρι και την περιοχή του Έβρου. Το πλάτος της ζώνης είναι μικρό και καλύπτει 10-20 km. Το όνομα αυτής της ζώνης προκύπτει από το σχήμα που έχει και περιγράφηκε παραπάνω λόγω του ότι αποτελεί στην ουσία μια λεπτή ζώνη που περιβάλλει τις κρυσταλλοσχιστώδεις μάζες της Ροδόπης και της Σερβομακεδονικής. Όσον αφορά την θέση της ανάμεσα στις γεωτεκτονικές ζώνες του ελληνικού ορογενούς, αυτή βρίσκεται ανατολικά της ζώνης Αξιού και δυτικά της Σερβομακεδονικής στην Μακεδονία, ενώ στην Θράκη βρίσκεται ανατολικά της μάζας Ροδόπης. Βόρεια των ελληνικών συνόρων εκτείνεται στην Βουλγαρία κυρίως, στις ενότητες Mandritsa και Maglenica (Bonev et al. 2010), μέχρι την μάζα Strandzha (Bonev & Stampfli 2011).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η Περιροδοπική ζώνη αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά στην Βουλγαρία και στην συνέχεια στην Ελλάδα από τον Kauffmann et al. (1976). Σύμφωνα με αυτές τις έρευνες, η Περιροδοπική ζώνη περιβάλλει όπως αναφέρθηκε την Ροδόπη και την Σερβομακεδονική μάζα που θεωρείται ότι ανήκουν στην ελληνική ενδοχώρα. Στα περιθώρια της Περιροδοπικής με την μάζα Ροδόπης βρίσκονται σχηματισμοί του Άνω Παλαιοζωικού και Μεσοζωικού (Boyanov 1963, Kauffman et al. 1976, Boyanov & Trifonova 1978, Ivanov 1981). Η επαφή της Περιροδοπικής ζώνης με την μάζα της Ροδόπης και με την Σερβομακεδονική σε ορισμένες θέσεις παρουσιάζει χαρακτήρα επίκλυσης ενώ σε άλλες θέσεις φαίνεται να είναι τεκτονική (Kockel et al. 1971, Καρακάτσος 1992). Τα ιζηματογενή πετρώματα ηλικίας Περμίου - Κατώτερου Κρητιδικού της Περιροδοπικής ζώνης φαίνεται να έχουν αποτεθεί πάνω στο Παλαιοζωικό υπόβαθρο της Σερβομακεδονικής και της μάζας Ροδόπης. Ιδιαίτερα για την περιοχή της Θράκης η επαφή της Περιροδοπικής ζώνης με την μάζα Ροδόπης έχει βρεθεί ότι είναι τεκτονική. Η Σερβομακεδονική μάζα επωθείται πάνω στην Περιροδοπική ζώνη. Το όριο της Περιροδοπικής με την Ροδόπη είναι πιο περίπλοκο να προσδιοριστεί. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο στην περιοχή της Θράκης η Περιροδοπική βρίσκεται σε επαφή με την μάζα της Ροδόπης. Η πρώτη, επωθείται τεκτονικά στο νότιο και ανατολικό τμήμα της δεύτερης προερχόμενη πιθανώς από την ΒΔ Ανατολία (von Braun 1993). Μια άλλη άποψη για την Περιροδοπική ζώνη είναι ότι αποτελείται από τεκτονικά λέπια ηλικίας Μεσοζωικού και Τριτογενούς τα οποία τοποθετούνται προς τα NΔ (Tranos et al. 1999). Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η Περιροδοπική χωρίζεται σε δύο διαφορετικές ζώνες πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Οι σχηματισμοί της Περιροδοπικής που σύμφωνα με τις προηγούμενες απόψεις θεωρούνται τουρβιδίτες του Ιουρασικού, εδώ θεωρούνται ολισθοστρωματικός φλύσχης του Κρητιδικού (Ricou et al. 1998).

Η Περιροδοπική ζώνη στην περιοχή της Μακεδονίας χωρίζεται σε τρεις ενότητες από τα ανατολικά προς τα δυτικά: ενότητα Ντεβέ Κοράν-Δουμπιά, ενότητα Μελισσοχωρίου-Χολομώντα και ενότητα Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη. Στην περιοχή της Θράκης η Περιροδοπική ζώνη χωρίζεται σε δύο ενότητες: την ενότητα Μάκρης και την ενότητα Δρυμού-Μελίας. Οι δύο τελευταίες ενότητες αναλύονται παρακάτω.



Εικόνα 2.6: Γεωλογικός χάρτης τμήματος της Θράκης. Στον χάρτη φαίνονται οι ενότητες Μάκρης και Δρυμού-Μελίας (Magganas et al. 1991).

2.2.1 Ενότητα Μάκρης

Η ενότητα της Μάκρης βρίσκεται στην ΝΔ Θράκη και υποδιαιρείται περαιτέρω σε δύο σειρές.

Η μία σειρά είναι η μεταϊζηματογενής, αποτελούμενη από τα κατώτερα προς τα ανώτερα από: τεφρά μετακροκαλοπαγή, μεταγραουβάκες, μεταχαλαζίτες και ανθρακικά πετρώματα (λεπτοκρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, δολομιτιωμένους λεπτοκρυσταλλικούς ασβεστόλιθους, λεπτοκρυσταλλικούς δολομίτες και μάρμαρα), μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, ανθρακικούς σχιστόλιθους, φυλλίτες (von Braun 1968, Πομώνη-Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988 a,b). Αυτή η σειρά έχει πάχος 300m και τα κατώτερα μέλη της βρίσκονται σε ασυμφωνία με το μεταμορφωμένο υπόβαθρο της Ροδόπης και δείχνουν επίκλυση της θάλασσας. Τα ανώτερα μέλη φαίνεται ότι αποτέθηκαν σε συνθήκες αβαθούς θάλασσας. Η σειρά αυτή υπόκειται της δεύτερης σειράς της ενότητας Μάκρης που βρίσκεται σε τεκτονική επαφή με την υποκείμενη μάζα Ροδόπης. Η δεύτερη και υπερκείμενη σειρά είναι η μεταηφαιστειοϊζηματογενής ή σειρά Πρασινοσχιστολίθων. Αυτή αποτελείται από βασικά μεταηφαιστειακά πετρώματα: πρασινοσχιστόλιθους, χλωριτικούς σχιστόλιθους, ταλκικούς σχιστόλιθους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, σερπεντινίτες και χαλαζίτες που έχουν ως πρωτόλιθους ηφαιστειακά πετρώματα βασικής και ενδιάμεσης σύστασης, αλλά και από νεότερα βασικά-ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα, από γάββρους-γαββροδιορίτες μέχρι δολερίτες που διεισδύουν στα πετρώματα της ενότητας και απαντώνται στις περιοχές της Μαρώνειας, Πλάκας-Αλεξανδρούπολης και Σαμοθράκης (Πομόνη-Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988 a,b, Magganas et al. 1991). Το πάχος αυτής της σειράς είναι μεγαλύτερο από 500m.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες για την προέλευση και την τοποθέτηση της ενότητας Μάκρης. Η μία άποψη για την ενότητα Μάκρης είναι ότι αυτή τοποθετήθηκε τεκτονικά πάνω στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Ροδόπης και αποτελεί υπόλειμμα της Περιροδοπικής ζώνης (Μπόσκος κ.α. 1988). Μία ακόμη άποψη, είναι αυτή που υποστηρίζει ότι η τοποθέτηση της ενότητας πάνω στην κρυσταλλοσχιστώδη μάζα πιθανώς να μην είναι μόνο τεκτονική αλλά και ιζηματογενής (Papadopoulos et al. 1989). Άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι στην ενότητα Μάκρης ανήκουν μόνο τα μεταηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα της ανώτερης σειράς αποτελούμενα από ελαφρά μεταμορφωμένους ιζηματογενείς σχηματισμούς (Ιωαννίδης κ.α. 1998). Σύμφωνα με αυτούς, η ενότητα Μάκρης αποτελείται από αυτόχθονους ή πάρααυτόχθονους μετακροκαλοπαγείς-μεταψαμμιτικούς σχηματισμούς, κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους-μάρμαρα, φυλλίτες-μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους. Τα πετρώματα της ενότητας Μάκρης μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης με ανάπτυξη ασύμμετρων, υπο-ισοκλινών πτυχών (Ioannidis et al. 1998). Το τμήμα της ενότητας Μάκρης που εντοπίζεται στην Βουλγαρία αποτελεί τμήμα της ανώτερης σειράς των πρασινοσχιστολίθων και αναφέρεται ως Πρασινοσχιστολιθικό σύμπλεγμα (Boyanov et al. 1963, Boyanov & Trifonova 1978). Η ηλικία των μεταϊζηματογενών πετρωμάτων της ενότητας Μάκρης βρέθηκε από χρονολογήσεις σε ζιρκόνια ότι δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη του Άνω Τριαδικού (Meinhold et al. 2010).

2.2.2 Ενότητα Δρυμού-Μελίας

Η ενότητα Δρυμού-Μελίας εντοπίζεται στην ΝΑ Θράκη και αποτελείται και αυτή από μεταμορφωμένα κυρίως πετρώματα. Περιλαμβάνει μετακλαστικά ιζηματογενή, μεταηφαιστειακά και μεταβασικά πετρώματα. Το συνολικό της πάχος είναι μεγαλύτερο από 900m (Πομόνη-Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988 a)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πιο συγκεκριμένα τα μετακλαστικά ιζήματα, που αποτελούν το ανώτερο τμήμα της ενότητας, είναι κυρίως μεταγραουβάκες, μεταχαλαζίτες, μεταψαμμίτες και αργιλικοί σχιστόλιθοι. Σύμφωνα με τους πρώτους ερευνητές που καθιέρωσαν την ενότητα ως ξεχωριστό σχηματισμό (Μαράτος & Ανδρονόπουλος 1965) αυτή αποτελείται από τα παραπάνω πετρώματα τα οποία βρίσκονται σε ασυμφωνία με τα μεταμορφωμένα πετρώματα του υποβάθρου της μάζας της Ροδόπης. Μεταγενέστερα άλλοι ερευνητές εντάσσουν στην ενότητα Δρυμού-Μελίας μεταηφαιστειακά πετρώματα διαφορετικών γενεών (Cheliotis 1986). Επιπλέον, θεωρούν ότι το κατώτερο τμήμα της ενότητας αποτελείται από βασικά και ενδιάμεσα έκχυτα πετρώματα καθώς και πυροκλαστικά. Οι ίδιοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι το ανώτερο τμήμα που προαναφέρθηκε είναι ένας «άτυπος» φλυσχικός σχηματισμός αντίστοιχος με τον σχηματισμό Σβούλας, στο τμήμα της Περιροδοπικής που βρίσκεται στην Μακεδονία (Boyanov & Budurov 1979, Μαγκανάς 1988). Αυτή η ενότητα βρίσκεται ασύμφωνα πάνω από την ενότητα Μάκρης, όπως επίσης και τα Τριτογενή ιζήματα βρίσκονται ασύμφωνα πάνω από αυτήν. Στο κατώτερο τμήμα της ενότητας βρίσκεται ένα τεκτονικό λατυποπαγές μικρού πάχους, του οποίου οι λατύπες είναι τμήματα των πρασινοσχιστολίθων της ενότητας Μάκρης. Η ενότητα Δρυμού-Μελίας συνεχίζει στην Βουλγαρία στο Φυλλιτικό Σύμπλεγμα που έχει πάχος 350-500m (Boyanov et al. 1963, Boyanov & Budurov 1979).

2.2.3 Τεκτονική και μεταμόρφωση της Περιροδοπικής ζώνης στη Θράκη

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, οι σχηματισμοί της Περιροδοπικής ζώνης στην Θράκη είναι στο μεγαλύτερο μέρος τους μεταμορφωμένοι. Η μεταμόρφωση είναι γενικά χαμηλού βαθμού μέχρι και την Πρασινοσχιστολιθική φάση. Τα πετρώματα αυτά έχουν δεχθεί την επίδραση παραμορφωτικών τάσεων και μεταμόρφωσης που σχετίζονται με ορογένεση καθώς και με υδροθερμική δράση (Μαγκανάς 1988).

Αρχικά, οι Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1965) ορίζουν την μεταμόρφωση της Περιροδοπικής στην Θράκη ως μέτρια ή ασθενή. Οι ίδιοι αναφέρουν για την τεκτονική της περιοχής ότι χαρακτηρίζεται από πτυχές με άξονα πτύχωσης BA-BBA καθώς και

από κατακόρυφα ρήγματα διεύθυνσης ΒΔΔ-ΝΑΑ. Αργότερα, ο Cheliotis (1986) θεωρεί ότι η ανώτερη μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά της ενότητας Μάκρης παρουσιάζει χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση και για τα μεταηφαιστειακά της ενότητας Δρυμού-Μελίας θεωρεί ότι έχουν υποστεί χαμηλού βαθμού υδροθερμική μεταμόρφωση. Τα μεταηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα της ανώτερης σειράς θεωρείται ότι φτάνουν μέχρι την Πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης (Πομόνη-Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988 a,b, Magganas et al. 1991). Ο Μαγκανάς (1988) υπολογίζει για τα πετρώματα της μεταηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς, μεταμόρφωση σε συνθήκες πίεσης έως και 2 kbar και θερμοκρασίες 300-475°C ενώ για τα ηφαιστειακά πετρώματα Δρυμού-Μελίας υπολογίζει ότι οι πιέσεις κυμαίνονται μεταξύ 1-4 kbar και θερμοκρασίες 220-350°C. Όσον αφορά την τεκτονική έχουν βρεθεί πτυχές με διεύθυνση αξόνων BA-ΒΑΑ και κλίση Α-Δ και ζώνες ρηγμάτων διευθύνσεων BBΔ-NNA, BA-NΔ και Α-Δ (Kondopoulou & Pavlides 1990). Στο Ηώκαινο-Κατώτερο Ολιγόκαινο στην περιοχή σχηματίστηκαν λεκάνες με διεύθυνση ΒΔΔ-ΒΔ ενώ στην συνέχεια κατά το Ολιγόκαινο-Κατώτερο Μειόκαινο σχηματίστηκαν νέες λεκάνες με διεύθυνση ΒΑ εξαιτίας δεξιόστροφων ρηγμάτων οριζόντιας μετατόπισης (Karfakis & Doutsos 1995). Επιπλέον στην περιοχή έχουν εντοπιστεί δύο φάσεις πλαστικών παραμορφώσεων παλαιότερες από τα ρήγματα που αναφέρθηκαν, ηλικίας μεγαλύτερης του Άνω Ιουρασικού, με κλειστές ασύμμετρες πτυχές ενώ ταυτόχρονα με αυτή την παραμόρφωση φαίνεται να υπάρχει και μεταμόρφωση στα πετρώματα της ανώτερης σειράς της ενότητας Μάκρης. Αυτά, παρουσιάζουν χαμηλού έως μέσου βαθμού πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης σε πίεση 3,6 kbar και θερμοκρασία 384° C (*Ιωαννίδης κ.α. 1998*).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

2.2.4 Γεωτεκτονική θέση της Περιροδοπικής ζώνης

Υπάρχουν διάφορες απόψεις για το γεωτεκτονικό περιβάλλον στο οποίο δημιουργήθηκαν τα μαγματικά πετρώματα της Περιροδοπικής ζώνης στη Θράκη. Η πιο διαδεδομένη άποψη είναι ότι η ηφαιστειότητα της περιοχής συνδέεται με ένα μαγματικό τόξο εξαιτίας μίας ζώνης υποβύθισης (*Cheliotis 1986*). Σύμφωνα με άλλους ερευνητές στην περιοχή είχε αναπτυχθεί αρχικά μία οπισθοτόξεια λεκάνη στην οποία διείσδυσαν βασαλτικά μάγματα και στην συνέχεια, όταν σταμάτησε η έκταση στην λεκάνη, δημιουργήθηκαν θολεϊτικά ηφαιστειακά πετρώματα σε περιβάλλον ηφαιστειακού τόξου. Οι βασάλτες οπισθοτόξιας λεκάνης θεωρείται ότι είναι οι πρωτόλιθοι της πρασινοσχιστολιθικής σειράς (*Mayκaváς 1988, Magganas et al. 1991*). Μία ακόμη άποψη είναι ότι η Περιροδοπική ζώνη είναι τμήμα ωκεάνιου φλοιού που ανήκει στην Παλαιοτηθύ και δημιουργήθηκε από τη σύγκρουση των μικροπλακών της Ροδόπης και της Sakarya. Σε αυτό το μοντέλο διακρίνονται τρία στάδια εξέλιξης α) σύγκρουση των πλακών, πάχυνση του φλοιού και κατάρρευση του ορογενούς στο Μέσο Ηώκαινο, β) ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης στο Ολιγόκαινο-Κάτω Μειόκαινο μετά την εφελκυστική τεκτονική, γ) τέλος της σύγκρουσης των πλακών και της κατάρρευσης του ορογενούς στο Μέσο Μειόκαινο και κατάδυση των νοτίων τμημάτων της Περιροδοπικής η οποία συνεχίζεται μέχρι σήμερα (Karfakis & Doutsos 1995). Τέλος, οι Ιωαννίδης κ.α. (1998) υποστηρίζουν την ύπαρξη περιορισμένης υφαλοκρηπίδας αποτελούμενης από μια ρηχή περιθωριακή θάλασσα η οποία αργότερα βαθαίνει.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

2.2.5 Μαγματισμός της μάζας της Ροδόπης και της Περιροδοπικής ζώνης

Ο μαγματισμός της μάζας Ροδόπης και της Περιροδοπικής ζώνης στη Θράκη ειδικά στο Τριτογενές δεν είναι δυνατό να διακριθεί. Γι' αυτό το λόγο ο μαγματισμός των δύο ζωνών παρουσιάζεται συνολικά. Αρχικά, παρουσιάζεται ο πλουτωνικός μαγματισμός της Ροδόπης και της Περιροδοπικής πριν από το Τριτογενές ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται η Τριτογενής ηφαιστειότητα της Θράκης.

Στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της μάζας Ροδόπης διεισδύουν διαφόρων μεγεθών πυριγενείς όγκοι πλουτωνικοί και ηφαιστειακοί δημιουργώντας σε κάποιες περιπτώσεις φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης επαφής. Σε ορισμένες περιοχές η μεταμορφική άλως περιέχει μεταλλοφορίες (π.χ. στον πλουτωνίτη της Ξάνθης). Τα πλουτωνικά πετρώματα της μάζας της Ροδόπης είναι κυρίως όξινα και ενδιάμεσα (μοσχοβιτικοί, βιοτιτικοί και κεροστιλβικοί γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες, χαλαζιακοί μονζονίτες, τοναλίτες και διορίτες) με πιο σημαντικά τα πλουτωνικά πετρώματα του Παγγαίου, του Συμβόλου-Καβάλας, της Βροντούς, του Παρανεστίου, της Ξάνθης και του Πανοράματος. Οι ηλικίες αυτών των πλουτωνικών σωμάτων κυμαίνονται μεταξύ 50-14 Ma (Ηώκαινο-Ολιγόκαινο-Μειόκαινο) γεγονός που, σε συνδυασμό με την σύσταση τους, τα συνδέει με την εφελκυστική τεκτονική που ακολούθησε την υποβύθιση της Νεο-Τηθύος κάτω από την Ελληνική Ενδοχώρα. Μια γρανιτική διείσδυση που εγείρει αμφιβολίες σχετικά με την ηλικία του μαγματισμού στην Ροδόπη είναι αυτή που βρίσκεται στην περιοχή της Ελατιάς-Δράμας καθώς έχει χρονολογηθεί στα 50Ma (Ηώκαινο) (Del Moro et al. 1988, Koukouvelas & Pe-Piper

1991, Dinter et al. 1995, Christofides et al. 2001, Pe-Piper & Piper 2002, Ελευθεριάδης & Σολδάτος 2005).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πέρα από τα πετρώματα που αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια στην Περιροδοπική ζώνη βρίσκονται και πλουτωνικά πετρώματα των οποίων η σύσταση κυμαίνεται από ενδιάμεσα έως βασικά. Αυτός ο μαγματισμός φαίνεται να διήρκησε από το Μεσοζωικό έως και το Τριτογενές (Μαγκανάς 1988). Τα πρώτα μαγματικά πετρώματα που εντοπίστηκαν στο κομμάτι της Περιροδοπικής που ανήκει στην Θράκη βρίσκονται ανατολικά της Μάκρης και πρόκειται για γαββρικά πετρώματα. Παράλληλα, στην περιοχή της Μελίας βρέθηκαν δολεριτικά πετρώματα τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως μεταδιαβάσες ή μεταλάβες. Αυτά, διείσδυσαν με τη μορφή φλεβών στα πετρώματα και των δύο ενοτήτων της Περιροδοπικής. Οι διεισδύσεις των δολεριτικών πετρωμάτων συνεχίζουν και στην Βουλγαρία (Μαράτος & Ανδρονόπουλος 1964, Boyanov & Trifonova 1978). Αρχικά, η σύσταση των πετρωμάτων ξεκίνησε από θολειϊτική και στην συνέχεια ο χημισμός έγινε περισσότερο ασβεσταλκαλικός (Cheliotis 1986). Τα γαββρικά πετρώματα της περιοχής φαίνεται να έχουν υποστεί χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση και χαρακτηρίζονται ως μεταγάββροι (Μαγκανάς 1988).

Στη μάζα της Ροδόπης όπως και στην Περιροδοπική υπάρχει έντονη μαγματική δραστηριότητα κατά την διάρκεια του Τριτογενούς. Η σύσταση αυτών των πυριγενών πετρωμάτων, ηφαιστειακών και πλουτωνικών, είναι ενδιάμεση έως όξινη και ασβεσταλκαλική έως σωσσονιτική.

Στην δυτική Θράκη παρατηρείται μαγματισμός ο οποίος συνδέεται με εφελκυστική τεκτονική μετά την σύγκρουση των ηπειρωτικών πλακών (post-collisional) με διεύθυνση ABA (*Fytikas et al. 1984, Pe-Piper 1998*). Τα πετρώματα που συμμετέχουν σε αυτή τη ζώνη είναι κυρίως μονζονιτικής, γρανοδιοριτικής σύστασης καθώς και γαββρικής. Η ηλικία αυτών των πετρωμάτων είναι Ολιγοκαινική έως Μειοκαινική (*Del Moro et al. 1988, Eleftheriadis 1990, Christofides et al. 2004*).

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Θράκης εντοπίζονται σε δύο περιοχές μία βόρεια της Ξάνθης και μία στη δυτική Θράκη και συνδέεται με εφελκυστική τεκτονική που κυριαρχεί κατά την κατάρρευση του Ελληνικού ορογενούς. Στην πρώτη ανήκουν τα ηφαιστειακά πετρώματα της περιοχής του Καλότυχου και στην δεύτερη, τα ηφαιστειακά πετρώματα του Έβρου (Innocenti et al. 1984, Eleftheriadis et al. 1989, Eleftheriadis 1995, Arikas & Voudouris 1998). Τα πετρώματα είναι κυρίως ενδιάμεσης σύστασης υψηλού Κ ασβεσταλκαλικά έως και σωσσονιτικά. Η ηφαιστειότητα της περιοχής χρονολογείται στο Ολιγόκαινο - Μειόκαινο. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα έφτασε στο τέλος της στο Άνω Μειόκαινο δημιουργώντας όξινα και ενδιάμεσα ηφαιστειακά πετρώματα (Christofides et al. 2004).

2.3 Γεωλογία της περιοχής Κορνοφωλιάς

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά το Τριτογενές στην περιοχή της Θράκης δημιουργήθηκαν ιζηματογενείς λεκάνες, ως αποτέλεσμα κανονικών ρηγμάτων Αυτά τα ρήγματα συνδέονται με έκταση λόγω κατάρρευσης του ορογενούς ακολουθώντας την έντονη ορογενετική φάση με τις απόψεις για την ηλικία της να διίστανται. Σύμφωνα με κάποιες έρευνες η εκτατική τεκτονική ξεκίνησε κατά το Ηώκαινο ή και παλαιότερα (Kilias et al. 1999, Brun and Sokoutis 2007) ενώ κατά άλλους η έκταση είναι Μειοκαινική (Dinter et al. 1995, Wawrzenitz and Krohe 1998). Αυτή η έκταση είχε ως επακόλουθο έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα στον Έβρο από τα 33,4 έως τα 19,5 Ma (Innocenti et al. 1984, Christofides et al. 2004, Kilias et al. 2013).

Η ευρύτερη λεκάνη της Θράκης μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 3 κύριες λεκάνες την λεκάνη Μαρώνειας-Πετρωτών, Κίρκης-Αισύμης και την λεκάνη Φερών-Δαδιάς-Σουφλίου καθώς και άλλες μικρότερες. Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στην πλατύτερη και βαθύτερη από αυτές τις λεκάνες, αυτή των Φερών-Δαδιάς-Σουφλίου. Η λεκάνη αυτή αποτελείται από μία κλαστική σειρά βάσης του Μέσου Ηωκαίνου, ψαμμίτες, μάργες και κροκαλοπαγή του Άνω Ηωκαίνου και μια Ολιγοκαινική σειρά με μαργαϊκά και αργιλικά ιζήματα. Τα ηφαιστειακά προϊόντα, που είναι κυρίως πυροκλαστικές αποθέσεις, παρεμβάλλονται στις αποθέσεις του Άνω Ηωκαίνου και Ολιγοκαίνου. Μέσα στις αποθέσεις του Ολιγοκαίνου έχουν βρεθεί αρκετές ροές λάβας, δόμοι, φλεβικές διεισδύσεις μάγματος καθώς και ιγκνιμβρίτες (Innocenti et al. 1984, Christofides et al. 2004).

3.1 Ηφαιστειακά πετρώματα

3.1.1 Ανδεσίτες

Πετρογραφία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ανδεσίτες είναι ενδιάμεσα ηφαιστειακά πετρώματα. Αποτελούν τον πιο διαδεδομένο τύπο πετρωμάτων στο γεωτεκτονικό περιβάλλον των ενεργών ηπειρωτικών περιθωρίων και συνήθως σχηματίζουν ρεύματα λάβας και σπανιότερα εμφανίζονται με μορφή μικρών διεισδύσεων και φλεβών. Όσον αφορά την ορυκτολογική τους σύσταση, τα σαλικά ορυκτά είναι ως επί το πλείστων πλαγιόκλαστα σύστασης λαβραδόριου ή βυτωβνίτη με έντονη ζώνωση. Οι αλκαλιούχοι άστριοι απουσιάζουν σχεδόν εντελώς ενώ σπάνια μπορεί να βρίσκονται στην θεμελιώδη μάζα ή γύρω από πλαγιόκλαστα. Τα φεμικά ορυκτά που μπορεί να βρίσκονται σε έναν ανδεσίτη μπορεί να είναι πυρόξενοι (ορθο- και κλινο-), αμφίβολοι και βιοτίτης. Οι αμφίβολοι και ο βιοτίτης συνήθως δεν βρίσκονται σε τόσο μεγάλη ποσότητα (με εξαίρεση τους κεροστιλβικούς βιοτιτικούς ανδεσίτες) και απαντώνται κυρίως ως φαινοκρύσταλλοι (*Best 2013*).

3.1.2 Ανδεσίτες της περιοχής Κορνοφωλιάς

Οι ανδεσίτες που μελετώνται στην παρούσα εργασία ανήκουν στους κεροστιλβικούς βιοτιτικούς ανδεσίτες της σειράς Φερών-Δαδιάς-Σουφλίου. Αυτοί οι ανδεσίτες δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια της Τριτογενούς ηφαιστειακής δραστηριότητας. Σύμφωνα με χρονολογήσεις K/Ar σε βιοτίτες που πραγματοποιήθηκαν από τους Christofides et al. (2004), η ηλικία των εμφανίσεων στην περιοχή της Κορνοφωλιάς είναι 30,7Ma. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, αυτά τα πετρώματα χαρακτηρίζονται ως υψηλού-Κ ασβεσταλκαλικά (σχήμα 3.1.1).



