



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΓΕΩΡΓΙΟΣ Θ. ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ  
Δρ. Γεωλόγος

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΝΩΝ ΣΠΗΛΛΙΩΝ ΣΤΟ  
ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΟΡΟΓΕΝΕΣ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, ΣΤΑΘΕΡΑ  
ΙΣΟΤΟΠΑ (C, O, S), ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ  
2024





ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI  
FACULTY OF SCIENCES  
SCHOOL OF GEOLOGY

GEORGIOS TH. LAZARIDIS  
Dr. Geologist

FORMATION CONDITIONS OF HYPOGENE CAVES IN THE  
HELLENIC OROGEN: MINERALOGY, GEOCHEMISTRY, STABLE  
ISOTOPES (C, O, S), FLUID INCLUSIONS

DISSERTATION THESIS

THESSALONIKI  
2024





ΓΕΩΡΓΙΟΣ Θ. ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ  
Δρ. Γεωλόγος

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΣΠΗΛΛΑΙΩΝ ΣΤΟ  
ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΟΡΟΓΕΝΕΣ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, ΣΤΑΘΕΡΑ  
ΙΣΟΤΟΠΑ (C, O, S), ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

Εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.  
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. τον Μάρτιο του 2024

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 22/2/2024

Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας N<sup>ο</sup>: 245

**Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή**

Καθηγητής Μέλφος Βασίλειος, Επιβλέπων  
Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής  
Καθηγητής Βουδούρης Παναγιώτης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

**Εξεταστική Επιτροπή**

Καθηγητής Μέλφος Βασίλειος  
Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή  
Καθηγητής Βουδούρης Παναγιώτης  
Καθηγητής Βουβαλίδης Κωνσταντίνος  
Καθηγητής Καντηράνης Νικόλαος  
Καθηγητής Ηλιόπουλος Γεώργιος  
Αναπληρωτής Καθηγητής Χατζηπέτρος Αλέξανδρος



© Γεώργιος Θ. Λαζαρίδης, PhD Γεωλόγος, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΣΠΗΛΑΙΩΝ ΣΤΟ  
ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΟΡΟΓΕΝΕΣ: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, ΣΤΑΘΕΡΑ  
ΙΣΟΤΟΠΑ (C, O, S), ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ. – *Διδακτορική Διατριβή*

© Georgios Th. Lazaridis, PhD Geologist, 2024

All rights reserved.

FORMATION CONDITIONS OF HYPOGENE CAVES IN THE HELLENIC  
OROGENE: MINERALOGY, GEOCHEMISTRY, STABLE ISOTOPES (C, O, S),  
FLUID INCLUSIONS. – *Ph.D. Thesis*

#### Citation:

Λαζαρίδης Γ.Θ., 2024. – Συνθήκες σχηματισμού των υπογενών σπηλαίων στο ελληνικό ορογενές: Ορυκτολογία, γεωχημεία, σταθερά ισότοπα (C, O, S), ρευστά εγκλείσματα. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής Επετηρίδας Τμ. Γεωλογίας Νο 245, 165 σελ.

Lazaridis G. Th., 2024. – Formation conditions of hypogene caves in the Hellenic orogen: mineralogy, geochemistry, stable isotopes (C, O, S), fluid inclusions. Ph.D. Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, Annex Number of Scientific Annals of the School of Geology No 245, 165 pp.

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

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



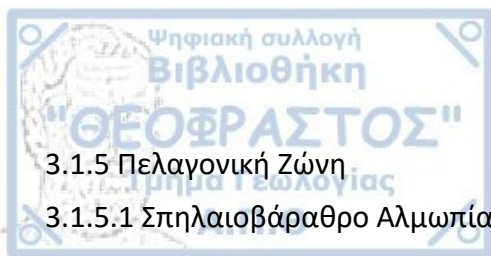
*στη Θάλεια!  
στη Μυρτώ!*



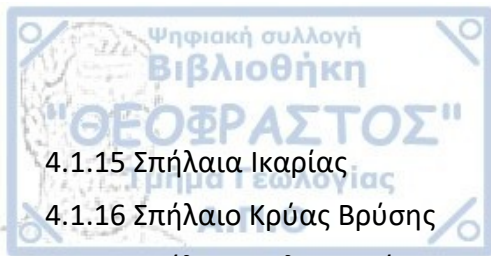




Περίληψη	1
Abstract	5
Πρόλογος	8
1. Εισαγωγή	10
1.1 Υπογενής σπηλαιογένεση	11
1.1.1 Ορισμός	11
1.1.2 Καθεστώς ροής	11
1.1.3 Τύποι υπογενών σπηλαίων	13
1.2 Μορφολογία υπογενών σπηλαίων	15
1.2.1. Μορφολογία μικρής κλίμακας	15
Μορφολογία μεγάλης κλίμακας	17
1.3 Σπηλαιοθέματα υπογενούς σπηλαιογένεσης	17
2. Μεθοδολογία	19
3. Θέσεις δειγματοληψίας	21
3.1 Εσωτερικές Ελληνίδες	21
3.1.1 Μάζα Ροδόπης	21
3.1.1.1. Σπήλαιο στο λατομείο του Μαύρου Βράχου	21
3.1.1.2 Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος	26
3.1.1.3 Σπήλαια στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών	26
3.1.1.4 Σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενοίκιο Όρος	28
3.1.2 Περιοδοπική Ζώνη	30
3.1.2.1 Σπήλαιο Ρετζικίου (Τρύπα του Φούρναρη)	30
3.1.2.2 Σπήλαια στο Όρος Άθως	30
3.1.2.3 Σπήλαιο Μαρώνειας	36
3.1.2.4 Σπήλαιο Καγιάλι, Διδυμότειχο	39
3.1.2.5 Σπήλαια Κουφόβουνου	41
3.1.3 Ζώνη Παιονίας	42
3.1.3.1 Σπήλαια της περιοχής Πετραλώνων	42
3.1.3.2 Σπήλαια Αγίας Παρασκευής	45
3.1.4 Ζώνη Αλμωπίας	50
3.1.4.1 Σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπη	50



3.1.5 Πελαγονική Ζώνη	51
3.1.5.1 Σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας	51
3.1.5.2 Σπήλαια Λέσβου	53
3.1.5.3 Σπήλαιο Ρούτση, Ραψάνη	54
3.1.6 Υποπελαγονική Ζώνη	58
3.1.6.1 Βάραθρο του Όρλιακα (Σπήλαιο των Κρυστάλλων)	58
3.1.7 Αττικοκυκλαδική Ζώνη	60
3.1.7.1 Σπήλαια Υμηττού	60
3.1.7.2 Σπήλαια Ικαρίας	62
3.3 Εξωτερικές Ελληνίδες	66
3.3.1 Ζώνη Πίνδου	66
3.3.1.1 Σπήλαιο Κρύα Βρύση	66
3.3.2 Ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως	67
3.3.2.1 Σπήλαιο Ανυγρίδων Νυμφών ή Λουτρών Καϊάφα	67
3.3.3 Ιόνια Ζώνη	68
3.3.3.1 Σπήλαιο Κουνουπέλι	68
4. Αποτελέσματα	70
4.1 Ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα	70
4.1.1. Σπήλαιο στο λατομείο Μαύρου Βράχου	70
4.1.2 Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος	74
4.1.3 Σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενοίκιο	77
4.1.4 Σπήλαιο Ρετζικίου (Τρύπα του φούρναρη)	78
4.1.5 Σπήλαια στο Όρος Άθως	78
4.1.6 Σπήλαιο Μαρώνειας	80
4.1.6 Σπήλαιο Καγιάλι, Διδυμότειχο	84
4.1.7 Σπήλαια Κουφόβουνου	84
4.1.8 Σπήλαια Πετραλώνων	85
4.1.9 Σπήλαια Αγίας Παρασκευής	89
4.1.10 Σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπη	90
4.1.11 Σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας	91
4.1.12 Σπήλαια Λέσβου	93
4.1.13 Σπήλαιο Ρούτση, Ραψάνη	96
4.1.14 Βάραθρο Όρλιακα	97



4.1.15 Σπήλαια Ικαρίας	99
4.1.16 Σπήλαιο Κρύας Βρύσης	100
4.1.17 Σπήλαια Πελοποννήσου	103
4.2 Σταθερά ισότοπα οξυγόνου, άνθρακα και θείου	106
4.3 Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων	109
4.3.1. Λατομείο Πολυκάρπης	109
4.3.2 Αγία Παρασκευή	109
4.3.3 Βάραθρο Όρλιακα	111
4.3.4 Όρος Άθως, Κελλί Παχώμιου	111
4.3.5 Σπήλαιο Ρετζικίου	112
4.3.6 Σπήλαια Πετραλώνων	113
4.3.7 Κρύα Βρύση	114
4.3.8 Σπήλαια Λέσβου	115
4.3.9 Προέλευση ρευστών	115
5. Συζήτηση	117
5.1. Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων της ισοτοπικής σύστασης	122
5.2 Σπηλαιογένεση από ανθρακικό οξύ	126
5.2.1. Σπήλαιο στο λατομείο Μαύρου Βράχου	126
5.2.2. Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος	128
5.2.3 Σπήλαια στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών	129
5.2.4 Σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενοίκιο	130
5.2.5 Σπήλαιο Ρετζικίου	131
5.2.5 Σπήλαια στο Όρος Άθως	131
5.2.6. Σπήλαιο Μαρώνειας	132
5.2.7. Σπήλαια Έβρου	134
5.2.8 Σπήλαια της περιοχής Πετραλώνων	134
5.2.9 Σπήλαια Αλμωπίας	137
5.2.10 Σπήλαια Λέσβου	138
5.2.11 Σπήλαιο Ρούτση	139
5.2.12 Βάραθρο Όρλιακα	139
5.2.13 Σπήλαια Υμηττού	140
5.2.14 Σπήλαια Ικαρίας	140
5.2.15 Σπήλαιο Κρύας Βρύσης	140



5.3 Σπηλαιογένεση από θειικό οξύ	141
5.3.1 Σπήλαια Αγίας Παρασκευής	141
5.3.2 Σπήλαια Κουνουπέλι και Ανυγρίδων Νυμφών	142
5.2.3 Γεωμορφολογικός έλεγχος	143
5.3 Σχηματισμός υπογενών σπηλαίων σε σχέση με τη δομή του ελληνικού ορογενούς	144
6. Συμπεράσματα	148
Βιβλιογραφία	151



Η διατριβή εξετάζει τον τρόπο γένεσης των υπογενών σπηλαίων της Ελλάδας που σχηματίστηκαν από ανερχόμενα υδροθερμικά ρευστά, με έμφαση στην ορυκτολογική, γεωχημική και ισοτοπική σύσταση των σπηλαιοθεμάτων, καθώς και στην μικροθερμομετρική μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων σε ασβεστίτες. Το πρώτο στάδιο της διατριβής αποτέλεσε ο εντοπισμός των πιθανών υπογενών σπηλαίων στον ελληνικό χώρο και στη συνέχεια ακολούθησε η επιτόπια έρευνα, η αναγνώριση και τεκμηρίωσή τους. Σε πολλές περιπτώσεις εντοπίστηκαν και νέα σπήλαια. Το στάδιο της εργασίας υπαίθρου περιελάμβανε την τοπογραφική χαρτογράφηση και φωτογραφική τεκμηρίωση, την εξερεύνησή τους και τη μελέτη της υπόγειας γεωμορφολογίας με την καταγραφή και παρατήρηση των μορφών διάλυσης. Από την έρευνα αυτή εντοπίστηκαν σχεδόν εκατό σπήλαια σε όλες τις γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας. Σε ένα ποσοστό περίπου 20% αυτών των σπηλαίων έγινε εφικτό να εντοπιστούν δευτερογενείς αποθέσεις ορυκτών που σχηματίστηκαν από υδροθερμικά ρευστά, τα οποία συμμετείχαν στην διαδικασία της σπηλαιογένεσης.

Αναλυτικά μελετήθηκαν 33 σπήλαια στις ακόλουθες 21 τοποθεσίες: σπήλαιο στο λατομείο του Μαύρου Βράχου στο Σιδηρόκαστρο, σπήλαια στο Φαλακρό Όρος, σπήλαια στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών, σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενόικιο, σπήλαιο Ρετζικίου στη Θεσσαλονίκη, σπήλαια στο Όρος Άθως, σπήλαιο Μαρώνειας, σπήλαιο Καγιάλι και σπήλαια Κουφόβουνου στον Έβρο, σπήλαια Πετραλώνων και Νυχτερίδων στην περιοχή των Πετραλώνων, σπήλαια Αγίας Παρασκευής Χαλκιδικής, σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας, σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης, σπήλαια Λέσβου, σπήλαιο Ρούτση στη Ραψάνη, βάραθρο του Όρλιακα, σπήλαια Υμηττού, σπήλαια Ικαρίας, σπήλαιο Κρύας Βρύσης στην Καρδίτσα, και σπήλαια Κουνουπέλι και Ανυγρίδων Νυμφών στη δυτική Πελοπόννησο.

Τα σπήλαια αυτά αρχικά αναγνωρίστηκαν ως υπογενή με γεωμορφολογικά κριτήρια. Στη συνέχεια διερευνήθηκαν περαιτέρω, για να εντοπιστούν τα σπηλαιοθέματα που συνδέονται με τη σπηλαιογένεση. Τέτοια σπηλαιοθέματα ήταν κρύσταλλοι ασβεστίτη, καθώς και μαστοειδείς αποθέσεις με μορφή επιφλοιώσεων που έχουν αποθεθεί στα τοιχώματα των σπηλαίων και είναι γνωστές ως «mammillaries» ή «cave clouds». Αυτά τα σπηλαιοθέματα σχηματίζονται κυρίως στο τελευταίο στάδιο της υπογενούς σπηλαιογένεσης.



Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τα παραπάνω σπήλαια μελετήθηκαν με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία, με γεωχημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με XRF, ICP-MS και ICP-AES, με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), με μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS), με ανάλυση σταθερών ισοτόπων C και O σε ασβεστίτες και ισοτόπων S και O σε δείγματα γύψου, και με μικροθερμομετρική μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων. Τα δεδομένα που προέκυψαν συνδυάστηκαν με γεωμορφολογικά, τεκτονικά, υδρολογικά και άλλα στοιχεία στα επιμέρους σπήλαια, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τη σπηλαιογένεση κάθε σπηλαίου ή ομάδας σπηλαίων. Έτσι, για κάθε περίπτωση σπηλαίου που μελετήθηκε ερμηνεύεται η σπηλαιογένεση, ταξινομείται το σπήλαιο με βάση τους τύπους υπογενών σπηλαίων και δίνεται όπου είναι δυνατό ένα χρονικό πλαίσιο για το σχηματισμό του.

Η ορυκτολογική σύσταση από τα δείγματα των σπηλαίων που μελετήθηκαν αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη, γύψο και οξειδία Fe και Mn. Σπανιότερα εντοπίζονται θειούχα και θευκά ορυκτά, όπως αυτά της παραγένεσης κίτρινη σανδαράχη-ταμαρουγκίτης-πιγκερινγκίτης-γύψος στα σπήλαια των Λουτρών Αγίας Παρασκευής στη Χαλκιδική. Επίσης, σε δύο περιπτώσεις εντοπίστηκε χαλαζίας. Συνολικά καταγράφηκαν 10 ορυκτά που συνδέονται με τις υπογενείς διεργασίες δημιουργίας και εξέλιξης των σπηλαίων που μελετήθηκαν. Αυτά τα ορυκτά είναι τα εξής: ασβεστίτης, αραγωνίτης, γύψος, γκαιτίτης, χαλαζίας, κίτρινη σανδαράχη, ταμαρουγκίτης, πιγκερινγκίτης, αλουνίτης, και βαρύτης. Επιπλέον εντοπίστηκαν οξειδία και υδροξειδία Fe και Mn, καθώς και άμορφα πυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα οξειδία και υδροξειδία σιδήρου και μαγγανίου μελετήθηκαν για πρώτη φορά στα ελληνικά σπήλαια και εντοπίστηκε η μοναδική ως τώρα περίπτωση στην Ελλάδα απόθεσης που φέρει βιο-υπογραφές μικροοργανισμών. Ο χαλαζίας βρέθηκε για πρώτη φορά σε ελληνικά σπήλαια. Από τα ορυκτά που εντοπίστηκαν στα σπήλαια αυτά, μελετήθηκαν ειδικότερα ο ασβεστίτης, η γύψος και τα οξειδία Fe και Mn.

Η χημική σύσταση των ασβεστιτών ποικίλλει σημαντικά κυρίως ως προς τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις οι οποίες προφανώς έχουν σχέση με τις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε περιοχή, όπως τα διαφορετικά πετρώματα ανά περιοχή, ο χημισμός των υδροθερμικών ρευστών και του νερού, και η υπόγεια διαδρομή τους, η θερμοκρασία, η πίεση, και ο ρυθμός απόθεσης. Οι χημικές αναλύσεις σε κρυστάλλους ασβεστίτη έδειξαν στα περισσότερα σπήλαια σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε Fe, Mn, Zn, As, Rb και Sr, ενώ σπανιότερα ανιχνεύθηκαν Cu, Ba, Hg, Ni και Pb. Αναλύσεις σε γκαιτίτες έδειξαν επίσης την

παρουσία Ga, V, W, La και Ce. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορούν να συνδεθούν με τα γεωθερμικά πεδία ή σε κάποιες περιπτώσεις με μεταλλοφορίες στις επιμέρους περιοχές.

Στα δείγματα ασβεστίτη που μελετήθηκαν, οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  κυμαίνονται από -12,7 έως 5,42 ‰ VPDB και του  $\delta^{18}\text{O}$  από -16,98 έως -4,39 ‰ VPDB. Οι τιμές για το  $\delta^{13}\text{C}$  προβάλλονται στο εύρος των ασβεστιτών από υδροθερμικά-υπογενή συστήματα σπηλαιών και έχουν υψηλότερες τιμές από αυτές που συνήθως εμφανίζουν τα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης και ακόμη περισσότερο από τις τιμές που υπάρχουν στο έδαφος. Συνεπώς σε συνδυασμό αυτά τα στοιχεία δείχνουν ότι η πηγή του διοξειδίου του άνθρακα είναι αβιογενής. Για το  $\delta^{18}\text{O}$  φαίνεται ότι οι χαμηλότερες τιμές προβάλλονται στο εύρος των τιμών  $\delta^{18}\text{O}$  σε ασβεστίτες από άλλα υδροθερμικά σπήλαια. Ωστόσο, στο σύνολό τους τα δεδομένα εμφανίζουν μια μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  που σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης από τα ρευστά εγκλείσματα δείχνουν υψηλότερες θερμοκρασίες των υδροθερμικών ρευστών κατά τη σπηλαιογένεση.

Αντίστοιχα, στα δείγματα γύψου οι τιμές του  $\delta^{34}\text{S}$  κυμαίνονται από -27,7 έως -4,0 ‰ VCDT και του  $\delta^{18}\text{O}$  από -4,57 έως -1,86 ‰ VSMOW. Οι τιμές των ισοτόπων  $\delta^{34}\text{S}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  από τα δείγματα γύψου δείχνουν μια διαφοροποίηση μεταξύ της γύψου από την Αγία Παρασκευή Χαλκιδικής και από την δυτική Πελοπόννησο, όπου φαίνεται ότι το  $\text{H}_2\text{S}$  παράγεται σε βάθος εξαιτίας της αναγωγής των θεικών αλάτων και της παρουσίας υδρογονανθράκων.

Τα ρευστά που δημιούργησαν τα σπήλαια που μελετήθηκαν είχαν κυρίως μετεωρική προέλευση. Οι μέσες τιμές που εμφανίζουν οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης που μετρήθηκαν στους ασβεστίτες είναι υψηλές, και κυμαίνονται από 90°C έως 225°C, και οι αλατότητες κυμαίνονται από 0,2 έως 3,4 wt% NaCl equiv.

Η σπηλαιογένεση οφείλεται σε διάλυση κυρίως από ανθρακικό οξύ και σε κάποιες περιπτώσεις, όπως στην Αγία Παρασκευή Χαλκιδικής και στην δυτική Πελοπόννησο, από θεικό οξύ. Η πρώτη περίπτωση συνοδεύεται από απόθεση ανθρακικού ασβεστίου όταν με την άνοδο στην ανώτερη υδροδυναμική ζώνη μειώνεται η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα. Η δεύτερη περίπτωση έχει ως αποτέλεσμα της σπηλαιογένεσης το σχηματισμό θειούχων και θεικών ορυκτών.

Τα σπήλαια που συνδέονται με την απόθεση ανθρακικού ασβεστίου εμπίπτουν στην κατηγορία της ενδογενούς υπογενούς σπηλαιογένεσης που τοποθετείται χωρικά στη ζώνη της ρευστο-γεωδυναμικής επίδρασης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η άνοδος των ρευστών γίνεται





διαμέσου των σχηματισμών αυτής της ζώνης με ροές που ελέγχονται από ρηξιγενείς τεκτονικές δομές. Όσα σπήλαια δεν εμπίπτουν στην παραπάνω κατηγορία της ενδογενούς υπογενούς σπηλαιογένεσης, ανήκουν στην ομάδα υπογενών σπηλαίων που σχηματίζονται σε ελεύθερους ή εγκλωβισμένους υδροφορείς που διακόπτονται πλευρικά από την επιφανειακή διάβρωση ή πλευρικά επικοινωνούν με τη θάλασσα, και η σπηλαιογένεση καθοδηγείται από θειικό οξύ, όπως στα σπήλαια στη δυτική Πελοπόννησο. Υπάρχει επιπλέον και η περίπτωση των σπηλαίων της Αγίας Παρασκευής, όπου διαπιστώνεται η συνύπαρξη χωρικά της σπηλαιογένεσης από θειικό οξύ και της ενδογενούς υπογενούς σπηλαιογένεσης, δείχνοντας ότι πρόκειται για μια περίπτωση πολλαπλών φάσεων σπηλαιογένεσης.

Με βάση τον τύπο των σπηλαίων, βρέθηκε μια στενή σχέση τους με γεωθερμικά ρευστά και την ύπαρξη εφελκυστικού γεωδυναμικού καθεστώτος, την κατάρρευση του ορογενούς που συνοδεύεται από εκτατικές κινήσεις και ρήγματα που μπορούν να ευνοήσουν την άνοδο ρευστών. Η διείσδυση μαγματικών σωμάτων, ο σχηματισμός λεκανών και κατά συνέπεια η δημιουργία συνθηκών για γεωθερμικές ανωμαλίες και γεωθερμικά πεδία έχει συμβάλει καθοριστικά στη δημιουργία των υπογενών σπηλαίων.





The dissertation examines the formation of hypogene caves formed by ascending hydrothermal fluids, with an emphasis on the mineralogical, geochemical, and isotopic composition of cave deposits, as well as the microthermometric study of fluid inclusions in calcites. The first stage of the dissertation involved identifying potential hypogene caves in Greek territory, followed by on-site investigation, identification, and documentation. In many cases, new caves were discovered. Fieldwork included topographic mapping, photographic documentation, exploration, and study of underground geomorphology, with recording and observation of dissolution features. Nearly one hundred caves were identified in all geological zones of Greece through this research. Approximately 20% of these caves revealed secondary mineral deposits formed by hydrothermal fluids participating in the speleogenetic process.

Specifically, 33 caves studied in the following 21 locations: Mavros Vrachos Quarry Cave in Sidirokastro, caves in Falakro Mountain, caves in the Loutra Eleftheron area, Theohari Cave in Menoikio, Retziki Cave in Thessaloniki, caves on Mount Athos, Maroneia Cave, Kagiali Cave, and Koufovouno Cave in Evros, Petralona and Nychteridon Caves in the Petralona region, Aghia Paraskevi Caves in Chalkidiki, Almopia Varathron Cave, Polycarpi Quarry caves, Lesvos caves, Routsis Cave in Rapsani, Orliakas pothole, Ymittos caves, Ikaria Caves, Kryas Vrysi Cave in Karditsa, and Kounoupele and Anygridon Nymphon caves in the W. Peloponnese region. Initially, these caves were recognized as hypogene based on geomorphological criteria. Further exploration aimed to identify cave formations associated with speleogenesis. Such formations included calcite crystals, as well as coatings deposited on cave walls, known as "mammillaries" or "cave clouds." These cave formations primarily develop during the final stage of hypogene cave formation.

Samples collected from these caves were studied using optical and electron microscopy, geochemical analyses of major and trace elements with XRF, ICP-MS, and ICP-AES, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), stable isotope analysis of C and O in calcites, and S and O isotopes in gypsum samples, along with microthermometric study of fluid inclusions. The resulting data were combined with geomorphological, tectonic, hydrological, and other data for individual caves to draw conclusions regarding the speleogenesis of each cave or cave group. For each cave studied, the cave genesis

was interpreted, caves were classified based on hypogene cave types, and a chronological framework for cave formation was provided where possible.

Mineralogical composition of cave samples mainly consist of calcite, gypsum, and Fe and Mn oxides. Rarely, sulfides and sulfate minerals were found, such as those of the paragenesis of orpiment-tamarugite-pickeringite-gypsum in the caves of Loutra Agias Paraskevis in Chalkidiki. Quartz was also identified in two cases. Overall, 10 minerals related to hypogene processes of cave formation and evolution were recorded in the studied caves, including calcite, aragonite, gypsum, goethite, halotrichite, orpiment, tamarugite, pickeringite, alunite, and barite. Additionally, Fe and Mn oxides and hydroxides, as well as amorphous pyritic and argillaceous minerals, were found. Iron and manganese oxides and hydroxides were studied for the first time in Greek caves, revealing the unique occurrence of microorganism bio-signatures in Greece. Quartz was found for the first time in Greek caves. Among these minerals, calcite, gypsum, and Fe and Mn oxides were studied in more details.

The chemical composition of calcites varies significantly, mainly with respect to trace elements, which exhibit significant fluctuations that are evidently related to the specific conditions prevailing in each area, such as the different rocks in each region, the chemistry of hydrothermal fluids and water, and their underground pathways, temperature, pressure, and deposition rate. Chemical analyses of calcite crystals have shown relatively high concentrations of Fe, Mn, Zn, As, Rb, and Sr in most caves, while Cu, Ba, Hg, Ni, and Pb were detected less frequently. Analyses of goethites also revealed the presence of Ga, V, W, La, and Ce. All these elements can be linked to geothermal fields or, in some cases, to ore mineralizations in specific areas.

In the studied calcite samples, the  $\delta^{13}\text{C}$  values range from -12.7 to 5.42 ‰ VPDB and the  $\delta^{18}\text{O}$  values from -16.98 to -4.39 ‰ VPDB. The  $\delta^{13}\text{C}$  values are plotted within the range of calcites from hydrothermal-hypogene cave systems, and have higher values than those usually found in speleothems from the vadose zone and from those in soil. Therefore, in combination, these compositions indicate that the source of carbon dioxide is abiogenic. For  $\delta^{18}\text{O}$ , the lower values are plotted within the range of  $\delta^{18}\text{O}$  values in calcites from other hydrothermal caves. However, overall, the data show a shift towards higher  $\delta^{18}\text{O}$  values, which, combined with the high homogenization temperatures from the fluid inclusions, indicate higher temperatures of the hydrothermal fluids during speleogenesis.

Similarly, in gypsum samples, the  $\delta^{34}\text{S}$  values range from -27.7 to -4.0 ‰ VCDT and the  $\delta^{18}\text{O}$  values from -4.57 to -1.86 ‰ VSMOW. The isotopic values of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  from gypsum samples show discrimination between gypsum from Agia Paraskevi in Chalkidiki and from western Peloponnese, where  $\text{H}_2\text{S}$  is produced at depth due to the reduction of sulfate salts and the presence of hydrocarbons.

The fluids that created the studied caves were mainly meteoric in origin. The average homogenization temperatures measured in calcites are high, ranging from 90°C to 225°C, and the salinities range from 0.2 to 3.4 wt% NaCl equiv.

Speleogenesis is attributed primarily to dissolution by carbonic acid and in some cases, such as in Agia Paraskevi in Chalkidiki and western Peloponnese, by sulfuric acid. The former case is accompanied by the deposition of calcium carbonate when the partial pressure of carbon dioxide decreases as it rises to the upper hydrodynamic zone. The second case results in the formation of sulfuric and sulfurous minerals due to speleogenesis.

Caves associated with the deposition of calcium carbonate fall into the category of endogenous hypogene caves located spatially in the zone of fluid-geodynamic influence. In these cases, the rise of fluids occurs through formations in this zone with flows controlled by tectonic structures. Caves that do not fall into this category belong to the group of hypogene caves formed in free or confined aquifers that are laterally interrupted by surface erosion or laterally communicate with the sea, and speleogenesis is guided by sulfuric acid, as in caves in western Peloponnese. Additionally, there are cases like those in Agia Paraskevi caves, where the coexistence of sulfuric acid-driven speleogenesis and endogene hypogene speleogenesis is observed, indicating a case of multiple-phase speleogenesis.

Based on the type of caves, a close relationship was found with geothermal fluids and the presence of an extensional geodynamic regime, the collapse of the orogeny accompanied by extensive movements and faults that can favor fluid ascent. The intrusion of magmatic bodies, the formation of tectonic basins, and consequently, the creation of conditions for geothermal anomalies and fields have contributed significantly to the formation of hypogene caves.



Η παρούσα διατριβή αποτέλεσε για μένα μια παράλληλη ερευνητική δραστηριότητα που διενήργησα κατά την πάροδο των ετών που ασχολήθηκα με το πρώτο μου γνωστικό αντικείμενο την Παλαιοντολογία Σπονδυλωτών και τα συναφή πεδία (Στρωματογραφία, Ταφονομία, Παλαιοικολογία κλπ) ακόμη και πριν την επίσημη έναρξή της. Με τη συγκέντρωση επαρκούς πληροφορίας και χάρη στη σύμφωνη γνώμη του επιβλέποντα καθηγητή Βασίλη Μέλφου, αποφασίσαμε να συμπεριλάβουμε σε μια ενιαία εργασία τα δεδομένα που είχαν συγκεντρωθεί από τον γράφοντα και να επεκτείνουμε την έρευνα, ώστε πλέον να μπορούν να εξαχθούν γενικευμένα συμπεράσματα για αυτή την ιδιαίτερη κατηγορία σπηλαίων, τα υπογενή.

Η ανάθεση της εργασίας αυτής έγινε με την απόφαση 224/18-3-2016 του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Η δειγματοληψία στα σπήλαια έγινε με την άδεια που χορηγήθηκε από την Εφορεία Παλαιοανθρωπολογίας και Σπηλαιολογίας του Υπουργείου Πολιτισμού και Αθλητισμού (Αριθ. Πρωτ. ΥΠΠΟΑ/ΓΔΑΠΚ/ΕΠΣ/ΤΑΠΙΠ/294405/176555/4476/1927 στις 19/12/2016).

Στον επιβλέποντα της εργασίας Καθηγητή Βασίλη Μέλφο, θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμηση και τις θερμότερες ευχαριστίες μου για τον τρόπο με τον οποίο συνεργαστήκαμε κατά τη διάρκεια αυτής της διατριβής, αλλά και πολύ νωρίτερα από τα πρώιμα ερευνητικά χρόνια μου.

Για την Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου είμαι ευγνώμων και την ευχαριστώ θερμά για τις πολύτιμες ώρες που αφιέρωσε στις μελέτες ορυκτών που κάναμε με τη χρήση του SEM, καθώς και τις συζητήσεις μας για το σχηματισμό των ορυκτών αυτών και τη σχέση τους με τη σπηλαιογένεση.

Τον Καθηγητή Παναγιώτη Βουδούρη μέλος της τριμελούς επιτροπής της διατριβής μου ευχαριστώ θερμά για την πάντα θετική οπτική του στα θέματα που ανέπτυξα και τις συμβουλές του που βελτίωσαν την εργασία μου.

Θεωρώ χρέος, επίσης, να αναφέρω και να ευχαριστήσω του ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα και που ανέλαβαν και πραγματοποίησαν αναλύσεις των δειγμάτων που μελετήθηκαν στη διατριβή αυτή: τον Καθηγητή Onac Bogdan, Πανεπιστήμιο Florida USA για το μεγαλύτερο μέρος των ισοτοπικών αναλύσεων, τον Καθηγητή Στέλιο Στούλο του Τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ. για τις μετρήσεις ραδιενέργειας σε δείγματα ασβεσίτη, την Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. για την εξέταση των δειγμάτων στο SEM, τον Καθηγητή



Βασίλη Μέλφο, για τη καθοδήγηση και συνεργασία στη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων, τον Καθηγητή Νικόλαο Καντηράνη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. για τις αναλύσεις XRPD, τον Dr. Don Hall, "FIT, A Schlumberger Company", Tulsa, Oklahoma (U.S.A), για την ανάλυση Direct Quadrupole Mass Spectrometric Analysis στην αέρια φάση των ρευστών εγκλεισμάτων από το σπήλαιο Νυχτερίδων, τον Γεωλόγο MSc Μιχάλη Φίτρο, τον αείμνηστο Δρ. Γιώργο Οικονόμου και τον τμηματάρχη Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας κ. Δ. Ταρενίδη από την Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΕΑΓΜΕ), για τις αναλύσεις XRF των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Η εργασία βασίστηκε σε μια χρονοβόρα, εκτεταμένη και συστηματική έρευνα πεδίου. Αυτή η έρευνα είναι εκ φύσεως απαιτητική, με δύσκολες μεταφορές εξοπλισμού, ειδικές τεχνικές εξερεύνησης σπηλαίων και ενίοτε επικίνδυνη. Ευτυχώς για μένα είχα την τύχη να με πλαισιώσουν και να με βοηθήσουν φίλοι και συνεργάτες, στους οποίους είμαι υπόχρεος και τους ευχαριστώ ιδιαίτερω. Τους αναφέρω αλφαβητικά: Γιώργος Αβαγιανός, Βασίλης Αθανασόπουλος, Κώστας Βασιλείου, Ελευθέριος Ελευθεριάδης, Σάββας Ιωαννίδης, Ηρακλής Καλογερόπουλος, Θωμάς Λαμπρακόπουλος, Ηλίας Λαμπρόπουλος, Δημήτρης Λεσσές, Λάμπρος Μακροστέργιος, Βασίλης Μέλφος, Σάκης Νταβλής, Θανάσης Ξανθόπουλος, Σπυριδούλα Παππά, Σάββας Παραγκαμιάν, Βασίλης Σιδηρόπουλος, Τάσος Σύρος, Κωνσταντίνος Τρίμμης. Πολλές φορές μαζί μας βρέθηκαν και φοιτητές μου στο Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ, σε διάφορες εργασίες πεδίου και δειγματοληψίες, καθιστώντας το όλο εγχείρημα διπλά σημαντικό με την εκπαιδευτική χροιά που απέκτησε.

Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης πλέον των δεδομένων που προέκυψαν, είχα την τύχη να συζητήσω τα διάφορα επιστημονικά θέματα, που κλήθηκα να κατανοήσω, με πολλούς συναδέλφους, όπως τον Καθηγητή Μάρκο Τράνο, τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Βουβαλίδη, τον Δρ. Μάνο Κατριβάνο, τη Δρ. Έφη Θωμαΐδου, που πραγματικά συνέβαλαν με τα σχόλια τους και τις γνώσεις τους στην τεκτονική και τη γεωμορφολογία, στη βελτίωση της δουλειάς μου, και τους ευχαριστώ ιδιαίτερω.

Ελπίζοντας πως δεν έχω παραλείψει κάποιον από τον μακρύ κατάλογο των ανθρώπων που συμπορεύτηκαν μαζί μου σε διάφορες φάσεις αυτής της διατριβής, θα ήθελα να καταλήξω ευχαριστώντας τους ανθρώπους που βρίσκονται πάντα δίπλα μου. Αυτοί δεν είναι άλλοι από την οικογένεια μου και επιθυμώ να αφιερώσω αυτή τη δουλειά στη Θάλεια και στη Μυρτώ, τις δυο κόρες μου, χάρη στις οποίες οδηγούμαι σε νέες εξερευνήσεις.

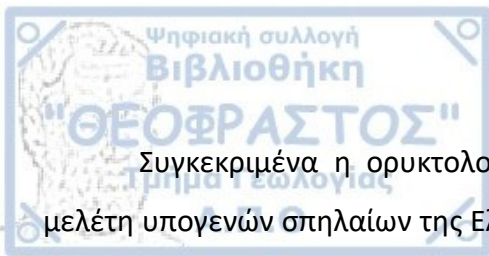


Ός σπήλαιο ορίζεται *“κάθε μη τεχνητός, δυνητικά κενός υπόγειος χώρος σε στερεά υλικά, ο οποίος μπορεί να δημιουργηθεί από γεωλογικές και βιολογικές διεργασίες δόμησης ή αποδόμησης (όπως είναι η διάλυση, η διάβρωση/αποσάθρωση, απόθεση, τεκτονική, μετακινήσεις μαζών, παραμόρφωση, δραστηριότητα ζωντανών οργανισμών και συνδυασμοί αυτών) αν οι διεργασίες αυτές είναι ικανές να δημιουργήσουν ανοίγματα τόσο μεγάλα ώστε να μπορεί να εισέλθει ο άνθρωπος”* (Lazaridis, 2022).

Τα υπογενή σπήλαια αποτελούν μία ειδική κατηγορία καρστικών σπηλαίων που έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον στις σπηλαιολογικές μελέτες παγκοσμίως κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Το αυξημένο ενδιαφέρον βασίζεται στο γεγονός πως υπάρχουν διεργασίες, υδρολογικές και γεωχημικές, που σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες γεωμορφολογικές, πετρογραφικές και τεκτονικές συνθήκες και δομές, δημιουργούν σπήλαια που διαφοροποιούνται από ότι είναι ευρύτατα γνωστό ως τυπικό “καρστικό” ή αλλιώς υπεργενετικό σπήλαιο, για να διαχωρίζεται από τα υπογενή καρστικά. Όπως λοιπόν παγκοσμίως, έτσι και στην Ελλάδα, τις τελευταίες περίπου δύο δεκαετίες έχει αναγνωριστεί ένας σημαντικός αριθμός σπηλαίων με υπογενή μορφολογικά χαρακτηριστικά. Η μελέτη αυτών των σπηλαίων επιχειρείται στην παρούσα διατριβή με σκοπό τη, για πρώτη φορά, εκτεταμένη συστηματική καταγραφή και διερεύνηση των υπογενών σπηλαίων στον ελληνικό χώρο. Ερωτήματα που επιχειρείται να απαντηθούν περιλαμβάνουν:

- τον εντοπισμό τους,
- τη διερεύνηση της γεωγραφικής κατανομής τους, ιδιαίτερα σε σχέση με το ελληνικό ορογενές και την τεκτο-ορογενετική εξέλιξη της εκάστοτε περιοχής,
- τη μορφολογία τους σε όλες τις κλίμακες παρατήρησης,
- τη συσχέτισή τους με τα υπόγεια νερά και τα γεωθερμικά πεδία,
- τις γεωχημικές διεργασίες που συμβάλλουν στο σχηματισμό τους, τις φυσικοχημικές συνθήκες υπό τις οποίες συνέβη η σπηλαιογένεση,
- την εκτίμηση χρονικών πλαισίων δημιουργίας, όπου αυτά είναι δυνατό να προσδιοριστούν.





Συγκεκριμένα η ορυκτολογική, η γεωχημική, η ισοτοπική και η μικροθερμομετρική μελέτη υπογενών σπηλαίων της Ελλάδας αποτελούν τα κύρια αντικείμενα αυτής της διατριβής που έχουν ως στόχο τον προσδιορισμό των συνθηκών σχηματισμού τους και την προέλευση των υδροθερμικών ρευστών από τα οποία δημιουργήθηκαν. Το σύνολο των δεδομένων χρησιμοποιείται για την κατηγοριοποίηση των υπογενών σπηλαίων που αναγνωρίζονται και συζητούνται ως προς τη δομή του ελληνικού ορογενούς.

## 1.1 Υπογενής σπηλαιογένεση

Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται κάποιες βασικές πληροφορίες για τις διαδικασίες, τους τύπους, τα περιβάλλοντα εμφάνισης και τις συνθήκες δημιουργίας των υπογενών σπηλαίων.

### 1.1.1 Ορισμός

Στην παρούσα εργασία ως υπογενής σπηλαιογένεση ορίζεται *“ο σχηματισμός υδροπερατών δομών διάλυσης από ανερχόμενα ρευστά, τα οποία τροφοδοτούν την ζώνη αυτή (με τα σπήλαια) από υδροστρωματογραφικά κατώτερες ενότητες, ενώ τα ρευστά προέρχονται από απομακρυσμένη, περιορισμένη (από στρώματα χαμηλής διαπερατότητας) ή βαθιά προέλευση, με τροφοδοσία ανεξάρτητη από την υπερκείμενη ή γειτονική επιφάνεια (του αναγλύφου)”* (Klimchouk 2017).

### 1.1.2 Καθεστώς ροής

Επιγραμματικά, αναφερόμενοι ως προς την υπόγεια ροή ρευστών σε μία υδρολογική λεκάνη μπορεί να προσδιοριστούν τα εξής καθεστώτα (Klimchouk 2017):

1. Συμπιεστικό (compactional): εμφανίζεται σε «νέες» καταβυθιζόμενες (subsiding) λεκάνες εξαιτίας της διαρκώς αυξανόμενης λιθοστατικής πίεσης στα θαμμένα ιζήματα, η οποία δημιουργεί υδροστατική πίεση στα ρευστά που βρίσκονται στο πορώδες των ιζημάτων, ωθώντας τα να διαφύγουν. Η διαφυγή γίνεται από τα τμήματα με την σημαντικότερη καταβύθιση προς τα πάνω και προς τα περιθώρια της λεκάνης. Τα ρευστά αυτά είναι είτε μετεωρικό, είτε θαλασσινό νερό. Σε πιο ώριμο στάδιο εξέλιξης της λεκάνης, η σημασία στην υπογενή σπηλαιογένεση είναι μικρή ή ανύπαρκτη.

2. **Θερμοβαρικό (thermobaric):** εμφανίζεται σε μεγαλύτερα βάθη από το συμπιεστικό καθεστώς και πολύ συχνά συνδυάζεται με αυτό. Η ανάπτυξή του οφείλεται σε θερμική διαστολή του νερού που μπορεί να συμπληρώνεται από επιπλέον προσφορά νερού λόγω αφυδάτωσης ένυδρων ορυκτών σε στρώματα χαμηλής διαπερατότητας. Τα ρευστά βρίσκονται υπό σημαντική υδροστατική πίεση και ακολουθούν ανοδική πορεία. Το καθεστώς αυτό μπορεί να οφείλεται σε ένα ακόμη βαθύτερα εντοπιζόμενου ενδογενούς καθεστώτος, με το οποίο και δύναται να αναμιχθεί.
3. **Βαθύ ενδογενές (deep endogenous):** Ρευστά που προέρχονται από μεταμόρφωση πετρωμάτων στον κατώτερο φλοιό και μαγματικά/πρωτογενή (juvenile) ρευστά από τον μανδύα και τον πυρήνα, μπορεί να διεισδύσουν στον ανώτερο φλοιό, δημιουργώντας γεωθερμικές ανωμαλίες. Αυτό το καθεστώς μπορεί να οδηγήσει σε υπογενή σπηλαιογένεση σε διάφορα, ακόμη και μη ανθρακικά, πετρώματα που βρίσκονται στα βαθύτερα τμήματα των λεκανών.
4. **Μετεωρικό (meteoric):** καταλαμβάνει το ανώτερο τμήμα του φλοιού και ο μηχανισμός εκκινείται με την έκθεση των πετρωμάτων στις επιφανειακές διεργασίες. Το νερό είναι μετεωρικό που έχει κατεισδύσει και κινείται εξαιτίας της βαρύτητας προς τα κάτω. Η κίνηση αυτή μπορεί να γίνει μέχρι και σε βάθη τριών χιλιομέτρων. Με την πάροδο του χρόνου, το καθεστώς αυτό ροής μπορεί να αντικαταστήσει στα εγγύτερα στην επιφάνεια πετρώματα το συμπιεστικό καθεστώς, το οποίο ωστόσο μπορεί να συνεχίσει να υφίσταται βαθύτερα.
5. **Ρεύματα συναγωγής (convection):** το καθεστώς αυτό ευνοείται όταν εμφανίζεται ελάττωση της πυκνότητας του ρευστού με την αύξηση του βάθους. Η ελάττωση αυτή μπορεί να οφείλεται είτε σε αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος, είτε σε μεταβολές της πυκνότητας. Η συνθήκη αυτή απαραίτητως συνδυάζεται με υψηλή περατότητα των πετρωμάτων από τα οποία διέρχεται το ρευστό. Η εμφάνιση του καθεστώτος αυτού ευνοείται σε περιοχές με μαγματικές διεισδύσεις και σε εβαπορίτες σημαντικού πάχους, καθώς και σε παράκτιες περιοχές.
6. **Σεισμική άντληση (seismic pumping):** αναφέρεται στη ροή που μπορεί να εμφανιστεί εξαιτίας διαδοχικών επεισοδίων μεταβολής του όγκου των πετρωμάτων (συστολή-





διαστολή) σε σεισμικά ενεργές περιοχές και ειδικά σε ζώνες ρηγμάτων και γύρω από αυτές.

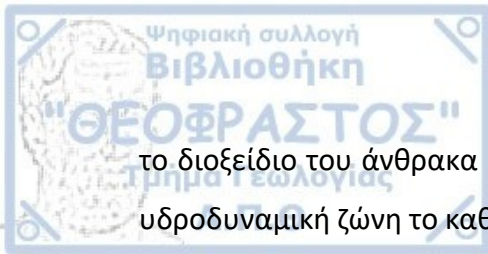
Οι παραπάνω διαδικασίες, πλην του μετεωρικού καθεστώτος, χαρακτηρίζονται από μεγάλες πιέσεις και γενικά ανοδικές ροές, λόγω μηχανισμών που εδράζονται στο εσωτερικό της Γης. Για το λόγο αυτό οι αιτίες ροής θεωρούνται ενδογενείς, ενώ στο μετεωρικό καθεστώς που καθοδηγείται από παράγοντες όπως η τοπογραφία και το κλίμα, θεωρούνται εξωγενείς.

Από τα παραπάνω, γίνεται εύκολα αντιληπτή η σχέση, η διαδοχή, καθώς και η εναλλαγή που δύναται να εμφανίζουν μεταξύ τους τα παραπάνω καθεστώτα ροής στο χρόνο. Μπορεί να υπάρξει επιπλέον ανάμιξη τους, όπως ήδη αναφέρθηκε για κάποια από αυτά και μάλιστα στις περιοχές που αυτό συμβαίνει, ενισχύεται και επιταχύνεται και η διάλυση.

### 1.1.3 Τύποι υπογενών σπηλαίων

Με βάση τις μελέτες των υπογενών σπηλαίων έχουν εντοπιστεί διάφορες περιπτώσεις σπηλαιογένεσης και αυτό συνεπάγεται την αναγνώριση επιμέρους γενετικών τύπων (Klimchouk, 2017), οι οποίοι δίνονται στη συνέχεια.

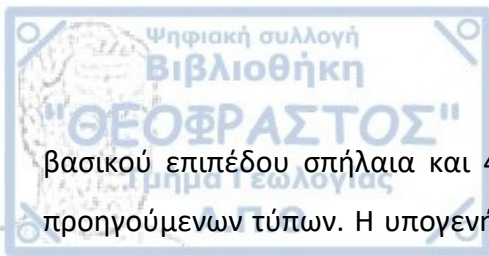
1. Αρτεσιανή (artesian) υπογενής σπηλαιογένεση: αναπτύσσεται σε μετεωρικό υδρολογικό καθεστώς και έχει σχέση με διαρροές προς τα πάνω εγκλωβισμένων υδροφορέων που επικοινωνούν μεταξύ τους. Εμφανίζεται συχνότερα στα ανώτερα στρώματα ώριμων κρατονικών ιζηματογενών λεκανών και σε μετα-ορογενετικές περιοχές που εμφανίζουν ετερογένεια στη διαπερατότητα, διαστρωμένους υδροφορείς, σημαντική και βαθιά διείδυση των μετεωρικών νερών και επίδραση της τοπογραφίας στην κίνηση του υπόγειου νερού. Οι διαδικασίες αυτές συμβαίνουν στην υδροδυναμική ζώνη της κλιματικής επίδρασης και υδρογραφικής επίδρασης του αναγλύφου.
2. Ενδογενής (endogenous) υπογενής σπηλαιογένεση: τοποθετείται χωρικά στη ζώνη της ρευστο-γεωδυναμικής επίδρασης και πραγματοποιείται από την άνοδο ρευστών διαμέσου σχηματισμών αυτής της ζώνης. Εμφανίζεται σε σημαντικό βάθος ακόμη και αρκετών χιλιομέτρων, αλλά μπορεί να επιδράσει και στην ανώτερη υδροδυναμική ζώνη στην περίπτωση που κάποια ανοδική ροή ρευστού φτάσει σε μικρά βάθη. Οι ροές αυτές ελέγχονται από τεκτονικές δομές. Αν ωστόσο στη σπηλαιογένεση η διάλυση ορίζεται από



το διοξείδιο του άνθρακα και τα γεωθερμικά ρευστά, τότε με την άνοδο στην ανώτερη υδροδυναμική ζώνη το καθεστώς διάλυσης-σπηλαιογένεσης μεταβάλλεται σε καθεστώς απόθεσης ανθρακικού ασβεστίου, λόγω μείωσης της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα. Σαν τύπος σπηλαιογένεσης παρατηρείται σε διάφορα γεωδυναμικά καθεστώτα και κυρίως σε περιοχές με εφελκυστικό καθεστώς, όπως οι ενδοηπειρωτικές λεκάνες διάρρηξης, τα ενεργά γεωτεκτονικά περιθώρια και οι πτυχο-εφιπτευτικές ζώνες. Σε αυτήν την κατηγορία αναγνωρίζονται δύο επιμέρους υποκατηγορίες, ανάλογα με το αν τα πτητικά που συμμετέχουν στα ρευστά προέρχονται από ηφαιστειακή δραστηριότητα ή είναι ενδογενή πτητικά από άλλες πηγές.

3. Συνδυασμός των παραπάνω δύο τύπων σπηλαιογένεσης (combined artesian/endogenous): όταν ρευστά με προέλευση τις λεκάνες (basinal) με ή χωρίς τη συμβολή "basement" ρευστών, ανέρχονται μέσω ασυνεχειών που διαπερνούν διαφορετικούς σχηματισμούς, καταλήγουν να αλληλεπιδρούν με τις ανώτερες υδροδυναμικά ζώνες. Ο τύπος αυτός είναι συχνός σε γεωδυναμικά ενεργές κρατονικές λεκάνες, σε ενδο-ορεινές και σε ορεινές λεκάνες. Η σπηλαιογένεση κυρίως επικεντρώνεται σε βαθιές ρηξιγενείς ζώνες και ρήγματα και αναπτύσσεται σε περιοχές αλληλεπίδρασης διαφορετικών καθεστώτων ροής και στα περιθώρια λεκανών.
4. Υπογενής σπηλαιογένεση σε ελεύθερους ή εγκλωβισμένους υδροφορείς, που διακόπτονται από την επιφανειακή διάβρωση ή πλευρικά επικοινωνούν με τη θάλασσα (hypogene karstification in unconfined/confined aquifers, partly incised by the erosional network, or side-open to the sea): Η περίπτωση αυτή περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει διάλυση που βασίζεται στο θειικό οξύ. Προκαλείται από βαθιάς προέλευσης ρευστά που περιέχουν υδρόθειο και ανέρχονται σε ελεύθερους υδροφορείς και στο βασικό επίπεδο. Η άλλη περίπτωση περιλαμβάνει την παράκτια υπογενή σπηλαιογένεση, όπου η διάλυση πραγματοποιείται εξαιτίας της ανάμειξης των καρστικού υδροφόρου με το θαλασσινό νερό.

Οι παραπάνω γενετικοί τύποι οδηγούν σε ορισμένους μορφολογικούς τύπους συστημάτων σπηλαίων, αν αυτά παρατηρηθούν σε κατακόρυφη τομή. Έτσι αναγνωρίζονται τα 1) στρωματόμορφα σπήλαια, 2) εγκάρσιας (στους σχηματισμούς) ανάπτυξης σπήλαια, 3)



βασικού επιπέδου σπήλαια και 4) τα σύνθετα σπήλαια, που αποτελούν συνδυασμούς των προηγούμενων τύπων. Η υπογενής σπηλαιογένεση στους ελεύθερους υδροφορείς σχηματίζει σπήλαια βασικού επιπέδου, ενώ οι υπόλοιποι τύποι σχηματίζονται στην αρτεσιανή και την ενδογενή υπογενή σπηλαιογένεση.

## 1.2 Μορφολογία υπογενών σπηλαίων

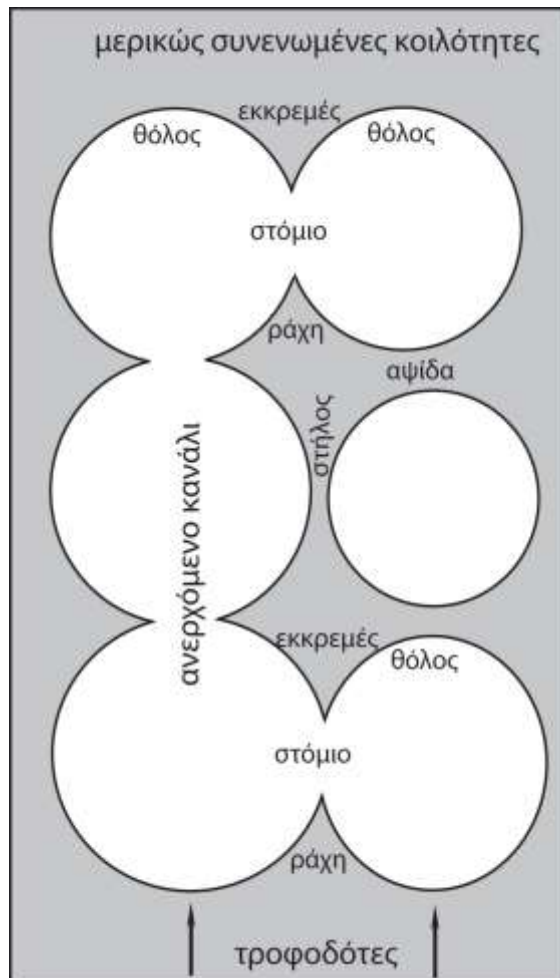
Η μορφολογία των υπογενών σπηλαίων εξετάζεται σε διάφορες κλίμακες, από τη μικρή κλίμακα που περιλαμβάνει τις μορφές διάλυσης με μεγέθη μικρότερα από τις διαστάσεις των περασμάτων, τη μέση κλίμακα που αφορά το σχήμα των περασμάτων και την μεγαλύτερη δυνατή κλίμακα που περιλαμβάνει το πρότυπο της διάλυσης, όπως αυτό παρατηρείται σε κάτοψη.

### 1.2.1. Μορφολογία μικρής κλίμακας

Τα χωρίσματα (partitions) περιλαμβάνουν διάφορες υπολειμματικές μορφές διάλυσης του πετρώματος που διαχωρίζουν γειτονικούς χώρους που συνήθως έχουν σχήμα θόλων που με την πρόοδο της διάλυσης συνενώνονται με στόμια επικοινωνίας (Εικ. 1). Παρατηρείται ότι κάποιοι από τους όρους που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία (Osborne, 2004, Dublyansky, 2013) διαφοροποιούνται κυρίως ως προς τη θέση στην οποία εντοπίζονται οι μορφές διάλυσης ή ως προς το εξελικτικό στάδιο στο οποίο βρίσκονται.

- Οι στήλοι (pillars) εκτείνονται από το δάπεδο έως την οροφή και εμφανίζουν κοίλα τοιχώματα. Είναι αποτέλεσμα ατελούς συνένωσης γειτονικών θαλάμων ή περασμάτων.
- Οι αψίδες ή γέφυρες (arches, rock bridges) αποτελούν αντίστοιχα μορφολογικά γνωρίσματα με τους στύλους, από τους οποίους διαφέρουν ως προς την οριζόντια τοποθέτησή τους, που προκύπτει από την ατελή συνένωση χώρων με κατακόρυφη διάταξη.
- Τα εκκρεμή (ceiling pendants) είναι προεξοχές του πετρώματος της οροφής προς τα κάτω. Οι πλευρές τους είναι κοίλες.
- Οι προεξοχές (juts) είναι προεξέχοντες από τα τοιχώματα όγκοι πετρώματος, με καμπυλότητα στις πλευρές και περίπου κυκλική βάση στο τοίχωμα.

- Οι προεξέχουσες γωνίες ή λεπίδες (projecting corners ή blades) είναι στενές και επιμήκεις προεξοχές του πετρώματος στα τοιχώματα του σπηλαίου. Αν είναι στο δάπεδο αποτελούν ράχες (ridges).
- Τα φύματα (cusps) είναι οξύληκτες προεξοχές του πετρώματος που προκύπτουν από τη συνένωση περισσότερων από δύο γειτονικών χώρων.
- Οι αναβαθμίδες (terraces) είναι υπολείμματα οριζόντιων χωρισμάτων, τα οποία ενδέχεται να έχουν σχέση με στρώματα ανθεκτικά στην διάλυση.



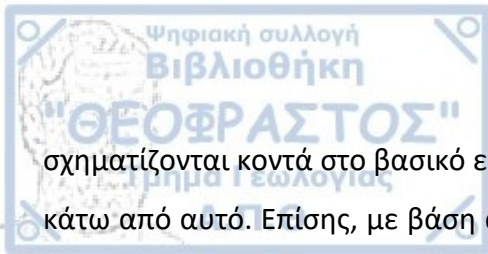
Εικόνα 1. Απλή σχηματική αναπαράσταση σε κατακόρυφη τομή για τις σχέσεις που έχουν μεταξύ τους τα μικρομορφολογικά γνωρίσματα που βρίσκονται σε υπογενή σπήλαια (από Lazaridis and Melfos, 2021).



Στη μεγάλη κλίμακα εξετάζεται το σπήλαιο στη συνολική έκτασή του και το πρότυπο που διαμορφώνει η διάταξη των περασμάτων και των θαλάμων του, το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία (π.χ. Palmer, 2000) ως “cave pattern”. Η εξέταση γίνεται συνήθως στην κάτοψη, αλλά με την εξέλιξη των χαρτογραφικών οργάνων και κυρίως των υπολογιστικών προγραμμάτων μπορεί πλέον αρκετά εύκολα να γίνεται και στις τρεις διαστάσεις. Με βάση τις μελέτες που γίνονται στα σπήλαια, έχουν διακριθεί τύποι προτύπων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές συνθήκες σπηλαιογένεσης (π.χ. βλ. Palmer, 2000). Συγκεκριμένα για τα υπογενή σπήλαια οι εξής παράγοντες συμμετέχουν στη διαμόρφωση τους στο χώρο (Balsamo *et al.*, 2020): 1. η εξέλιξη του τεκτονικού πεδίου τάσεων στην περιοχή, 2. το πάχος των μηχανικών μονάδων (στρώματα ή “πακέτα” στρωμάτων) και 3. η σχετική πυκνότητα των διακλάσεων.

### 1.3 Σπηλαιοθέματα υπογενούς σπηλαιογένεσης

Στα συστήματα που η σπηλαιογένεση ελέγχεται από το διοξείδιο του άνθρακα, με την άνοδο του ρευστού μειώνεται η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα και διαφεύγει. Εξαιτίας αυτής της μεταβολής, η δυνατότητα του ρευστού να διαλύσει θα έπρεπε να μειώνεται, όμως η ψύξη του νερού εξαιτίας του μικρότερου βάθους, αντισταθμίζει αυτόν τον παράγοντα, διατηρώντας το διάλυμα ακόρεστο σε ανθρακικό ασβέστιο. Σε κάποιες περιπτώσεις οι γεωλογικές διεργασίες φέρνουν το σπήλαιο από τη ζώνη διάλυσης, στη ζώνη απόθεσης, όπου εξαιτίας της διαφυγής διοξειδίου του άνθρακα από το ρευστό, το διάλυμα οδηγείται σε υπερκορεσμό σε ανθρακικό ασβέστιο και προκαλείται καθίζηση του ασβεστίτη κοντά στο βασικό επίπεδο (Hill & Forti, 1997, Palmer and Palmer, 2012). Σε αυτήν την περίπτωση σχηματίζονται μαστοειδείς αποθέσεις (mammillaries ή cave clouds) που αποτελούνται από διαδοχικές επιφλοιώσεις καλύπτοντας ομοιόμορφα τα τοιχώματα των περασμάτων και των θαλάμων. Εναλλακτικά μπορεί να σχηματιστούν κρύσταλλοι που επίσης αναπτύσσονται με ανάλογη ομοιομορφία. Η παρουσία τους σηματοδοτεί το τέλος της σπηλαιογένεσης και τη μετάβαση του σπηλαίου στη ζώνη απόθεσης και το σχηματισμό των συγκεκριμένων σπηλαιοθεμάτων. Κατά τους Polyak *et al.* (2008, 2014) οι μαστοειδείς φρεατικές αποθέσεις



σχηματίζονται κοντά στο βασικό επίπεδο, ενώ οι κρύσταλλοι σχηματίζονται εκατοντάδες μέτρα κάτω από αυτό. Επίσης, με βάση αυτά τα σπηλαιοθέματα μπορούν να αντληθούν στοιχεία για τη σπηλαιογένεση, και επιπλέον να μελετηθεί η εξέλιξη του αναγλύφου μιας περιοχής ή των διαδικασιών που συμβαίνουν στο εσωτερικό της Γης (Poljak et al., 2014).

Στα συστήματα στα οποία η σπηλαιογένεση ελέγχεται από την παρουσία υδρόθειου, η σπηλαιογένεση γίνεται κοντά στο βασικό επίπεδο, όπου ευνοείται η οξείδωση του υδρόθειου και ο σχηματισμός θειικού οξέος που διαλύει τα ανθρακικά πετρώματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν διάφορα θειικά ορυκτά, με κυριότερο τη γύψο.