Σχήμα 3.1: Κατάταξη των ηφαιστειακών πετρωμάτων του Έβρου με βάση το διάγραμμα K_2O – SiO₂ (Christofides et al. 2004)

3.2 Φλεβικές διεισδύσεις

Στην περιοχή μελέτης έχουν γίνει έρευνες για τις φλεβικές διεισδύσεις που φέρουν αμέθυστο ως προς την ορυκτολογία και τις συνθήκες δημιουργίας τους (Voudouris et al. 2013, 2018). Σύμφωνα με αυτές τις έρευνες οι φλέβες του αμέθυστου διεισδύουν σε λάβες ανδεσιτικής-δακιτικής σύστασης σχετικά αναλλοίωτες έως και υδροθερμικά εξαλλοιωμένες με εικόνες προπυλιτικής εξαλλοίωσης. Σε αυτές τις φλέβες ο αμέθυστος συνυπάρχει με χαλαζία-χαλκηδόνιο. Στα περιθώρια των φλεβών υπάρχει ένα στρώμα χαλκηδόνιου ενώ οι εσωτερικοί κενοί χώροι πληρώνονται με ιδιόμορφους πρισματικούς κρυστάλλους αμέθυστου. Σε ορισμένες φλέβες ο αμέθυστος λείπει και οι κενές κοιλότητες έχουν γεμίσει με βοτρυοειδή ή σταλακτιτοειδή χαλκηδόνιο με ελαφρά ρόδινη απόχρωση. Σαν συνοδά ορυκτά τόσο μέσα στις φλέβες όσο και στα τοιχώματα του πετρώματος απαντώνται σμεκτίτης, ζεόλιθοι και ασβεστίτης. Οι ζεόλιθοι που βρίσκονται μαζί με τον αμέθυστο είναι τύπου ΗΕU και χαρακτηρίζονται ως ασβεστούχος κλινοπτιλόλιθος και βαριούχος χιουλανδίτης. Συνήθως σχηματίζουν ιδιόμορφους κρυστάλλους και εμφανίζονται τόσο σε χαλαζιακές όσο και σε ασβεστιτικές φλέβες. Πιο συγκεκριμένα η σειρά με την οποία εμφανίζονται τα ορυκτά στις φλέβες είναι, από τα περιθώρια προς το κέντρο: ζεόλιθος, χαλκηδόνιος, αμέθυστος, Ca-κλινοπτιλόλιθος και ασβεστίτης. Ο αμέθυστος φαίνεται να έχει δημιουργηθεί πριν ή/και μετά από τον ασβεστίτη στις κοιλότητες των φλεβών (σχήμα 3.2.1).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Γενετικά οι φλέβες του αμέθυστου συνδέονται με την ανάπτυξη επιθερμικών συστημάτων μέσης έως χαμηλής θείωσης κατά τα τελευταία στάδια της ηφαιστειακής δράσης. Τα επιθερμικά συστήματα εμφανίζουν καλά ανεπτυγμένη ζώνωση των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων. Επιπλέον, η κρυστάλλωση του αμέθυστου οφείλεται κυρίως σε διαλύματα ουδέτερου έως βασικού pH τα οποία διαπερνούν όλες τις ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης.

Αναλύσεις των ρευστών εγκλεισμάτων στον αμέθυστο έδειξαν ότι, οι θερμοκρασίες των υδροθερμικών ρευστών από τα οποία κρυσταλλώθηκε ήταν σχετικά χαμηλές, περίπου 200-250 °C και η αλατότητα μέτρια, 1-8wt% NaCl equiv. Από τα δεδομένα φαίνεται να συνέβη ανάμιξη μεταξύ ενός υδροθερμικού ρευστού με μέτρια αλατότητα και ενός με χαμηλή αλατότητα γεγονός που υποδεικνύει αραίωση και πιθανό βρασμό σε ένα ανοιχτό σύστημα.



Σχήμα 3.2: Αμέθυστος από την περιοχή Κορνοφωλιάς όπου φαίνεται η διαδοχή των ορυκτών στις φλεβικές διεισδύσεις (Voudouris et al. 2018).

4.1 Οπτική μικροσκοπία, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDS)

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης έγινε αρχικά με παρατήρηση λεπτών τομών σε μικροσκόπιο πολωμένου φωτός. Για τον σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν οκτώ λεπτές-στιλπνές τομές και για την μελέτη του χρησιμοποιήθηκε πολωτικό μικροσκόπιο διερχώμενου φωτός τύπου Zeiss Axioskop 40 Pol, στον Τομέα Ορυκτολογίας Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Για τη γεωχημική μελέτη των ορυκτών έγιναν μικροαναλύσεις σε 7 λεπτέςστιλπνές τομές στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ με ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, S.E.M.) τύπου JEOL JSM-6380LV συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer, E.D.S.) INCA 250. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι παρακάτω:

- Τάση λειτουργίας: 20 kV
- Ρεύμα δέσμης: 0.4 mA

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Υλικά και Μέθοδοι

- Χρόνος ανάλυσης: 80 sec
- Διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων: ~ 1 μm

Τα δείγματα για να αναλυθούν πρέπει να έχουν τέλεια αγωγιμότητα και γι' αυτό γίνεται εξάχνωση σε κενό ενός αγώγιμου υλικού -που στην περίπτωση αυτή είναι άνθρακας- από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 200 Å ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα χωρίς να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση έγινε με JEOL-4X εξαχνωτή κενού.



Εικόνα 4.1 S.E.M. στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ

4.2 Αναλύσεις ιχνοστοιχείων και ισοτόπων

Συνολικά 4 αναλύσεις ιχνοστοιχείων και 5 αναλύσεις ισοτόπων πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια MS-Analytical στον Καναδά. Για τα ιχνοστοιχεία η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η Multi-Element ICP-MS Ultra Trace Level – 4 Acid. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό υδροχλωρικού, νιτρικού, υπεργλωρικού και υδροφθορικού οξέος έχοντας ως αποτέλεσμα την σχεδόν ολική διάλυση του υλικού. Με αυτή τη μέθοδο μόνο τα πολύ δυσδιάλυτα ορυκτά μπορούν να παραμείνουν. Ο υδράργυρος με αυτή την διαδικασία μετατρέπεται σε πτητικό. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε και χώνεψη με aqua regia (μίγμα υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος με αναλογία 3:1) για την λήψη του.

Οι αναλύσεις σταθερών ισοτόπων C και O πραγματοποιήθηκαν με δείγμα αναφοράς VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) και VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) αντίστοιχα. Το δείγμα αναφοράς για τα ισότοπα ¹³C βασίζεται στο θαλάσσιο απολίθωμα του Κρητιδικού *Belemnitella americana*, από τον σχηματισμό Pee Dee στην Νότια Καρολίνα των Η.Π.Α. Το δείγμα αναφοράς για τα ισότοπα ¹⁸O βασίζεται στο καθαρό νερό χωρίς άλατα ή άλλες χημικές ενώσεις που βρίσκεται στους ωκεανούς. Τα δύο αυτά δείγματα αναφοράς καθορίστηκαν από την Διεθνή Υπηρεσία Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Energy Agency) η οποία εδρεύει στην Βιέννη.

4.3 Αναλύσεις ρευστών εγκλεισμάτων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αναλύσεις ρευστών εγκλεισμάτων εστιάζουν στον ασβεστίτη και χαλαζία επεκτείνοντας παλαιότερες έρευνες στους κρυστάλλους αμέθυστου της ίδιας περιοχής από τους Voudouris et al. (2018). Μικροθερμομετρική μελέτη (ψύξη και θέρμανση) πραγματοποιήθηκε σε δύο αντιπροσωπευτικές διπλά στιλβωμένες τομές σε συσκευή LINKAM THM-600/TMS 90 προσαρμοσμένη σε μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η συσκευή βαθμονομήθηκε έχοντας ως πρότυπο πάγο (H₂O) και οργανικές ουσίες με γνωστά σημεία τήξης. Η ακρίβεια της μέτρησης είναι ±1 °C κατά την διάρκεια της θέρμανσης και ±0.2 °C κατά την διάρκεια της ψύξης. Για τον υπολογισμό της σύστασης των ρευστών χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SoWat από Driesner and Heinrich (2007) βασισμένο στις εξισώσεις του Driesner (2007) στο σύστημα H₂O-NaCl. Οι πυκνότητες υπολογίστηκαν με βάση τις εξισώσεις που πρότεινε ο Driesner (2007).



24

Εικόνα 4.2: Η διάταξη με το μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός και τη συσκευή μέτρησης των θερμοκρασιών των ρευστών εγκλεισμάτων, στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, Α.Π.Θ.

4.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετά την αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με τους δεσμούς των μορίων και ενεργειακά αντιστοιχεί με την ενέργεια των ταλαντώσεων τους. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται με αυτή την μέθοδο αφορούν τις δομικές ομάδες ενός μορίου, το είδος τους, καθώς και την διάταξή τους στον χώρο. Οι δονήσεις των ατόμων μπορεί να είναι έκτασης (stretching vibrations), δηλαδή αλλαγής στο μήκος των δεσμών, ή κάμψης (bending vibrations), δηλαδή αλλαγής στην γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί. Στις δονήσεις έκτασης εντοπίζονται δύο υποκατηγορίες οι συμμετρικές (symmetrical stretching) και οι αντισυμμετρικές (antisymmetric stretching) δονήσεις. Συμμετρική ονομάζεται η δόνηση, όταν το μήκος των δεσμών αλλάζει το ίδιο για όλους και αντισυμμετρική, όταν το μήκος κάποιου από τους δεσμούς αυξάνεται, ενώ του άλλου μειώνεται (εικόνα 4.4.1).



Εικόνα 4.3: Διαφορετικοί τύποι δονήσεων έκτασης και κάμψεις των δεσμών. (Olawami 2015)

Η τεχνική FT-IR χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπέρυθρου φάσματος που απορροφάται ή εκπέμπεται από ένα στερεό, υγρό ή αέριο. Τα πρωταρχικά δεδομένα μετατρέπονται στο πραγματικό φάσμα μέσω της μαθηματικής διαδικασίας του μετασχηματισμού Fourier. Στην ανάλυση FTIR, το φάσμα που μετράται βρίσκεται στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου (mid-infrared) μεταξύ 4000-400cm⁻¹. Η βασική αρχή λειτουργίας του οργάνου είναι η εξής: από την πηγή φωτός του οργάνου εκπέμπεται υπέρυθρο φως ένα μέρος του οποίου απορροφάται από το υλικό και ένα μέρος το διαπερνά. Το μέρος του φωτός που απορροφάται από το υλικό προκαλεί τη δόνηση στους δεσμούς των μορίων. Αυτές οι δονήσεις αποτυπώνονται στο φασματογράφημα με την μορφή κορυφών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

μήμα Γεωλογίας

Οι αναλύσεις FT-IR πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η συσκευή στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι της εταιρίας Perkin-Elmer τύπου Spectrum 1000 FT-IR Spectrometer (εικόνα 4.4.2). Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης κατασκευάστηκαν δισκία (pellets) τα οποία περιείχαν σκόνη δείγματος αναμεμειγμένο με KBr. Τα φάσματα διαπερατότητας που συλλέχθηκαν όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω βρίσκονται στο εύρος 400-4000cm⁻¹, με 32 σαρώσεις (scans) και ανάλυση 4cm⁻¹. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού KBr.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων έγινε κονιοποίησή τους έως του σημείου της αναφούς κόνεως, σε μηχανικό γουδί βολφραμίου. Στην συνέχεια έγινε η ανάμιξη 2mg δείγματος με 200mg καθαρό KBr απαλλαγμένου από υγρασία. Για την δημιουργία των δισκίων το μίγμα τοποθετήθηκε σε φορέα διαμέτρου 13mm και του ασκήθηκε πίεση 7t σε υδραυλικό πιεστήριο χειρός.



Εικόνα 4.4: Φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier στο Εργαστήριο Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ.

4.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Φυσικής του ΑΠΘ με χρήση περιθλασίμετρου τύπου Rigaku Ultima εξοπλισμένο με λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuKa ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 10-90°, το βήμα 0,05°/s και η ταχύτητα σάρωσης 1,0 sec. Τα δείγματα που αναλύθηκαν με την περίθλαση ακτίνων-X ήταν με τη μορφή σκόνης.

4.6 Φασματοσκοπία μικρού μήκους κύματος υπέρυθρου (Short Wave Infrared Spectroscopy, SWIR)

Η βασική αρχή λειτουργίας της τεχνικής SWIR είναι ίδια με την με αυτήν της FT-IR και προσδιορίζει την μοριακή δομή. Με τη μέθοδο SWIR μετράται και πάλι το φάσμα απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την διαφορά ότι το μήκος κύματος βρίσκεται στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου (near-infrared spectroscopy) και δεν πραγματοποιείται η μαθηματική διαδικασία του μετασχηματισμού Fourier. Συγκεκριμένα, το μήκος κύματος που ανήκει στην περιοχή του μικρού μήκους κύματος είναι 1,4-3 μm. Εξαιτίας του μήκους κύματος που λειτουργεί, η μέθοδος SWIR, είναι ικανή να εντοπίσει την χημική σύσταση και την κρυσταλλική δομή ένυδρων ορυκτών όπως είναι οι μαρμαρυγίες, ο χλωρίτης καθώς και τα αργιλικά ορυκτά. Αυτά τα ορυκτά είναι ενδεικτικά των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων. Γι' αυτό το λόγο αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για των προσδιορισμό και την χωροθέτηση των διαφορετικών ζωνών υδροθερμικής εξαλλοίωσης.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αναλύσεις SWIR πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις της εταιρείας «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.». Η συσκεύη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι της εταιρείας ASD τύπου TerraSpec 4 Hi-Res Mineral Spectrometer (εικόνα 4.6.1). Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του μηχανήματος είναι μεταξύ 350-2500 nm με ανάλυση 6 nm με χρόνο σάρωσης τα 10 msec. Η διάμετρος του ανιχνευτή είναι 10 mm. Τα δείγματα που αναλύθηκαν δεν υπέστησαν κάποια επεξεργασία. Τα φάσματα των δειγμάτων που μετρήθηκαν, ερμηνεύτηκαν μέσω κατάλληλου λογισμικού από την εταιρεία λαμβάνοντας έτσι τα ορυκτά που εντοπίστηκαν.



Εικόνα 4.5: Φορητό φασματόμετρο μικρού μήκους κύματος υπέρυθρου της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.

5.1 Ορυκτολογία - Ορυκτοχημεία

Από τις λεπτές τομές που μελετήθηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση του ανδεσίτη στην Κορνοφωλιά που αποτελείται κυρίως από πλαγιόκλαστο, αμφίβολο και βιοτίτη ενώ σε μικρό ποσοστό απαντάται πυρόξενος, μαγνητίτης, ιλμενίτης, απατίτης και ζιρκόνιο. Στο ανατολικό τμήμα λόγω της επίδρασης υδροθερμικών διαλυμάτων ο ανδεσίτης εμφανίζεται εξαλλοιωμένος, ενώ στα δυτικά το πέτρωμα είναι αναλλοίωτο. Τα δευτερογενή ορυκτά που εντοπίζονται στο μικροσκόπιο λόγω της υδροθερμικής εξαλλοίωσης είναι σελαδονίτης και ζεόλιθοι. Το πέτρωμα διατρέχεται από πλήθος φλεβών οι οποίες αποτελούνται κυρίως από πολύμορφα ορυκτά του πυριτίου και ασβεστίτη

5.1.1 Ορυκτολογική σύσταση ανδεσίτη

Άστριος

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Αποτελέσματα

Οι άστριοι αποτελούν μια πολύ διαδεδομένη ομάδα τεκτοπυριτικών ορυκτών. Τα ορυκτά που ανήκουν σε αυτή την ομάδα κρυσταλλώνονται είτε στο μονοκλινές, είτε στο τρικλινές σύστημα και χωρίζονται ανάλογα με τη χημική τους σύσταση σε δύο υποκατηγορίες.

Η πρώτη υποκατηγορία είναι αυτή των αλκαλιούχων αστρίων εκ των οποίων πιο διαδεδομένοι είναι οι Κ-άστριοι. Ο γενικός χημικός τύπος των καλιούχων αστρίων είναι KAlSi₃O₈, ωστόσο το Κ μπορεί να αντικατασταθεί από στοιχεία όπως το Na και το Ba. Έτσι, η χημική σύσταση των αλκαλιούχων αστρίων κυμαίνεται μεταξύ των ακραίων μελών του ορθοκλάστου (Or) με χημικό τύπο KAlSi₃O₈ και του αλβίτη (Ab) με χημικό τύπο NaAlSi₃O₈.

Η δεύτερη υποκατηγορία είναι αυτή των πλαγιοκλάστων. Ο αλβίτης κατά περίπτωση μπορεί να ανήκει και σε αυτή την κατηγορία αποτελώντας το ακραίο νατριούχο μέλος. Το Να μπορεί να αντικατασταθεί από Ca και έτσι η χημική σύσταση των πλαγιοκλάστων κυμαίνεται μεταξύ των ακραίων μελών του αλβίτη (Ab) και του ανορθίτη (An) με χημικό τύπο CaAl₂Si₂O₈ (Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας 2013).

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα της περιοχής μελέτης, προέκυψε ότι οι άστριοι που βρίσκονται μέσα σε αυτά είναι πλαγιόκλαστα με σύσταση ενδιάμεση των δύο ακραίων μελών. Πιο συγκεκριμένα, τα πλαγιόκλαστα εμφανίζουν
έντονη ζωνώδη δομή με τη σύσταση των ζωνών να κυμαίνεται μεταξύ ανδεσίνη (An 30-50), λαβραδόριου (An 50-70) και βυτωβνίτη (An 70-90) (εικόνα 5.1, σχήμα 5.1). Οι εναλλαγές στην χημική σύσταση των ζωνωδών κρυστάλλων είναι ρυθμικές, δηλαδή τις πιο πλούσιες σε ασβέστιο ζώνες διαδέχονται ζώνες πλούσιες σε νάτριο και αντίστροφα (εικόνα 5.1, σχήμα 5.2). Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των αστρίων που μελετήθηκαν δίνονται στον Πίνακα 5.1.





1 mm

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

1 mm



Εικόνα 5.1: α,β) Πλαγιόκλαστο του ανδεσίτη της περιοχής μελέτης που εμφανίζει έντονη ζωνώδη ανάπτυζη στο πολωτικό μικροσκόπιο με //Ν (α) και +Ν (β). γ) Μικροφωτογραφία του ίδιου κρυστάλλου από το SEM.

Πίνακας 5.1: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος αστρίων από τον ανδεσίτη της περιοχής μελέτης.

| | | | | Άστριοι | | | | |
|------------------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|----------|-------|
| | | | And2–C9 | | | | And2–C12 | |
| (%κβ) | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 1a-5 | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 |
| SiO ₂ | 57,97 | 57,62 | 57,44 | 54,31 | 54,08 | 57,86 | 57,01 | 58,19 |
| Al_2O_3 | 26,33 | 26,71 | 26,89 | 28,98 | 28,29 | 26,61 | 27,32 | 26,21 |
| FeO | 0,26 | 0,11 | 0,23 | 0,21 | 0,57 | 0,18 | 0,06 | 0,16 |
| MgO | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| CaO | 8,23 | 8,54 | 8,77 | 11,43 | 11,15 | 8,24 | 9,33 | 7,90 |

Bdl: below detection limit

| 1 | βιβλιο (| θήκη | | | | | | | |
|---|-------------------|-------------------|-------|-----------|------------|-----------|--------|--------|-------|
| | Na ₂ O | 6,54 | 6,49 | 6,42 | 4,95 | 4,68 | 6,64 | 6,14 | 6,83 |
| ļ | K ₂ O | 0,43 | 0,40 | 0,32 | 0,19 | 0,67 | 0,45 | 0,22 | 0,40 |
| ì | BaO | © _{0,22} | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,41 | 0,06 | 0,09 | 0,13 |
| | Σύνολο | 99,98 | 99,87 | 100,11 | 100,07 | 99,86 | 100,04 | 100,18 | 99,82 |
| | | | | Χημικός τ | ύπος με βά | ση τα 8 O | | | |
| | Si | 2,600 | 2,585 | 2,574 | 2,451 | 2,459 | 2,592 | 2,555 | 2,611 |
| | Al | 1,392 | 1,413 | 1,420 | 1,541 | 1,516 | 1,405 | 1,443 | 1,386 |
| | Fe ³⁺ | 0,010 | 0,004 | 0,009 | 0,008 | 0,022 | 0,007 | 0,002 | 0,006 |
| | Ζ | 4,002 | 4,002 | 4,002 | 4,000 | 3,996 | 4,004 | 4,000 | 4,003 |
| | Mg | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Ca | 0,396 | 0,410 | 0,421 | 0,553 | 0,543 | 0,396 | 0,448 | 0,380 |
| | Na | 0,569 | 0,565 | 0,558 | 0,433 | 0,413 | 0,577 | 0,534 | 0,594 |
| | K | 0,024 | 0,023 | 0,019 | 0,011 | 0,039 | 0,026 | 0,012 | 0,023 |
| | Ba | 0,004 | bdl | 0,001 | bdl | 0,007 | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| | X | 0,993 | 0,999 | 0,998 | 0,997 | 1,002 | 0,999 | 0,996 | 0,999 |
| | | | | A | Ακραία μέλ | η | | | |
| | Or (K+Ba) | 2,85 | 2,32 | 1,91 | 1,11 | 4,64 | 2,67 | 1,40 | 2,52 |
| | Ab (Na) | 57,31 | 56,58 | 55,92 | 43,44 | 41,17 | 57,72 | 53,60 | 59,45 |
| | An | | | | | | | | |
| | (Ca+Mn | 39,84 | 41,10 | 42,17 | 55,45 | 54,20 | 39,61 | 45,00 | 38,03 |
| | +Mg) | | | | | | | | |

Συνέχεια πίνακα 5.1

Ψηφιακή συλλογή

| | | | Ac | στριοι | | | | |
|-------------------|--------|--------|------------|-----------|--------|-------|-------|-------|
| | | | | And2 | 2-C12 | | | |
| (%κβ) | 1a-4 | 1a-5 | 1a-6 | 1a-7 | 1a-8 | 1a-9 | 1a-10 | 1a-11 |
| SiO ₂ | 57,34 | 57,22 | 59,06 | 53,24 | 56,19 | 52,94 | 57,77 | 53,46 |
| Al_2O_3 | 26,80 | 26,73 | 25,82 | 29,50 | 27,67 | 29,76 | 26,50 | 29,08 |
| FeO | 0,27 | 0,23 | 0,12 | 0,19 | 0,22 | 0,17 | 0,11 | 0,27 |
| MgO | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| CaO | 8,86 | 9,06 | 7,49 | 11,80 | 9,87 | 12,03 | 8,49 | 11,93 |
| Na ₂ O | 6,22 | 5,89 | 7,19 | 4,72 | 5,83 | 4,59 | 6,54 | 4,62 |
| K ₂ O | 0,56 | 0,80 | 0,33 | 0,23 | 0,31 | 0,17 | 0,33 | 0,20 |
| BaO | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,03 | 0,09 | 0,22 | 0,04 | 0,00 |
| Σύνολο | 100,05 | 100,02 | 100,01 | 99,71 | 100,18 | 99,88 | 99,78 | 99,56 |
| | | Χημ | ιικός τύπο | ς με βάση | τα 8 Ο | | | |
| Si | 2,573 | 2,572 | 2,638 | 2,417 | 2,525 | 2,403 | 2,594 | 2,429 |
| Al | 1,417 | 1,416 | 1,359 | 1,578 | 1,465 | 1,592 | 1,402 | 1,557 |
| Fe ³⁺ | 0,010 | 0,009 | 0,004 | 0,007 | 0,008 | 0,006 | 0,004 | 0,010 |

| Dir. | Ψηφιακή συλλο <mark>βιβλιοθήι</mark> | יייי י אי כק | 9 | | | | | | |
|------|---|-------------------------------|-------|---------------|-----------------------|--------|-------|--------|--------|
|)E | ΟΦΡΑΣ | | 2 007 | 4 001 | 4 002 | 2 000 | 4.002 | 4 000 | 2 007 |
| 2 | ιήμα,Γεωλο | 4,001 | 5,997 | 4,001 | 4,002 | 5,999 | 4,002 | 4,000 | 5,997 |
| | Mg | | Dd1 | 0.259 | Dal | 0.475 | bai | | 0.591 |
| 1.12 | La | 0,426 | 0,437 | 0,358 | 0,574 | 0,475 | 0,585 | 0,408 | 0,581 |
| | Na | 0,541 | 0,515 | 0,025 | 0,415 | 0,508 | 0,404 | 0,569 | 0,407 |
| | K | 0,032 | 0,046 | 0,019 | 0,015 | 0,018 | 0,010 | 0,019 | 0,011 |
| | Ва | | 0,002 | | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,001 | |
| | <u> </u> | 0,999 | 0,997 | 1,000 | 1,003 | 1,002 | 1,003 | 0,997 | 1,000 |
| | Or (K+Ba) | 3,22 | 4,75 | Ακραι 1,87 | <u>α μελη</u> 1,40 | 1,91 | 1,37 | 1,96 | 1,14 |
| | Ab (Na) | 54,18 | 51,46 | 62,29 | 41,38 | 50,66 | 40,26 | 57.10 | 40,76 |
| | An (Ca+Mn+Mg) | 42,60 | 43,79 | 35,84 | 57,22 | 47,43 | 58,37 | 40,95 | 58,10 |
| | | | | Άστ | ριοι | | | | |
| | | | | | And | 3-C1 | | | |
| | (%κβ) | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 18 | a-4 | 1a-5 | 1a-6 | 1a-7 |
| | SiO ₂ | 59,81 | 58,77 | 57,98 | 61 | ,63 | 60,02 | 60,88 | 57,62 |
| | Al_2O_3 | 24,46 | 26,28 | 26,43 | 24 | ,15 | 26,16 | 24,6 | 26,85 |
| | FeO | 0,25 | 0,37 | 0,00 | 0, | 28 | 0,00 | 0,01 | 0,73 |
| | MgO | 0,11 | 0,08 | 0,05 | 0, | 04 | 0,02 | 0,26 | 0,00 |
| | CaO | 8,79 | 8,05 | 9,57 | 7, | 16 | 9,77 | 8,03 | 7,13 |
| | Na ₂ O | 5,4 | 5,61 | 5,92 | 6, | 24 | 5,3 | 6,21 | 6,5 |
| | K ₂ O | 0,42 | 0,19 | 0,23 | 0, | 17 | 0,19 | 0,13 | 0,23 |
| | BaO | 0,77 | 0,64 | 0,05 | 0, | 34 | 0,00 | 0,00 | 1,12 |
| | Σύνολο | 100,01 | 99,99 | 100,23 | 100 | 0,01 1 | 01,46 | 100,12 | 100,18 |
| | | | Χημ | ικός τύπος | με βάση | τα 8 Ο | | | |
| | Si | 2,680 | 2,626 | 2,592 | 2,7 | 734 | 2,638 | 2,700 | 2,588 |
| | Al | 1,292 | 1,384 | 1,393 | 1,2 | 263 | 1,355 | 1,286 | 1,421 |
| | Fe ³⁺ | 0,009 | 0,014 | bdl | 0,0 | 010 | bdl | bdl | 0,027 |
| | Ζ | 3,981 | 4,024 | 3,985 | 4,0 | 007 | 3,993 | 3,987 | 4,036 |
| | Mg | 0,007 | 0,005 | 0,003 | 0,0 | 003 | 0,001 | 0,017 | bdl |
| | Ca | 0,422 | 0,385 | 0,458 | 0,3 | 340 | 0,460 | 0,382 | 0,343 |
| | Na | 0,469 | 0,486 | 0,513 | 0,5 | 537 | 0,452 | 0,534 | 0,566 |
| | K | 0,024 | 0,011 | 0,013 | 0,0 | 010 | 0,011 | 0,007 | 0,013 |
| | Ba | 0,014 | 0,011 | 0,001 | 0,0 | 006 | bdl | bdl | 0,020 |
| | X | 0,936 | 0,899 | 0,989 | 0,8 | 895 | 0,924 | 0,940 | 0,942 |
| | | · · · - | Χημ | ικός τύπος | με βάση | τα 8 Ο | | | |
| | Or (K+Ba) | 4,01 | 2,45 | 1,42 | 1, | 73 | 1,15 | 0,78 | 3,49 |
| | Ab (Na) | 50,12 | 54,08 | 51,89 | 59 | ,95 | 48,90 | 56,80 | 60,09 |
| | An (Ca+Mn+Mg) | 45,87 | 43,47 | 46,69 | 38 | ,31 | 49,95 | 42,42 | 36,42 |