Το πρώτο στάδιο της εργασίας αυτής αποτέλεσε ο εντοπισμός των πιθανών υπογενών σπηλαίων στον ελληνικό χώρο και στη συνέχεια η επιτόπια έρευνα η αναγνώριση και τεκμηρίωσή τους. Σε πολλές περιπτώσεις εντοπίστηκαν και νέα σπήλαια. Το στάδιο της εργασίας υπαίθρου περιλάμβανε τα σπήλαια που μελετήθηκαν και όπου ήταν εφικτό την τοπογραφική χαρτογράφηση και φωτογραφική τεκμηρίωση, την κατά το δυνατό πληρέστερη εξερεύνηση και φυσικά τη μελέτη της υπόγειας γεωμορφολογίας με την καταγραφή και παρατήρηση των μορφών διάλυσης. Οι μορφές αυτές μελετήθηκαν διεξοδικά και αποτέλεσαν το πρώτο κριτήριο αναγνώρισης των υπογενών σπηλαίων. Ωστόσο, κάποιες από αυτές όπως οι θόλοι και η συνοδός μορφολογία που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο της μορφολογίας, είναι πολυγενετικές και έτσι χρειάστηκαν και άλλα στοιχεία για να τεκμηριωθούν οι συνθήκες σπηλαιογένεσης. Για το λόγο αυτό αναζητήθηκαν σπηλαιοθέματα που να έχουν σχέση με τη σπηλαιογένεση και πιο συγκεκριμένα αυτά που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν με διάφορες μεθόδους κατά περίπτωση, ανάλογα με τη διαθεσιμότητα των μεθόδων και τις ανάγκες της μελέτης του κάθε σπηλαίου. Οι χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στον ασβεστίτη έγιναν κατά ένα μέρος με Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry και Atomic Emission Spectrometry (ICP-MS και ICP-AES) στο Stewart Group Omac Laboratories Ltd (Ireland) και οι υπόλοιπες με τη μέθοδο Ανάλυση Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence) στην Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΕΑΓΜΕ) στην Αθήνα.

Τα περιθλασιογράμματα ακτίνων-Χ κόνεος (X-Ray powder diffraction) πραγματοποιήθηκαν σε ένα Philips PW1710 diffractometer με Ni-filtered CuK $\alpha$  ακτινοβολία στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Τα χαρακτηριστικά κατά την ανάλυση ήταν: step size: 0.01° 2 $\theta$ , start angle: 3°, end angle: 63° και scan speed: 0.02° 2 $\theta$ /sec.

Η παρατήρηση 15 δειγμάτων και οι χημικές μικροαναλύσεις έγιναν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ. τύπου JEOL JSM6390LV εξοπλισμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής





διασποράς INCA 300 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) με 20 kV accelerating voltage και 0.4 mA ρεύμα δέσμης, για τις μικροαναλύσεις. Για την παρατήρηση των δειγμάτων έγινε επικάλυψη με μέσο πάχος 200 Å με άνθρακα χρησιμοποιώντας έναν εξαχνωτή κενού JEOL-4X.

Η ανάλυση των σταθερών ισοτόπων  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  στον ασβεστίτη έγινε για 8 δείγματα στο ISO Analytical Laboratories (United Kingdom) με τη μέθοδο Acid-CF-IRMS. Επιπλέον 43 δείγματα ασβεστίτη αναλύθηκαν στο Stable Isotope Laboratory, School of Geosciences, University of South Florida (USA). Στο ίδιο εργαστήριο αναλύθηκαν και 4 δείγματα γύψου για ισότοπα θείου και οξυγόνου. Όλα τα δείγματα ασβεστίτη αναλύθηκαν μετά την αντίδραση της κόνεως ασβεστίτη με  $\text{H}_3\text{PO}_4$  σε  $25^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Ο λόγος  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  και  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  μετρήθηκαν με Thermo Delta V isotope ratio mass spectrometer. Τα αποτελέσματα εκφράζονται με το συμβολισμό  $\delta$ , όπου  $\delta = (\text{ο λόγος στο δείγμα/ο λόγος στο πρότυπο} - 1) \cdot 1000$ , και αναφέρεται σε ‰. Εδώ ο λόγος στο δείγμα είναι το  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ή το  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  για τα υπό μελέτη ανθρακικά και ο λόγος στο πρότυπο είναι οι ίδιοι λόγοι στο διεθνές πρότυπο αναφοράς Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). Η κανονικοποίηση ως προς VPDB έγινε με αναφορά σε δύο πρότυπα υλικά (NBS-18 και NBS-19). Διπλές μετρήσεις των υλικών αναφοράς έδειξε ότι η επαναληψιμότητα στις τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  και του  $\delta^{18}\text{O}$  είναι καλύτερη από  $\pm 0.08\text{‰}$  και  $\pm 0.06\text{‰}$  (1σ), αντίστοιχα.

Τα ρευστά εγκλείσματα αξιολογήθηκαν με τη χρήση τύπων ρευστών εγκλεισμάτων και συναθροίσεων ρευστών εγκλεισμάτων (fluid inclusion assemblages, FIAs). Ο τρόπος αυτός διασφαλίζει ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση από διαφορές μεγεθών και σχημάτων, καθώς επίσης και ότι δεν υπάρχει μεταβολή από αιτίες που έπονται της παγίδευσης των εγκλεισμάτων (Goldstein & Reynolds, 1994). Για τη διάκριση των πρωτογενών και των δευτερογενών ρευστών εγκλεισμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα κριτήρια των Roedder (1984) και Bodnar (2003). Τα δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα δεν λήφθηκαν υπόψη. Τα θερμομετρικά δεδομένα συλλέχθηκαν με τη χρήση μιας τράπεζας θέρμανσης-ψύξης LINKAM THM-600/TMS 90 προσαρμοσμένη σε ένα μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τη διαδικασία που περιγράφεται από τον Μέλφο (1995). Η ακρίβεια για τη θέρμανση και ψύξη των δειγμάτων ήταν  $\pm 1^\circ\text{C}$  και  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ , αντίστοιχα. Το πρόγραμμα FLINCOR (Brown 1989) χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της αλατότητας και πυκνότητας στα ρευστά εγκλείσματα.



Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται τα αποτελέσματα της υπαίθριας έρευνας που έγινε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Με βάση κυρίως αυτά τα αποτελέσματα έγινε η συγγραφή ενός σχετικού κεφαλαίου με τα γνωστά και επιβεβαιωμένα υπογενή σπήλαια στην Ελλάδα καθώς και κάποια πιθανά που έχουν συνοπτικά παρουσιαστεί (Lazaridis, 2017) στο βιβλίο που εκδόθηκε σχετικά πρόσφατα με τίτλο "Hyrogene Karst Regions and Caves of the World" (Klimchouk et al. (eds) 2017). Πέρα από αυτή τη συνοπτική παρουσίαση που έχει γίνει, στο κεφάλαιο αυτό δίνεται εκτενέστερη περιγραφή των υπογενών σπηλαίων που εστιάζει στις θέσεις που έχει γίνει δειγματοληψία. Συνολικά έχουν εντοπιστεί και αναγνωριστεί σχεδόν 100 υπογενή σπήλαια που εντοπίζονται σε 21 περιοχές που περιλαμβάνονται στην εργασία αυτή (Εικ. 2).

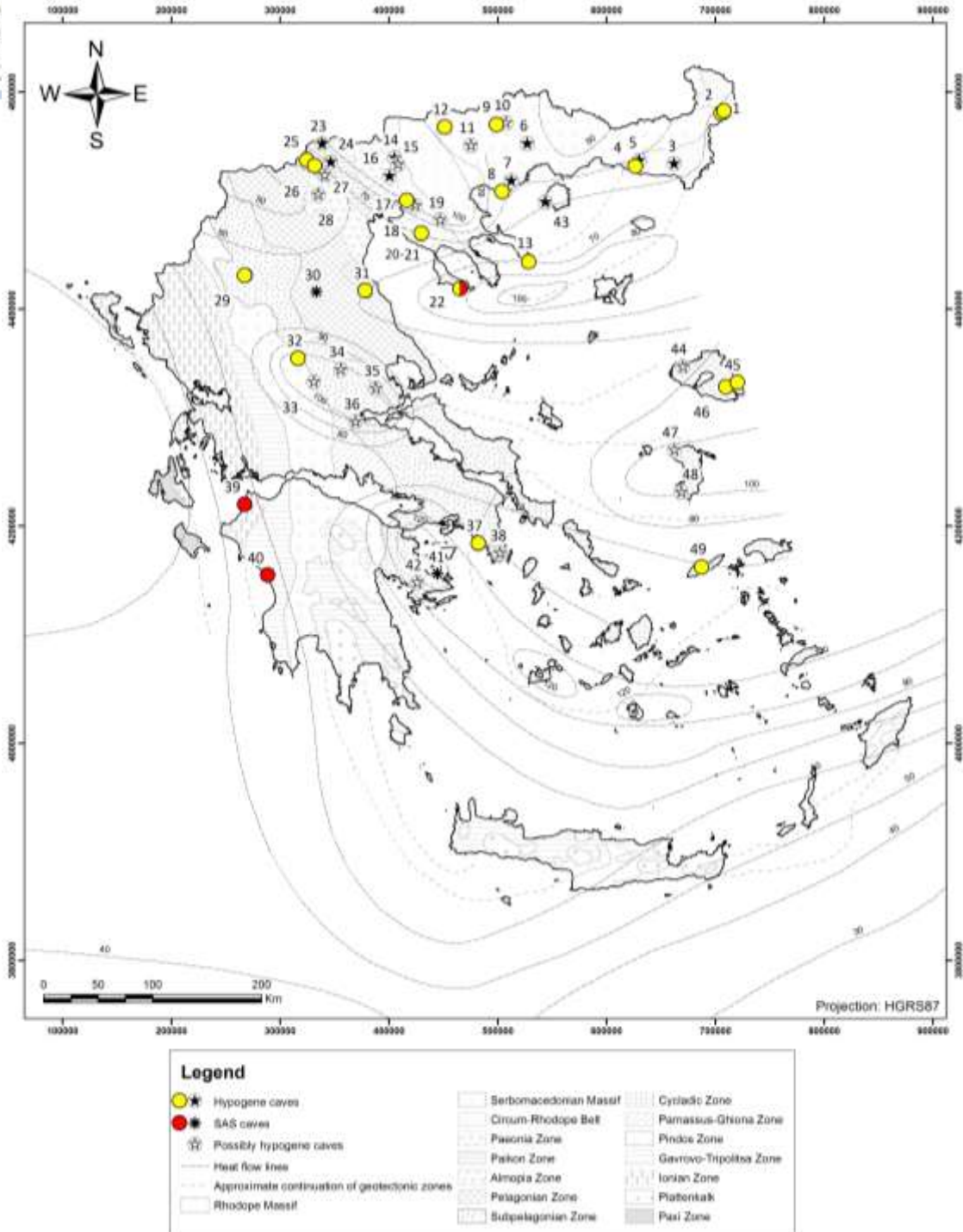
### 3.1 Εσωτερικές Ελληνίδες

#### 3.1.1 Μάζα Ροδόπης

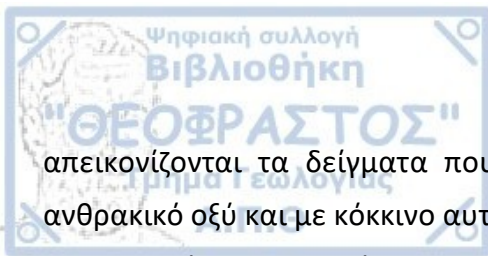
##### 3.1.1.1. Σπήλαιο στο λατομείο του Μαύρου Βράχου

Στην ευρύτερη περιοχή του Σιδηροκάστρου Σερρών το σημαντικότερο υπογενές σπήλαιο έχει εντοπιστεί στο ανενεργό λατομείο μαρμάρων του Μαύρου Βράχου. Ο Μαύρος Βράχος αποτελείται από τα μάρμαρα της Ροδόπης και οριοθετείται στη βόρεια πλευρά, που βρίσκεται το σπήλαιο, από κανονικά ρήγματα και ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης. Περιβάλλεται από κλαστικά ιζήματα.

Το σπήλαιο είναι βαραθρώδες (Εικ. 3) και αναπτύσσεται σε αυτά τα μάρμαρα, με βάθος 56 μέτρα από την είσοδό του, όπου εντοπίζεται μια λίμνη. Η πιθανή συνέχειά του παραμένει άγνωστη, εφόσον η υποβρύχια εξερεύνηση έχει προχωρήσει μόνο σε μια μικρή απόσταση μερικών δεκάδων μέτρων. Το σπήλαιο αποτελείται από ένα κατακόρυφο πέραςμα που καταλήγει, στα 20 μέτρα βάθος, σε έναν θάλαμο από τον οποίο ξεκινούν δύο ακόμη κατακόρυφα περάσματα (Εικ. 3Α). Το ένα από αυτά καταλήγει στη λίμνη που αναφέρθηκε. Τα τοιχώματα του σπηλαίου είναι καλυμμένα με μία επιφλοίωση με πορώδη δομή (Εικ. 3Β) που αποτελείται από μεταλλικά



Εικόνα 2. Χάρτης της Ελλάδας (<http://geodata.gov.gr/>) με τις γεωτεκτονικές ζώνες (Μουντράκης 2010) και τα υπογενή σπήλαια από ανθρακικό οξύ και θειικό οξύ (τροποποιημένο από Lazaridis, 2017). Οι γραμμές ροής θερμότητας έχουν ληφθεί από τους Φυτικός και Ανδρίτσος (2004). Τα σπήλαια που σημειώνονται με χρώμα είναι αυτά από τα οποία προέρχονται τα δείγματα που έχουν συμπεριληφθεί στην παρούσα μελέτη. Με κίτρινο



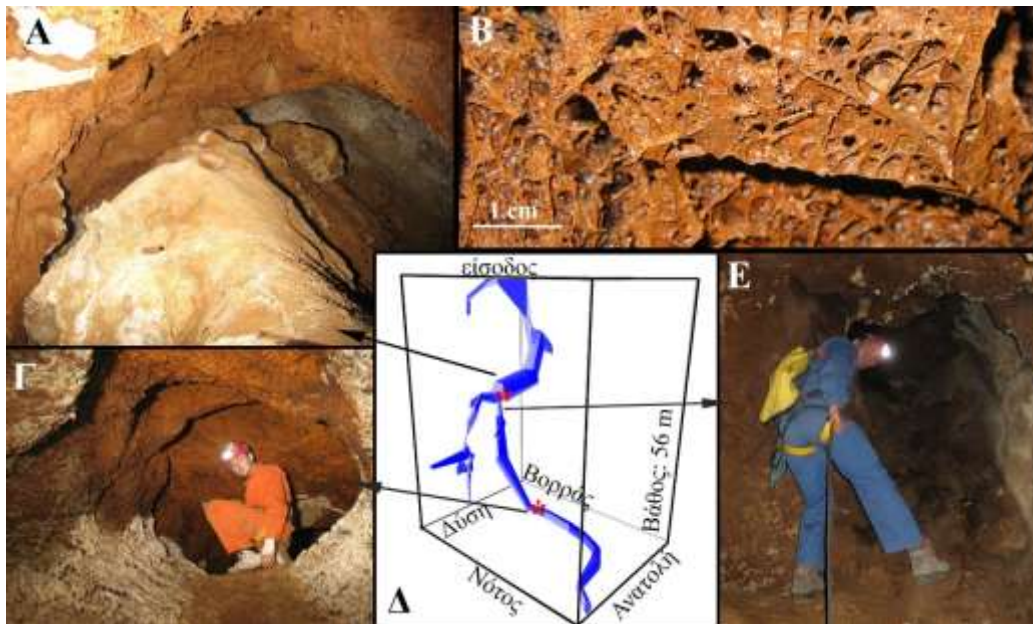
απεικονίζονται τα δείγματα που προέρχονται από σπήλαια που έχουν σχηματιστεί από ανθρακικό οξύ και με κόκκινο αυτά που έχουν σχηματιστεί από θειικό οξύ. 1. Σπήλαιο Καγιάλι στο Διδυμότειχο, 2. Σπήλαια Κουφόβουνου, 3. Σπήλαιο Άβαντα, 4. Σπήλαιο Μαρώνειας, 5. Σπήλαια Στρώμνης, 6. Βάραθρο Περιστεριώνα, 7. Βάραθρο Φωλιάς, 8. Σπήλαια στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών, 9. Σπήλαια Φαλακρό Όρος, 10. Χιονότρυπα, 11. Σπήλαιο του Θεοχάρη, 12. Σπήλαιο Μαύρου Βράχου, 13. Σπήλαια στο Όρος Άθως: Σπήλαιο Παναγίας και Κελλί Παχώμιου, 14. Σπήλαιο Κιλκίς, 15. Σπήλαια Ζωοδόχος Πηγή 1-3 και σπήλαια Καμπάνη, 16. Βάραθρο Πικρολίμνης, 17. Σπήλαιο Ρετζικίου, 18. Αρκουδότρυπα, 19. Σπήλαιο Σμέντσα, (Άγιος Πρόδρομος), 20 & 21. Σπήλαια της περιοχής Πετραλώνων: 20. Σπήλαιο Πετραλώνων, 21. Σπήλαια Νυχτερίδων, 22. Σπήλαια Αγίας Παρασκευής, 23. Σπήλαια Πετρωτή 1-2 και Κλεισούρα, 24. Σπήλαια Θεοδωράκειο 1-3, 25. Σπήλαια Αλμωπίας: Σπηλαιοβάραθρο, Ανταρτών, Αρκουδοσπηλιά, Κκ, Πυρομαχικών, Ζ, Πλότσα, Γκρεμός, Κεραμικών, Γραμμάτων, Ανώνυμο και Αύρα, 26. Σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης, 27. Σπήλαια Νέας ζωής 1-4, 28. Σπήλαιο Ροδοχωρίου, 29. Βάραθρο Όρλιακα, 30. Μελισσότρυπα, 31. Σπήλαιο Ρούτση, Ραψάνης, 32. Σπήλαιο Κρύας Βρύσης, 33. Κουδουνότρυπες, 34. Βασιλότρυπα, 35. Τιτανοσπηλιά, 36. Σπήλαια στα Ψωρονέρια και Σπήλαιο στα Καμμένα Βούρλα, 37. Σπήλαια Υμηττού: Σπήλαιο Βουλιαγμένη-1, Αγία Μαρίνα, 38. Δολίνη Χάους, Λαύριο, 39. Σπήλαιο Κουνουπέλι, 40. Σπήλαιο Ανυγρίδων Νυμφών, 41. Σπήλαιο Περιστέρι, 42. Σπήλαιο Δίδυμα, 43. Σπήλαιο Σκάλα Μαρίων, 44. Σπήλαιο Άντισσας, 45. Σπήλαια Λέσβου: Ρωγμής, CR-1, λατομείου, Κουρτζή, σπήλαιο περιοχής ΔΕΗ, σπήλαιο Qz1, 46. Σπήλαιο Μυχούς, 47. Σπήλαιο Άγιο Γάλας, 48. Σπήλαιο Συκιάς Ολύμπου, 49. Σπήλαια Ικαρίας: Καλογεροσπηλιά, σπήλαιο στα Σπασμένα και Ραός του Χούτρα.

οξείδια καθώς και κρυστάλλους ασβεστίτη. Πάνω σε αυτή την κρούστα αναπτύσσονται σε κάποιες θέσεις κοραλλοειδή των σπηλαίων και βελονοειδείς κρύσταλλοι ανθρακικών ορυκτών (frostwork). Τυπικά σπηλαιοθέματα, όπως σταλακτίτες και σταλαγμίτες και γενικά μορφές απόθεσης από ροή νερού εντοπίζονται σπάνια, μόνο σε κάποια σημεία του σπηλαίου. Άλλα σπηλαιοθέματα που βρίσκονται, είναι οι σχεδίες των σπηλαίων (κρυσταλλικά συσσωματώματα που επιπλέουν στο νερό, cave rafts) κοντά σε θέσεις με στάσιμα νερά, όπου υπάρχουν και κρούστες από πηλόλιθο.

Στο σπήλαιο τα οριζόντια περάσματα είναι συμμετρικά (Εικ. 3Γ) και δείχνουν φρεατική προέλευση, τα κατακόρυφα περάσματα (Εικ. 3Ε) έχουν επίσης συμμετρική διαμόρφωση και

απουσία κατακόρυφων αυλακώσεων από νερό που κινείται προς τα κάτω, υπάρχουν θόλοι σε διάφορες θέσεις και υπάρχει απουσία σπηλαιοθεμάτων της ακόρεστης ζώνης και η κρούστα των μεταλλικών ορυκτών έχει αποθεθεί ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια των τοιχωμάτων, δείχνοντας επίσης φρεατική προέλευση. Αυτά τα μορφολογικά γνωρίσματα και οι μορφές απόθεσης, σε συνδυασμό με την εγγύτητα σε μια θερμομεταλλική πηγή στη θέση Ζεστά Νερά, οδήγησαν στην ερμηνεία της υπογενούς προέλευσης.

Από το σπήλαιο αυτό συλλέχθηκαν 6 δείγματα (Πίνακας 1), τρία από την επιφλοίωση που καλύπτει τα τοιχώματα και τρία από τα ανθρακικά σπηλαιοθέματα, όπως κοραλλοειδή και κρυστάλλους που αναπτύσσονται με την κρούστα των μεταλλικών ορυκτών ή πάνω σε αυτή.



Εικόνα 3. Σπήλαιο στο λατομείο Μαύρου Βράχου. Α. Άποψη του μεγαλύτερου θαλάμου με μια κεντρική απόθεση ασβεστιτικών στρωμάτων και πηλολίθων και τοιχώματα καλυμμένα από την πορώδη επιφλοίωση των μεταλλικών οξειδίων. Β. Μεγέθυνση της πορώδους απόθεσης που καλύπτει τα τοιχώματα του σπηλαίου. Γ. Αντιπροσωπευτική εικόνα οριζώντιου περάσματος που καλύπτεται από τα μεταλλικά οξείδια και στο κατώτερο ήμισυ του αγωγού από κοραλλοειδή σε εναλλαγή με “frostwork”. Δ. απεικόνιση του σπηλαίου, των θέσεων δειγματοληψίας (αστερίσκοι) και αντιστοίχιση των διαφόρων σημείων που απεικονίζονται στις φωτογραφίες. Ε. Κατακόρυφο πέραςμα.



Πίνακας 1. Συγκεντρωτικός κατάλογος των δειγμάτων που συλλέχθηκαν.

	Γεωτεκτονική Ενότητα	Σπήλαιο	Κωδικοί δειγμάτων	Λιθολογία
1	Μάζα Ροδόπης	Σπήλαιο στο Λατομείο Μαύρου Βράχου	SO-1, SO-2, SO-3, SO-4, SO-5, SO-6	Μάρμαρα
2		Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος	Sr13	Μάρμαρα
3		Σπηλ.Λ. Ελευθερών	PLE	Μάρμαρα
4		Σπήλαιο Θεοχάρη	Sr18	Μάρμαρα
5	Περιοδοπική Ζώνη	Σπήλαιο Ρετζικίου	Sr10	Ανακρυσταλλωμένοι συμπαγείς ασβεστόλιθοι
6		Σπήλαια Άθωνος	Sr11, Sr12a, Sr12b	Συμπαγείς-παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθοι και μάρμαρα
7		Σπήλαιο Μαρώνειας	Sr22, Sr23, Sr55, Sr56, Sr57, Sr58	Νουμουλιτοφόρος ασβεστόλιθος
8	Περιοδοπική Ζώνη	Σπήλαιο Καγιάλι	Sr24, Sr25	Κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι
9	Περιοδοπική Ζώνη	Σπηλ. λ. Κουφόβουνου	Sr26	Κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι
10	Ζώνη Παιονίας	Σπήλαια Πετραλώνων	Sr4/PEC5(b), Sr16/PEB1, Sr16/PEB4, PEB1, PEB2, PEB3, PEB4	Κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι
11		Σπήλαια Αγίας Παρασκευής	Sr9/PAR, Sr,46, Sr48 και PAR	Κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι
12	Ζώνη Αλμωπίας	Σπηλ. λ. Πολυκάρπης	Sr27a, Sr27b, Sr27c	Κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι
13	Πελαγονική Ζώνη	Βάραθρο Αλμωπίας	Sr19, Sr20, LAC1, LAC3	Κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι
14		Σπήλαια Μυτιλήνης	Sr38, Sr39, Sr40, Sr41a, Sr41b, Sr42, Sr43, Sr43a, Sr43base, Sr44,	Κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι
15		Σπήλαιο Ρούτση	Sr21	Ασβεστόλιθοι
16	Υποπελαγονική Ζώνη	Βάραθρο Όρλιακα	Sr17	Ασβεστόλιθοι
17	Αττικοκυκλαδική Ζώνη	Σπήλαια Υμηττού	Sr52	Μάρμαρα
18		Σπήλαια Ικαρίας	Sr30, Sr31, Sr32, Sr34, Sr37	Μάρμαρα
19	Ζώνη Πίνδου	Κρύα Βρύση	Sr14	Ασβεστόλιθοι σε εναλλαγή με κερατόλιθους
20	Ζώνη Γαβρόβου-Τριτόλεως	Ανυγρίδων Νυμφών	Sr47	Ασβεστόλιθοι
21	Ιόνια Ζώνη	Σπήλαιο Κουνουπέλι	Sr49, Sr50, Sr51	Ασβεστόλιθοι

### 3.1.1.2 Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος

Στο Φαλακρό Όρος έχει αναφερθεί ως πιθανό υπογενές σπήλαιο η Χιονότρυπα (Lazaridis, 2017) και κανένα σπήλαιο δεν έχει επιβεβαιωθεί ως υπογενές. Ωστόσο, έχουν εντοπιστεί σε τεχνητό πρανές στις παρυφές του Φαλακρού, μικρά σπήλαια μέσα στα μάρμαρα της μάζας της Ροδόπης (Εικ. 4), τα οποία είναι καλυμμένα με μια ασβεστιτική κρούστα. Η απόθεση αυτή καλύπτει συμμετρικά τους κενούς χώρους, υποδεικνύοντας πιθανές φρεατικές συνθήκες. Από τη θέση αυτή λήφθηκε ένα δείγμα (Πίνακας 1), ώστε να διερευνηθεί η πιθανή σχέση με υδροθερμικά ρευστά.



Εικόνα 4. Πρανές με μικρά σπήλαια που καλύπτονται από κρυστάλλους ασβεσίτη.

### 3.1.1.3 Σπήλαια στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών

Πρόκειται για μία περίπτωση σπηλαίων, στα μάρμαρα της μάζας της Ροδόπης στην ευρύτερη περιοχή των Λουτρών Ελευθερών (Εικ. 5), τα οποία έχουν διαβρωθεί. Σε αυτά υπάρχουν αποθέσεις ασβεστιτικού υλικού με ενδείξεις φρεατικής προέλευσης, επειδή καλύπτουν ομοιόμορφα και συμμετρικά τα τοιχώματα των περασμάτων με μορφή επιφλοιώσεων. Από αυτές τις αποθέσεις λήφθηκε ένα δείγμα (Πίνακας 1) για περαιτέρω μελέτη, εξαιτίας της εγγύτητάς τους στο γεωθερμικό πεδίο της περιοχής Ελευθερών και της μορφής της απόθεσης που καλύπτει συμμετρικά τις διατομές των σπηλαίων.



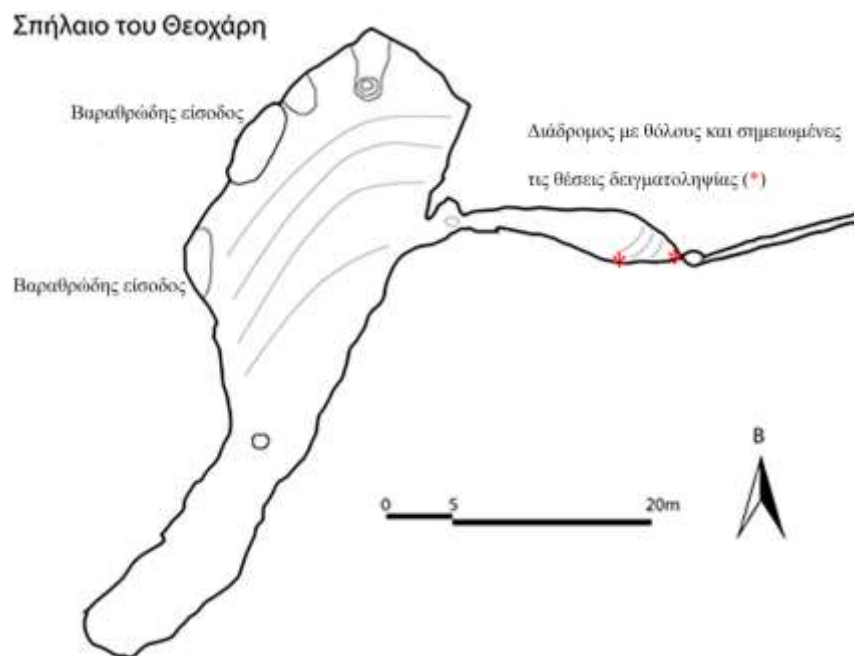


Εικόνα 5. Α. Θέση σπηλαίου στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών. Β. Σπήλαιο με επιφλοιώσεις ασβεστίτη. Το πλάτος της εισόδου είναι περίπου 1 m. Γ., Δ. Οι αποθέσεις ασβεστίτη σε μεγέθυνση. Το πάχος των στρωμάτων της κρούστας είναι περίπου 5 cm.

#### 3.1.1.4 Σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενοίκιο Όρος

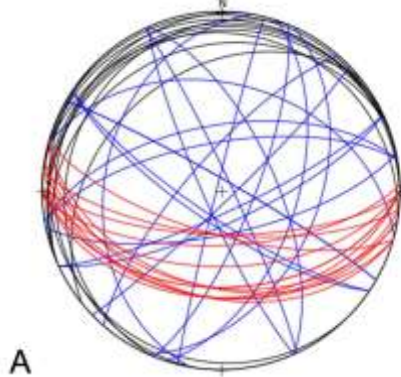
Το Σπήλαιο του Θεοχάρη (Εικ. 6-8) αναπτύσσεται μέσα στα μάρμαρα της μάζας της Ροδόπης και αποτελείται από ένα μεγάλο θάλαμο BBA-NNΔ διεύθυνσης, που χαρακτηρίζεται από καταρρεύσεις τμημάτων της οροφής, από δύο βαραθρώδεις εισόδους στο δυτικό τμήμα του και από έναν διάδρομο στο ανατολικό τμήμα του (Εικ. 6). Ο διάδρομος αυτός καταλήγει σε αδιέξοδο και φέρει έναν σημαντικό αριθμό από θόλους στην οροφή που αναπτύσσονται κυρίως κατά μήκος ασυνεχειών. Σε αντίθεση με τον μεγάλο θάλαμο, αυτό το τμήμα του σπηλαίου δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από καταρρεύσεις. Ο διάδρομος ακολουθεί την διεύθυνση μιας ομάδας διακλάσεων  $188^\circ/44^\circ$ , ενώ η μικρή γωνία κλίσης της φολίδωσης ( $330^\circ/11^\circ$ ) των μαρμάρων ευνόησε τις καταρρεύσεις στον μεγάλο θάλαμο.

Στην εικόνα 7Α δίνεται ένα διάγραμμα Schmidt με τις ασυνέχειες στα μάρμαρα, όπως φολίδωση, διακλάσεις και ρήγματα. Ένα παράδειγμα ρήγματος απεικονίζεται στην εικόνα 7Β. Το ενδιαφέρον που υπάρχει σε αυτόν τον διάδρομο είναι ότι οι θόλοι (Εικ. 8Α και 8Β) σε κάποιες θέσεις φέρουν στο εσωτερικό τους υπολείμματα μιας επιφλοίωσης από μη ανθρακικό κρυσταλλικό ορυκτό (Εικόνα 8Γ), από το οποίο λήφθηκε δείγμα. Η θέση δειγματοληψίας βρίσκεται στο νότιο τοίχωμα του ανατολικού διαδρόμου και στο μέσο περίπου της διαδρομής του.

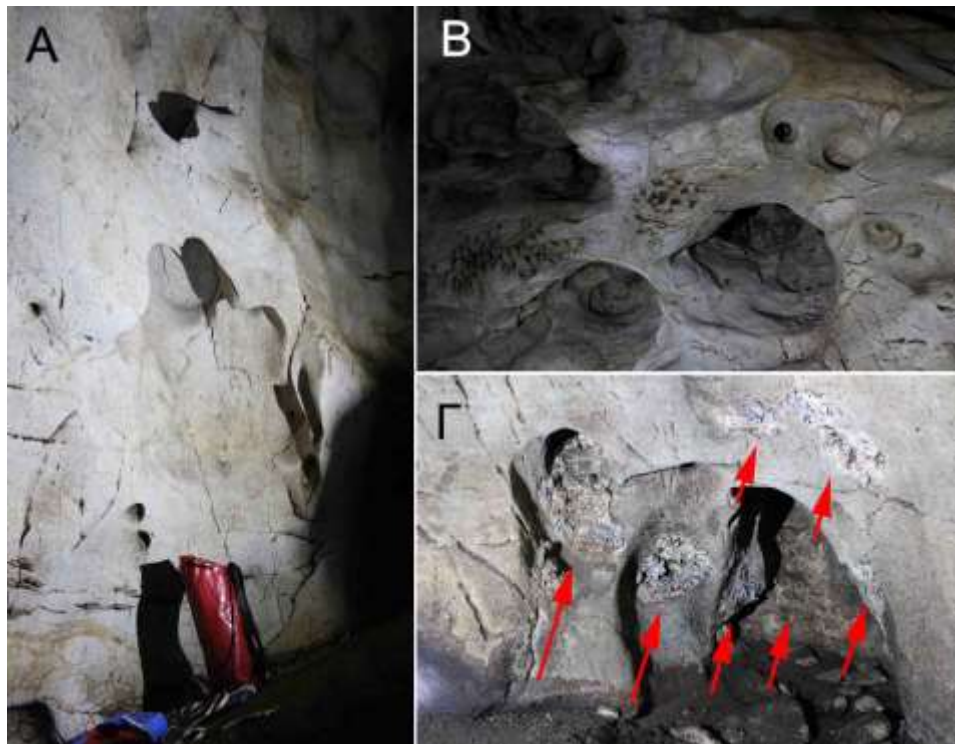


Εικόνα 6. Κάτοψη του σπηλαίου του Θεοχάρη στο Μενοίκιο Όρος.

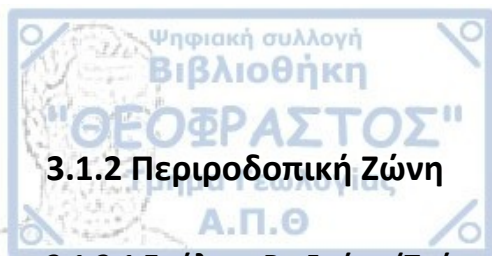




Εικόνα 7. Α. Διάγραμμα Schmidt των ασυνεχειών που καταγράφηκαν μέσα και γύρω από το σπήλαιο του Θεοχάρη: με μαύρο χρώμα η φολίδωση του μαρμάρου, με κόκκινο χρώμα η ομάδα διακλάσεων που συμπίπτουν με τη διεύθυνση του διαδρόμου με τους θόλους, με μπλε χρώμα οι άλλες διακλάσεις και τα ρήγματα. Β. Ρήγμα που εντοπίζεται στο βόρειο τμήμα του μεγάλου θαλάμου.



Εικόνα 8. Α. Χαρακτηριστική εικόνα της διάλυσης που εμφανίζουν τα τοιχώματα του διαδρόμου. Β. Χαρακτηριστική εικόνα διάλυσης με μορφή θόλων που εμφανίζονται στην οροφή του διαδρόμου. Γ. Υπολείμματα δευτερογενούς απόθεσης κρυσταλλικού ορυκτού που σχηματίστηκε μέσα στους θόλους. Η παρουσία του βεβαιώνεται στα χαμηλότερα τμήματα του διαδρόμου.



### 3.1.2.1 Σπήλαιο Ρετζικίου (Τρύπα του Φούρναρη)

Το σπήλαιο Τρύπα του Φούρναρη (Εικ. 9Α-Δ) στο Ρετζίκι Θεσσαλονίκης βρίσκεται στο δυτικότερο τμήμα του ανενεργού λατομείου ασβεστολίθου που βρίσκεται ΒΒΑ του Ασβεστοχωρίου. Αναπτύσσεται σε συμπαγείς ανακρυσταλλωμένους ασβεστολίθους του Ανώτερου Τριαδικού (Kockel and Mollar, 1978a, 1978b). Πρόκειται για ένα στενό, επίμηκες και λιγότερο από 20 μέτρα βάθους σπήλαιο, με τεχνητά διανοιγμένη είσοδο από τις εργασίες της λατόμησης. Έχει είσοδο και ανάπτυξη βαραθρώδη. Αναπτύσσεται κατά μήκος τεκτονικών ασυνεχειών με διεύθυνση ανάπτυξης ΑΝΑ-ΔΒΔ και το εσωτερικό του δεν έχει κάποια χαρακτηριστικά διαλυσιγενή μορφολογικά γνωρίσματα. Έτσι τα τοιχώματα του εμφανίζονται επίπεδα (Εικ. 9Γ) και η γενική του διαμόρφωση μοιάζει με ρώγμωση με πεσμένους ογκόλιθους σε διάφορες θέσεις του δαπέδου και της οροφής. Στις ίδιες ασυνέχειες και προς τις δύο κατευθύνσεις (ανατολικά και δυτικά) υπάρχουν σε απόσταση περίπου 20 μέτρων προς τα δυτικά και 80 στα ανατολικά από το σπήλαιο, μικρότερα σπήλαια (Εικ. 9Α και Β) που πιθανώς συσχετίζονται με το συγκεκριμένο σπήλαιο και εμφανίζουν μορφολογία που χαρακτηρίζεται από θόλους, εκκρεμή και προεξοχές, μορφολογικά γνωρίσματα των υπογενών σπηλαιίων. Επιπλέον, επί της επίπεδης επιφάνειας της τεκτονικής ασυνέχειας υπάρχουν μικρά κοιλώματα με κρυστάλλους ασβεσίτη, από τα οποία λήφθηκε ένα δείγμα (Εικ. 9Δ, Πίνακας 1). Σημειώνεται ότι αυτοί οι κρύσταλλοι εμφανίζονται να είναι τα παλαιότερα σπηλαιοθέματα στο σπήλαιο, εφόσον οποιοδήποτε άλλο σπηλαιοθέμα, όπως επιφλοιώσεις και κοραλλοειδή, καλύπτει τους κρυστάλλους αυτούς.

### 3.1.2.2 Σπήλαια στο Όρος Άθως

Τα υπογενή σπήλαια του Όρους Άθως καταγράφηκαν και εξερευνήθηκαν σπηλαιολογικά κατά τη διάρκεια των διεθνών σπηλαιολογικών αποστολών που λαμβάνουν χώρα στο Άγιο Όρος από το 2011, με τον τίτλο “The caves of Holy Mountain Athos” και αναγνωρίστηκαν από τον γράφοντα στο πεδίο, με βάση τη μορφολογία τους και τους κρυστάλλους ασβεσίτη που περιέχουν. Τα πρόδρομα αποτελέσματα και οι σύντομες περιγραφές των θέσεων και των

ευρημάτων ανακοινώθηκαν από τους Lazaridis et al. (2014a) και αναδημοσιεύτηκαν από το EuroSpeleo Magazine μεταφρασμένα σε πέντε γλώσσες (Lazaridis et al., 2014b).



Εικόνα 9. Α. Θέση του σπηλαίου στο Ρετζίκι και της προς τα ανατολικά συνέχειας του. Με μαύρα βέλη οι επιφάνειες ρηγμάτων. Β. Η ασυνέχεια που ακολουθεί το βάραθρο και φέρει τις αποθέσεις ασβεσίτη και η προς τα δυτικά συνέχεια του σπηλαίου. Γ. Χαρακτηριστική εικόνα του εσωτερικού του βαράθρου (φώτ. Η. Καλογερόπουλος). Δ. Λεπτομέρεια της επιφάνειας του ρήγματος με τους κρυστάλλους ασβεσίτη.



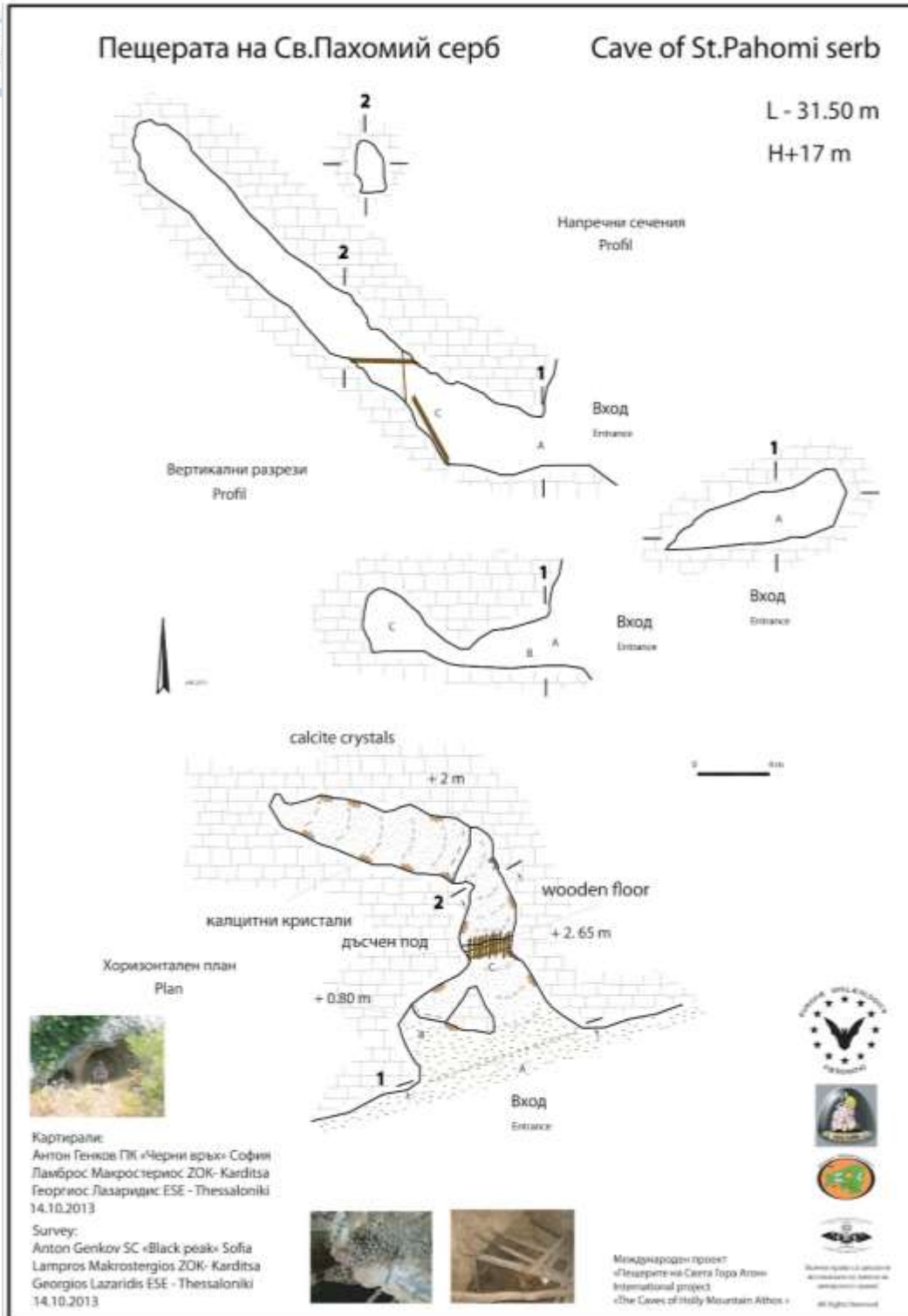


Τέσσερα αναγνωρισμένα υπογενή σπήλαια εμφανίζονται στη νότια πλευρά του Όρους Άθως και πιο συγκεκριμένα λίγο ψηλότερα από την τοποθεσία Κρύα Νερά, από τα περίπου 1000 μέτρα υψόμετρο και υψηλότερα μέχρι κοντά στην εκκλησία της Παναγίας. Επιπλέον ενδείξεις για σπήλαια υπάρχουν σχεδόν μέχρι την κορυφή (2033 m a.s.l.), όπου παρατηρούνται υπολειμματικές μορφές διαβρωμένων σπηλαίων. Τα σπήλαια αναπτύσσονται στους συμπαγείς ή παχυστρωματώδεις, με τεφρόλευκο και κυανότεφρο χρώμα, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους – μάρμαρα Τριαδικής ηλικίας (Kauffmann et al. 1976).

Η θέση Κρύα Νερά χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός ρήγματος με ΝΔ-ΒΑ διεύθυνση που οριοθετεί τις απότομες πλαγιές στη νότια πλευρά του Άθωνα, στη βάση των οποίων βρίσκονται εισοδοί σπηλαίων. Δείγματα συλλέχθηκαν από δύο σπήλαια: το Κελλί του Παχώμιου (Εικ. 10-12) 1074 m a.s.l. και ένα μικρό σπήλαιο στα 1476 m a.s.l., κοντά στον Ναό της Παναγίας (Εικ. 13).

Η ανάπτυξη του πρώτου σπηλαίου, σε κάτοψη και σε τομές, φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 10, όπου παρατηρείται ότι έχει μια χαρακτηριστική ανάπτυξη προς τα πάνω με ενδιάμεση μέση κλίση που ξεκινά από μια αναβαθμίδα στο κατώτερο τμήμα. Η υψομετρική διαφορά ως το ανώτερο τμήμα του σπηλαίου είναι 17 m, με μήκος 31,5 m. Το κατώτερο τμήμα του σπηλαίου αποτελείται από δύο μικρούς χώρους που συνενώνονται προς τα πάνω σε ένα κύριο και ευρύτερο πέρασμα. Τόσο τα τοιχώματα, όσο και τα μικρά κοιλώματα που αναπτύσσονται σε αυτά είναι καλυμμένα με κρυστάλλους ασβεστίτη με μήκος που ξεπερνά τα 5 cm (Εικ. 11). Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι σκαληνόεδροι και διαυγείς (Εικ. 12). Συλλέχθηκε το δείγμα Sp11 (Πίνακας 1).

Το δεύτερο σπήλαιο βρίσκεται ΝΝΔ του Ναού της Παναγίας, στα 1476 m a.s.l., σε ένα περίπου κατακόρυφο πρηνές των ασβεστολίθων (Εικ. 13Α). Η είσοδος είναι σχεδόν κυκλική (Εικ. 12Β) και στο εσωτερικό υπάρχει ένας διάδρομος με μερικά μέτρα μήκος, συμμετρικής διατομής που η διάμετρός του μειώνεται προς τα μέσα (Εικ. 13Γ). Το πέρασμα αυτό στρέφεται προς τα πάνω, όπου και τερματίζει. Το εσωτερικότερο οριζόντιο τμήμα, καθώς και το κατακόρυφο είναι καλυμμένα με σκαληνόεδρους κρυστάλλους ασβεστίτη μήκους μερικών εκατοστών (Εικ. 13Δ). Το χρώμα τους είναι κίτρινο έως καφέ (δείγματα Sp12a και Sp12b, Πίνακας 1). Μικρά πλευρικά κοιλώματα που υπάρχουν είναι συνήθως καλυμμένα και αυτά με ασβεστίτη.



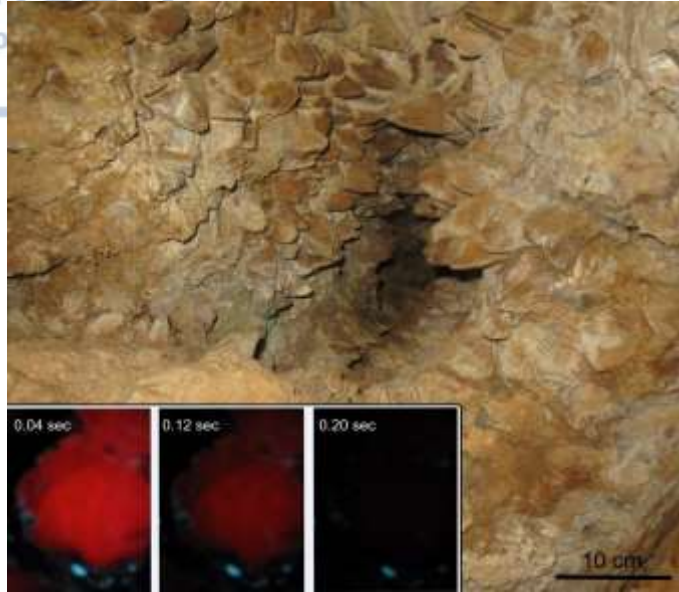
Εικόνα 10. Εγκάρσιες τομές και κάτοψη, και κατά μήκος ανάπτυγμα του σπηλαιίου Κελλί του Παχώμιου (από το αρχείο της διεθνούς αποστολής "The caves of Holy Mountain Athos", Lazaridis et al. 2014a).

Η μορφολογία που εμφανίζουν τα σπήλαια αυτά που βρέθηκαν στην Ν. πλευρά του Όρους Άθως περιλαμβάνει ανηφορικά περάσματα με συμμετρικές διατομές, αδιέξοδα περάσματα, θόλους και χωρίσματα που συνάδουν με τις φρεατικές συνθήκες σπηλαιογένεσης. Ο ασβεστίτης που βρίσκεται σε αυτά καλύπτει τα τοιχώματα συμμετρικά και εξ ολοκλήρου, υποδεικνύοντας φρεατικές συνθήκες απόθεσης. Σε συνδυασμό αυτά τα δύο στοιχεία καθιστούν τα σπήλαια κατάλληλες θέσεις δειγματοληψίας.



Εικόνα 11. Κελλί Παχώμιου, Άθως. Α. Είσοδος του σπηλαίου, Β. Το ανηφορικό τμήμα του, Γ. Κρύσταλλοι ασβεστίτη στα τοιχώματα του σπηλαίου, Δ. Εικόνα του σπηλαίου από το ανώτερο τμήμα.

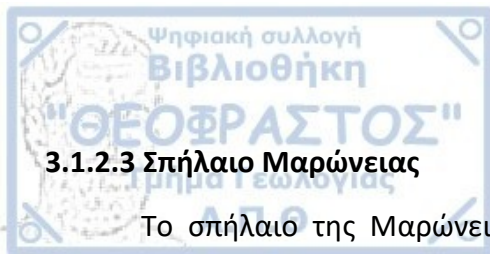




Εικόνα 12. Χαρακτηριστικό μικρό κοίλωμα στα τοιχώματα του σπηλαίου Κελλί του Παχώμιου, όπου διακρίνονται οι σκαληνόεδροι κρύσταλλοι ασβεστίτη. Ένθετες οι εικόνες που δείχνουν τη φωτο-φωταύγεια που παρατηρείται στους κρυστάλλους ασβεστίτη και οι αντίστοιχοι χρόνοι παρατήρησης.



Εικόνα 13. Σπήλαιο στην περιοχή του Ναού Παναγίας. Α. Το πρηνές και η είσοδος του σπηλαίου, Β. Ο χώρος της εισόδου του σπηλαίου, Γ. Το εσωτερικό του σπηλαίου με τα τοιχώματα καλυμμένα από κρυστάλλους ασβεστίτη, Δ. Λεπτομέρεια των κρυστάλλων στο σπήλαιο.

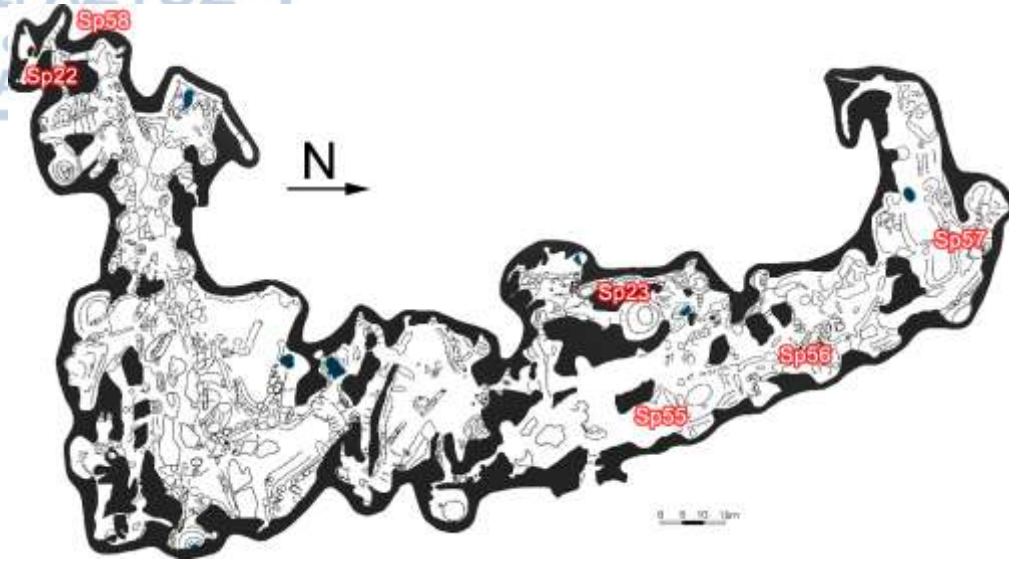


### 3.1.2.3 Σπήλαιο Μαρώνειας

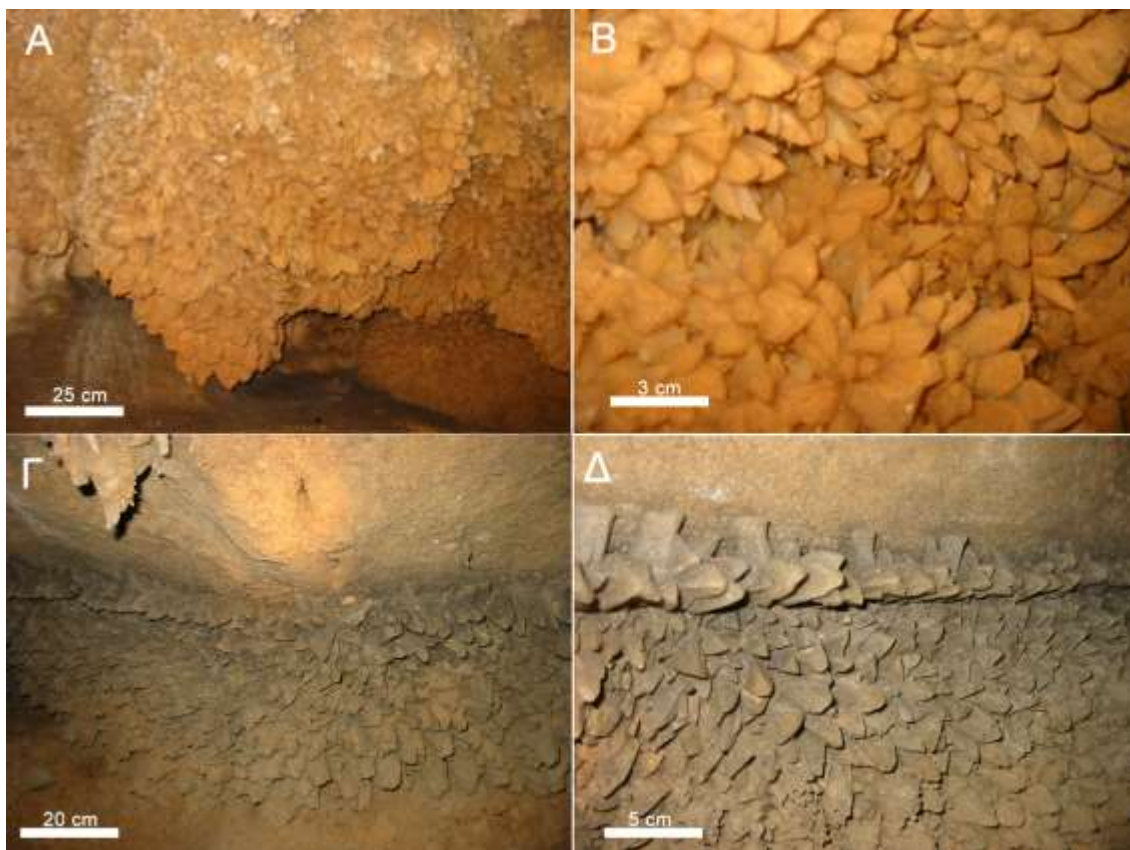
Το σπήλαιο της Μαρώνειας (Εικ. 14-17), αποτελεί το μεγαλύτερο γνωστό καρστικό σπήλαιο της Θράκης και το καλύτερα μελετημένο επιστημονικά από διάφορα αντικείμενα που καλύπτουν το γεω-βιο-αρχαιολογικό φάσμα. Η έκτασή του είναι περίπου 10.000 m<sup>2</sup> (Εικ. 13), αναπτύσσεται μέσα σε νουμουλιτοφόρους ασβεστολίθους και εμφανίζει ποικιλία μορφών διακόσμου (Λαζαρίδης, 2005, Melfos et al., 2005). Οι ηωκαινικοί ασβεστόλιθοι βρίσκονται πάνω σε μεσοζωικούς πρασινοσχιστόλιθους, ενώ τριτογενείς ανδεσίτες διεισδύουν μέσα σε αυτούς (Kouris, 1980). Δείγματα λήφθηκαν από αποθέσεις κρυστάλλων σε έναν θάλαμο που είναι γνωστός ως “θάλαμος του δίσκου” (Εικ. 15Α, Β), σε έναν παρακείμενο σε αυτόν (Εικ. 16) και σε μια θέση λιμνάζοντος νερού στο κεντρικό τμήμα του σπηλαίου (Εικ. 15Γ και Δ). Στην πρώτη θέση δεν διακρίνεται παλαιοστάθμη, στη δεύτερη υπάρχει σαφής ένδειξη παλαιοστάθμης, όμως η αίθουσα έχει μικρό ύψος και η λίμνη σε κάποιες θέσεις έφτανε μέχρι την οροφή καλύπτοντας την με κρυστάλλους. Ειδικά στη δεύτερη θέση, οι κρύσταλλοι καλύπτουν και κάποιους σταλακτίτες που προϋπήρχαν (όχι όσους δημιουργήθηκαν αργότερα). Τέλος, η τρίτη θέση δειγματοληψίας αποτελεί μια μικρή λίμνη με σαφή ένδειξη παλαιοστάθμης. Να σημειωθεί εδώ ότι οι στάθμες αυτές δεν μπορούν να ερμηνευτούν με βεβαιότητα ως υδροφόρος ορίζοντας και ότι οι λίμνες αυτές δείχνουν κυρίως τοπικό χαρακτήρα μέσα στο σπήλαιο. Η δειγματοληψία είχε ως στόχο την συμπλήρωση προηγούμενων ερευνών που χαρακτήρισαν το σπήλαιο ως υπογενές (Vaxevanopoulos and Melfos, 2010) με χημικές και ισοτοπικές αναλύσεις που δεν πραγματοποιήθηκαν παλαιότερα. Το δείγμα Sp58 που συλλέχθηκε από εκεί, αντιστοιχεί στη θέση που απεικονίζεται στην εργασία των Vaxevanopoulos and Melfos (2010: Fig. 3C), όπου οι ασβεσίτες που αναλύθηκαν φέρουν τα ρευστά εγκλείσματα που έδειξαν υψηλή θερμοκρασία ομογενοποίησης.

Επιπλέον λήφθηκαν τρία δείγματα μεταλλικών οξειδίων (Sp55, Sp56, Sp57, Πίνακας 1, Εικ. 17) που καλύπτουν μορφές θόλων στην οροφή (δείγματα Sp55 και Sp56) ή σχηματίζουν προεξοχές της οροφής, πάνω στις οποίες έχουν δημιουργηθεί κοραλλοειδή των σπηλαίων (δείγμα Sp57).

Οι περιοχές που λήφθηκαν δείγματα φαίνονται στην κάτοψη του σπηλαίου στην εικόνα 14.



Εικόνα 14. Κάτοψη του Σπηλαίου της Μαρώνας με τις θέσεις δειγματοληψίας (βασισμένο σε Πετροχείλου, 1984).



Εικόνα 15. Κρύσταλλοι ασβεσίτη από το σπήλαιο της Μαρώνας. Α. Θέση δειγματοληψίας του Sp22 και Β. Κρύσταλλοι ασβεσίτη Sp22. Γ. Θέση δειγματοληψίας του Sp23, Δ. κρύσταλλοι ασβεσίτη Sp23.





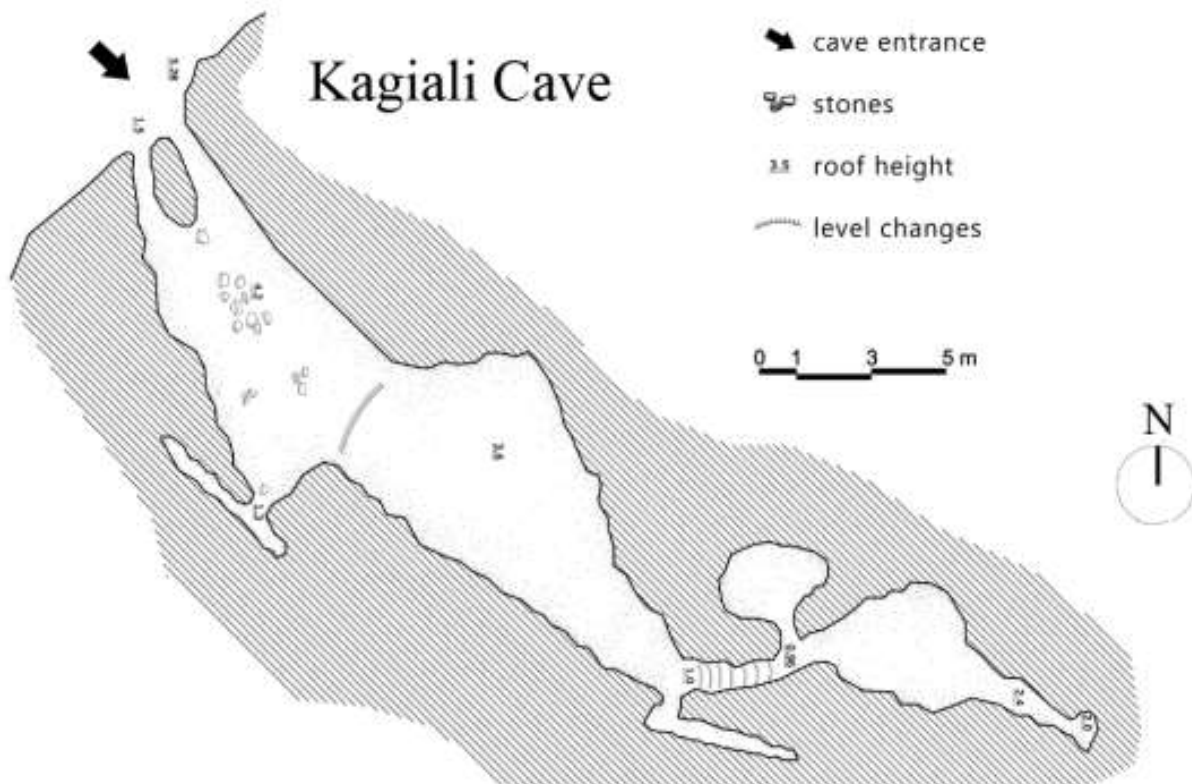
Εικόνα 16. Κρύσταλλοι ασβεσίτη από το νότιο τμήμα του σπηλαίου της Μαρώνας: δείγμα Sp58.



Εικόνα 17. Μεταλλικά οξείδια από το σπήλαιο της Μαρώνας. A1 και A2. Θέση δειγματοληψίας και λεπτομέρειες του Sp55 (θόλος και τοιχώματα). B1 και B2. Θέση δειγματοληψίας και λεπτομέρεια του Sp56. Γ1 και Γ2. Θέση δειγματοληψίας του Sp57 σε προεξοχή που αποτελείται από μεταλλικά οξείδια και καλύπτεται από ασβεστιτικά κοραλλοειδή.

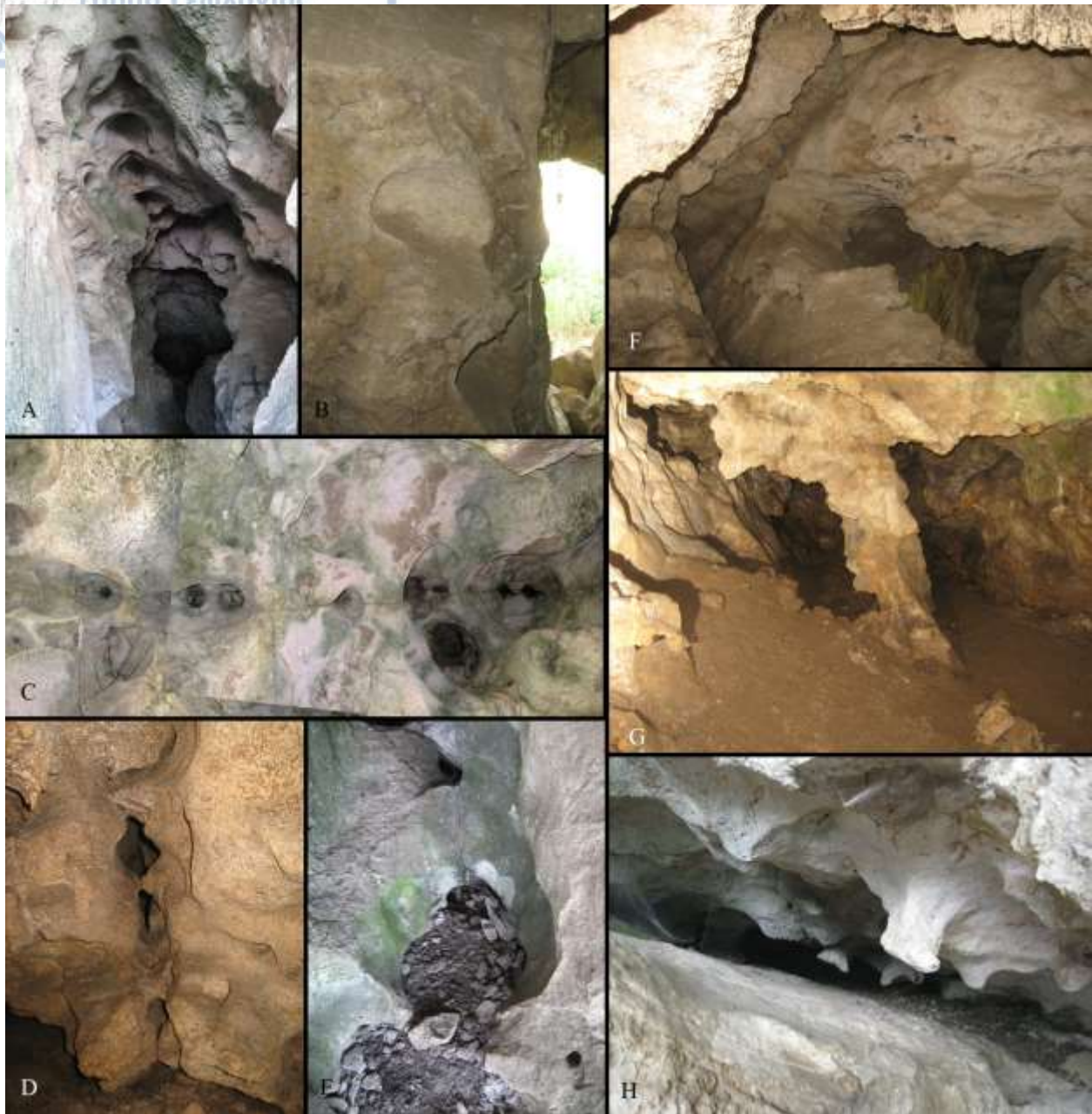
### 3.1.2.4 Σπήλαιο Καγιάλι, Διδυμότειχο

Το σπήλαιο Καγιάλι (Εκκ. 18 και 19), βρίσκεται στο Διδυμότειχο και είναι από τα μεγαλύτερα γνωστά σπήλαια στην περιοχή. Η γενική του ανάπτυξη, μέσα στους κοραλλιογενείς ασβεστολίθους, ελέγχεται από τις τεκτονικές ασυνέχειες με ΒΔ-ΝΑ διεύθυνση. Στοιχεία για τη μορφολογία του σπηλαίου έχουν δημοσιευτεί από τους Lazaridis et al. (2014c). Το πιο χαρακτηριστικό πέρασμα είναι αυτό της εισόδου, που αποτελείται από μια σειρά θόλων στην οροφή και τροφοδοτών στο δάπεδο. Επίσης, υπάρχουν θέσεις στο σπήλαιο, όπου η οροφή εμφανίζει εκκρεμή και τα τοιχώματα φέρουν εγκοιλώσεις με επίπεδη οροφή ανεξάρτητα των ασυνεχειών. Τα μορφολογικά αυτά γνωρίσματα συμφωνούν με τη μορφολογία που παρατηρείται στα υπογενή σπήλαια. Από το σπήλαιο αυτό λήφθηκαν δύο δείγματα κρυστάλλων ασβεστίτη (Πίνακας 1) που πληρώνει μικρές κοιλότητες του πετρώματος του σπηλαίου.



Εικόνα 18. Κάτοψη του σπηλαίου Καγιάλι στο Διδυμότειχο (Lazaridis et al., 2014c).





Εικόνα 19. Σπήλαιο Καγιάλι στο Διδυμότειχο (από Lazaridis et al., 2014c). Α. Το πέρασμα της εισόδου με σειρά θόλων κατά μήκος ασυνέχειας που ορίζει τη διεύθυνσή του. Β. Κοιλώματα διάλυσης στα τοιχώματα, C. Θόλοι κατά μήκος ασυνέχειας στην οροφή, D. Σειρά κοιλωμάτων στο τοίχωμα, E. Τροφοδότης στο δάπεδο, F. Χαρακτηριστική εικόνα του χώρου, G. Στύλος που αποτελεί υπολειμματική μορφή της διάλυσης, H. Εκκρεμή στην οροφή χαμηλού περάσματος.

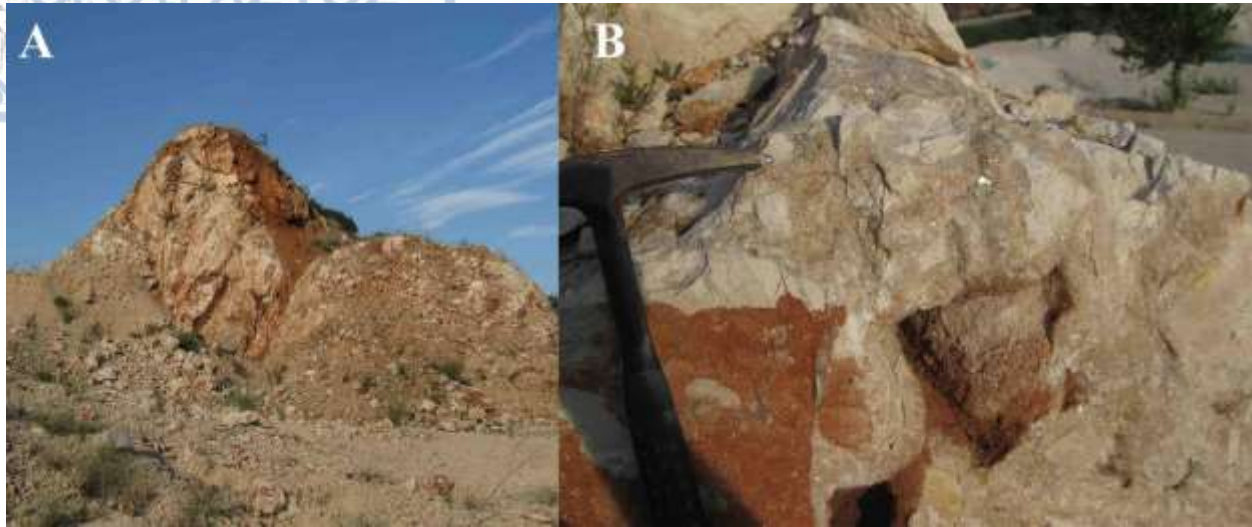


### 3.1.2.5 Σπήλαια Κουφόβουνου

Στην περιοχή του Κουφόβουνου, στον νομό Έβρου, υπάρχει το σπήλαιο Βούβες ή Κουφόβουνου που αποτελεί το μεγαλύτερο υπογενές σπήλαιο της περιοχής, με έκταση που φτάνει τα περίπου 1000 m<sup>2</sup> (Lazaridis et al., 2014c). Μικρότερα σπήλαια εντοπίζονται στο λατομείο ασβεστολίθου που υπάρχει κοντά στο Κουφόβουνο. Αυτά τα σπήλαια εμφανίζουν χαρακτηριστικά περάσματα που αποτελούνται από διαδοχικούς θόλους σχηματίζοντας περάσματα που αναπτύσσονται προς τα πάνω (Εικ. 20). Επίσης, κάποιες μικρές κοιλότητες από διάλυση που έχουν αποκαλυφθεί κατά τις λατομικές εργασίες είναι καλυμμένες με κρυστάλλους ασβεσίτη. Το δείγμα που συλλέχθηκε (Πίνακας 1), προέρχεται από αυτές τις κοιλότητες (Εικ. 21).



Εικόνα 20. Σπήλαια στο λατομείο Κουφόβουνου, Ν. Έβρου. Α. Μικρό σπήλαιο με κατακόρυφη κυρίως ανάπτυξη αποτελούμενη από θόλους. Β. Κατακόρυφο πέραςμα από διαδοχικούς θόλους. C. Σπογγώδης διάλυση στην οροφή σπηλαίου (Lazaridis et al., 2014c).



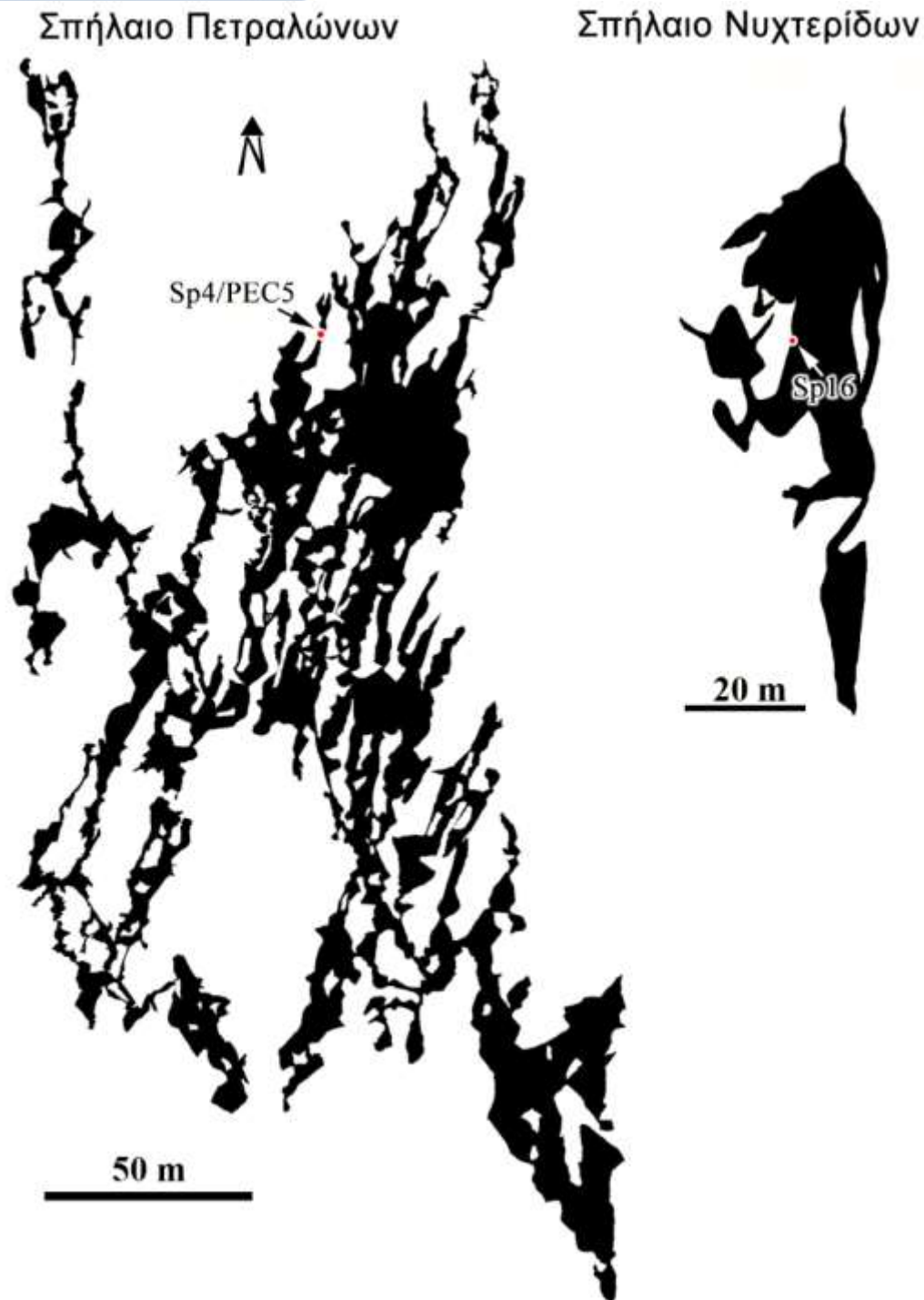
Εικόνα 21. Λατομείο Κουφόβουνου, Ν. Έβρου. Α. Άποψη μέρους του λατομείου με διαλυσιγενείς δομές πληρωμένες με κλαστικά ιζήματα. Β. Κρύσταλλοι ασβεσίτη σε έγκοιλα του ασβεστολίθου.

### 3.1.3 Ζώνη Παιονίας

#### 3.1.3.1 Σπήλαια της περιοχής Πετραλώνων

Τα σπήλαια της περιοχής αυτής περιλαμβάνουν το σπήλαιο των Πετραλώνων (Εικ. 22 και 23) και το Σπήλαιο Νυχτερίδων (Εικ. 22 και 24) που είναι και τα μεγαλύτερα, καθώς και μερικά μικρότερα σπήλαια. Το σπήλαιο των Πετραλώνων χαρακτηρίστηκε ως υπογενές για πρώτη φορά ταυτόχρονα από τους Lazaridis, (2009) και Veni et al. (2009). Η ερμηνεία της υπογενούς σπηλαιογένεσης βασίστηκε και στις δύο περιπτώσεις, κυρίως στη μορφολογία και συγκεκριμένα στο λαβυρινθώδες πρότυπο του σπηλαίου σε κάτοψη και στην ύπαρξη τροφοδοτών, θόλων και χωρισμάτων. Τα σπήλαια Πετραλώνων και Νυχτερίδων, καθώς και σε διαβρωμένα σπήλαια που εμφανίζονται επιφανειακά στην περιοχή, υπάρχουν ασβεστιτικές επιφλοιώσεις με μορφή μαστοειδούς απόθεσης, που καλύπτουν ομοιόμορφα τα περάσματα και τους θαλάμους υποδεικνύοντας απόθεση στη φρεατική ζώνη. Από τις επιφλοιώσεις αυτές στο σπήλαιο των Πετραλώνων λήφθηκαν δείγματα από τρεις διαφορετικές θέσεις. Από αυτά μελετήθηκε το δείγμα Sr4/PEC5 (Εικ. 22 και 23). Από το Σπήλαιο των Νυχτερίδων, λήφθηκε ένα δείγμα (Εικ. 22

και 24) που καλύπτει περίπου 72 cm στρωμάτων ασβεστίτη από το ασβεστολιθικό πέτρωμα έως το πιο εξωτερικό στρώμα τους που καλύπτεται από κοραλλοειδή.

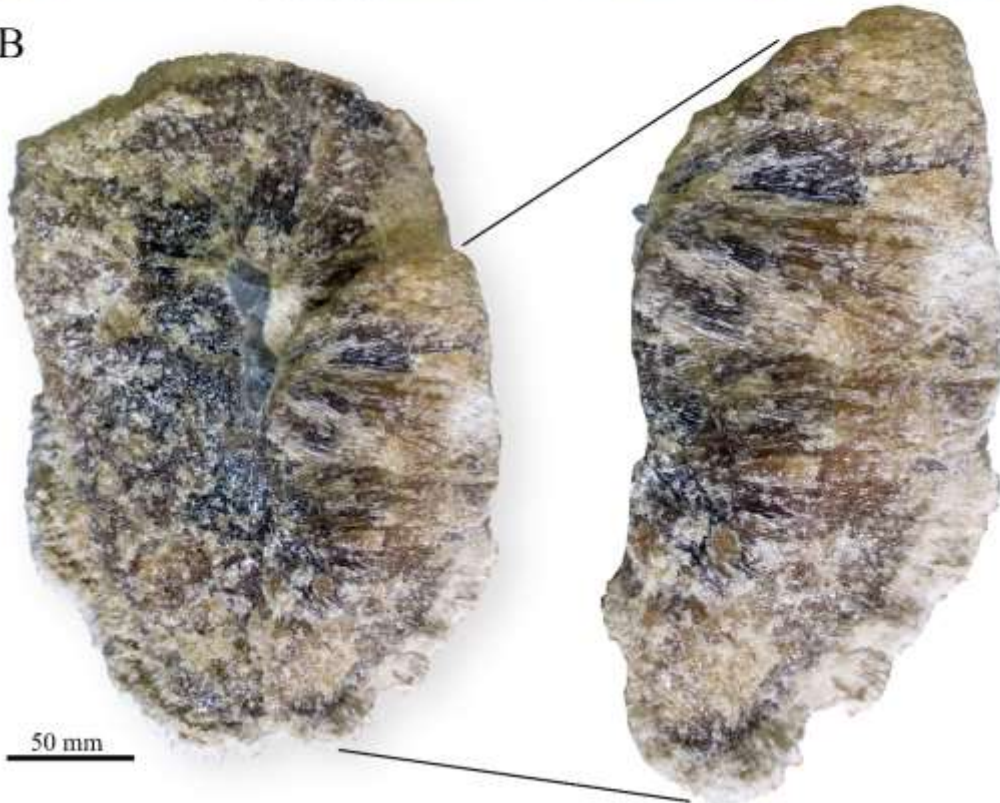


Εικόνα 22. Κάτοψη του Σπηλαίου Πετραλώνων (τροποποιημένο από Πουλιανός 2007) και του Σπηλαίου Νυχτερίδων (παραχωρημένο από Η. Καλογερόπουλο).

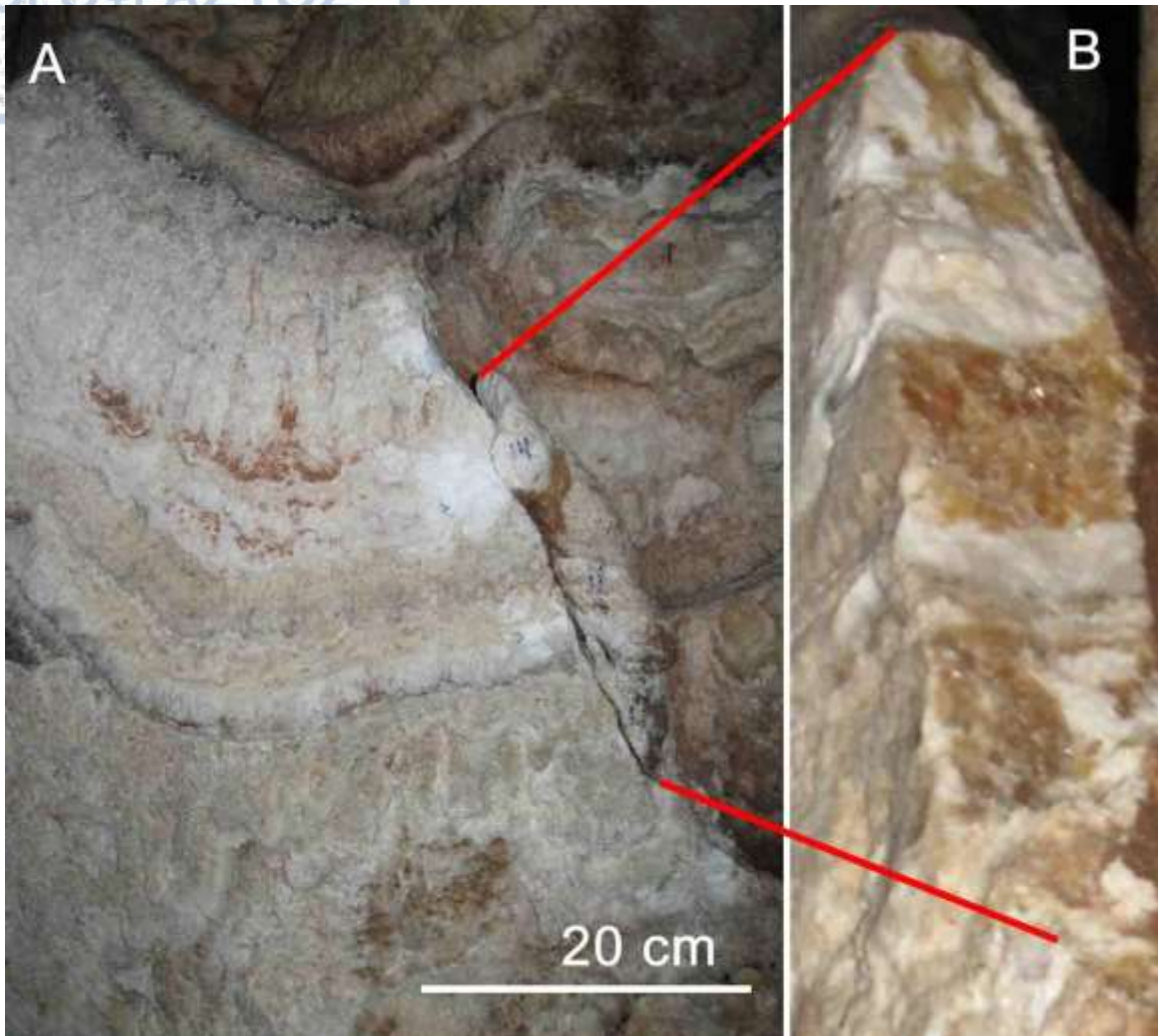




B



Εικόνα 23. Σπήλαιο Πετραλώνων: Α. Θέση δειγματοληψίας σημειωμένη με βέλος. Β. Δείγμα Sp4/PEC5 από τις επιφλοιώσεις που καλύπτουν τα τοιχώματα και την οροφή.



Εικόνα 24. Α. Θέση δειγματοληψίας δειγμάτων ΡΕΒ1-4 από το Σπήλαιο Νυχτερίδων στα Πετράλωνα και Β. λεπτομέρεια των διαφορετικού χρώματος στρωμάτων.

### 3.1.3.2 Σπήλαια Αγίας Παρασκευής

Τα σπήλαια της Αγίας Παρασκευής στην Κασσάνδρα Χαλκιδικής, έχουν αναπτυχθεί στους ασβεστολίθους του Άνω Ιουρασικού που εμφανίζονται στην περιοχή. Οι ασβεστόλιθοι είναι υπερκείμενοι των μεσοζωικών οφιολίθων και υποκείμενοι των κροκαλοπαγών και μαργών που ανήκουν στις μολασσικές αποθέσεις του Παλαιοκαίνου. Η εμφάνιση του ασβεστολίθου είναι σχετικά περιορισμένη με πλάτος 150-200 m κατά μήκος της ακτογραμμής, η οποία είναι απόκρημνη.

Κάποια από τα σπήλαια της Αγίας Παρασκευής ήταν ήδη γνωστά στη βιβλιογραφία από τις μελέτες του Σωτηριάδη και των συνεργατών του (Σωτηριάδης, 1969, Σωτηριάδης κ. α., 1982).



Σε αυτές τις μελέτες τα σπήλαια θεωρήθηκαν ως τυπικά παραδείγματα υπεργενούς σπηλαιογένεσης.

Νεότερες έρευνες στα σπήλαια της περιοχής πραγματοποιούνται εδώ και περισσότερα από 15 χρόνια, όπου επανεξετάζονται υπό το πρίσμα της υπογενούς προέλευσης. Στο πλαίσιο αυτό εντοπίστηκαν 8 σπήλαια, γενικά μικρής έκτασης, με σημαντικά ορυκτολογικά ευρήματα εξαιτίας της παρουσίας της παραγένεσης γύψος-ταμαρουγκίτης-πιγκερινγκίτης-κίτρινη σανδαράχη (Lazaridis et al., 2011), όπου το τελευταίο ορυκτό έχει αναφερθεί παγκοσμίως μόνο σε αυτά τα σπήλαια. Επιπλέον τα ορυκτά ταμαρουγκίτης και πιγκερινγκίτης είναι εξαιρετικά σπάνια στα σπήλαια και έχουν αναφερθεί ελάχιστες φορές (Onac et al., 2009, Ρυσας et al., 2013). Εκτός από τα παραπάνω ορυκτά που έχουν εντοπιστεί σε σπήλαια του βασικού επιπέδου, στο επίπεδο της θάλασσας, έγινε δειγματοληψία και σε άλλα σπήλαια της περιοχής, όπου δεν βρίσκεται αυτή η παραγένεση. Τα σπήλαια αυτά εντοπίζονται στο εγκαταλελειμμένο λατομείο της περιοχής (Εικ. 25). Το QG1 αποτελεί ένα τμήμα σπηλαίου, πληρωμένο με λεπτόκοκκα ιζήματα, που έχει αποκαλυφθεί από τις εργασίες λατόμησης. Από το σπήλαιο αυτό συλλέχθηκε δείγμα αλουνίτη (Εικ. 26).



Εικόνα 25. Άποψη του ανενεργού λατομείου της Αγίας Παρασκευής και των θέσεων των σπηλαίων QG1, QG2 και QG3 μέσα σε αυτό.





Εικόνα 26. Το σπήλαιο QG1, στο λατομείο της Αγίας Παρασκευής, που εμφανίζεται πληρωμένο με λεπτόκοκκα ιζήματα και την απόθεση ενός μη ανθρακικού κρυσταλλικού ορυκτού που σημειώνεται με τα βέλη.

Το σπήλαιο QG2 (Εικ. 27) αποτελεί ένα βάραθρο με κυκλική διατομή και σπειροειδή ανάπτυξη προς τα κάτω, όπου φράσσεται με ιζήματα λίγα μέτρα κάτω από την είσοδό του. Η είσοδος είναι τεχνητά διανοιγμένη, στο όριο της βάσης του λατομείου. Το πέρασμα είναι, επίσης, εν μέρει πληρωμένο με λεπτόκοκκα κλαστικά ιζήματα και κρυστάλλους ασβεσίτη. Η απόθεση των κρυστάλλων ασβεσίτη εκτείνεται και πάνω από την είσοδο του σπηλαίου, στο πρανές του λατομείου. Στο εξωτερικό αυτό σημείο λήφθηκε δείγμα από τον ασβεσίτη.

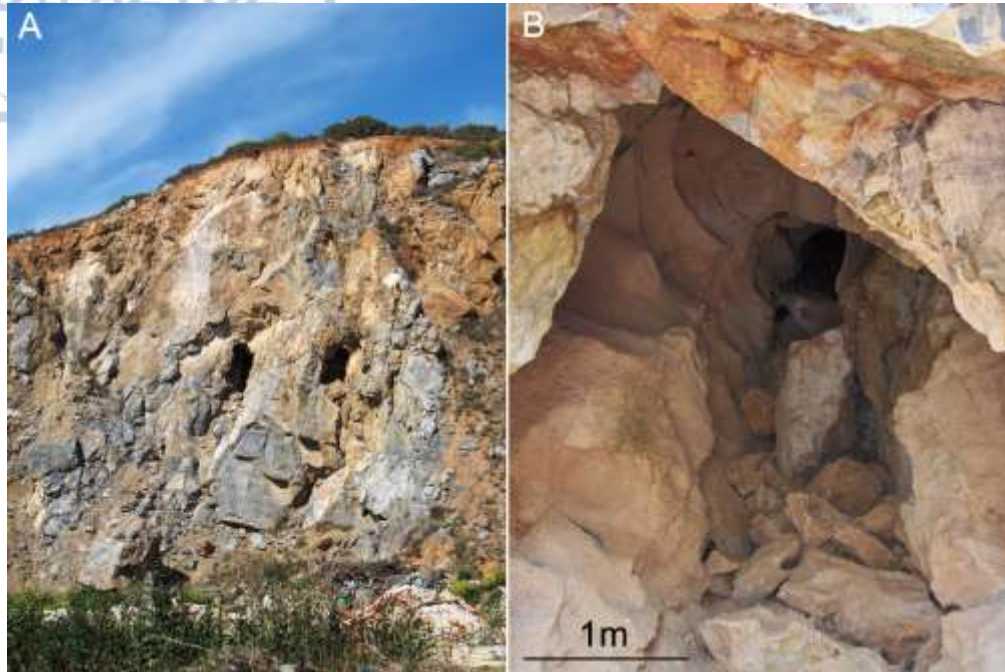


Εικόνα 27. Α. Το βάραθρο QG2 στο λατομείο της Αγίας Παρασκευής και χαρακτηριστική εικόνα της διατομής του. Β. Κρύσταλλοι ασβεσίτη στο QG2 σπήλαιο της Αγίας Παρασκευής.

Το σπήλαιο QC3 είναι κυρίως βαραθρώδους ανάπτυξης, με δύο εισόδους στο τεχνητά διαμορφωμένο μέτωπο εξόρυξης του λατομείου (Εικ. 28). Το ανώτερο μέρος του σπηλαίου χαρακτηρίζεται από περάσματα αποτελούμενα από διαδοχικούς θόλους στην οροφή. Στο βαθύτερο τμήμα, όπου λιμνάζει νερό, υπάρχει παράπλευρος θάλαμος με απόθεση γύψου (Εικ. 29), από την οποία συλλέχθηκε δείγμα. Η απόθεση αυτή εμφανίζεται σε κάποιες θέσεις διαβρωμένη από νερό που στάζει από την οροφή του σπηλαίου. Επίσης, μέσα στα κλαστικά ιζήματα του σπηλαίου έχει βρεθεί κροκάλα από γύψο που προκύπτει από αντικατάσταση του ασβεστολίθου. Εκεί που λιμνάζει νερό, πιθανολογείται συνέχεια του σπηλαίου, η οποία δεν έχει διερευνηθεί προς το παρόν.

Η συνολική μορφολογία με περάσματα που αποτελούνται από διαδοχικούς θόλους, οι συμμετρικές διατομές τους, η παρουσία κρυστάλλων ασβεσίτη και θειικών ορυκτών, συνηγορούν στην υπογενή προέλευση.





Εικόνα 28. Α. Οι τεχνητές εισόδους για το σπήλαιο QG3 του λατομείου της Αγία Παρασκευής. Β. Ένα πέρασμα αποτελούμενο από διαδοχικούς θόλους, κοντά στην είσοδο του σπηλαίου.



Εικόνα 29. Απόθεση γύψου στον βαθύτερο θάλαμο του σπηλαίου QG3 της Αγίας Παρασκευής.

### 3.1.4 Ζώνη Αλμωπίας

#### 3.1.4.1 Σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης

Στο μέτωπο εξόρυξης του εγκαταλελειμμένου λατομείου στο χωριό Πολυκάρπη, του νομού Πέλλας, εντοπίζονται σπήλαια με σημαντική κατακόρυφη ανάπτυξη (Εικ. 29) που αναπτύσσονται σε κρυσταλλικούς ασβεστολίθους του Άνω Κρητιδικού (Mercier and Vergeley, 1984). Τα σπήλαια αυτά είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου πληρωμένα με ασβεστιτικές επιφλοιώσεις και κρυστάλλους ασβεστίτη. Αυτές οι αποθέσεις καλύπτουν ομοιόμορφα τη διατομή των περασμάτων, υποδεικνύοντας φρεατική προέλευση. Η κατακόρυφη ανάπτυξη των σπηλαίων σε συνδυασμό με την ύπαρξη των αποθέσεων αυτών και την εγγύτητα στο υδροθερμικό πεδίο της Αλμωπίας, αποτελούν διαγνωστικά κριτήρια για την υπογενή σπηλαιογένεση στα σπήλαια αυτά. Από τις αποθέσεις συλλέχθηκαν τρία δείγματα (Πίνακας 1).



Εικόνα 29. Τμήμα του μετώπου εξόρυξης στο εγκαταλελειμμένο λατομείο Πολυκάρπης, όπου εμφανίζονται σπήλαια με ασβεστιτικές αποθέσεις.



### 3.1.5 Πελαγονική Ζώνη

#### 3.1.5.1 Σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας

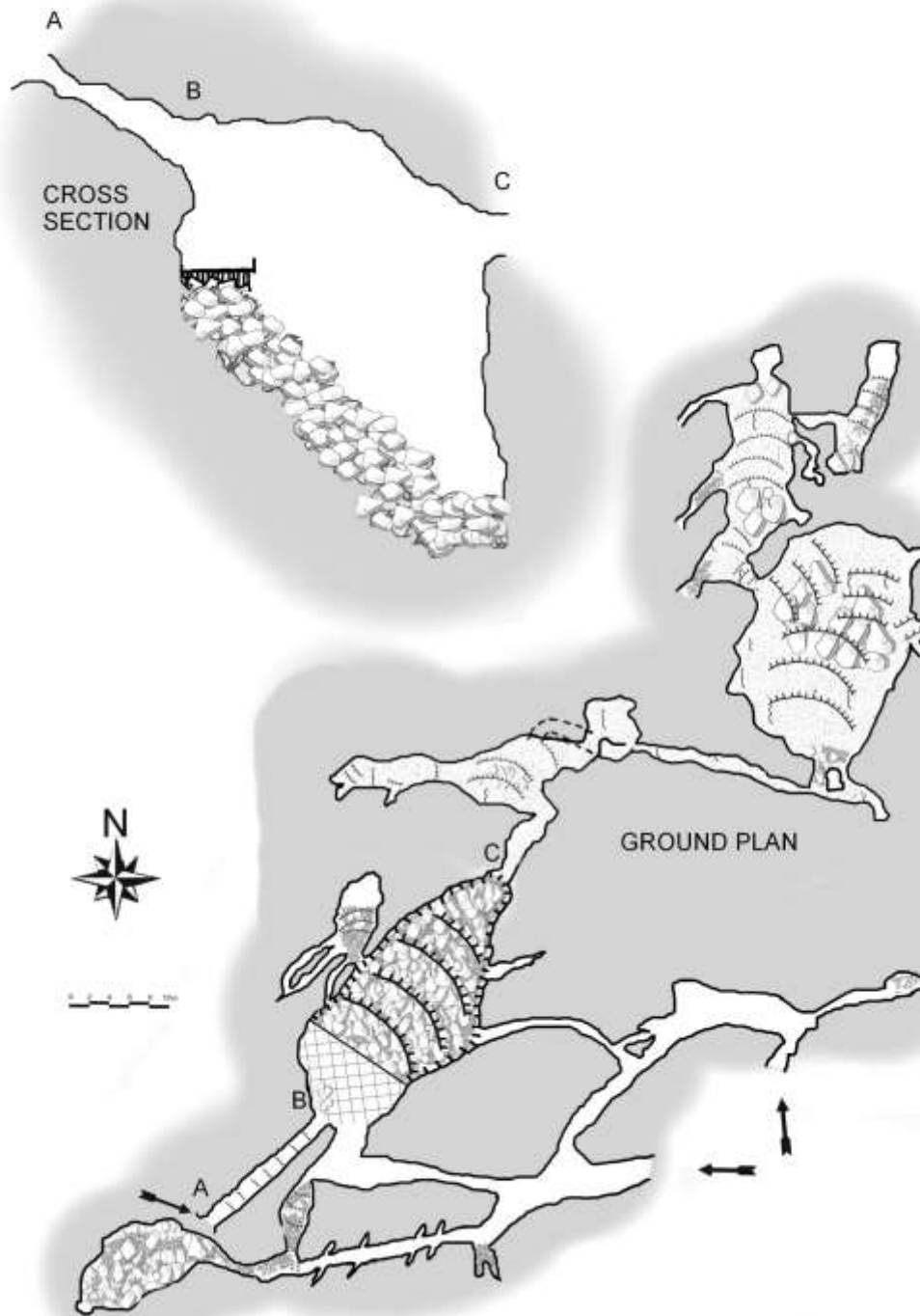
Στο Σπηλαιοπάрко Αλμωπίας, στην περιοχή των Λουτρών Λουτρακίου, τα σπήλαια που υπάρχουν έχουν μελετηθεί ενδελεχώς και έχει ερμηνευτεί η σπηλαιογένεσή τους με βάση τα μοντέλα της υπογενούς σπηλαιογένεσης (Lazaridis, 2005, 2006, Lazaridis and Melfos, 2021). Τα σπήλαια αυτά έχουν λαβυρινθώδες πρότυπο σε κάτοψη και μικρής κλίμακας μορφολογία που περιλαμβάνει θόλους, ράχες, στύλους, εκκρεμή, στόμια, προεξοχές και γενικά μορφές χωρισμάτων που συνήθως υπάρχουν στα υπογενή σπήλαια. Αναπτύσσονται μέσα σε κρυσταλλικούς ασβεστολίθους του Μαιστριχτίου που καλύπτονται από φλύσχη.

Από το σύνολο των σπηλαίων, το μεγαλύτερο που είναι γνωστό ως Σπηλαιοβάραθρο, εμφανίζει ασβεστιτικές επιφλοιώσεις της φρεατικής φάσης. Στο Σπηλαιοβάραθρο (Εικ. 30-31), υπάρχει ένα κατηφορικό και βαραθρώδες πέρασμα που καλύπτεται ομοιόμορφα από αποφλοιώσεις ασβεστίτη που το πάχος τους ξεπερνά το μισό μέτρο. Γύρω από την είσοδο εντοπίζονται και άλλες παρόμοιες επιφλοιώσεις που υποδεικνύουν ότι το συνολικό πάχος της συνολικής απόθεσης είναι ακόμη μεγαλύτερο. Ανάλογη εμφάνιση υπάρχει και στον θάλαμο, στη συνέχεια αυτού του περάσματος. Σε άλλες θέσεις του σπηλαίου δεν έχει βρεθεί παρόμοια απόθεση.



Εικόνα 30. Σπηλαιοβάραθρο Λουτρών Λουτρακίου στο Σπηλαιοπάрко Αλμωπίας. Α. Η είσοδος του βαράθρου και το πέρασμα με τις επιφλοιώσεις ασβεστίτη που το καλύπτουν ομοιόμορφα. Β. λεπτομέρεια από τις επιφλοιώσεις της εικόνας Α. Γ. Παρακείμενη στην είσοδο του βαράθρου απόθεση ασβεστίτη.



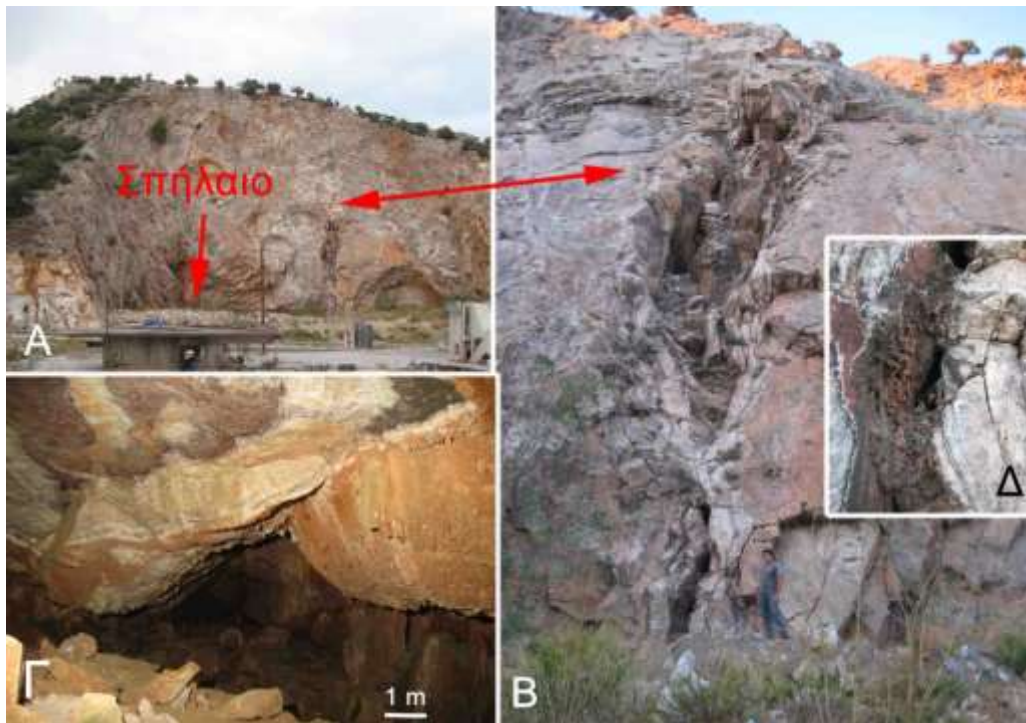


Εικόνα 31. Κάτοψη του σπηλαιοβαράθρου στο Σπηλαιοπάрко Αλμωπίας, με την τομή στο βαραθρώδες τμήμα του. Το βόρειο τμήμα του Σπηλαιοβαράθρου μετά το C αποτελεί σκαρίφημα χωρίς χαρτογραφικά δεδομένα (Lazaridis, 2005, 2006a,b).

### 3.1.5.2 Σπήλαια Λέσβου

Στη Λέσβο η αναζήτηση υπογενών σπηλαίων επικεντρώθηκε σε αυτά με οριζόντια ανάπτυξη, για τεχνικούς λόγους, κατά τη διάρκεια της υπαίθριας εργασίας. Εντοπίστηκαν, ωστόσο, στοιχεία που υποδηλώνουν και την ύπαρξη κατακόρυφων σπηλαίων που οφείλουν τη δημιουργία τους σε υπογενή σπηλαιογένεση. Τα σπήλαια που εξερευνήθηκαν είναι κυρίως μικρά, με μήκος έως μερικές δεκάδες μέτρα και πληρωμένα με ασβεστιτικές αποθέσεις επιφλοιώσεων και κρυστάλλων ασβεστίτη, σε ορισμένες περιπτώσεις ακόμη και εξ ολοκλήρου. Αναπτύσσονται όλα στους ανακρυσταλλωμένους ασβεστολίθους του νησιού (Θωμαΐδου, 2009). Σε τρία από τα σπήλαια που ερευνήθηκαν και καταγράφηκαν έγινε δειγματοληψία κρυστάλλων και επιφλοιώσεων ασβεστίτη.

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε στο Σπήλαιο Ρωγμής (Εικ. 32) που εντοπίζεται σε μια διάνοιξη δρόμου που βρίσκεται δυτικά της Μυτιλήνης, επί του δρόμου προς το Κέδρο και τον



Εικόνα 32. Σπήλαιο δυτικά της πόλης της Μυτιλήνης. Α. Το πρηνές της τεχνητής διάνοιξης όπου βρίσκεται η είσοδος του σπηλαίου. Β. Διευρυμένη από διάλυση τεκτονική ασυνέχεια, πληρωμένη κατά ένα μέρος από επιφλοιώσεις και κρυστάλλους ασβεστίτη (δείγμα Sp39). Γ. Λεπτομέρεια των κρυστάλλων ασβεστίτη της Β. Δ. Εικόνα παρόμοιων επιφλοιώσεων στο εσωτερικό του σπηλαίου.

Κόλπο του Γέρα. Στη βάση του βόρειου πρανούς της διάνοιξης εντοπίζεται η είσοδος ενός σπηλαίου, του οποίου τα τοιχώματα καλύπτονται με ασβεστιτικές επιφλοιώσεις, που σχηματίζουν μαστοειδείς αποθέσεις. Στα ανατολικά του σπηλαίου αυτού παρατηρείται στο πρανές της διάνοιξης μια τεκτονική ασυνέχεια, διευρυμένη από διάλυση και πληρωμένη με αντίστοιχες ασβεστιτικές επιφλοιώσεις, από τις οποίες λήφθηκε δείγμα (Sp39, Πίνακας 1). Η ασυνέχεια αυτή παρατηρείται και μέσα στο σπήλαιο, όπου οι διαστάσεις της την καθιστούν προσπελάσιμη. Σημειώνεται ότι στο νότιο πρανές της διάνοιξης, υπάρχει διείσδυση φλεβικό πετρώματος στον ασβεστόλιθο.

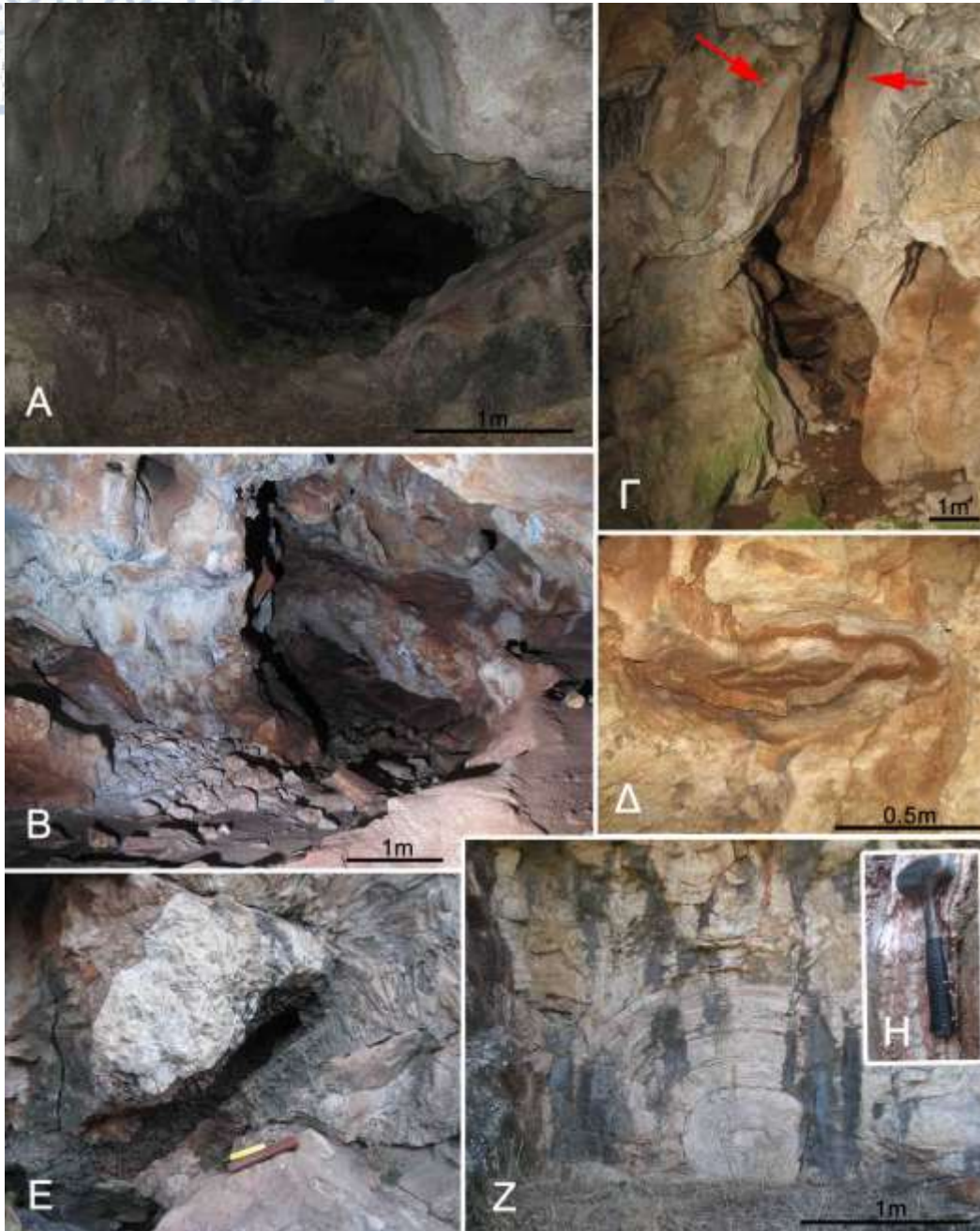
Η δεύτερη δειγματοληψία έγινε βόρεια της Μυτιλήνης, στην "περιοχή της ΔΕΗ" και στο σπήλαιο Κούρτζη (Εικ. 33). Το σπήλαιο αυτό είναι μικρό και οριζόντιο με μικρά αδιέξοδα περάσματα και θόλους που φέρουν υπολείμματα επιφλοιώσεων ασβεστίτη. Στην περιοχή γύρω από το σπήλαιο υπάρχει πληθώρα εγκοίλων, μερικώς ή ολικώς, πληρωμένων με επιφλοιώσεις ή κρυστάλλους ασβεστίτη (Εικ. 33Ε και 33Ζ). Σε αυτά τα σπήλαια συλλέχθηκαν τα δείγματα Sp40, 41 και Sp42 (Πίνακας 1).

Η τρίτη δειγματοληψία έγινε σε ένα σπήλαιο που βρίσκεται σε ένα λατομείο, επίσης βόρεια της Μυτιλήνης. Σε αυτό το λατομείο υπάρχουν σπήλαια που έχουν καταστραφεί κατά τις εργασίες λατόμησης και που φέρουν κρυστάλλους (δείγμα Sp43 και Sp44, Πίνακας 1) και επιφλοιώσεις ασβεστίτη (Εικ. 34) ή είναι πληρωμένα με ερυθρά συμπαγή κλαστικά ιζήματα που φέρουν απολιθώματα θηλαστικών.

### 3.1.5.3 Σπήλαιο Ρούτση, Ραψάνη

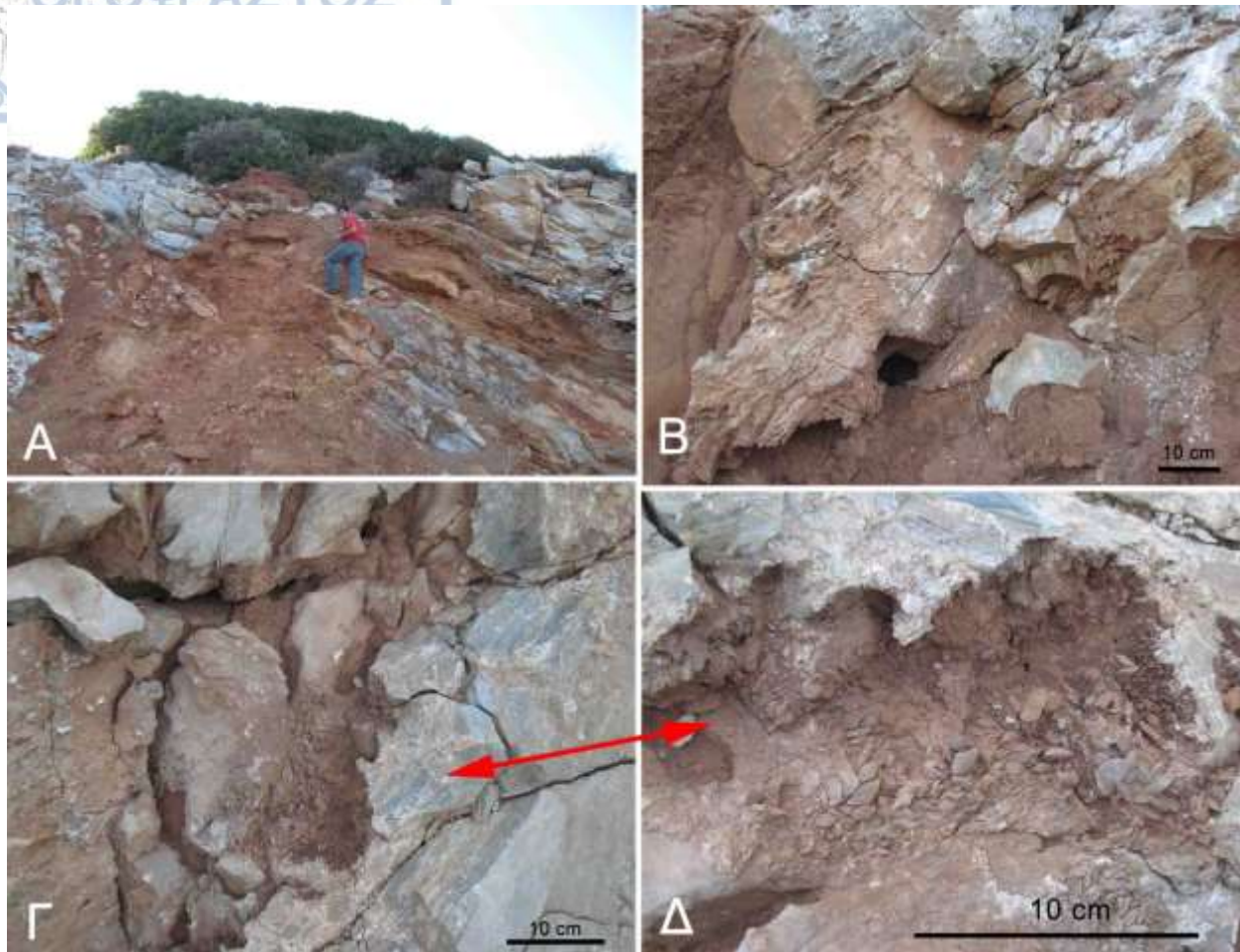
Το σπήλαιο Ρούτση, βρίσκεται στο ρέμα Στρούτση κοντά στο χωριό Ραψάνη στις νότιες υπώρειες του Ολύμπου και έχει περίπου οριζόντια ανάπτυξη και δύο εισόδους. Η μεγαλύτερη και πιο εύκολα προσβάσιμη είσοδος είναι βαραθρώδης (Εικ. 35) και έχει δημιουργηθεί από κατάρρευση τμήματος της οροφής του σπηλαίου. Η δεύτερη είναι μικρότερη και έχει σχηματιστεί λόγω της σταδιακής ταπείνωσης του αναγλύφου από τη διάβρωση. Η μέσο- και μικρο-μορφολογία του σπηλαίου περιλαμβάνει θόλους στην οροφή και τα τοιχώματα και ημισωληνοειδείς δομές διάλυσης στην οροφή που εντοπίζονται συχνά στα υπογενή σπήλαια.





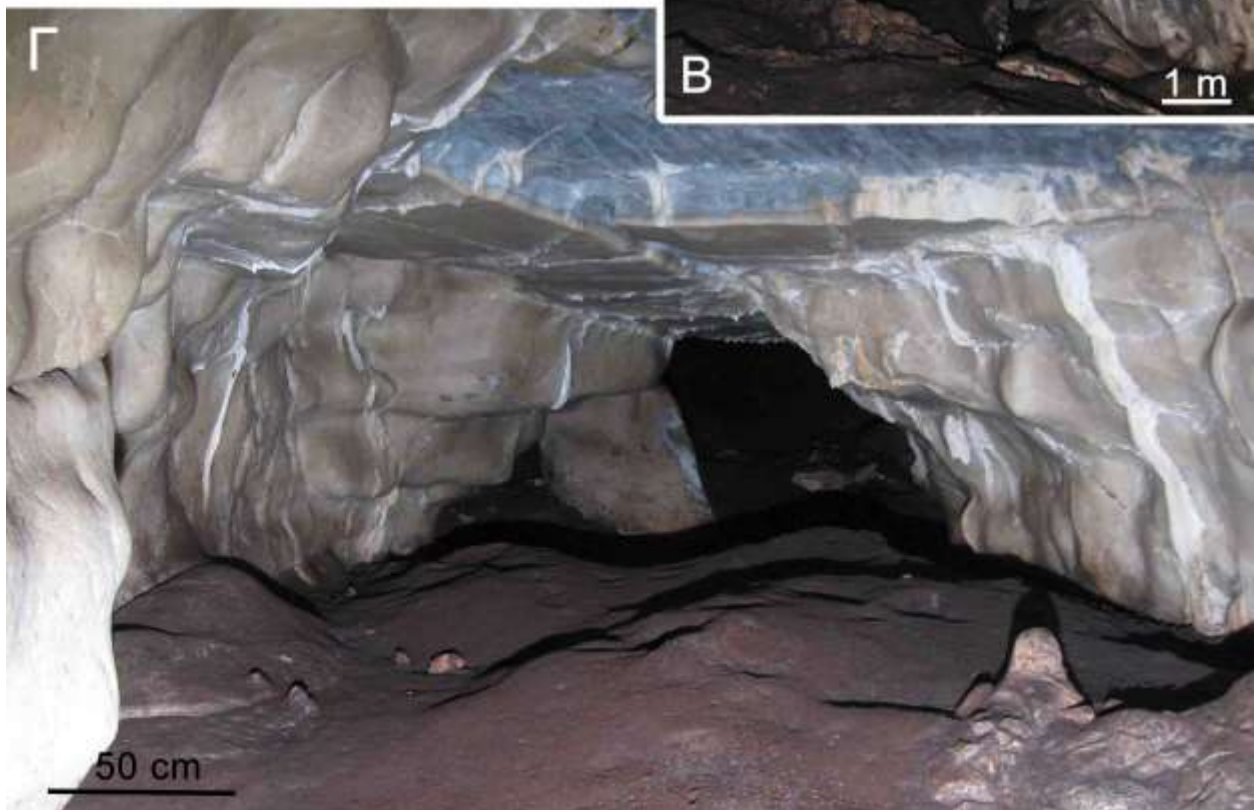
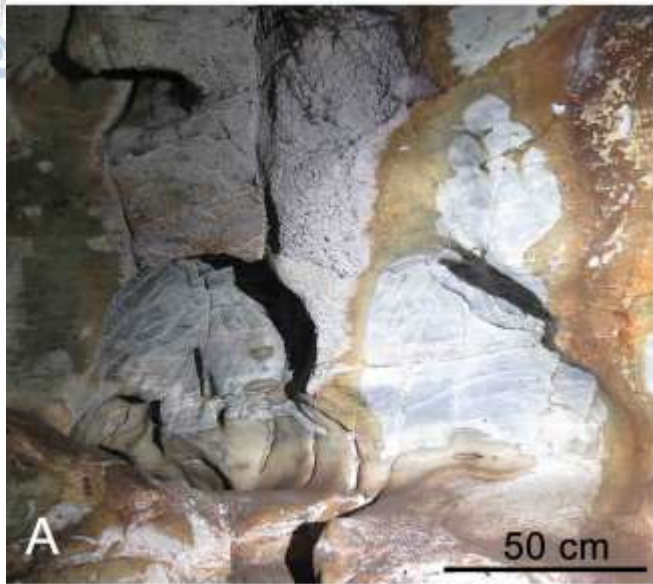
Εικόνα 33. Σπήλαια στην περιοχή “ΔΕΗ” στη Λέσβο. Α. Περιοχή της εισόδου του σπηλαίου Κούρτζη. Β. Ο κύριος διάδρομος του σπηλαίου Κούρτζη. Γ. Παράπλευρο πέρασμα στο σπήλαιο Κούρτζη καλυμμένο με ασβεστιτικές επιφλοιώσεις. Δ. Ασβεστιτικές επιφλοιώσεις μέσα σε θόλο οροφής (δείγμα Sr40). Ε. Μικρό κούλωμα, κοντά στο προηγούμενο σπήλαιο, με κρυστάλλους ασβεσίτη (δείγμα Sr41). Ζ. Σημαντικού πάχους ασβεστιτικές επιφλοιώσεις που εμφανίζονται κοντά στα προηγούμενα σπήλαια και Η. λεπτομέρεια των αποθέσεων από όπου λήφθηκε το δείγμα Sr42.





Εικόνα 34. Σπήλαια στο λατομείο βόρεια της πόλης της Μυτιλήνης. Α. Άποψη τμήματος του λατομείου με ερυθρές κλαστικές αποθέσεις που φέρουν απολιθώματα σπονδυλωτών. Β. Καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι του λατομείου. Γ. Σπήλαια που καλύπτονται με κρυστάλλους ασβεσίτη. Δ. Λεπτομέρεια της εικόνας ,Γ όπου φαίνονται οι κρύσταλλοι ασβεσίτη.

Επιπλέον τα τοιχώματα του είναι καλυμμένα σε μεγάλο μέρος τους από ασβεστιτικές επιφλοιώσεις, οι οποίες είναι έντονα διαβρωμένες χημικά (Εικ. 35Γ). Το πιθανότερο αίτιο αυτής της διάβρωσης είναι από το νερό λόγω συμπύκνωσης υδρατμών. Το σπήλαιο έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό υπογενές σε προηγούμενη εργασία (Lazaridis, 2017). Αναπτύσσεται σε κρυσταλλικούς ασβεστολίθους της ενότητας Όσας (Ιουρασικό-Μέσο Ηώκαινο). Υπερκείμενος στα πετρώματα αυτά είναι ο φλύσχος Ηωκαινικής ηλικίας. Δείγμα συλλέχθηκε από τις επιφλοιώσεις ασβεσίτη (Sp21, Πίνακας 1).