| X | ^μ ηφιακή συλλα Βιβλιοθήι | งท่ (ท | 9 | | | | | | |
|------------|--|------------------|--------|------------|------------|--------|-------|--------|--------|
| "OF | JAPAS | TOT | 0.0 | | | | | | |
| Varie - | | 102 | | А | στριοι | | | | |
| N. S. Hand | | γιας | 1 | | And | 3–C8 | | | |
| ON NEW T | (%κβ) | 2a-1 | 2a-2 | 2a-3 | 2a-4 | 2a-5 | 2a-6 | 2a-7 | 2a-8 |
| | SiO ₂ | 60,97 | 57,81 | 61,62 | 54,6 | 51,98 | 48,57 | 48,44 | 55,47 |
| | Al_2O_3 | 25,58 | 26,96 | 24,21 | 29,11 | 29,62 | 31,66 | 33,42 | 26,93 |
| | FeO | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 1,00 | 0,32 | 0,85 | 1,09 | 0,00 |
| | MgO | 0,00 | 0,11 | 0,3 | 0,00 | 0,47 | 0,06 | 0,00 | 0,35 |
| | CaO | 7,25 | 8,26 | 8,47 | 12,08 | 12,32 | 15,7 | 15,37 | 12,39 |
| | Na ₂ O | 6,58 | 6,72 | 5,09 | 3,87 | 3,83 | 2,79 | 1,77 | 3,86 |
| | K ₂ O | 0,58 | 0,31 | 0,42 | 0,00 | 0,37 | 0,01 | 0,15 | 0,44 |
| | BaO | 0,00 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 1,08 | 0,35 | 0,00 | 0,74 |
| | Σύνολο | 100,96 | 100,28 | 100,14 | 100,66 | 99,99 | 99,99 | 100,24 | 100,18 |
| | | | Χη | μικός τύπ | ος με βάση | τα 8 Ο | | | |
| | Si | 2,685 | 2,583 | 2,727 | 2,446 | 2,376 | 2,234 | 2,207 | 2,512 |
| | Al | 1,328 | 1,420 | 1,263 | 1,537 | 1,596 | 1,716 | 1,794 | 1,437 |
| | Fe ³⁺ | bdl | bdl | 0,001 | 0,037 | 0,012 | 0,033 | 0,042 | bdl |
| | Ζ | 4,012 | 4,003 | 3,990 | 4,020 | 3,984 | 3,983 | 4,043 | 3,949 |
| | Mg | bdl | 0,007 | 0,020 | bdl | 0,032 | 0,004 | bdl | 0,024 |
| | Ca | 0,342 | 0,395 | 0,402 | 0,580 | 0,603 | 0,774 | 0,750 | 0,601 |
| | Na | 0,562 | 0,582 | 0,437 | 0,336 | 0,339 | 0,249 | 0,156 | 0,339 |
| | K | 0,033 | 0,018 | 0,024 | bdl | 0,022 | 0,001 | 0,009 | 0,025 |
| | Ba | bdl | 0,002 | bdl | bdl | 0,019 | 0,006 | bdl | 0,013 |
| | X | 0,936 | 1,004 | 0,882 | 0,916 | 1,016 | 1,033 | 0,915 | 1,002 |
| | | | | Ακρ | αία μέλη | | | | |
| | Or (K+Ba) | 3,48 | 1,95 | 2,69 | 0,00 | 4,03 | 0,67 | 0,95 | 3,85 |
| | Ab (Na) | 59,99 | 57,95 | 49,53 | 36,70 | 33,42 | 24,07 | 17,08 | 33,82 |
| | An (Ca+Mn+Mg) | 36,53 | 40,09 | 47,79 | 63,30 | 62,55 | 75,26 | 81,97 | 62,34 |
| | | | | А | στριοι | | | | |
| | | | | | And5 | 5-C11 | | | |
| | (%κβ) | 1a-1 | 1a | u-2 | 1a-3 | 1a-4 | 18 | ı-5 | 1a-6 |
| | SiO ₂ | 51,32 | 51 | ,54 | 45,36 | 45,09 | 45 | ,79 | 47,40 |
| | Al_2O_3 | 30,56 | 30 | ,63 | 34,80 | 35,09 | 34 | ,63 | 33,38 |
| | FeO | 0,62 | 0, | 60 | 0,52 | 0,22 | 0, | 35 | 0,26 |
| | MgO | 0,04 | 0, | 15 | 0,06 | 0,08 | 0, | 00 | 0,11 |
| | CaO | 13,75 | 13 | ,38 | 18,38 | 18,06 | 17 | ,91 | 16,63 |
| | Na ₂ O | 3,66 | 3, | 72 | 1,04 | 0,95 | 1, | 18 | 1,88 |
| | K_2O | 0,08 | 0, | 11 | 0,00 | 0,00 | 0, | 00 | 0,09 |
| | BaO | 0,00 | 0, | 00 | 0,00 | 0,72 | 0, | 37 | 0,15 |
| | Σύνολο | 100,03 | 100 |),14 | 100,16 | 100,21 | 100 |),24 | 99,91 |

| X | Ψηφιακή συλλο Βιβλιοθήι | νή (η | | | | | |
|--------|-----------------------------------|----------|--------------|---------------|--------|--------|--------------|
| GE | ΟΦΡΑΣ | τος" | N. I | · | | | |
| No.25 | ιόμα Γεωλο | vinc | Χημικός τ | τύπος με βάση | τα 8 Ο | | |
| N Star | ΔΠΘ | 2,335 | 2,340 | 2,089 | 2,083 | 2,109 | 2,178 |
| ONTER | Al | 1,638 | 1,639 | 1,889 | 1,911 | 1,880 | 1,808 |
| | Fe ³⁺ | 0,024 | 0,023 | 0,020 | 0,008 | 0,014 | 0,010 |
| | Ζ | 3,997 | 4,001 | 3,999 | 4,002 | 4,002 | 3,996 |
| | Mg | 0,003 | 0,010 | 0,004 | 0,006 | bdl | 0,008 |
| | Ca | 0,670 | 0,651 | 0,907 | 0,894 | 0,883 | 0,819 |
| | Na | 0,323 | 0,328 | 0,093 | 0,085 | 0,105 | 0,168 |
| | K | 0,005 | 0,006 | bdl | bdl | bdl | 0,005 |
| | Ba | bdl | bdl | bdl | 0,013 | 0,007 | 0,003 |
| | X | 1,001 | 0,996 | 1,004 | 0,998 | 0,996 | 1,003 |
| | | | Α | Ακραία μέλη | | | |
| | Or (K+Ba) | 0,49 | 0,65 | 0,00 | 1,31 | 0,68 | 0,82 |
| | Ab (Na) | 32,28 | 32,93 | 9,24 | 8,53 | 10,58 | 16,75 |
| | An (Ca+Mn+Mg) | 67,24 | 66,42 | 90,76 | 90,16 | 88,74 | 82,44 |
| | | | | Άστριοι | | | |
| | | | | And5 | 5-C11 | | |
| | (%κβ) | 2a-3 | 2a-4 | 2a-7 | 2a-8 | 2a-9 | 2a-10 |
| | SiO ₂ | 53,04 | 53,09 | 46,32 | 46,05 | 46,54 | 54,30 |
| | Al ₂ O ₃ | 29,68 | 29,84 | 34,36 | 34,76 | 34,34 | 28,95 |
| | FeO | 0,34 | 0,39 | 0,30 | 0,07 | 0,16 | 0,31 |
| | MgO | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | CaO | 12,36 | 12,20 | 17,85 | 17,75 | 17,65 | 11,45 |
| | Na ₂ O | 4,37 | 4,52 | 1,40 | 1,43 | 1,49 | 5,03 |
| | K ₂ O | 0,29 | 0,23 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,09 |
| | BaO | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,01 | 0,00 |
| | Σύνολο | 100,13 | 100,27 | 100,24 | 100,09 | 100,18 | 100,12 |
| | | | Χημικός τ | τύπος με βάση | τα 8 Ο | | |
| | Si | 2,402 | 2,399 | 2,127 | 2,117 | 2,136 | 2,449 |
| | Al | 1.584 | 1.589 | 1.859 | 1.883 | 1.857 | 1.539 |
| | Fe ³⁺ | 0.013 | 0.015 | 0.012 | 0.003 | 0.006 | 0.012 |
| | Z | 3.999 | 4.003 | 3.997 | 4.002 | 3,999 | 4.000 |
| | Mg | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Ca | 0.600 | 0.591 | 0.878 | 0.874 | 0.868 | 0.553 |
| | Na | 0 384 | 0 396 | 0.125 | 0 127 | 0.132 | 0.440 |
| | K | 0.017 | 0.013 | 6,125 bdl | bdl | bdl | 0.005 |
| | Ro | 0.001 | 6,015 641 | bdl | bdl | bal | 6,005 641 |
| | Da V | 1.001 | 1 000 | 1 002 | | 1 000 | |
| | Λ | 1,001 | 1,000 | 1,003 | 1,002 | 1,000 | 0,990 |
| | | | A | ικραια μελη | | | |





Σχήμα 5.1: Τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης αστρίων από τους ανδεσίτες της Κορνοφωλιάς. Ab: αλβίτης, An: ανορθίτης, Or: ορθόκλαστο



Σχήμα 5.2: Μεταβολή της περιεκτικότητας του πλαγιοκλάστου σε -CaO (%) από την περιφέρεια προς τον πυρήνα για τους αστρίους των δειγμάτων And2, And3 και And5.

Η ομάδα των αμφιβόλων ανήκει στα ένυδρα ινοπυριτικά ορυκτά που κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές ή στο ρομβικό σύστημα. Ο γενικός χημικός τύπος των ορυκτών αυτής της ομάδας είναι: $AB_2C_5^{vi}T_8^{iv}O_{22}(OH)_2$ όπου A,B,C και T αντιπροσωπεύουν κρυσταλλογραφικές θέσεις της δομής τους. Την θέση A καταλαμβάνουν τα: K⁺, Na⁺ ή μπορεί να μένει κενή. Την θέση B καταλαμβάνουν τα: Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Li, Ca²⁺, Na⁺. Την θέση C καταλαμβάνουν τα: Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Li⁺ επίσης μπορεί να βρεθούν Zn, Ni, Co. Τέλος, την θέση T καταλαμβάνουν τα: Si⁴⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺ (Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας 2013).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Αμφίβολοι

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα της περιοχής μελέτης, προέκυψε ότι οι αμφίβολοι που βρίσκονται μέσα σε αυτά είναι ασβεστούχοι (Leake et al. 1997). Πιο συγκεκριμένα, οι αμφίβολοι χαρακτηρίζονται ως μαγνησιοκεροστίλβες (εικόνα 5.2, σχήμα 5.3). Επιλεγμένες χημικές αναλύσεις των αμφιβόλων που μελετήθηκαν δίνονται στον Πίνακα 5.2. Όπως φαίνεται σε αυτόν τον πίνακα, στις αμφιβόλους των ανδεσιτών της περιοχής το FeO κυμαίνεται μεταξύ 6.72-12.59%, το MgO κυμαίνεται μεταξύ 11.50-16.50% και το Al₂O₃ μεταξύ 6.20-11.45%. Ο υπολογισμός του χημικού τύπου και του Fe³⁺ έγινε με βάση τους Mogessie et al., (1990).



Εικόνα 5.2: a,β,γ,δ)) Αμφίβολοι του ανδεσίτη της περιοχής μελέτης με //N (a,γ) και +N (β,δ). ε,στ) Τομές των ίδιων κρυστάλλων στο SEM. Bt: βιοτίτης, Hbl: $a\mu\phi$ ίβολος, Pl: πλαγιόκλαστο.

Πίνακας 5.2: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος αμφιβόλων από τον ανδεσίτη της περιοχής μελέτης. Bdl: below detection limit

| | Αμφίβολοι | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|--|--|--|--|--|
| | | | And2 | | | And2-C14 | | | | | | | | |
| (%κβ) | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 1a-5 | 1a-6 | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | | | | | |
| SiO ₂ | 50,99 | 48,94 | 51,11 | 49,12 | 50,61 | 50,36 | 51,70 | 51,42 | 50,99 | | | | | |
| TiO ₂ | 1,04 | 1,62 | 1,00 | 1,64 | 1,12 | 0,82 | 0,94 | 0,99 | 1,12 | | | | | |
| Al_2O_3 | 8,04 | 8,77 | 7,15 | 8,53 | 7,75 | 7,45 | 7,46 | 7,41 | 7,19 | | | | | |
| FeO | 11,01 | 10,45 | 10,54 | 10,19 | 9,81 | 11,92 | 9,96 | 10,22 | 10,67 | | | | | |

| No al | Ψηφιακή Βιβλια | συλλογή Οθήκη | | | | | | | | |
|-------|--------------------------------|------------------|----------------|---------|-----------|---------|---------|-------|-------|-------|
| | MnO | 0.39 | 0.36 | 0 47 | 0.43 | 0.40 | 0.50 | 0.51 | 0.54 | 0.56 |
| È | MgO | 14.82 | a 15 30 | 16 33 | 15.61 | 16 50 | 14 86 | 16 33 | 16.28 | 16.27 |
| 1 | CaO | 10.48 | 10.44 | 9.82 | 10,18 | 10.00 | 10.54 | 9.53 | 9.65 | 10.03 |
| | Na ₂ O | 1.12 | 1.54 | 1.04 | 1.64 | 1.51 | 1.14 | 1.38 | 1.24 | 1.27 |
| | K ₂ O | 0.47 | 0.42 | 0.22 | 0.37 | 0.20 | 0.43 | 0.28 | 0.30 | 0.29 |
| | Cr ₂ O ₃ | 0.05 | 0.13 | 0.07 | bdl | 0.03 | 0.29 | bdl | 0.03 | 0.08 |
| | NiO | bdl | bdl | 0,12 | 0,17 | 0,03 | 0,09 | 0,07 | 0,24 | bdl |
| | Σύνολο | 98,42 | 97,97 | 97,86 | 97,88 | 97,95 | 98,39 | 98,16 | 98,32 | 98,47 |
| | | , | , | Χημι | κός τύπος | με βάση | τα 23 Ο | , | , | , |
| | Si | 7,215 | 6,943 | 7,231 | 6,962 | 7,124 | 7,163 | 7,266 | 7,235 | 7,180 |
| | Al _{IV} | 0,785 | 1,057 | 0,769 | 1,038 | 0,876 | 0,837 | 0,734 | 0,765 | 0,820 |
| | Т | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 |
| | Al _{VI} | 0,556 | 0,409 | 0,424 | 0,387 | 0,410 | 0,411 | 0,501 | 0,464 | 0,372 |
| | Ti | 0,111 | 0,172 | 0,106 | 0,175 | 0,118 | 0,087 | 0,099 | 0,105 | 0,119 |
| | Fe ³⁺ | 0,135 | 0,382 | 0,223 | 0,411 | 0,363 | 0,275 | 0,217 | 0,224 | 0,299 |
| | Cr | 0,005 | 0,014 | 0,008 | bdl | 0,003 | 0,032 | bdl | 0,003 | 0,009 |
| | Mg | 3,125 | 3,236 | 3,444 | 3,298 | 3,463 | 3,150 | 3,421 | 3,414 | 3,416 |
| | Fe ²⁺ | 1,067 | 0,786 | 0,795 | 0,728 | 0,643 | 1,045 | 0,762 | 0,789 | 0,785 |
| | Mn | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | С | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 |
| | Mg | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Fe ²⁺ | 0,101 | 0,073 | 0,230 | 0,069 | 0,149 | 0,099 | 0,192 | 0,189 | 0,172 |
| | Mn | 0,047 | 0,044 | 0,056 | 0,052 | 0,048 | 0,060 | 0,061 | 0,064 | 0,067 |
| | Ca | 1,589 | 1,587 | 1,489 | 1,546 | 1,508 | 1,606 | 1,434 | 1,455 | 1,513 |
| | Na | 0,263 | 0,297 | 0,225 | 0,334 | 0,295 | 0,234 | 0,313 | 0,291 | 0,248 |
| | В | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| | Na | 0,044 | 0,127 | 0,060 | 0,118 | 0,117 | 0,080 | 0,064 | 0,047 | 0,099 |
| | К | 0,085 | 0,076 | 0,039 | 0,067 | 0,035 | 0,079 | 0,051 | 0,053 | 0,051 |
| | Α | 0,130 | 0,203 | 0,099 | 0,185 | 0,152 | 0,159 | 0,115 | 0,100 | 0,150 |
| | | | | | Αμφ | ίβολοι | | | | |
| | | | I | And3–C4 | i . | | | And. | 3-C5 | |
| | (%κβ) | 2a-1 | 2a-2 | 2a-3 | 2a-4 | 2a-5 | 1a-3 | 1a-4 | 1a-10 | 1a-11 |
| | SiO ₂ | 50,67 | 50,32 | 47,09 | 44,65 | 46,40 | 47,95 | 47,00 | 47,67 | 48,29 |
| | TiO ₂ | 0,22 | 0,99 | 1,07 | 0,22 | 0,88 | 0,93 | 0,44 | 0,66 | 1,53 |
| | Al_2O_3 | 8,32 | 7,40 | 11,45 | 10,82 | 9,39 | 7,93 | 7,83 | 7,70 | 9,55 |
| | FeO | 11,11 | 9,65 | 14,42 | 15,84 | 15,10 | 13,00 | 14,66 | 14,33 | 10,34 |
| | MnO | 0,48 | 0,31 | 0,18 | 0,84 | 0,10 | 0,28 | 0,86 | bdl | 1,59 |
| | MgO | 14,87 | 15,45 | 12,29 | 11,50 | 12,92 | 13,75 | 12,67 | 14,96 | 13,22 |
| | CaO | 11,02 | 12,77 | 9,84 | 10,56 | 10,40 | 11,25 | 11,66 | 10,23 | 10,66 |

| X | Ψηφιακή Βιβλιο | συλ | λογή ΚΠ | | 2 | | | | | | |
|----|--------------------------------|-----|------------|-------|-------|-------------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| É | DAD | 45 | T | 05 | | | | | | | |
| | Na ₂ O | 0,9 | 90 | 0,58 | 1,06 | 2,02 | 1,60 | 0,97 | 0,63 | 0,91 | 1,72 |
| | K ₂ O | 0, | 37 | 0,69 | 0,52 | 1,17 | 1,02 | 0,83 | 0,91 | 0,78 | 0,57 |
| G; | Cr ₂ O ₃ | 0,0 | 09 | 0,11 | 🔘 bdl | 0,12 | bdl | 0,46 | 0,47 | 0,04 | 0,18 |
| | NiO | bo | ll | bdl | bdl | bdl | bdl | 0,86 | 0,67 | 0,83 | 0,48 |
| | Σύνολο | 98, | ,04 | 98,27 | 97,92 | 97,73 | 97,81 | 98,22 | 97,81 | 98,11 | 98,14 |
| | | | | | Χημ | ιικός τύπος | ς με βάση | τα 23 Ο | | | |
| | Si | 7,1 | 94 | 7,170 | 6,796 | 6,603 | 6,766 | 6,935 | 6,881 | 6,871 | 6,933 |
| | Al _{IV} | 0,8 | 06 | 0,830 | 1,204 | 1,397 | 1,234 | 1,065 | 1,119 | 1,129 | 1,067 |
| | Т | 8,0 | 000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 |
| | Al _{VI} | 0,5 | 87 | 0,413 | 0,744 | 0,489 | 0,381 | 0,287 | 0,233 | 0,180 | 0,550 |
| | Ti | 0,0 | 23 | 0,107 | 0,116 | 0,024 | 0,097 | 0,101 | 0,049 | 0,071 | 0,165 |
| | Fe ³⁺ | 0,2 | 207 | 0,005 | 0,258 | 0,443 | 0,486 | 0,385 | 0,562 | 0,655 | 0,195 |
| | Cr | 0,0 | 10 | 0,012 | bdl | 0,014 | bdl | 0,053 | 0,055 | 0,004 | 0,020 |
| | Mg | 3,1 | 47 | 3,281 | 2,645 | 2,537 | 2,810 | 2,965 | 2,765 | 3,214 | 2,830 |
| | Fe ²⁺ | 1,0 | 26 | 1,145 | 1,237 | 1,493 | 1,227 | 1,186 | 1,233 | 0,875 | 1,047 |
| | Mn | b | d1 | 0,036 | bdl | bdl | bdl | 0,023 | 0,104 | bdl | 0,194 |
| | С | 5,0 | 000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 |
| | Mg | b | dl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Fe ²⁺ | 0,0 | 86 | bdl | 0,245 | 0,022 | 0,128 | bdl | bdl | 0,197 | bdl |
| | Mn | 0,0 | 58 | 0,002 | 0,023 | 0,106 | 0,012 | 0,012 | 0,003 | bdl | bdl |
| | Ca | 1,6 | 76 | 1,949 | 1,521 | 1,674 | 1,625 | 1,743 | 1,829 | 1,580 | 1,639 |
| | Na | 0,1 | 80 | 0,050 | 0,211 | 0,198 | 0,234 | 0,245 | 0,168 | 0,223 | 0,361 |
| | В | 2,0 | 000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| | Na | 0,0 | 68 | 0,109 | 0,085 | 0,381 | 0,218 | 0,027 | 0,011 | 0,032 | 0,118 |
| | K | 0,0 | 67 | 0,126 | 0,096 | 0,220 | 0,190 | 0,154 | 0,170 | 0,144 | 0,105 |
| | Α | 0,1 | 36 | 0,235 | 0,181 | 0,601 | 0,408 | 0,181 | 0,181 | 0,176 | 0,223 |
| | L | | | | | Αμφ | οίβολοι | | | | |
| | | | | And5- | C2 | | And | 5-C3 | | And5 | -C11 |
| ĺ | (%κβ) | | 2a | -1 | 2a-2 | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 2a-1 | 2a-2 |
| | SiO ₂ | | 48, | 74 | 47,02 | 50,78 | 50,31 | 50,87 | 49,79 | 51,44 | 47,97 |
| | TiO ₂ | | 1,6 | 51 | 2,27 | 0,71 | 1,08 | 1,14 | 0,84 | 1,19 | 1,19 |
| | Al_2O_3 | | 7,9 | 98 | 9,79 | 7,10 | 7,43 | 7,03 | 7,73 | 6,20 | 10,20 |
| | FeO | | 11, | 70 | 10,50 | 11,93 | 11,92 | 11,44 | 12,19 | 12,97 | 11,63 |
| | MnO | | 0,3 | 36 | 0,47 | 0,44 | 0,72 | 0,64 | 0,65 | 0,22 | 0,23 |
| | MgO | | 15, | 21 | 14,99 | 14,76 | 14,93 | 14,85 | 14,53 | 13,51 | 14,56 |
| | CaO | | 11, | 06 | 10,72 | 10,51 | 10,16 | 10,84 | 10,82 | 11,18 | 10,07 |
| | Na ₂ O | | 1,0 |)6 | 1,46 | 1,00 | 0,88 | 1,07 | 0,97 | 0,84 | 1,70 |
| | K_2O | | 0,3 | 36 | 0,55 | 0,29 | 0,46 | 0,33 | 0,45 | 0,41 | 0,60 |
| | Cr_2O_3 | | 0,1 | 14 | 0,01 | 0,13 | 0,14 | bdl | bdl | bdl | bdl |

| X | Ψηφιακή α Βιβλιο | ουλ ΘΓ | λογή ΙΚΠ | 8 | | | | | | |
|------|---------------------|-----------|------------------|---------|-----------|-----------|---------|-------|-------|-------|
| "OE | NiO | ۱Σ | T _{bdl} | 0,03 | 0,32 | 0,08 | bdl | bdl | 0,13 | bdl |
| JANT | Σύνολο | ωλ | 98,22 | 97,81 | 97,97 | 98,10 | 98,20 | 97,98 | 98,07 | 98,15 |
| 0 | <u>_ A.N</u> | .0 | | 🖊 🔨 Χημ | ικός τύπο | ς με βάση | τα 23 Ο | | | |
| | Si | | 6,946 | 6,716 | 7,249 | 7,184 | 7,236 | 7,127 | 7,389 | 6,819 |
| | Al _{IV} | | 1,054 | 1,284 | 0,751 | 0,816 | 0,764 | 0,873 | 0,611 | 1,181 |
| | | Т | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 |
| | Al $_{\rm VI}$ | | 0,286 | 0,365 | 0,444 | 0,434 | 0,414 | 0,431 | 0,439 | 0,528 |
| | Ti | | 0,172 | 0,244 | 0,076 | 0,116 | 0,122 | 0,091 | 0,128 | 0,127 |
| | Fe ³⁺ | | 0,381 | 0,410 | 0,220 | 0,179 | 0,205 | 0,270 | 0,046 | 0,456 |
| | Cr | | 0,015 | 0,001 | 0,014 | 0,015 | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Mg | | 3,232 | 3,193 | 3,141 | 3,177 | 3,148 | 3,101 | 2,894 | 3,086 |
| | Fe ²⁺ | | 0,913 | 0,788 | 1,106 | 1,080 | 1,111 | 1,108 | 1,494 | 0,804 |
| | Mn | | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | | С | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 |
| | Mg | | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Fe ²⁺ | | 0,101 | 0,058 | 0,099 | 0,164 | 0,044 | 0,082 | 0,019 | 0,123 |
| | Mn | | 0,044 | 0,057 | 0,053 | 0,087 | 0,077 | 0,078 | 0,027 | 0,027 |
| | Ca | | 1,690 | 1,641 | 1,607 | 1,555 | 1,652 | 1,659 | 1,720 | 1,534 |
| | Na | | 0,166 | 0,245 | 0,241 | 0,194 | 0,227 | 0,180 | 0,234 | 0,316 |
| | | В | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| | Na | | 0,126 | 0,159 | 0,035 | 0,050 | 0,068 | 0,089 | bdl | 0,152 |
| | Κ | | 0,066 | 0,100 | 0,054 | 0,084 | 0,060 | 0,082 | 0,074 | 0,108 |
| | | Α | 0,192 | 0,259 | 0,089 | 0,134 | 0,128 | 0,171 | 0,074 | 0,260 |

Ασβεστούχοι αμφίβολοι



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα ταξινόμησης ασβεστούχων αμφιβόλων κατά Leake et al. (2004)

Οι μαρμαρυγίες είναι διαδεδομένα ένυδρα ορυκτά που ανήκουν στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών και κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα. Ο γενικός χημικός τύπος των μαρμαρυγιών είναι: AC₂₋₃(OH,F)₂T₄O₁₀, όπου A,C και T αντιπροσωπεύουν κρυσταλλογραφικές θέσεις της δομής τους. Τη θέση A καταλαμβάνουν τα : (K⁺), (Na⁺) ή (Ca²⁺) και, μπορούν ακόμη να βρεθούν: (Ba²⁺), (Rb⁺), (Cs⁺) κ.λπ.. Τη θέση C καταλαμβάνουν τα ιόντα: (Al³⁺), (Mg²⁺) ή (Fe²⁺), ενώ μπορούν ακόμη να βρεθούν: (Mn²⁺), (Cr³⁺), (Ti⁴⁺), (Li⁺) κ.λπ.. Τέλος, τη θέση T καταλαμβάνουν τα: (Si⁴⁺) ή (Al³⁺), μπορούν ακόμη να βρεθούν (Fe³⁺) και (Ti⁴⁺). (Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας 2013).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Μαρμαρυγίες

Στις λεπτές τομές του ανδεσίτη που μελετύθηκαν εντοπίστηκε βιοτίτης ως πρωτογενές και σελαδονίτης ως δευτερογενές ορυκτό (εικόνα 5.3). Ο βιοτίτης χαρακτηρίζεται από τον γενικό χημικό τύπο K(Mg,Fe)₃(AlSi₃)O₁₀(OH)₂ και απαντάται σε πληθώρα πετρωμάτων από όξινα έως βασικά πυριγενή πετρώματα. Ο σελαδονίτης χαρακτηρίζεται από τον γενικό χημικό τύπο: K(Mg,Fe²⁺)(Fe³⁺,Al)Si₄O₁₀(OH)₂. Σχηματίζεται κυρίως στην ζεολιθική φάση μεταμόρφωσης από αντικατάσταση πρωτογενών σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών ορυκτών σε εξαλλοιωμένα ενδιάμεσα έως βασικά ηφαιστειακά πετρώματα.

Στον Πίνακα 5.3 δίνονται επιλεγμένες μικροαναλύσεις των μαρμαρυγιών από την περιοχή μελέτης. Όπως διαπιστώνεται από τις αναλύσεις, το FeO κυμαίνεται μεταξύ 16.13 και 24.08% και το MgO μεταξύ 3.34 και 6.60%. Επιπλέον, το SiO₂ κυμαίνεται μεταξύ 48.70 και 53.56% ενώ, το Al₂O₃ κυμαίνεται από 4.33 έως 9.93%.



Εικόνα 5.3 Μαρμαρυγίες του ανδεσίτη της περιοχής μελέτης βιοτίτης (α,β) και σελαδονίτη (γ,δ) (με //Ν (α,γ) και +Ν (β,δ)). Η μεγάλη διάσταση στις φωτογραφίες αντιστοιχεί σε 3mm. Τομή των ίδιων κρυστάλλων στο SEM (ε,στ).

| Πίνακας 5.3: Μικροαναλύσεις και | χημικός τύπ | ος μαρμαρυγιών | , από τον | [,] ανδεσίτη | της περιοχής | μελέτης. | Bdl: |
|---------------------------------|-------------|----------------|-----------|-----------------------|--------------|----------|------|
| below detection limit | | | | | | | |

| | Μαρμαρυγίες-Βιοτίτης | | | | | | | | | | | |
|------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|--|--|--|--|
| | And2-C5 | | | | | | | | | | | |
| (%κβ) | a-1 | a-2 | a-3 | a-4 | 1a-7 | 1a-8 | | | | | | |
| SiO ₂ | 41,82 | 42,37 | 41,91 | 41,96 | 42,45 | 41,98 | | | | | | |
| TiO ₂ | 3,81 | 3,61 | 3,57 | 3,92 | 3,85 | 3,89 | | | | | | |
| Al_2O_3 | 14,66 | 15,14 | 15,18 | 14,22 | 14,8 | 15,21 | | | | | | |

| 22 | Ψηφιακή συλλα Βιβλιοθή Ι | ονή Κ Π | 8 | | | | | | | |
|----|------------------------------------|-------------------|-------|------------------|-------------|---------|---------------|---------------|----------------|--|
| E | ΟΦΡΑΣ | TOS | 12 | 02 | 12.50 | 14.07 | 11 | 77 | 11.02 | |
| 5 | FeO | 13,02 | 12 | ,83 | 13,59 | 14,97 | 11 | ,// | 11,93 | |
| | MnO | 0,1 | | 35 | 0,21 | 0,37 | 0, | ,28 | 0,24 | |
| 54 | MgO | 16,91 | 10 | ,22 | 15,96 | 15,36 | 1/ | ,21 | 17,43 | |
| | CaO | 0,14 | D | ai 57 | | 0,01 | 0, | ,10 | 0,1 | |
| | Na ₂ O | 0,62 | 0, | 57 | 0,69 | 0,34 | 0, | .69 | 0,58 | |
| | K_2O | 8,84 | 8, | 8/ | 8,97 | 8,78 | 8, | | 8,64 | |
| | Συνολο | 99,92 | 99 | ,96 | 99,97 | 99,93 | 99 | ,98 | 100,00 | |
| | | 5 939 | 5.0 | Αημικος τ | τυπος στα . | 5 904 | 5.0 | 272 | 5 907 | |
| | Si | 5,828 | 5,8 | 380 | 5,849 | 5,894 | 5,8 | 8/3 | 5,807 | |
| | | 2,172 | 2, | 114 | 2,151 | 2,106 | 2, | 127 | 2,193 | |
| | | 8,000 | 8,0 | | 8,000 | 8,000 | 8,0 | | 8,000 | |
| | | 0,236 | 0,: | 300 | 0,346 | 0,248 | 0,2 | 286 | 0,287 | |
| | 11 E 2+ | 0,399 | 0,: | 5// 101 | 0,375 | 0,414 | 0,2 | 401 | 0,405 | |
| | Fe | 1,518 | 1,4 | 491 | 1,586 | 1,759 | 1,: | 362 | 1,380 | |
| | Mn | 0,012 | 0,0 |)41 250 | 0,025 | 0,044 | 0,0 | J33 540 | 0,028 | |
| | Mg | 3,513 | 5,5 | 559 624 | 5,521 | 5,210 | 3,3 | 549 620 | 3,594 5,604 | |
| | Ŷ | 5,078 | 5,0 | 11 | 5,052 | 5,081 | 5,0 | 030 | 5,094 | |
| | Ca | 0,021 | D | | 0.107 | 0,002 | 0,0 | J24 | 0,015 | |
| | Na | 0,168 | 0,. | 154 | 0,187 | 0,093 | 0,. | 185 | 0,156 | |
| | ĸ | 1,572 | 1,: | 72 | 1,597 | 1,573 | 1,: | 548 757 | 1,525 | |
| | X | 1,700 | 1,, | /20 | 1,/0/ | 1,00/ | 1,, | /5/ | 1,095 | |
| | Mg/(Mg+re) | 0,098 | 0,0 | | 0,077 | 0,047 | 0, | 125 | 0,725 | |
| | | | | | | | | | | |
| | (0/srcß) | 10.6 | 10.7 | 10.8 | 10.0 | 12-13 | 20.1 | 20.2 | 20.3 | |
| | (%kp) | 12-0 | 13-7 | 12-0 | 12-9 | 11.03 | 2a-1 42.23 | 2a-2 | 2a-3 | |
| | | 42,00 | 3 67 | 42,75 | 42,24 | 3 80 | 42,25 | 42,55 | 42,29 | |
| | | 5,05 15 16 | 15.86 | 15 27 | 15.05 | J,09 | 5,04 | 5,45 15 15 | 5,00 15.27 | |
| | FeO | 11.54 | 11 15 | 11 32 | 11.68 | 11 35 | 11.79 | 11.83 | 11.05 | |
| | MnO | 0.02 | -0.02 | 0.09 | 0.07 | 0.16 | 0.22 | 0.16 | 0.22 | |
| | MgO | 17.62 | 17.18 | 17 37 | 17 57 | 17 73 | 17.6 | 17 51 | 17.66 | |
| | CaO | 0.02 | 0.14 | 0.09 | 0.08 | 0.16 | 0.08 | 0.11 | 0.07 | |
| | NacO | 0,53 | 0,11 | 0.45 | 0.63 | 0.73 | 0,66 | 0,11 | 0.63 | |
| | K ₂ O | 8.81 | 7.96 | 8 76 | 8 93 | 8 58 | 86 | 8 69 | 8 95 | |
| | Σύνολο | 100.01 | 99.99 | 100.01 | 100.01 | 99.99 | 100.01 | 99.99 | 100.00 | |
| | | | Xni | | ος με βάση | τα 22 Ο | | , - , | | |
| | çi | 4,868 | 4,957 | 4,886 | 4,822 | 4,786 | 4,818 | 4,854 | 4,829 | |
| | Al IV | 2,038 | 2,136 | 2.057 | 2.025 | 2,080 | 2,043 | 2.038 | 2,055 | |
| | Z | 6.906 | 7.093 | 6,943 | 6.847 | 6,865 | 6.861 | 6.891 | 6,883 | |
| | | _,, | .,.,. | -,- 10 | 2,017 | -,000 | -,001 | 3,071 | 2,000 | |

| 2 miles | Ψηφιακή συλ Βιβλιοθή | λογή Ι ΚΠ | 8 | | | | | | |
|---------|----------------------------------|---------------------|--------|------------|------------|---------|-------|-------|-------|
| "GE | ΟΦΡΑΣ | | Σ" bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| YEA | μήματεωλ | 0.311 | 0.315 | 0.336 | 0.323 | 0.334 | 0.312 | 0.296 | 0.331 |
| X | A _{Fe} ²⁺ .0 | 2 202 | 2 131 | 2 164 | 2 231 | 2 167 | 2 250 | 2 258 | 2,110 |
| | Mn | 0.004 | -0.004 | 0.017 | 0.014 | 0.031 | 0.043 | 0.031 | 0.043 |
| | Mg | 5 992 | 5 852 | 5 919 | 5 981 | 6.033 | 5 987 | 5 958 | 6.012 |
| |) | 8.510 | 8.294 | 8.436 | 8.548 | 8.565 | 8.592 | 8.543 | 8.496 |
| | Са | 0,005 | 0,034 | 0,022 | 0,020 | 0,039 | 0,020 | 0,027 | 0.017 |
| | Na | 0,117 | 0,146 | 0,100 | 0,139 | 0,162 | 0,146 | 0,124 | 0,139 |
| | K | 1,282 | 1,160 | 1,277 | 1,301 | 1,249 | 1,252 | 1,265 | 1,304 |
| | X | 1,404 | 1,341 | 1,399 | 1,460 | 1,450 | 1,417 | 1,416 | 1,460 |
| | Mg/(Mg+Fe ²⁺) | 0,731 | 0,733 | 0,732 | 0,728 | 0,736 | 0,727 | 0,725 | 0,740 |
| | | | N | Ιαρμαρυγί | ίες-Σελαδο | ονίτης | | | |
| | | | And | 11-C4 | | | And | 2-C11 | |
| | (%κβ) | 1a-7 | 1a-8 | 1a-9 | 1a-10 | 2a-3 | 2a-4 | 3a-1 | 3a-2 |
| | SiO ₂ | 52,82 | 52,00 | 52,89 | 52,50 | 53,12 | 53,56 | 52,99 | 53,34 |
| | TiO ₂ | 0,07 | 0,23 | 0,39 | 0,26 | 0,19 | 0,18 | 0,32 | 0,16 |
| | Al_2O_3 | 5,80 | 5,47 | 5,36 | 5,41 | 4,38 | 4,33 | 4,61 | 6,74 |
| | FeO | 20,11 | 20,39 | 19,15 | 19,54 | 18,09 | 18,72 | 17,97 | 16,13 |
| | MnO | bdl | bdl | bdl | 0,41 | bdl | bdl | bdl | 0,07 |
| | MgO | 4,77 | 5,08 | 5,24 | 4,67 | 6,57 | 6,54 | 6,60 | 6,26 |
| | CaO | 0,88 | 0,39 | 0,77 | 0,95 | 0,15 | 0,28 | 0,18 | 0,22 |
| | Na ₂ O | 0,25 | 0,03 | 0,01 | 0,22 | 0,12 | 0,00 | 0,12 | 0,23 |
| | K ₂ O | 8,31 | 9,42 | 9,18 | 8,90 | 10,46 | 10,32 | 10,23 | 9,80 |
| | Cr_2O_3 | 0,07 | bdl | 0,07 | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | NiO | bdl | bdl | bdl | 0,05 | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Σύνολο | 93,08 | 93,01 | 93,06 | 92,93 | 93,09 | 93,92 | 93,03 | 92,95 |
| | | · | Χηι | μικός τύπο | ς με βάση | τα 22 Ο | | | |
| | Si | 7,932 | 7,884 | 7,945 | 7,934 | 7,997 | 7,998 | 7,968 | 7,906 |
| | Al _{IV} | 0,068 | 0,116 | 0,055 | 0,066 | 0,003 | 0,002 | 0,032 | 0,094 |
| | Z | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 |
| | Al _{VI} | 0,959 | 0,862 | 0,895 | 0,899 | 0,773 | 0,759 | 0,785 | 1,084 |
| | Ti | 0,008 | 0,026 | 0,044 | 0,030 | 0,021 | 0,020 | 0,036 | 0,018 |
| | Fe ²⁺ | 2,525 | 2,586 | 2,406 | 2,470 | 2,277 | 2,338 | 2,260 | 1,999 |
| | Mn | bdl | bdl | bdl | 0,053 | bdl | bdl | bdl | 0,009 |
| | Mg | 1,068 | 1,149 | 1,174 | 1,053 | 1,475 | 1,456 | 1,478 | 1,382 |
| | Cr | 0,009 | bdl | 0,008 | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Ni | bdl | bdl | bdl | 0,007 | bdl | bdl | bdl | bdl |
| | Y | 4,569 | 4,623 | 4,527 | 4,510 | 4,547 | 4,573 | 4,559 | 4,493 |
| | Ca | 0,141 | 0,063 | 0,124 | 0,154 | 0,023 | 0,045 | 0,030 | 0,035 |

| 1 | Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|---------|-------|-----------|-----------|-------|-------|--------|-------|--|--|
| 1 | | | | | | | | | | | |
| | JOPNAL Na | 0,072 0 | ,008 | 0,004 | 0,064 | 0,036 | bdl | 0,036 | 0,067 | | |
| T | ύήμα <mark>Κ</mark> εωλο | 1,593 1 | ,821 | 1,759 | 1,717 | 2,010 | 1,966 | 1,962 | 1,853 | | |
| | А.П. С | 1,805 1 | ,893 | 1,886 | 1,935 | 2,069 | 2,011 | 2,027 | 1,955 | | |
| | Mg/(Mg+Fe ²⁺) | 0,297 0 | ,308 | 0,328 | 0,299 | 0,393 | 0,384 | 0,395 | 0,409 | | |
| | | | Ma | ρμαρυγίες | ς-Σελαδο | νίτης | | | | | |
| | | And5-C6 | | And5-Ca | 8 | | And | I5-C13 | | | |
| | (%κβ) | 3a-11 | 3a-3 | 3a-4 | 3a-5 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 1a-10 | | |
| | SiO ₂ | 52,90 | 53,49 | 52,25 | 53,25 | 53,05 | 50,84 | 50,96 | 52,17 | | |
| | TiO ₂ | bdl | bdl | 0,16 | 0,09 | 0,07 | 0,33 | 0,22 | 0,08 | | |
| | Al ₂ O ₃ | 5,50 | 6,30 | 6,64 | 6,79 | 6,52 | 7,54 | 5,29 | 8,09 | | |
| | FeO | 20,40 | 17,03 | 18,67 | 17,79 | 19,56 | 20,07 | 22,76 | 18,93 | | |
| | MnO | bdl | 0,17 | 0,06 | bdl | 0,04 | bdl | bdl | bdl | | |
| | MgO | 4,42 | 5,83 | 5,37 | 4,72 | 5,14 | 3,83 | 4,01 | 3,66 | | |
| | CaO | 0,48 | 0,53 | 0,59 | 1,27 | 0,47 | 0,87 | 0,81 | 0,82 | | |
| | Na ₂ O | bdl | 0,23 | 0,15 | 0,09 | 0,07 | bdl | 0,01 | 0,33 | | |
| | K ₂ O | 9,65 | 9,38 | 9,11 | 9,03 | 8,09 | 9,17 | 9,02 | 9,04 | | |
| | Cr ₂ O ₃ | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| | NiO | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| | Σύνολο | 93,35 | 92,96 | 93,01 | 93,05 | 93,03 | 92,65 | 93,08 | 93,12 | | |
| | | | Xı | μικός τύτ | τος στα 2 | 22 0 | | | | | |
| | Si | 7,980 | 7,953 | 7,833 | 7,927 | 7,911 | 7,726 | 7,826 | 7,807 | | |
| | Al _{IV} | 0,020 | 0,047 | 0,167 | 0,073 | 0,089 | 0,274 | 0,174 | 0,193 | | |
| | Z | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | 8,000 | | |
| | Al _{VI} | 0,958 | 1,057 | 1,007 | 1,118 | 1,057 | 1,076 | 0,783 | 1,234 | | |
| | Ti | bdl | bdl | 0,018 | 0,011 | 0,008 | 0,038 | 0,025 | 0,009 | | |
| | Fe ²⁺ | 2,574 | 2,118 | 2,341 | 2,215 | 2,439 | 2,551 | 2,924 | 2,369 | | |
| | Mn | bdl | 0,021 | 0,007 | bdl | 0,005 | bdl | bdl | bdl | | |
| | Mg | 0,993 | 1,291 | 1,201 | 1,048 | 1,143 | 0,867 | 0,918 | 0,816 | | |
| | Cr | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| | Ni | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| | Y | 4,525 | 4,487 | 4,574 | 4,393 | 4,652 | 4,531 | 4,650 | 4,428 | | |
| | Ca | 0,078 | 0,085 | 0,095 | 0,203 | 0,076 | 0,142 | 0,134 | 0,131 | | |
| | Na | bdl | 0,066 | 0,043 | 0,027 | 0,021 | bdl | 0,004 | 0,097 | | |
| | K | 1,856 | 1,779 | 1,742 | 1,715 | 1,539 | 1,778 | 1,767 | 1,726 | | |
| | X | 1,935 | 1,930 | 1,879 | 1,945 | 1,636 | 1,920 | 1,906 | 1,954 | | |
| | $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ | 0,278 | 0,379 | 0,339 | 0,321 | 0,319 | 0,254 | 0,239 | 0,256 | | |

Οι πυρόξενοι αποτελούν μια ομάδα ινοπυριτικών ορυκτών η οποία διαιρείται σε δύο κύριες υποομάδες: α) στους ορθοπυρόξενους που κρυσταλλώνονται στο ρομβικό σύστημα και β) στους κλινοπυρόξενους που κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές. Ο γενικός χημικός τύπος των πυροξένων είναι: $M_2M_1(Al,Si)_2O_6$ (Morimoto 1989) όπου τη θέση M_2 καταλαμβάνουν τα εξής κατιόντα: (Na⁺), (Ca²⁺), (Mn²⁺), (Fe²⁺), (Mg²⁺) και (Li⁺) και τη θέση M_1 καταλαμβάνουν τα κατιόντα: (Mn²⁺), (Fe²⁺), (Fe³⁺), (Al³⁺), (Cr³⁺), (Sc³⁺) και (Ti³⁺) (Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας 2013).

Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους πυρόξενους του ανδεσίτη και παρατίθενται στον Πίνακα 5.4 το FeO κυμαίνεται μεταξύ 15.65 και 21.44%, το MgO από 19.11 έως 26.49% και το Al₂O₃ μεταξύ 0.64 και 5.64%. Οι πυρόξενοι χαρακτηρίζονται ως ενστατίτης (εικόνα 5.4, πίνακας 5.4, σχήμα 5.4) ο οποίος αποτελεί το ακραία μαγνησιούχο μέλος των ορθοπυρόξενων με χημικό τύπο MgSiO₃.



1 mm

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πυρόξενοι



Εικόνα 5.4: α,β Πυρόξενος του ανδεσίτη της περιοχής μελέτης (με //Ν (α) και +Ν (β)). Η μεγάλη διάσταση στις φωτογραφίες αντιστοιχεί σε 1.5mm. γ) Τομή του ίδιου κρυστάλλου στο SEM.

Πίνακας 5.4: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος πυροζένων από τον ανδεσίτη της περιοχής μελέτης. Bdl: below detection limit

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

| | | | | Πυρό | ξενοι | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|----------|-------|-------|--|
| | | And | 3-C7 | | | 1 | And3-C11 | l | | |
| (%κβ) | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 2a-2 | 2a-3 | 2a-4 | 2a-6 | 2a-7 | |
| SiO ₂ | 53,66 | 54,01 | 54,01 | 54,63 | 53,09 | 52,12 | 53,36 | 51,73 | 53,57 | |
| TiO ₂ | 0,47 | bdl | 0,03 | bdl | bdl | bdl | 0,31 | 0,93 | bdl | |
| Al_2O_3 | 1,38 | 1,45 | 1,32 | 0,78 | 2,05 | 2,83 | 0,85 | 2,67 | 1,81 | |
| FeO | 16,66 | 17,47 | 17,85 | 16,37 | 19,44 | 20,63 | 18,08 | 19,16 | 18,32 | |
| MnO | 0,76 | 0,78 | 0,67 | 1,09 | 0,54 | 0,33 | 0,69 | 0,51 | 0,36 | |
| MgO | 25,64 | 25,57 | 24,66 | 26,19 | 23,68 | 23,08 | 24,68 | 23,04 | 24,92 | |
| CaO | 0,03 | 0,66 | 0,77 | 0,73 | 0,31 | 0,30 | 0,85 | 0,91 | 0,31 | |
| Na ₂ O | 0,31 | bdl | 0,16 | bdl | 0,08 | 0,35 | bdl | bdl | bdl | |
| K ₂ O | 0,04 | bdl | 0,19 | bdl | 0,03 | bdl | bdl | 0,24 | 0,18 | |
| Cr_2O_3 | 0,73 | bdl | bdl | bdl | 0,25 | 0,25 | 0,66 | 0,47 | 0,28 | |
| NiO | 0,31 | bdl | bdl | 0,24 | 0,38 | bdl | 0,22 | bdl | bdl | |
| Σύνολο | 99,98 | 99,94 | 99,67 | 100,02 | 99,86 | 99,88 | 99,71 | 99,68 | 99,75 | |
| Χημικός τύπος με βάση τα 6 Ο | | | | | | | | | | |
| Si | 1,952 | 1,967 | 1,978 | 1,983 | 1,956 | 1,920 | 1,963 | 1,915 | 1,961 | |
| Al _{IV} | 0,048 | 0,033 | 0,022 | 0,017 | 0,044 | 0,080 | 0,037 | 0,085 | 0,039 | |
| Т | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | |
| Al _{VI} | 0,011 | 0,029 | 0,035 | 0,017 | 0,045 | 0,043 | bdl | 0,032 | 0,039 | |
| Fe ³⁺ | 0,014 | 0,003 | 0,006 | bdl | bdl | 0,055 | bdl | bdl | bdl | |
| Ti | 0,013 | bdl | 0,001 | bdl | bdl | bdl | 0,008 | 0,026 | bdl | |
| Cr | 0,021 | bdl | bdl | bdl | 0,007 | 0,007 | 0,019 | 0,014 | 0,008 | |
| Ni | 0,009 | bdl | bdl | 0,007 | 0,011 | bdl | 0,006 | bdl | bdl | |
| Mg | 0,932 | 0,967 | 0,958 | 0,976 | 0,937 | 0,895 | 0,965 | 0,929 | 0,952 | |
| M1 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | |
| Mg | 0,459 | 0,422 | 0,388 | 0,441 | 0,364 | 0,372 | 0,388 | 0,343 | 0,408 | |
| Fe ²⁺ | 0,493 | 0,529 | 0,540 | 0,497 | 0,599 | 0,581 | 0,556 | 0,593 | 0,561 | |
| Mn | 0,023 | 0,024 | 0,021 | 0,033 | 0,017 | 0,010 | 0,022 | 0,016 | 0,011 | |
| Ca | 0,001 | 0,026 | 0,030 | 0,028 | 0,012 | 0,012 | 0,034 | 0,036 | 0,012 | |
| Na | 0,022 | bdl | 0,012 | bdl | 0,006 | 0,025 | bdl | bdl | bdl | |
| K | 0,002 | bdl | 0,009 | bdl | 0,001 | bdl | bdl | 0,011 | 0,009 | |
| М2 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | |
| | | | | Ακραί | α μέλη | | | | | |
| En | 72,3 | 70,5 | 69,3 | 71,7 | 67,4 | 65,8 | 68,9 | 66,3 | 70,0 | |

| No. | ^{Ψηφιακή} συλλογή Βιβλιοθήκη | | | | | | | | | |
|-----|--|----------|----------|--------------------|-----------------------|--------------|--------------|----------|-------|--------------|
| É | O T | ΑΣΤ | 0Σ" | | | | | - | | - |
| 4 | Fs | 27,6 | 28,2 | 29,2 | 26,8 | 31,9 | 33,5 | 29,4 | 31,8 | 29,4 |
| A | Wo | 0,1 | 1,3 | 1,5 | 1,4 | 0,6 | 0,6 | 1,7 | 1,9 | 0,6 |
| | | | 1 | 2 | Πυρό | ξενοι | | | | |
| | (0) (0) | 2 0 | 2 1 | 2.0 | 2.2 | And3-CII | | 2 6 | 2 7 | 2 0 |
| | (%ĸβ) | 2a-8 | 3a-1 | 3a-2 | 38-3 | 3a-4 | 3a-5 | 32-6 | 3a-7 | 3a-8 |
| | S_1O_2 | 53,60 | 54,39 | 54,00 | 52,77 | 52,34 | 53,18 | 53,00 | 52,97 | 54,67 |
| | T1O ₂ | 0,05 | 0,33 | bdl | 0,43 | 0,73 | 0,06 | 0,17 | 0,32 | 0,26 |
| | Al_2O_3 | 1,36 | 0,64 | 0,80 | 5,64 | 2,72 | 2,30 | 1,29 | 1,80 | 2,19 |
| | FeO | 17,43 | 17,23 | 18,34 | 15,65 | 21,44 | 17,93 | 17,57 | 19,54 | 16,28 |
| | MnO | 0,60 | 0,38 | 1,06 | 0,80 | 1,12 | 0,54 | 1,82 | 1,18 | bdl |
| | MgO | 23,42 | 26,49 | 25,43 | 21,43 | 19,11 | 25,36 | 24,02 | 22,83 | 24,22 |
| | CaO | 1,92 | 0,56 | 0,47 | 0,76 | 0,67 | 0,10 | 1,12 | 0,24 | 0,57 |
| | | 0,25 | 0,05 | 0,04 | 1,08 | 1,44 | | 0,10 | 0,19 | 0,87 |
| | K_2O | 0,45 | | | 1,07 | | D01 | | 0,40 | 0,35 |
| | Cr_2O_3 | 0,58 | 0,03 | 0,06 | 0,32 | | | 0,03 | 0,09 | |
| | NiO Síus) e | 0,05 | Dal | Dul | 0,22 | 0,00 | 0,41 | 0,61 | 0,10 | 0,41 |
| | 200000 | 99,69 | 100,12 | 100,21 V | 100,17 | 100,22 | 99,88 | 99,74 | 99,00 | 99,85 |
| | | 1.070 | 1.071 | Δημιι 1.060 | $\frac{1.016}{1.016}$ | με ραση τ | 1 040 | 1.052 | 1.062 | 1 094 |
| | Si | 1,970 | 1,971 | 1,909 | 1,910 | 1,948 | 1,940 | 1,952 | 1,962 | 1,984 |
| | | 2,000 | 0,028 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 0,058 | 2,000 |
| | | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| | Fa^{3+} | 0,029 | 0.013 | 0,005 | 0,137 | 0,007 | 0,039 | 0,008 | 0,041 | 0,077 |
| | Т | 0,020 | 0,013 | 0,030 | 0,019 | 0,048 | 0,017 | 0,037 | 0,010 | 0,003 |
| | Cr | 0.017 | 0,009 | 0.002 | 0,012 | 0,020 bdl | 0,002 bdl | 0,005 | 0,009 | 0,007 bdl |
| | Ni | 0.001 | bdl | bdl | 0,005 | 0.020 | 0.012 | 0.018 | 0,003 | 0.012 |
| | Μσ | 0.932 | 0.977 | 0.966 | 0,000 | 0.845 | 0.930 | 0.931 | 0.935 | 0.901 |
| | M1 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| | Mg | 0.352 | 0.455 | 0.417 | 0.364 | 0.216 | 0.449 | 0.387 | 0.325 | 0.409 |
| | Fe ²⁺ | 0.515 | 0.508 | 0.529 | 0.456 | 0.619 | 0.530 | 0.504 | 0.595 | 0.491 |
| | Mn | 0.019 | 0,012 | 0.033 | 0.025 | 0,035 | 0,017 | 0,057 | 0.037 | bdl |
| | Ca | 0,076 | 0,022 | 0,018 | 0,030 | 0,027 | 0,004 | 0,044 | 0,010 | 0,022 |
| | Na | 0,018 | 0,004 | 0,003 | 0,076 | 0,104 | bdl | 0,007 | 0,014 | 0,061 |
| | К | 0,021 | bdl | bdl | 0,049 | bdl | bdl | bdl | 0,019 | 0,016 |
| | М2 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| | | <u> </u> | <u> </u> | | Ακραίο | ι Μέλη | | | | |
| | En | 67,1 | 72,0 | 69,4 | 68,7 | 59,3 | 70,8 | 67,2 | 65,9 | 71,7 |
| | Fs | 29,0 | 26,9 | 29,7 | 29,6 | 39,3 | 29,0 | 30,5 | 33,6 | 27,1 |
| | Wo | 4,0 | 1,1 | 0,9 | 1,7 | 1,5 | 0,2 | 2,2 | 0,5 | 1,2 |



Μαγνητίτης-Ιλμενίτης

Ο μαγνητίτης είναι οξείδιο του σιδήρου με γενικό χημικό τύπο Fe₃O₄. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και εμφανίζει έντονες μαγνητικές ιδιότητες. Ο ιλμενίτης έχει γενικό χημικό τύπο FeTiO₃ και κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Συχνά την θέση του σιδήρου στον ιλμενίτη καταλαμβάνουν κατιόντα μαγνησίου ή/ και μαγγανίου. Τα δύο ορυκτά συναντώνται συχνά ως επουσιώδη ορυκτά στα πυριγενή πετρώματα (*Θεοδωρίκας 2013*)

Στους κρυστάλλους μαγνητίτη που αναλύθηκαν φαίνεται εξωτερικά να υπάρχουν ζώνες πλούσιες σε Si δείχνοντας την επίδραση των υδροθερμικών διαλυμάτων στους κρυστάλλους (εικόνα 5.5 α,β) Επιπλέον, ορισμένοι κρύσταλλοι εμφανίζουν εγκλείσματα σιδηροπυρίτη (εικόνα 5.5 γ,δ).