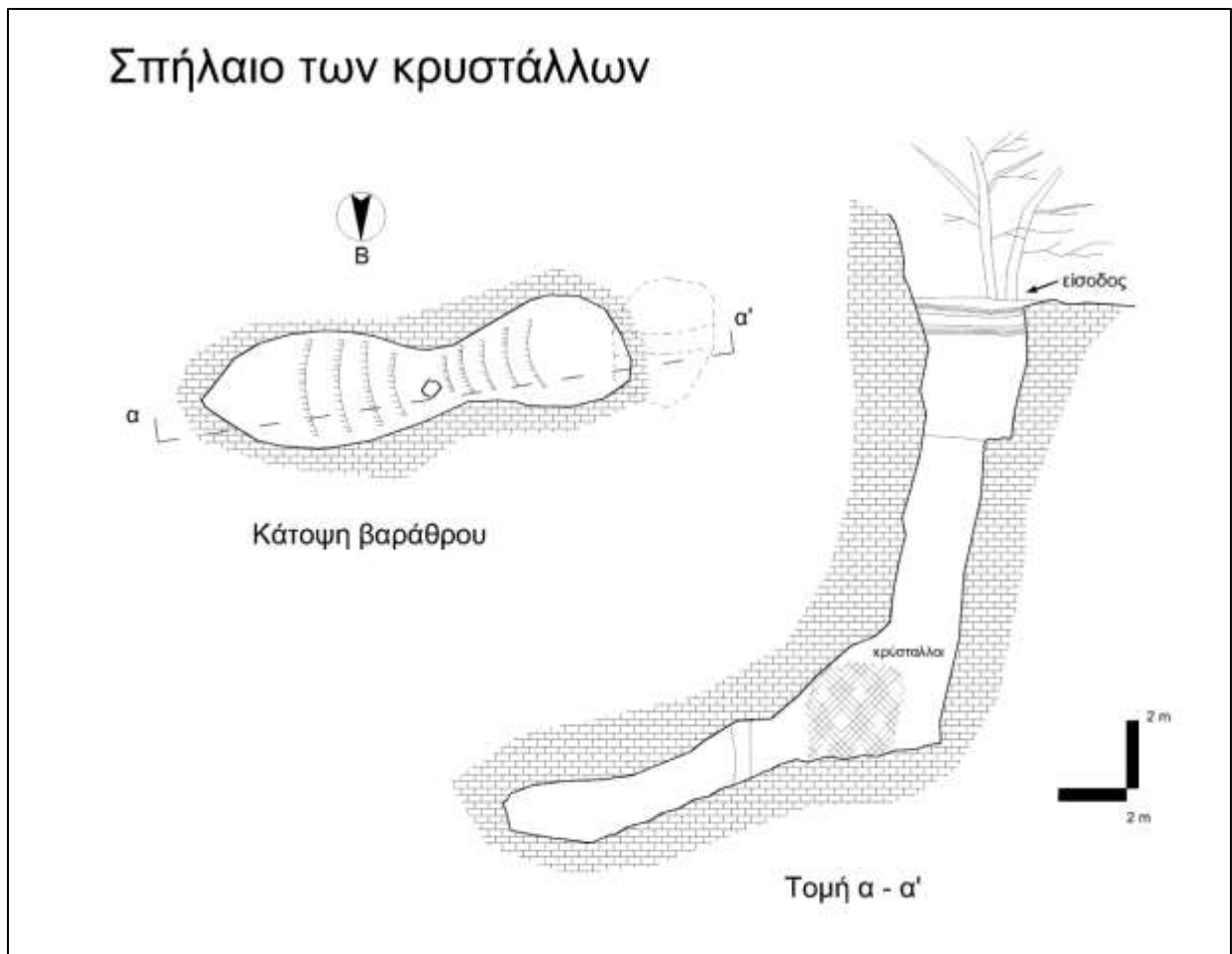
Εικόνα 35. Σπήλαιο Ρούτση στη Ραψάνη. Α. Χαρακτηριστικές μορφές θολωτών μορφών διάλυσης στα τοιχώματα. Β. Διαλυσιγενείς δομές στην οροφή κοντά στην μεγάλη είσοδο του σπηλαίου. Γ. Θέση δειγματοληψίας: διάδρομος με τοιχώματα και οροφή καλυμμένα με ασβεστιτική επιφλοίωση.



### 3.1.6 Υποπελαγονική Ζώνη

#### 3.1.6.1 Βάραθρο του Όρλιακα (Σπήλαιο των Κρυστάλλων)

Το Βάραθρο του Όρλιακα (Εικ. 36 και 37), που είναι γνωστό και ως Σπήλαιο των Κρυστάλλων, βρίσκεται δυτικά του διάσελου του όρους Όρλιακας, εκεί που παρατηρείται αλλαγή στη μορφολογική κλίση και ελάττωση της βλάστησης. Η είσοδός του αποτελείται από δύο ανοίγματα που βρίσκονται στο ίδιο περίπου υψόμετρο, με παρόμοιες διαστάσεις και ελλειπτική διατομή. Το σπήλαιο βρίσκεται σε υφαλώδεις ασβεστόλιθους του Άνω Κρητιδικού, με απολιθώματα ρουδιστών, οι οποίοι αποτέθηκαν ασύμφωνα επάνω στους οφιολίθους της Πίνδου (Zelilidis et al., 2002, Wong et al., 2019). Πάνω στους ασβεστολίθους αποτέθηκαν ασύμφωνα τα ιζήματα της Μεσοελληνικής Αύλακας.



Εικόνα 36. Κάτοψη και τομή του βεράθρου του Όρλιακα “Σπήλαιο των κρυστάλλων” (χαρτογράφηση και αποτύπωση παραχωρημένο από Ηρακλή Καλογερόπουλο).

Το εξερευνησιμο βάθος του βαράθρου είναι περίπου 15 μέτρα. Στο τέλος του κατακόρυφου τμήματός του αναπτύσσεται ένας χαμηλός θάλαμος προς τα βόρεια, το δάπεδο του οποίου καλύπτεται από κορήματα. Πριν από την είσοδο στο θάλαμο αυτό, παρατηρείται στο τοίχωμα και στη συνέχεια στην οροφή η ανάπτυξη σχετικά μεγάλου μεγέθους διάφανων σκαληνόεδρων κρυστάλλων ασβεσίτη (Εικ. 37) με μήκος που ξεπερνά τα 30 cm. Οι κρύσταλλοι καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα, πάχους μερικών χιλιοστών, με λευκό έως καστανό-κίτρινο χρώμα. Ένα δείγμα κρυστάλλου ασβεσίτη συλλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη (Sp17, Πίνακας 1).



Εικόνα 37. Βάραθρο του Όρλιακα (Σπήλαιο των Κρυστάλλων). Α. Τα δύο ανοίγματα της εισόδου. Β Το βαραθρώδες τμήμα. Γ. Κρύσταλλοι ασβεσίτη στο τοίχωμα. Δ. Λεπτομέρεια από κρυστάλλους ασβεσίτη.



### 3.1.7 Αττικοκυκλαδική Ζώνη

#### 3.1.7.1 Σπήλαια Υμηττού

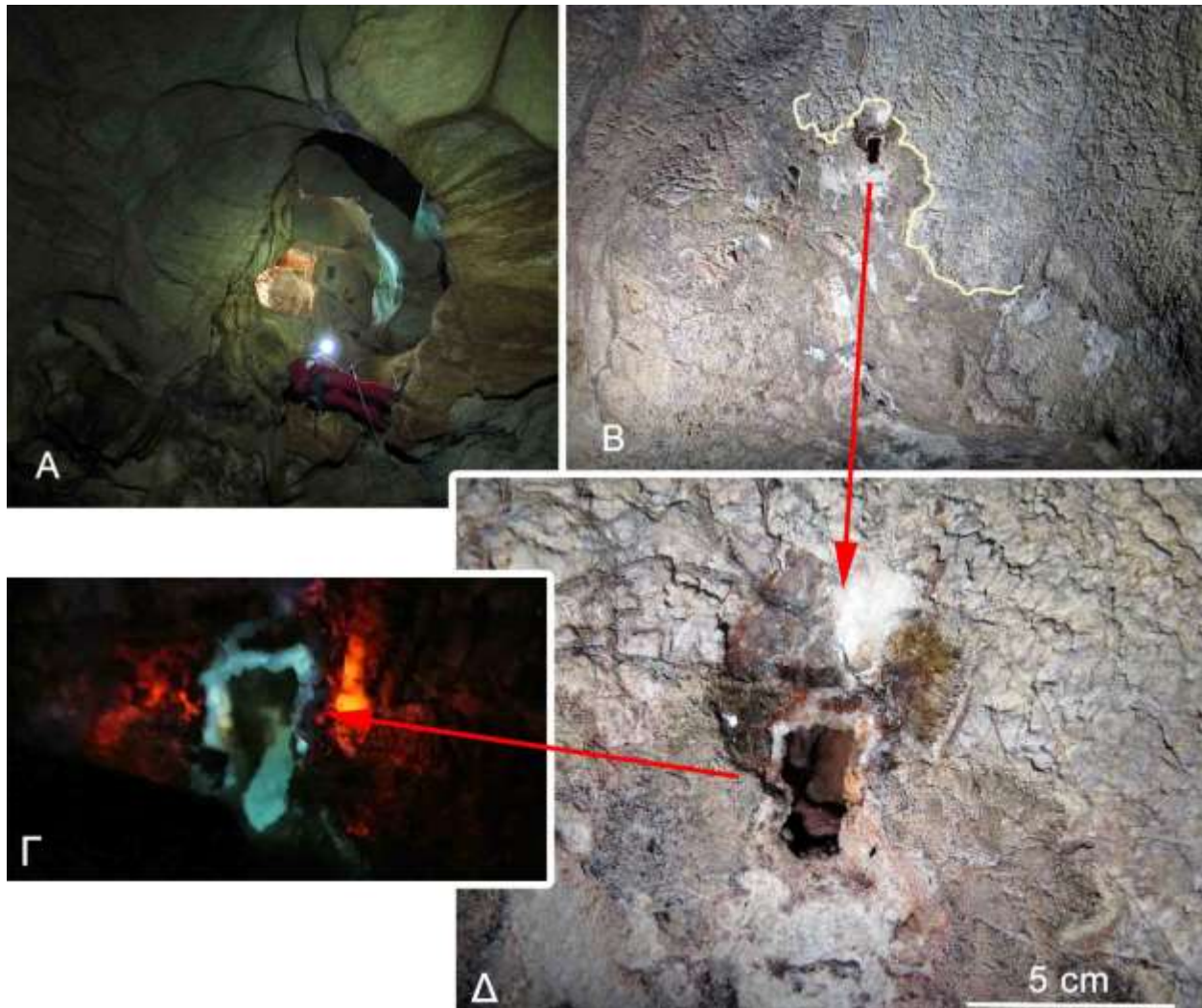
Ο Υμηττός έχει έναν σημαντικό αριθμό σπηλαίων. Το σπήλαιο της Λίμνης Βουλιαγμένης βρίσκεται στο νότιο τμήμα του και είναι ένα από τα μεγαλύτερα σπήλαια του Υμηττού με πιθανή υδροθερμική προέλευση (Εικ. 38). Σύμφωνα με τον Γιαννόπουλο (2000) στην υποβρύχια αίθουσα που αναπτύσσεται στο σπήλαιο, υπάρχει ανάμιξη του θαλασσινού με θερμό νερό.

Άλλο σπήλαιο στην περιοχή, είναι το βάραθρο Γερμανικού που βρίσκεται πολύ κοντά στη λίμνη Βουλιαγμένης και στον πυθμένα του υπάρχει μια λίμνη θερμού ύδατος και εμφανίζει πολύ χαρακτηριστική διαμόρφωση από διάβρωση λόγω συμπύκνωσης υδρατμών, σχηματίζοντας θόλους, οπές και γενικά μια μορφολογία σπογγοειδούς διάβρωσης που είναι γνωστή μεταξύ των επισκεπτών ως "τυρί". Παρόμοιες μορφές διάβρωσης εντοπίστηκαν και σε άλλα σπήλαια της περιοχής, όπως στο σπήλαιο Αγία Μαρίνα (Εικ. 39) που αποτελείται από έναν μεγάλο θάλαμο με μικρούς παράπλευρους θαλαμίσκους και ένα σημαντικό βαραθρώδες τμήμα μετά τη σχετικά οριζόντια είσοδό του.



Εικόνα 38. Α. Λίμνη της Βουλιαγμένης. Β. Τομή στο δρόμο με σπήλαια. Γ. και Δ. Μικρά σπήλαια στην ευρύτερη περιοχή και θέσεις δειγματοληψίας.

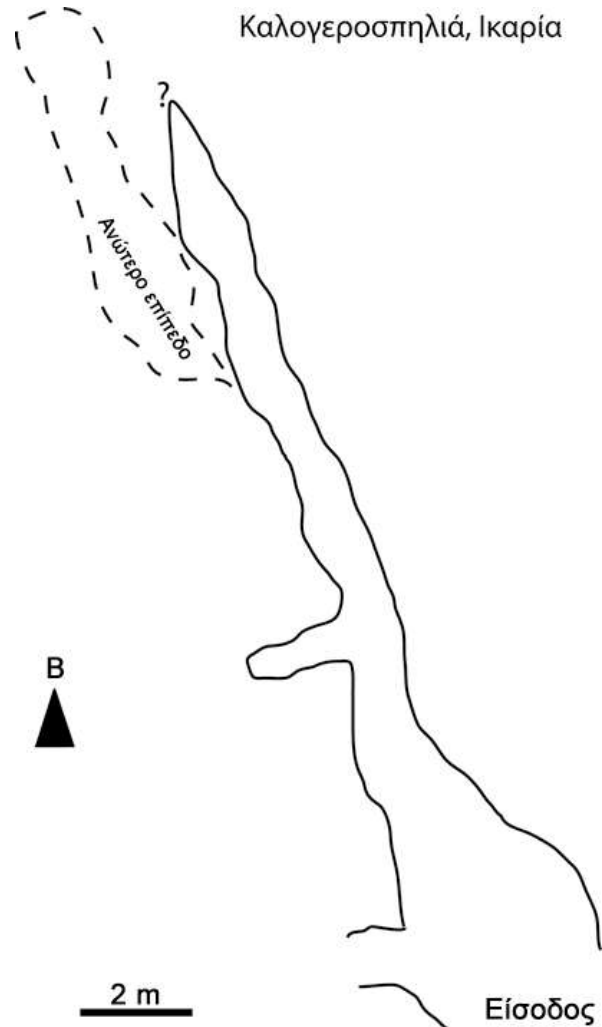
Ωστόσο, δεν εντοπίστηκαν εκτεταμένες αποθέσεις κρυστάλλων ή επιφλοιώσεων ασβεσίτη σε όλα αυτά τα σπήλαια που εξετάστηκαν. Γύρω από τη λίμνη της Βουλιαγμένης υπάρχουν πολλά μικρά σπήλαια με διάμετρο μικρότερη από 1 m, στα τεχνητά πρανή του δρόμου προς την Βάρκιζα, επικαλυμμένα ομοιόμορφα από ασβεσιτικό υλικό (Εικ. 38Γ και 38Δ). Αντίστοιχα, μια περιορισμένη τέτοια απόθεση ασβεσίτη βρέθηκε στο εσωτερικό της Αγίας Μαρίνας (Εικ. 39Β-Δ), από όπου λήφθηκε το δείγμα Sp52.



Εικόνα 39. Α. Η κάθοδος από την είσοδο του σπηλαίου Αγία Μαρίνα. Β. Τοίχωμα του σπηλαίου με υπολείμματα κρυστάλλων ασβεσίτη. Γ. λεπτομέρεια του Β. και Δ. ίδια εικόνα με το Γ. αλλά απεικονίζει το φωτο-φωταύγεια που παρατηρήθηκε πριν τη δειγματοληψία. Οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν από τον Βασίλη Αθανασόπουλο, κατά την κοινή μας επίσκεψη στο σπήλαιο για τη δειγματοληψία.

### 3.1.7.2 Σπήλαια Ικαρίας

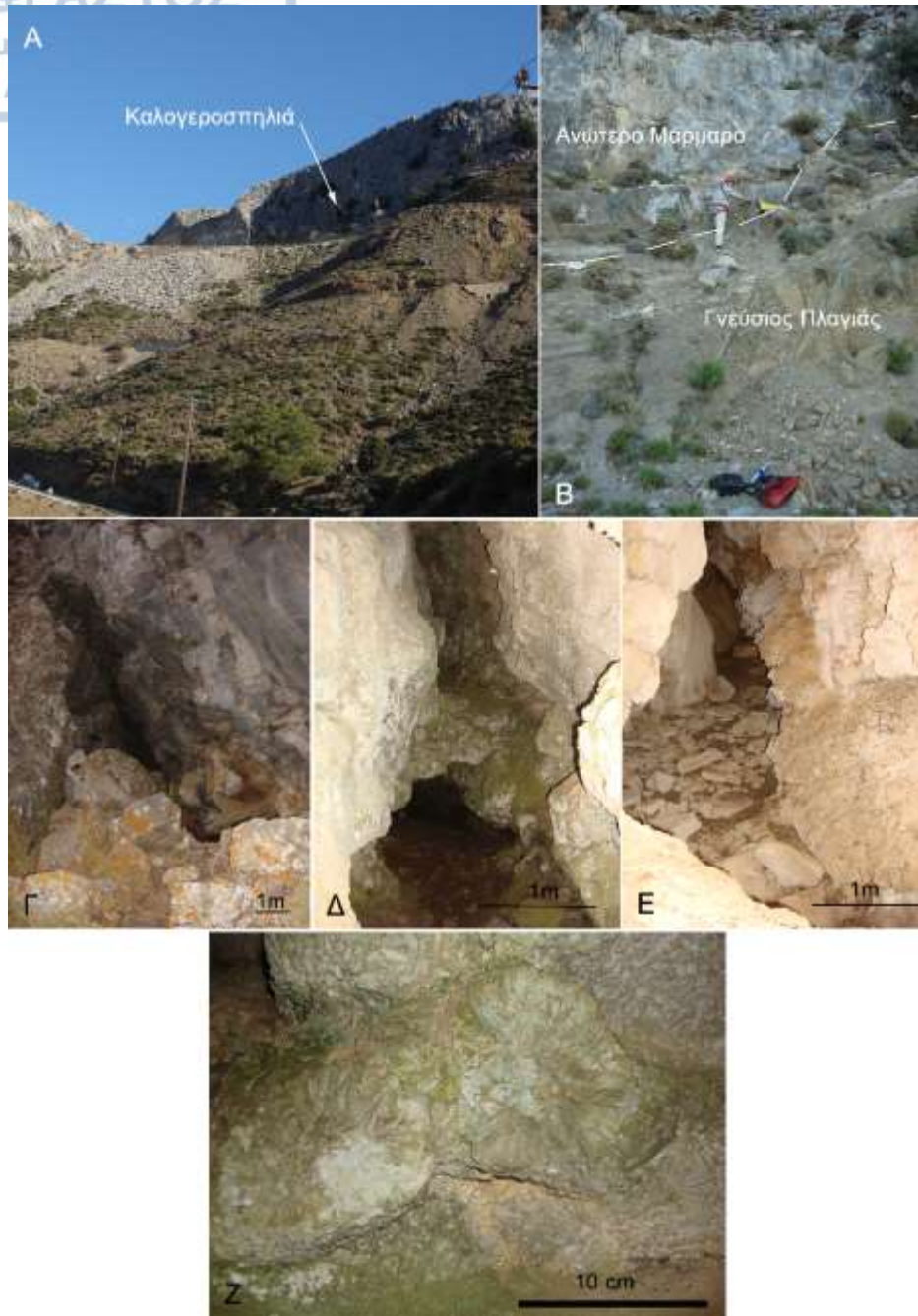
Η Ικαρία έχει μερικές δεκάδες γνωστά σπήλαια από τα οποία ερευνήθηκε περίπου το 15% για τις ανάγκες της έρευνας αυτής. Επιπλέον στα τεχνητά πρανή του οδικού δικτύου του νησιού, βρέθηκαν σε διάφορες θέσεις μέσα στα ανθρακικά πετρώματα σπήλαια και ασυνέχειες που έχουν πληρωθεί με ασβεστιτικές επιφλοιώσεις και κρυστάλλους. Σε κάποιες περιπτώσεις τέτοιες ασυνέχειες βρίσκονται πολύ κοντά σε σπήλαια όπως στην περίπτωση της Καλογεροσπηλιάς (Εικ. 40 και 41), στο Όρος Αθέρας. Το σπήλαιο αυτό βρίσκεται στη νότια πλευρά του κεντρικού τμήματος του νησιού και εντοπίζεται στο Ανώτερο Μάρμαρο, ελάχιστα ψηλότερα από την επαφή του με τον υποκείμενο Γνεύσιο Πλαγιάς (κατά Ηλιόπουλος, 2006). Πρόκειται για έναν διάδρομο μήκους 18 m και πλάτους που κυμαίνεται από 3,5 m στην είσοδο, περίπου 1-2 m στο μέσο και μερικά εκατοστά στο τέλος. Στο



Εικόνα 40. Κάτοψη της Καλογεροσπηλιάς.

τέρμα του υπάρχει συνέχεια προς τα πάνω που δημιουργεί ένα ανώτερο επίπεδο. Στο εσωτερικό του σπηλαίου υπάρχουν χαρακτηριστικές επιφλοιώσεις ασβεστίτη με μορφή μαστοειδών αποθέσεων, από τις οποίες λήφθηκαν δύο δείγματα (Sp30 και Sp31, Πίνακας 1). Επιπλέον, ένα δείγμα συλλέχθηκε και από τα σπήλαια και τις ασυνέχειες που εντοπίζονται στο πρανές του δρόμου που βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από το σπήλαιο Καλογεροσπηλιά, στο επίπεδο του δρόμου (Sp32, Πίνακας 1).

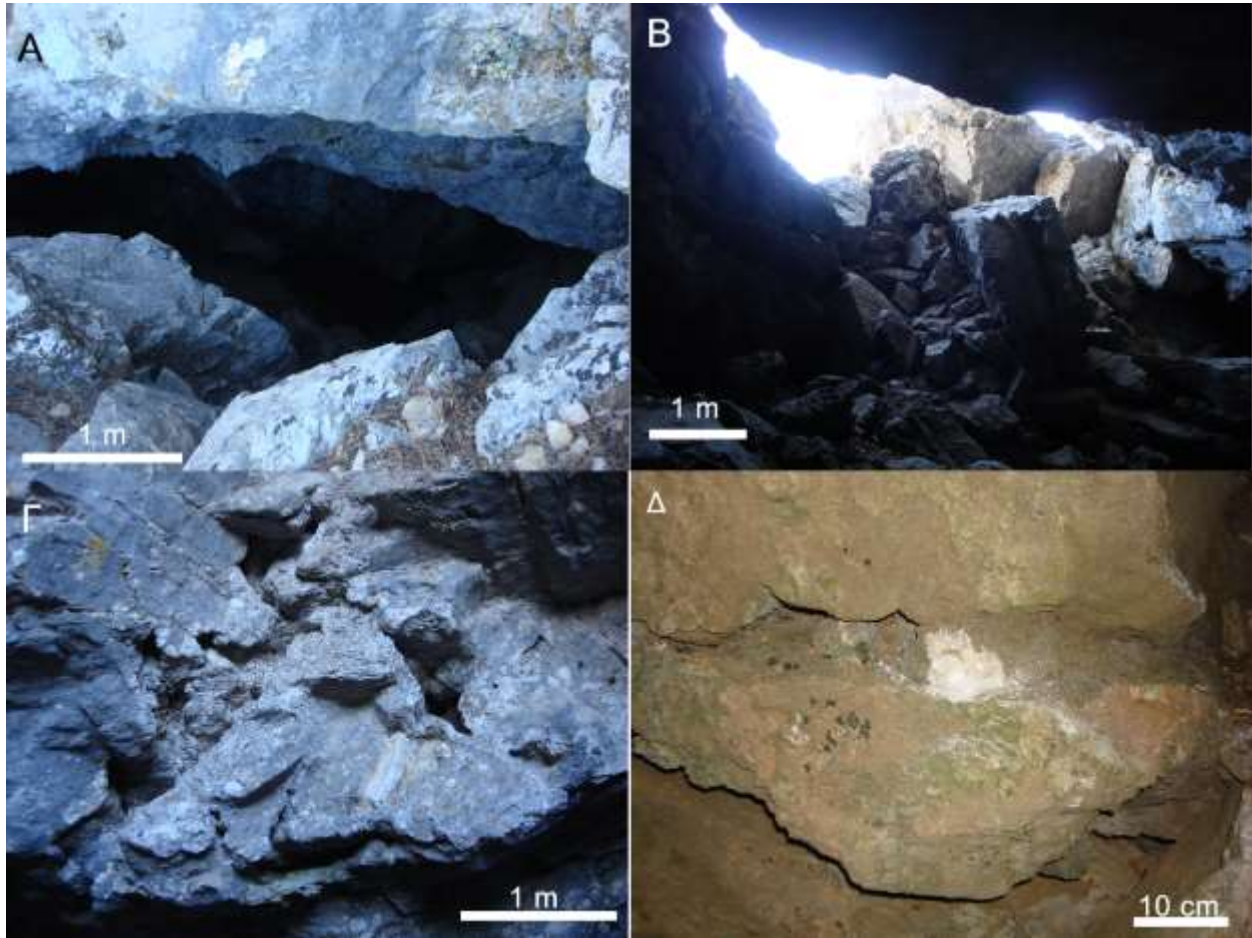




Εικόνα 41. Καλογεροσπηλιά, Ικαρία. Α. Άποψη της περιοχής όπου εντοπίζεται το σπήλαιο. Β. Τα πετρώματα στο πρηνές, λίγο κάτω από την είσοδο του σπηλαίου, όπου διακρίνεται η επαφή του Ανώτερου Μάρμαρου με τον Γνεύσιο Πλαγιάς. Γ-Ε. Χαρακτηριστικές εικόνες του εσωτερικού του σπηλαίου. Ζ. Δύο σπασμένα συσσωματώματα κρυστάλλων ασβεσίτη που καλύπτουν μέρος των τοιχωμάτων του σπηλαίου κοντά στην περιοχή της εισόδου.



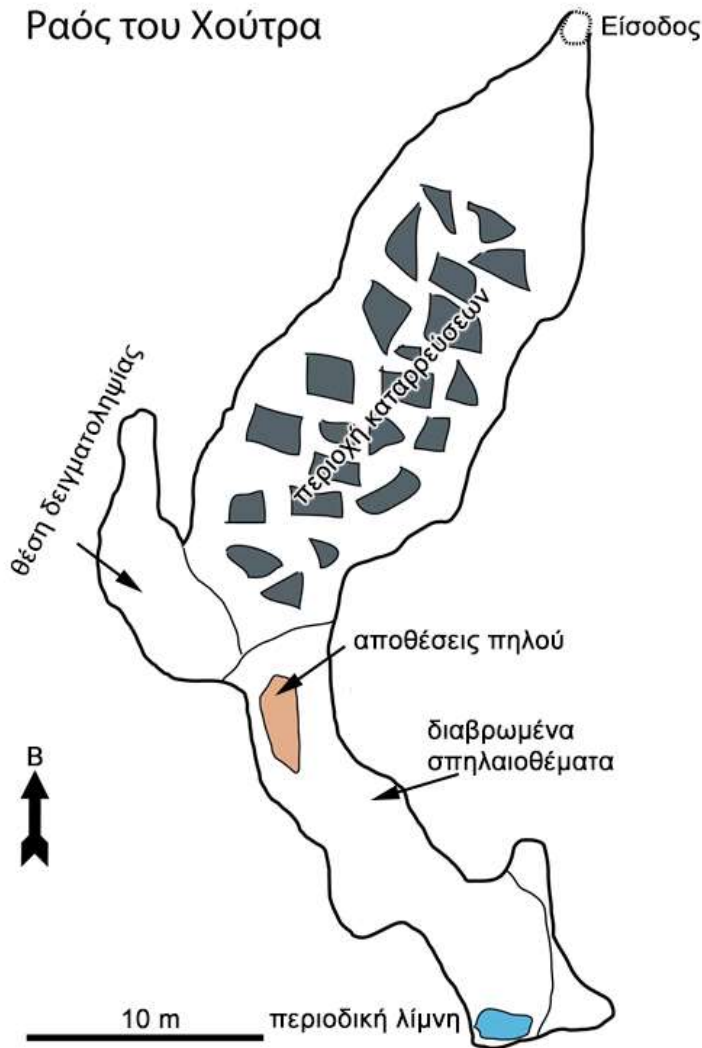
Ένα άλλο σπήλαιο στην Ικαρία, το οποίο δεν έχει χαρτογραφηθεί πλήρως, βρίσκεται στην περιοχή Σπασμένα. Η είσοδος του (Εικ. 42) είναι ευρύχωρη, καθώς και οι χώροι στο ανώτερο τμήμα του που χαρακτηρίζεται από καταρρεύσεις τμημάτων της οροφής του. Σε αυτό το τμήμα συναντώνται χαρακτηριστικές αποθέσεις ασβεστίτη μέσα σε τμήματα εγκοίλων, από τις οποίες συλλέχθηκε δείγμα (Sp34, Πίνακας 1).



Εικόνα 42. Σπήλαιο στα Σπασμένα Ικαρίας. Α. Η ευρύχωρη είσοδος του σπηλαίου. Β. Η είσοδος του σπηλαίου όπως διαμορφώνεται στο εσωτερικό του σπηλαίου. Γ. Ενδεικτική εικόνα από διαλυσιγενείς μορφές στην οροφή πάνω από την είσοδο του σπηλαίου με τοιχώματα καλυμμένα από κρυστάλλους ασβεστίτη. Δ. Εσοχή στα πρώτα μέτρα του σπηλαίου με κρυστάλλους ασβεστίτη.

Ένα πιθανό υπογενές σπήλαιο με ιδιαίτερο διάκοσμο από επιφλοιώσεις και κρυστάλλους ασβεστίτη (Sp37), καθώς και ψηλούς κωνικούς σταλαγμίτες είναι το σπήλαιο Ραός

του Χούτρα (Εικ. 43 και 44). Το σπήλαιο αυτό έχει μια σχετικά μικρή βαραθρώδη είσοδο (Εικ. 44A) και τα πρώτα μέτρα χαρακτηρίζονται από εκτεταμένη κατάρρευση τμήματος της οροφής. Η ανάπτυξή του γίνεται παράλληλα προς δύο κύριες διευθύνσεις, ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ, με συνολικό μήκος σχεδόν 70 m. Τα βαθύτερα τμήματα σχηματίζουν θαλάμους και περάσματα με τα χαρακτηριστικά σπηλαιοθέματα που αναφέρθηκαν, καθώς και διαβρωμένα σπηλαιοθέματα, αποθέσεις πηλού σε μικρές λεκάνες και μικρές λίμνες.



Εικόνα 43. Κάτοψη του σπηλαίου Ραός του Χούτρα, στην Ικαρία.



Εικόνα 44. Ραός του Χούτρα, Ικαρία. Α. Η θέση της μικρής βαραθρώδους εισόδου. Β. Χαρακτηριστική εικόνα των κρυσταλλικών συσσωματωμάτων ασβεσίτη που υπάρχουν στα τοιχώματα και την οροφή του σπηλαίου που δεν επηρεάζονται από τις καταρρεύσεις.

### 3.3 Εξωτερικές Ελληνίδες

#### 3.3.1 Ζώνη Πίνδου

##### 3.3.1.1 Σπήλαιο Κρύα Βρύση

Το σπήλαιο Κρύα Βρύση βρίσκεται σε ένα παλιό λατομείο ασβεστολίθου, στο ομώνυμο χωριό στα ΝΔ της Καρδίτσας. Το σπήλαιο αναπτύσσεται σε ασβεστολίθους της σειράς Κόζιακα που βρίσκονται σε εναλλαγή με κερατολιθικά στρώματα. Είναι αχαρτογράφητο και έχει τουλάχιστον δύο εισόδους, τεχνητά διανοιγμένες από τη λατόμηση. Στα βαθύτερα σημεία του σπηλαίου λιμνάζει νερό. Επίσης υπάρχουν περάσματα πληρωμένα με λεπτόκοκκο κλαστικό υλικό, καθώς και θέσεις που λίμναζε μετεωρικό νερό και απέθεσε μικρούς κρυστάλλους ασβεσίτη. Επιπλέον υπάρχει ένας θάλαμος, του οποίου τα τοιχώματα καλύπτονται από μεγαλύτερους κρυστάλλους ασβεσίτη (Εικ. 45) που μπορεί να είναι διπλαπόληκτοι και συνήθως καλύπτονται από μια νεότερη επιφλοίωση ασβεσίτη που διαχωρίζεται εύκολα. Ο θάλαμος αυτός έχει επίσης, χαρακτηριστικές κατακόρυφες αυλακώσεις σε κλαστικά ιζήματα που βρίσκονται στην οροφή και δημιουργούν ένα μικρό κατακόρυφο πέρασμα. Στη θέση αυτή έγινε η δειγματοληψία των μεγαλύτερων κρυστάλλων ασβεσίτη (Sp14, Πίνακας 1).





Εικόνα 45. Κρύσταλλοι ασβεσίτη στα τοιχώματα του σπηλαίου Κρύα Βρύση, στην Καρδίτσα.

### 3.3.2 Ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως

#### 3.3.2.1 Σπήλαιο Ανυγρίδων Νυμφών ή Λουτρών Καϊάφα

Το σπήλαιο αυτό βρίσκεται στα θερμά Λουτρά Καϊάφα στον Ν. Ηλείας και έχει δημιουργηθεί στους ασβεστολίθους της Ζώνης Γαβρόβου-Τριπόλεως. Αποτελείται από ένα πέρασμα με διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ και σ' όλη του την έκταση, κατακλύζεται από μια λίμνη θερμού θειούχου ύδατος. Το πέρασμα αυτό έχει μήκος 70 m περίπου και καλύπτει έκταση 340 m<sup>2</sup> (Μερδενισιάνος, 1994). Στο βαθύτερο τμήμα του οι διαστάσεις του μειώνονται έως ότου το σπήλαιο καθίσταται απροσπέλαστο. Από το σπήλαιο αυτό λήφθηκε και εξετάστηκε δείγμα γύψου από τα τοιχώματα (Sp47).

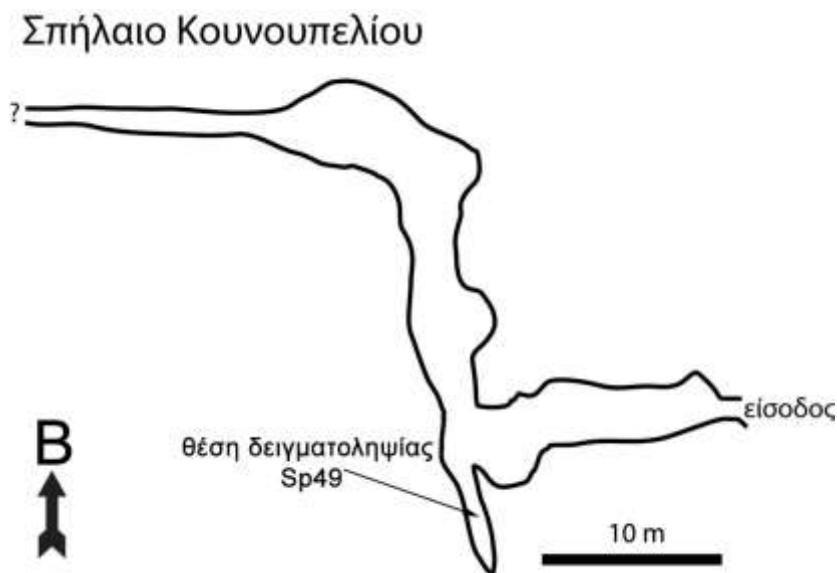


### 3.3.3 Ιόνια Ζώνη

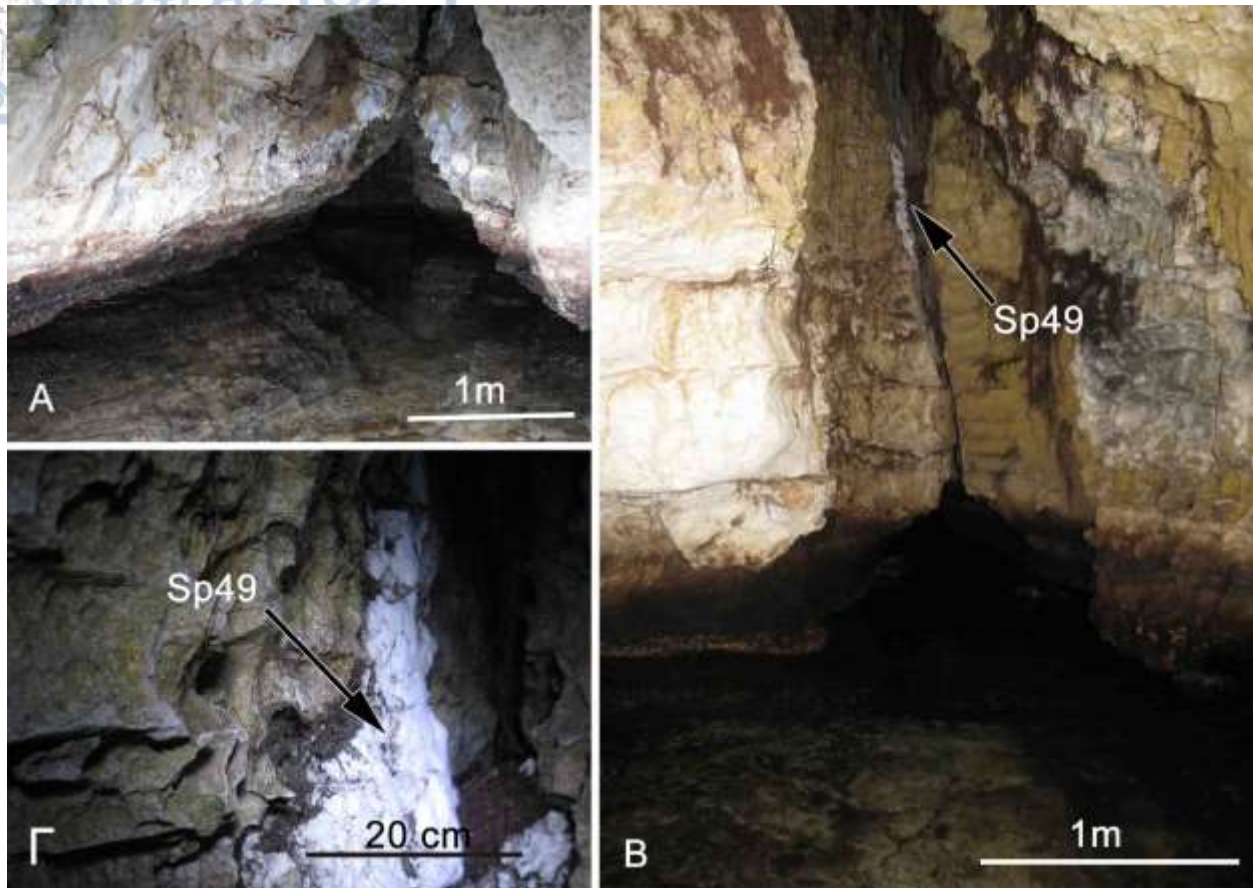
#### 3.3.3.1 Σπήλαιο Κουνουπέλι

Το σπήλαιο Κουνουπέλι βρίσκεται στην ομώνυμη περιοχή στις ΒΔ ακτές της Πελοποννήσου και αναπτύσσεται σε ασβεστολίθους του Άνω Τριαδικού-Ηωκαίνου. Υποκείμενα σε αυτά βρίσκονται τα εβαποριτικά στρώματα του Τριαδικού και υπερκείμενα ο φλύσχης της Ιόνιας Ζώνης.

Το σπήλαιο αναπτύσσεται στο επίπεδο της θάλασσας, μόλις λίγα μέτρα από την ακτογραμμή και κατακλύζεται από τα θειούχα ύδατα, μιας ενεργής θειούχας πηγής στο εσωτερικό του. Αποτελείται από ένα πέρασμα με μήκος που φτάνει τα 50 m ακολουθώντας τεκτονικές ασυνέχειες διευθύνσεων Β-Ν και Α-Δ (Εικ. 46). Στο τέλος του υπάρχει μικρός αχαρτογράφητος θάλαμος. Η διατομή του περάσματος είναι περίπου τριγωνική, με επίπεδο πυθμένα που χαρακτηρίζεται από την παρουσία μιας αύλακας στο μέσο του που αποτελεί επιμήκη τροφοδότη θερμού νερού. Το μέγιστο πλάτος του περάσματος φτάνει τα 3 m περίπου κοντά στην οροφή, το ύψος κυμαίνεται από 1,2 έως 2 m περίπου και το βάθος του νερού στο πρώτο Α-Δ διεύθυνσης τμήμα του είναι 20 cm. Σε κάποιες θέσεις υπάρχουν και μικρές σωληνοειδείς κοιλότητες στο δάπεδο. Τα τοιχώματα εμφανίζουν χαρακτηριστική οριζόντια εγκοπή από τη διάβρωση, ακριβώς στο επίπεδο της στάθμης του νερού. Στα τοιχώματα βρέθηκαν αποθέσεις γύψου, από τις οποίες λήφθηκαν δείγματα (Εικ. 47, δείγμα Sp49, Πίνακας 1).



Εικόνα 46. Κάτοψη του σπηλαίου Κουνουπελίου (τροποποιημένο από Μερδενισιάνος, 1994).



Εικόνα 47. Α. Το κύριο πέρασμα του σπηλαίου Κουνουπέλι. Β. Θέση δειγματοληψίας για το δείγμα Sp49. Γ. Λεπτομέρεια του δείγματος Sp49 *in situ*.

#### 4.1 Ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται η ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν και τα ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα που προέκυψαν. Το σύνολο των αποτελεσμάτων σχετικά με τη χημική σύσταση συνοψίζεται στους πίνακες 2-17, ενώ ο κατάλογος των δειγμάτων και ορυκτών που μελετήθηκαν δίνεται στον Πίνακα 18.

##### 4.1.1. Σπήλαιο στο λατομείο Μαύρου Βράχου

Τα δείγματα SO-1 έως SO-6 από την πορώδη μεταλλική επιφλοίωση (Εικόνα 48) που αναλύθηκε αποτελούνται από γκαιτίτη και δευτερευόντως ασβεστίτη και χαλαζία. Η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) επιβεβαιώνει ότι ο γκαιτίτης αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση και δείχνει ότι το δείγμα διατηρεί την πορώδη υφή του, αποτελούμενο από πολλά νημάτια και σφαιρίδια (Εικόνα 49). Σπανιότερα εμφανίζεται ως επιφλοίωση πάνω σε ασβεστίτη. Οι διατομές των νηματίων αποτελούνται από μικρούς βελονοειδείς κρυστάλλους σε ακτινωτή διάταξη και έχουν μέγεθος από 1 έως 5  $\mu\text{m}$ . Στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων αναπτύσσονται πλακοειδείς κρύσταλλοι ασβεστίτη και συσσωματώματα αργιλοπυριτικών ορυκτών. Τα τελευταία αντιπροσωπεύουν ποσοστό μικρότερο του 1%, εφόσον δεν ανιχνεύθηκαν με την ανάλυση XRPD.

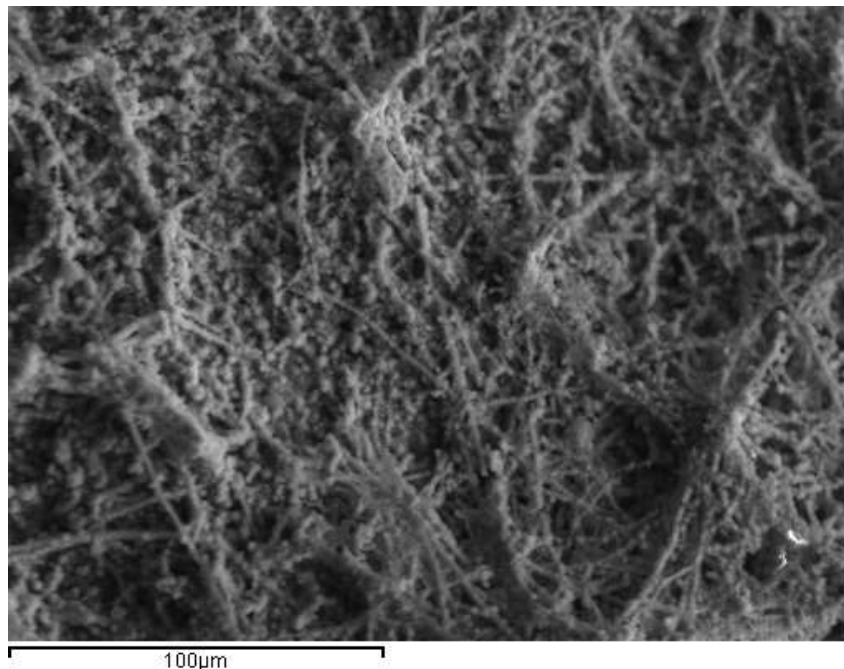
Από τις χημικές αναλύσεις με ICP-AES (Πίνακες 2 και 3) προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των δειγμάτων της κρούστας, σε σίδηρο κυμαίνεται από 39 έως 67 %. Ακολουθούν το Si (3,9 - 7,2 %) και το Al (1.3 - 3.9 %). Σε φθίνουσα σειρά βρίσκονται τα στοιχεία Ca, K, Mg, P, Ti και Mn, με χαμηλές συγκεντρώσεις από 1,6 έως 0,1 % σε όλα τα δείγματα. Τα ιχνοστοιχεία χαρακτηρίζονται από την παρουσία V (486 έως 518,2 ppm), W (183,5 έως 218,1 ppm) και Ba (84,7 έως 102,9 ppm) ακολουθούμενα από Rb (13,2 έως 43,1 ppm), Ce (17,7 έως 29,8 ppm), Ga (24,4 έως 28,9 ppm), Sr (20,9 έως 23,5 ppm), Zn (26,2 έως 32,6 ppm), Y (11,2 έως 11,3 ppm).

Οι αναλύσεις έδειξαν επίσης την παρουσία των ελαφριών σπάνιων γαιών σε ίχνη (Πίνακας 4) La (8,3 έως 10,8 ppm), Ce (17,7 έως 29,8 ppm), Pr (2,2 έως 2,7 ppm), Nd (8,2 έως 9,7 ppm), Sm (2,0 έως 2,1 ppm), Eu (0,4 έως 0,5 ppm), Gd (8,3 έως 10,8 ppm), και των βαρέων σπάνιων γαιών Tb (0,3 ppm), Dy (1,8 έως 2,0 ppm), Ho (0,3 έως 0,4 ppm), Er (1,0 έως 1,3 ppm),

Tm (0,1 έως 0,2 ppm), Yb (0,9 έως 1,2 ppm) και Lu (0,1 έως 0,2 ppm). Τα δείγματα SO-1 και SO-2 εμφανίζουν θετική ανωμαλία στο Ce (Εικ. 50).



Εικόνα 48. Η επιφλοίωση του γκαϊτίτη και των συσσωματωμάτων ασβεσίτη από το σπήλαιο του Μαύρου Βράχου στο Σιδηρόκαστρο.



Εικόνα 49. Εικόνα από τον γκαϊτίτη του σπηλαίου του Μαύρου Βράχου στο Σιδηρόκαστρο, όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Διακρίνονται νημάτια αποτελούμενα από σφαιρίδια συνενωμένα.



Στον ασβεστίτη όλα τα κύρια στοιχεία εκτός από το Ca έχουν χαμηλή συγκέντρωση. Τα ιχνοστοιχεία Sr (98,07 ppm), Zn (54,46 ppm), Pb (18,80 ppm), V (12,37 ppm), Y (7 ppm), Ba (5,99 ppm), As (5,87 ppm), La (4,26 ppm), Cu (3,28 ppm) εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (Πίνακας 5).

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση με ICP-AES των κύριων στοιχείων του γκαϊτίτη (κβ %) από το σπήλαιο του λατομείου στο Μαύρο Βράχο, Σιδηροκάστρου.

Δείγμα	SO-1	SO-2	SO-3
SiO <sub>2</sub>	15.3	8.3	12.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.4	2.4	5.9
CaO	1.7	1.7	2.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.8	71.5	61.1
K <sub>2</sub> O	0.7	0.3	0.6
MgO	0.9	0.3	0.7
MnO	0.1	0.1	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3	0.3	0.3
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.2
LOI 1000°C	14.4	13.1	14.7
Σύνολο	97.8	98.1	98.6

Πίνακας 3. Χημική ανάλυση με ICP-AES των ιχνοστοιχείων (ppm) του γκαϊτίτη από το σπήλαιο του λατομείου στο Μαύρο Βράχο, Σιδηροκάστρου.

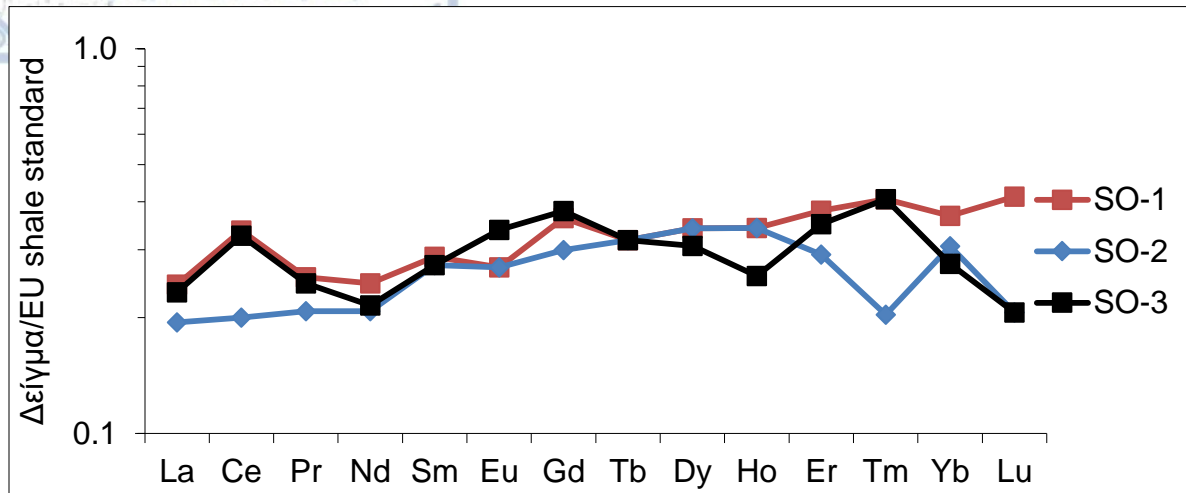
Δείγμα	SO-1	SO-2	SO-3
Ba	102.9	84.7	93.1
Ga	28.8	24.4	28.9
Hf	<1	<1	<1
Lu	0.2	0.1	0.1
Nb	2.6	1.1	2.9
Rb	43.1	13.2	32.5
Sc	9.1	1.6	7.2
Sn	<1	<1	<1
Sr	23.5	21.8	20.9
Ta	0.2	0.1	0.2
Tb	0.3	0.3	0.3
U	6.5	7.0	6.6
V	495.2	518.2	486.0
W	183.5	218.1	200.2
Y	11.3	11.3	11.2
Zr	26.2	32.6	31.6

Πίνακας 4. Χημική ανάλυση με ICP-AES των σπάνιων γαιών (ppm) του γκαϊτίτη από το σπήλαιο του λατομείου στο Μαύρο Βράχο, Σιδηροκάστρου.

La	10.8	8.6	10.3
Ce	29.8	17.7	28.9
Pr	2.7	2.2	2.6
Nd	9.7	8.2	8.5
Sm	2.1	2.0	2.0
Eu	0.4	0.4	0.5
Gd	2.3	1.9	2.4
Th	7.9	3.3	7.7
Dy	2.0	2.0	1.8
Ho	0.4	0.4	0.3
Er	1.3	1.0	1.2
Tm	0.2	0.1	0.2
Yb	1.2	1.0	0.9

Πίνακας 5. Χημική ανάλυση με ICP-MS του φρεατικού ασβεστίτη από το σπήλαιο του λατομείου στο Μαύρο Βράχο, Σιδηροκάστρου.

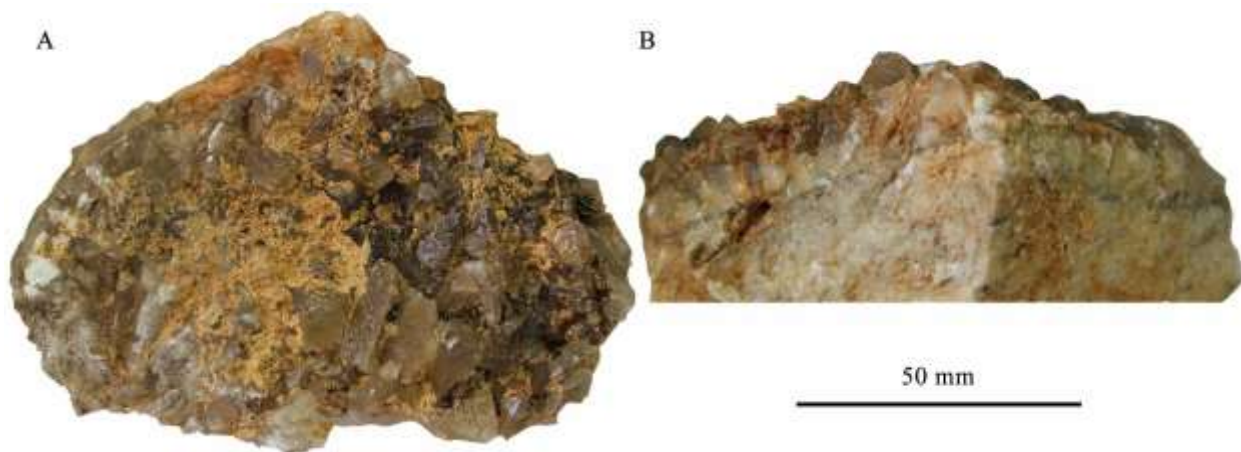
	κβ %		ppm
Al	<0.01	Li	<2
Ca	39.56	Mn	<5
Fe	0.02	Mo	0.14
K	0.02	Nb	<0.05
Mg	0.29	Ni	1.73
Na	0.02	Pb	18.80
P	0.03	Rb	0.14
S	0.02	Re	<0.1
	ppm	Sb	0.06
Ag	0.06	Sc	1.61
As	5.87	Se	0.36
B	<5	Sn	0.23
Ba	5.99	Sr	98.07
Be	0.22	Ta	<0.01
Bi	<0.02	Te	0.16
Cd	1.60	Th	<0.1
Ce	0.19	Ti	<10
Co	1.85	Tl	0.05
Cr	<2	U	1.20
Cu	3.28	V	12.37
Ga	<0.1	W	0.92
Ge	<0.1	Y	7.00
Hg	0.14	Zn	54.46
La	4.26	Zr	0.14



Εικόνα 50. Αραχνοδιάγραμμα σπάνιων γαιών κανονικοποιημένων ως προς το πρότυπο EUS (European Shale, Bau et al., 2018), από τα δείγματα της κρούστας γκαϊτίτη στο σπήλαιο του λατομείου στο Μαύρο Βράχο, Σιδηροκάστρου.

#### 4.1.2 Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος

Το δείγμα Sr13 αποτελείται από σκαληνόεδρους κρυστάλλους ασβεσίτη με μήκος 1 έως 1,5 cm (Εικόνα 51). Όλα τα κύρια στοιχεία εκτός από το Ca βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Από τα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν, μόνο το Rb και το Sr βρέθηκαν πάνω από το όριο ανιχνευσιμότητας (Πίνακες 6 και 7).



Εικόνα 51. Το δείγμα Sr13 από ασβεσίτη από σπήλαιο στις παρυφές του Φαλακρού Όρους.

Πίνακας 6. Χημική ανάλυση με XRF των κύριων στοιχείων των δειγμάτων ασβεσίτη που μελετήθηκαν. n.d=δεν ανιχνεύθηκε (not detected).

Δείγμα	CaO (%)	MgO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	SO <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	Sum (%)
Sp4-PEC 5(6)	54.376	0.416	0.1	0.003	0.037	0.001	0.006	0.029	0.031	0.137	0.002	44.862	100
Sp9	55.472	0.136	n.d.	0.003	n.d.	0.019	0.003	0.014	0.004	0.002	0.001	44.489	100
Sp10	55.041	0.281	n.d.	n.d.	n.d.	0.009	0.005	n.d.	n.d.	0.003	0.001	44.812	100
Sp11A	55.071	0.26	n.d.	0.209	n.d.	0.005	0.002	n.d.	0.02	0.003	0.001	44.576	100
Sp11B	54.6	0.247	n.d.	0.33	n.d.	0.007	0.003	n.d.	0.031	0.008	0.001	44.893	100
Sp12A	54.86	0.222	n.d.	0.784	n.d.	0.022	0.007	0.002	0.008	0.022	0.001	44.13	100
Sp13	55.644	0.186	n.d.	n.d.	n.d.	0.005	0.003	0.018	0.009	0.003	0.001	44.262	100
Sp14A	54.323	0.177	n.d.	0.052	n.d.	0.765	0.006	0.005	n.d.	0.004	0.002	44.738	100
Sp14B	55.841	0.059	n.d.	n.d.	n.d.	0.012	0.002	n.d.	n.d.	0.007	0.001	44.234	100
Sp21	54.781	0.607	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	n.d.	0.002	0.033	0.001	44.73	100
Sp22	55.726	0.138	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	0.002	n.d.	0.102	0.001	44.181	100
Sp25	55.681	0.062	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	0.009	0.009	0.018	0.001	44.367	100
Sp27C	55.111	0.149	n.d.	0.018	n.d.	0.005	0.002	n.d.	n.d.	0.001	0.001	44.789	100
Sp30	55.026	0.489	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	0.007	0.022	0.005	0.001	44.594	100
Sp32	55.033	0.392	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	0.002	0.01	0.015	0.003	0.001	44.675	100
Sp34	55.060	0.405	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	n.d.	n.d.	0.005	0.001	44.691	100
Sp37	54.496	0.181	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	0.009	0.002	0.015	0.001	45.446	100
Sp38	55.816	0.273	n.d.	0.001	n.d.	0.083	0.002	n.d.	n.d.	0.004	0.001	43.983	100
Sp39	54.165	0.317	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	n.d.	n.d.	0.017	0.001	45.662	100
Sp40	52.996	0.365	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.002	n.d.	n.d.	0.045	0.001	46.759	100
Sp41A	54.625	0.742	n.d.	n.d.	n.d.	0.031	0.002	n.d.	n.d.	0.022	0.001	44.736	100
Sp41B2	54.900	0.371	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.003	0.015	0.054	0.014	0.001	44.722	100
Sp42B	49.355	0.364	1.167	0.211	0.519	0.033	0.057	0.014	0.486	0.013	0.001	47.779	100
Sp43A	55.016	0.459	n.d.	n.d.	n.d.	0.038	0.002	0.001	n.d.	0.006	0.001	44.639	100
Sp43B	52.752	0.136	0.676	1.395	0.34	0.13	0.033	0.012	n.d.	0.041	0.007	44.486	100
Sp45	55.542	0.194	n.d.	0.004	n.d.	0.07	0.003	0.008	0.02	0.004	0.001	44.279	100
LAC1	55.33	0.800	0.010	0.040	0.04	0.03	n.d.	n.d.	0.03	0.02	n.d.	43.700	100



Πίνακας 7. Ισοστοιχεία, σε ppm, από τη χημική ανάλυση με XRF στα δείγματα ασβεστίτη που μελετήθηκαν. n.d=δεν ανιχνεύθηκε (not detected).

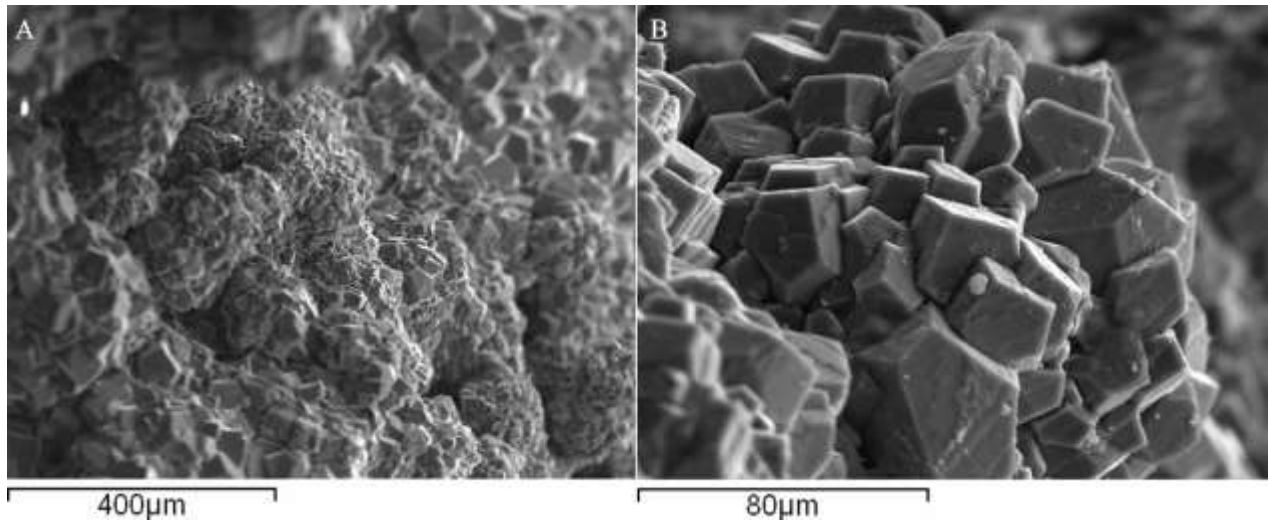
Δείγμα	V	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Sb	Ba
Sp4-PEC 5(6)	n.d.	10	n.d.	n.d.	24	12	34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10	14	279	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11	654	11	n.d.	n.d.	n.d.
Sp11A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	13	277	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp11B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	283	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp12A	12	19	66	88	251	13	55	n.d.	n.d.	16	n.d.
Sp13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp14A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18	12	280	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp14B	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp21	n.d.	n.d.	n.d.	417	14	13	35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15	28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp27C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12	393	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp30	n.d.	n.d.	n.d.	85	n.d.	14	64	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp32	n.d.	n.d.	n.d.	367	n.d.	13	96	21	n.d.	n.d.	n.d.
Sp34	n.d.	n.d.	n.d.	263	n.d.	15	41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp37	n.d.	n.d.	n.d.	10	n.d.	15	22	11	n.d.	n.d.	n.d.
Sp38	n.d.	10	n.d.	54	n.d.	11	129	n.d.	12	n.d.	n.d.
Sp39	n.d.	13	n.d.	6042	55	13	283	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp40	n.d.	12	12	10285	132	13	220	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp41A	n.d.	44	n.d.	34	n.d.	15	43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sp41B2	n.d.	61	n.d.	53	n.d.	15	91	n.d.	19	n.d.	n.d.
Sp42B	30	17	19	1826	29	18	298	n.d.	13	n.d.	9206
Sp43A	n.d.	26	n.d.	13	n.d.	16	249	n.d.	11	n.d.	n.d.
Sp43B	80	23	23	20	62	14	90	13	41	n.d.	73
Sp45	10	n.d.	n.d.	50	n.d.	12	109	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

#### 4.1.3 Σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενοίκιο

Το δείγμα Sr18 από το σπήλαιο Θεοχάρη αποτελεί μια πορώδη απόθεση με μορφή υπολειμματικής κρούστας λευκού-τεφρού ή υποκίτρινου χρώματος (Εικόνα 52). Η ανάλυση XRPD έδειξε ότι περιέχει χαλαζία και ασβεσίτη. Ο χαλαζίας παρατηρήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), όπου διακρίνονται κρύσταλλοι  $\text{SiO}_2$ , με μέγεθος που κυμαίνεται από 30 έως περίπου 100  $\mu\text{m}$  (Εικόνα 53). Η διάταξή τους είναι σε κάποιες περιπτώσεις ακτινωτή και γενικά δημιουργούν συσσωματώματα.