Στον ιλμενίτη που αναλύθηκε το Mg κυμαίνεται από 2,33 έως 2,54%.



Εικόνα 5.5: α,β) Μαγνητίτης του ανδεσίτη της περιοχής μελέτης στο SEM όπου φαίνεται η επίδραση των διαλυμάτων. γ,δ) Μαγνητίτης στο SEM με εγκλείσματα σιδηροπυρίτη. Μι: μαγνητίτης, Ζr: ζιρκόνιο, Ρy: σιδηροπυρίτης

| Πίνακας 5.5: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος μαγνητίτη και ιλμε | νίτη από τον ανδεσίτη της πε | ριοχής μελέτης. |
|--|------------------------------|-----------------|
| Bdl: below detection limit | | |

| Μαγνητίτης | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------------|---------------|-------|-------|-------|--|--|--|
| | | And2- | C10 | | And2 | 2-C14 | | | |
| (%κβ) | 2a-1 | 3a-1 | 3a-2 | 3a-3 | 1a-5 | 1a-6 | | | |
| SiO ₂ | 0,50 | 0,43 | 0,11 | 2,41 | 0,48 | 1,56 | | | |
| TiO ₂ | 8,02 | 7,74 | 8,74 | 6,94 | 6,60 | 11,38 | | | |
| Al_2O_3 | 3,13 | 3,60 | 3,47 | 2,47 | 3,92 | 2,93 | | | |
| FeO | 82,43 | 80,29 | 78,74 | 82,25 | 81,54 | 76,29 | | | |
| MnO | 0,36 | 0,78 | 0,38 | 0,35 | 0,54 | 1,01 | | | |
| MgO | 0,66 | 1,85 | 2,49 | 0,86 | 1,23 | 1,81 | | | |
| CaO | 0,10 | bdl | 0,06 | 0,10 | 0,07 | 0,20 | | | |
| Cr_2O_3 | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | 0,02 | | | |
| ZnO | bdl | 0,83 | 0,85 | 0,60 | bdl | 0,40 | | | |
| V_2O_3 | 0,52 | bdl | 0,22 | 0,23 | 0,84 | 0,73 | | | |
| NiO | 0,19 | bdl | 0,23 | 0,34 | bdl | 0,07 | | | |
| Σύνολο | 95,91 | 95,52 | 95,34 | 96,21 | 95,21 | 96,41 | | | |
| | 1 | Χημικός τύπ | ος με βάση το | a 4 O | 1 | | | | |

| X | Ψηφιακή συλλογι Βιβλιοθήκι | n Y | | | | | |
|----------|-------------------------------|----------|-------------|--------------|----------|-----------|----------|
| Mar | ORD AST | 051 | | | | | |
| N. OE | Si | 0,0185 | 0,0157 | 0,0042 | 0,0885 | 0,0175 | 0,0571 |
| JANE | μήμα Γεωλογ | 0,2232 | 0,2136 | 0,2414 | 0,1918 | 0,1833 | 0,3127 |
| 0 | A. _{Al} .Θ | 0,1367 | 0,1558 | 0,1501 | 0,1070 | 0,1707 | 0,1262 |
| | Fe ³⁺ | 1,3618 | 1,3611 | 1,3306 | 1,3111 | 1,4028 | 1,1112 |
| | Fe ²⁺ | 1,1886 | 1,1037 | 1,0862 | 1,2169 | 1,1139 | 1,2204 |
| | Mn | 0,0114 | 0,0242 | 0,0119 | 0,0109 | 0,0169 | 0,0313 |
| | Mg | 0,0364 | 0,1014 | 0,1361 | 0,0470 | 0,0674 | 0,0987 |
| | Ca | 0,0038 | bdl | 0,0022 | 0,0038 | 0,0026 | 0,0079 |
| | Cr | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl6 |
| | Zn | bdl | bdl | 0,0075 | bdl | bdl | 0,0109 |
| | V | 0,0153 | 0,0243 | 0,0250 | 0,0178 | 0,0247 | 0,0215 |
| | Ni | 0,0058 | bdl | 0,0065 | 0,0069 | bdl | 0,0020 |
| | Σύνολο | 3,0014 | 3,0000 | 3,0016 | 3,0017 | 3,0000 | 3,0005 |
| | | Μαγνητίτ | าร | | | Ιλμενίτης | |
| And2-C11 | | | And | 3-C2 | And2-C10 | | And2-C14 |
| | (%κβ) | 1a-1 | 4a-1 | 4a-2 | 1a-9 | 1a-10 | 1a-4 |
| | SiO ₂ | 0,28 | bdl | bdl | 0,15 | 0,35 | 0,39 |
| | TiO ₂ | 6,36 | 6,89 | 5,57 | 39,37 | 38,32 | 39,34 |
| | Al_2O_3 | 2,96 | 2,96 | 3,99 | 0,52 | 0,40 | 0,65 |
| | FeO | 81,70 | 79,48 | 82,45 | 55,26 | 56,48 | 55,76 |
| | MnO | 0,64 | 2,68 | bdl | 0,47 | 0,63 | 0,40 |
| | MgO | 2,15 | 1,33 | 1,30 | 2,54 | 2,33 | 2,45 |
| | CaO | bdl | 1,07 | 0,26 | 0,05 | 0,03 | 0,14 |
| | Cr_2O_3 | 0,03 | bdl | 0,44 | bdl | 0,09 | 0,04 |
| | ZnO | 0,35 | 0,04 | bdl | 0,09 | 0,28 | 0,09 |
| | V_2O_3 | 0,52 | 0,77 | 1,04 | 0,66 | 0,78 | 0,15 |
| | NiO | 0,17 | bdl | bdl | bdl | 0,03 | 0,26 |
| | Σύνολο | 95,15 | 95,22 | 95,04 | 99,12 | 99,71 | 99,67 |
| | | | Χημικός τύπ | ος με βάση τ | α 4 O | | |
| | Si | 0,0102 | bdl | bdl | 0,0036 | 0,0085 | 0,0095 |
| | Ti | 0,1762 | 0,1914 | 0,1548 | 0,7274 | 0,7045 | 0,7230 |
| | Al | 0,1287 | 0,1290 | 0,1735 | 0,0152 | 0,0115 | 0,0187 |
| | Fe ³⁺ | 1,4798 | 1,4652 | 1,4735 | 0,5096 | 0,5451 | 0,5092 |
| | Fe ²⁺ | 1,0377 | 0,9910 | 1,0731 | 0,6253 | 0,6092 | 0,6299 |
| | Mn | 0,0199 | 0,0839 | bdl | 0,0097 | 0,0130 | 0,0083 |
| | Mg | 0,1179 | 0,0731 | 0,0714 | 0,0931 | 0,0850 | 0,0891 |
| | Ca | bdl | 0,0425 | 0,0103 | 0,0013 | bdl8 | 0,0037 |
| | Cr | bdl8 | bdl | 0,0127 | bdl | 0,0017 | bdl8 |

| X | Ψηφιακή συλλογ Βιβλιοθήκι | | | | | | |
|------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A SE | Zn | 0,0096 | 0,0010 | bdl | 0,0016 | 0,0050 | 0,0016 |
| JAME | μήμα Γεωλογ | 0,0154 | 0,0229 | 0,0307 | 0,0131 | 0,0152 | 0,0029 |
| 2 | A.N.O | 0,0051 | bdl | bdl | bdl | bdl6 | 0,0051 |
| | Σύνολο | 3,0013 | 3,0000 | 3,0000 | 2,0000 | 2,0002 | 2,0017 |

Απατίτης

Ο απατίτης είναι φωσφορικό ορυκτό με γενικό χημικό τύπο Ca₅(F,Cl,OH)(PO₄)₃ που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Αποτελεί σύνηθες επουσιώδες ορυκτό των πυριγενών πετρωμάτων (Θεοδωρίκας 2013). Στα δείγματα της περιοχές μελέτης βρέθηκαν μικρές ποσότητες απατίτη με Cl έως 0,94% και F έως 2,18% (εικόνα 5.6, πίνακας 5.6).



Εικόνα 5.6: α,β) Απατίτης του ανδεσίτη της περιοχής στο SEM

Πίνακας 5.6: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος απατίτη από τον ανδεσίτη της περιοχής μελέτης.

| Απατίτης | | | | | | | |
|------------------|------------------------|----------|--|--|--|--|--|
| | And2–C9 | And2-C14 | | | | | |
| (%κβ) | 1a-8 | 1a-9 | | | | | |
| FeO | 0,30 | 0,39 | | | | | |
| MnO | 0,02 | 0,21 | | | | | |
| MgO | 0,29 | 0,22 | | | | | |
| CaO | 57,17 | 57,24 | | | | | |
| P_2O_5 | 40,46 | 40,06 | | | | | |
| Σύνολο | 98,24 | 98,11 | | | | | |
| | Χημικός τύπος στα 26 Ο | | | | | | |
| Р | 6,034 | 6,001 | | | | | |
| Fe ²⁺ | 0,045 | 0,057 | | | | | |
| Mn | 0,003 | 0,031 | | | | | |
| Mg | 0,077 | 0,057 | | | | | |

| Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη | | |
|-------------------------------|--------|--------|
| "ΘΕΟΦΡΑΣ ΤΟΣ" | 10,790 | 10,852 |
| Σύνολο | 10,915 | 10,997 |
| Allio | | |

Ζιρκόνιο

Το ζιρκόνιο έχει γενικό χημικό τύπο ZrSiO₄ κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα και ανήκει στα νησοπυριτικά ορυκτά. Συχνά το Zr αντικαθίσταται από Hf. Στα δείγματα της περιοχής μελέτης βρέθηκαν λίγοι κρύσταλλοι ζιρκονίου με το Hf να βρίσκεται περίπου στο 1.4% (Θεοδωρίκας 2013) (εικόνα 5.5α, πίνακας 5.7)

| Ζιρκόνιο | | | | | | | | | |
|------------------------|------------------|---------|------------------|--------|--|--|--|--|--|
| And2-C10 | SiO ₂ | ZrO_2 | HfO ₂ | Σύνολο | | | | | |
| 2a-4 | 32,18 | 65,39 | 1,40 | 98,97 | | | | | |
| Χημικός τύπος στα 16 Ο | | | | | | | | | |
| | Si | Zr | Hf | Σύνολο | | | | | |
| | 3,993 | 3,957 | 0,049 | 4,007 | | | | | |

Πίνακας 5.7: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος ζιρκόνιου από τον ανδεσίτη της περιοχής μελέτης.

5.1.2 Ορυκτολογική σύσταση φλεβικών διεισδύσεων

Πολύμορφα SiO2

Το SiO₂ σε κρυσταλλική και μη-κρυσταλλική μορφή (άμορφα) αποτελεί το 12,6% κατά βάρος του γήινου φλοιού. Τουλάχιστον 15 παραλλαγές κρυσταλλικών φάσεων είναι γνωστές με τον ίδιο χημικό τύπο SiO₂ αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή. Τα πιο γνωστά πολύμορφα είναι ο χαλαζίας, ο τριδυμίτης, ο χριστοβαλίτης, ο οπάλιος, ο λεσατελιερίτης, ο κοεσίτης και ο στισοβίτης. Ο χαλαζίας είναι το πιο διαδεδομένο από τα πολύμορφα του πυριτίου στην φύση. Κάθε ένα από τα παραπάνω πολύμορφα σχηματίζεται σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (εικόνα 5.8) (Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας 2013).



Εικόνα 5.8: Περιοχές σταθερότητας των μορφών του SiO2 (τροποποιημένο από Deer et al. 1996)

Στις φλεβικές διεισδύσεις της περιοχής Κορνοφωλιά εντοπίστηκαν τρεις τύποι SiO₂: χαλαζίας, οπάλιος και χαλκηδόνιος. Ο οπάλιος δημιουργείται σε ιζηματογενή ή ηφαιστειακά πετρώματα από την απόθεση διαλυμάτων πλούσιων σε Si μέσα σε κενές κοιλότητες και φλέβες. Ο χαλαζίας παρουσιάζεται με την μορφή διαφανών άχρωμων κρυστάλλων (ορεία κρύσταλλος) μέσα στις φλέβες (εικόνα 5.9 α,β,γ). Από τις μικροαναλύσεις των δειγμάτων φαίνεται ότι υπάρχουν μικρές ποσότητες Al μέχρι 0,99%, που συχνά αντικαθιστά το Si (*Deer et al. 1996*). Όσον αφορά τον οπάλιο, εντοπίστηκαν τρεις διαφορετικές ποικιλίες: διάφανος οπάλιος (Op_p), λευκός οπάλιος (Op_w) και πράσινος οπάλιος (Op_g) (εικόνα 5.9 δ, ε, στ). Όταν ο οπάλιος εμφανίζει ιριδισμό (play of colour) χαρακτηρίζεται ως πολύτιμος. Το δείγμα Op_p που είναι ο διάφανος οπάλιος, εμφανίζει ιριδισμό και έτσι χαρακτηρίζεται ως πολύτιμο. Ο πράσινος οπάλιος φαίνεται να κυριαρχεί στο δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης, ενώ στο ανατολικό κυριαρχούν ο λευκός και ο πολύτιμος διαφανής. Ο χαλκηδόνιος παρουσιάζει τεφρόλευκο χρώμα (εικόνα 5.9 ζ).



Εικόνα 5.9: α,β) Τομή γεώδους χαλαζία στον ανδεσίτη στο πολωτικό μικροσκόπιο με //Ν (α) και +Ν (β). γ) τομή χαλαζία δ) πολύτιμος οπάλιος στο στερεοσκόπιο, ε) λευκός οπάλιος στ) πράσινος οπάλιος.

Ζεόλιθοι

Η ομάδα των ζεολίθων αποτελείται από ορυκτά που δημιουργούνται κατά την εξαλλοίωση ηφαιστειακής υάλου από υδατικά διαλύματα. Η κρυσταλλική τους δομή είναι ίδια με αυτή των αστρίων. Στο κρυσταλλικό τους πλέγμα μπορούν να εισέλθουν κυρίως κατιόντα Na⁺, Ca²⁺, K⁺ και σε μικρότερα ποσοστά Ba⁺ και Sr²⁺. Εξαιτίας κενών

στο κρυσταλλικό τους πλέγμα εύκολα εισέρχονται μόρια νερού και ελεύθερα κατιόντα τα οποία παραμένουν χαλαρά συνδεδεμένα (Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας 2013).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στις φλεβικές διεισδύσεις της περιοχής μελέτης εντοπίστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι ζεόλιθου οι οποίοι αναγνωρίστηκαν ως κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης ενώ, αξίζει να σημειωθεί, ότι και η υαλώδης μάζα του ανδεσίτη, στο ανατολικό τμήμα της εμφάνισης του πετρώματος μετατρέπεται σε ζεόλιθο. Ο κλινοπτιλόλιθος κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές και σχηματίζει πλακώδεις κρυστάλλους (εικόνα 5.10 α,γ,δ,ζ). Ο χημικός του τύπος είναι: (Na, K, Ca)₂₋₃Al₃(Al, Si)₂Si₁₃O₃₆•12H₂O. Ο μορντενίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα και σχηματίζει ινώδεις κρυστάλλους (εικόνα 5.10 β, ε, στ, η). Ο χημικός του τύπος είναι: (Ca,Na₂,K₂)Al₂Si₁₀O₂₄•7H₂O. Στον πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι μικροαναλύσεις από τους ζεόλιθους των φλεβικών διεισδύσεων.



Εικόνα 5.10: α)Κλινοπτιλόλιθος (βέλη) (Χ6,5).β) μορντενίτης; γ,δ) τομή ανδεσίτη με κλινοπτιλόλιθο (με //Ν (γ) και +N (δ)). ζ) Τομή κλινοπτιλόλιθων στο SEM. β) Βελόνες μορντενίτη στο στερεοσκόπιο. ε,στ)) τομή ανδεσίτη με μορντενίτη (με //Ν (ε) και +Ν (στ)). η) Βελόνες μορντενίτη στο SEM.

Πίνακας 5.8: Μικροαναλύσεις και χημικός τύπος ζεολίθων από τις φλεβικές διεισδύσεις του ανδεσίτη της περιοχής μελέτης. Bdl: below detection limit

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

А.П.О

C11

| Ζεόλιθοι | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|---------|--------|---------|----------|---------|--------|--------|--------|--|--|
| Μορντενίτης Κλινοπτιλόλιθος | | | | | | | | | | | |
| | | | And | | And1-C4 | | | | | | |
| (%κβ) | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 1a-5 | 1a-6 | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | | |
| SiO2 | 68,29 | 68,41 | 69,53 | 69,43 | 69,74 | 69,88 | 69,27 | 71,48 | 71,12 | | |
| TiO2 | 0,10 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,12 | 0,07 | 0,17 | 0,05 | 0,00 | | |
| Al2O3 | 11,29 | 11,60 | 11,22 | 11,14 | 11,57 | 11,67 | 11,18 | 11,82 | 11,32 | | |
| FeO | bdl | bdl | 0,05 | 0,02 | bdl | 0,22 | 0,01 | 0,04 | 0,15 | | |
| MgO | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| BaO | 0,22 | 0,09 | 0,02 | 0,31 | bdl | 0,12 | 0,19 | 0,04 | 0,37 | | |
| SrO | bdl | bdl | 0,05 | 0,02 | bdl | bdl | 0,03 | bdl | 0,04 | | |
| CaO | 3,43 | 3,09 | 3,23 | 3,09 | 3,37 | 3,16 | 3,21 | 3,53 | 3,86 | | |
| Na2O | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| K2O | 2,70 | 2,91 | 2,87 | 3,03 | 2,44 | 2,15 | 2,01 | 2,37 | 2,46 | | |
| Σύνολο | 86,03 | 86,13 | 87,01 | 87,04 | 87,23 | 87,27 | 86,07 | 89,34 | 89,31 | | |
| Χημικός τύπος στα 72 Ο | | | | | | | | | | | |
| Si | 40,427 | 40,396 | 40,620 | 40,651 | 40,509 | 40,538 | 30,525 | 30,402 | 30,435 | | |
| Ti | 0,044 | 0,013 | 0,018 | 0,004 | 0,054 | 0,031 | 0,058 | 0,017 | bdl | | |
| Al | 7,875 | 8,075 | 7,723 | 7,691 | 7,917 | 7,979 | 5,807 | 5,924 | 5,711 | | |
| Fe2 | bdl | bdl | 0,025 | 0,010 | bdl | 0,107 | 0,003 | 0,016 | 0,055 | | |
| Mg | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| Ba | 0,052 | 0,020 | 0,005 | 0,070 | bdl | 0,027 | 0,033 | 0,007 | 0,062 | | |
| Sr | bdl | bdl | 0,017 | 0,007 | bdl | bdl | 0,009 | bdl | 0,009 | | |
| Ca | 2,176 | 1,956 | 2,021 | 1,936 | 2,096 | 1,964 | 1,514 | 1,611 | 1,769 | | |
| Na | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | bdl | | |
| K | 2,037 | 2,189 | 2,141 | 2,260 | 1,805 | 1,591 | 1,128 | 1,283 | 1,340 | | |
| Z | 48,30 | 48,47 | 48,34 | 48,34 | 48,43 | 48,52 | 36,33 | 36,33 | 36,15 | | |
| Si/Al | 5,13 | 5,00 | 5,26 | 5,29 | 5,12 | 5,08 | 5,26 | 5,13 | 5,33 | | |
| | | | | Κλινοπτ | πλόλιθος | | | | | | |
| | | And1-C4 | ļ | | | And4-C1 | | | | | |
| (%κβ) | 1a-4 | 1a-5 | 1a-6 | 1a-1 | 1a-2 | 1a-3 | 1a-4 | 1a-5 | 1a-8 | | |
| SiO2 | 70,14 | 70,32 | 69,67 | 66,09 | 65,27 | 65,61 | 70,53 | 69,56 | 65,77 | | |
| TiO2 | bdl | 0,03 | 0,04 | 0,11 | bdl | 0,11 | 0,03 | bdl | bdl | | |
| Al2O3 | 11,20 | 11,98 | 11,71 | 12,68 | 12,94 | 12,76 | 10,47 | 10,74 | 13,28 | | |
| FeO | 0,15 | 0,11 | 0,02 | 0,01 | 0,10 | 0,12 | bdl | 0,08 | 0,17 | | |
| MgO | bdl | bdl | bdl | 0,48 | 0,31 | 0,50 | 0,12 | 0,08 | 0,12 | | |
| BaO | 0,75 | 0,44 | 0,27 | 0,70 | 0,81 | 0,29 | bdl | 0,30 | 0,78 | | |

| M | Ψηφιακή Βιβλι | οθήκη | | | | | | | | |
|---|------------------|----------|--------|--------|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | SrO | 0,38 | 0,29 | bdl | 0,74 | 0,94 | 1,43 | bdl | bdl | 0,66 |
| T | CaO | EC3,12 V | 3,69 | 3,75 | 4,87 | 5,15 | 5,13 | 2,89 | 2,76 | 4,86 |
| | Na2O | bdl | bdl 🦯 | bdl | 0,26 | 0,25 | 0,16 | 1,50 | 1,59 | 0,39 |
| | K2O | 2,79 | 2,27 | 2,08 | 1,04 | 1,16 | 1,03 | 1,54 | 1,74 | 1,20 |
| | Σύνολο | 88,53 | 89,12 | 87,53 | 86,98 | 86,93 | 87,14 | 87,09 | 86,85 | 87,23 |
| | | | | Χη | μικός τύπ | ος στα 72 | 0 | | | |
| | Si | 88,53 | 89,12 | 87,53 | 86,98 | 86,93 | 87,14 | 87,09 | 86,85 | 87,23 |
| | Ti | 30,450 | 30,194 | 30,300 | 29,316 | 29,130 | 29,152 | 30,713 | 30,536 | 29,164 |
| | Al | bdl | 0,009 | 0,012 | 0,038 | bdl | 0,038 | 0,011 | bdl | bdl |
| | Fe2 | 5,730 | 6,061 | 6,000 | 6,626 | 6,806 | 6,680 | 5,375 | 5,555 | 6,940 |
| | Mg | bdl | bdl | bdl | 0,316 | 0,208 | 0,334 | 0,079 | 0,051 | 0,081 |
| | Ba | 0,127 | 0,074 | 0,046 | 0,121 | 0,141 | 0,050 | bdl | 0,052 | 0,136 |
| | Sr | 0,096 | 0,072 | bdl | 0,190 | 0,243 | 0,368 | bdl | bdl | 0,170 |
| | Ca | 1,452 | 1,696 | 1,746 | 2,315 | 2,462 | 2,444 | 1,347 | 1,299 | 2,307 |
| | Na | bdl | bdl | bdl | 0,224 | 0,218 | 0,135 | 1,266 | 1,353 | 0,337 |
| | K | 1,547 | 1,246 | 1,156 | 0,591 | 0,658 | 0,582 | 0,857 | 0,973 | 0,679 |
| | Z | 36,18 | 36,25 | 36,30 | 35,94 | 35,94 | 35,83 | 36,09 | 36,09 | 36,10 |
| | Si/Al | 5,31 | 4,98 | 5,05 | 4,42 | 4,28 | 4,36 | 5,71 | 5,50 | 4,20 |
| | | | | | 1 | | | | | |

Ασβεστίτης

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα και συνήθως εμφανίζεται άχρωμος έως υποκίτρινος. Σχηματίζει ρομβοεδρικούς κρυστάλλους και αλλοτριόμορφους κόκκους. Ο χημικός του τύπος είναι CaCO₃ με συχνή αντικατάσταση του Ca από τα κατιόντα Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} και Ba^{2+} (*Deer et al. 1996, Θεοδωρίκας* 2013). Στις φλεβικές διεισδύσεις την περιοχής μελέτης ο ασβεστίτης βρέθηκε να περιέχει Ca: 38.83-39.67%, Mg: έως 41%, Mn: 0.22-0.77%, Fe: 0.02-0.19%, Sr: έως 0.04%, Ba: έως 0,22% (εικόνα 5.11).



Εικόνα 5.11: Ασβεστίτης από τις φλεβικές διεισδύσεις της περιοχής μελέτης (δεξιά Χ6,5)

5.2 Γεωχημική σύσταση οπάλιων και χαλκηδόνιου

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Χημικές αναλύσεις ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκαν στους τρεις διαφορετικούς τύπους οπάλιου και στον χαλκηδόνιο (πίνακας 5.9). Ιχνοστοιχεία ονομάζονται γενικά τα στοιχεία που υπάρχουν στα πετρώματα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα ιχνοστοιχεία αντικαθιστούν κάποια κύρια στοιχεία στην δομή των ορυκτών ενώ σπάνια μπορούν να δημιουργήσουν δικά τους ορυκτά. Η συγκέντρωσή τους συνήθως εκφράζεται σε ppm (parts per million) και στις περισσότερες περιπτώσεις το χρώμα των πολύμορφων του πυριτίου οφείλεται σε αυτά. Έτσι, οι αναλύσεις ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να εντοπιστούν τα στοιχεία που είναι υπεύθυνα για τις διαφοροποιήσεις των τύπων του οπάλιου αλλά και του χαλκηδόνιου.

Πίνακας 5.9 Αναλύσεις ιχνοστοιχείων για τα δείγματα του πολύτιμου διαφανούς (Op_p), πράσινου (Op_g), και λευκού (Op_w) οπάλιου καθώς και του χαλκηδόνιου (Chalc). Οι περιεκτικότητες είναι σε ppm. Bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης.

| Στοιχεία | Op_p | Op_g | Op_w | Chalc | Στοιχεία | Op_p | Op_g | Op_w | Chalc |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|------|-------|-------|
| Ag | 0,02 | 0,02 | 0,07 | 0,02 | Na | 1100 | 1200 | 3000 | 2000 |
| AI | 4100 | 6200 | 16600 | 6100 | Nb | 0,1 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| As | 1,3 | 3,1 | 2,0 | 2,9 | Ni | 169,9 | 70,5 | 130 | 28,4 |
| Ва | 70 | 63 | 463 | 165 | Р | 1784 | 267 | 486 | 5601 |
| Ве | 0,5 | 0,91 | 1,5 | 0,39 | Pb | 2,1 | 2,5 | 5,4 | 8,7 |
| Bi | 0,02 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | Rb | 9,5 | 46,3 | 24,2 | 5,7 |
| Ca | 11000 | 2600 | 8800 | 33700 | Re | 0,002 | bdl | bdl | 0,003 |
| Cd | 0,06 | bdl | 0,03 | 0,14 | S | 200 | bdl | 100 | 900 |
| Ce | 1,71 | 1,89 | 11,93 | 6,89 | Sb | 0,7 | bdl | bdl | 3,5 |
| Со | 1,9 | 2,4 | 2,7 | 1 | Sc | 0,4 | 2,1 | 1,1 | 0,7 |
| Cr | 257 | 120 | 209 | 55 | Se | bdl | bdl | bdl | bdl |
| Cs | 1,89 | 1,3 | 2,63 | 0,65 | Sn | 0,4 | 0,3 | 0,6 | 0,4 |
| Cu | 9,3 | 6,1 | 7,1 | 5,6 | Sr | 91,9 | 31,7 | 548,1 | 176,1 |
| Fe | 4400 | 12600 | 4100 | 7100 | Та | bdl | bdl | 0,13 | bdl |
| Ga | 0,82 | 5,02 | 2,42 | 2,23 | Те | bdl | 0,06 | bdl | bdl |
| Ge | bdl | bdl | 0,08 | <0,05 | Th | 0,4 | 1 | 1,6 | 0,9 |
| Hf | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | Ті | bdl | 100 | 200 | 200 |
| In | bdl | bdl | 0,006 | 0,005 | TI | 0,05 | 0,16 | 0,10 | 0,04 |
| к | 1000 | 6500 | 4200 | 1300 | U | 7,7 | 1,9 | 2,3 | 23,8 |
| La | 1,3 | 1,1 | 7,1 | 5,2 | v | 6 | 20 | 10 | 15 |
| Li | 0,8 | 6,0 | 2,0 | 4,2 | w | 11 | 1,3 | 1,2 | 52,4 |

| % "OF | Ψηφιακή (Βιβλιο | ουλλογή Θήκη | % "۲۵ | | | | | | | |
|----------|---------------------|-----------------|----------|------|------|----|-----|-----|------|-----|
| Vin the | Mg | 400 | 2500 | 1200 | 600 | Y | 2,3 | 0,7 | 2,6 | 5,3 |
| A stand | Mn | 112 | 72 | 134 | 69 | Zn | 12 | 15 | 7 | 31 |
| ON FILL | Мо | 4,82 | 2,91 | 5,61 | 0,98 | Zr | 4,2 | 8,9 | 15,2 | 4,7 |

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.9 ο πολύτιμος οπάλιος (Op_p) χαρακτηρίζεται από σημαντικά αυξημένα ποσοστά σε Cr και Ni με 257 ppm και 169,9 ppm αντίστοιχα, ενώ το Al, Ce και Ga εμφανίζουν σημαντικά πιο μειωμένες τιμές σε αυτό το δείγμα έναντι των υπολοίπων. Στον πράσινο οπάλιο (Op_g) σημαντικά αυξημένες είναι οι περιεκτικότητες σε Fe (1,26 %), Ga (5,02 ppm) και Li (6,0 ppm), ενώ σημαντικά μειωμένα εμφανίζονται το Ca, P, Sr. Στον λευκό οπάλιο (Op_w) το Al (1,66 %), το Ba (463 ppm), το Ce (11,93 ppm) και το Sr (548,1 ppm) εμφανίζονται σημαντικά αυξημένα ενώ δεν παρατηρείται κάποιο στοιχείο να έχει σημαντικά χαμηλότερες τιμές σε αυτόν. Τέλος, στον χαλκηδόνιο σημαντικά αυξημένα είναι το Ca (3,37 %), ο P (5601 ppm), ο Pb (8,7 ppm),το S (900 ppm), το U (23,8 ppm) και το W (52,4 ppm), και μειωμένα το Ni και Rb.

5.3 Σταθερά Ισότοπα C σε ασβεστίτη και O στις μορφές SiO2

Τα σταθερά ισότοπα των ελαφρών στοιχείων Η, C, N, O και S αποτελούν σημαντικά εργαλεία για τον προσδιορισμό της πηγής και των θερμοκρασιών που επικρατούσαν σε ένα ρευστό κατά την κυκλοφορία του, καθώς και για τη μελέτη των γεωλογικών διεργασιών που έλαβαν χώρα για τον σχηματισμό των ορυκτών στα οποία γίνονται οι ισοτοπικές αναλύσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ελαφρά στοιχεία που προαναφέρθηκαν περιέχονται συνήθως στα ρευστά και αποτυπώνουν καλά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρευστών και πετρωμάτων. Στα υδροθερμικά ρευστά η προέλευση του νερού μπορεί να είναι θαλάσσια, μετεωρική ή από το εσωτερικό της Γης (juvenile water) Σε κάθε περίπτωση το νερό παρουσιάζει μία αυστηρά καθορισμένη ισοτοπική σύσταση. Όλοι οι άλλοι πιθανοί τύποι ρευστών όπως πχ, μεταμορφικό ή μαγματικό αποτελούν ανακυκλωμένα παράγωγα ή μείγματα από έναν ή περισσότερους από τους παραπάνω τύπους. Σε αυτό το σημείο να διευκρινιστεί ότι ο όρος juvenile water είναι διαφορετικός από το μαγματικό νερό και έχει προστεθεί τα τελευταία χρόνια για να τα διαχωρίσει. Με αυτόν τον όρο αναφέρεται το νερό που προέρχεται από την διαφυγή αερίων από τον μανδύα και δεν έχει φθάσει ποτέ στην επιφάνεια της Γης, ενώ ο όρος μαγματικό νερό είναι μη γενετικός και στην ουσία αναφέρεται στο νερό που βρίσκεται σε ισορροπία με το μάγμα.

Το οξυγόνο είναι το πιο διαδεδομένο χημικό στοιχείο της Γης. Βρίσκεται στα περισσότερα ορυκτά με κυριότερα τα πυριτικά και ανθρακικά. Ο άνθρακας συναντάται σε ένα μεγάλο εύρος ενώσεων στην Γη, από οργανικές ενώσεις στην βιόσφαιρα έως οξειδωμένες ανόργανες ενώσεις όπως το CO₂ και τα ανθρακικά άλατα. Η αναλογία των ισοτόπων του οξυγόνου και του άνθρακα σε ένα ορυκτό δίνει πληροφορίες τόσο για την προέλευση τους όσο και για τις συνθήκες σχηματισμού τους.

Το οξυγόνο απαντάται στη φύση σε τρία σταθερά ισότοπα ${}^{18}_8$ 0=0.200%, ${}^{17}_8$ 0=0.038% και ${}^{16}_8$ 0=99.762%. Εξαιτίας της αφθονίας και της μεγαλύτερης διαφοράς στην μάζα συνήθως προσδιορίζεται η αναλογία 18 O/ 16 O. Ο άνθρακας απαντάται στη φύση με δύο σταθερά ισότοπα ${}^{13}_6$ C=1.07% και ${}^{12}_6$ C=98.93%. Η αναλογία αυτών των ισοτόπων σε ένα ορυκτό ή πέτρωμα εξαρτάται από αντιδράσεις ανταλλαγής, φυσικοχημικές διεργασίες και κινηματικές διαδικασίες. Για την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου χρησιμοποιείται η παράμετρος δ 18 O η οποία ορίζεται:

$$\delta^{18} 0 = \frac{({}^{18} 0/{}^{16} 0)_{\delta\epsilon i\gamma\mu\alpha\tau\sigma\varsigma} - ({}^{18} 0/{}^{16} 0)_{VSMOW}}{({}^{18} 0/{}^{16} 0)_{VSMOW}} * 10^3$$

Όπου SMOW = Standard Mean Ocean Water

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Για την ισοτοπική σύσταση του άνθρακα χρησιμοποιείται η παράμετρος δ¹³C η οποία ορίζεται:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{({}^{13}C/{}^{12}C)_{\delta\epsilon(\gamma\mu\alpha\tau\sigma\varsigma}}{({}^{13}C/{}^{12}C)_{VPDB}} - 1\right) * 10^3$$

Όταν η παράμετρος δ¹⁸Ο έχει αρνητικές τιμές τότε όπως φαίνεται από την παραπάνω εξίσωση στο ρευστό υπερισχύει το μετεωρικό νερό ενώ όταν η παράμετρος δ¹⁸Ο έχει θετικές τιμές τότε το ρευστό σχετίζεται περισσότερο με μαγματική προέλευση. Η χρήση του VPDB ως δείγμα αναφοράς για τις μετρήσεις ισοτόπων του άνθρακα δίνει

στα περισσότερα φυσικά υλικά αρνητικές τιμές αφού θεωρείται ως η ανώτερη τιμή που έχει εντοπιστεί σε γεωλογικούς σχηματισμούς (Hoefs 2018).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι διακυμάνσεις των ισοτόπων του οξυγόνου στα διαφορετικά πετρώματα σχετίζονται τόσο με την προέλευση τους όσο και με την θερμοκρασία ενώ του άνθρακα σχετίζεται μόνο με την θερμοκρασία και το pH. Έτσι γνωρίζοντας τις αναλογίες των ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα μπορεί να βρεθεί η πηγή των ρευστών καθώς και οι θερμοκρασίες ισορροπίας των ισοτόπων με την πηγή των ρευστών (Rollinson 1993, Burrows et al. 1986, Hoefs 2018)

Η τιμή δ^{18} Ο 5.7±0,3‰ αντιστοιχεί στον μανδύα και θεωρείται ότι δεν μεταβάλλεται με το χρόνο (*Taylor 1980*). Οι τιμές της δ^{18} Ο για τα περισσότερα πυριτικά πετρώματα βρίσκονται μεταξύ 5-15‰. Οι τιμές της δ^{18} Ο παρουσιάζουν θετική συσχέτιση με το ποσοστό SiO₂ στα πετρώματα. Έτσι, όσο πιο όξινο είναι ένα πέτρωμα τόσο μεγαλύτερη θα είναι η τιμή της δ^{18} Ο, με τους γρανίτες και τους πηγματίτες να εμφανίζουν τιμές μεταξύ 7-13‰ (*Taylor 1980*). Η τιμή δ^{13} C για τον μανδύα είναι περίπου -8 έως -4‰ και εκτιμήσεις για τον παγκόσμιο μέσο όρο της ισοτοπικής σύστασης του άνθρακα του φλοιού βρίσκεται επίσης σε αυτό το εύρος.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται τα σταθερά ισότοπα C σε ασβεστίτη και O σε χαλαζία, χαλκηδόνιο και σε δύο από τους τύπους οπάλιου, τον πολύτιμο (Op_p) και τον πράσινο (Op_g) (πίνακας 5.10).

Ο πολύτιμος οπάλιος εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή δ¹⁸Ο= 26,8‰. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται η τιμή της παραμέτρου δ¹³C για τον άνθρακα.

Πίνακας 5.10: Σταθερά ισότοπα Ο στα δείγματα χαλαζία (Qtz),πολύτιμου (Op_p) και πράσινου (Op_g) οπάλιου και χαλκηδόνιου (Chalc) και C σε δείγμα ασβεστίτη (Cc)

| Δείγμα | Qtz | Op_p | Op_g | Chalc | Cc |
|---------------------|------|------|------|-------|-----|
| δ ¹³ C ‰ | | | | | -12 |
| δ ¹⁸ Ο ‰ | 17.4 | 26.8 | 24.4 | 21.4 | |

5.4 Ρευστά Εγκλείσματα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα μικροθερμομετρικά δεδομένα πάρθηκαν μόνο από τον ασβεστίτη. Ο χαλαζίας βρέθηκε ότι δεν περιείχε ρευστά εγκλείσματα πιθανώς εξαιτίας διαδικασιών που έλαβαν χώρα μετά τον εγκλωβισμό των διαλυμάτων.

Στον ασβεστίτη βρέθηκαν ρευστά εγκλείσματα ενός τύπου που περιέχουν δύο υδάτινες φάσεις, την υγρή και την αέρια, σε θερμοκρασία δωματίου (εικόνα 5.12). Όσον αφορά την προέλευσή τους, θεωρείται ότι είναι πρωτογενής, με βάση τα κριτήρια που περιγράφηκαν από τους Roedder (1984) και Goldstein and Reynolds (1994). Αυτά τα κριτήρια περιλαμβάνουν ομοιότητες στο σχήμα, το μέγεθος και τις αναλογίας υγρής-αέριας φάσης. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων κυμαίνεται μεταξύ 8 με 60 μm με μία σταθερή αναλογία υγρού-αερίου ~5-10 % κάτ. όγκο αερίου.

Στα ρευστά εγκλείσματα των κρυστάλλων του ασβεστίτη παρατηρούνται τροποποιήσεις που συνέβησαν μετά τον εγκλωβισμό τους. Αυτές οι τροποποιήσεις είχαν ως αποτέλεσμα την παραγωγή σημαντικής ποσότητας αερίου, ενώ το υγρό διέρρευσε μέσω μικροδιακλάσεων του ασβεστίτη λόγω ενδοκρυσταλλικών μηχανικών τάσεων (Audétat and Günther 1999, Tarantola et al. 2010).

Η ψύξη των ρευστών εγκλεισμάτων έδωσε ευτηκτική θερμοκρασία (T_e) μεταξύ -22.9 και -22.4 °C. Με βάση αυτή τη θερμοκρασία συμπεραίνεται ότι το μόνο διαλυμένο άλας είναι το NaCl (*Shepherd et al. 1985*). Οι θερμοκρασίες τελικής τήξης του πάγου κυμαίνονται μεταξύ -2.7 και 0.5 °C υποδεικνύοντας αλατότητες μεταξύ 0.9 και 4.5 wt % NaCl equiv. (*Bodnar 2003*). Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) έχουν εύρος 121-175 °C, με τις περισσότερες τιμές να βρίσκονται στους 140 °C (σχήμα 5.5).



Εικόνα 5.12: Μικροφωτογραφίες ρευστών εγκλεισμάτων από τους ασβεστίτες που μελετήθηκαν σε πολωτικό μικροσκόπιο. α)Πρωτογενές έγκλεισμα δύο φάσεων(L=liquid, υγρή, V=vapour, αέρια) με πλουσιότερη την υγρή φάση και τροποποιημένο έγκλεισμα (modified) που περιέχει μόνο αέρια φάση λόγω διαρροής. β) πρωτογενές έγκλεισμα δύο φάσεων με πλουσιότερη την υγρή φάση.



Σχήμα 5.5: Κατανομή των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στον ασβεστίτη της παρούσας μελέτης από την περιοχή της Κορνοφωλιάς σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης του αμέθυστου από την ίδια περιοχή από Voudouris et al. (2018.)
5.5 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία (χαλαζίας, χαλκηδόνιος, λευκός, πράσινος και πολύτιμος διάφανής οπάλιος) χαρακτηρίζονται από πολυσύνθετες ευρείες ζώνες απορρόφησης περίπου στα 3700-2900 cm⁻¹ με κέντρο στα 3430-3450 cm⁻¹ (σχήμα 5.6). Αυτά, αποδίδονται στις θεμελιώδεις δονήσεις έκτασης του δεσμού υδρογόνου του -OH του μοριακού νερού και της ομάδας των Si-OH (σιλανόλες). Περίπου στα 1630-1640 cm⁻¹ βρίσκεται μια κορυφή που υποδεικνύει την δόνηση κάμψης του μοριακού νερού η οποία υπάρχει πιο έντονα στα τρία δείγματα του οπάλιου.

Στα 2360 cm⁻¹ περίπου υπάρχει κορυφή η οποία οφείλεται στο CO_2 του ατμοσφαιρικού αέρα, γι' αυτό δεν λαμβάνεται υπόψη.

Οι κορυφές που διαφοροποιούν τα δείγματα μεταξύ τους βρίσκονται μεταξύ 1500-400 cm⁻¹. Όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από τρεις έντονες ζώνες απορρόφησης μία στα 950-1300 cm⁻¹ με κέντρο περίπου στα 1100 cm⁻¹, μία στα 760-830 cm⁻¹ με κέντρο στα 790 cm⁻¹ και μία στα 430-530 cm⁻¹ με κέντρο στα 470 cm⁻¹ (σχήμα 5.6). Αυτές οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές για τα τεκτοπυριτικά ορυκτά και σχετίζονται με τις θεμελιώδεις δονήσεις των δεσμών Si-O. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή των 1100 cm⁻¹ αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-O-Si. Η κορυφή των 470 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών O-Si-O. (*Farmer 1974, Adamo 2010*)

Το δείγμα του χαλαζία συγκρίθηκε με πρότυπο δείγμα χαλαζία (Qtz sample) του Εργαστηρίου Φυσικής Στερεάς Κατάστασης (σχήμα 5.7). Από την σύγκριση προκύπτει ότι δεν υπάρχει κάποια σημαντική διαφορά στα δύο δείγματα και επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για τυπικό χαλαζία. Το πιο χαρακτηριστικό διαγνωστικό στοιχείο για τα δείγματα του χαλαζία που τα διακρίνει από τα υπόλοιπα πολύμορφα του SiO₂ είναι η διπλή κορυφή στα 780-790 cm⁻¹.

Το δείγμα του χαλκηδόνιου από την Κορνοφωλιά φέρει επιμόλυνση από ασβεστίτη, η οποία πιθανότατα οφείλεται στη δειγματοληψία. Για να διαπιστωθεί αυτό έγινε σύγκριση του χαλκηδόνιου με πρότυπο δείγμα ασβεστίτη (Calcite) και χαλαζία (Qtz sample) (σχήμα 5.8). Η ανάλυση θεωρείται αξιόπιστη επειδή καμία από τις κορυφές του φάσματος του ασβεστίτη δεν επηρεάζει κάποια από τις κορυφές του χαλκηδόνιου. Από αυτή τη σύγκριση φαίνεται ότι η κορυφή στα 1430 cm⁻¹ και στα 876 cm⁻¹ που υπάρχει στο φάσμα του χαλκηδόνιου οφείλεται στην επιμόλυνση από ασβεστίτη και γι' αυτό δεν λαμβάνονται υπόψη. Επιπλέον, ο χαλκηδόνιος εμφανίζει διπλή κορυφή στα 780-790 cm⁻¹ και γενικότερα οι υπόλοιπες κορυφές του φάσματος του χαλκηδόνιου συμπίπτουν με το φάσμα του πρότυπου χαλαζία.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα φάσματα των τριών οπάλιων εμφανίζουν τις πιο έντονες διαφοροποιήσεις, με τον πράσινο οπάλιο (Op_g) να ξεχωρίζει από τους άλλους δύο. Σε αντίθεση με τον πράσινο οπάλιο (Op_g), ο λευκός (Op_w) και ο πολύτιμος οπάλιος (Op_p) παρουσιάζουν ισχυρή κορυφή στα 622 cm⁻¹ και κάμψη 1200 cm⁻¹ (σχήμα 5.9). Ο πράσινος οπάλιος εμφανίζει μία ισχυρή κορυφή στα 694 cm⁻¹ που αποτελεί διαγνωστικό στοιχείο του χαλαζία (σχήμα 5.10).





Σχήμα 5.6: Φάσματα FT-IR όλων των δειγμάτων.



Σχήμα 5.7: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR του δείγματος χαλαζία Qtz (ιώδες) με πρότυπο δείγμα χαλαζία Qtz_sample (κυανό)





Σχήμα 5.8: Σύγκριση του φάσματος FT-IR του δείγματος χαλκηδόνιου Chalc (μαύρο) με πρότυπο δείγμα ασβεστίτη(Calcite sample, κίτρινο) και πρότυπο δείγμα χαλαζία (Qtz sample, γαλάζιο)





Σχήμα 5.9: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR των τριών δειγμάτων οπαλίων. Λευκός οπάλιος (Op_w, κόκκινο), πράσινος οπάλιος (Op_g, πράσινο), πολύτιμος οπάλιος (Op_p, μπλε)





Σχήμα 5.10: Σύγκριση του φάσματος FT-IR του πράσινου οπάλιου (Op_g, πράσινο) με του πρότυπου δείγματος χαλαζία (Qtz sample, κυανό)

5.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα δείγματα που αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτινών X (λευκός οπάλιος, διάφανος οπάλιος, πράσινος οπάλιος και χαλκηδόνιος) αναλύθηκαν και με την μέθοδο FTIR. Η μέθοδος XRD χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να εντοπιστούν διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων όσον αφορά τις προσμίξεις που μπορεί να περιέχουν οι οποίες θα εντοπίζονται με την παρουσία διαφορετικών κορυφών ή κορυφών που αποκλίνουν ελαφρώς από την κανονική τους θέση (σχήμα 5.11).

Η ανάλυση XRD σε δείγμα του χαλκηδόνιου (Chalc) επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό ότι η παρουσία των κορυφών του ασβεστίτη οφείλεται σε επιμόλυνση. Στο διάγραμμα που προκύπτει από την ανάλυση XRD, κατόπιν σύγκρισης με πρότυπο δείγμα χαλαζία, φαίνεται ότι το φάσμα του χαλκηδόνιου ταυτίζεται με αυτό του χαλαζία (σχήμα 5.12).

Τα φάσματα των τριών τύπων οπάλιου εμφανίζουν σημαντικές διαφορές όπως και στην ανάλυση FTIR. Ο πράσινος οπάλιος (Op_g) διαφοροποιείται από τους άλλους δύο. Στο δείγμα του πράσινου οπάλιου (Op_g) η κορυφή με γωνία 2θ=26.3° ταυτίζεται με την πιο έντονη από τις κορυφές του πρότυπου χαλαζία (σχήμα 5.13). Στα δείγματα του λευκού και πολύτιμου οπάλιου (Op_w, Op_p) αυτή η κορυφή εμφανίζεται μετατοπισμένη προς χαμηλότερες τιμές. Πιο συγκεκριμένα, τόσο για τον πολύτιμο οπάλιο (Op_p) (σχήμα 5.14), όσο και για τον λευκό (Op_w) η κορυφή αυτή βρίσκεται σε γωνία 2θ=23° (σχήμα 5.15). Σε σύγκριση με πρότυπο δείγμα άμορφου οπάλιου αυτή η κορυφή βρίσκεται ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα δεξιά (2θ=22° στον άμορφο οπάλιο). Επιπλέον, αυτά τα δύο δείγματα παρουσιάζουν μία ακόμη ισχυρή κορυφή σε γωνία 2θ=36° η οποία συμπίπτει με την κορυφή του άμορφου οπάλιου. Το δείγμα του πράσινου οπάλιου εμφανίζει κάποιες ακόμη κορυφές οι οποίες δεν ταυτίζονται με τα πρότυπα δείγματα άμορφου οπάλιου ή χαλαζία γι' αυτό το λόγο έγινε σύγκριση του πράσινου οπάλιου με δείγμα μικροκλινή με το οποίο δείχνει μερική ταύτιση.



Σχήμα 5.11: Φάσματα XRD όλων των δειγμάτων.





Σχήμα 5.12: Σύγκριση των φασμάτων XRD του δείγματος χαλκηδόνιου chalc (κόκκινο) με πρότυπο δείγμα χαλαζία (πράσινο)





Σχήμα 5.13: Σύγκριση των φασμάτων XRD του δείγματος πράσινου οπάλιου Op g (κόκκινο) με πρότυπο δείγμα χαλαζία (πράσινο), πρότυπο δείγμα άμορφου οπάλιου (κυανό) και μικροκλινούς (ιώδες)



Σχήμα 5.14: Σύγκριση των φασμάτων XRD του δείγματος λευκού οπάλιου Op w(κόκκινο) με πρότυπο δείγμα χαλαζία (πράσινο) και πρότυπο δείγμα άμορφου οπάλιου (κυανό)



Σχήμα 5.15: Σύγκριση των φασμάτων XRD του δείγματος πολύτιμου οπάλιου Op p(κόκκινο) με πρότυπο δείγμα χαλαζία (πράσινο) και πρότυπο δείγμα άμορφου οπάλιου (κυανό)

5.7 Φασματοσκοπία μικρού μήκους κύματος υπέρυθρου (Short Wave Infrared Spectroscopy, SWIR)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αναλύσεις SWIR των δειγμάτων έδειξαν την ύπαρξη ζεολίθων, χλωρίτη, μοντμοριλλονίτη και νοντρονίτη ως ορυκτά εξαλλοίωσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων (πίνακας 5.11). Ο ακριβής χημικός τύπος των ζεολίθων δεν ήταν δυνατόν να καθοριστεί. Ο χλωρίτης προέρχεται από την υδροθερμική εξαλλοίωση πρωτογενών σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών του ανδεσίτη. Κατά θέσεις, ο χλωρίτης έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Fe ενώ σε άλλες μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Mg. Επιπλέον, εντοπίστηκαν αργιλικά ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη. Συγκεκριμένα, εντοπίστηκαν μοντμοριλλονίτης και νοντρονίτης. Ο μοντμοριλλονίτης είναι διοκταεδρικό ορυκτό της ομάδας του σμεκτίτη, ο οποίος σχηματίζεται από την εξαλλοίωση αστρίων, μαρμαρυγιών, σιδηρομαγνησιούχων πυριτικών ορυκτά σρυκτό της ομάδας του σμεκτίτη πλούσιος σε Fe³⁺, ο οποίος προέρχεται από την εξαλλοίωση σιδηρούχων πυριτικών ορυκτών (Θεοδωρίκας 2013).

Πίνακας 5.11: Αναλύσεις SWIR από τον ανδεσίτη και τα ορυκτά των φλεβικών διεισδύσεων της περιοχής μελέτης. Cc: ασβεστίτης, Opg: πράσινος οπάλιος, Opp: πολύτιμος οπάλιος, breccia: ανδεσίτης που δημιουργεί λατυποπαγές.

| Δείγμα | Ορυκτολογική σύσταση και ποσοστιαία αναλογία | Τύπος Χλωρίτη |
|---------|---|------------------|
| Breccia | ζεόλιθος:60 % + μοντμοριλλονίτης:20 % + χλωρίτης:10 % + νοντρονίτης:10% | MgFeChl |
| CC_1 | Μοντμοριλλονίτης | |
| CC_2 | Μοντμοριλλονίτης | |
| Opg_001 | μοντμοριλλονίτης:70 % + χλωρίτης:20 % + νοντρονίτης:10 % | MgChl |
| Opg_002 | ζεόλιθος:65 % + χλωρίτης:20 % + νοντρονίτης:10 % + μοντμοριλλονίτης:5 % | MgFeChl |
| Opg_003 | ζεόλιθος:70 % + χλωρίτης:10 % + μοντμοριλλονίτης:10 % + νοντρονίτης:10 % | MgFeChl |
| Opg_201 | μοντμοριλλονίτης:55 % + χλωρίτης:25 % + νοντρονίτης:20 % | MgFeChl |
| Opg_202 | μοντμοριλλονίτης:75 %+ χλωρίτης:20 % + νοντρονίτης:5 % | MgChl |
| Opg_203 | μοντμοριλλονίτης:70 % + χλωρίτης:15 % + νοντρονίτης:15 % | |
| Opg_204 | μοντμοριλλονίτης:70 % + χλωρίτης:15 % + νοντρονίτης:15 % | MgChl |
| Opg_206 | ζεόλιθος:65 % + μοντμοριλλονίτης:20 % + νοντρονίτης:10 % + χλωρίτης:5 % | MgFeChl |
| Opg_207 | νοντρονίτης:50 % + μοντμοριλλονίτης:40 % + χλωρίτης:10 % | MgFeChl |
| Opg_208 | μοντμοριλλονίτης:60 % + νοντρονίτης:30 % + χλωρίτης:10 % | MgChl |

| 10 | Ψηφιακή συ Βιβλιοθ | λλογή Οήκη | |
|----|-----------------------|--|-------|
| F | DADA | 5705" | |
| 5 | Opp_1 | μοντμοριλλονίτης:45 % + νοντρονίτης:30 % + χλωρίτης:25 % | FeChl |
| 2 | Opp_2 | water_silica | |
| | Opp_3 | ζεόλιθος:80+νοντρονίτης:10+χλωρίτης:5+ μοντμοριλλονίτης:5 | MgChl |
| | Opp_4 | ζεόλιθος:80+νοντρονίτης:10+χλωρίτης:5+ μοντμοριλλονίτης:5 | MgChl |
| | Opp_5 | ζεόλιθος:85+χλωρίτης:5+ μοντμοριλλονίτης:5+νοντρονίτης:5 | MgChl |
| | Opp_6 | μοντμοριλλονίτης | |

6.1 Ερμηνεία από την υπαίθρια και μικροσκοπική παρατήρηση

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

6. Συζήτηση

Από τις υπαίθριες παρατηρήσεις, καθώς και από παρατηρήσεις στο στερεοσκόπιο και στο πολωτικό μικροσκόπιο προκύπτει η διαδοχή του σχηματισμού των ορυκτών στις φλεβικές διεισδύσεις. Αυτή είναι από τα εξωτερικά τοιχώματα των φλεβών στην επαφή τους με τον αναλλοίωτο ανδεσίτη προς το εσωτερικό: πράσινος οπάλιος, πλακώδης ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), λευκός οπάλιος/ πολύτιμος οπάλιος, χαλκηδόνιος, χαλαζίας ή/και αμέθυστος, ινώδης ζεόλιθος (μορντενίτης) και τέλος στο εσωτερικό ασβεστίτης. Ο ασβεστίτης σε ορισμένες θέσεις φαίνεται να έχει διαλυθεί και διακρίνεται μόνο το αρχικό ρομβοεδρικό σχήμα του ορυκτού (εικόνα 6.1.δ). Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η σειρά κρυστάλλωσης προέκυψε από την παρατήρηση πολλών φλεβικών διεισδύσεων και δεν βρίσκονται όλα τα ορυκτά μαζί σε κάποια φλέβα (εικόνα 6.1α,β,γ,δ,ε,στ). Αυτή η διαδοχή των ορυκτών συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με την διαδοχή των ορυκτών σε φλεβικές διεισδύσεις αντίστοιχων ηφαιστειακών πετρώματων της Βουλγαρίας όπως αναφέρεται από τους Leggo et al. 2001 και Ιvanova & Gier 2006.



Εικόνα 6.1: Φωτογραφίες φλεβικών διεισδύσεων στο στερεοσκόπιο όπου φαίνεται η διαδοχή των ορυκτών. And= ανδεσίτης, Op.g= πράσινος οπάλιος, Cpt= κλινοπτιλόλιθος, Chalc= χαλκηδόνιος, Mord= μορντενίτης, Op.p= πολύτιμος οπάλιος, Qtz= χαλαζίας, Cc= ασβεστίτης, Ameth= αμέθυστος.