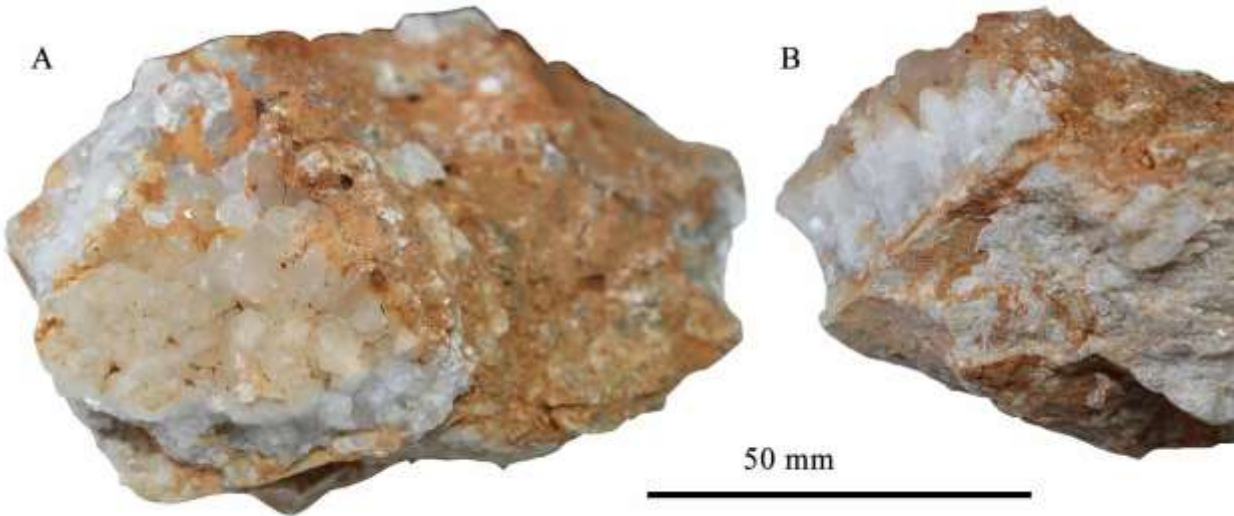
Εικόνα 52. Το δείγμα Sr18 από το σπήλαιο Θεοχάρη, στο Μενοίκιο.



Εικόνα 53. Χαρακτηριστικές εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του δείγματος Sr18, που δείχνουν τη μορφή και τη διάταξη των κρυστάλλων του χαλαζία που συνθέτουν την υπολειμματική κρούστα που καλύπτει κάποιους θόλους στο σπήλαιο του Θεοχάρη.

#### 4.1.4 Σπήλαιο Ρετζικίου (Τρύπα του φούρναρη)

Το δείγμα Sr10 αποτελείται από κρυστάλλους ασβεσίτη που έχουν μήκος που φτάνει τα 2 cm (Εικόνα 54). Εκτός από το Ca, όλα τα άλλα κύρια στοιχεία βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Από τα ιχνοστοιχεία μόνο τα Rb, Sr και Y, ανιχνεύθηκαν. Ειδικά το Sr βρίσκεται σε περιεκτικότητα 654 ppm (Πίνακας 7).

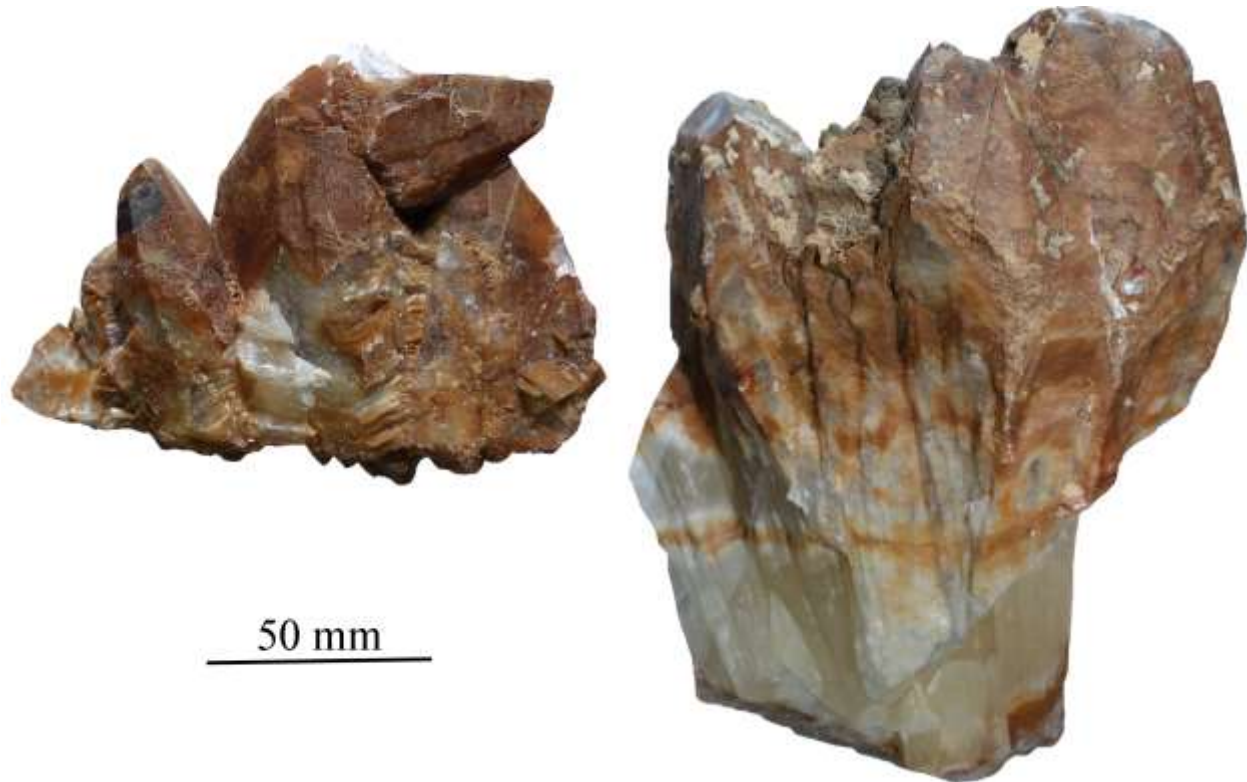


Εικόνα 54. Αντιπροσωπευτικές εικόνες του δείγματος Sr10 με τους κρυστάλλους ασβεσίτη που αναπτύσσονται πάνω στο ασβεστολιθικό πέτρωμα από το σπήλαιο Ρετζικίου.

#### 4.1.5 Σπήλαια στο Όρος Άθως

Μελετήθηκαν τα δείγματα Sr11 και Sr12 από τα σπήλαια στο όρος Άθως. Το Sr11 αποτελείται από μεγάλους σκαληνόεδρους κρυστάλλους ασβεσίτη που φτάνουν τα 15 cm μήκος (Εικ. 55). Το δείγμα Sr11 αποτελείται από δύο μέρη που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς κρυστάλλους. Το δείγμα Sr11a είναι ένας κρύσταλλος ασβεσίτη εντελώς διαυγής με μια εξωτερική ζώνη προσμίξεων. Η ανάλυση συμπεριέλαβε το διαυγές μέρος. Το δείγμα Sr11b είναι επίσης ένας διαυγής κρύσταλλος ασβεσίτη που είχε μια εξωτερική ζώνη προσμίξεων, όπως το δείγμα Sr11a, με τη διαμεσολάβηση όμως μιας πορώδους ενδιάμεσης ζώνης. Αυτό το δείγμα (Sr11b) αναλύθηκε συνολικά, συμπεριλαμβάνοντας το διαυγές μέρος και τις προσμίξεις. Γενικά, εκτός από το ασβέστιο, ανιχνεύθηκε  $Fe_2O_3$  σε περιεκτικότητα 0,20-0,78 %, ενώ τα υπόλοιπα

κύρια στοιχεία (Πίνακας 7) έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις και ειδικά στο δείγμα Sr11a, που η ανάλυση δεν συμπεριέλαβε τη ζώνη προσμίξεων. Από τα ιχνοστοιχεία (Πίνακας 8) ανιχνεύθηκαν Rb (13 ppm) και Sr (277-283 ppm) και μόνο στο δείγμα Sr11b βρέθηκε As (13 ppm).



Εικόνα 55. Κρύσταλλοι ασβεστίτη από το δείγμα Sr11 που προέρχεται από το σπήλαιο Κελλί του Παχώμιου, στο Άγιο Όρος.

Το δείγμα Sr12 προέρχεται από το σπήλαιο κοντά στο Ναό της Παναγίας. Εκεί συλλέχθηκαν δείγματα ασβεστίτη που επικαλύπτουν τα τοιχώματα του σπηλαίου με κρυστάλλους, οι οποίοι φτάνουν τα 3 cm περίπου ύψος (Εικ. 56). Το χρώμα των κρυστάλλων ασβεστίτη ποικίλει και είναι είτε κόκκινο (Sr12a) είτε κίτρινο (Sr12b). Χημικά αναλύθηκε το δείγμα Sr12a, το οποίο εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις στα κύρια στοιχεία, εκτός του Ca (Πίνακας 6). Σχετικά αυξημένες περιεκτικότητες εντοπίζονται για το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,78 %) και το  $\text{MnO}$  (0,022 %). Αρκετά από τα ιχνοστοιχεία βρίσκονται σε ανιχνεύσιμες περιεκτικότητες (Πίνακας 7): V (12 ppm), Ni (19 ppm), Cu (66 ppm), Zn (88 ppm), As (251 ppm), Rb (13 ppm), Sr (55 ppm), Sb (16 ppm). Σημειώνεται ότι το δείγμα Sr12a εμφανίζει πολύ αυξημένο As που ξεπερνά τις



περιεκτικότητες από το σύνολο των δειγμάτων που μελετήθηκαν στα υπογενή σπήλαια της



Εικόνα 56. Το δείγμα Sp12 από το σπήλαιο κοντά στο Ναό της Παναγίας, στο Άγιο Όρος. Α ασβεστίτης με κόκκινο χρώμα (Sp12a). Β. Ασβεστίτης με κίτρινο χρώμα (Sp12b).

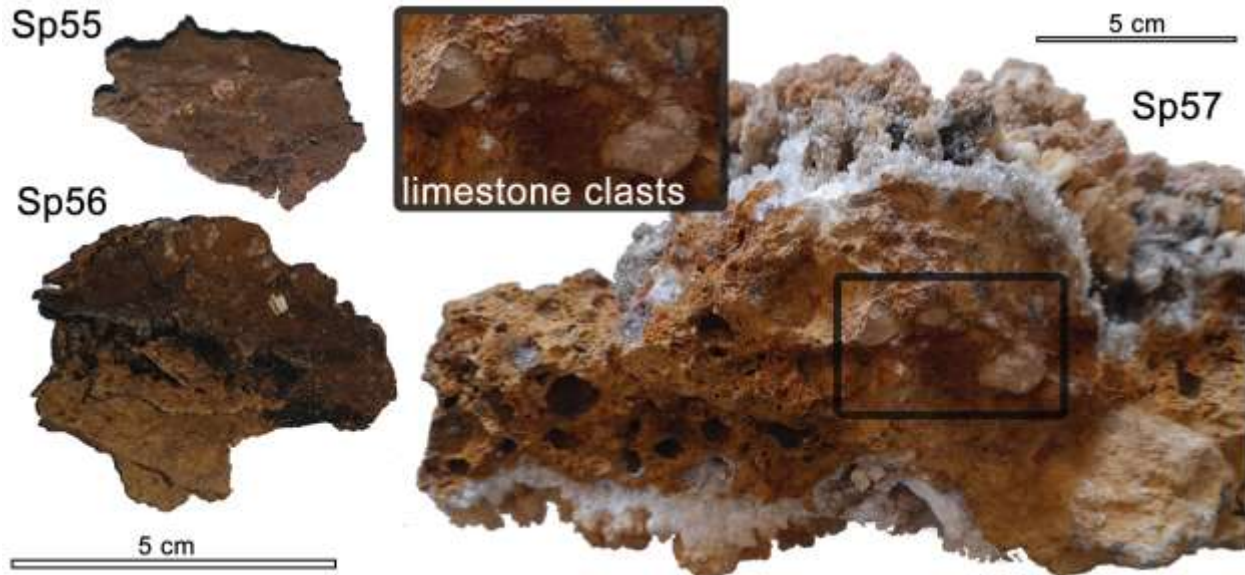
#### 4.1.6 Σπήλαιο Μαρώνειας

Από το σπήλαιο της Μαρώνειας συλλέχθηκαν έξι δείγματα, τρία από ασβεστίτη (Sp22, Sp23, Sp58) και τρία από αποθέσεις μεταλλικών οξειδίων (Sp55, Sp56 και Sp57, Εικ. 57). Το δείγμα Sp22 αποτελείται από κρυστάλλους ασβεστίτη με μήκος περίπου 3 cm που δημιουργούν συσσωματώματα. Ως προς το χρώμα τους είναι από διαφανείς έως υποκίτρινοι. Το δείγμα Sp23 αποτελείται από μεγαλύτερους σκαληνόεδρους κρυστάλλους που φτάνουν σε μήκος τα 5 cm. Το δείγμα Sp58 αποτελείται από σκαληνόεδρους κρυστάλλους ασβεστίτη που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε σταλαγμίτες. Το μήκος τους κυμαίνεται από 2 έως 7 cm.

Από τα δείγματα αυτά αναλύθηκε χημικά το Sp22, το οποίο έδειξε ελαφρώς υψηλότερη περιεκτικότητα σε P (0.102 %), σε σχέση με τους υπόλοιπους ασβεστίτες των υπογενών σπηλαίων της Ελλάδας. Από τα ιχνοστοιχεία ανιχνεύθηκαν μόνο Rb (15 ppm) και Sr (22 ppm) σε σχετικά μικρές περιεκτικότητες (Πίνακας 7).

Τα τρία δείγματα από τις αποθέσεις των μεταλλικών οξειδίων έχουν παρόμοια μακροσκοπική υφή. Το δείγμα Sp55 είναι πορώδες και το δείγμα Sp56 έχει συμπαγείς και πορώδεις περιοχές και σημεία με λεπτές κρούστες. Το χρώμα τους είναι σκούρο ερυθρό έως καστανό. Το δείγμα Sp57 είναι περισσότερο συνεκτικό, πορώδες και πιο ανοιχτόχρωμο από τα άλλα δύο δείγματα μεταλλικών οξειδίων. Οι πόροι του είναι μεγάλοι, φτάνουν και μερικά cm σε μήκος και μπορεί να περιέχουν μικρούς κρυστάλλους ασβεστίτη, όταν βρίσκονται κοντά στην

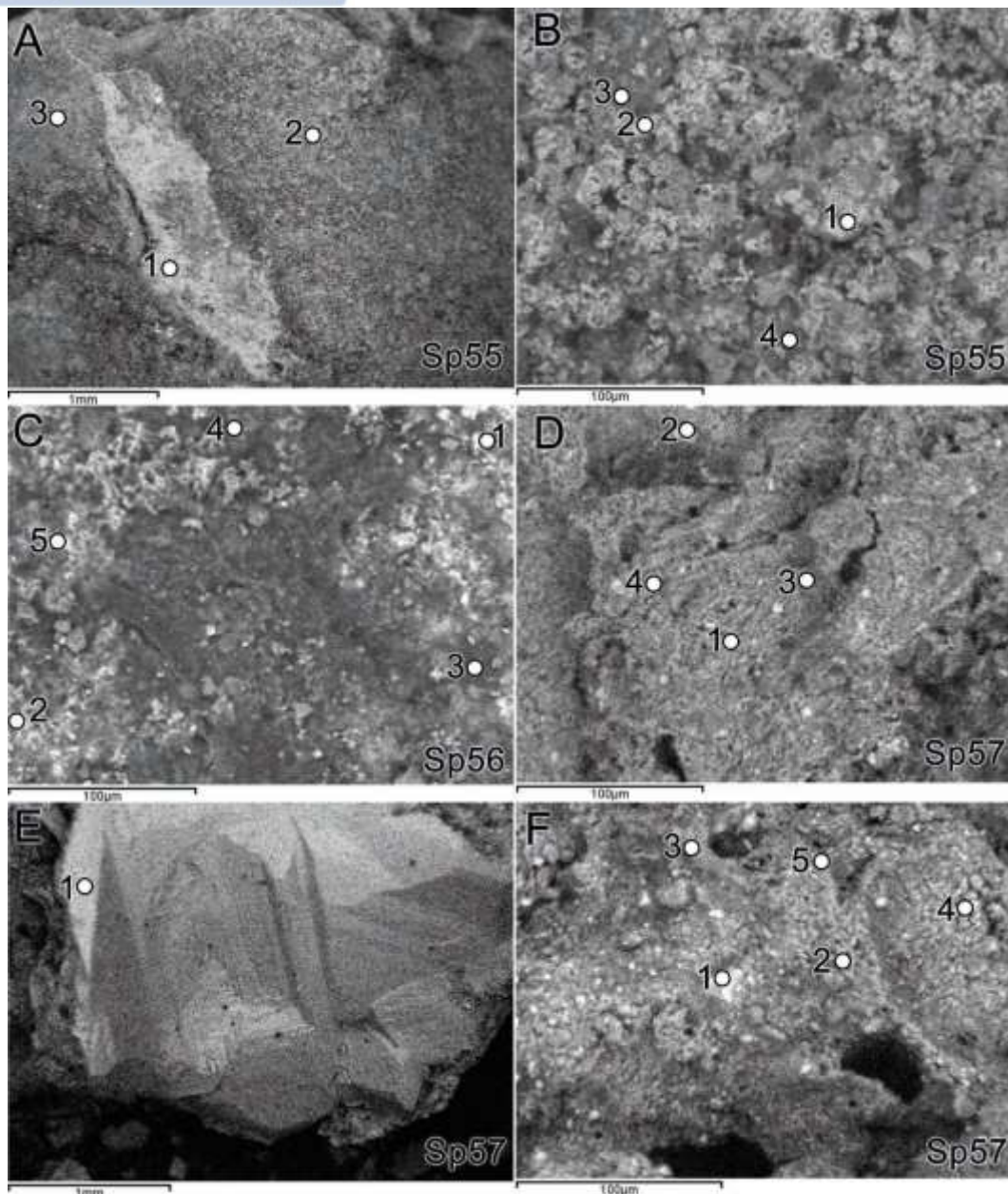
εξωτερική επιφάνεια της απόθεσης και συνεπώς του δείγματος, που καλύπτεται από κοραλλοειδή. Σε κάποιες θέσεις πιο κεντρικά στην απόθεση, υπάρχουν μικροί κλάστες από ασβεστολιθικό πέτρωμα στο μέγεθος και το σχήμα των πόρων που αναφέρθηκαν.



Εικόνα 57. Τα δείγματα Sp55, Sp56, Sp57 από κρούστες σιδηροξειδίων που συλλέχθηκαν στο σπήλαιο της Μαρώνειας. Στο δείγμα Sp57 παρατηρούνται οι κλάστες σε λεπτομέρεια (limestone clasts), αλλά και οι μεγάλοι πόροι και εξωτερικά τα κοραλλοειδή που καλύπτουν την επιφάνεια της απόθεσης (Lazaridis et al., 2023).

Το δείγμα Sp55 παρατηρούμενο στο SEM (Εικ. 58) αποτελείται από μικρούς κρυστάλλους μερικών μm σε μήκος. Η περιεκτικότητά τους σε σίδηρο κυμαίνεται από 29,13 έως 77,73 % (Πίνακας 9). Στην περίπτωση με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Fe, ανιχνεύθηκε Mn και η μέγιστη περιεκτικότητα σε Ca (18,02 %). Ανιχνεύτηκαν επίσης τα Al (1,02-5,29 %), Si (2,66-17,74 %), Ca (1,83-18,02 %) και As (έως 9,27 %). Παρομοίως και το δείγμα Sp56 περιέχει 77,73 % Fe. Σημεία με λιγότερο Fe εμφανίζουν περισσότερο Si καθώς και Al, Mg, Ca, P και S (Πίνακας 10). Οι κόκκοι Fe-ούχων ορυκτών που διακρίνονται είναι μικροί με ~15 μm μήκος. Το δείγμα Sp57 περιέχει το μικρότερο ποσοστό σιδήρου που δεν ξεπερνά το 68,97 %. Επίσης εντοπίστηκαν ασβεστίτης και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Εκτός από Fe, Ca, Si και Al, υπάρχει Mg, K, P, και Ti (Πίνακας 11). Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης το δείγμα Sp57 φάνηκε να είναι κυρίως συμπαγής απόθεση με Fe-οξείδια, χωρίς μικρούς πόρους, παρά την πορώδη μακροσκοπικά

δομή του με μεγάλους πόρους. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά έχουν μήκος μόλις μερικά μm και οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη φτάνουν έως 3 mm.



Εικόνα 58. Εικόνες από τα δείγματα Fe-οξειδίων που συλλέχθηκαν στο σπήλαιο της Μαρώνειας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (εικόνα με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια). A και B. Δείγμα Sp55, όπου κυρίως παρατηρούνται οξείδια και υδροξείδια του Fe. C. δείγμα Sp56: 1. Fe-οξείδια και 2-5 αργιλοπυριτικά ορυκτά. D-E. δείγμα Sp57, D και F με οξείδια και υδροξείδια του Fe και αργιλοπυριτικά, E. ασβεστίτης. Οι αριθμοί αντιστοιχούν, επίσης, σε χημικές αναλύσεις στους πίνακες 9-11.

Πίνακας 9. Μικροαναλύσεις (SEM-EDS, κβ %) σε διάφορα σημεία του δείγματος Sp55 από το σπήλαιο της Μαρώνας. (-) δεν ανιχνεύτηκε.

Sp55	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4
Al	-	-	-	5.29	1.02	-	-
Si	-	3.81	-	-	2.66	17.74	-
Ca	-	3.38	1.83	18.02	2.09	12.07	2.85
Mn	-	-	-	21.16	-	-	-
Fe	77.73	67.73	75.74	29.13	60.02	35.1	74.63
As	-	-	-	-	9.27	-	-
O	22.27	25.09	22.43	26.41	24.94	35.08	22.52
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

Πίνακας 10. Μικροαναλύσεις (SEM-EDS, κβ %) σε διάφορα σημεία του δείγματος Sp56 από το σπήλαιο της Μαρώνας. (-) δεν ανιχνεύτηκε.

Sp56	C1	C2	C3	C4	C5
Mg	-	-	-	-	2.97
Al	-	2.97	4.98	4.23	2.88
Si	-	3.98	20.17	13.97	2.09
P	-	-	5.02	-	-
S	-	-	1.92	-	-
Ca	-	-	3.16	-	1.64
Fe	77.73	66.75	20.78	48.28	64.41
As	-	-	-	-	-
O	22.27	26.3	43.97	33.52	26.01
Σύνολο	100	100	100	100	100

Πίνακας 11. Μικροαναλύσεις (SEM-EDS, κβ %) σε διάφορα σημεία του δείγματος Sp57 από το σπήλαιο της Μαρώνας. (-) δεν ανιχνεύτηκε.

Sp57	D1	D2	D3	D4	E1	F1	F2	F3	F4	F5
Mg	1.88	0.3	-	-	-	2.46	-	-	-	-
Al	1.17	3.77	-	8.94	-	5.36	14.01	8.33	14.96	12.72
Si	2.78	5.62	19.74	28.95	-	8.88	20.27	36.26	23.58	31.77
K	-	-	-	-	-	-	0.86	1.29	0.86	0.74
Ti	-	-	-	-	-	-	9.45	-	-	-
P	-	3.08	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	7.48	-	4.49	71.47	-	-	-	0.02	-
Fe	68.97	48.84	44.91	11.58	-	51.92	10.4	3.99	15.73	5.52
O	25.2	30.91	35.35	46.04	28.53	31.38	45.02	50.13	44.86	49.25
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



#### 4.1.6 Σπήλαιο Καγιάλι, Διδυμότειχο

Το δείγμα Sr25 αποτελείται από διάφανους έως λευκούς-υποκίτρινους κρυστάλλους ασβεσίτη, με μήκος που φτάνει το 1,5 cm (Εικ. 59). Οι κρύσταλλοι σχηματίστηκαν πάνω σε μια πορώδη ζώνη με οξείδια Fe και ασβεσίτη. Τα κύρια στοιχεία εκτός από το Ca, έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις και τα μόνα ιχνοστοιχεία που ανιχνεύθηκαν, το Rb (13 ppm) και το Sr (33 ppm), είναι κοντά στις χαμηλότερες τιμές μεταξύ του συνόλου των δειγμάτων (Πίνακας 7).



Εικόνα 59. Δείγμα Sr25 με τον ασβεσίτη από το σπήλαιο Καγιάλι, στο Διδυμότειχο.

#### 4.1.7 Σπήλαια Κουφόβουνου

Το δείγμα Sr26 αποτελείται από διάφανους έως κίτρινους, μικρούς κρυστάλλους ασβεσίτη με μήκος 1 cm που καλύπτονται στο πιο εξωτερικό μέρος τους από μια επιφλοίωση κόκκινου χρώματος (Εικ. 60).



Εικόνα 60. Δείγμα Sr26 ασβεσίτη από τα σπήλαια του λατομείου στο Κουφόβουνο.



#### 4.1.8 Σπήλαια Πετραλώνων

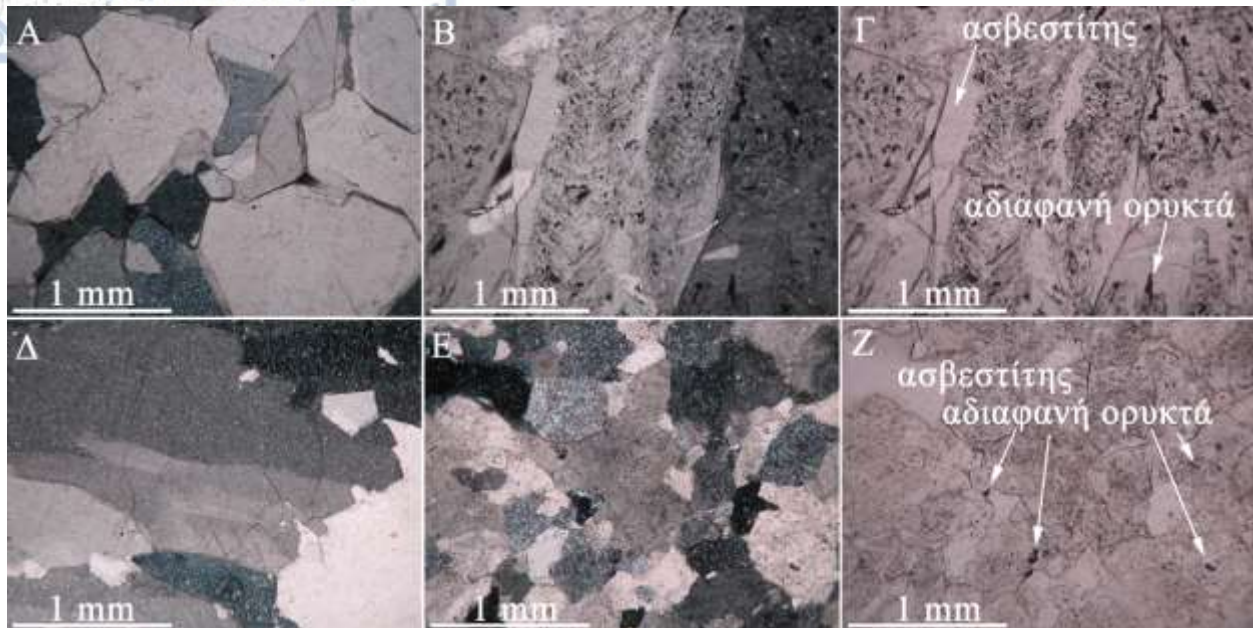
Το δείγμα Sr4 αποτελείται από διαδοχικά στρώματα ασβεσίτη που αναπτύσσονται πάνω στο ασβεστολιθικό πέτρωμα. Το συνολικό πάχος της απόθεσης φτάνει τα περίπου 10 cm. Το χρώμα του ασβεσίτη ποικίλει από κίτρινο έως σκούρο καστανό. Οι κρύσταλλοί του είναι λεπτοί και επιμήκεις. Εκτός από το Ca, τα κύρια στοιχεία που αναλύθηκαν με XRF βρίσκονται σε χαμηλές περιεκτικότητες. Στα ιχνοστοιχεία εντοπίστηκαν Ni, As, Rb και Sr. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία του As (24 ppm).

Από το δείγμα Sr16 που προέρχεται από το Σπήλαιο Νυχτερίδων αναλύθηκαν με ICP-MS τα μεσαία στρώματα. Από αυτά τα μεσαία στρώματα επιλέχθηκαν 4 οριζόντες, οι PEB1-4, που αναλύθηκαν περαιτέρω. Οι οριζόντες αυτοί έχουν, εκτός των άλλων, σημαντική διαφοροποίηση ως προς το χρώμα. Οι οριζόντες PEB1 και PEB3 είναι πορτοκαλί, ενώ οι οριζόντες PEB2 και PEB4 είναι λευκοί. Αυτό δείχνει πιθανώς μια διαφοροποίηση στις συνθήκες σχηματισμού. Ο οριζόντας PEB1 είναι ο νεότερος και ο οριζόντας PEB4 ο παλαιότερος.

Τα δείγματα PEB1-4, σε λεπτές τομές αποτελούνται από αδροκρυσταλλικό ασβεσίτη με ίχνη από αδιαφανή-μεταλλικά ορυκτά (Εικ. 61). Το δείγμα PEB1 αποτελείται από αδροκρυσταλλικό ασβεσίτη μήκους έως 5 mm, με ίχνη από μεταλλικά οξείδια και έχει ομοιοβλαστικό ιστό έως και ελαφρώς ετεροβλαστικό, δηλαδή εμφανίζει και κάποιους μικρότερου μεγέθους κρυστάλλους με μήκος 100-800 μm. Το σχήμα στα όρια των κρυστάλλων είναι οδοντωτό έως και κεκαμμένο κάποιες φορές. Σπάνια παρατηρούνται μεταλλικά οξείδια πάνω στις επιφάνειες των κρυστάλλων.

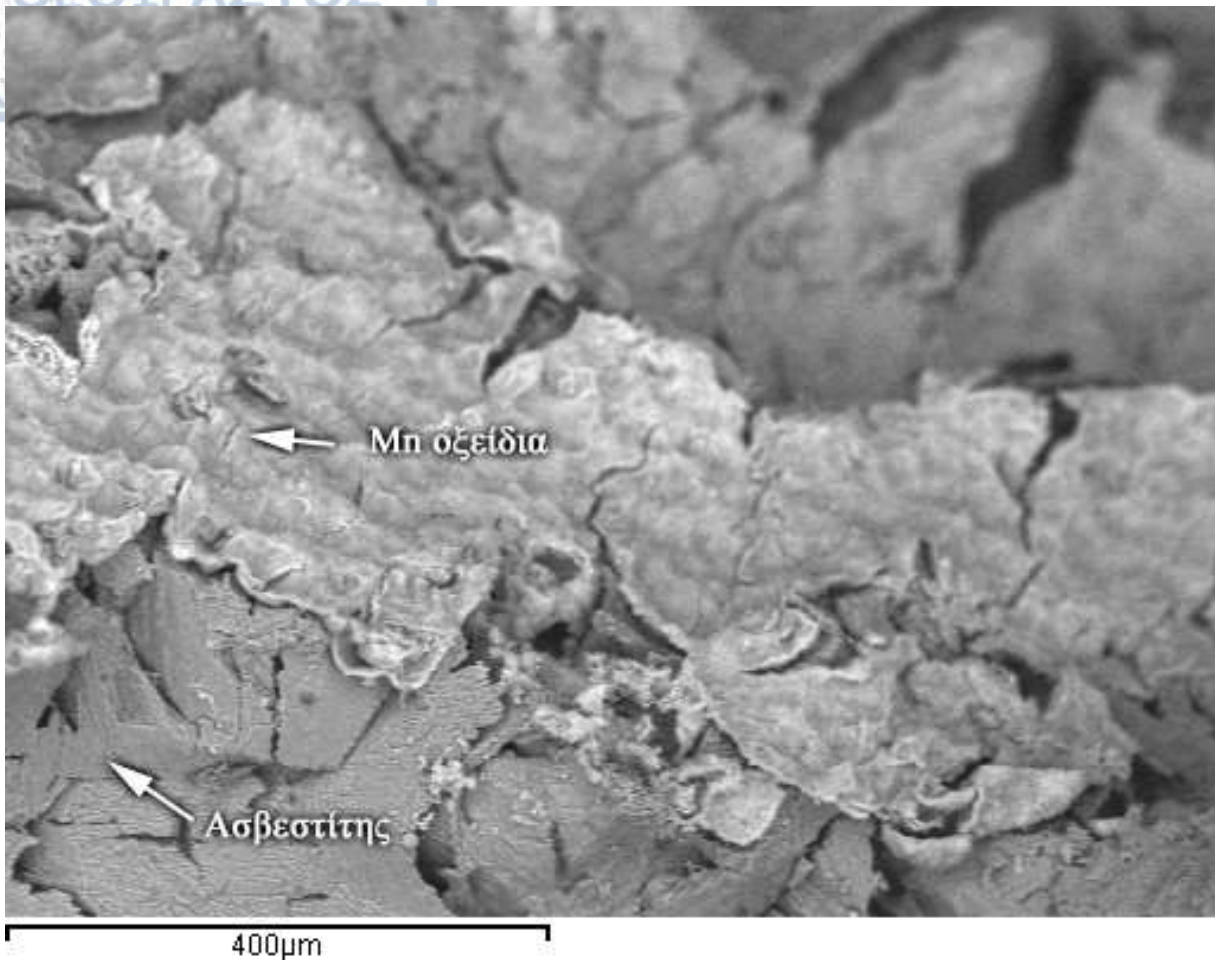
Το δείγμα PEB2 περιέχει ασβεσίτη και ένα σημαντικό ποσοστό αδιαφανών ορυκτών σε ποσοστό ~5%. Ο ασβεσίτης είναι αδροκρυσταλλικός με επιμήκεις κρυστάλλους και μήκος περίπου 2 cm, αν και μικρότεροι κρύσταλλοι μπορεί, επίσης να βρεθούν με μήκος 0,1 με 1 mm. Τα όρια μεταξύ των κρυστάλλων είναι κυρίως ευθεία και κεκαμμένα. Οι κρύσταλλοι είναι επιμήκεις.

Το δείγμα PEB3 αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από ασβεσίτη. Οι κρύσταλλοι είναι επιμήκεις με μήκος που φτάνει τα 1,2 cm. Το δείγμα PEB4 αποτελείται κυρίως από ασβεσίτη και από 3% οξείδια Fe. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι ασβεσίτη έχουν μέγεθος από 0,1 έως 1 mm και πολυγωνικό ιστό. Επιμήκεις κρύσταλλοι υπάρχουν σπάνια με μήκος έως 4 mm.



Εικόνα 61. Α. Λεπτή τομή με N+ του δείγματος PE1 αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης με ομοιοβλαστικό έως και ελαφρώς ετεροβλαστικό ιστό, Β. και Γ. Λεπτή τομή του δείγματος PE2 με N+ και N- όπου διακρίνεται αδροκρυσταλλικός ασβεστίτης με επιμήκεις κρυστάλλους και διάσπαρτους μικρότερους κρυστάλλους καθώς και αδιαφανή ορυκτά, Δ. Λεπτή τομή του δείγματος PE3 με N+ όπου διακρίνεται ο ασβεστίτης με επιμήκεις κρυστάλλους. Ε. και Ζ. Λεπτή τομή του δείγματος PE4 με N+ και N-, όπου διακρίνεται ο ασβεστίτης με πολυγωνικό ιστό και σπανιότερα επιμήκεις κρυστάλλους και αδιαφανή ορυκτά.

Η παρατήρηση των δειγμάτων, που έχουν στην επιφάνειά τους μεταλλικά οξείδια, στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), έδειξε ότι αυτά τα μεταλλικά οξείδια σχηματίζουν πολύ λεπτές επιφλοιώσεις με ανάγλυφο που αποτελείται από πολλές μικρές εμβαθύνσεις (Εικ. 62). Η σύσταση των μεταλλικών οξειδίων που αποτελούν τις επιφλοιώσεις, χαρακτηρίζεται κυρίως από Mn (29,83 έως 61,85 %) και λιγότερο από Fe (0,78 έως 28,04 %), Ni (1,4 έως 7,83 %) και σε κάποιες θέσεις Ba (3,93 έως 8,4 %). Η παρουσία Si (0,46 έως 5,44 %) και Al (2,28 έως 6,86 %) δείχνει την ύπαρξη αργιλοπυριτικών ορυκτών σε αυτές τις επιφλοιώσεις.



Εικόνα 62. Χαρακτηριστική εικόνα των σιδηρομαγνηγιούχων οξειδίων που βρίσκονται ανάμεσα στα στρώματα ασβεστίτη από το σπήλαιο των Νυχτερίδων (δείγμα Sp16).

Από τις χημικές αναλύσεις με ICP-MS (Πίνακας 12) φαίνεται ότι τα δείγματα από το Σπήλαιο των Νυχτερίδων δεν έχουν Al όπως τα δείγματα από το σπήλαιο των Πετραλώνων. Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία βρίσκονται σε μικρές περιεκτικότητες, με εξαίρεση το Ca. Από αυτά το Mg, ο P και το Na έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα στους πορτοκαλί ορίζοντες PEB1 και PEB3 (0,56 έως 0,59 %) και μικρότερη στους ενδιάμεσους λευκούς ορίζοντες PEB2 και PEB4 (0,09 έως 0,18 %). Αντίστοιχα και στα ιχνοστοιχεία, το As, το Ba, το U και το Sr έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα δείγματα PEB1 και PEB3 (Πίνακας 12).



Πίνακας 12. Χημική ανάλυση με ICP-MS των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων ασβεστίτη που PEB1-4. bdl=κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Element		PEB1	PEB2	PEB3	PEB4
Al	Κβ %	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	Κβ %	39.84	36.16	37.41	39.68
Fe	Κβ %	bdl	bdl	bdl	bdl
K	Κβ %	0.03	0.03	0.02	0.02
Mg	Κβ %	0.56	0.09	0.59	0.18
Na	Κβ %	0.03	0.01	0.02	bdl
P	Κβ %	0.02	0.01	0.024	0.009
S	Κβ %	0.01	bdl	0.02	bdl
Ag	ppm	0.04	0.02	bdl	0.01
As	ppm	43.19	1.2	12.8	1.6
Ba	ppm	9.10	0.8	12.2	6.6
Be	ppm	0.18	0.9	0.8	0.3
Cd	ppm	0.10	0.20	0.07	0.10
Ce	ppm	0.56	0.30	bdl	0.10
Co	ppm	1.8	1.6	1.8	1.8
Cr	ppm	2.4	bdl	bdl	bdl
Cu	ppm	5.2	2.4	2.8	6.2
Ga	ppm	0.1	bdl	bdl	bdl
Ge	ppm	0.2	0.1	bdl	bdl
Hg	ppm	18	81	bdl	54
La	ppm	0.7	bdl	bdl	bdl
Li	ppm	2.8	bdl	bdl	bdl
Mn	ppm	bdl	bdl	5	bdl
Mo	ppm	0.1	bdl	0.22	0.08
Ni	ppm	9.1	9.9	14.0	6.4
Pb	ppm	0.8	1.4	0.4	0.4
Rb	ppm	0.2	bdl	bdl	bdl
Sc	ppm	0.3	0.4	0.4	0.5
Se	ppm	1.4	1.0	0.7	0.3
Sn	ppm	1.4	0.3	bdl	bdl
Sr	ppm	83.8	10	80	62
Te	ppm	0.2	bdl	0.09	bdl
Th	ppm	0.3	bdl	bdl	bdl
Tl	ppm	bdl	0.19	bdl	0.14
U	ppm	3.3	0.4	1.4	0.3
V	ppm	12.1	11	11	12
W	ppm	1.7	0.2	0.4	0.8
Y	ppm	0.8	1.19	0.33	0.82
Zn	ppm	22.9	30.5	25.9	16.2
Zr	ppm	0.3	0.3	0.2	0.2

#### 4.1.9 Σπήλαια Αγίας Παρασκευής

Η απόθεση προς το πάνω μέρος του φρεατίου του σπηλαιίου QG2 αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους ασβεσίτη (Εικ. 63Α) με μέγεθος από μερικά mm έως περίπου 2.5 cm. Οι κρύσταλλοι εμφανίζουν αποστρογγυλωμένη επιφάνεια εξαιτίας της διάβρωσης *sendu lato*. Στο βαθύτερο τμήμα του σπηλαιίου υπάρχουν μικρότεροι και πλακώδεις κρύσταλλοι ασβεσίτη με μέγιστο μήκος 1 cm (Εικ. 63Β). Και στις δύο περιπτώσεις οι κρύσταλλοι καλύπτονται μερικώς από κλαστικό υλικό. Το δείγμα Sr9 που μελετήθηκε από το σπήλαιο QG2 στο λατομείο, κοντά στα λουτρά της Αγίας Παρασκευής, αποτελείται από ασβεσίτη.

Η χημική ανάλυση έδειξε ότι εκτός από το ασβέστιο, τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία βρίσκονται σε μικρή περιεκτικότητα. Ανιχνεύτηκαν ωστόσο Fe και S στο δείγμα, τα οποία δεν βρίσκονται συχνά στους ασβεσίτες που μελετήθηκαν από τα υπογενή σπήλαια της Ελλάδας που μελετήθηκαν. Από τα ιχνοστοιχεία ανιχνεύθηκαν As (10 ppm), Rb (14 ppm) και Sr (279 ppm).

Το δείγμα Sr46 που συλλέχθηκε από το βαραθρώδες σπήλαιο QG3 των Λουτρών Αγίας Παρασκευής, αποτελείται από γύψο, όπως φάνηκε και από τη χημική ανάλυση (CaO 21.0%, SO<sub>3</sub> 37,4%) με σημαντική παρουσία As με περιεκτικότητα 1754 ppm.



Εικόνα 63. Το δείγμα Sr9 από το φρεάτιο QG2 του λατομείου στα λουτρά της Αγίας Παρασκευής, στην Κασσάνδρα Χαλκιδικής.



#### 4.1.10 Σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης

Η απόθεση στα σπήλαια του λατομείου της Πολυκάρπης αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους ασβεστίτη (0,5 έως και >5 cm) με λευκό χρώμα και τεφρές και υποκίτρινες περιοχές κοντά στο ανθρακικό πέτρωμα που τους διαδέχονται μεγάλοι διάφανοι έως λευκοί σκαληνόεδροι κρύσταλλοι ασβεστίτη με ζώνωση. Το τμήμα του ανθρακικού πετρώματος που βρίσκεται σε επαφή με τους κρυστάλλους αυτούς, εμφανίζει μια ζώνη εξαλλοίωσης, παράλληλη με την επαφή με τους κρυστάλλους (Εικ. 64). Σε κάποιες θέσεις οι κρύσταλλοι κοντά στο πέτρωμα είναι μεγάλοι και έχουν ρομβοεδρικό σχήμα. Εμφανίζουν ζώνες που περιέχουν αδιαφανή-μεταλλικά οξείδια. Σε κάποιες περιπτώσεις πάνω στους κρυστάλλους έχουν σχηματιστεί σπηλαιοθέματα με μορφή συσσωματωμάτων που μοιάζουν με κοραλλοειδή και έχουν ερυθρό χρώμα. Συνολικά σε τομή παρατηρούνται τα εξής με διαδοχή από τα παλαιότερα προς τα νεότερα:

- εξαλλοιωμένος ασβεστόλιθος στην επαφή της απόθεσης των κρυστάλλων ασβεστίτη, με πάχος έως 4 cm (Εικόνα 64Α)
- μεγάλοι ρομβοεδρικοί λευκοί κρύσταλλοι ασβεστίτη (δείγματα Sp27b) (Εικόνα 64Β)
- μεγάλοι ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη διάφανοι ή με λευκό χρώμα και ζώνες με σκούρο χρώμα και προσμίξεις (δείγματα Sp27c) (Εικόνα 64Γ)
- μεγάλα σκαληνόεδρα ασβεστίτη με ζώνωση (δείγματα Sp27a) (Εικόνα 64Δ, Ε)
- ερυθρά συμπαγή συσσωματώματα

Το δείγμα που αναλύθηκε προέρχεται από τους διάφανους ρομβοεδρικούς κρυστάλλους με προσμίξεις (Sp27c). Ο ασβεστίτης, εκτός από το Ca, περιέχει Mg, Fe, Mn, K, P, Ti σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Πίνακας 5). Επίσης, από ιχνοστοιχεία εντοπίστηκαν Rb (12 ppm) και Sr (393 ppm) (Πίνακας 7).



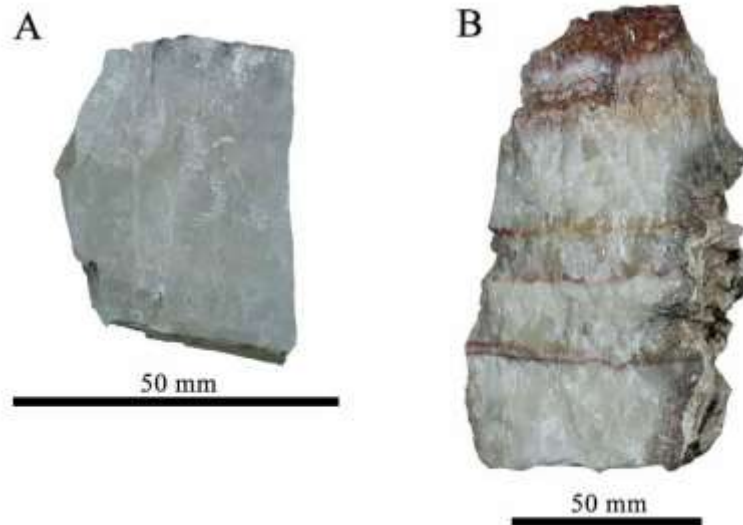
Εικόνα 64. Επιμέρους τμήματα του δείγματος Sp27 από τα σπήλαια του λατομείου της Πολυκάρπης. Α. ασβεστόλιθος με εξαλλοίωση και τους λευκούς κρυστάλλους ασβεστίτη. Β. Μεγάλοι ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη. Γ. Μεγάλοι ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη. Δ. Τμήμα του δείγματος που καταλήγει στους σκληνοεδρικούς κρυστάλλους ασβεστίτη. Ε. Λεπτομέρεια από έναν σκαληνοεδρικό κρύσταλλο με ζώνωση.

#### 4.1.11 Σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας

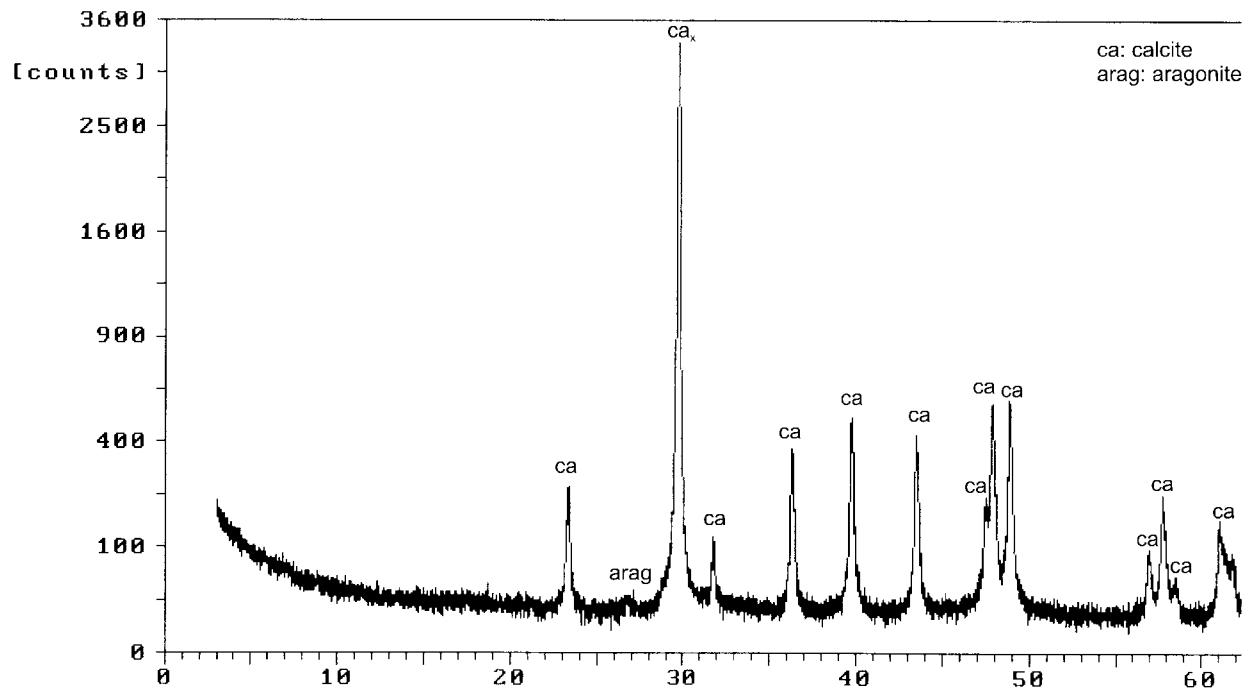
Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το βάραθρο στην Αλμωπία είναι ανθρακικά και είτε σχηματίζουν μεγάλους κρυστάλλους ασβεστίτη με μήκος μεγαλύτερο από 5 cm, είτε αλληπάλληλα στρώματα επιφλοιώσεων με πιο λεπτούς και επιμήκεις κρυστάλλους (Εικ. 65). Ενδιάμεσα σε αυτά τα στρώματα υπάρχουν λεπτές στρώσεις μεταλλικών οξειδίων (πάχους περίπου 1 mm) με ερυθρό χρώμα. Οι μεγάλοι κρύσταλλοι βρίσκονται εγγύτερα στο μητρικό



πέτρωμα, τα αλληπάλγηλα στρώματα αποτελούν νεότερες αποθέσεις προς το εξωτερικό μέρος της συνολικής απόθεσης.



Εικόνα 65. Δείγματα ασβεσίτη από το σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας. Α. κρύσταλλος ασβεσίτη. Β. απόθεση με διαδοχικές επιφλοιώσεις ασβεσίτη και στρώσεις με μεταλλικά οξείδια.



Εικόνα 66. Ακτινοδιάγραμμα XRPD δείγματος ασβεσίτη από το Σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας (Lazaridis and Melfos, 2021).

Τα ανθρακικά δείγματα από το σπήλαιο αυτό περιέχουν κυρίως ασβεσίτη με ίχνη αραγωνίτη, όπως φαίνεται στο ακτινοδιάγραμμα XRPD (Εικόνα 66). Ο ασβεσίτης σχηματίζει κρυστάλλους με μέγεθος που φτάνει έως 1 cm και έχει ομοιοβλαστικό έως ετεροβλαστικό ιστό, με παρόμοιου μεγέθους κρυστάλλους και σπάνια κάποιους μικρότερους κόκκους. Κάποιοι κρύσταλλοι ασβεσίτη είναι επιμηκυμένοι (Εικ. 67). Τα όρια των κόκκων του ασβεσίτη σε κάποιες περιπτώσεις σχηματίζουν 120° γωνία, δείχνοντας μια πιθανή ανακρυστάλλωση (Εικ. 67Γ). Τα ιχνοστοιχεία που περιέχει ο ασβεσίτης δίνονται στον Πίνακα 13, όπου διακρίνονται σχετικά αυξημένες περιεκτικότητες σε Pb (27 ppm), Cu (12 ppm), Zn (32 ppm) και κυρίως Ce (104 ppm) και Nd (66 ppm).



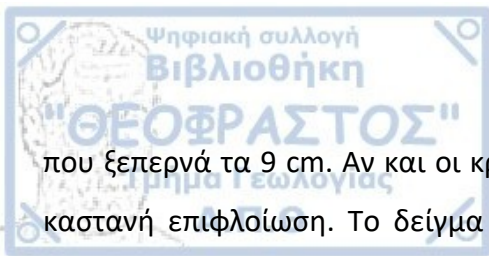
Εικόνα 67. Φωτογραφίες ασβεσίτη στο μικροσκόπιο με N+, α. επιμήκεις κρύσταλλοι ασβεσίτη, β. λεπτομέρεια των ορίων σε κάποιους κρυστάλλους, γ. κρύσταλλοι ασβεσίτη με όρια που σχηματίζουν 120° γωνία (από Lazaridis and Melfos, 2021).

Πίνακας 13. Ανάλυση ιχνοστοιχείων (ppm) με ICP-MS, του δείγματος LAC1 από το Σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας. n.d. δεν ανιχνεύτηκε.

Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Nd	Ni
n.d.	104	n.d.	9	12	7	5	7	66	7
Pb	Rb	Sc	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
27	1	1	39	3	3	5	28	32	6

#### 4.1.12 Σπήλαια Λέσβου

Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν στα σπήλαια της Λέσβου αποτελούνται κυρίως από ασβεσίτη (Εικ. 68). Το δείγμα Sp38 εμφανίζει σκαληνόεδρους κρυστάλλους ασβεσίτη με μήκος



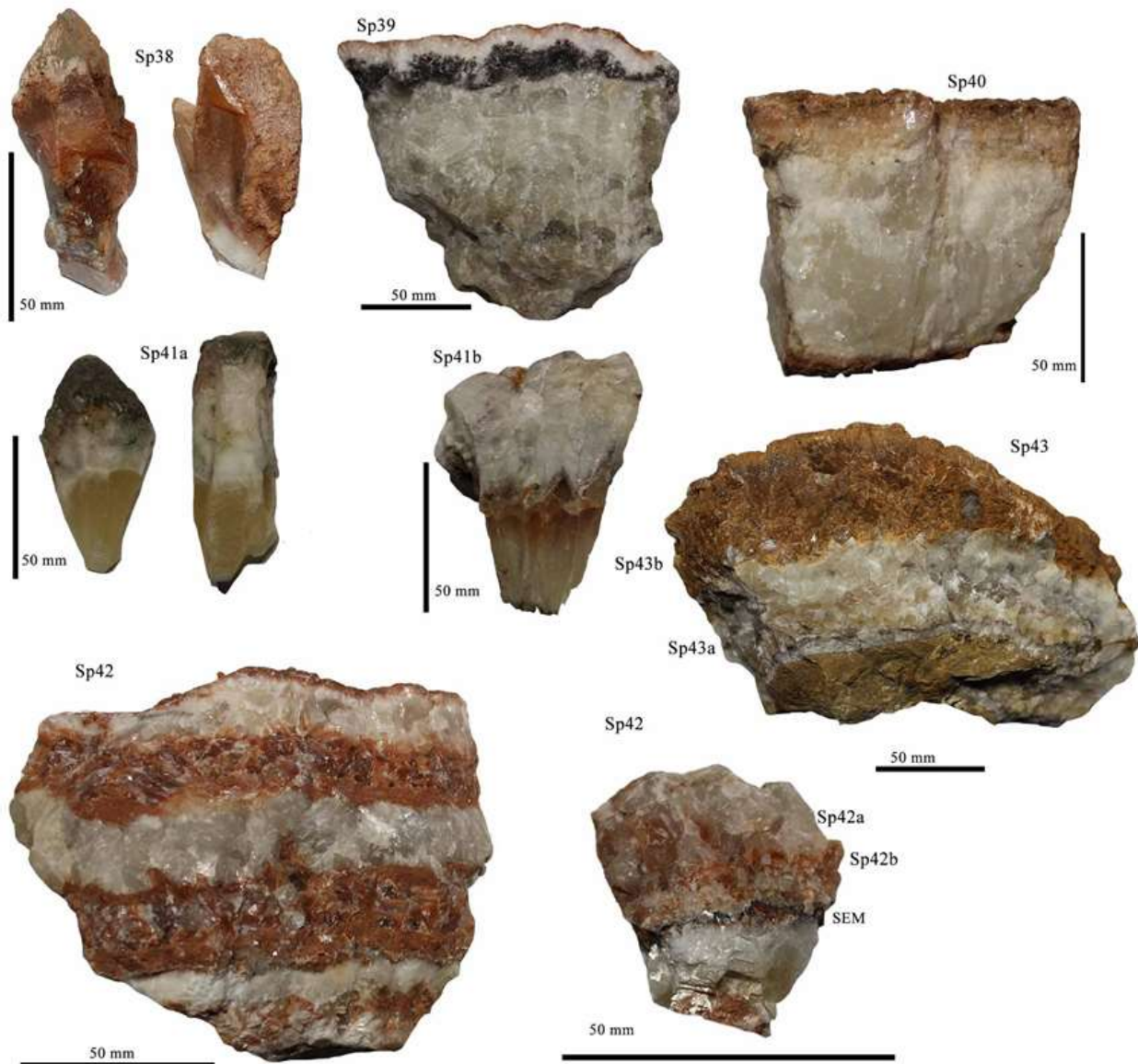
που ξεπερνά τα 9 cm. Αν και οι κρύσταλλοι είναι διάφανοι, καλύπτονται από μια ερυθρή έως καστανή επιφλοίωση. Το δείγμα Sr39 αποτελείται από διάφανο έως λευκό ασβεσίτη που προέρχεται από μαστοειδείς αποθέσεις. Το πάχος των αποθέσεων ξεπερνά τα 15 cm. Στα πιο εξωτερικά στρώματα υπάρχει μια πορώδης ζώνη από μεταλλικά οξείδια και ακολουθεί προς τα εξωτερικά λευκός ασβεσίτης και μια ερυθρή επιφλοίωση μικρού πάχους (<1 mm).

Το δείγμα Sr40 αποτελείται από λευκό ασβεσίτη εσωτερικά και καστανό εξωτερικά. Προέρχεται από μια απόθεση που ξεπερνά τα 10 cm πάχος και καλύπτει ομοιόμορφα τα τοιχώματα του σπηλαίου δημιουργώντας μαστοειδείς αποθέσεις. Το δείγμα Sr41 αποτελείται από κρυστάλλους ασβεσίτη που επίσης ξεπερνούν τα 10 cm σε μήκος. Σε αυτό το δείγμα διακρίνονται δύο επιμέρους περιπτώσεις. Στη μία σκαληνόεδροι κρύσταλλοι (Sr41a) με κίτρινο χρώμα στη βάση και λευκό στις κορυφές που εμφανίζονται διαβρωμένες (η θέση δειγματοληψίας ήταν εκτεθειμένη στις εξωτερικές συνθήκες). Στη δεύτερη περίπτωση (Sr41b) υπάρχει μια απόθεση με διάφανους κρυστάλλους στη βάση και ακολουθούν λευκοί κρύσταλλοι (Sr41b2).

Το δείγμα Sr42 αποτελείται από διαδοχικά στρώματα ασβεσίτη με πάχος 1 έως 2 cm και χρώμα λευκό και ερυθρό εναλλάξ. Στα πιο νέα και εξωτερικότερα στρώματα, εντοπίζεται μια λεπτή στρώση μεταλλικών ορυκτών. Το δείγμα Sr43 σχηματίζει επίσης επιφλοιώσεις και αποτελείται από λευκό ασβεσίτη (Sr43a) με ύψος 2-3 cm, ακολουθούμενο από καφέ (Sr43b). Λεπτές ενστρώσεις με σκούρο χρώμα διακρίνονται στην λευκή απόθεση. Οι ενστρώσεις που διακρίνονται στα δείγματα Sr39 και Sr42 παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπου φαίνεται ότι σχηματίζουν βοτρυοειδή συσσωματώματα που πληρώνουν διάκενα των κρυστάλλων ασβεσίτη (Εικ. 698). Η σύστασή τους δίνεται στον Πίνακα 14, όπου φαίνεται ότι αποτελούνται κυρίως από αποθέσεις Mn-ούχων οξειδίων με σημαντική συμμετοχή του Ba και ακολούθως του Fe.

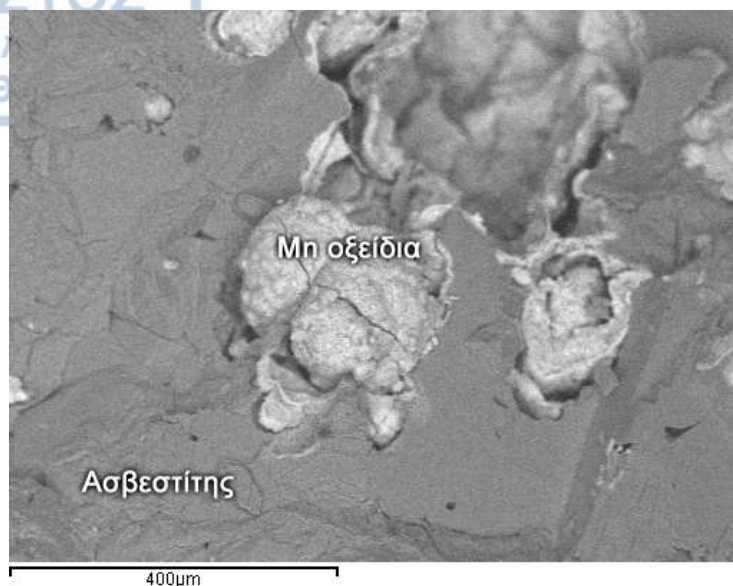
Από τα κύρια στοιχεία (Πίνακας 6) στα δείγματα από τη Λέσβο, εκτός από Ca, βρέθηκε Mg, Mn, K, P, Ti. Τα δείγματα Sr38, Sr42b, Sr43b, με ερυθρό-καφέ χρώμα περιέχουν επιπλέον και σίδηρο, με την υψηλότερη περιεκτικότητα να εμφανίζεται στο Sr43b. Τα δύο τελευταία δείγματα εκτός από σίδηρο έχουν και Al και Si. Τα δείγματα Sr41, 42 και 43 εμφανίζουν και Na, ενώ τα δύο πρώτα μόνο έχουν και S. Ως προς τα ιχνοστοιχεία (Πίνακας 7), όλα τα δείγματα από

τη Λέσβο έχουν Ni που κυμαίνεται από 10 έως 61 ppm, Zn από 13 έως 10.285 ppm, Rb από 11 έως 18 ppm και Sr από 43 ως 298 ppm. Βανάδιο (V) βρέθηκε στους ερυθρούς-καφέ οριζόντες των δειγμάτων Sp42 και Sp43. Τα ίδια δείγματα, καθώς και το Sp40 έχουν και χαλκό. Στους ίδιους οριζόντες των ανθρακικών αποθέσεων υπάρχει και αρσενικό (As) και βάριο (Ba). Αρσενικό υπάρχει και στα δείγματα Sp39 και Sp40, όπου παρατηρείται και η μέγιστη τιμή (132 ppm). Το βάριο εμφανίζει μέγιστη τιμή 9206 ppm στο δείγμα Sp42b. Επίσης, σε κάποια δείγματα υπάρχει Zr.



Εικόνα 68. Τα δείγματα ασβεστίτη που μελετήθηκαν από τα σπήλαια της Λέσβου.





Εικόνα 69. Χαρακτηριστική εικόνα των σιδηρομαγγανιούχων αποθέσεων στο δείγμα ασβεσίτη Sp39.

Πίνακας 14. Μικροαναλύσεις (EDS-SEM, κβ %) των μαγγανιούχων επιφλοιώσεων που βρίσκονται στα δείγματα ασβεσίτη που αναλύθηκαν (Sp39). (-) δεν ανιχνεύτηκε.

	Weight%				
Ca	-	-	-	2,29	-
Mn	53,56	57,14	77,45	49,63	58,1
Fe	6,07	-	-	10,23	-
Zn	-	-	-	5,89	-
Ba	20,64	23,48	-	10,95	22,38
O	19,74	19,38	22,55	21,01	19,53
Σύνολο	100	100	100	100	100

#### 4.1.13 Σπήλαιο Ρούτση, Ραψάνη

Το δείγμα Sp21 που συλλέχθηκε από το σπήλαιο Ρούτση, αποτελείται από ασβεσίτη και μέρος του μητρικού πετρώματος, στο οποίο δεν παρατηρείται κάποια εμφανής εξαλλοίωση (Εικ. 70). Από τα κύρια στοιχεία, το MgO βρίσκεται σε μεγάλη περιεκτικότητα (0,607 %) σε σχέση με

τους ασβεστίτες από τα υπογενή σπήλαια της Ελλάδας (Πίνακας 6). Από τα ιχνοστοιχεία (Πίνακας 7) ανιχνεύτηκαν λίγα, από τα οποία είναι αξιοσημείωτη η περιεκτικότητα σε Zn (417 ppm) και η παρουσία του As (14 ppm).



Εικόνα 70. Το δείγμα Sr21 με ασβεστίτη από το σπήλαιο Ρούτση, στη Ραψάνη.

#### 4.1.14 Βάραθρο Όρλιακα

Το δείγμα Sr17 που συλλέχθηκε από το βάραθρο του Όρλιακα αποτελείται από μεγάλου μεγέθους σκαληνόεδρα ασβεστίτη. Το μήκος τους ξεπερνά τα 30 cm και ο ασβεστίτης είναι διαυγής (Εικ. 71). Εξωτερικά ωστόσο καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα πάχους μερικών χιλιοστών με λευκό έως καστανό-κίτρινο χρώμα. Το στρώμα αυτό αποτελεί απόθεση που σχηματίστηκε σε συνθήκες της ζώνης κατείδυσης και γι' αυτό εξαιρέθηκε από τις χημικές και λοιπές αναλύσεις.

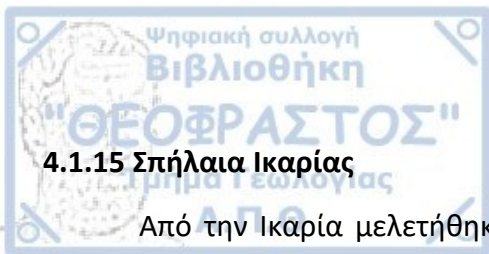
Από τη χημική ανάλυση του δείγματος (Πίνακας 15) προκύπτει ότι εκτός από το ασβέστιο, όλα τα άλλα κύρια στοιχεία βρίσκονται σε χαμηλές περιεκτικότητες. Το ίδιο παρατηρείται και στα ιχνοστοιχεία από τα οποία τις υψηλότερες περιεκτικότητες εμφανίζουν το Mn (305 ppm) και το Sr (152 ppm). Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία ανιχνεύτηκαν σε χαμηλές περιεκτικότητες με τα στοιχεία V (11,80 ppm), Zn (3,58 ppm), Co (1,84 ppm), Cu (1,95 ppm), As (0,73 ppm) να έχουν τη σημαντικότερη συμμετοχή.



Εικόνα 71. Ο ασβεστίτης του δείγματος Sp17 από το βάραθρο του Όρλιακα. Διακρίνεται χαρακτηριστικά η διαύγεια και η διπλοθλαστικότητα του.

Πίνακας 15. Χημική σύσταση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων του ασβεστίτη από το δείγμα Sp17 από το βάραθρο του Όρλιακα.

στοιχείο	κβ %	στοιχείο	ppm	στοιχείο	ppm
Ca	38.80	Ce	0.31	Sb	<0.05
Mg	0.03	Co	1.84	Sc	0.32
Al	<0.01	Cr	<2	Se	0.39
Fe	<0.01	Cu	1.95	Sn	<0.2
K	0.01	Ga	0.13	Sr	152.18
Na	<0.01	Ge	<0.1	Ta	<0.01
P	0.00	Hg	0.02	Te	0.17
S	<0.01	La	<0.5	Th	<0.1
στοιχείο	ppm	Li	<2	Ti	<10
Ag	0.01	Mn	304.99	Tl	0.05
As	0.73	Mo	<0.05	U	0.13
B	<5	Nb	<0.05	V	11.80
Ba	<0.5	Ni	0.39	W	0.24
Be	<0.1	Pb	<0.2	Y	0.65
Bi	<0.02	Rb	0.20	Zn	3.58
Cd	<0.01	Re	<0.1	Zr	<0.1



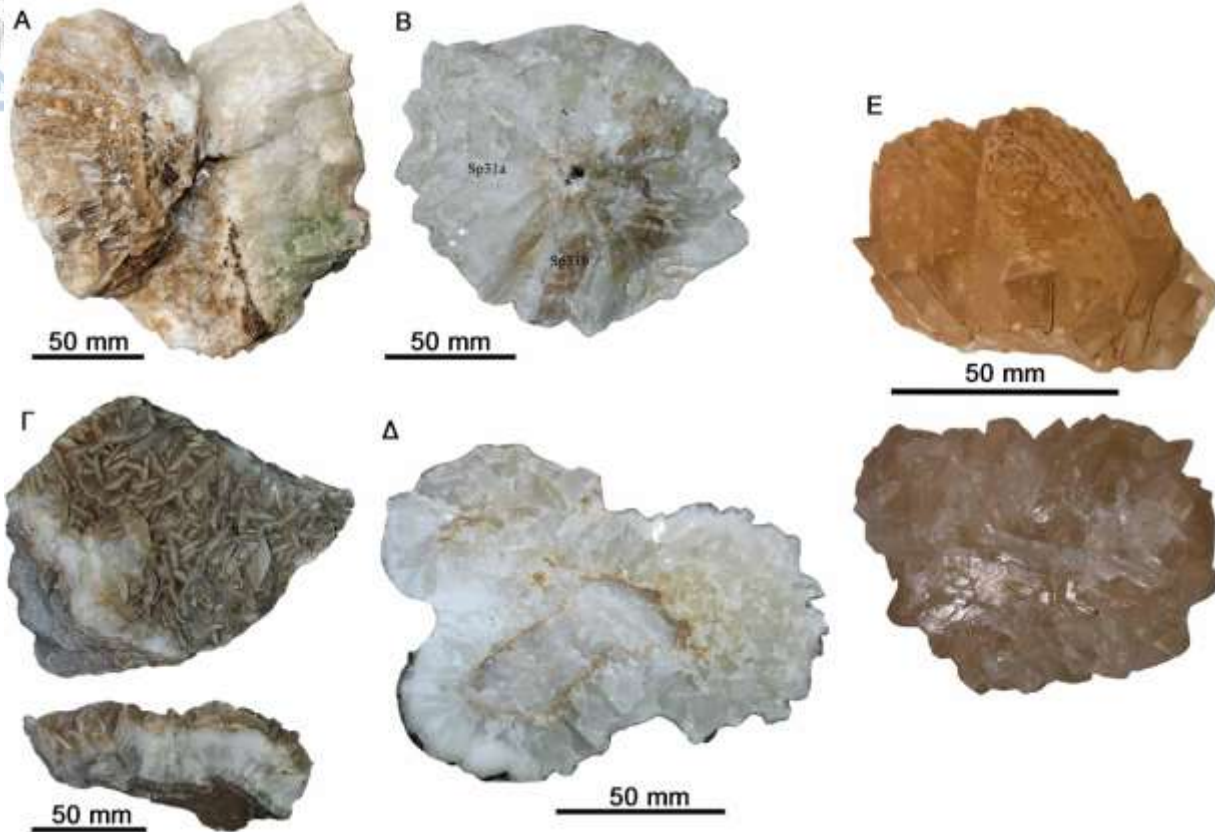
#### 4.1.15 Σπήλαια Ικαρίας

Από την Ικαρία μελετήθηκαν πέντε δείγματα (Εικ. 72), δύο από την Καλογεροσπηλιά (Sp30, Sp31) και ένα (Sp32) από τα μικρά σπήλαια που βρίσκονται λίγο χαμηλότερα υψομετρικά, ένα δείγμα από το σπήλαιο στη θέση "Σπασμένα" (Sp34) και ένα δείγμα από το σπήλαιο Ραός του Χούτρα (Sp37).

Το δείγμα Sp30 αποτελείται από πλακώδεις κρυστάλλους ασβεσίτη με διαβρωμένες κορυφές (Εικόνα 71). Το μήκος τους φτάνει τα 5 cm και το χρώμα τους είναι λευκό ή καστανό. Το δείγμα Sp31 αποτελείται και αυτό από πλακώδεις κρυστάλλους ασβεσίτη παρόμοιου μεγέθους και χρώματος. Το δείγμα αυτό διαχωρίστηκε σε λευκό (Sp31a) και καστανό (Sp31b). Το δείγμα Sp32 έχει και αυτό πλακώδεις κρυστάλλους, μήκους μέχρι 5 cm, και λευκό χρώμα ή καστανό προς το εξωτερικό τμήμα τους. Το δείγμα Sp34 είναι παρόμοιο με τα προηγούμενα με πλακώδεις κρυστάλλους και λευκό χρώμα. Το δείγμα Sp37 είναι το μόνο που μακροσκοπικά εμφανίζει διαφοροποίηση από τα υπόλοιπα δείγματα και αποτελείται από διάφανους-κιτρινωπούς σκαληνόεδρους κρυστάλλους. Το μήκος τους φτάνει έως 4 cm, ενώ υπάρχουν και μικρότεροι κρύσταλλοι με μήκος 0,5 - 1 cm.

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ασβεσίτη από τα σπήλαια της Ικαρίας έδειξαν παρόμοια χημική σύσταση ως προς τα κύρια στοιχεία (Πίνακας 6). Ως προς τα ιχνοστοιχεία (Πίνακας 7), εντοπίστηκε Zn σε όλα τα δείγματα, με χαμηλότερες περιεκτικότητες στο Ραός του Χούτρα (Sp37, Zn=10 ppm). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες βρίσκονται στα σπήλαια κάτω από την Καλογεροσπηλιά (Sp32, Zn=367 ppm) και στο σπήλαιο στα «Σπασμένα» (Sp34, Zn=263 ppm). Επίσης σε όλα τα δείγματα ανιχνεύθηκε Rb και Sr (13-15 ppm και 22-96 ppm, αντίστοιχα). Στα δείγματα Sp32 και Sp37 ανιχνεύθηκε Y (21 και 11 ppm, αντίστοιχα).





Εικόνα 72. Δείγματα ασβεσίτη από τα σπήλαια της Ικαρίας. Α. Δείγμα Sp30 από επιφλοιώσεις ασβεσίτη. Β. Δείγμα Sp31 από επιφλοιώσεις ασβεσίτη. Γ. Δείγμα Sp32 με πλακώδεις κρυστάλλους ασβεσίτη. Δ. Δείγμα Sp34 από επιφλοιώσεις ασβεσίτη. Ε. Δείγμα Sp37 με κρυστάλλους ασβεσίτη.

#### 4.1.16 Σπήλαιο Κρύας Βρύσης

Το δείγμα Sp14 (Εικ. 73) αποτελείται από σχετικά μικρούς κρυστάλλους ασβεσίτη (<1 cm) οι οποίοι έχουν σχηματιστεί πάνω στα ασβεστολιθικά πετρώματα των τοιχωμάτων του σπηλαίου (δείγμα Sp14B). Πάνω σε αυτούς τους κρυστάλλους αναπτύσσονται (ορισμένες φορές και απευθείας στα πετρώματα των τοιχωμάτων) μεγάλοι διπλαρόληκτοι κρύσταλλοι ασβεσίτη με μήκος έως 9 cm (δείγμα Sp14A). Εξωτερικά των κρυστάλλων αυτών αναπτύσσεται μια μαύρη ανθρακική κρούστα. Οι κρύσταλλοι είναι εσωτερικά διαυγείς και εντός αυτών εντοπίζονται λεπτά στρώματα μεταλλικών οξειδίων που αναπτύσσονται κατά μήκος των ζωνών ανάπτυξης

του ασβεστίτη. Στο δείγμα που αναλύθηκε, αυτά τα λεπτά στρώματα δεν κατέστη δυνατό να απομακρυνθούν πλήρως κατά την κοινορτοποίηση.

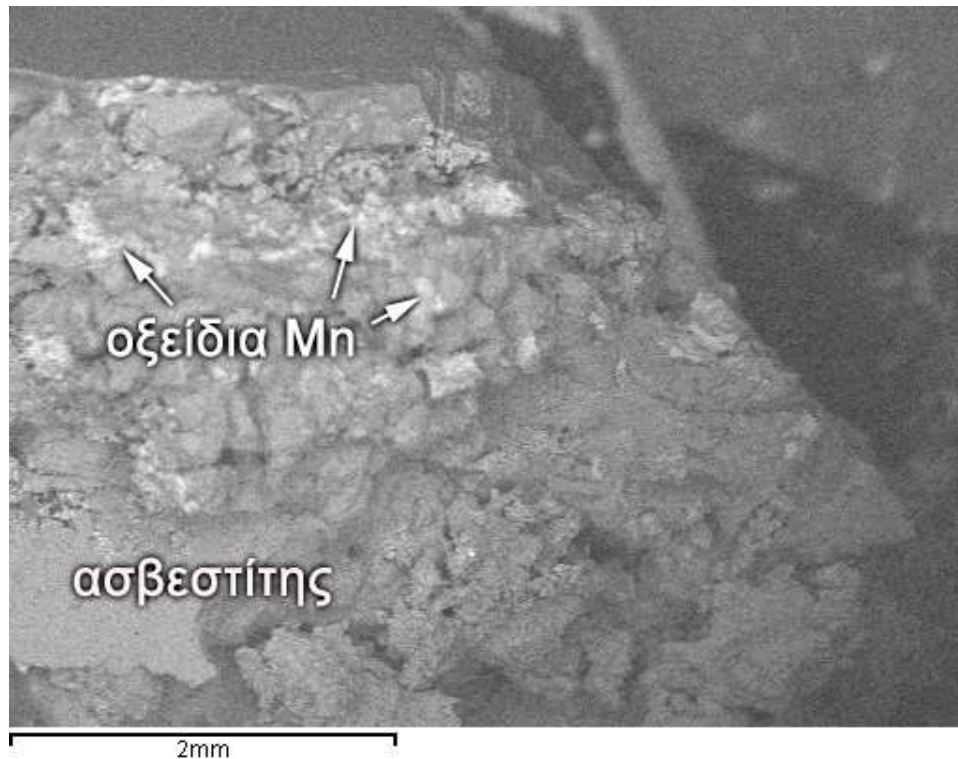
Ως προς τα κύρια στοιχεία (Πίνακας 6) το δείγμα Sp14A διαφέρει από το Sp14B στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα Mn και την παρουσία Fe, ο οποίος δεν ανιχνεύτηκε στους κρυστάλλους του δείγματος Sp14B. Τα λεπτά στρώματα μεταλλικών οξειδίων που υπάρχουν στο δείγμα Sp14A παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), όπου φαίνεται ότι σχηματίζουν λεπτές επιφλοιώσεις πάνω στον ασβεστίτη (Εικ. 74). Οι χημικές μικροαναλύσεις έδειξαν ότι αυτά τα λεπτά στρώματα αποτελούνται από Mn (Πίνακας 16). Στους κρυστάλλους των δύο δειγμάτων ασβεστίτη ανιχνεύτηκαν τα ιχνοστοιχεία Rb (12 ppm) και Sr (21-280 ppm). Επίσης, στους μεγάλους κρυστάλλους ασβεστίτη, στο δείγμα Sp14A, ανιχνεύθηκε As (18 ppm).



Εικόνα 73. Δείγμα ασβεστίτη από το σπήλαιο Κρύα Βρύση (Sp14).

Πίνακας 16. Μέση, μέγιστη και ελάχιστη χημική σύσταση (EDS-SEM, κβ %) των μεταλλικών επιφλοιώσεων που διακόπτουν τη συνέχεια του ασβεστίτη στο δείγμα Sr14A. n= αριθμός αναλύσεων.

n=6	μέσος όρος	ελάχιστο	μέγιστο
Ca	15.07	5.89	34.74
Mn	61.11	39.80	71.06
O	23.81	23.05	25.46
Σύνολο	100	100	100

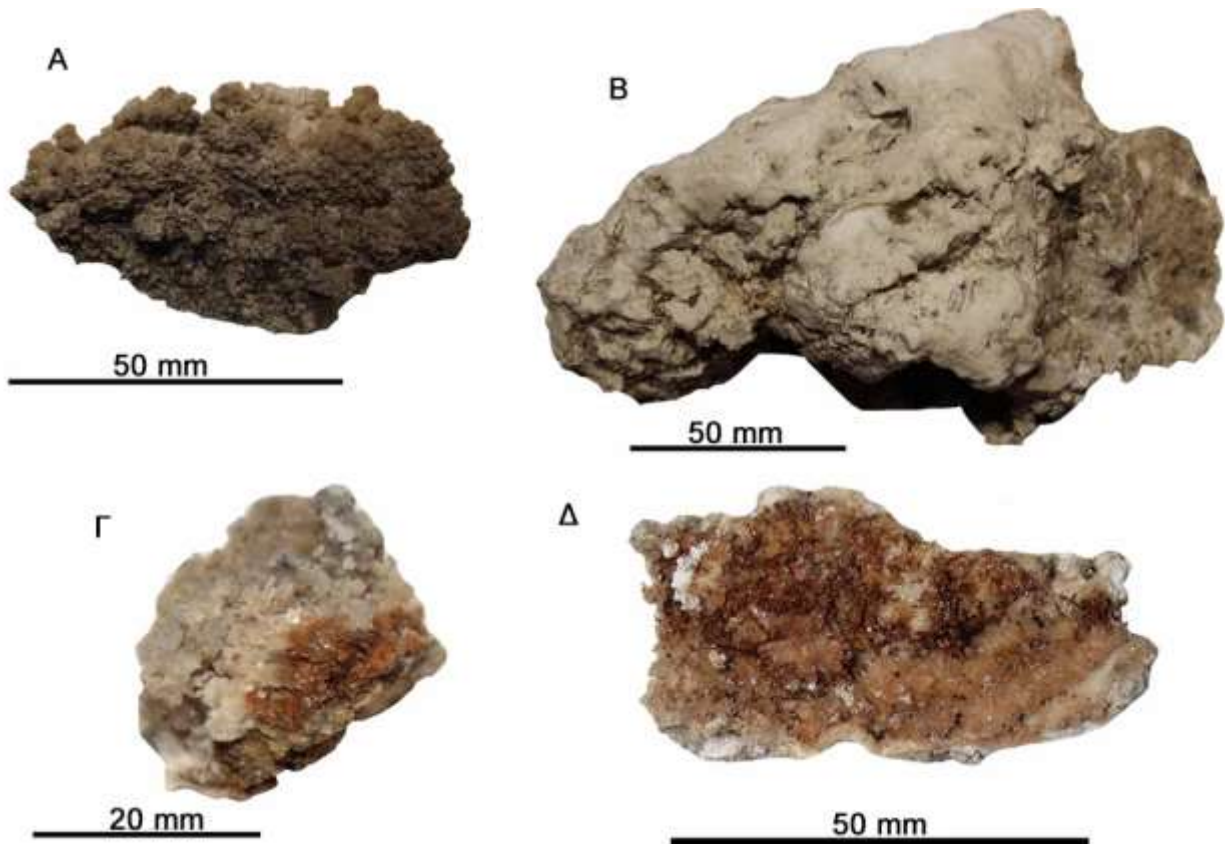


Εικόνα 74. Εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), όπου διακρίνεται η επιφλοιώση από τα οξειδία Mn πάνω στον ασβεστίτη από το δείγμα Sr14A στο σπήλαιο Κρύα Βρύση.

#### 4.1.17 Σπήλαια Πελοποννήσου

Από τα σπήλαια Ανυγρίδων Νυμφών και Κουνουπελίου της Πελοποννήσου μελετήθηκαν ένα (Sp47) και τρία (Sp49, Sp50, Sp51) δείγματα γύψου, αντίστοιχα (Εικ. 75). Η χημική ανάλυση σε ένα δείγμα από το Κουνουπέλι (Sp51) έδειξε εκτός από Ca και S, την παρουσία χαμηλών περιεκτικότητων σε Mg, Si, Mn, K, Na, P και Ti. Επίσης ανιχνεύθηκαν τα εξής ιχνοστοιχεία Ba (155 ppm), Zn (148 ppm), As (77 ppm), Ni (10 ppm), Cu (18 ppm), Rb (12 ppm), Sr (28 ppm) και Y (13 ppm).

Τα δείγματα Sp49, Sp50 και Sp51 μελετήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το δείγμα Sp49 αποτελείται από μικρούς κρυστάλλους γύψου με μέγεθος από 5 έως 50 μm (Εικόνα 76). Τα δείγματα Sp50 και Sp51 περιέχουν γύψο και αργιλοπυριτικά ορυκτά (Εικόνα 75), τα οποία στο δείγμα Sp50 είναι σιδηρούχα.

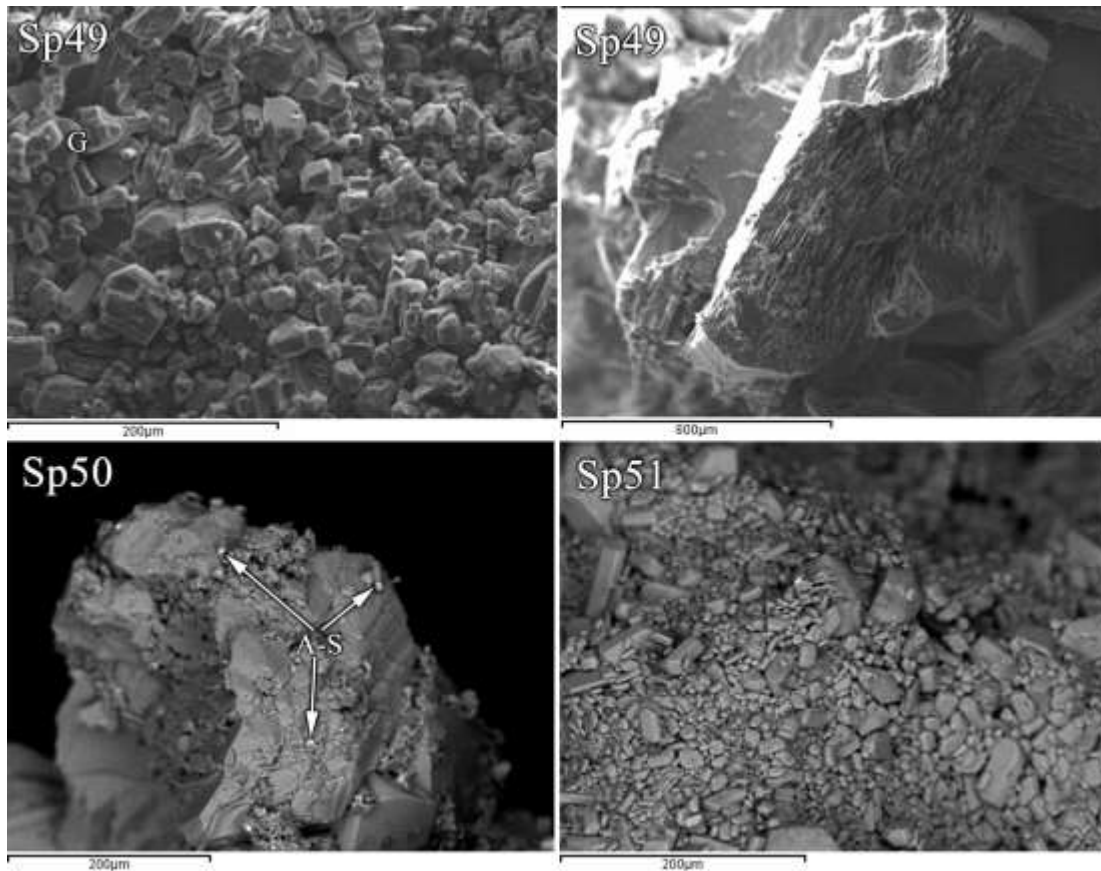


Εικόνα 75. Δείγματα γύψου από τα υπογενή σπήλαια της Πελοποννήσου. Α. Δείγμα Sp47 από το σπήλαιο Ανυγρίδων Νυμφών. Β. Δείγμα Sp49 από το σπήλαιο Κουνουπέλι. Γ. Δείγμα Sp50 από το σπήλαιο Κουνουπέλι. Δ. Δείγμα Sp51 από το σπήλαιο Κουνουπέλι.



Πίνακας 17. Μικροαναλύσεις (SEM-EDS, κβ %) των αργιλοπυριτικών ορυκτών στα δείγματα Sp50 και Sp51.

	Sp50	Sp50	Sp50	Sp50	Sp51	Sp51
Al	10.35	15.14	7.86	9.28	6.73	6.13
Si	16.54	21.38	23.02	12.73	21.45	8.52
S	9.6	1.36	1.23	-	9.13	16.41
K	0.85	1.48	-	1.09	4.26	1.53
Ca	9.47	1.9	3.04	1.4	9.63	19.56
Mn	-	-	1.9	-	-	-
Fe	5.31	13.85	20.32	40.4	-	-
O	47.89	44.89	42.64	35.11	48.8	47.84
Σύνολο	100	100	100	100	100	100



Εικόνα 76. Φωτογραφίες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των δειγμάτων γύψου από το σπήλαιο στο Κουνουπέλι. Διακρίνονται το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων της γύψου (G), καθώς και κάποια αργιλοπυριτικά ορυκτά A-S στο δείγμα Sp50.

Πίνακας 18. Συγκεντρωτικός πίνακας των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή με την ορυκτολογική σύστασή τους.

	Γεωτεκτονική Ενότητα	Σπήλαιο	Κωδικοί δειγμάτων	Ορυκτά
1	Μάζα Ροδόπης	Λατομείου Μαύρου Βράχου	SO-1, SO-2, SO-3, SO-4, SO-5, SO-6	Γκαϊτίτης, Ασβεσίτης, Αραγωνίτης, Αργιλοπυριτικά ορυκτά, Χαλαζίας
2	Μάζα Ροδόπης	Σπήλαια Φαλακρού	Sr13	Ασβεσίτης
3	Μάζα Ροδόπης	Σπηλ.Λ. Ελευθερών	PLE	Ασβεσίτης
4	Μάζα Ροδόπης	Σπήλαιο Θεοχάρη	Sr18	Χαλαζίας
5	Περιοδοπική Ζώνη	Σπήλαιο Ρετζικίου	Sr10	Ασβεσίτης
6	Περιοδοπική Ζώνη	Σπήλαια Άθωνος	Sr11, Sr12a, Sr12b	Ασβεσίτης
7		Σπήλαιο Μαρώνειας	Sr22, Sr23, Sr55, Sr56, Sr57, Sr58	Ασβεσίτης, Fe-οξείδια, Αργιλοπυριτικά ορυκτά
8	Περιοδοπική Ζώνη	Σπήλαιο Καγιάλι	Sr24, Sr25	Ασβεσίτης
9	Περιοδοπική Ζώνη	Σπηλ. λ. Κουφόβουνου	Sr26	Ασβεσίτης
10	Ζώνη Παιονίας	Σπήλαια Πετραλώνων	Sr4/PEC5(b), Sr16/PEB1, Sr16/PEB4, PEB1, PEB2, PEB3, PEB4	Ασβεσίτης, Mn-οξείδια
11	Ζώνη Παιονίας	Σπήλαια Αγίας Παρασκευής	Sr9/PAR, Sr,46, Sr48	Γύψος, Ασβεσίτης, Κίτρινη Σανδράχη, Ταμαρουγκίτης, Πικερινγκίτης, Αλουμίτης
12	Ζώνη Αλμωπίας	Σπηλ. λ. Πολυκάρπης	Sr27a, Sr27b, Sr27c	Ασβεσίτης
13	Πελαγονική Ζώνη	Βάραθρο Αλμωπίας	Sr19, Sr20, LAC1, LAC3	Ασβεσίτης
14	Πελαγονική Ζώνη	Σπήλαια Λέσβου	Sr38, Sr39, Sr40, Sr41a, Sr41b, Sr42, Sr43, Sr43a, Sr43b, Sr44,	Ασβεσίτης, Mn-οξείδια, Βαρύτης(?)
15	Πελαγονική Ζώνη	Σπήλαιο Ρούτση	Sr21	Ασβεσίτης
16	Υποπελαγονική Ζώνη	Βάραθρο Όρλιακα	Sr17	Ασβεσίτης
17	Αττικοκυκλαδική Ζώνη	Σπήλαια Υμηττού	Sr52	Ασβεσίτης
18	Αττικοκυκλαδική Ζώνη	Σπήλαια Ικαρίας	Sr30, Sr31, Sr32, Sr34, Sr37	Ασβεσίτης
19	Ζώνη Πίνδου	Κρύα Βρύση	Sr14	Ασβεσίτης, Mn-οξείδια
20	Ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως	Ανυγρίδων Νυμφών	Sr47	Γύψος
21	Ιόνια Ζώνη	Σπήλαιο Κουνουπέλι	Sr49, Sr50, Sr51	Γύψος

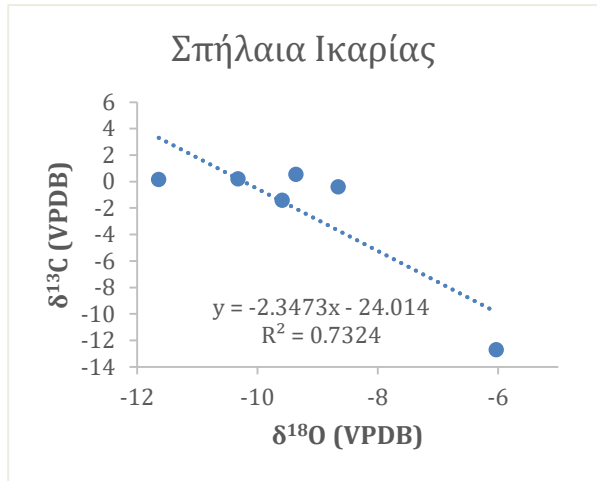
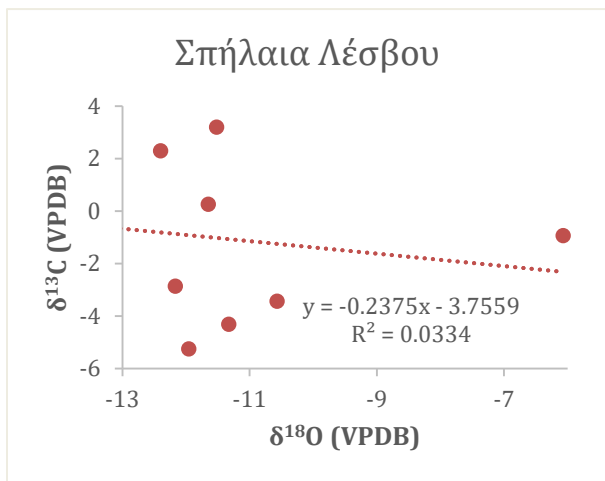
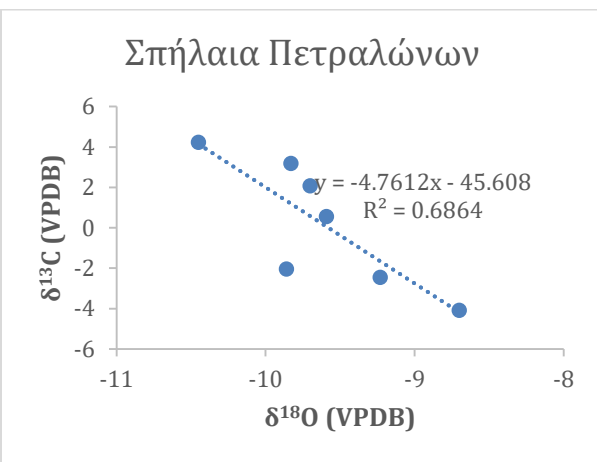
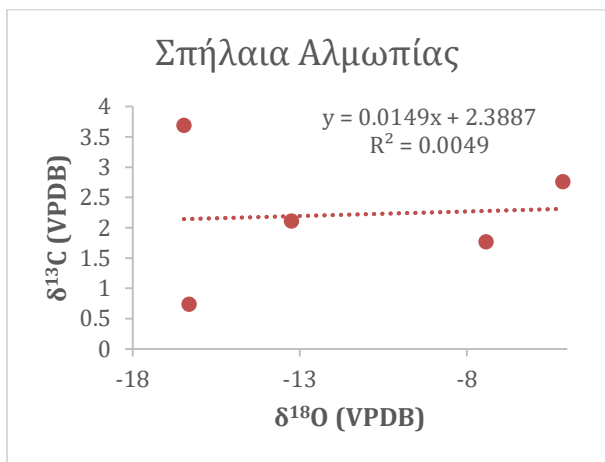
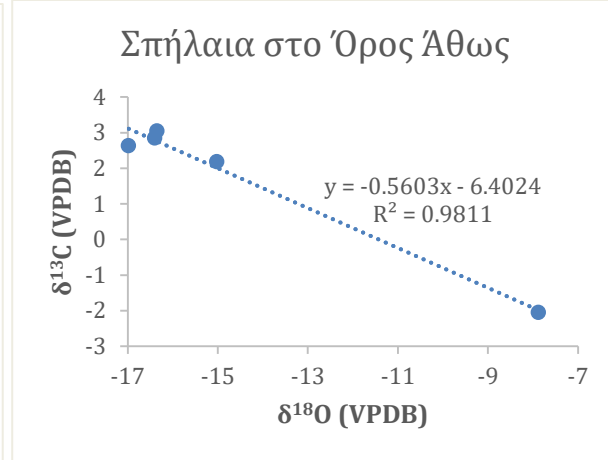
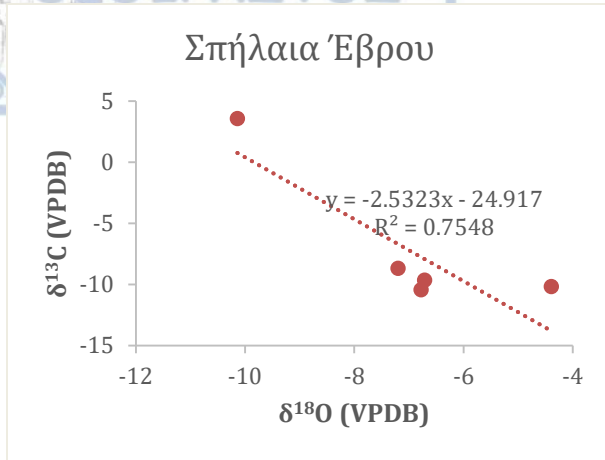
#### 4.2 Σταθερά ισότοπα οξυγόνου, άνθρακα και θείου

Τα υπό μελέτη δείγματα διακρίθηκαν σε δύο ομάδες αναφορικά με τις αναλύσεις των σταθερών ισωτόπων τους (O, C, S). Η πρώτη ομάδα περιλάμβανε τα δείγματα από ασβεσίτη και η δεύτερη τα δείγματα γύψου, όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 4.1. Τα αποτελέσματα των ισοτοπικών αναλύσεων δίνονται στους πίνακες 19 και 20, για τα δείγματα ασβεσίτη και γύψου, αντίστοιχα.

Για τα σπήλαια ανά γεωγραφική περιοχή που προέκυψαν επαρκή δεδομένα, σχεδιάστηκαν διαγράμματα διασποράς για τα  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  στον ασβεσίτη (Εικ. 77). Συγκεκριμένα διαγράμματα έγιναν για τα σπήλαια του Έβρου, του Αγίου Όρους, των Πετραλώνων, της Αριδαίας, της Λέσβου και της Ικαρίας. Σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από Αλμωπία και Λέσβο, υποδεικνύεται μέτρια έως καλή γραμμική συσχέτιση των δεδομένων.

Στα δείγματα ασβεσίτη που μελετήθηκαν, οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  κυμαίνονται από -12,7 έως 5,42 (‰ VPDB) και του  $\delta^{18}\text{O}$  από -16,98 έως -4,39 (‰ VPDB). Οι τιμές του  $\delta^{18}\text{O}$  συνδέονται με τη θερμοκρασία του νερού που σχημάτισε τις αποθέσεις μέσω εμπειρικών εξισώσεων, όπως αυτή των Friedman & O'Neil (1977,  $\alpha^{18}_{\text{calcite/water}} = e^{(2.78 \times 1000 / T \times T - 0.00289)}$ ). Σε περιπτώσεις σταλαγμιτών και άλλων σπηλαιοθεμάτων που σχηματίζονται έξω από το νερό, η σχέση εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αέρα του σπηλαίου.

Για ορισμένες περιπτώσεις που μελετήθηκαν σπήλαια κοντά σε ενεργά γεωθερμικά πεδία μπορεί να γίνει ένας υπολογισμός της θερμοκρασίας σχηματισμού του ασβεσίτη κάνοντας την παραδοχή ότι οι σημερινές τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  ήταν παρόμοιες με αυτές που είχε το νερό κατά την απόθεση. Για την περίπτωση των σπηλαίων στα Πετράλωνα όπου δίνονται τιμές  $-7.0 \pm 0.5$  ‰ PDB (Lohnert & Parakonstantinou, 1988) για τα νερά, υπολογίστηκε με βάση την παραπάνω εξίσωση θερμοκρασία 25-35°C για το σχηματισμό των μαστοειδών αποθέσεων. Αντίστοιχα, με την ανάλογη παραδοχή, προκύπτει ότι οι θερμοκρασίες σχηματισμού του ασβεσίτη για τα σπήλαια της Λέσβου είναι 50-119°C, για τα σπήλαια της Ικαρίας είναι 55-98°C και για τα σπήλαια στις Ελευθερές είναι 57°C. Οι τιμές αυτές υπολογίζονται με βάση τα ισοτοπικά δεδομένα για τα νερά των θερμών πηγών στις συγκεκριμένες περιοχές που παρέχουν οι Lambrikis and Kallergis (2005) στην εργασία τους για τις θερμές πηγές στην Ελλάδα.



Εικόνα 77. Διαγράμματα διασποράς του  $\delta^{13}\text{C}$  ως προς το  $\delta^{18}\text{O}$  από τα σπήλαια που μελετήθηκαν ομαδοποιημένα σε περιοχές, ώστε να υπάρχει ένα ελάχιστο πλήθος τριών αναλύσεων ανά περιοχή.



Πίνακας 19. Τιμές  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ VPDB) για τα δείγματα ασβεσίτη που αναλύθηκαν.

Δείγμα	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Δείγμα	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Δείγμα	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
SP10	0.80	-11.31	SP30	0.22	-10.32	SP43b	-0.94	-6.07
SP11a	2.64	-16.98	SP31a	0.56	-9.36	SP44	0.26	-11.65
SP11b	2.85	-16.40	SP31b	-1.42	-9.59	SP45	4.70	-10.63
SP11c	3.05	-16.35	SP32	0.16	-11.64	SP52a	2.21	-8.14
SP12a	-2.05	-7.88	SP34	-0.39	-8.66	SP52b	-1.05	-8.28
SP12b	2.19	-15.02	SP37	-12.7	-6.03	SP9/PAB B	0.45	-5.41
SP13	5.42	-14.44	SP38	2.29	-12.40	SP9/PARA	1.02	-4.42
SP14a	-0.47	-7.54	SP39	-3.44	-10.57	ORL	-0.59	-9.69
SP14b	-8.52	-5.89	SP4/PEC5b I	-4.09	-8.70	PEB-1	0.55	-9.59
SP21	0.60	-8.70	SP4/PEC5b II	-2.05	-9.86	PEB-2	3.19	-9.83
SP22	-9.65	-6.71	SP4/PEC5b III	-2.45	-9.23	PEB-3	4.23	-10.45
SP23	-10.18	-4.39	SP40	-5.25	-11.96	PEB-4	2.08	-9.70
SP24	-10.43	-6.78	SP41a	1.11	-14.59	SCC	-2.49	-4.63
SP25	-8.69	-7.20	SP41b	-2.40	-13.54	SCRC	-4.66	-5.77
SP26	3.55	-10.14	SP41b2	3.19	-11.52	PLE	5.08	-14.73
SP27a	2.11	-13.25	SP42	-2.86	-12.17	LAC1	3.69	-16.47
SP27b	2.76	-5.13	SP42a	-4.32	-11.33	LAC3	0.74	-16.31
SP27c	1.77	-7.43	SP43a	1.75	-13.5			

Πίνακας 20. Τιμές  $\delta^{34}\text{S}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  για τα δείγματα γύψου που αναλύθηκαν.

Σπήλαιο	Δείγμα	$\delta^{34}\text{S}$ (VCDT)	$\delta^{18}\text{O}$ (VSMOW)
Αγία Παρασκευή QG3	SP46	-4.0	-4.25
Ανυγρίδων Νυμφών	SP47	-26.8	-4.57
Κουνουπέλι	SP49	-23.7	-1.97
Κουνουπέλι	SP50	-27.7	-1.86

Στα δείγματα ασβεστίτη που συλλέχθηκαν από τα σπήλαια που μελετήθηκαν έγινε μικροθερμομετρική μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν αποτελέσματα για τα σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης, το QC2 της Αγίας Παρασκευής, το βάραθρο του Όρλιακα, το Κελλί του Παχώμιου στο Άγιο Όρος, το σπήλαιο Ρετζικίου, το σπήλαιο Κρύας Βρύσης και για κάποια σπήλαια της Λέσβου. Για τη μικροθερμομετρική μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα με σχετικά μεγάλο μέγεθος, σχήμα που μπορεί να μοιάζει με αρνητικό κρύσταλλο και βρίσκονται σε απόσταση από άλλα ρευστά εγκλείσματα (Roedder 1984, Μέλφος, 1995). Στα δείγματα συχνά παρατηρήθηκαν ρευστά εγκλείσματα μικρότερου μεγέθους που διατάσσονται κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων και θεωρήθηκαν δευτερογενή. Επίσης, παρατηρήθηκαν φαινόμενα αποχωρισμού, διαφυγής ή ακόμη και καταστροφής των ρευστών εγκλεισμάτων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η κρυσκοπική μελέτη για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών τήξης και της αλατότητας έγινε σε ρευστά εγκλείσματα που ευνοούσαν την οπτική παρατήρηση.

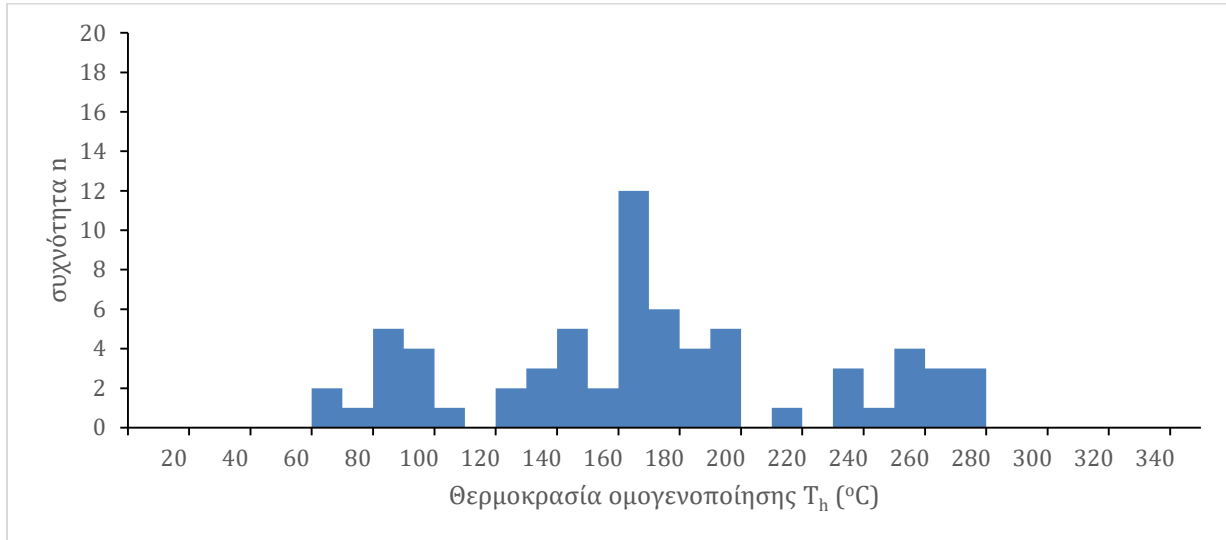
#### 4.3.1. Λατομείο Πολυκάρπης

Στο ιστόγραμμα της εικόνας 78 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης του ασβεστίτη του δείγματος Sr27a (n=67). Σε θερμοκρασία δωματίου διακρίνονται μόνο ρευστά εγκλείσματα με δύο φάσεις, υγρή και αέρια. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 5 έως 265 μm και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια φάση στα ρευστά εγκλείσματα καταλαμβάνει το 5 έως 20% του όγκου τους και εντοπίζεται με τη μορφή φυσαλίδας. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης κυμαίνεται από 65 °C έως 275 °C με ένα μέγιστο στους 170 °C (Εικ. 77).

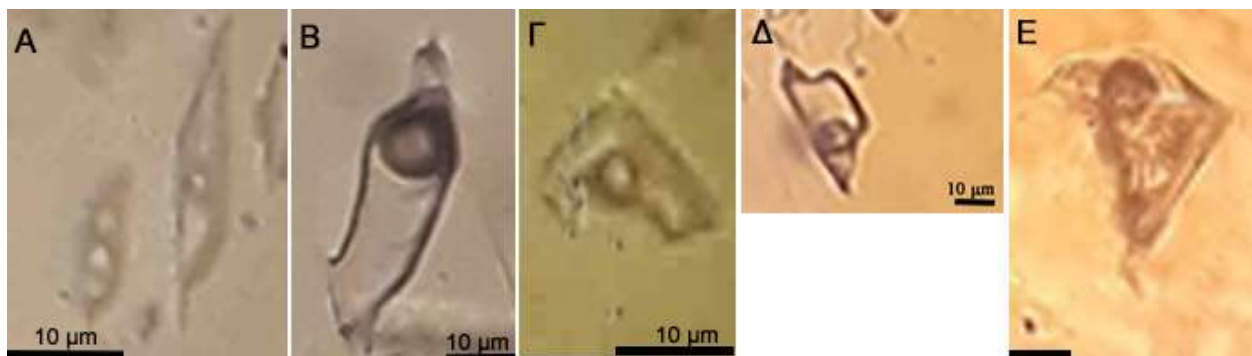
#### 4.3.2 Αγία Παρασκευή

Στο ιστόγραμμα της εικόνας 80 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης του ασβεστίτη του δείγματος Sr9/PAR(B) (n=65) από το σπήλαιο QC2. Σε θερμοκρασία δωματίου διακρίνονται μόνο εγκλείσματα με δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια (Εικ. 79A). Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 5 έως 70 μm και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια φάση παρατηρείται με τη μορφή φυσαλίδας και καταλαμβάνει από 5 ως 20 % του όγκου των

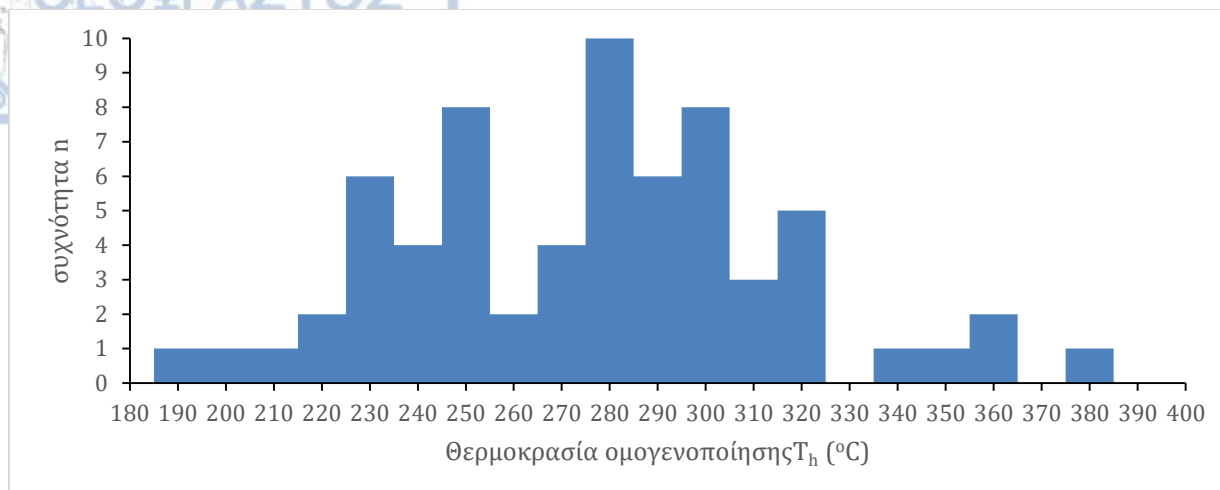
ρευστών εγκλεισμάτων, με εξαίρεση κάποια ρευστά εγκλείσματα που ξεπερνά το 50 % του όγκου τους. Αυτά τα ρευστά εγκλείσματα δεν αναλύθηκαν γιατί θεωρήθηκε ότι έχουν υποστεί διαφυγή. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης ( $T_h$ ) στα υπόλοιπα ρευστά εγκλείσματα κυμαίνεται από 183 °C έως 378°C με ένα μέγιστο περίπου στους 280°C. Η θερμοκρασία αρχικής τήξης ( $T_{fm}$ ) είναι περίπου -21,2 °C που δείχνει ότι τα κύρια συστατικά του ρευστού είναι H<sub>2</sub>O και NaCl. Η αλατότητα κυμαίνεται από 1,91 έως 3,39 wt% NaCl.



Εικόνα 78. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στο δείγμα Sp27a, από το σπήλαιο στο λατομείο Πολυκάρπης.



Εικόνα 79. Ρευστά εγκλείσματα σε ασβεστίτη, όπου διακρίνεται η υγρή και η αέρια φάση με τη μορφή φυσαλίδας από: Α. το δείγμα Sp9/PAR(B) από το σπήλαιο QG2 στην Αγία Παρασκευή. Β. το δείγμα Sp17 από το βαράθρο του Όρλιακα. Γ. το δείγμα Sp11 από το Κελλί του Παχώμιου. Δ. το δείγμα Sp14 από το σπήλαιο Κρύα Βρύση. Ε. το δείγμα Sp41a από τη Λέσβο.



Εικόνα 80. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στο δείγμα Sr9, από το σπήλαιο QG2 στην Αγία Παρασκευή.

#### 4.3.3 Βάραθρο Όρλιακα

Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων ( $n=78$ ) στο δείγμα κρυστάλλου ασβεσίτη Sr17 παρουσιάζονται στην εικόνα 81. Σε θερμοκρασία δωματίου διακρίνονται μόνο εγκλείσματα με δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια. Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 3 έως 140  $\mu\text{m}$  (Εικ. 79B) και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια φάση στα ρευστά εγκλείσματα σχηματίζει φυσαλίδα που καταλαμβάνει το 5 έως 20 % του όγκου των ρευστών εγκλεισμάτων.

Η θερμοκρασία ομογενοποίησης κυμαίνεται από 157 °C έως 338 °C με ένα μέγιστο περίπου στους 210 °C (Εικ. 81). Η θερμοκρασία αρχικής τήξης ( $T_{fm}$ ) είναι περίπου -21,2 °C που δείχνει ότι τα κύρια συστατικά του ρευστού είναι  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaCl}$ . Η αλατότητα κυμαίνεται από 1,57 έως 2,24 wt%  $\text{NaCl}$ .

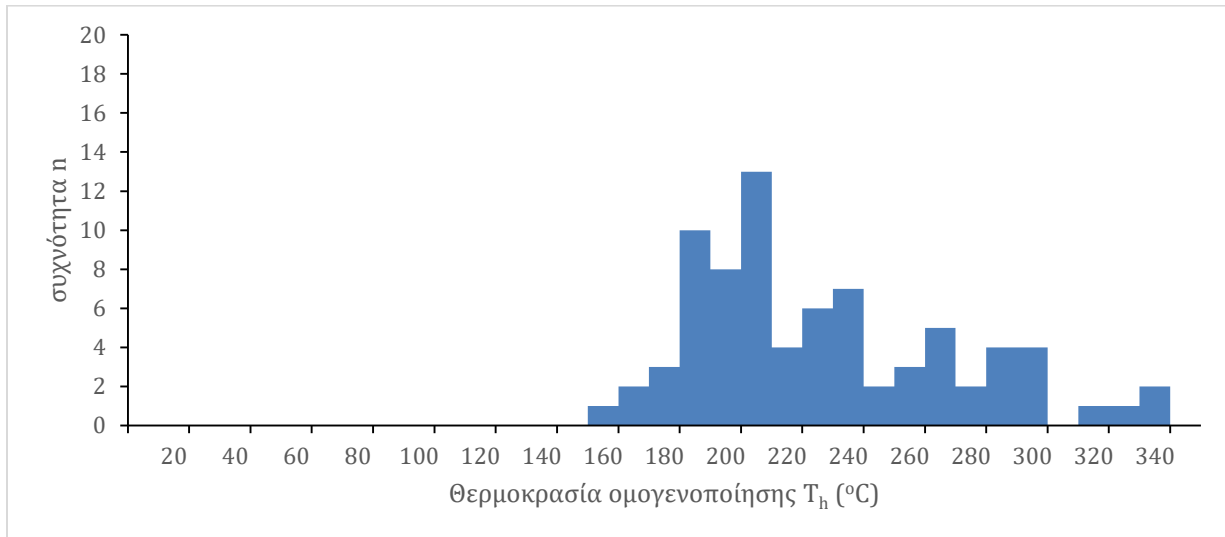
#### 4.3.4 Όρος Άθως, Κελλί Παχώμιου

Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων του δείγματος ασβεσίτη Sr11 παρουσιάζονται στην εικόνα 82. Σε θερμοκρασία δωματίου διακρίνονται μόνο εγκλείσματα με δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια (Εικ. 79Γ). Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 3 έως 40  $\mu\text{m}$  και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια



φάση σχηματίζει φυσαλίδα και καταλαμβάνει το 5 έως 20 % του όγκου των ρευστών εγκλεισμάτων.

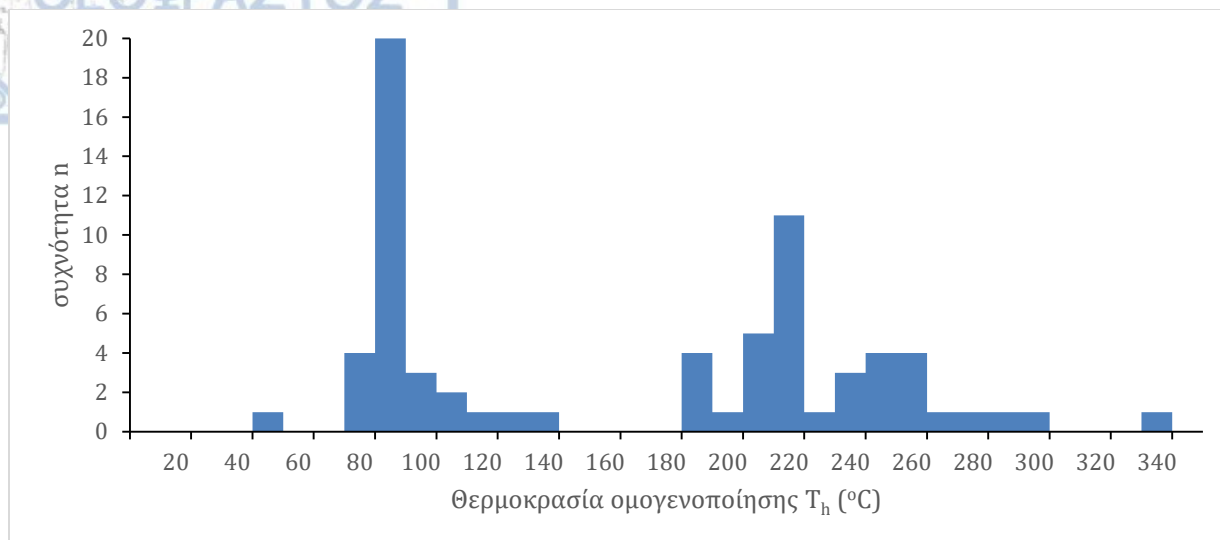
Η θερμοκρασία ομογενοποίησης ( $T_h$ ) κυμαίνεται από 45 °C έως 330 °C με δύο μέγιστα περίπου στους 90 °C και τους 225 °C (Εικ. 82). Η θερμοκρασία αρχικής τήξης ( $T_{fm}$ ) είναι περίπου -21,2 °C που δείχνει ότι τα κύρια συστατικά του ρευστού είναι  $H_2O$  και  $NaCl$ . Η αλατότητα κυμαίνεται από 0,53 έως 0,88 wt%  $NaCl$  στα ρευστά εγκλείσματα χαμηλότερης θερμοκρασίας.



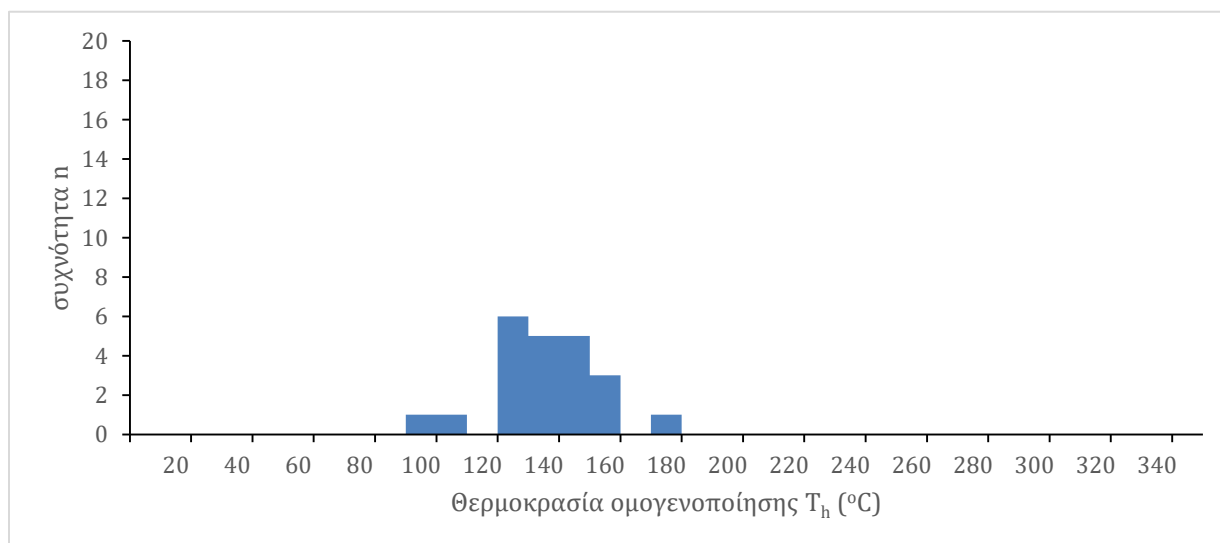
Εικόνα 81. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στο δείγμα Sr17, από το βράθρο του Όρλιακα.

#### 4.3.5 Σπήλαιο Ρετζικίου

Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων ( $n=22$ ) του δείγματος ασβεστίτη Sr10 παρουσιάζονται στην εικόνα 83. Σε θερμοκρασία δωματίου διακρίνονται μόνο εγκλείσματα με δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια. Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 10 έως 100  $\mu m$  και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια φάση στα ρευστά εγκλείσματα σχηματίζει φυσαλίδα που καταλαμβάνει το 5 έως 10 % του όγκου των ρευστών εγκλεισμάτων. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης κυμαίνεται από 96 °C έως 173 °C, με ένα μέγιστο περίπου στους 130 °C (Εικ. 83). Η θερμοκρασία αρχικής τήξης ( $T_{fm}$ ) είναι περίπου -21,2 °C που δείχνει ότι τα κύρια συστατικά του ρευστού είναι  $H_2O$  και  $NaCl$ . Η αλατότητα κυμαίνεται από 0,18 έως 0,53 wt%  $NaCl$ .