Όσον αφορά τον ανδεσίτη, αυτός παρουσιάζεται αναλλοίωτος στο δυτικό τμήμα. Η κύρια παραγένεσή του είναι: ζωνώδη πλαγιόκλαστα (με σύσταση από ανδεσίνη έως βυτωβνίτη) + μαγνησιοκεροστίλβη + βιοτίτη ± ενστατίτη ± απατίτη ± ζιρκόνιο ± μαγνητίτης ± ιλμενίτης (εικόνα 6.2). Στο ανατολικό τμήμα ο ανδεσίτης είναι εξαλλοιωμένος με τη θεμελιώδη μάζα του να εμφανίζεται στο μικροσκόπιο ζεολιθοποιημένη (εικόνα 6.3). Επιπλέον, ο ανδεσίτης σχηματίζει υδροθερμικά λατυποπαγή με τα υλικά των φλεβικών διεισδύσεων να συνδέουν τους ανδεσιτικούς κλάστες μεταξύ τους. Μακροσκοπικά και στο μικροσκόπιο δεν παρατηρούνται άλλες αλλοιώσεις. Ο ασβεστίτης σχηματίζει πλακώδεις κρυστάλλους γεγονός που υποδηλώνει ότι αποτέθηκε σε συνθήκες βρασμού (Simmons and Browne 2001).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 6.2: Αντιπροσωπευτική φωτογραφία του ανδεσίτη στο πολωτικό μικροσκόπιο με //Ν και +Ν. Hbl: κεροστίλβη, Bi: βιοτίτης, Px: πυρόζενος, Pl: πλαγιόκλαστο.



Εικόνα 6.3: Ζεολιθοποιημένη υαλώδης μάζα του ανδεσίτη στην ανατολική πλευρά με //Ν και +Ν.

6.2 Ερμηνεία από τις γεωχημικές αναλύσεις

Οι πιο συνηθισμένες προσμίξεις (impurities) στους οπάλιους είναι το αργίλιο (Al) το οποίο αντικαθιστά το πυρίτιο (Si), το ασβέστιο (Ca), το κάλιο (K), το μαγνήσιο (Mg), ο σίδηρος (Fe), και το νάτριο (Na). Για να θεωρηθεί ένα στοιχείο πρόσμιξη θα πρέπει να βρίσκεται σε περιεκτικότητες πάνω από 500 ppm. Τα στοιχεία που βρίσκονται σε περιεκτικότητες κάτω από 500 ppm θεωρούνται ιχνοστοιχεία. Από αυτά, τα πιο συνηθισμένα στους οπάλιους είναι το βάριο (Ba), το στρόντιο (Sr), το ρουβίδιο (Rb), το μαγγάνιο (Mn), το τιτάνιο (Ti) και κάποιες φορές το ουράνιο (U) και το νιόβιο (Nb) (Gaillou et al. 2008).

Στους οπάλιους που αναλύθηκαν οι προσμίξεις με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες, όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.2.1, είναι το Al (4,100-16,600 ppm), ο Fe (4,100-12,600 ppm), το Ca (2,600-11,000 ppm), το K (1,000-6,500 ppm), το Na (1,100-3,000 ppm),το Mg (400-2,500 ppm). Από τα κυριότερα ιχνοστοιχεία είναι ο P (267-1,784 ppm), το Ba (63-463 ppm), το Sr (31,7-548,1 ppm), το Cr (120-257 ppm), το S (<100-200 ppm), το Ti (<100-200 ppm), το Ni (70,5-169,9 ppm), το Mn (72-134 ppm) και το Rb (9,5-46,3 ppm). Η αντικατάσταση του Si⁴⁺ από Al³⁺ ή Fe³⁺ δημιουργεί μια ανισορροπία στο φορτίο η οποία για να εξισορροπηθεί απαιτεί τη συμβολή ενός δισθενούς ή μονοσθενούς στοιχείου όπως Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Ba²⁺, Mg²⁺. Επομένως, υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού Al+Fe με το σύνολο των πιο κοινών δισθενών ή μονοσθενών κατιόντων στον οπάλιο.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σύμφωνα με τους McOrist and Smallwood (1997), κάποιοι πολύτιμοι οπάλιοι περιέχουν λιγότερες προσμίξεις από τους κοινούς οπάλιους. Σύμφωνα με τους Gaillou et al. (2008) δεν υπάρχει κάποιος συσχετισμός ως προς την ποσότητα των προσμίξεων και τον χαρακτηρισμό ενός οπάλιου ως πολύτιμου. Στα υπό μελέτη δείγματα δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική διαφοροποίηση στο σύνολο των προσμίξεων και των ιχνοστοιχείων του πολύτιμου οπάλιου συγκριτικά με τους κοινούς οπάλιους.

Το βάριο φαίνεται να αποτελεί ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο καθώς μπορεί να καθορίσει το περιβάλλον σχηματισμού ενός οπάλιου. Πιο συγκεκριμένα οι οπάλιοι ιζηματογενούς προέλευσης περιέχουν Ba σε ποσοστό >110ppm. Αντίθετα, οι οπάλιοι ηφαιστειακής προέλευσης περιέχουν Ba σε ποσοστό <110ppm (*Gaillou et al. 2008*). Αυτό συμβαίνει επειδή οι ιζηματογενείς οπάλιοι σχηματίζονται σε ψαμμίτες, οι οποίοι με τη σειρά τους σχηματίζονται από την αποσάθρωση και διάβρωση πετρωμάτων του ηπειρωτικού φλοιού. Το Ba, το οποίο συνήθως περιέχεται στους αποσαθρωμένους αστρίους, έχει ελευθερωθεί μέσω πολλαπλών κύκλων αποσάθρωσης και έτσι διαλύεται εύκολα στο νερό από το οποίο σχηματίζονται οι οπάλιοι. Στα ηφαιστειακά περιβάλλοντα, οι άστριοι έχουν υποστεί μόνο έναν κύκλο αποσάθρωσης, επομένως το ποσοστό του Ba στο νερό είναι πολύ μικρότερο. Στους οπάλιους που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία το ποσοστό του Ba είναι ως επί το πλείστων <110ppm και επομένως, επιβεβαιώνεται ότι οι οπάλιοι είναι ηφαιστειακής προέλευση εκτομένως το οποίο έχουν γίνει προσπάθειες συσχετισμού του Ca με το Ba στους οπάλιους με βάση την γεωγραφική τους θέση αλλά και με το περιβάλλον

σχηματισμού τους (ιζηματογενείς ή ηφαιστειακοί) (Gaillou et al. 2008). Με βάση αυτό το συσχετισμό δίνεται στο σχήμα 6.1 η θέση των οπάλιων της περιοχής Κορνοφωλιά σε σύγκριση με άλλους οπάλιους που έχουν μελετηθεί παγκοσμίως. Από αυτό το συσχετισμό προκύπτει ότι ο λευκός οπάλιος (Op_w) συσχετίζεται με τους ιζηματογενείς οπάλιους της Αυστραλίας (Australia A), ο πολύτιμος οπάλιος (Op_p) μοιάζει με τους οπάλιους της Ονδούρας.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 6.1: Συσχετισμός Ca-Ba με τη γεωγραφική τους θέση. Οι οπάλιοι της περιοχής Κορνοφωλιά συμβολίζονται με γαλάζιο κύκλο.

Ο φώσφορος, το χρώμιο και το νικέλιο βρίσκονται σε αυξημένες περιεκτικότητες σε όλα τα δείγματα. Όπως προκύπτει από το συντελεστή συσχέτισης των δύο στοιχείων το χρώμιο παρουσιάζει θετική συσχέτιση τόσο με το Ni (0,9988) όσο και με τον Cu (0.9256) (σχήμα 6.2). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα μεταμορφωμένα βασικά και υπερβασικά πετρώματα που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από την περιοχή (Caucia et al. 2016). Τα διαλύματα πιθανότατα πέρασαν από αυτά τα πετρώματα και

εμπλουτίστηκαν σε Cr, Ni και Cu. Όπως έχει αναφερθεί, η περιοχή κατά το Τριτογενές αποτελούσε μία ιζηματογενή λεκάνη μέσα στην οποία εκδηλώθηκε η ηφαιστειακή δραστηριότητα. Η ύπαρξη αυτής της ιζηματογενούς λεκάνης σε συνδυασμό με τους οργανισμούς που ζούσαν σε αυτήν δικαιολογεί το υψηλό ποσοστό P ο οποίος συσχετίζεται θετικά με το U (συντελεστής συσχέτισης= 0,999723) καθώς και με το W (συντελεστής συσχέτισης= 0.995881) και το S (συντελεστής συσχέτισης= 0.988157). Επιπλέον, ο P παρουσιάζει συσχέτιση και με το Sb (0.977817), Re (0.926222) και Y (0,923636) (σχήμα 6.3).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η αυξημένη περιεκτικότητα του χαλκηδόνιου (Chalc) σε Ca οφείλεται σε επιμόλυνση κατά την δειγματοληψία όπως διαπιστώθηκε και από την ανάλυση FTIR.



Σχήμα 6.2: Συσχετισμός Cr, Ni στα δείγματα οπάλιου και χαλκηδόνιου που μελετώνται.



Σχήμα 6.3: Συσχετισμός U, W, Y, S, Re, Sb και P στα δείγματα οπάλιου και χαλκηδόνιου που μελετώνται.

Για να διαπιστωθεί η προέλευση των υδροθερμικών διαλυμάτων έγινε συσχέτιση των ιχνοστοιχείων με τα ιχνοστοιχία των όξινων ηφαιστειακών πετρωμάτων από την ευρύτερη περιοχή με βάση τις αναλύσεις των Christofides et al. 2013 (σχήμα 6.4). Τα αραχνογράμματα που προέκυψαν δείχνουν ότι τα υδροθερμικά διαλύματα από τα οποία σχηματίστηκαν ο πολύτιμος και ο λευκός οπάλιος καθώς και ο χαλκηδόνιος έχουν πιθανότατα κοινή προέλευση με αυτή των όξινων ηφαιστειακών πετρωμάτων. Αυτό φαίνεται από την θετική ανωμαλία U, Pb και την αρνητική ανωμαλία Nb, Ce, Sr, Ti.



Σχήμα 6.4: Συσχετισμός ιχνοστοιχείων από τα δείγματα οπάλιου (Πολύτιμος οπάλιος: ρόδινο, πράσινος οπάλιος: τεφρό, λευκός οπάλιος: κίτρινος) και χαλκηδόνιου (κόκκινο) με τα όζινα ηφαιστειακά πετρώματα της περιοχής (μπλε τετράγωνα) (από McDonough et al. 1992)

6.3 Ερμηνεία από τα ισότοπα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το ανόργανο ανθρακικό σύστημα αποτελείται από πολλαπλές χημικές ενώσεις που συνδέονται με μια σειρά καταστάσεων ισορροπίας:

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

 $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO^{3-}$
 $HCO^{3-} \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$

Το ιόν CO₃²⁻ μπορεί να ενωθεί με δισθενή κατιόντα για να σχηματίσει στερεά ορυκτά όπως ο ασβεστίτης και ο αραγωνίτης.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$$

Κάθε ένα από αυτά τα στάδια ισορροπίας συνδέεται με μία ισοτοπική κλασματοποίηση. Οι διαφοροποιήσεις στον ¹³C ανάμεσα στις χημικές ενώσεις εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, παρόλο που η σχετική ποσότητα του προϊόντος κάθε αντίδρασης εξαρτάται σημαντικά από το pH. Η ισοτοπική κλασματοποίηση υπό συνθήκες ισορροπίας είναι σημαντικές τόσο στα συστήματα χαμηλής όσο και υψηλής θερμοκρασίας μέσα στα ανθρακικά συστήματα CO₂. Στο σχήμα 6.5 φαίνεται η κλασματοποίηση διάφορων γεωλογικών ενώσεων σε σχέση με το CO₂ (*Hoefs 2018*). Στο σχήμα 6.6 φαίνονται οι τιμές του ¹³C σε μερικούς σημαντικούς γεωλογικούς σχηματισμούς.



Σχήμα 6.5: Κλασματοποίηση των ισοτόπων του άνθρακα σε διάφορα ορυκτά και στο αέριο CO₂ (Hoefs 2018).



Σχήμα 6.6: Τιμές του $\delta^{13}C$ σε σημαντικούς γεωλογικούς σχηματισμούς (Hoefs 2018)

Πειραματικές έρευνες έχουν δείξει ότι η διαλυτότητα του άνθρακα αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, ο άνθρακας δεν μπορεί να αποβληθεί από το υδροθερμικό ρευστό εξαιτίας της απλής ψύξης σε ένα κλειστό σύστημα. Αντίθετα, απαιτείται ένα ανοιχτό σύστημα στο οποίο οι διαδικασίες όπως η απελευθέρωση του αέριου CO₂, η αλληλεπίδραση ρευστού-πετρώματος ή η μίξη ρευστών μπορεί να προκαλέσουν την αποβολή του άνθρακα από το ρευστό.

Η αναλογία των ισοτόπων οξυγόνου παρέχει ένα σημαντικό εργαλείο για την μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ νερού και πετρώματος. Το γεωχημικό αποτέλεσμα μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης μεταξύ νερού και πετρώματος ή ορυκτού είναι η μετατόπιση της αναλογίας ισοτόπων οξυγόνου του πετρώματος και/ή του νερού από τις αρχικές τιμές τους, δεδομένου ότι οι συστάσεις δεν βρίσκονται σε ισορροπία. Το σχήμα 6.7 δείχνει τις τιμές δ¹⁸Ο στα πετρώματα, στο ωκεάνιο και στο μετεωρικό νερό.



Σχήμα 6.7: Τιμές του δ¹⁸Ο στα πετρώματα και στο ωκεάνιο και μετεωρικό νερό.

Στο σχήμα 6.8 φαίνονται οι τιμές δ¹⁸Ο ανάλογα με την προέλευση του νερού που εμπλέκεται στην διαδικασία κρυστάλλωσης.



Σχήμα 6.8: Τιμές δ¹⁸Ο ανάλογα με την προέλευση του νερού που εμπλέκεται στην διαδικασία κρυστάλλωσης (Hoefs 2018)

6.4 Ερμηνεία από τα ρευστά εγκλείσματα

Τα μικροθερμομετρικά δεδομένα των ρευστών εγκλεισμάτων του ασβεστίτη από την περιοχή της Κορνοφωλιάς καταδεικνύουν την εξέλιξη των υδροθερμικών ρευστών που συμμετείχαν στον σχηματισμό του σε σχέση με τον σχηματισμό του αμέθυστου που μελετήθηκε από τους Voudouris et al. (2018). Το διάγραμμα συσχετισμού της θερμοκρασίας ομογενοποίησης (Th) με την αλατότητα (σχήμα 6.9) δείχνει χαμηλές αλατότητες από 0.9 έως 4.5 wt% NaCl equiv. σε χαμηλές θερμοκρασίες από 121 έως 175 °C, με τις περισσότερες τιμές να βρίσκονται στους 140 °C. Η ανακατασκευή της στρωματογραφίας των ηφαιστειακών υλικών της περιοχής της Κορνοφωλιάς δεν επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό του βάθους σχηματισμού του ασβεστίτη. Παρόλα αυτά, η διόρθωση της πίεσης είναι αμελητέα συγκριτικά με το ρηχό ηφαιστειακό περιβάλλον (e.g., Bodnar et al. 1985). Σε αυτή την περίπτωση η μετρούμενη Th αντιστοιχεί στην θερμοκρασία σχηματισμού του ασβεστίτη.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η τάση των ρευστών εγκλεισμάτων στον ασβεστίτη και στον αμέθυστο από υψηλότερες θερμοκρασίες και αλατότητες (σχήμα 6.12) υποδεικνύει διαδικασίες διάλυσης εξαιτίας της μίξης υδροθερμικών ρευστών με μέτρια αλατότητα με ρευστά χαμηλών θερμοκρασιών και χαμηλής αλατότητας, όπως προτείνεται από τον Hedenquist (1991). Η εξέλιξη των ρευστών από τον σχηματισμό του αμέθυστου ως την κρυστάλλωση του ασβεστίτη δείχνει μία συνεχή διεργασία από υψηλές σε χαμηλές Th με μειούμενη αλατότητα (σχήμα 6.9).

Η πίεση παγίδευσης των ρευστών εγκλεισμάτων της Κορνοφωλιάς υπολογίστηκε με βάση τις εξισώσεις του των Driesner (2007) και Driesner and Heinrich (2007) υποθέτοντας ότι τα εγκλείσματα παγιδεύτηκαν σε ένα σύστημα NaCl-H₂O σε ένα πολύ ρηχό περιβάλλον. Οι υπολογιζόμενες ελάχιστες πιέσεις παγίδευσης του ασβεστίτη κυμαίνονται μεταξύ 3.74 και 6.52 bars, υποδεικνύοντας ένα μέγιστο βάθος σχηματισμού του ασβεστίτη μεταξύ 15 και 25 m με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες είναι υδροστατικές. Οι εκτιμώμενες πυκνότητες των υδροθερμικών ρευστών είναι >0.91 g/cm³.



Σχήμα 6.9: Διάγραμμα συσχετισμού θερμοκρασιών ομογενοποίησης με την αλατότητα των ρευστών εγκλεισμάτων του ασβεστίτη που μελετάται στην παρούσα εργασία και του αμέθυστου από την ίδια περιοχή από την εργασία των Voudouris et al. (2018)

6.5 Ερμηνεία από το FTIR

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το δείγμα του πράσινου οπάλιου παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από τα δείγματα του λευκού και του πολύτιμου οπάλιου. Η δομή του πράσινου οπάλιου όπως και η δομή του χαλκηδόνιου συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό με το φάσμα του πρότυπου χαλαζία, περισσότερο απ' ότι με τα άλλα δύο δείγματα οπάλιου (σχήμα 5.9 και 5.10). Επιπλέον, ο πράσινος οπάλιος φαίνεται να έχει κάποιες αργιλικές προσμίξεις (κορυφές 606 cm^{-1} και 552 cm⁻¹). Ο λευκός και ο πολύτιμος οπάλιος, σε αντίθεση με τον πράσινο οπάλιο, εμφανίζουν μια έντονη κορυφή στα 622 cm⁻¹ και μία κάμψη (shoulder) στα 1200 cm⁻¹. O Farmer (1974) πρότεινε μία κατηγοριοποίηση των οπάλιων ανάλογα με την κρυσταλλική τους δομή η οποία ακολουθείται και σήμερα. Αυτή η κατηγοριοποίηση τα διακρίνει σε opal-C (σχετικά καλά δομημένος α-χριστοβαλίτης, με ενδείξεις τριδυμίτη), opal-CT (διαταραγμένη δομή α-χριστοβαλίτη με υπέρθεσηstacking τύπου α- τριδυμίτη) και opal-A (άμορφος). Οι κορυφές στα 622 cm^{-1} και 1200cm⁻¹ σύμφωνα με τον Farmer (1974) είναι χαρακτηριστικές κορυφές των οπάλιων που ανήκουν στην κατηγορία opal-C (ο α-γριστοβαλίτης κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα). Έτσι, αυτές οι κορυφές δείχνουν ότι ο λευκός και ο πολύτιμος οπάλιος έχουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα απ' ότι ο πράσινος που δεν τις εμφανίζει. Ο πράσινος ανήκει στην κατηγορία των opal-CT. Η διάκριση μεταξύ των opal-CT και opal-A γίνεται με βάση την μετατόπιση που εμφανίζουν οι κορυφές 1100 cm⁻¹, 790 cm⁻¹ και 470 cm⁻¹ του φάσματος (Farmer 1974, Adamo et al. 2010). Πιο συγκεκριμένα η κορυφή 1100 cm⁻¹ μετατοπίζεται στα 1106 cm⁻¹, η κορυφή 790 cm⁻¹ μετατοπίζεται στα 796 cm⁻¹ και η κορυφή 470 cm⁻¹ στα 478 cm⁻¹. Οι opal-C και opal-CT βρίσκονται πάντα σε ηφαιστειακό περιβάλλον (Gaillou et al. 2008).

6.6 Ερμηνεία από το XRD

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD επιβεβαίωσαν τα ευρήματα των αναλύσεων FTIR. Ο πράσινος οπάλιος (Op g) όπως έχει αναφερθεί, διαφοροποιείται από τους άλλους δύο. Οι κορυφές του λευκού (Op w) και του πολύτιμου οπάλιου (Op p) παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ομοιότητα μεταξύ τους. Και τα τρία δείγματα οπάλιου δεν παρουσιάζουν το τυπικό ευρύ φάσμα των άμορφων οπάλιων, επομένως αποκλείεται η κατηγοριοποίηση τους ως opal-A. Η έντονη οξεία κορυφή του λευκού (Op w) και του πολύτιμου οπάλιου (Op p) με γωνία 2θ=22° (σχήμα 6.10) ταυτίζονται με το φάσμα του πιο κρυσταλλικού οπάλιου (opal-C), παρόμοιου με το φάσμα του χριστοβαλίτη. Το φάσμα του πράσινου οπάλιου (Op g) ταυτίζεται με τη δομή του μικροκρυσταλλικού οπάλιου (opal-CT), που προσομοιάζει με το φάσμα του χριστοβαλίτη και του τριδυμίτη (*Farmer 1974, Adamo et al. 2010*). Επιπλέον, ο πράσινος οπάλιος παρουσιάζει κάποιες κορυφές οι οποίες δεν ταυτίζονται με κάποιο από τα παραπάνω φάσματα αλλά είναι αποτέλεσμα των αργιλικών προσμίξεων που περιέχει. Αυτές οι προσμίξεις αποδίδονται στα αργιλικά ορυκτά μοντμοριλλονίτη και νοτρονίτη που βρέθηκαν με την μέθοδο SWIR να υπάρχουν ως ορυκτά εξαλλοίωσης στον ανδεσίτη.



Σχήμα 6.10: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων οπάλιου (λευκός οπάλιος: ιώδες, πολύτιμος οπάλιος=καστανό, πράσινος οπάλιος γαλάζιο) και χαλκηδόνιου (κόκκινο) που αναλύθηκαν σε σύγκριση με πρότυπα δείγματα χαλαζία(πράσινο) και άμορφου οπάλιου (μπλε).

6.7 Ερμηνεία από το SWIR

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από τις αναλύσεις SWIR προκύπτει ότι υπάρχει χωρική διαφοροποίηση στα ορυκτά εξαλλοίωσης. Πιο συγκεκριμένα, τα κύρια ορυκτά εξαλλοίωσης που βρέθηκαν είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο νοντρονίτης (ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη), ο χλωρίτης καθώς και οι ζεόλιθοι. Αυτά τα ορυκτά δείχνουν ότι η εξαλλοίωση των πετρωμάτων (κυρίως της θεμελιώδους μάζας του ανδεσίτη) μεταβαίνει από αργιλική σε προπυλιτική

σε ένα σύστημα χαμηλής θείωσης όπως μαρτυρά η ύπαρξη ασβεστίτη και αμέθυστου (Thompson et al. 1996, Pirajno 2008)). Επιπλέον, τα πετρώματα έχουν υποστεί έντονη πυριτίωση στο ανατολικό τμήμα η οποία παρατηρήθηκε κυρίως στο ύπαιθρο και διατρέχονται από τις φλέβες που μελετώνται στην παρούσα εργασία καθώς και από φλέβες αμέθυστου (Voudouris et al. 2018). Στην δυτική πλευρά (σχήμα 6.11) κυριαρχούν οι σμεκτίτες (μοντμοριλλονίτης, νοντρονίτης) ως ορυκτά εξαλλοίωσης με τους ζεόλιθους να απουσιάζουν ενώ ανατολικά κυριαρχούν οι ζεόλιθοι με μικρότερη συμμετοχή των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη. Η κρυστάλλωση ζεόλιθου ή αργιλικών ορυκτών σε ένα σύστημα όπου ηφαιστειακά υλικά εκχύνονται μέσα σε μία θαλάσσια λεκάνη εξαρτάται από το χρόνο της αντίδρασης και τις επικρατούσες φυσικοχημικές συνθήκες. Ο πιο σημαντικός παράγοντας από τον οποίο καθορίζεται το ορυκτό το οποίο θα σχηματιστεί είναι το pH. Πιο συγκεκριμένα ο σχηματισμός αργιλικών ορυκτών από το γυαλί των ηφαιστειακών πετρωμάτων ευνοείται από πιο όξινες συνθήκες ενώ ο σχηματισμός ζεολίθων από ουδέτερο έως ελαφρά αλκαλικό pH (Leggo et al. 2001). Όταν εκχύνονται τα θερμά ηφαιστειακά υλικά μέσα στην θαλάσσια λεκάνη τότε το pH των υδροθερμικών διαλυμάτων (τα οποία αποτελούνται από μία μίξη μαγματικού με θαλασσινό νερό) αρχικά μειώνεται (Hay & Guldman 1987). Έτσι σε αυτές τις πιο όξινες συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός αργιλικών ορυκτών ως προϊόντα υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Με την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας το pH του συστήματος ισορροπεί εκ νέου με το ουδέτερο έως ελαφρά αλκαλικό pH του θαλασσινού νερού. Υπό αυτές τις νέες συνθήκες, με την προϋπόθεση ότι έχει μείνει αρκετή θερμότητα, ευνοείται ο σχηματισμός ζεόλιθου (Leggo et al. 2001, Ivanova & Gier 2006). Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις ο σχηματισμός ζεόλιθου έπεται του σχηματισμού των αργιλικών ορυκτών. Η περιοχή μελέτης κατά την περίοδο της ηφαιστειακής δραστηριότητας αποτελούσε μία ρηχή θαλάσσια λεκάνη. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην περιοχή δεν εντοπίζεται ένας ενιαίος τύπος εξαλλοίωσης. Η εξήγηση για αυτή τη διαφορά από ανατολικά προς τα δυτικά φαίνεται να είναι η αλλαγή στο βάθος της λεκάνης και άρα η γρηγορότερη ψύξη στα ρηχότερα σημεία. Έτσι, στα ανατολικά όπου η διαδικασία έχει ολοκληρωθεί και παρατηρούνται τόσο ζεόλιθοι όσο και αργιλικά ορυκτά η λεκάνη φαίνεται να ήταν βαθύτερη, ενώ στα δυτικά όπου παρατηρούνται μόνο αργιλικά ορυκτά, η λεκάνη φαίνεται να ήταν πιο ρηχή με αποτέλεσμα γρηγορότερη ψύξη και σχηματισμό μόνο αργιλικών ορυκτών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Σχήμα 6.11: Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης στην οποία αποτυπώνονται οι διαφορές στις εξαλλοιώσεις. Με πράσινο φαίνεται η περιοχή στην οποία κυριαρχούν οι σμεκτίτες και με πορτοκαλί η περιοχή στην οποία κυριαρχούν οι ζεόλιθοι.

7. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, με βάση όλα τα παραπάνω αποτελέσματα και την συζήτηση που προηγήθηκε, παρακάτω παρατίθενται τα σημαντικότερα συμπεράσματα αυτής της μελέτης:

- Ο διάφανος οπάλιος χαρακτηρίζεται ως πολύτιμος εξαιτίας του ιριδισμού (play of color) που παρουσιάζει.
- Ο λευκός και ο πολύτιμος οπάλιος εμφανίζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα από τον πράσινο.
- Η διαδοχή των ορυκτών φάσεων από τα εξωτερικά τοιχώματα των φλεβών στην επαφή τους με τον αναλλοίωτο ανδεσίτη προς το εσωτερικό είναι: πράσινος οπάλιος, πλακώδης ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), λευκός οπάλιος/ διαφανής πολύτιμος οπάλιος, χαλκηδόνιος, χαλαζίας ή/και αμέθυστος, ινώδης ζεόλιθος (μορντενίτης) και τέλος στο εσωτερικό ασβεστίτης.
- Ως ορυκτά εξαλλοίωσης στον ανδεσίτη εμφανίζονται ο σελαδονίτης, ζεόλιθοι (μορντενίτης και κλινοπτιλόλιθος), χλωρίτης, καθώς και τα αργιλικά ορυκτά: μοντμοριλλονίτης και νοντρονίτης.

- Οι εξαλλοιώσεις που εντοπίζονται χαρακτηρίζονται ως αργιλική (intermediate argillic) στα όρια με την προπυλιτική ζώνη.
- Το σύστημα χαρακτηρίζεται ως επιθερμικό χαμηλής θείωσης.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Τα υδροθερμικά διαλύματα αποτελούνται από μία μίξη μαγματικού με μετεωρικό ή/και θαλάσσιο νερό.
- Δυτικά στον ανδεσίτη εμφανίζονται κυρίως αργιλικά ορυκτά, ενώ ανατολικά εμφανίζονται και ζεόλιθοι. Σε αυτή τη θέση ο ανδεσίτης είναι πιο πυριτιωμένος.
- Η διαφοροποίηση στον τύπο των ορυκτών εξαλλοίωσης έμμεσα αντικατοπτρίζει διαφορά στο βάθος της θαλάσσιας λεκάνης με το δυτικό μέρος να είναι ρηχότερο από το ανατολικό.
- Οι φλεβικές διεισδύσεις της περιοχής σχετίζονται με τα οξινότερα από τα ηφαιστειακά πετρώματα και φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από τα βασικάυπερβασικά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής καθώς και από τα ιζήματα της λεκάνης στην οποία βρέθηκαν τα ηφαιστειακά πετρώματα.