Εικόνα 82. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων που μετρήθηκαν στο δείγμα Sr11, από το Κελλί Παχώμιου στο όρος Άθως.



Εικόνα 83. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων που μετρήθηκαν στο δείγμα Sr10, από το σπήλαιο Ρετζικίου.

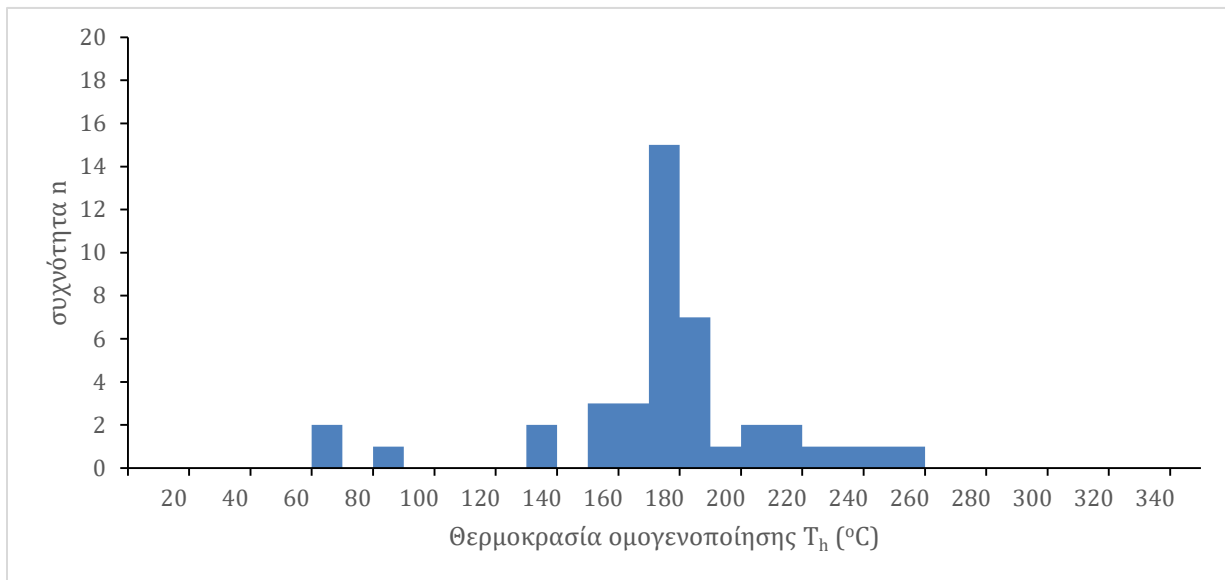
#### 4.3.6 Σπήλαια Πετραλώνων

Τα ρευστά εγκλείσματα στους ασβεσίτες από το σπήλαιο Νυχτερίδων είναι κυρίως μονοφασικά χαμηλής πυκνότητας αέρια εγκλείσματα, πρωτογενούς προέλευσης. Με τη μέθοδο Direct Quadrupole Mass Spectrometric Analyses βρέθηκε ότι η σύσταση της αέριας φάσης είναι

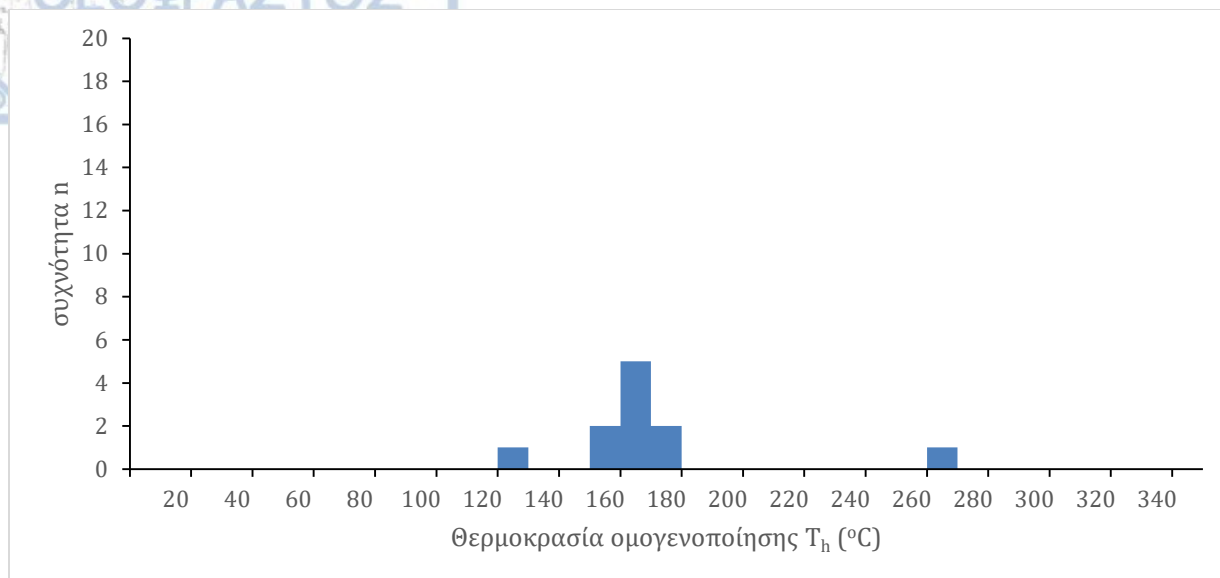
CO<sub>2</sub> με ίχνη SO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>S. Αέριοι υδρογονάνθρακες, όπως αιθάνιο και μεθάνιο βρέθηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

#### 4.3.7 Κρύα Βρύση

Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων (n=42) του δείγματος ασβεστίτη Sr14 παρουσιάζονται στην εικόνα 84. Σε θερμοκρασία δωματίου διακρίνονται μόνο εγκλείσματα με δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια. Το μέγεθος τους κυμαίνεται από 6 έως 250 μm και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια φάση στα ρευστά εγκλείσματα σχηματίζει φυσαλίδα που καταλαμβάνει το 5 έως 20% του όγκου των ρευστών εγκλεισμάτων. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης κυμαίνεται από 62 °C έως 255 °C με ένα μέγιστο περίπου στους 180 °C (Εικ. 84).



Εικόνα 84. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων που μετρήθηκαν στο δείγμα Sr14, από το σπήλαιο Κρύα Βρύση.



Εικόνα 85. Ιστόγραμμα συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων που μετρήθηκαν στο δείγμα Sr41a, από τα σπήλαια της Λέσβου.

#### 4.3.8 Σπήλαια Λέσβου

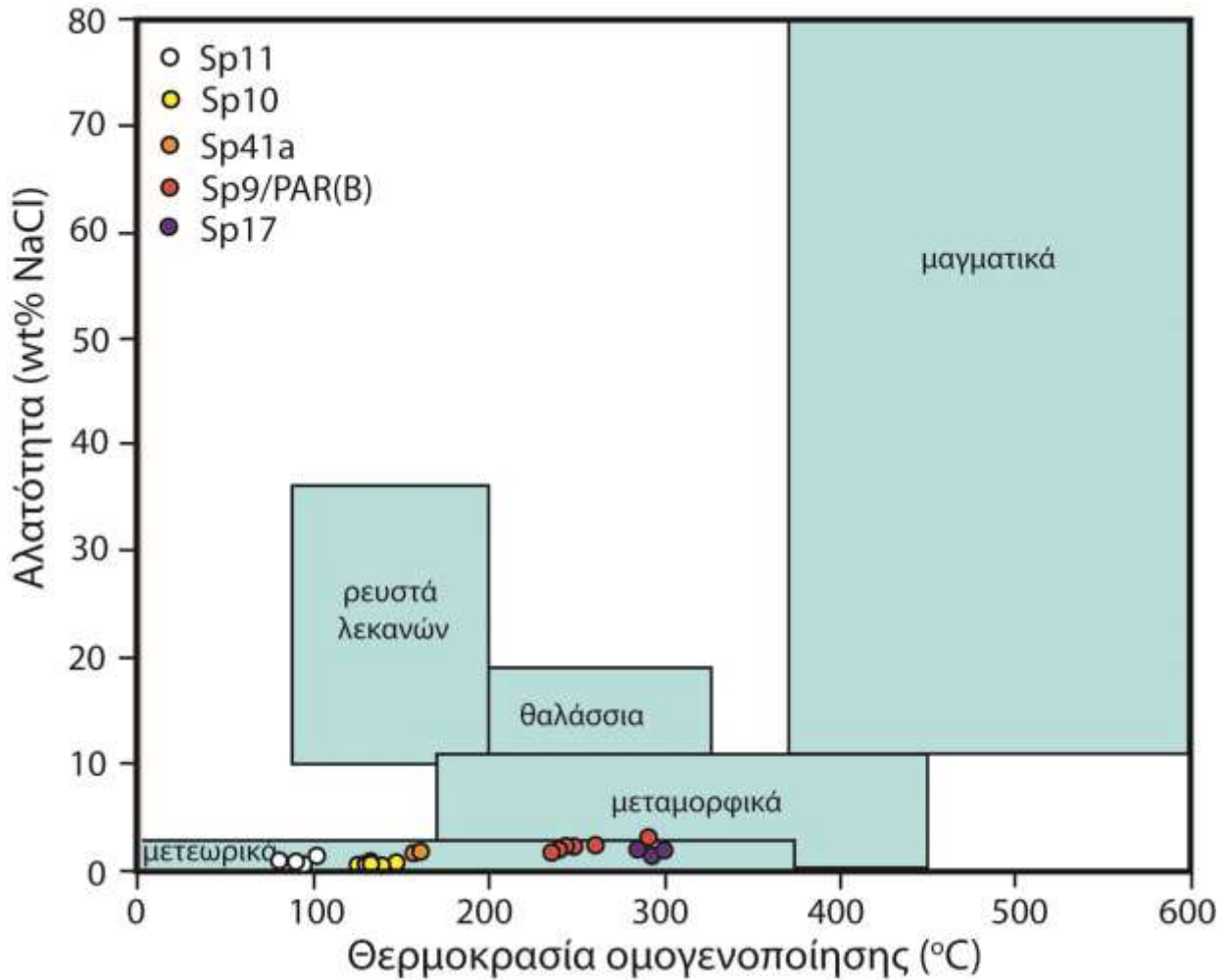
Στους ασβεστίτες από τα σπήλαια της Λέσβου υπάρχουν εγκλείσματα, στα οποία συνήθως δεν διακρίνονται δύο φάσεις. Σε ένα από τα δείγματα, το Sr41a, βρέθηκαν και μετρήθηκαν μερικά ρευστά εγκλείσματα ( $n=11$ ) που σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζουν δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια (Εικ. 85). Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 20 έως 180  $\mu\text{m}$  και εμφανίζουν ομογενοποίηση στην υγρή φάση. Η αέρια φάση σχηματίζει φυσαλίδα στην υγρή φάση και καταλαμβάνει 15 έως 20 % του όγκου των ρευστών εγκλεισμάτων. Η θερμοκρασία ομογενοποίησης κυμαίνεται από 122 °C έως 269 °C με ένα μέγιστο περίπου στους 170 °C (Εικ. 85).

#### 4.3.9 Προέλευση ρευστών

Το διάγραμμα διασποράς της θερμοκρασίας ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων με την αλατότητα στον ασβεστίτη δίνεται στην εικόνα 86. Στο διάγραμμα αυτό προβάλλονται διάφοροι τύποι νερού με βάση το εύρος θερμοκρασιών ομογενοποίησης και αλατότητας (Kesler, 2005) και χρησιμοποιούνται για σύγκριση των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Τα δείγματα Sr11 και Sr10 από το Όρος Άθως και το Ρετζίκι, με τις πιο χαμηλές αλατότητες



δείχνουν τη συμμετοχή μετεωρικού νερού. Παρομοίως το δείγμα Sp41a από τη Λέσβο και τα δείγματα Sp9 από την Αγία Παρασκευή και Sp17 από τον Όρλιακα προβάλλονται σε μια περιοχή που τα μετεωρικά και μεταμορφικά ρευστά αλληλεπικαλύπτονται.



Εικόνα 86. Διάγραμμα διασποράς της αλατότητας (σε wt% NaCl) και της θερμοκρασίας ομογενοποίησης (°C) στα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν από τα σπήλαια στο Άγιο Όρος (Sp11, Κελλί Παχώμιου), το Ρετζίκι (Sp10), τα σπήλαια της Λέσβου (περιοχή ΔΕΗ), την Αγία Παρασκευή (Sp9/PAR(B)) και τον Όρλιακα (Sp11). Οι περιοχές για τα είδη ρευστών βασίζονται στον Kesler (2005).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 18 στο κεφάλαιο 4.1, τα δείγματα από τα σπήλαια που μελετήθηκαν είναι κυρίως ασβεστίτης, γύψος και Fe-οξειδία και Mn-οξειδία. Σπανιότερα εντοπίζονται θειούχα και θειικά ορυκτά, όπως αυτά της παραγένεσης κίτρινη σανδαράχη-ταμαρουγκίτης-πικερινγκίτης-γύψος στα σπήλαια των Λουτρών Αγίας Παρασκευής στη Χαλκιδική (Lazaridis et al., 2011). Επίσης, σε δύο περιπτώσεις βρέθηκε χαλαζίας. Μαζί με τα Fe-οξειδία και τη γύψο έχουν βρεθεί και αργιλοπυριτικά ορυκτά, χωρίς όμως να μπορεί να γίνει η αναγνώριση τους εξαιτίας της μικρής συμμετοχής τους και της αδυναμίας διαχωρισμού τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά μπορεί να θεωρηθούν κλαστικής προέλευσης. Συνολικά καταγράφηκαν 10 ορυκτά που συνδέονται με κάποιον τρόπο με τις υπογενείς διεργασίες δημιουργίας και εξέλιξης των σπηλαίων που μελετήθηκαν. Αυτά τα ορυκτά είναι τα εξής: ασβεστίτης, αραγωνίτης, γκαιτίτης, χαλαζίας, κίτρινη σανδαράχη, ταμαρουγκίτης, πικερινγκίτης, αλουνίτης, βαρύτης. Επιπλέον εντοπίζονται τα Fe-οξειδία και Mn-οξειδία και τα αργιλοπυριτικά ορυκτά που αναφέρθηκαν. Αυτό το πλήθος ορυκτών αντιστοιχεί στο 3.6% περίπου των ορυκτών που έχουν βρεθεί γενικά σε σπήλαια παγκοσμίως (Onac and Forti, 2011). Σημειώνεται, εδώ ότι το πλήθος αυτό (275 ορυκτά) αντιστοιχεί σε όλους τους τύπους σπηλαίων σε διάφορες λιθολογίες και όχι μόνο στα καρστικά, όπου το πλήθος των ορυκτών είναι πιο περιορισμένο.

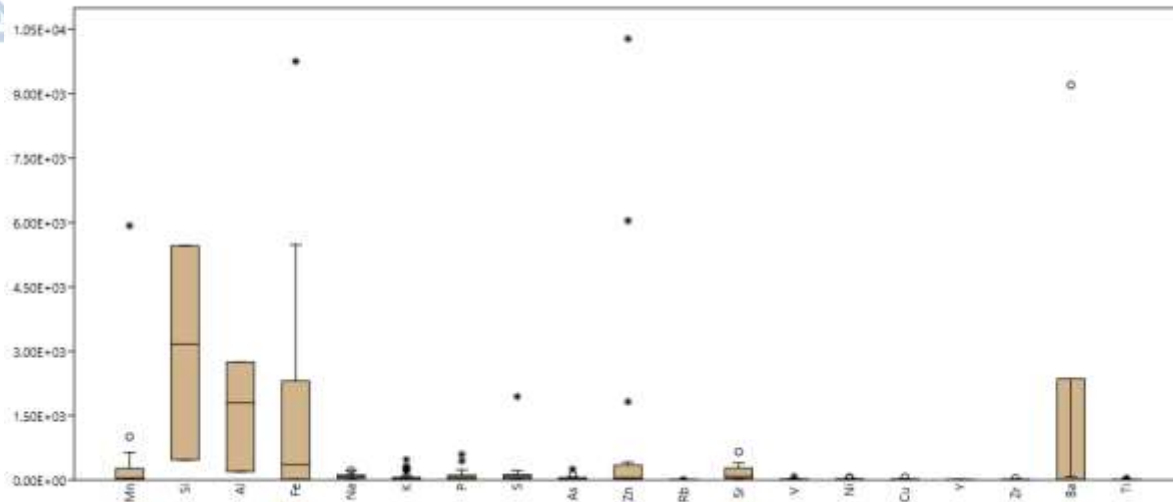
Από αυτά τα ορυκτά, ο ασβεστίτης μελετήθηκε διεξοδικά προσφέροντας αποτελέσματα που μπορούν να ερμηνεύσουν τις συνθήκες σπηλαιογένεσης. Ο ασβεστίτης βρίσκεται είτε με τη μορφή αλλεπάλληλων στρωμάτων που έχουν αποθεθεί στα τοιχώματα των σπηλαίων και σχηματίζουν μαστοειδείς μορφές απόθεσης γνωστές ως «mammillaries» ή «cave clouds», είτε με τη μορφή κρυστάλλων. Αυτά τα σπηλαιοθέματα σχηματίζονται κυρίως στο τελευταίο στάδιο της υπογενούς σπηλαιογένεσης και η μελέτη τους μπορεί να βοηθήσει στη διερεύνηση των παλαιοπεριβαλλοντικών συνθηκών και ενδεχομένως σε παλαιογεωγραφικές ερμηνείες (Polyak et al., 2008, 2013, Decker et al., 2016, Columbu et al., 2021). Οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη είναι συνήθως σκαληνόεδρα με μήκος από μερικά mm έως 35 cm και σπάνια διπλαπόληκτοι.

Εντοπίζονται επίσης, ρομβόεδρα ή πλακοειδείς κρύσταλλοι. Στις περιπτώσεις που ο ασβεστίτης σχηματίζει αλληπάλληλα στρώματα μαστοειδών αποθέσεων, μπορεί ανάμεσα σε αυτά να παρεμβάλλονται εμφανίσεις μεταλλικών ορυκτών (π.χ. Fe-οξειδία και Mn-οξειδία).

Η χημική σύσταση των ασβεστιτών που μελετήθηκαν, ποικίλλει σημαντικά. Αυτό φαίνεται εύκολα με τον υπολογισμό του συντελεστή μεταβλητότητας ανά χημικό στοιχείο, όπου μόνο για το ασβέστιο είναι χαμηλός ( $cv=2.74$ ) και για όλα τα υπόλοιπα στοιχεία είναι σημαντικά υψηλός ( $cv>30$ ), δείχνοντας ανομοιογένεια μεταξύ των δειγμάτων. Ανάλογη εικόνα φαίνεται και από την εξέταση των χημικών στοιχείων με θηκογράμματα (Εικ. 87), όπου μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί η παρουσία παράτυπων σημείων, δηλαδή τιμών που απέχουν δύο ή τρεις τυπικές αποκλίσεις από τη μέση τιμή. Αυτό συμβαίνει για τα περισσότερα από τα στοιχεία που μελετήθηκαν. Αυτές οι δύο παρατηρήσεις βεβαιώνουν ότι υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στα ιχνοστοιχεία του ασβεστίτη, που προφανώς έχουν σχέση με τις ιδιαίτερες συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή. Τα διαφορετικά πετρώματα ανά περιοχή, ο χημισμός των υδροθερμικών ρευστών και του νερού και η υπόγεια διαδρομή τους, η θερμοκρασία, η πίεση, ο ρυθμός απόθεσης και άλλοι παράγοντες μπορεί να σχετίζονται με τέτοιες διαφορές.

Ο Dublyasnkyy (1995) στη μελέτη δειγμάτων ασβεστίτη από υδροθερμικά σπήλαια της Ουγγαρίας, θεωρεί ότι η χαμηλή περιεκτικότητα ή ακόμη και απουσία Al και Si αποκλείει την ηφαιστειακή προέλευση των ρευστών που απέθεσαν τον ασβεστίτη. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και στα δείγματα ασβεστίτη που αναλύθηκαν στην παρούσα διατριβή, όπου γενικά παρατηρήθηκε η απουσία Al και Si με μόνη εξαίρεση τρία δείγματα: δύο από τη Λέσβο και ένα από το σπήλαιο των Πετραλώνων.

Το αρσενικό μπορεί να βρεθεί στο υπόγειο νερό εξαιτίας διαφόρων φυσικών διεργασιών, όπως η οξειδωση As-σιδηροπυρίτη, η διάλυση σιδηρομαγνητιούχων οξειδίων-υδροξειδίων σε αναγωγικές συνθήκες, η ισχυρή εξάτμιση κ.ά. (Zkeri et al., 2015). Ειδικά στην Ελλάδα, η παρουσία αρσενικού στο υπόγειο νερό είναι αποτέλεσμα διαφόρων παραγόντων, μεταξύ των οποίων και η ανάμιξη με γεωθερμικά ρευστά (Gamaletsos et al., 2013, Zkeri et al., 2015, Golfopoulos 2021).



Εικόνα 87. Θηκογράμματα με τα κύρια στοιχεία και στοιχεία (σε ppm), όπου διακρίνονται τα παράτυπα σημεία: κύκλοι και αστερίσκοι αντιστοιχούν σε παράτυπα σημεία, περισσότερο από δύο και τρεις τυπικές αποκλίσεις, αντίστοιχα.

Επίσης, αρσενικό μπορεί να βρεθεί σε νερά που έχουν σχέση με τις αλλουβιακές αποθέσεις ποταμών ή είναι σε εγγύτητα με κοιτάσματα και μεταλλευτική δραστηριότητα (Gamaletsos et al., 2013, Katsoyiannis et al., 2015). Αρσενικό βρέθηκε στους ασβεστίτες από τα σπήλαια των Πετραλώνων και της Αγίας Παρασκευής, όπου υπάρχει διαπιστωμένη και σύγχρονη παρουσία των ρευστών που περιέχουν αρσενικό (Tyronola et al. 2006, Katsoyiannis et al. 2007, Kouras et al. 2007). Τα δείγματα ασβεστίτη από το σπήλαιο Κελλί του Παχώμιου, του Όρους Άθως, εμφανίζουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε As και σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της μελέτης των ρευστών εγκλεισμάτων (Τη έως 330°C) η παρουσία του As μπορεί να ερμηνευτεί από την ύπαρξη υδροθερμικών ρευστών. Αρσενικό υπάρχει επίσης στα δείγματα ασβεστίτη από τα σπήλαια της Λέσβου, κάτι που συμφωνεί με τις μελέτες στα υπόγεια νερά του νησιού από τους Αλουρι et al. (2009) και Zkeri et al. (2015). Το ίδιο συμβαίνει και με τα νερά του γεωθερμικού πεδίου που δικαιολογεί την παρουσία του As στους κρυστάλλους ασβεστίτη. Τα λίγα ρευστά εγκλείσματα που παρατηρήθηκαν στα δείγματα ασβεστίτη από τα σπήλαια της Λέσβου, εμφανίζουν υψηλή θερμοκρασία ομογενοποίησης (122 έως 269°C)



ενισχύοντας την ερμηνεία της απόθεσης από υδροθερμικά ρευστά. Σε δύο ακόμη περιπτώσεις βρέθηκε As, στα δείγματα ασβεσίτη από το σπήλαιο Ρούτση και από το σπήλαιο της Κρύας Βρύσης στην Καρδίτσα. Στην ευρύτερη περιοχή του σπηλαιίου Ρούτση έχουν αναφερθεί κοιτάσματα, μεταξύ των οποίων και εμφανίσεις ορυκτών με As (Μιγκίρος, 1998, Kelepertsis et al., 2006). Για την περιοχή που βρίσκεται το σπήλαιο Κρύα Βρύση δεν εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία πηγές για την παρουσία As. Ωστόσο, με βάση την υψηλή θερμοκρασία ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων του ασβεσίτη, η σχέση με υδροθερμικά ρευστά μπορεί να εξηγήσει την παρουσία του As. Τέλος, ανιχνεύτηκε αρσενικό και στον ασβεσίτη από το βάραθρο του Όρλιακα, αλλά λιγότερο από 1 ppm.

Γενικά, όταν το As δεν μπορεί να απορροφηθεί από τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου και μαγγανίου, τότε εισέρχεται στην κρυσταλλική δομή του ασβεσίτη (Di Benedetto et al., 2006). Τα δείγματα που περιέχουν As συνήθως εμφανίζουν και υψηλότερα ποσοστά Fe ή και Mn, όπως στην περίπτωση της Κρύας Βρύσης όπου εμφανίζεται η μέγιστη περιεκτικότητα σε As. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας προκύπτει ότι η κύρια πηγή του As είναι τα υδροθερμικά ρευστά, καθώς επίσης είναι πιθανό να αντιδρούν ανερχόμενα ρευστά με εμφανίσεις ορυκτών του As και κοιτασμάτων που οξειδώνονται.

Σε πολλά από τα δείγματα ασβεσίτη που μελετήθηκαν υπάρχει Zn σε περιεκτικότητες από 10 ppm έως 10.826 ppm σε ένα δείγμα από τη Λέσβο. Πειράματα έχουν δείξει ότι ψηλότερη τιμή pH και περισσότερο CO<sub>2</sub> στην αέρια φάση, ευνοούν την απορρόφηση του Zn από τον ασβεσίτη (Zachara et al., 1988). Επίσης, έχει διερευνηθεί πειραματικά η δέσμευση του Zn από ασβεσίτη που καλύπτεται από Fe-οξειδία και βρέθηκε ότι σε καθαρό ασβεσίτη και με μικρή συγκέντρωση Zn στο διάλυμα, επικρατεί η απορρόφηση στον ασβεσίτη, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης κυρίως καθιζάνει το ορυκτό Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> (hydrozincite). Όταν στη συνέχεια αυξηθεί η συγκέντρωση Fe-οξειδίων και Zn παύει η καθίζηση αυτή (Uygur and Rimmer, 2000). Στην περίπτωση των σπηλαίων της Λέσβου η σημαντική περιεκτικότητα σε Zn πιθανόν να σχετίζεται με τα γεωθερμικά ρευστά, εφόσον σε αυτά αποδόθηκε και το As. Και τα δύο αυτά στοιχεία μαζί με το Fe και κάποια ακόμη μέταλλα όπως τα Pb, Sb και ο Cu βρίσκονται σε αυξημένη συγκέντρωση στα γεωθερμικά ρευστά της Λέσβου, η οποία συνδέεται με τις επιθερμικές μεταλλοφορίες χρυσού (Tziritis and Kelepertzis, 2011, Voudouris et al., 2019).

Υπάρχει μια τουλάχιστον περίπτωση σπηλαιοθεμάτων στο Obir της Αυστρίας, τα οποία έχουν δημιουργηθεί στη ζώνη κατείδυσης (σταλαγμίτες στην προκειμένη περίπτωση) και εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο και μόλυβδο (Fairchild et al., 2010) λόγω της εγγύτητας με κοιτάσματα Pb-Zn.

Ένα άλλο στοιχείο με μεγάλη συγκέντρωση είναι το Ba, το οποίο ανιχνεύτηκε σε λίγα δείγματα από το σπήλαιο Νυχτερίδων στα Πετράλωνα και τα σπήλαια της Λέσβου, όπου και εμφανίζεται με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα 9.206 ppm. Η συμμετοχή του Ba στο κρυσταλλικό πλέγμα του ασβεστίτη δεν εξαρτάται από το ρυθμό της απόθεσης και έχει χαμηλό συντελεστή απορρόφησης. Έχει παρατηρηθεί σε διαγενετικούς ασβεστίτες να γίνεται ακόμη και εκλεκτική εξαίρεση του Ba ακόμη και όταν περιέχεται στο διάλυμα που σχηματίζει τους κρυστάλλους (Pignatone and Eastman, 1984). Ειδικά το δείγμα ασβεστίτη από τη Λέσβο περιέχει και την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε S (1.944 ppm) που ίσως να οφείλεται στην παρουσία βαρύτη. Άρα στο δείγμα που αναλύθηκε εκτός από τον ασβεστίτη υπήρχαν και ίχνη βαρύτη, που λόγω του μικρού μεγέθους δεν επιβεβαιώθηκε από την ορυκτολογική μελέτη.

Στη μελέτη των ανθρακικών ορυκτών συχνά χρησιμοποιούνται οι λόγοι Mg/Ca και Sr/Ca, όπου ο πρώτος συσχετίζεται κυρίως με τη θερμοκρασία και ο δεύτερος με τον ρυθμό απόθεσης (Fairchild and Hartland, 2010). Στα δείγματα που μελετήθηκαν δεν βρέθηκε να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των δύο λόγων, τόσο στο σύνολο των δειγμάτων, όσο και σε επιμέρους περιοχές, όπου αναλύθηκαν αρκετά δείγματα, όπως π.χ. στα Πετράλωνα. Αυτό δείχνει ότι πιθανόν άλλοι παράγοντες, όπως η λιθολογία και ο χρόνος παραμονής των ρευστών στα πετρώματα αυτά (Fairchild and Hartland, 2010) επηρεάζουν τους λόγους αυτούς.

Τα μέταλλα V, Cu και Ni, ανιχνεύθηκαν στα σπήλαια του Αγίου Όρους, της Αλμωπίας, της Λέσβου και των Πετραλώνων. Οι υψηλότερες περιεκτικότητες εμφανίζονται στο Όρος Άθως για το Cu (66 ppm) και στη Λέσβο για το V και το Ni (80 και 61 ppm, αντίστοιχα). Οι περιεκτικότητες αυτές είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές που έχουν αναφερθεί σε σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείδυσης (~5-6 ppm, π.χ. Fairchild et al., 2010). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το μαγγάνιο (Mn) που υπάρχει στα περισσότερα από τα δείγματα που μελετήθηκαν. Δεν ανιχνεύτηκε μόνο στα δείγματα ασβεστίτη από τα σπήλαια στον Όρλιακα και στα Πετράλωνα. Σε κάποιες περιπτώσεις η περιεκτικότητα είναι ιδιαίτερα υψηλή, όπως στο σπήλαιο της Κρύας Βρύσης (Mn=5.925 ppm),

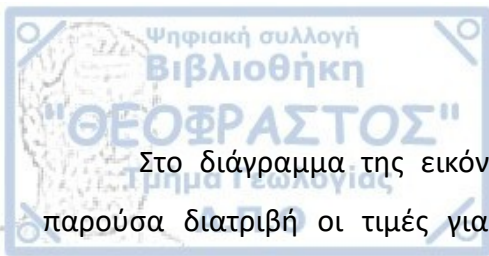
όπου υπάρχει και στις επιφλοιώσεις μεταλλικών οξειδίων που αναπτύσσονται κατά μήκος των ζωνών ανάπτυξης του ασβεστίτη. Ο Dublyansky (1995) σε μια παρόμοια μελέτη της σπηλαιογενετικής ιστορίας των υδροθερμικών σπηλαίων της Ουγγαρίας, παρατηρεί ότι οι μέσες τιμές του Mn και Sr μειώνονται όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του ασβεστίτη.

### 5.1. Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων της ισοτοπικής σύστασης

Τα  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  στον ασβεστίτη από τα σπήλαια που μελετήθηκαν φαίνονται στο διάγραμμα της εικόνας 87. Γενικά, το  $\delta^{13}\text{C}$  είναι ενδεικτικό βιογενούς ή αβιογενούς προέλευσης του  $\text{CO}_2$ .

Οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  κυμαίνονται στο σύνολο των δεδομένων από -12,7 έως 5,42‰ VPDB, ωστόσο οι περισσότερες από αυτές είναι μεγαλύτερες από -5.25‰ VPDB. Οι πιο χαμηλές τιμές, όπως σημειώνονται στο διάγραμμα με (?) είναι από δείγματα ασβεστίτη που προέρχονται από σπήλαια για τα οποία παρότι τα μορφολογικά στοιχεία τους είναι ενδεικτικά υπογενούς σπηλαιογένεσης, διατηρούνται αμφιβολίες ότι τα συλλεχθέντα δείγματα συνδέονται με την υπογενή σπηλαιογένεση. Συγκεκριμένα αυτά τα δείγματα είναι από το σπήλαιο της Μαρώνειας και το σπήλαιο Καγιάλι και το Ραός του Χούτρα. Ωστόσο μαζί με αυτές τις τιμές τοποθετείται και ένα από τα δείγματα της Κρύας Βρύσης, το οποίο σύμφωνα με όλα τα δεδομένα αποδίδεται σε υπογενείς διεργασίες σπηλαιογένεσης.

Οι τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  συνήθως στα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης (π.χ. σταλαγμίτες) είναι περίπου  $-11 \pm 2\%$  VPDB, στα ανθρακικά πετρώματα  $0 \pm 3\%$  VPDB και στο έδαφος  $-22 \pm 5\%$  VPDB (Bakalowicz et al., 1987). Πιο υψηλές θετικές τιμές στο  $\delta^{13}\text{C}$  του ασβεστίτη αποδίδονται σε καθίζηση από  $\text{HCO}_3^-$  που είναι εμπλουτισμένο σε  $\delta^{13}\text{C}$  εξαιτίας διοξειδίου του άνθρακα που προέρχεται από μαγματικές πηγές ή από θερμομεταμόρφωση μέσω της εξανθράκωσης (decarbonation) των ανθρακικών πετρωμάτων (Bakalowicz et al., 1987). Στο διάγραμμα της εικόνας 87 προβάλλονται και οι περιοχές που ορίζονται από κάποια τυπικά παραδείγματα υδροθερμικών σπηλαίων, π.χ. τα υδροθερμικά σπήλαια της Βουδαπέστης, το Wind Cave, το Jewel Cave, το σπήλαιο Klammstein και το σπήλαιο Stegbachgraben (Bakalowicz et al., 1987, Dublyansky, 1995, Spötl et al., 2009).

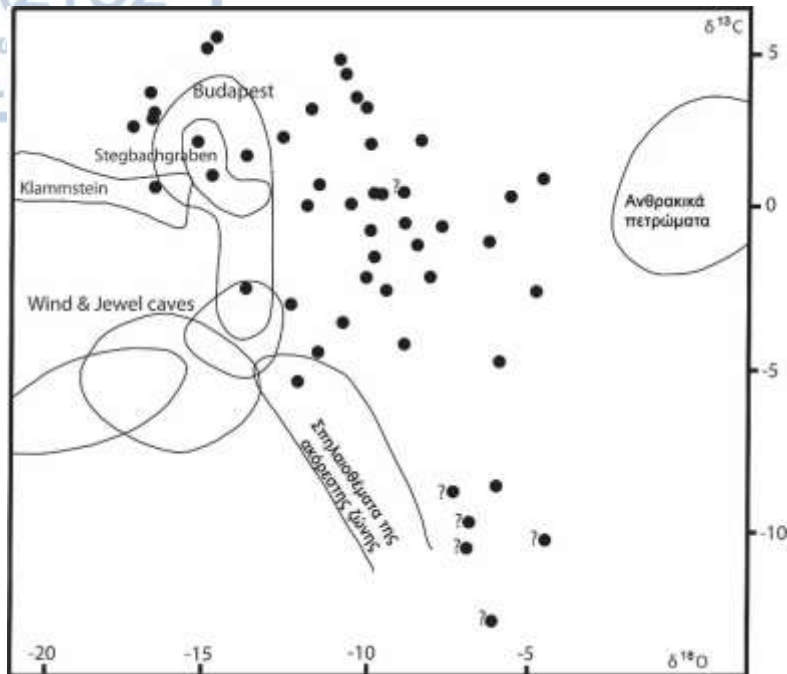


Στο διάγραμμα της εικόνας 88 φαίνεται ότι στα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή οι τιμές για το  $\delta^{13}\text{C}$  προβάλλονται στο εύρος των ασβεστιτών από υδροθερμικά-υπογενή συστήματα σπηλαίων και έχουν υψηλότερες τιμές από αυτές που συνήθως εμφανίζουν τα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης και ακόμη περισσότερο από τις τιμές που υπάρχουν στο έδαφος ( $-22 \pm 5\%$  VPDB). Επιπλέον έχουν τιμές κοντά στις τιμές των ανθρακικών πετρωμάτων. Συνεπώς σε συνδυασμό αυτά τα στοιχεία δείχνουν ότι η πηγή του διοξειδίου του άνθρακα είναι αβιογενής.

Για το  $\delta^{18}\text{O}$  του οποίου οι τιμές κυμαίνονται από  $-16,98$  έως  $-4,39\%$  VPDB (Εικ. 87), φαίνεται ότι οι χαμηλότερες τιμές προβάλλονται στο εύρος των τιμών  $\delta^{18}\text{O}$  σε ασβεσίτη από άλλα υδροθερμικά σπήλαια. Ωστόσο, στο σύνολο τα δεδομένα εμφανίζουν μια μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές  $\delta^{18}\text{O}$ . Ισχύει ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία σχηματισμού του ασβεσίτη, τόσο λιγότερο αρνητικές τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  προκύπτουν (Sharp, 2017). Οι μελέτες που έχουν συμπεριληφθεί στο διάγραμμα ως υπόδειγμα υδροθερμικών ασβεστιτών, έχουν θερμοκρασίες ομογενοποίησης που δεν ξεπερνούν τους  $95^\circ\text{C}$  (Bakalowicz et al., 1987, Dublyasnky, 1995, Spötl et al., 2009). Με βάση τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης από τα ρευστά εγκλείσματα στα δείγματα ασβεσίτη που μελετήθηκαν και προβάλλονται στο διάγραμμα της εικόνας 87 προκύπτει ότι αυτή η μετατόπιση προς υψηλότερες τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  στα ελληνικά υδροθερμικά σπήλαια, μπορεί να εξηγηθεί από υψηλότερες θερμοκρασίες των υδροθερμικών ρευστών κατά τη σπηλαιογένεση.

Οι τιμές των ισοτόπων  $\delta^{34}\text{S}$  (VCDT) και  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) από τα δείγματα γύψου που αναλύθηκαν δείχνουν μια διαφοροποίηση μεταξύ της γύψου από την Αγία Παρασκευή και από την δυτική Πελοπόννησο. Γενικά, σε μια σειρά μελετών της σπηλαιογένεσης από υδρόθειο, η ισοτοπική σύσταση του θείου χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να αναγνωριστεί η προέλευσή του (Hill, 1987, Bottrell, 1991, Bottrell et al., 2001, Galdenzi and Maruoka, 2003). Αυτό οφείλεται στη σχετικά μικρή ισοτοπική κλασματοποίηση του θείου κατά την οξείδωσή του, που επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν τα προϊόντα της σπηλαιογένεσης από θειικό οξύ (Sulfuric Acid Speleogenesis, SAS), όπως η γύψος, για να ανιχνευθεί η προέλευση του θείου στο σχηματισμό θειικού οξέος (Onac et al., 2011).





Εικόνα 88. Διάγραμμα διασποράς των ισotόπων  $\delta^{13}\text{C}$  και  $\delta^{18}\text{O}$  (‰ VPDB) για τα δείγματα ασβεσίτη από τα σπήλαια που αναλύθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Τα δείγματα που συνοδεύονται με ? θεωρήθηκαν αμφίβολα υδροθερμικής προέλευσης. Προβάλλονται τα πεδία για διάφορες περιπτώσεις υδροθερμικού ασβεσίτη από τα τυπικά υδροθερμικά σπήλαια τα Βουδαπέστης, το Wind Cave, το Jewel Cave, το σπήλαιο Klamstein και το σπήλαιο Stegbachgraben, καθώς και των μητρικών ανθρακικών πετρωμάτων και των σπηλαιοθεμάτων της ζώνης κατείσδυσης (Bakalowicz et al., 1987, Dublyasnyk, 1995, Spötl et al., 2009).

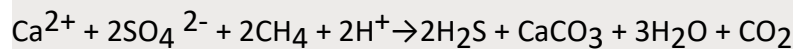
Μόλις πριν από περίπου μια δεκαετία, αναδείχθηκε η επιπρόσθετη σημασία της συνεκτίμησης των τιμών του  $\delta^{18}\text{O}$  με αυτές του  $\delta^{34}\text{S}$ , ώστε να εξαχθούν ακριβή συμπεράσματα για την προέλευση του υδροθείου (Onac et al., 2011). Οι Onac et al. (2011) έδειξαν στη μελέτη τους στα σπήλαια της Cerna Valley, στη Ρουμανία, ότι τα θειικά ορυκτά διαχωρίζονται ιστοπικά σε τρεις ομάδες και κατά συνέπεια έχουν διαφορετική προέλευση. Αντίστοιχα, συνεκτιμώντας τις τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta^{34}\text{S}$  σε δείγματα γύψου, οι Temovski et al. (2018) μελέτησαν ένα άλλο υπογενές σπήλαιο που δημιουργήθηκε από θειικό οξύ, το σπήλαιο Provalata, στην Βόρεια Μακεδονία. Στη μελέτη τους προσδιόρισαν ότι τόσο η θέση όσο και ο αριθμός των δειγμάτων γύψου είναι σημαντικός στην κατανόηση της σπηλαιογένεσης μέσω των ιστοπικών

αναλύσεων. Ειδικά για τα ισότοπα διαπίστωσαν ότι υπάρχει μεταβολή στην ισοτοπική σύσταση του υδρόθειου πριν και μετά την οξείδωσή του καθώς και ότι τόσο η ισοτοπική αναλογία του θείου όσο και του οξυγόνου επηρεάστηκαν κατά τη διαδικασία της οξείδωσης. Αποδίδουν αυτήν την επίδραση σε περιβαλλοντικούς λόγους με ή χωρίς βακτηριακή οξείδωση. Γενικά, το υδρόθειο προέρχεται από ηφαιστειακή δραστηριότητα, από αναγωγή των θειικών αλάτων ή από υδρογονάνθρακες (Onac et al. 2011).

Στο δείγμα από την Αγία Παρασκευή η τιμή του  $\delta^{34}\text{S}$  είναι πολύ μεγαλύτερη από τις τιμές για τα σπήλαια της Δυτικής Πελοποννήσου (Πίνακας 20). Οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές που έχουν αναφερθεί για δείγματα γύψου από το σπήλαιο Provalata (Temovski et al., 2018). Ωστόσο, στο σπήλαιο Provalata η πηγή του υδροθείου δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια, πέρα από την υπόθεση για πιθανή σχέση με κοιτάσματα λιγνίτη που βρίσκονται κοντά. Ειδικά για την δυτική Πελοπόννησο υπάρχουν φυσικές πηγές αερίων που οφείλονται σε διαδικασίες δημιουργίας υδρογονανθράκων σε βάθος (Etiopie et al., 2006). Το μεθάνιο που ανέρχεται διά μέσω ρηγμάτων μεταφέρει και υδρόθειο, το οποίο προέρχεται είτε από θερμική αναγωγή των θειικών αλάτων ή των υδρογονανθράκων (Lambrakis and Kallergis, 2005, Etiopie, 2006). Οι χαμηλές τιμές στο  $\delta^{34}\text{S}$  (-25.6‰) στη γύψο των σπηλαίων στα όρη της Guadalupe (Lechuguilla, Carlsbad Caverns) αποδίδονται σε υδρόθειο που παράγεται από αναγωγή των θειικών αλάτων (dissimilatory sulfate reduction) με τη συνδρομή των υδρογονανθράκων της λεκάνης Delaware (Hill, 1987, Onac et al., 2011). Στο σπήλαιο Villa Luz Cave (Mexico) η τιμή του  $\delta^{34}\text{S}$  (-23‰) είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε στην προηγούμενη περίπτωση και παρότι η πηγή του  $\text{H}_2\text{S}$  παραμένει ανεπιβεβαιώτη, θεωρείται πιθανή η βακτηριακή αναγωγή εβαποριτών με τη συνδρομή γειτονικών κοιτασμάτων υδρογονανθράκων (Spirakis and Cunningham, 1992, Hose et al., 2000). Παρόμοια μικρές τιμές του  $\delta^{34}\text{S}$  έχουν αναφερθεί για τα θειικά ορυκτά σε ορισμένα από τα σπήλαια της κοιλάδας Cerna στη Ρουμανία (Onac et al., 2011), όπου τα θειικά ορυκτά συσχετίζονται με την οξείδωση σουλφιδίων που παράγονται από θερμοχημική αναγωγή των θειικών ορυκτών με έλλειψη μεθανίου (methane-limited thermochemical sulfate reduction). Τα δείγματα αυτά οφείλονται σε "oxic Sulfuric Acid Speleogenesis" (oxic SAS). Στην συγκεκριμένη περιοχή έχουν βρεθεί άλλες δύο ομάδες δειγμάτων γύψου, η μία με λιγότερο αρνητικές τιμές (-7‰) και η άλλη με θετικές τιμές (+17‰)  $\delta^{34}\text{S}$ , ενώ συνυπολογίζεται το  $\delta^{18}\text{O}$  για να προσδιοριστεί

η πηγή του υδροθείου. Η μια ομάδα οφείλεται σε αέριας φάσης SAS και η δεύτερη ομάδα σε "anoxic SAS (Onac et al., 2011: fig. 4). Στην περίπτωση των Frasassi caves (Galdenzi and Menichetti, 1995, Galdenzi and Maruoka, 2003) της κεντρικής Ιταλίας, που έχουν δημιουργηθεί από θειικό οξύ, το υδρόθειο προέρχεται από μικροβιακή αναγωγή των θεικών (μάλλον ανυδρίτη), όπου η διαδικασία συμβαίνει στους υποκείμενους τριαδικούς ασβεστολίθους με αφθονία άνθρακα οργανικής προέλευσης που προάγει τη διαδικασία. Το υδρόθειο που δημιουργείται ανέρχεται, διαπερνώντας υπόγειους υδροφορείς, όπου οξειδώνεται από θειοβακτήρια (Macalady et al., 2006).

Συνοπτικά, με βάση τα παραπάνω παραδείγματα και τις τιμές των ισοτόπων για τα δείγματα από τα σπήλαια της Δ. Πελοποννήσου, φαίνεται ότι το H<sub>2</sub>S παράγεται σε βάθος εξαιτίας της αναγωγής των θεικών αλάτων και της παρουσίας υδρογονανθράκων με βάση την αντίδραση (Hill, 1995):

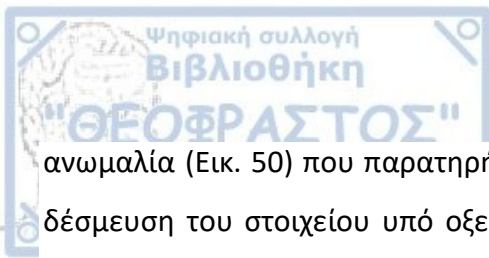


## 5.2 Σπηλαιογένεση από ανθρακικό οξύ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται πιο λεπτομερής ερμηνεία των αποτελεσμάτων της έρευνας και ερμηνεία της σπηλαιογένεσης από ανθρακικό οξύ ανά σπήλαιο ή ομάδα σπηλαίων στις επιμέρους περιοχές μελέτης. Για την ερμηνεία της σπηλαιογένεσης έχουν συνεκτιμηθεί και επιπλέον κριτήρια όπως στοιχεία για τη μορφολογία του σπηλαίου και τη γεωλογία της περιοχής, όταν κάποια από αυτά προσφέρουν χρήσιμες πληροφορίες.

### 5.2.1. Σπήλαιο στο λατομείο Μαύρου Βράχου

Στο σπήλαιο του λατομείου στο Μαύρο Βράχο, Σιδηροκάστρου η απόθεση που μελετήθηκε αποτελείται κυρίως από το ορυκτό γκαϊτίτη (FeOOH). Από τα κύρια στοιχεία το Si και το Al έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Το Si συμμετέχει στο χαλαζία, ενώ το Al αντικαθιστά τον σίδηρο μέσα στο γκαϊτίτη. Επιπλέον, εντοπίστηκαν πολύ μικρές ποσότητες αργιλοπυριτικών ορυκτών. Από τις σπάνιες γαίες (REE) το Ce θεωρείται συνήθως ένα στοιχείο ευαίσθητο στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες (redox-sensitive, German and Elderfield, 1990, Kuhn et al., 1998) αποτελώντας ένα "ποιοτικό δείκτη" (qualitative proxy, Bau, 1999). Η θετική



ανωμαλία (Εικ. 50) που παρατηρήθηκε στο Ce είναι ενδεικτική για τις συνθήκες όπου υπήρξε δέσμευση του στοιχείου υπό οξειδωτικές συνθήκες (oxidative scavenging) σε περιβάλλον με υψηλά επίπεδα οξυγόνου (oxic environment) (German and Elderfield, 1990, Kuhn et al., 1998). Από την παρατήρηση στο SEM, βρέθηκε ότι ο γκαιτίτης αποτελείται από σφαιρικά συσσωματώματα που διατάσσονται σε αλληλεπικαλυπτόμενα δίκτυα νηματίων. Τέτοιες δομές προκαλούνται συνήθως από μικρόβια και ειδικά οι συγκεκριμένες μορφές που παρατηρήθηκαν (Εικ. 49) είναι συγκρίσιμες με τις δομικές “βιο-υπογραφές” (biosignatures) που έχουν βρεθεί σε ενεργά περιβάλλοντα απόθεσης γκαιτίτη (Williams et al., 2015, 2017). Συνεπώς ο σχηματισμός της απόθεσης αυτής συνδέεται με βιολογικές διεργασίες όπως προκύπτει από την αναγνώριση βιο-υπογραφών στη δομή του γκαιτίτη (Lazaridis et al., 2023).

Από τα μορφολογικά γνωρίσματα του σπηλαίου, τα συμμετρικής διατομής περάσματα, τα περάσματα τροφοδότες και οι θόλοι με τη συνοδό μορφολογία είναι ενδεικτικά σπηλαιογένεσης στη φρεατική ζώνη. Παρά την πολυγενετική προέλευση ορισμένων μορφών διάλυσης, οι τροφοδότες είναι χαρακτηριστικοί για την υπογενή σπηλαιογένεση. Η επιφλοίωση του γκαιτίτη έχει σχηματιστεί μέσα σε αυτές τις δομές και σε ολόκληρο το σπήλαιο με ομοιόμορφο τρόπο, που δείχνει ότι έχει γίνει σε φρεατικές συνθήκες κάτω από το νερό. Τα υπογενή σπήλαια τροφοδοτούνται από χαμηλότερες υδροστρωματογραφικά ενότητες (Klimchouk, 2017), όπως στην περίπτωση του σπηλαίου του Μαύρου Βράχου, το υπόγειο υδροθερμικό ρευστό αλληλοεπίδρασε με τα μη ανθρακικά πετρώματα της περιοχής. Κάτι τέτοιο φαίνεται και από τα ιχνοστοιχεία στον γκαιτίτη με υψηλές συγκεντρώσεις (V, W, Ba, Ga, Zn), τα οποία εντοπίζονται σε ορυκτά όπως ο μοσχοβίτης, οι άστριοι, οι αμφίβολοι και τα τιτανιούχα ορυκτά που σχετίζονται με πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Στη διαδρομή επομένως του υδροθερμικού ρευστού που απέθεσε τον γκαιτίτη στο σπήλαιο υπάρχουν πλουτωνικά πετρώματα, καθώς και εμφανίσεις κοιτασμάτων σιδήρου και σουλφιδίων στα μάρμαρα της μάζας της Ροδόπης, τα οποία εναλλάσσονται με μη ανθρακικά μεταμορφωμένα όπως σχιστόλιθους, γνεύσιους και αμφιβολίτες (Melfos and Voudouris, 2017). Επιπλέον, οι αυξημένες συγκεντρώσεις Pb, Zn, As, V στον ασβεστίτη που συνοδεύει την απόθεση γκαιτίτη υποδεικνύει υδροθερμική προέλευση. Αυτό το υδροθερμικό καθεστώς είναι ακόμη ενεργό στην περιοχή, όπως φαίνεται από την υπόθερμη πηγή που εμφανίζεται στα ρήγματα που οριοθετούν τη δυτική

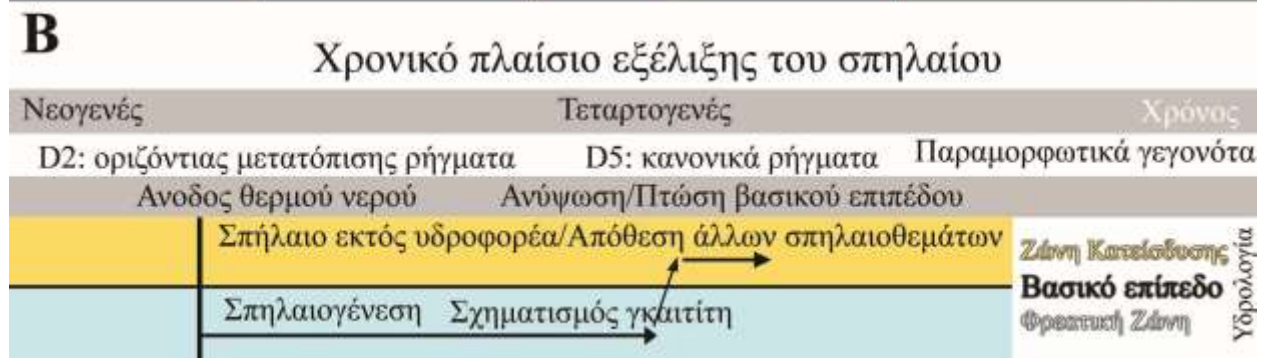
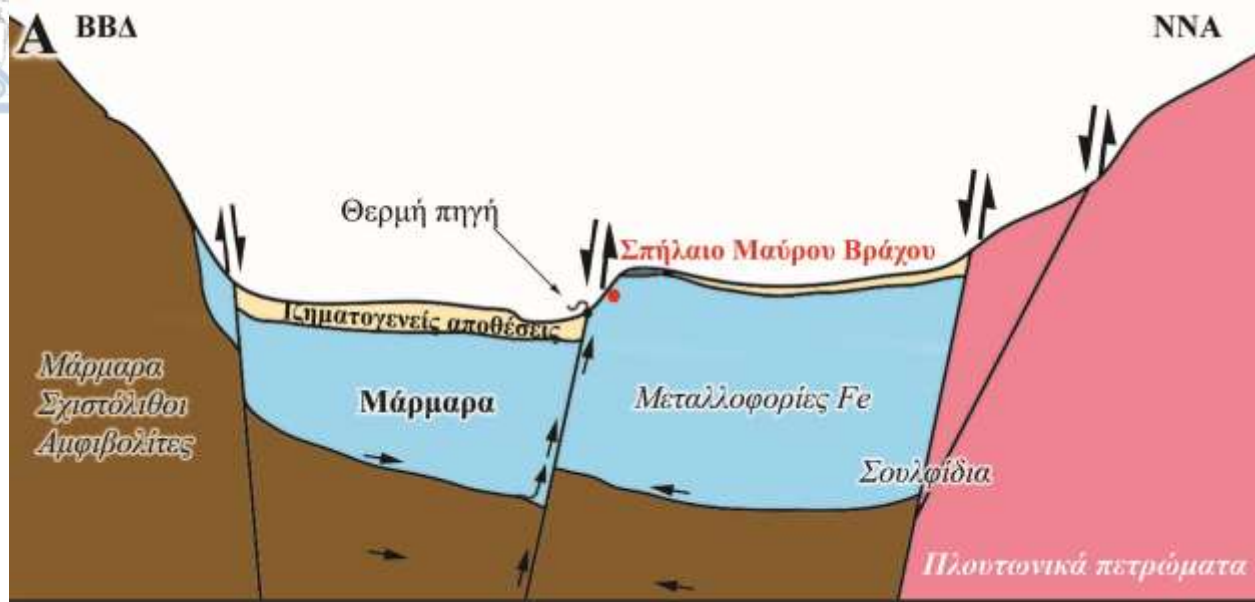


πλευρά του Μαύρου Βράχου στο Σιδηρόκαστρο. Η παρουσία αυτής της πηγής και γενικά του γεωθερμικού συστήματος, προϋποθέτει την κυκλοφορία ρευστών σε βάθος και την επικοινωνία διαφορετικών υδροστρωματογραφικών μονάδων που επιτυγχάνεται μέσω ρηγμάτων που φτάνουν σε βάθος. Τέτοιες δομές είναι τα ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης, τα οποία εμφανίζονται σε εγγύτητα με το σπήλαιο.

Κατά συνέπεια η σπηλαιογένεση χρονικά δεν μπορεί να είναι παλαιότερη από αυτά τα ρήγματα, τα οποία με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους, ανήκουν στο αναγνωρισμένο D2 τεκτονικό γεγονός που τέμνει τα νεογενή ιζήματα της περιοχής (Tranos, 2011). Σε επόμενα στάδια, συνέβη πτώση του βασικού επιπέδου και έτσι η σχετική θέση του σπηλαίου μεταβλήθηκε. Το σπήλαιο βρέθηκε πιο ψηλά από τον υδροφόρο ορίζοντα, τα περάσματα δεν ήταν πληρωμένα με νερό και έλαβε χώρα ο σχηματισμός σπηλαιοθεμάτων από τριχοειδείς ροές και νερό που στάζει από την οροφή. Αυτό μπορεί να συσχετιστεί με την ανύψωση του μαρμάρου στον Μαύρο Βράχο όπου βρίσκεται το σπήλαιο, κατά τη διάρκεια του D5 εκτατικού τεκτονικού γεγονότος που έλαβε χώρα κατά το Τεταρτογενές (Tranos, 2011). Ο σχηματισμός του γκαϊτίτη έγινε μετά τη διεύρυνση των περασμάτων και πριν τη σχετική ανύψωση του σπηλαίου, στα τελικά στάδια της σπηλαιογένεσης. Χρονικά, δηλαδή, τοποθετείται ανάμεσα στα δύο αυτά τεκτονικά γεγονότα D2 και D5. Στην εικόνα 89 συνοψίζονται παραστατικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν σε σχέση με τη δημιουργία και εξέλιξη του σπηλαίου στο Μαύρο Βράχο.

### **5.2.2. Σπήλαια στο Φαλακρό Όρος**

Τα σπήλαια στις παρυφές του Φαλακρού, εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους δεν προσφέρουν ιδιαίτερες μορφολογικές παρατηρήσεις. Η σύστασή τους, επίσης, δεν εμφανίζει κάποια ιδιαιτερότητα ως προς τα ιχνοστοιχεία. Με βάση όμως τις τιμές των ισοτόπων φαίνεται ότι ο ασβεστίτης ομαδοποιείται στην περιοχή των υδροθερμικών ασβεστιτών με θετική τιμή στο  $\delta^{13}\text{C}$  (5,08 ‰ VPDB) που υποδεικνύει αβιογενή προέλευση του διοξειδίου του άνθρακα (e.g. Dublyansky et al., 2009).



Εικόνα 89. Συνοπτική απεικόνιση των συνθηκών δημιουργίας του σπηλαίου του λατομείου του Μαύρου Βράχου και της απόθεσης γκαϊτίτη. Α. απλοποιημένη γεωλογική τομή της περιοχής με τη βασική λιθολογία, τις βασικές ρηξιγενείς δομές και την υπόγεια διαδρομή του νερού με τις πιθανές πηγές εμπλουτισμού σε σίδηρο (πλάγια γραμματοσειρά). Β. Μοντέλο που συσχετίζει το χρονικό πλαίσιο της σπηλαιογένεσης, με την υδρολογία, την απόθεση των ορυκτών και τα τεκτονικά γεγονότα.

### 5.2.3 Σπήλαια στην περιοχή Λουτρών Ελευθερών

Ισοτοπικά οι τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta^{13}\text{C}$  βρίσκονται στο εύρος των σπηλαίων που βρέθηκαν ότι δημιουργήθηκαν από υδροθερμικές διαδικασίες σπηλαιογένεσης. Ειδικά η τιμή του  $\delta^{13}\text{C}$  υποδεικνύει αβιογενή προέλευση του διοξειδίου του άνθρακα. Ο υπολογισμός της



θερμοκρασίας που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.2, με βάση τα σταθερά ισότοπα, συμφωνεί με την ύπαρξη γεωθερμικών ρευστών στα σπήλαια.

#### 5.2.4 Σπήλαιο του Θεοχάρη στο Μενοίκιο

Το σπήλαιο του Θεοχάρη αποτελεί έναν μεμονωμένο θάλαμο με ένα επίμηκες πέρασμα που χαρακτηρίζεται από θόλους και τη συνοδή μορφολογία. Ο χώρος αυτός κατοικείται από νυχτερίδες και αυτό καθιστά πιθανή και την επίδραση της βιοδιάβρωσης στη διαμόρφωση των θόλων. Ωστόσο, στο εσωτερικό των θόλων βρέθηκε απόθεση χαλαζία. Αυτό σημαίνει ότι οι θόλοι προϋπήρχαν της απόθεσης αυτής και επομένως δημιουργήθηκαν κάτω από το νερό.

Χαλαζίας στα σπήλαια με κρυστάλλους που μπορεί να κυμαίνονται σε μήκος από 0.01 mm έως και 15 m, έχει βρεθεί στο σπήλαιο Gâuab As στη Namibia (Marais *et al.*, 1995). Συνήθως η προέλευσή του είναι υδροθερμική (Hill and Forti, 1997), αν και έχουν αναφερθεί και τρόποι σχηματισμού χαλαζία σε σπήλαια που δεν συμπεριλαμβάνουν υδροθερμικά ρευστά. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι οι κρύσταλλοι χαλαζία που έχουν βρεθεί σε σπήλαια σε γύψο, όπου αποτίθεται χαλαζίας κατά την αναγωγή των θειικών ορυκτών σε θειούχα, εντός της φρεατικής ζώνης (Forti, 1993, 1994, 1996). Στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται ταυτόχρονη μετατροπή της γύψου σε ανυδρίτη και για το λόγο αυτό το παράδειγμα αυτό θεωρήθηκε ενδεικτικό της χαμηλής θερμοκρασίας κατά την κρυστάλλωση χαλαζία (Forti, 1993, 1994, 1996).

Στην περίπτωση του σπηλαίου του Θεοχάρη, ο χαλαζίας συνυπάρχει κάποιες φορές με ασβεσίτη και εμφανίζει πορώδη δομή που μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: ο χαλαζίας σχηματίστηκε μαζί με ασβεσίτη που αργότερα διαλύθηκε εν μέρει εξαιτίας κάποιου γεγονότος διάλυσης που επέδρασε στο σπήλαιο. Η σειρά δηλαδή των γεγονότων έχει ως εξής: i. σπηλαιογένεση και διαμόρφωση θόλων, ii. αλλαγή συνθηκών και απόθεση χαλαζία και ασβεσίτη στη φρεατική ζώνη, iii. αλλαγή συνθηκών και διάλυση του ασβεσίτη. Η προέλευση είναι κατά πάσα πιθανότητα υδροθερμική, εφόσον δεν πρόκειται για σπήλαιο σε γύψο και ο χαλαζίας δεν συνυπάρχει σε κάποια μορφή απόθεσης που να μπορεί να τεκμηριωθεί ότι σχηματίστηκε εκτός νερού, όπως στο South African Crystal Cave (Hill and Forti, 1997).