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της περιοχής Κορνοφωλιά, Έβρου, φιλοξενούν μεγάλο αριθμό φλεβικών διεισδύσεων επιθερμικού τύπου. Τα πετρώματα ξενιστές αποτελούνται από Ολιγοκαινικούς ασβεσταλκαλικούς ανδεσίτες. Οι ανδεσίτες σχηματίζουν υδροθερμικά λατυποπαγή και παρουσιάζουν υδροθερμικές εξαλλοιώσεις. Οι φλεβικές διεισδύσεις αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, χαλκηδόνιο και τρεις τύπους οπάλιου (λευκό, διάφανο και πράσινο). Εκτός από τα πολύμορφα του πυριτίου στις φλέβες υπάρχει ακόμη ασβεστίτης και ζεόλιθοι ενώ στην ίδια περιοχή έχουν βρεθεί και φλέβες που περιέχουν αμέθυστο. Ο διάφανος οπάλιος χαρακτηρίζεται ως πολύτιμος εξαιτίας του ιριδισμού που παρουσιάζει (play of color). Με την μέθοδο FTIR καθώς και με την μέθοδο XRD διαπιστώθηκε ότι ο λευκός και ο διάφανος πολύτιμος οπάλιος παρουσιάζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα ενώ ο πράσινος οπάλιος εμφανίζεται περισσότερο άμορφος. Ως ορυκτά εξαλλοίωσης στον ανδεσίτη εμφανίζονται ο σελαδονίτης, ζεόλιθοι (μορντενίτης και κλινοπτιλόλιθος), χλωρίτης, καθώς και τα αργιλικά ορυκτά: μοντμοριλλονίτης και νοντρονίτης όπως αναγνωρίστηκαν από τις αναλύσεις XRD και SWIR. Οι εξαλλοιώσεις που εντοπίζονται χαρακτηρίζονται ως αργιλική (intermediate argillic) στα όρια με την προπυλιτική ζώνη και το σύστημα χαρακτηρίζεται ως επιθερμικό χαμηλής θείωσης. Τα υδροθερμικά διαλύματα αποτελούνται από μία μίξη μαγματικού με μετεωρικό ή/και θαλάσσιο νερό. Οι αλατότητες των διαλυμάτων, όπως προκύπτουν από τα ρευστά εγκλείσματα, κυμαίνονται από 0,9 έως 4,5 wt % NaCl και η θερμοκρασία ομογενοποίησης μεταξύ 121-175 °C. Δυτικά στον ανδεσίτη εμφανίζονται κυρίως αργιλικά ορυκτά ως ορυκτά εξαλλοίωσης, ενώ ανατολικά εμφανίζονται και ζεόλιθοι ενώ ο ανδεσίτης είναι πυριτιωμένος. Η διαφοροποίηση στον τύπο των ορυκτών εξαλλοίωσης έμμεσα αντικατοπτρίζει διαφορά στο βάθος της θαλάσσιας λεκάνης με το δυτικό μέρος να είναι ρηχότερο από το ανατολικό. Οι φλεβικές διεισδύσεις της περιοχής σχετίζονται με τα οξινότερα από τα ηφαιστειακά πετρώματα και φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από τα βασικά-υπερβασικά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής καθώς και από τα ιζήματα της λεκάνης στην οποία βρέθηκαν τα ηφαιστειακά πετρώματα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

8. Περίληψη

The volcanic rocks of Kornofolia area, Evros, host a number of epithermal-type veins. The host rocks are Oligocene calc-alkaline andesites. The andesites form hydrothermal breccias and show hydrothermal alteration. The veins comprise mainly silica polymorphs such as quartz, chalcedony and three types of opal (milky white, transparent and green). Apart from the silica polymorphs, the veins are accompanied by calcite and zeolites while amethyst veins have also been found in the same area. Transparent opal displays play of color therefore is characterized as precious. Using FTIR and XRD analyses, transparent and white opals are characterized as opal-C and green opal is characterized as opal-CT. Celadonite, zeolites (mordenite and clinoptilolite), chlorite and argillic minerals (montmorillonite and nontronite) were found by XRD and SWIR analyses to be the alteration minerals of the andesite. Those alteration zones are characterized as intermediate argillic to propylitic and the system as low sulphidation epithermal. The hydrothermal solutions that formed the veins consist of a mixture of magmatic with meteoric and/or sea water. The salinities of the solutions, calculated by the fluid inclusions, range from 0.9 to 4.5 wt % NaCl and the homogenization temperature between 121-175°C. At the western part of the andesite the alteration minerals are mainly the argillic minerals. At the eastern part of the andesite apart from the argillic minerals there have also been found zeolites and the andesite is more silicified. The differentiation on the type of alteration minerals indirectly reflects a difference at the depth of the sea basin where the western part mast have been deeper and the eastern part shallower. The veins that intrude the andesite are related with the more acidic volcanic rocks. Furthermore, the veins have been affected by the mafic-ultramaffic rocks of the broader area as well as, by the sediments of the basin where the volcanic rocks were found.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

9. Summary



- Adamo I., Ghisoli C. & Caucia F. (2010). A contribution to the study of FTIR spectra of opals. N. Jb. Miner. Abh. 187/1, 63-68.
- Arikas, K & Voudouris, P. (1998). Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southeastern Rhodope massif. In: Tertiary magmatism of the Rhodopian region. Eds. Christofides, G., Marchev, P. & Serri, G. Acta Vulcanologica, 10(2), 353-365.
- Audétat, A.; Günther, D. 1999 Mobility and H2O loss from fluid inclusions in natural quartz crystals. Contrib. Mineral. Petrol., 137, 1–14.Best, M. G. (2013). Igneous and metamorphic petrology. John Wiley & Sons.
- Bocnev, E. (1946). On the tectonic lineaments of the Balkan peninsula. Sofia, Geology of the Balkan peninsula, 4, part I, 13-27
- Bodnar, R.J. 2003; Introduction to fluid inclusions. In Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation; Samson, I.M., Anderson, A.J., Marshall, D.D., Eds.; SEPM Short Course; Society for Sedimentary Geology: Broken Arrow, OK, USA, Volume 32, pp. 1–8.
- Bodnar, R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H2O-NaCl solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 683–684.
- Bodnar, R.J.; Reynolds, T.J.; Kuehn, C.A. 1985, Fluid-Inclusion systematics in epithermal systems. Rev. Econ. Geol. 2, 73–97.
- Bonev, N. (2006). Cenozoic tectonic evolution of the eastern Rhodope massif (Bulgaria): Basement structure and kinematics of syn- to postcollisional extensional deformation. Postcollisional Tectonics and Magmatism in the Mediterranean, Geological Society of America, Special Paper 409, 211-221
- Bonev, N., Magganas, A. & Klain, L. (2010). Regional geology and correlation of the eastern Circum-Rhodope belt, Bulgaria-Greece. Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ), 100, 157-164.
- Bonev, N., & Stampfli, G. (2011). Alpine tectonic evolution of a Jurassic subductionaccretionary complex: Deformation, kinematics and 40Ar/39Ar age constraints on the Mesozoic low-grade schists of the Circum-Rhodope Belt in the eastern Rhodope-Thrace region, Bulgaria-Greece. Journal of Geodynamics, 52(2), 143-167.
- Boyanov, I., Mavroudchiev, B., & Vaptsarov, I. (1963). On the structural and formational peculiarities of part of the Eastern Rhodopes. Bull. Geol. Inst, 12, 125-186.
- Boyanov, I., & Trifonova (1978). New data on the age of the Phyllitoid complex from the eastern Rhodope. Bull. Geol. Inst. Bulgarian Ac. Sci., 12, 125-178.
- Brunn, J. (1956). Contribution a L' étude géologique du Pinde serpentrional et D' une partie de la Macedoine Occidentale. Ann. Geol. Pays Hell., 7, 1-135.
- Brun, J.P., Sokoutis, D., (2007). Kinematics of the southern Rhodope Core Complex (North Greece). International Journal of Earth Sciences 99 (1), 109–138.
- Burrows, D.R., Wood, P.C. & Spooner E.T.C. (1986). Carbon isotope evidence for a magmatic origin for Archaean gold-quartz vein ore deposits. Nature Vol. 321. 851
- Caucia, F., Marinoni, L., Ghisoli, C., & Leone, A. (2016). Gemological, physical and chemical properties of prase opals from Hanety Hill (Tanzania). Periodico di Mineralogia, 85, 41-50.

Cheliotis, I. (1986). Geology, mineralization and rock geochemistry of a volcanicsedimentary formation in the Xylagani Maronia area, NE Greece. M.Sc., University of Leicester, U.K., 90p.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., Eleftheriadis, G., & Kilias, A. (2001). Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the Internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope Massif (Northern Greece). Acta Vulcanologica, 13(1/2), 73-90.
- Christofides, G., Pecskay, Z., Eleftheriadis, G., Soldatos, T., & Koroneos, A. (2004). The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, northeastern Greece): Petrology and K/Ar geochronology. GEOLOGICA CARPATHICA-BRATISLAVA-, 55(5), 397-410.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1996). An introduction to the Rock Forming Minerals: Second Edition. Longman Limited, Essex, England.
- Del Moro, A., Innocenti, F., Kyriakopoulos, K., Mannetti, P. & Papadopoulos, P. (1988). Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. N. Jb. Miner. Abh. 159/2. 223-135.
- Dewey, J.F. & Bird, J. (1970). Mountain belts and the new global tectonics. J.Geophys. Res., 75,2625-2647.
- Dewey, J.F. & Sengör, A.M.C. (1979). Aegean and surrounding regions: Complex multi-plate and continuum tectonics in a convergent zone, Geol. Soc. Am. Bull., 90, 84-92.
- Dinter, A. D., Macfarlane, A., Hames, W., Isachsen, C., Bowring, S., Royden, L. (1995). U-Pb and 40Ar/39Ar geochronology of the Symvolon granodiorite: Implications for the thermal and structural evolution of the Rhodope metamorphic core complex, northeastern Greece. Tectonics, 14(4), 886-908.
- Driesner, T., 2007. The system H2O–NaCl. Part II: Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 4902-4919.
- Driesner, T., and Heinrich, C.A., 2007. The system H2O-NaCl. I. Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 degrees C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 X-NaCl. Geoch. Cosmoch. Acta 71, 4880–4901.
- Eleftheriadis, G., Christofides, G., Mavroudchiev, B., Nedyalkov, R., Andreev, A. & Hristov, L. (1989). Tertiary volcanics from the East Rhodopes in Greece and Bulgaria. In: Geologica Rhodopica 1 Proc. of the 1st Bulgarian-Greek Symp., Smolyan, 1987, eds, Kolkovski, B., Kliment Ohridski University Press, Sofia, Bulgaria, 1, 202-217.
- Eleftheriadis, G. (1990). Petrology and geochemistry of the Oligocene volcanic rocks from the Central Rhodope Massif (M.Greece). Geol. Rhodopica, 2, 180-196.
- Eleftheriadis, G. (1995). Petrogenesis of the Oligocene volcanics from Central Rhodope massif (N. Greece). Eur. J. Mineral., 7, 1169-1182.
- Ελευθεριάδης, Γ. & Σολδάτος, Τ. (2005). Η πετρολογική σημασία των μαρμαρυγιών και των αμφιβόλων από τα Τριτογενή ηφαιστειακά πετρώματα της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης. Β-ΒΔ της Ξάνθης. 2° συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας ορυκτολογίας & γεωχημείας, 65-74.
- Farmer V.C. (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical society monograph 4. Moenke H.H.W., Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. 16, 365-370.

Faure, G. (1977). Principles of Isotope Geology. John Wiley and Sons, London, 464p.

Fytikas, M., Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R., Peccerillo, A. & Villari, L. (1984). Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region . In:

The geological evolution of the Eastern Meditarranean. Eds: Dixon, J.E. & Robertson, A.H.F. Geol. Soc. London, Spec. Publ., 17, 687-699.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Gaillou, E., Delaunay, A., Rondeau, B., Bouhnik-le-Coz, M., Fritsch, E., Cornen, G., & Monnier, C. (2008). The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. Ore Geology Reviews, 34(1-2), 113-126.
- Georgiev, N., Pleuger, J., Froitzheim, N., Sarov, S., Jahn-Awe, S. and Nagel, T.J. (2010). Separate Eocene-Early Oligocene and Miocene stages of extension 254 and core complex formation in the Western Rhodopes, Mesta Basin and Pirin Mountains (Bulgaria). Tectonophysics, 487(1), 59-84.
- Götze, J., & Möckel, R. (Eds.). (2012). Quartz: Deposits, mineralogy and analytics. Springer Science & Business Media.
- Goldstein, R.H.; Reynolds, T.J. 1994 Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals; SEPM Short Course; Society for Sedimentary Geology: Broken Arrow, OK, USA,; Volume 31.
- Griffiths, P., de Hasseth, J. A. (2007). Fourier Transform Infrared Spectrometry (2nd ed.). Wiley-Blackwell. ISBN 0-471-19404-2.
- Θεοδωρίκας Σ. (2013). Ορυκτολογία Πετρολογία (4η έκδοση). Γραφικές τέχνες «Μέλισσα», σ. 926.
- Hedenquist, J.W. 1991, Boiling and dilution in the shallow portion of the Waiotapu geothermal system, New Zealand. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 2753–2765.
- Himmerkus, F., Anders, B., Reischmann, T. and Kostopoulos, D., 2007. Gondwanaderived terranes in the northern Hellenides. In: Hat cher Jr., R. D., Carlson, M. P., McBride, J. H. and Martínez-Catalán , J. R. (eds). 4-D Framework of Continental Crust. Geological Society of America, Memoir 200.10.1130/2007.1200 (19), 379–390.
- Himmerkus, F., Reischmann, T. and Kostopoulos, D., 2009. Serbo-Macedonian revisited: A Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece, Tectonophysics, (1-2), 473.
- Innocenti, F., Kolios, N., Manetti, P., Mazzuoli, R., Rita, F. & Villari, L. (1984). Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in northeastern Greece. Bull. Volcanol., 47, 25-37.

Ivanov, R. (1981). The deep-seated Central Rhodope Nappe and the interference tectonics of the Rhodope crystalline basement. Geol. Balc., 11.3, 47-66.

- Ιωαννίδης, Ν., Χατζηδημητριάδης, Ε., Μουντράκης, Δ. & Κίλιας, Α. (1998), Η μελέτη των χαμηλής μεταμόρφωσης Νεοπαλαιοζωικών έως και κάτω Μεσοζωικών ιζημάτων στην περιοχή της Νέας Μάκρης, Δυτικά της Αλεξανδρούπολης, Δυτική Θράκη, Ελλάδα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXXII/3, 78-89.
- Jacobshagen, V., Durr, S., Kockel, F., Kopp, K.O. and Kowalczyk, G., 1978. Structure and geodynamic evolution of the Aegean region. In: Closs, H., Roeder, D. and Schmidt, K. (eds). Alps, Apennines, Hellenides. IUGG Sci. Rep., Stuttgart, 38, 537-564.
- Karfakis, I. & Doutsos, T. (1995). Late orogenic evolution of the Circum-Rhodope Belt, Greece. N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 5, 305-319.
- Karistineos, N. & Sotiriadis, L. (1987). Contribution to the East Mediterranean-Tethys evolution. The Rhodope-Servomacedonia massifs boundary. Abstract. Terra Cognita, 7, 2-3, 107.
- Kauffmann, G., Kockel, F. & Mollat, H. (1976). Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). Bull. Sov. Geol. France, 18, 225-230.
Κατσικάτσος, Γ., 1992. Γεωλογία της Ελλάδας. Αθήνα, 451σ.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Kilias, A. & Mountrakis, D. (1990). Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope massif. Geologica Rhodopica, 2, 100-116
- Kilias, A., Falalakis, G. & Mountrakis, D. (1999) Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece). Int Journ Earth Sciences (1999) 88 :513–531
- Kilias, A., Falalakis, G., Sfeikos, A., Papadomitriou, E., Vamvaka, A., Gkarlaounni, C., (2013). The Thrace basin in the Rhodope province of the NE Greece – A tertiary supradetachment basin and its geodynamic implications. Tectonophysics 595–596 (2013) 90–105
- Kockel, F. & Walther, H.W. (1965). Die Strymon-linie als Grenze zwischen Servo-Macedonischen und Rila-Rhodope Massiv in Ost Mazedonien. Geol. Jb., 83,575-602.
- Kockel, F., Mollat, H. & Walther, H.W. (1971). Geologie des Servomazedonischen Massivs und seines Mesozoischen Rahmens. Geol. Jahrb., 83, 7, 575-602.
- Kokkinakis, A. (1980). Altersbeziehungen zwischen Metamorphosen, mechanischen Deformationen und Intrusionen am Südrand des Rhodope-Massivs (Makedonien, Griechenland). Geol. Rundsch., 69,726-744.
- Kondopoulou, D.P. & Pavlides, S.B. (1990). Tertiary geodynamic pattern of Rhodope and surrounding area based on paleomagnetic and neotectonic data. Geol. Rhodopica, 2, 36-49.
- Koukouvelas, I. & Pe-Piper, G. (1991). The Oligocene Xanthi pluton, northern Greece: a granodiorite emplaced during regional extension. Journal of the Geological Society, 148(4), 749-758
- Koukouzas, G. (1972). Le chevanchemeh de Strymon dans la region de la frontière Greco-Bulgare. Deuts. Z. Geol. Ges., 2, 123, 343-347
- Kronberg, B., Meyer, W. & Pilger, A. (1970). Geologie der Rila- Rhodope Masse zwischen Strimon und Nestos (Nord-Griechenland). Beih. Geol. Jb., 88, 133-180.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Birch, W. D., Burke, E. A., Ferraris, G., Grice, J. D., ... & Stephenson, N. C. (2004). Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. Mineralogical Magazine, 68(1), 209-215.
- Liati, A. (1986). Regional metamorphism and overprinting contact metamorphism of the Rhodope zone near Xanthi (N. Greece). Ph.D. thesis, Tech. Univ. Braunschweig, 189p.
- Liati, A. & Kreuzer, H. (1990). K-Ar dating of metamorphic and magmatic rocks from the Xanthi and Drama areas, Greek part of the Rhodope zone. Eur. J. Mineral., 2 (Bh 1), 161.
- Liati, A. & Mposkos, E., (1990). Evolution of eclogites in the Rhodope Zone of northern Greece. Lithos, 25, 89-99.
- Liati, A. & Seidel, E., (1994). Sapphire and högbomite in overprinted kyanite eclogites of central Rhodope, northern Greeceq first evidence of granilite-facies metamorphism. Eur. J. Mineral., 6, 733-738.
- Liati, A. & Seidel, E., (1996). Metamorphic evolution and geochemistry of kyanite eclogites in central Rhodope, northern Greece. Contribution to Mineralogy and Petrology, 123, 293-307.
- Liati, A. (2005). Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the

Rhodope zone of Northern Greece. Contribution to Mineralogy and Petrology 150:608-630.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Machev, P. and Kolcheva, K., 2008. Eclogites from Arda tectonic unit mineralogy and evidence for short-leaved granulite facies overprint. Paper presented at Geosciences 2008, Sofia, 49-50.
- Μαγκανάς, Α. (1988). Μελέτη της ορυκτολογίας, πετρολογίας, γεωχημείας και των φαινομένων μεταμορφώσεως βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιροδοπικής Ζώνης στη περιοχή της Θράκης. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 332σ.
- Magganas, A., Sideris, C., & Kokkinakis, A. (1991). Marginal basin—volcanic arc origin of metabasic rocks of the Circum-Rhodope Belt, Thrace, Greece. Mineralogy and Petrology, 44(3-4), 235-252.
- Μαράτος, Γ. & Ανδρονόπουλος, Β. (1965). Στρώματα Μελίας-Αλεξανδρουπόλεως. Η ηλικία και η τοποθέτησις των εις την δομήν της Ροδόπης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 6,1, 132-146.
- McOrist, G., & Smallwood, A. (1997). Trace elements in precious and common opals using neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 223(1-2), 9-15.
- Meinhold, G., Reischmann, T., Kostopoulos, D., Frei, D., Larionov, A.N., (2010). Mineral chemical and geochronological constraints on the age and provenance of the eastern Circum-Rhodope Belt low-grade metasedimentary rocks, NE Greece. Sedimentary Geology 229 (2010) 207–223
- Μέλφος, Β. (1995). Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιροδοπική ζώνη της Θράκης (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας).
- Mogessie, A., Tessadri, R., and Veltman, C. B., 1990. EMP-AMPH A Hypercard programm to determine the name of an amphibole from electron microprobe analysis according to the Internation Mineralogical Association. Computers & Geosciences, v. 16, no. 3, p. 309-313.
- Morimoto, N. (1989). Nomenclature of pyroxenes. Canad. Mineral., 27, 143-156.
- Μουντράκης, Δ. (2010). Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας. University Studio Press, 35-48, 62-71.
- Μπόσκος, Ε., Ηλιάδης, Α. & Περδικάτσης, Β. (1988). Πετρολογία των μεταμορφωμένων υπερμαφικών πετρωμάτων της Ανώτερης Τεκτονικής ενότητας στην ανατολική Ροδόπη. Συμβολή στη μεταμορφική εξέλιξη της Ροδοπικής ζώνης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXX/1, 241-254.
- Mposkos, E. (1989). High-pressure metamorphism in gneisses and schists in the East Rhodope zone (N. Greece). Mineral. Petrol., 41, 25-39.
- Mposkos, E. & Liati, A. (1993). Metamorphic evolution of metapelites in the highpressure terrane of the Rhodope zone, Northern Greece. Can. Mineral., 31, 401-424.
- Mposkos, E. (2002). Petrology of the ultra-high pressure metamorphic Kimi complex in Rhodope: A new insight into the Alpine geodynamic evolution of the Rhodope. Bull. Geol. Soc. Greece, 34, 2169-2188.
- Olawumi, T.T. (2015). Ultra-low k dielectrics and plasma damage control for advanced technology nodes (10nm and below). Master thesis, Technische universitat of Dresden
- Osswald, K. (1938). Geologische geschichte von Griechisch-Nordmakedonien. Athen, Denckschr. Geol. Land. Griechen., 3, 141p.

Papadopoulos, P., Arvanitidis, N.D. & Zanas, I. (1989). Some preliminary geological aspects on the Makri unit (phyllite series), Peri-Rhodope zone. Geol. Rhodopica, 1, 34-42.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Παπαδοπούλου, Λ. (2003). Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας. Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας).

Papanikolaou, D. & Panagopoulos, A. (1981). On the structural style of the Southern Rhodope, Greece. Geol. Balc., 11, 3, 13-22.

Παπανικολάου, Δ., Sassi, F.P. και Σκαρπέλης, Ν. (1982). Επί των προ-Αλπικών μεταμορφώσεων στην Ελλάδα. Ann. Geol. Pays Hell., 31, 16-31.

Papanikolaou, D. (1984). The three metamorphic betsof the Hellenides. In: Geological Evolution of the Eastern Mediterrenean. Eds. Dixon, J.E. & Robertson, A.H.F., Geol. Soc. London, Spec. Publ., 17, 551-566.

Pe-Piper, G. (1998). The nature of Triassic extension-related magmatism in Greece: evidence from Nd and Pb isotope geochemistry. Geol. Mag., 135, 331-348.

Pe-Piper, G. & Piper, J.W.D. (2002). The igneous rocks of Greece: The anatomy of an orogen. 7, 255-275.

Pirajno, F. (2008). Hydrothermal processes and mineral systems. Springer Science & Business Media.

Πομώνη-Παπαϊωάννου, Φ., & Παπαδόπουλος, Π. (1988a). Δολομιτίωση των ασβεστόλιθων της μεταϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (NA Poδόπης)= Dolomitization of the metasedimentary limestones series of Makris unit (SE Rhodope). Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 20(2), 429-447.

Πομώνη-Παπαϊωάννου, Φ., & Παπαδόπουλος, Π. (1988b). Ιζηματολογική μελέτη των ανθρακικών πετρωμάτων της Μεταϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (ΝΑ Ροδόπης). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., ΧΧ, 2, 429-447.

Robertson, A.H.F. & Dixon, J.E. (1984). Introduction aspects of the geological evolution of the eastern Mediterranean. In: The geological evolution of the Eastern Mediterranean (Dixon, J.E. & Robertson, A.H.F., eds). Geol. Soc. London, Spec. Publ., 17, 1-74.

Ricou, L. E., Burg, J. P., Godfriaux, I., & Ivanov, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. Geodinamica Acta, 11(6), 285-309.

Roedder, E. Fluid inclusions. 1984 In Reviews in Mineralogy; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA, USA,; Volume 12, p. 644.

Rollinson, H. (1993). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, London, 352p.

Sengör, A.M.C., Yilmaz, Y. & Sungurlu, O. (1984). Tectonics of the Mediterranean Cimmerides: nature and evolution of the western termination of Paleo-Tethys. In: the geological evolution of the Eastern Mediterranean (Dixon, J.E. & Robertson, A.H.F., eds) Geol. Soc. London, Spec. Publ., 17, 77-112.

Simmons, S. F., & Browne, P. R. (2000). Hydrothermal minerals and precious metals in the Broadlands-Ohaaki geothermal system: Implications for understanding low-sulfidation epithermal environments. Economic Geology, 95(5), 971-999.

Shepherd, T., Rankin, A., Alderton, D. (1985). A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies. Blackie and Son, Glasgow, UK.

Tarantola, A.; Diamond, L.W.; Stünitz, H. 2010, Modification of fluid inclusions in quartz by deviatoric stress I: Experimentally induced changes in inclusion shapes and microstructures. Contrib. Mineral. Petrol. 160, 825–843.

- Taylor, H.P. (1980). The effects of affimilation of country rocks by magmas on ¹⁸O and ¹⁶O and ⁸⁷Sr/ ⁸⁶Sr systematics of igneous rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 47,243-254.
- Thompson A.J.B , Thompson J.F.H & Dunne, K. P. E. (1996). Atlas of alteration. Geological Association of Canada, Special Publication, 6, 119.
- Tranos M.D., Kilias, A.A. & Mountrakis, D.M. (1999). Geometry and kinematics of the Tertiary post-metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), northern Greece. Proc. 8th Congr., Geol. Soc. Greece, Patras 1992. Bull. Geol. Soc. Greece, 33, 5-16.
- von Braun, E., 1968. Die mesozoischen Hüllgesteine der SE-Rhodopen in Westthrazien
- (Griechenland). Geologisches Jahrbuch 85, 565–584.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- von Braun, E. (1993). The Rhodope question viewed from Eastern Greece. Z. dt. Geol. Ges., 144, 406-418.
- Voudouris P., Psimis I., Mavrogonatos C., Kanellopoulos C., Kati M. & Chlekou E. (2013). Amethyst occurrences in Tertiary volcanic rocks of Greece: Mineralogical and genetic implications. Bulletin of the Geological Society of Greece, 47(1), 477-486.
- Voudouris, P., Melfos, V., Mavrogonatos, C., Tarantola, A., Götze, J., Alfieris, D., & Psimis, I. (2018). Amethyst occurrences in Tertiary volcanic rocks of Greece: Mineralogical, fluid inclusion and oxygen isotope constraints on their genesis. Minerals, 8(8), 324.
- Wawrzenitz, N., Krohe, (1998). Exhumation and doming of the Thasosmetamorphic core complex (S Rhodope, Greece): structural and geochronological constraints. Tectonophysics 285 (3–4), 301–332.
- Χατζηδημητριάδης, Ε.Α. & Κελεπερτζής, Α.Ε. (1984). Συμβολή στη γνώση της Γεωλογίας της Ελλάδος. Εσωτερικές Ελληνίδες Ζώνες και εφαρμογή της θεωρίας των λιθοσφαιρικών πλακών. Ορυκτός Πλούτος, 33, 41-58.
- Yanev, Y. & Piero, M. (1998). Upper Eocene-Oligocene collision-related volcanism in eastern Rhodopes (Bulgaria) - Western Thrace (Greece): Petrogenetic Affinity and Geodynamic Significance. Acta Vulcanologica – Vol.10(2), 279 – 291.
- Zachos, S. & Demades, E. (1983). The geotectonic position of Scaloti-Echinos granite and its relationship to the metamorphic formation of Greek Wastern and Central Rhodope. Geol. Balc., 13(5), 17-24.