### 5.2.5 Σπήλαιο Ρετζικίου

Το σπήλαιο αυτό, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, έχει μορφολογία που συναντάται σε υπογενή σπήλαια και ακολουθεί μια μεγάλης κλίσης τεκτονική ασυνέχεια (ρήγμα). Οι μικρές κοιλότητες που εμφανίζονται στα τοιχώματα πληρώνονται με ασβεσίτη που αποτελεί το παλαιότερο σπηλαιόθεμα. Γεωχημικά το χαρακτηριστικό των κρυστάλλων που αναλύθηκαν ήταν η υψηλή συγκέντρωση σε Sr. Ισοτοπικά οι τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta^{13}\text{C}$  προβάλλονται στο εύρος των σπηλαίων που δημιουργήθηκαν από υδροθερμικές διαδικασίες σπηλαιογένεσης (Εικ. 88, Πίνακας 16). Με βάση τη θετική τιμή του  $\delta^{13}\text{C}$  που βρίσκεται στο εύρος των ανθρακικών πετρωμάτων υποδεικνύεται αβιογενής προέλευση του διοξειδίου του άνθρακα. Με βάση τα ρευστά εγκλείσματα η θερμοκρασία ομογενοποίησης κυμαίνεται από  $96^{\circ}\text{C}$  έως  $173^{\circ}\text{C}$ , επιβεβαιώνοντας την παρουσία υδροθερμικών ρευστών στη σπηλαιογένεση. Η προέλευση του ρευστού με βάση την αλατότητα (0,18-0,53 wt% NaCl) και την πυκνότητα (0,928-0,946 g/cm<sup>3</sup>) φαίνεται να είναι μετεωρική.

### 5.2.5 Σπήλαια στο Όρος Άθως

Τα σπήλαια στο Όρος Άθως που μελετήθηκαν έχουν μικρή έκταση και σχετικά απλή μορφολογία. Αποτελούν τμήματα σπηλαίων που αναπτύσσονται προς τα πάνω με τα τοιχώματά τους καλυμμένα κατά ένα μέρος με κρυστάλλους ασβεσίτη. Ο ασβεσίτης αυτός όπως αναφέρθηκε και παραπάνω έχει υψηλή συγκέντρωση σε αρσενικό και άλλα ιχνοστοιχεία που μπορούν να αποδοθούν σε υδροθερμικά ρευστά. Στα δείγματα που προέρχονται από το Κελλί του Παχώμιου η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έδειξε υψηλές τιμές θερμοκρασίας ομογενοποίησης ( $45^{\circ}\text{C}$  έως  $330^{\circ}\text{C}$ , Εικ. 82) επιβεβαιώνοντας τόσο τη μορφολογική εξέταση των σπηλαίων, όσο και την ερμηνεία της γεωχημικής σύστασης των κρυστάλλων. Η προέλευση του ρευστού με βάση την αλατότητα και την πυκνότητα φαίνεται να είναι μετεωρική (Εικ. 86). Η ομάδα αυτών των σπηλαίων βρίσκονται από τα 1000 περίπου μέτρα υψόμετρο και υψηλότερα. Το υψηλότερο επιβεβαιωμένο σπήλαιο βρίσκεται σχεδόν στα 1500 μέτρα υψόμετρο.





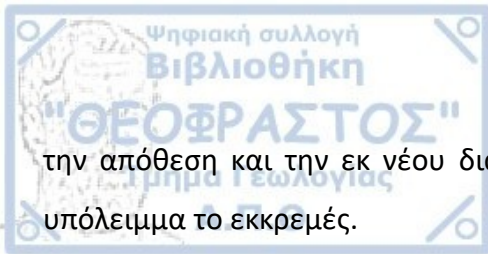
Η μορφολογία του σπηλαίου της Μαρώνειας μπορεί να θεωρηθεί ενδεικτική υπογενούς σπηλαιογένεσης. Ωστόσο, η μικρομορφολογία αποτελείται από θόλους και συνοδές μορφές που είναι πολυγενετικές. Δεδομένης της έντονης διάλυσης από συμπύκνωση υδρατμών και της βιοδιάλυσης (biocorrosion) στα σπηλαιοθέματα της ακόρεστης ζώνης (π.χ. σταλαγμίτες), δύσκολα μπορούν αυτές οι μικρής κλίμακας μορφές διάλυσης να θεωρηθούν δείκτες της σπηλαιογένεσης στο συγκεκριμένο σπήλαιο.

Δείγματα ασβεσίτη που έχουν μελετηθεί σε παλιότερες μελέτες έδειξαν υψηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 93°C έως 164°C (Vaxevanopoulos and Melfos, 2010). Στο σπήλαιο αναφέρονται “γεώδη από κρυστάλλους ασβεσίτη” και επιπλέον απεικονίζονται κρύσταλλοι ασβεσίτη που σχηματίστηκαν πάνω σε σταλακτίτες (Vaxevanopoulos and Melfos, 2010: Fig. 3C).

Στην παρούσα μελέτη, στα δείγματα που μελετήθηκαν δεν εντοπίστηκαν ρευστά εγκλείσματα που να επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ιστοπικά προβάλλονται σε μια περιοχή που κυρίως αντιστοιχεί στα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης και στα υπό αμφισβήτηση υδροθερμικά σπήλαια που μελετήθηκαν. Ωστόσο, πέρα από την αμφιλεγόμενη μικρομορφολογία, το σπήλαιο της Μαρώνειας εμφανίζει μορφολογικά γνωρίσματα μεγαλύτερης κλίμακας ενός «λαβυρίνθου» (maze cave) που συναντώνται και σε υπογενή συστήματα, όπως το σχήμα και η διάταξη των επιμέρους θαλάμων. Υδρολογικά όμως, με τους Ηωκαινικούς ασβεστολίθους ανάμεσα σε πρασινοσχιστόλιθους και ανδεδίτες (Kougis, 1980) είναι δύσκολο να δημιουργηθεί ένα μοντέλο τροφοδοσίας του υδροφόρου από χαμηλότερες υδροστρωματογραφικά ενότητες, όπως απαιτείται στα υπογενή, πλην της πιθανής συσχέτισης με κάποιο ρήγμα. Επίσης, από τα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν στο δείγμα ασβεσίτη από το θάλαμο του δίσκου, δεν βρέθηκε κάποιο ιχνοστοιχείο που να μπορεί να συνδέσει την απόθεση με υδροθερμικά ρευστά (π.χ. As). Επομένως, με βάση αυτά τα στοιχεία, και με τα δείγματα που επιλέχθηκαν προς το παρόν το συγκεκριμένο σπήλαιο συμπεριλαμβάνεται στα πιθανά υπογενή, αλλά απαιτούνται πιο εξειδικευμένες μελέτες στο μέλλον για να διευκρινιστούν οι ακριβείς συνθήκες δημιουργίας του.

Στο εσωτερικό του σπηλαίου βρέθηκαν αποθέσεις σιδηροξειδίων (Lazaridis et al., 2023). Στα υπογενή σπήλαια τα οξειδία και υδροξειδία μπορούν να δημιουργηθούν υπό διάφορες συνθήκες, είτε μέσα στο νερό, είτε στην ατμόσφαιρα του σπηλαίου (Kempe, 1971, Coiffait and Quinif, 1978, Luiszer, 1994, Al-Malabeh et al., 2008, Mostafa, 2012, Gázquez et al., 2012a, Audra, 2017, De Waele et al., 2017, Galdenzi and Manichetti, 2017, Kempe et al., 2017, Mádl-Szonyi et al., 2017, Martini, 2017, Maslyn et al., 2017). Αντίστοιχες αποθέσεις οξειδίων και υδροξειδίων Mn, μπορεί να σχηματίζονται μαζί. Όταν η δομή είναι σπογγώδης μπορεί να σχετίζεται με μικροβιακή δραστηριότητα. Συνήθως ο Fe και το Mn προέρχονται από ορυκτά του πετρώματος που φιλοξενεί το σπήλαιο (Gázquez et al., 2011, 2012a, 2012b), ή από διάλυση στη ζώνη κατείσδυσης των σπηλαίων (Spilde et al., 2006). Σε κάποιες περιπτώσεις οι σιδηρομαγγανιούχες αποθέσεις έχουν θεωρηθεί ότι αποτελούν το υπόλειμμα της διάλυσης του πετρώματος κατά τη σπηλαιογένεση, όπως στα σπήλαια στα Guadalupe Mountains (USA) (Davis, 2000, Polyak and Provencio, 2001). Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις έχουν θεωρηθεί υπόλειμμα από διάλυση λόγω συμπύκνωσης υδρατμών στα τοιχώματα (Queen, 1994). Ωστόσο, ο εμπλουτισμός σε οξειδία Fe και Mn παραμένει γενικά προβληματικός και μπορεί να εξηγηθεί από διαδικασίες που ελέγχονται από μικροβιακή δραστηριότητα σύμφωνα με τα μοντέλα που προτείνουν σχετικές μελέτες (Northup et al., 2000, 2003, Boston et al., 2001, Spilde et al., 2005, 2006).

Οι αποθέσεις Fe-οξειδίων στο σπήλαιο της Μαρώνειας βρέθηκε ότι είναι δύο διαφορετικών τύπων, ο ένας καλύπτει τα τοιχώματα και ο δεύτερος σχηματίζει εκκρεμές στην οροφή. Επιπλέον υπάρχουν και διαφορές στη σύστασή τους και στη δομή τους. Πιο συγκεκριμένα ο πρώτος τύπος έχει υψηλότερη συγκέντρωση σιδήρου και πληρώνει μικρές ασυνέχειες και θόλους στην οροφή και τα τοιχώματα. Επειδή καλύπτουν τις μορφές διάλυσης μπορούν να θεωρηθούν ως αποθέσεις που χρονικά έπονται της διάλυσης ή είναι έστω ταυτόχρονες. Ο δεύτερος τύπος ως απόθεση καλύπτεται από νεότερα σπηλαιοθέματα και δεν είναι σαφής η σχέση του με τα πετρώματα του σπηλαίου. Με βάση την παρουσία κλαστών ασβεστολίθου στην απόθεση, μπορεί να υποθεθεί ότι πρόκειται για υλικό πλήρωσης κάποιας προγενέστερης τεκτονικής ασυνέχειας ή περάσματος του σπηλαίου. Αυτό συμπεραίνεται από τη μεγάλη κλίση της απόθεσης σε αντίθεση με τη μικρή κλίση της στρώσης των πετρωμάτων. Στη συνέχεια, ένα επόμενο γεγονός διάλυσης μπορεί να εξηγήσει τη διάλυση των κλαστών από



την απόθεση και την εκ νέου διαμόρφωση και διεύρυνση του περάσματος, που άφησε ως υπόλειμμα το εκκρεμές.

### 5.2.7. Σπήλαια Έβρου

Από τα σπήλαια του Έβρου που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ή σε προηγούμενες (Lazaridis *et al.*, 2014c), μόνο ορισμένα έχουν αποθέσεις που πιθανώς αποτελούν φρεατικές αποθέσεις ασβεστίτη και αντιστοιχούν στο τελικό στάδιο της σπηλαιογένεσης. Συγκεκριμένα τα σπήλαια στο λατομείο Κουφόβουνου, έχουν τα τυπικά μικρομορφολογικά γνωρίσματα των υπογενών σπηλαίων (Lazaridis *et al.*, 2014c) και το δείγμα που αναλύθηκε ιστοπικά έχει τιμές εντός του εύρους των δειγμάτων από τα υπογενή σπήλαια που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Αντίθετα το δείγμα από το σπήλαιο Καγιάλι στο Διδυμότειχο έχει χαρακτηριστεί ως “πιθανό” δείγμα φρεατικού ασβεστίτη και προβάλλεται στο διάγραμμα με τα ισότοπα (Εικ. 88) στην περιοχή που βρίσκονται συνήθως τα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης (π.χ. σταλαγμίτες).

### 5.2.8 Σπήλαια της περιοχής Πετραλώνων

Η ερμηνεία της σπηλαιογένεσης στα σπήλαια της περιοχής των Πετραλώνων ως υπογενούς έχει έως τώρα βασιστεί σε μορφολογικά γνωρίσματα (Lazaridis, 2009, Veni *et al.*, 2009, Asimakoroulou & Lykou, 2011). Από αυτά, τα κυριότερα είναι το λαβυρινθώδες πρότυπο σε κάτοψη, τα αδιέξοδα περάσματα, οι τροφοδότες και τα κανάλια ανόδου (rising channels). Παρά το γεγονός ότι οι θόλοι έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο (Asimakoroulou *et al.*, 2010) στο σπήλαιο των Νυχτερίδων, είναι γνωστό ότι αυτοί αποτελούν πολυγενετικές μορφές (Osborne, 2004). Ειδικά στο σπήλαιο των Νυχτερίδων, κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης, διαπιστώθηκε ότι θόλοι υπάρχουν σε αρκετά σημεία και πάνω στις φρεατικές (μαστοειδείς) αποθέσεις. Επομένως, η δημιουργία τουλάχιστον ορισμένων θόλων μέσα στο σπήλαιο έπεται της φρεατικής φάσης κατά την εξέλιξη του σπηλαίου.

Η διάλυση από συμπύκνωση υδρατμών είναι μια πιθανή εξήγηση για τις μορφές αυτές. Αυτή η διαδικασία μπορεί να είναι πολύ έντονη πάνω από λιμνάζοντα νερά στα σπήλαια (Dublyansky and Spötl, 2015), και ιδίως όταν υπάρχει H<sub>2</sub>S (π.χ., Sarbu & Lascu, 1997, Audra *et al.*,

2007), αλλά και σε κανονικά σπήλαια όταν οι διαφορές θερμοκρασίας στον αέρα επιτρέπουν συχνά την υγραποίηση πάνω στα τοιχώματα (π.χ., Columbu et al., 2021), ή όταν η εξώθερμη αποδόμηση του γουανό απελευθερώνει σημαντικές ποσότητες υδρατμών, NH<sub>3</sub>, και CO<sub>2</sub> (π.χ., Dandurand et al., 2019).

Οι πιο χαρακτηριστικές μορφολογικές δομές μεσο-κλίμακας για την υπογενή σπηλαιογένεση στα σπήλαια της περιοχής των Πετραλώνων, είναι οι τροφοδότες (feeders). Αυτά τα κατακόρυφα περάσματα διαπερνούν τα στρώματα του ασβεστολίθου, έχουν περίπου κυκλική διατομή και προεξέχοντες δακτυλίους στα τοιχώματα τους. Αυτά τα περάσματα υδρολογικά λειτούργησαν για την τροφοδοσία του υδροφορέα από κατώτερες υδροστρωματογραφικά ενότητες.

Οι μαστοειδείς αποθέσεις που μελετήθηκαν σχηματίζονται σε σχετικά ρηχή φρεατική φάση εξαιτίας της διαφυγής CO<sub>2</sub> από το νερό στην ατμόσφαιρα του σπηλαίου. Η διαδικασία αυτή οδηγεί το νερό σε υπερκορεσμό και καθίζηση του ασβεστίτη κοντά στο βασικό επίπεδο (Hill & Forti, 1997, Palmer and Palmer, 2012). Γενικά, η εύρεση τέτοιων αποθέσεων είναι συνήθης σε υδροθερμικά σπήλαια (Dublyansky and Spötl, 2015), αλλά βρίσκονται και σε άλλες περιπτώσεις (π.χ., D'Angeli et al., 2015, Gázquez et al., 2018).

Οι Asimakoroulou et al. (2010) θεώρησαν ότι τα ανερχόμενα διαλύματα φτάνοντας στο βασικό επίπεδο επιτάχυναν τη διαδικασία της σπηλαιογένεσης. Ωστόσο, αυτό συνήθως συμβαίνει όταν η σπηλαιογένεση οφείλεται σε υδρόθειο που οξειδώνεται σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο δημιουργώντας θειικό οξύ (Audra et al., 2016). Ενδείξεις για έναν τέτοιο μηχανισμό δεν έχουν εντοπιστεί ακόμη στο σπήλαιο των Νυχτερίδων.

Τα δείγματα εκτός από ασβεστίτη περιέχουν και μεταλλικά οξείδια, τα οποία βρίσκονται σπανιότερα στα δείγματα PEB1 και PEB3 που έχουν τα υψηλότερα ποσοστά σε Mg και κάποια ιχνοστοιχεία όπως As, Ba, U, Sr και τη μικρότερη συγκέντρωση σε υδράργυρο. Αντίθετα τα άλλα δύο δείγματα, PEB2 και PEB4, που αντιστοιχούν σε στρώματα ασβεστίτη που βρίσκονται σε εναλλαγή με τα πρώτα, έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις αδιαφανών ορυκτών, τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε υδράργυρο και τις μικρότερες στα υπόλοιπα στοιχεία.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού (έως 43.19 ppm) επιτρέπουν να γίνει συσχετισμός με το γεωθερμικό πεδίο της περιοχής, τα νερά του οποίου έχουν περιεκτικότητα από 1.6 ως 1.9



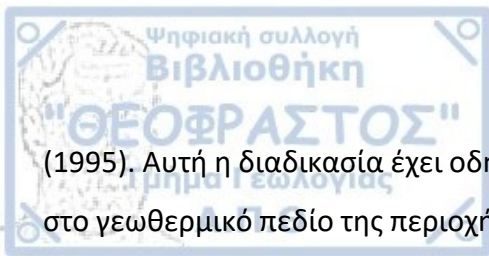
mg/L (Kouras *et al.*, 2007). Η παρουσία των ιχνοστοιχείων Co, Cu, Ni, Pb, S, Sr, V, W, και Zn, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς και η παρουσία As, Ba και U, αποτελούν ένδειξη για τη συμμετοχή των υδροθερμικών ρευστών στο σύστημα που απέθεσε το φρεατικό ασβεσίτη.

Ισοτοπικά τα δείγματα που μελετήθηκαν προβάλλονται με τα υδροθερμικά σπήλαια (Εικ. 88). Όλα τα δείγματα έχουν χαμηλότερες τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  σε σχέση με τις συνήθεις για τα ανθρακικά πετρώματα και υψηλότερες τιμές  $\delta^{13}\text{C}$  από τα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης. Οι θετικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}$  είναι ενδεικτικές αβιογενούς προέλευσης του διοξειδίου του άνθρακα ή ακόμη και του μηχανισμού διαφυγής του από το διάλυμα, όπου το ελαφρύτερο ισότοπο ( $^{12}\text{C}$ ) διαφεύγει προκαλώντας αύξηση της συγκέντρωσης του βαρύτερου ( $^{13}\text{C}$ ) στο διάλυμα και στον ασβεσίτη που σχηματίζεται (Caddeo *et al.*, 2015). Τα δείγματα από το σπήλαιο Νυχτερίδων έχουν θετικές τιμές  $\delta^{13}\text{C}$ , ενώ αυτά από το σπήλαιο των Πετραλώνων έχουν αρνητικές (Πίνακας 19). Αυτό φαίνεται να αντανακλά διαφορές στην προέλευση του  $\text{CO}_2$  στις φρεατικές αποθέσεις ασβεσίτη των δύο σπηλαίων, καθώς και ότι αυτές έχουν δημιουργηθεί σε διαφορετικό χρόνο κατά την εξέλιξη της σπηλαιογένεσης στα δύο σπήλαια που αποτελούν ένα ενιαίο υπογενές σύστημα.

Τόσο τα ρευστά εγκλείσματα όσο και τα ισότοπα είναι ενδεικτικά χαμηλής θερμοκρασίας σχηματισμού του ασβεσίτη. Στα εγκλείσματα αυτά υπάρχουν συγκεντρώσεις  $\text{N}_2$  (δείγμα ΡΕΒ3) και κυρίως  $\text{CO}_2$ , με χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, όπως αιθάνιο και μεθάνιο,  $\text{SO}_4$  και  $\text{H}_2\text{S}$ , που μπορούν να συσχετιστούν με τις πηγές αερίων που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή (όπως το πεδίο υδρογονανθράκων στην Επανωμή, Ρούσσος, 1993), όπου τα αέρια αποτελούνται κυρίως από  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , και  $\text{CH}_4$ .

Τα δεδομένα που προέκυψαν από την έρευνα αυτή, δείχνουν ότι η σπηλαιογένεση στα Πετράλωνα οφείλεται σε ανθρακικό οξύ, εφόσον η συμμετοχή του θειικού οξέος δεν υποστηρίζεται από μορφολογικά ή γεωχημικά στοιχεία. Η πηγή του διοξειδίου του άνθρακα είναι τουλάχιστον σε κάποιες περιπτώσεις αβιογενής. Το  $\text{CO}_2$  αβιογενούς προέλευσης στην περιοχή (πεδίο υδρογονανθράκων Επανωμής) έχει ως πηγή τη θερμομεταμόρφωση των μεσοζωικών δολομιτών σε βάθος (Rigakis *et al.*, 1995, 2001).

Η διαλυτότητα του ασβεσίτη στο ανερχόμενο θερμό νερό, σταδιακά αυξάνει κατά μήκος της διαδρομής του και το νερό παραμένει ακόρεστο σε ασβεσίτη (Malinin, 1979, Dublyansky



(1995). Αυτή η διαδικασία έχει οδηγήσει στη δημιουργία των σπηλαίων των Πετραλώνων, μέσα στο γεωθερμικό πεδίο της περιοχής, όπου το θερμό νερό κινείται σε βάθος, στα πετρώματα του υποβάθρου, όπως το γρανοδιορίτη του Μονοπήγαδου, όπου εκεί εμπλουτίζεται με ιχνοστοιχεία και στη συνέχεια ανέρχεται διαμέσου τεκτονικών ασυνεχειών (Parageorgakis & Koumantakis 1978, Voutsas et al., 2009).

Κοντά στην επιφάνεια ή γενικά στο βασικό επίπεδο, σε βάθη μικρότερα από 0,5 km, η διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα οδηγεί σε απόθεση του φρεατικού ασβεστίτη. Η σημερινή θέση των σπηλαίων που εμφανίζονται πλέον χωρίς φρεατικό νερό, είναι αποτέλεσμα τεκτονικής ανύψωσης του ασβεστολίθου μέσα στον οποίο αναπτύσσονται.

### 5.2.9 Σπήλαια Αλμωπίας

Εδώ συμπεριλαμβάνονται τα δύο σπήλαια από τα οποία έχουν ληφθεί δείγματα στην Αλμωπία, δηλαδή το σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας και τα σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης. Αξίζει βέβαια να αναφερθεί ότι στη συγκεκριμένη περιοχή υπάρχουν εξερευνημένα περίπου 50 σπήλαια από τα οποία αρκετά έχουν αναγνωρισθεί ως υπογενή ή πιθανά υπογενή (Lazaridis, 2005, 2006a,b, Lazaridis et al., 2014d). Το σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας, βρίσκεται σε μια περιοχή με καλά αναγνωρισμένες μορφές διάλυσης και πλήθος σπηλαίων, το λεγόμενο Σπηλαιοπάрко Αλμωπίας. Τα σπήλαια στο λατομείο Πολυκάρπης είναι μικρότερα σπηλαία, πληρωμένα με ασβεστιτικές αποθέσεις και εντοπίζονται στο μέτωπο εξόρυξης του λατομείου. Από άποψη μορφολογίας είναι χαρακτηριστική η κατακόρυφη ανάπτυξή τους που ακολουθεί τεκτονικές ασυνέχειες.

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στους κρυστάλλους ασβεστίτη έδειξε ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης έχουν ένα μέγιστο περίπου στους 150°C και 170°C για το σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας και την Πολυκάρπη, αντίστοιχα. Οι χαμηλές αλατότητες (0.2-1.0 wt% NaCl) είναι ενδεικτικές της μετεωρικής προέλευσης των ρευστών (Lazaridis and Melfos 2021). Αυτό συμφωνεί με τους Dotsika et al. (2006) που προτείνουν στη μελέτη τους ότι υπάρχει σημαντική συμμετοχή μετεωρικού νερού στα νερά του σημερινού γεωθερμικού πεδίου. Ισοτοπικά οι τιμές του  $\delta^{18}\text{O}$  στους ασβεστίτες δείχνουν σημαντικό εύρος. Τα δείγματα από το σπηλαιοβάραθρο Αλμωπίας εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές (-16,31 έως -16,47‰ VPDB), ενώ

αυτά από την Πολυκάρπη έχουν μεγάλο εύρος (-7,43 έως -13,25‰ VPDB). Ως προς τις τιμές  $\delta^{13}\text{C}$ , όλα τα δείγματα έδωσαν θετικές τιμές που γενικά υποδεικνύουν αβιογενή προέλευση για το διοξείδιο του άνθρακα. Η ανίχνευση ιχνοστοιχείων, όπως ο μόλυβδος και ο χαλκός, συνηγορούν στην υδροθερμική προέλευση των κρυστάλλων ασβεσίτη.

Με βάση αυτά τα στοιχεία, η δημιουργία των υπογενών σπηλαίων στην Αλμωπία οφείλεται σε υδροθερμικά ρευστά που απέθεσαν τον ασβεσίτη που μελετήθηκε. Η απόθεση του ασβεσίτη έγινε εξαιτίας αλλαγών στις φυσικοχημικές συνθήκες. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα στην περιοχή ξεκινά από 5 Ma περίπου (Vougioukalakis, 2002). Την ίδια χρονική περίοδο στην περιοχή υπήρχε εκτατική τεκτονική που δημιούργησε και το μεγάλο ρήγμα που οριοθετεί το Όρος Βόρας στα νότια (D6 παραμορφωτικό γεγονός, Katrivanos *et al.*, 2016). Το ρήγμα αυτό έχει διεύθυνση ABA-ΔNΔ και λειτούργησε αρχικά ως δεξιόστροφο οριζόντιας μετατόπισης και επαναδραστηριοποιήθηκε στο Πλειόκαινο και Τεταρτογενές ως κανονικό (Pavlidis *et al.*, 1990, Katrivanos *et al.*, 2016). Τα γεγονότα οριοθετούν ένα χρονικό πλαίσιο εντός του οποίου λειτούργησε η σπηλαιογένεση, δηλαδή μετά την εμφάνιση της ηφαιστειότητας και της γεωθερμικής ανωμαλίας και μέχρι και την ανύψωση της περιοχής με την τεκτονική του Τεταρτογενούς.

Με την ανύψωση σχετίζεται πιθανότατα και η απόθεση του φρεατικού ασβεσίτη, εφόσον το σπήλαιο πέρασε από τη ζώνη διάλυσης στη ζώνη απόθεσης. Επίσης, η ανύψωση συνεπάγεται διάβρωση της περιοχής και συνεπώς διάβρωση του υπερκείμενου καλύμματος φλύσχη. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κατάλληλων συνθηκών για την εμφάνιση θερμών πηγών και ροής από χαμηλότερες υδροστρωματογραφικές ενότητες. Αυτή η διαδικασία της σπηλαιογένεσης συνεχίζεται μέχρι και σήμερα, εφόσον στην περιοχή των Λουτρών υπάρχουν αγωγοί στον ασβεστόλιθο από όπου εκβάλλει θερμό νερό στην κοίτη του ποταμού που διαρρέει την κοιλάδα.

### 5.2.10 Σπήλαια Λέσβου

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, οι φρεατικές αποθέσεις στα σπήλαια της Λέσβου έχουν σχηματιστεί από υδροθερμικά ρευστά. Με βάση κάποιες ενδεικτικές

μετρήσεις στα ρευστά εγκλείσματα του ασβεστίτη (Εικ. 85), οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης υποδεικνύουν τη συμμετοχή υδροθερμικών ρευστών στη σπηλαιογένεση.

Η ηφαιστειότητα στην περιοχή ξεκινά στο Κάτω Μειόκαινο, με το Ολιγοκαινικό-Μειοκαινικό εκτατικό τεκτονικό γεγονός, όπου ξεκινά και η αναθόλωση της περιοχής (D2 event, Mountrakis et al., 2001). Η φάση αυτή της παραμόρφωσης γενικά υπήρξε ημι-πλαστική και μόλις στο D3 παραμορφωτικό γεγονός ξεκίνησε από το Άνω Μειόκαινο (Mountrakis et al., 2001, Θωμαΐδου, 2009) άρχισαν να δημιουργούνται κανονικά ρήγματα μεγάλης γωνίας κλίσης που επέτρεψαν την κυκλοφορία των υδροθερμικών ρευστών εγκάρσια στα στρώματα σε διαφορετικούς υδροφορείς. Αυτό θέτει ένα χρονικό όριο της εμφάνισης υπογενούς σπηλαιογένεσης στην περιοχή στο Άνω Μειόκαινο.

#### 5.2.11 Σπήλαιο Ρούτση

Ο ασβεστίτης από το σπήλαιο Ρούτση στη Ραψάνη περιέχει As, καθώς και Zn μεταξύ των άλλων ιχνοστοιχείων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η παρουσία του αρσενικού μπορεί να προέρχεται από γειτονικές εμφανίσεις αρσενικούχων ορυκτών ή από υδροθερμικά ρευστά, όπως και στις περισσότερες περιπτώσεις της παρούσας μελέτης. Οι τιμές των  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta^{13}\text{C}$  βρίσκονται μέσα στο εύρος των ασβεστιτών που μελετήθηκαν (Εικ. 88) και αντιστοιχούν σε υδροθερμικές συνθήκες απόθεσης. Η θετική τιμή του  $\delta^{13}\text{C}$  είναι ενδεικτική αβιογενούς προέλευσης  $\text{CO}_2$ . Με βάση αυτά τα στοιχεία, το σπήλαιο Ρούτση έχει ισχυρές ενδείξεις υπογενούς προέλευσης.

#### 5.2.12 Βάραθρο Όρλιακα

Το βάραθρο αυτό είναι ακόμη μία περίπτωση υδροθερμικού σπηλαίου με βάση τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στους κρυστάλλους του ασβεστίτη που έδειξε ένα μέγιστο στους  $220^\circ\text{C}$  περίπου (Εικ. 81). Η διαμόρφωση του ως βάραθρο με θόλους και τη συνοδή μορφολογία σε επίπεδο μικρο-κλίμακας, συμφωνούν με την υδροθερμική προέλευση. Οι ασβεστόλιθοι στους οποίους αναπτύσσεται το σπήλαιο, είχαν ένα υπερκείμενο υδατοστεγές κάλυμμα από τις αποθέσεις της Μεσοελληνικής Αύλακας που αποτελεί ευνοϊκή συνθήκη για την υπογενή σπηλαιογένεση. Επίσης, έχουν τους οφιολίθους ως υπόβαθρο, το οποίο θα μπορούσε



να δικαιολογήσει και την υψηλή συγκέντρωση μαγγανίου. Εμφανίσεις μαγγανίου βρίσκονται συχνά σε οφιολίθους, (Zarasvandi et al., 2016), ενώ ο Πομώνης (2003) αναφέρει την παρουσία κερατολίθων πλούσιων σε οξείδια Mn στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του γειτονικού Κόζιακα.

### 5.2.13 Σπήλαια Υμηττού

Οι τιμές των  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta^{13}\text{C}$  προβάλλονται μέσα στο εύρος των ασβεστιτών που μελετήθηκαν και αντιστοιχούν σε υδροθερμικές συνθήκες απόθεσης. Η παρουσία υδροθερμικών σπηλαίων στην ευρύτερη περιοχή του Υμηττού είναι ήδη γνωστή από την ύπαρξη του σπηλαίου της λίμνης Βουλιαγμένης. Στο υποθαλάσσιο αυτό σπήλαιο έχει αναφερθεί η ύπαρξη πηγής θερμού νερού (Γιαννόπουλος, 2000). Τα ευρήματα της παρούσας μελέτης μπορούν να υποστηρίξουν ότι αυτός ο τύπος σπηλαιογένεσης έχει μεγαλύτερη έκταση στην περιοχή από αυτήν που είναι ως τώρα γνωστή.

### 5.2.14 Σπήλαια Ικαρίας

Τα σπήλαια που μελετήθηκαν στην Ικαρία είναι σχετικά μικρά με ενδεικτική διαμόρφωση για συνθήκες υπογενούς σπηλαιογένεσης. Το μεγαλύτερο από αυτά, το Ραός του Χούτρα, έχει σπηλαιοθέματα, τα οποία με αμφιβολία μπορούν να θεωρηθούν σχετικά με υδροθερμική προέλευση. Ωστόσο, όπως και τα υπόλοιπα δείγματα με βάση την ισοτοπική αναλογία του οξυγόνου και την παραδοχή ότι τα νερά που απέθεσαν τον ασβεστίτη είχαν παρόμοια ισοτοπική σύσταση με τα γεωθερμικά ρευστά που υπάρχουν σήμερα στο νησί, μπορεί να υπολογιστεί ένα εύρος θερμοκρασιών από 55 έως 98 °C για το σχηματισμό του ασβεστίτη στα σπήλαια αυτά.

### 5.2.15 Σπήλαιο Κρύας Βρύσης

Τα δείγματα από το σπήλαιο της Κρύας Βρύσης εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση Mn και ανιχνεύτηκε και As (Πίνακας 6), που στις περισσότερες περιπτώσεις των σπηλαίων που μελετήθηκαν συνδέεται με υδροθερμικά ρευστά. Από τα δύο δείγματα που μελετήθηκαν τα  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta^{13}\text{C}$  μόνο το ένα προβάλλεται με τα υδροθερμικά σπήλαια, ενώ το άλλο προβάλλεται



κοντά στα σπηλαιοθέματα της ζώνης κατείσδυσης. Με βάση τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης εμφανίζουν ένα μέγιστο στους 175 °C (Εικ. 84), επιβεβαιώνοντας την παρουσία υδροθερμικών ρευστών στη σπηλαιογένεση.

### 5.3 Σπηλαιογένεση από θειικό οξύ

Η παρουσία άλλων ορυκτών εκτός από τον ασβεστίτη διαπιστώθηκε σε ένα μικρότερο αριθμό σπηλαίων. Από αυτά η γύψος και άλλα θειικά ορυκτά και σουλφίδια βρέθηκαν σε σπήλαια στα οποία πηγάζουν θερμά νερά με υδρόθειο ή βρίσκονται κοντά σε τέτοια σπήλαια. Ωστόσο, σημειώνεται εδώ ότι η παρουσία της γύψου δεν υποδεικνύει απαραίτητως υπογενή προέλευση ενός σπηλαίου και μπορεί κάλλιστα να προέλθει από υπεργενείς διαδικασίες. Παράδειγμα αποτελούν το Pisatela-Rana cave system στην Ιταλία (D'Angeli et al., 2019) και τα λαβυρινθώδη σπήλαια στα Northern Pennines της Αγγλίας (Webb, 2021), όπου το υδρόθειο προέρχεται από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη στα στρώματα των ασβεστολίθων σε συνθήκες της ζώνης κατείσδυσης. Στις δύο περιπτώσεις όμως που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή και συζητούνται παρακάτω, είναι σαφής η σύνδεση με υδροθερμικά και ανερχόμενα ρευστά που αναμιγνύονται με θαλασσινό νερό.

Τα σπήλαια της Αγίας Παρασκευής στην Χαλκιδική και τα σπήλαια Ανυγρίδων Νυμφών και Κουνουπέλι στη Δυτική Πελοπόννησο αποτελούν παραδείγματα σπηλαιογένεσης από θειικό οξύ. Αυτό πιστοποιείται από την ύπαρξη ενεργής σπηλαιογένεσης και στις δύο περιοχές, εφόσον υπάρχουν θερμές πηγές στο εσωτερικό τους. Στην Αγία Παρασκευή υπάρχουν και σπήλαια που δεν είναι πλέον ενεργή η σπηλαιογένεση. Αυτά βρίσκονται ψηλότερα από τη στάθμη της θάλασσας, ενώ η ενεργή σπηλαιογένεση εντοπίζεται περίπου στη στάθμη της θάλασσας. Το ίδιο συμβαίνει και με τα σπήλαια της Πελοποννήσου.

#### 5.3.1 Σπήλαια Αγίας Παρασκευής

Τα σπήλαια της Αγίας Παρασκευής που βρίσκονται ανυψωμένα, δηλαδή υψηλότερα από τη στάθμη της θάλασσας, βρέθηκε ότι σε κάποιες περιπτώσεις μορφολογικά αποτελούν αγωγούς ανερχόμενου νερού, δηλαδή τροφοδότες. Ο φρεατικός ασβεστίτης που μελετήθηκε από το εσωτερικό ενός τέτοιου αγωγού, δείχνει υδροθερμική προέλευση των ρευστών με βάση

τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων, οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης εμφανίζουν ένα μέγιστο στους 270 °C (Εικ. 80). Οι Sotiriadis et al. (1982) θεώρησαν ότι τα σπήλαια προϋπήρχαν της βύθισης του χερσαίου τμήματος που εκτείνονταν στην περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου κατά το Πλειο-Πλειστόκαινο. Ωστόσο, για την εμφάνιση της σπηλαιογένεσης αυτού του τύπου είναι προϋπόθεση η ύπαρξη των ρηγμάτων που σχημάτισαν τον κόλπο, διαμέσου των οποίων ανέρχονται τα υδροθερμικά ρευστά και σχημάτισαν τα σπήλαια που ανυψώθηκαν μετά τη θαλάσσια επίκλυση. Με βάση την αλατότητα στα ρευστά εγκλείσματα (1,91-3,39 wt% NaCl) και τη θερμοκρασία ομογενοποίησης φαίνεται ότι τα ρευστά έχουν μετεωρική προέλευση (Εικ. 86). Σημειώνεται ωστόσο ότι υπάρχει επικάλυψη με ρευστά μεταμορφικής προέλευσης. Η δημιουργία αυτών των περασμάτων που έχουν υδροθερμικό ασβεσίτη έχει γίνει σε βάθος μέσα στη φρεατική ζώνη. Ακολούθησε η ανύψωση των σπηλαίων, μεταβολή των φυσικοχημικών συνθηκών που οδήγησε σε σχηματισμό κρυστάλλων ασβεσίτη. Αυτό το πρώιμο στάδιο σπηλαιογένεσης γίνεται σε βάθος και μάλλον οφείλεται σε διάλυση από ανθρακικό οξύ, εφόσον η διάλυση από θειικό οξύ ευνοείται κοντά στο βασικό επίπεδο από την ύπαρξη οξυγόνου. Εντούτοις δεν μπορεί να αποκλειστεί κατά τη διάρκεια που η διαδικασία αυτή εξελίσσονταν σε βάθος, να λειτούργησε ταυτόχρονα κοντά στο βασικό επίπεδο και σπηλαιογένεση από θειικό οξύ. Σήμερα στο επίπεδο της θάλασσας δημιουργούνται σπήλαια με κυρίως οριζόντια διακλαδιζόμενη ανάπτυξη εξαιτίας σπηλαιογένεσης από θειικό οξύ. Κάποια από τα ανυψωμένα σπήλαια έχουν και αυτά αποθέσεις γύψου ή αλουμίτη που σημαίνει ότι επέδρασε και το θειικό οξύ στις διαδικασίες διαμόρφωσής τους όταν βρέθηκαν στο βασικό επίπεδο κατά την εξέλιξη της περιοχής. Αξίζει να αναφερθεί ότι με τις νέες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή, τα σπήλαια που στο παρελθόν θεωρήθηκαν υπεργενετικά (Sotiriadis 1969, Sotiriadis et al., 1982), πλέον ερμηνεύονται με τις υπογενείς διεργασίες. Οι θετικές τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$  είναι ενδεικτικές αβιογενούς προέλευσης του διοξειδίου του άνθρακα.

### 5.3.2 Σπήλαια Κουνουπέλι και Ανυγρίδων Νυμφών

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5.1., για τα σπήλαια της Δ. Πελοποννήσου, φαίνεται ότι το  $\text{H}_2\text{S}$  παράγεται σε βάθος εξαιτίας της αναγωγής των θειικών και της παροχής  $\text{H}^+$  από τους υδρογονάνθρακες, όπως συμβαίνει με βάση το μοντέλο σπηλαιογένεσης σε λεκάνες

υδρογονανθράκων (Hill, 1995). Όταν το  $H_2S$  φτάσει κοντά στο βασικό επίπεδο, όπου υπάρχει αφθονία σε οξυγόνο, οξειδώνεται παράγοντας θειικό οξύ που διαλύει τον ασβεστόλιθο. Η διάλυση μπορεί να λάβει χώρα μέσα στο νερό ή κυρίως έξω από αυτό (De Waele et al., 2016). Ειδικά στη διατομή του αγωγού στο Σπήλαιο Κουνουπέλι, φαίνεται ότι η διάλυση κάτω από τις εγκοπές στα τοιχώματα, που ταυτίζονται με το βασικό επίπεδο, είναι μικρότερη από τη διατομή που μένει πιο πάνω από το νερό. Αυτό υποδεικνύει έντονη διάλυση εκτός νερού που γίνεται εξαιτίας της διάλυσης από συμπύκνωση υδρατμών στα τοιχώματα και της οξείδωσης του  $H_2S$  που παράγει θειικό οξύ. Η μέγιστη πάντως διάμετρος του περάσματος εμφανίζεται στο βασικό επίπεδο και μειώνεται προς τα πάνω.

### 5.2.3 Γεωμορφολογικός έλεγχος

Εξαιτίας της οξείδωσης του  $H_2S$  που λαμβάνει χώρα κοντά στην επιφάνεια του νερού, όπου κυρίως συμβαίνει αυτός ο τύπος σπηλαιογένεσης, τα σπήλαια από θειικό οξύ αποτελούν άριστους δείκτες της θέσης του βασικού επιπέδου (De Waele, 2016). Στα σπήλαια αυτού του τύπου που συμπεριλήφθηκαν στην παρούσα μελέτη, η σπηλαιογένεση σχετίζεται με υδροθερμικά ρευστά που αναμιγνύονται με θαλασσινό νερό και κινούνται διαμέσου ρηγμάτων και εκβάλλουν περίπου στο επίπεδο της θάλασσας. Στην περίπτωση των σπηλαίων της Δ. Πελοποννήσου, δεν έχουν εντοπιστεί προς το παρόν αγωγοί και σπήλαια που να αντιστοιχούν σε παλαιότερες στάθμες της θάλασσας. Στην Αγία Παρασκευή, όμως, όπως αναφέρθηκε ήδη, υπάρχουν σπήλαια με ορυκτά που σχηματίστηκαν από την υπογενή σπηλαιογένεση από θειικό οξύ (γύψος, αλουνίτης) σε σπήλαια που βρίσκονται υψηλότερα από το βασικό επίπεδο. Επομένως, η σπηλαιογενετική εξέλιξη των σπηλαίων αυτής της περιοχής είναι πιο πολύπλοκη και εμπλέκει μεταβολές στη στάθμη της θάλασσας και τεκτονική ανύψωση.

Ειδικά για το σπήλαιο Κουνουπέλι, με τη χαρακτηριστική του διαμόρφωση στο επίπεδο της θάλασσας και την παρουσία των "notches" στο εσωτερικό του μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το σπήλαιο έχει λάβει αυτές τις διαστάσεις σε μια χρονική διάρκεια μικρότερη από 4 ka με βάση τις μεταβολές της θαλάσσιας στάθμης στην περιοχή (π.χ. Vött, 2007). Αυτό δείχνει ότι η σπηλαιογένεση από θειικό οξύ μπορεί να γίνει με πολύ γρήγορο ρυθμό.



### 5.3 Σχηματισμός υπογενών σπηλαίων σε σχέση με τη δομή του ελληνικού ορογενούς

Σε αυτό το κεφάλαιο, ταξινομούνται τα σπήλαια που μελετήθηκαν στους τύπους υπογενούς σπηλαιογένεσης που προτείνονται από τον Klimchouk (2017). Το αποτέλεσμα αυτό, συνδυάζεται με στοιχεία των επιμέρους περιοχών και τη γεωλογία του ελληνικού ορογενούς. Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, με βάση τη σύνθεση των γνωστών παραδειγμάτων υπογενούς σπηλαιογένεσης παγκοσμίως, προέκυψαν τέσσερις βασικές κατηγορίες, με ορισμένες υποδιαρέσεις. Οι κατηγορίες αυτές (Klimchouk, 2017) είναι (αναλυτικά βλ. κεφ. 1.1.3): i) αρτεσιανή υπογενής σπηλαιογένεσης, ii) ενδογενής υπογενής σπηλαιογένεση, iii) από συνδυασμό των δύο αυτών τύπων και iv) σε ελεύθερους ή εγκλωβισμένους υδροφορείς, που διακόπτονται από την επιφανειακή διάβρωση ή επικοινωνούν πλευρικά με τη θάλασσα (με δύο υποπεριπτώσεις).

Τα σπήλαια που μελετήθηκαν και παρουσιάστηκαν στην παρούσα διατριβή αποτελούν παραδείγματα σπηλαιογένεσης από υδροθερμικά ρευστά που είτε βασίζονται στις διαδικασίες διάλυσης εξαιτίας του διοξειδίου του άνθρακα, είτε εξαιτίας του υδροθείου. Η πρώτη περίπτωση συνοδεύεται από απόθεση ανθρακικού ασβεστίου όταν με την άνοδο στην ανώτερη υδροδυναμική ζώνη μειώνεται η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα. Η δεύτερη περίπτωση έχει ως αποτέλεσμα της σπηλαιογένεσης το σχηματισμό θειούχων και θειικών ορυκτών. Τα ορυκτά αυτά αποτελούν αποθέσεις από τις οποίες μπορούν, όπως φάνηκε παραπάνω, να αντληθούν στοιχεία για τη σπηλαιογένεση, αλλά και να διερευνηθεί η εξέλιξη του αναγλύφου μιας περιοχής ή διαδικασιών που συμβαίνουν σε βάθος μέσα στη Γη (Polyak et al., 2014).

Τα σπήλαια που συνδέονται με την απόθεση ανθρακικού ασβεστίου, εμπίπτουν στην κατηγορία της ενδογενούς υπογενούς σπηλαιογένεσης που τοποθετείται χωρικά στη ζώνη της ρευστο-γεωδυναμικής επίδρασης (fluid-geodynamic influence κατά Klimchouk, 2017). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η άνοδος των ρευστών γίνεται διαμέσου των σχηματισμών αυτής της ζώνης με ροές που ελέγχονται από ρηξιγενείς τεκτονικές δομές. Αυτό κατά συνέπεια επιτρέπει και μια σχετική χρονολόγηση της σπηλαιογένεσης, αν οι τεκτονικές δομές συνδέονται με συγκεκριμένα παραμορφωτικά γεγονότα γνωστής ηλικίας. Το βάθος στο οποίο έχει λάβει χώρα η σπηλαιογένεση μπορεί να φτάνει και μερικά χιλιόμετρα έως και την ανώτερη υδροδυναμική

ζώνη. Κατά τους Polyak et al. (2008, 2014) οι μαστοειδείς φρεατικές αποθέσεις σχηματίζονται σχετικά κοντά στο βασικό επίπεδο, ενώ οι κρύσταλλοι σχηματίζονται εκατοντάδες μέτρα κάτω από αυτό.

Το γεωτεκτονικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται τέτοια σπήλαια είναι συνήθως ενδοηπειρωτικές λεκάνες διάρρηξης, ενεργά περιθώρια και πτυχο-εφιππευτικές ζώνες (Klimchouk, 2017). Γενικά το εφελκυστικό καθεστώς ευνοεί την ανάπτυξη αυτής της κατηγορίας υπογενούς σπηλαιογένεσης. Υπάρχουν δύο κατηγορίες που αναγνωρίζονται με βάση την προέλευση των πτητικών από ηφαιστειακές και μη ηφαιστειακές πηγές.

Όσα σπήλαια δεν εμπίπτουν στην παραπάνω κατηγορία, της ενδογενούς υπογενούς σπηλαιογένεσης, ανήκουν στην ομάδα υπογενών σπηλαίων που σχηματίζονται σε ελεύθερους ή εγκλωβισμένους υδροφορείς, που διακόπτονται από την επιφανειακή διάβρωση ή πλευρικά επικοινωνούν με τη θάλασσα. Ειδικότερα, βρέθηκε ότι αυτά πλευρικά επικοινωνούν με τη θάλασσα και ανήκουν στην υποπερίπτωση που η σπηλαιογένεση καθοδηγείται από θειικό οξύ. Όπως ήδη αναφέρθηκε ρευστά που ανέρχονται από βάθος, μεταφέρουν υδρόθειο που οξειδώνεται κοντά στο βασικό επίπεδο προάγοντας τη διάλυση μέσω του θειικού οξέος που παράγεται. Συνεπώς αποτελούν δείκτες της θέσης του βασικού επιπέδου. Αυτά τα σπήλαια εμφανίζονται στην Δ. Πελοπόννησο, μια περιοχή που αντιστοιχεί στην πτυχο-εφιππευτική ζώνη προχώρας του ορογενούς (Εικ. 90) και η άνοδος ρευστών γίνεται διαμέσου ρηγμάτων.. Αυτό γίνεται επειδή μπορούν να συγκεντρώνουν την ανερχόμενη ροή ρευστών καθορίζοντας το σχήμα και την χωρική κατανομή τους (functional organization) (Klimchouk et al., 2016).

Υπάρχει επιπλέον και η περίπτωση των σπηλαίων της Αγίας Παρασκευής, όπου διαπιστώνεται η συνύπαρξη χωρικά της σπηλαιογένεσης από θειικό οξύ και της ενδογενούς υπογενούς σπηλαιογένεσης που αναφέρθηκε παραπάνω, δείχνοντας ότι πρόκειται για μια περίπτωση πολλαπλών φάσεων σπηλαιογένεσης. Η ενδογενής σπηλαιογένεση όπως αναφέρθηκε ήδη, λαμβάνει χώρα σε βάθος και τα σπήλαια που σχηματίζονται κατά την κατάρρευση του ορογενούς, όπου σε εφελκυστικό γεωτεκτονικό καθεστώς ευνοείται η ροή και άνοδος των υδροθερμικών ρευστών και στη συνέχεια η ανύψωση των πετρωμάτων και των σπηλαίων που φιλοξενούν. Στο δυτικότερο τμήμα του ορογενούς δεν έχουν ακόμη εντοπιστεί ενδογενή υπογενή σπήλαια. Η ζώνη Πίνδου είναι η πιο δυτική ζώνη που εμφανίζει ενδογενή

σπήλαια (Κρύα Βρύση) με αυτά που γνωρίζουμε προς το παρόν. Στη συνέχεια, πιο δυτικά, στη Ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως και στη ζώνη Ιονίου υπάρχουν τα σπήλαια Ανυγρίδων Νυμφών και Κουνουπέλι, αντίστοιχα, τα οποία έχουν δημιουργηθεί από θειικό οξύ στο βασικό επίπεδο.

Σε συμφωνία με τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης και των πρόδρομων αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν από τον Lazaridis (2017), βρίσκονται και τα αποτελέσματα της έρευνας των Klimchouk et al. (2022) στη γειτονική Αλβανία και συγκεκριμένα στις Εξωτερικές Αλβανίδες, την προς το βορρά επέκταση των Εξωτερικών Ελληνίδων. Εκεί υπάρχουν γεωθερμικοί ταμειυτήρες και υδρογονάνθρακες σε ένα βάθος 3.700 m και η υπογενής σπηλαιογένεση εκφράζεται στην επιφάνεια κυρίως με σπήλαια από θειικό οξύ. Οι παραπάνω συγγραφείς θεωρούν τη δημιουργία των υπογενών σπηλαίων συνδεδεμένη με τη γεωτεκτονική εξέλιξη της περιοχής κατά το Ανώτερο Μειόκαινο-Πλειστόκαινο, όπου με την ανύψωση και τη διάβρωση του καλύμματος του φλύσχη εμφανίζονται πηγές στα ανθρακικά πετρώματα, στις κορυφές των αντικλίνων εξαιτίας ανοδικής ροής του νερού που συνεπάγεται ταυτόχρονη υπογενή σπηλαιογένεση.

Η εμφάνιση εφελκυστικού καθεστώτος κατά την εξέλιξη του ορογενούς, με βάση τα παραπάνω θα πρέπει να θεωρηθεί ιδιαίτερης σημασίας. Ο λόγος βρίσκεται στη δημιουργία συνθηκών που επιτρέπουν την ανάπτυξη γεωθερμίας και ανόδου ρευστών, που είναι απαραίτητο για τη σπηλαιογένεση από υδροθερμικά ρευστά. Ειδικότερα το εφελκυστικό καθεστώς φαίνεται πως ακολουθεί μια διαδοχική εμφάνιση από ΒΑ προς ΝΔ ως αποτέλεσμα της μετανάστευσης του ορογενούς (π.χ. Kiliias et al., 2002, Μουντράκης, 2010, 2011, Brun & Sokoutis 2007, Kiliias 2021, Burg, 2012, Jolivet et al., 2013).

Το ελληνικό ορογενές είναι αποτέλεσμα του Αλπικού γεωτεκτονικού κύκλου. Οι διαδικασίες αυτού του γεωτεκτονικού κύκλου έδρασαν κατά τον Μεσοζωικό έως και το Τριτογενές. Η τεκτοορογενετική εξέλιξη του ελληνικού χώρου περιλαμβάνει τη σταδιακή ανάδυση των επιμέρους γεωτεκτονικών ζωνών που ακολουθεί τη διαδοχική απόθεση του τελικού Αλπικού ιζήματος, του φλύσχη. Η απόθεση του φλύσχη ξεκίνησε στο Αν. Κρητιδικό, η οποία συνεχίζει προς τα Δ και ΝΔ έως το Μειόκαινο. Αυτή η μετανάστευση της περιοχής που αποτίθεται φλύσχη συνοδεύεται από τη σταδιακή ανάδυση των γεωτεκτονικών ζωνών από τα ΒΑ του ελληνικού χώρου, στη Ροδόπη και προς τα ΝΔ. Πρόκειται για τη μετανάστευση του

ελληνικού ορογενούς. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται από τη μετανάστευση του νησιωτικού τόξου, του ηφαιστειακού τόξου, των περιοχών HP/LT μεταμόρφωσης κ.ά. Η συσσώρευση τεκτονικών καλυμμάτων, ακολουθείται από τον εφελκυσμό και την κατάρρευση του ορογενούς, την εκταφή των πετρωμάτων-καλυμμάτων που βρίσκονται βαθύτερα.

Η ανάπτυξη του εφελκυστικού καθεστώτος και η δημιουργία λεκανών, της ηφαιστειότητας και των γεωθερμικών συστημάτων έχουν δημιουργήσει τις κατάλληλες συνθήκες για την κυκλοφορία και την άνοδο υδροθερμικών ρευστών. Σε πολλές από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν το νερό της σπηλαιογένεσης κινούνταν ή κινείται ακόμη και σήμερα μέσα από ρήγματα μεγάλης κλίσης που φτάνουν σε βάθος, όπως το σπήλαιο στο λατομείο Μαύρου Βράχου, τα σπήλαια της Δυτικής Πελοποννήσου, της Αγίας Παρασκευής, του Λουτρών Αλμωπίας. Τα ρήγματα αυτά έχουν συνδέσει τους διαδοχικούς υδροφορείς επιτρέποντας την υπογενή σπηλαιογένεση. Αντίστοιχα η διάβρωση του φλύσχη, που συνήθως αποτελεί το υδατοστεγές κάλυμμα στα ανθρακικά, επέτρεψε τη δημιουργία πηγών και την ροή από χαμηλότερες υδροστρωματογραφικά ενότητες προς αυτές, δημιουργώντας κατάλληλες συνθήκες για υπογενή σπηλαιογένεση (Klimchouk, 2009).



Εικόνα 90. Κατανομή των σπηλαίων που μελετήθηκαν σε σχέση με την ανατομία του ορογενούς (Σχήμα βασισμένο στον Τρανός, 2011).



Συνοψίζοντας στο κεφάλαιο αυτό τα βασικότερα συμπεράσματα αξίζει να διευκρινιστεί, ότι για την αναγνώριση ενός σημαντικού αριθμού υπογενών σπηλαίων ανά την Ελλάδα, χρειάστηκε να γίνει έρευνα πεδίου από την αρχή, εφόσον δεν ήταν γνωστό ποια σπήλαια εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία. Παρά την εκτενή έρευνα, ο αριθμός των υπογενών σπηλαίων που εντοπίστηκαν εκτιμάται ότι είναι περίπου το 1% του συνόλου των γνωστών σπηλαίων στην Ελλάδα. Με βάση τα παγκόσμια βιβλιογραφικά δεδομένα, ένα ποσοστό τουλάχιστον 10% των καρστικών σπηλαίων αναμένεται να είναι υπογενή. Αυτό μεταφράζεται σε εκατοντάδες ακόμη σπήλαια που είτε δεν έχουν εντοπιστεί, είτε πιο πιθανά "κρύβονται" στην κατηγορία των υπεργενών σπηλαίων, περιμένοντας επιπλέον μελέτες. Κατά συνέπεια η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί τη βάση για περαιτέρω διερεύνηση του θέματος, μελλοντικά, στην περιοχή του ελληνικού ορογενούς.

Συνολικά έχουν καταγραφεί με την έρευνα αυτή περίπου 100 υπογενή σπήλαια. Από τα σπήλαια αυτά, μόνο σε περίπου 20 περιπτώσεις εντοπίστηκαν αποθέσεις που συνδέονται με τη διαδικασία της σπηλαιογένεσης. Συνεπώς μόνο το 20% των υπογενών σπηλαίων μπόρεσαν να χρησιμοποιηθούν για την παρούσα διατριβή, όπου επιβεβαιώθηκε ότι έχουν σημαντική αξία στην ερμηνεία της σπηλαιογένεσης. Επίσης, προσφέρουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία της εξέλιξης του αναγλύφου, καθώς και για τις διεργασίες που συμβαίνουν στο εσωτερικό της Γης, εφόσον υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής επιπλέον αναλύσεων και χρονολογήσεων.

Με τη μελέτη αυτή επεκτείνεται και επικαιροποιείται ο κατάλογος των ορυκτών που έχουν βρεθεί σε σπήλαια στην Ελλάδα και ειδικότερα στα υπογενή σπήλαια. Συνολικά βρέθηκαν 10 ορυκτά, που αντιστοιχούν στο 3,6% των ορυκτών των σπηλαίων (όχι μόνο καρστικών) παγκοσμίως. Τα οξειδία και υδροξειδία σιδήρου και μαγγανίου, μελετήθηκαν για πρώτη φορά στα ελληνικά σπήλαια και εντοπίστηκε η μοναδική ως τώρα περίπτωση στην Ελλάδα απόθεσης που φέρει βιο-υπογραφές μικροοργανισμών, στο σπήλαια του Μαύρου Βράχου, δημιουργώντας έδαφος για περαιτέρω διεπιστημονικές μελέτες. Ειδικά η μελέτη των αποθέσεων οξειδίων και υδροξειδίων μαγγανίου οδήγησε στην αναγνώριση των «γεγονότων μαγγανίου» με γενικευμένο ενδιαφέρον για τους μηχανισμούς της υπογενούς σπηλαιογένεσης

(Lazaridis et al., accepted[a]). Ο χαλαζίας βρέθηκε για πρώτη φορά σε ελληνικά σπήλαια ((Lazaridis et al., accepted[b]). Συνολικά εντοπίστηκαν και αναγνωρίστηκαν τα παρακάτω:

Ανθρακικά: ασβεστίτης, αραγωνίτης

Θειικά: γύψος, αλουνίτης, πιγκερινγκίτης, ταμαρουγκίτης, βαρύτης

Σουλφίδια: κίτρινη σανδαράχη

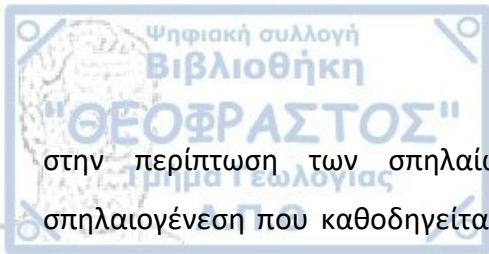
Οξειδία-υδροξειδία: γκαιτίτης, χαλαζίας

οξειδία μαγγανίου, άμορφα πυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά

Σε κάθε ένα τα σπήλαια που μελετήθηκαν, συνυπολογίστηκαν τα γεωμορφολογικά γνωρίσματα τους με τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σε σχέση με τη σπηλαιογένεσή τους. Τα συμπεράσματα αυτά παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5 και σε κάποιες περιπτώσεις μπορούν να συσχετιστούν με την τεκτονική εξέλιξη της περιοχής προσφέροντας επιπροσθέτως μια εκτίμηση του χρονικού πλαισίου για την ηλικία της σπηλαιογένεσης.

Από γεωχημικής σύστασης, φαίνεται ότι οι ασβεστίτες στα σπήλαια που μελετήθηκαν έχουν σημαντικές συγκεντρώσεις σε ιχνοστοιχεία όπως το αρσενικό, ο ψευδάργυρος και άλλα που μπορούν να συνδεθούν με τα γεωθερμικά πεδία ή σε κάποιες περιπτώσεις που τέτοια δεν είναι γνωστά, με μεταλλοφορίες στις επιμέρους περιοχές. Με βάση τα ισότοπα επιβεβαιώνεται στις περισσότερες περιπτώσεις η υδροθερμική προέλευση. Οι υψηλές θερμοκρασίες συμφωνούν με τις τιμές του  $\delta^{18}\text{O}$ , καθώς και η αβιογενής προέλευση του διοξειδίου του άνθρακα που προτείνεται στις περισσότερες περιπτώσεις με βάση τις θετικές τιμές του  $\delta^{13}\text{C}$ . Τα μέγιστα των θερμοκρασιών ομογενοποίησης κυμαίνονται από  $135^\circ\text{C}$  έως  $270^\circ\text{C}$  περίπου. Το νερό που σχημάτισε τα σπηλαιοθέματα ασβεστίτη που μελετήθηκαν ήταν κυρίως μετεωρικό.

Συνοψίζοντας τα στοιχεία που προέκυψαν και συγκρίνοντάς τα με τα δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας προκύπτει ότι τα σπήλαια που μελετήθηκαν ανήκουν σε δύο από τις κατηγορίες των υπογενών σπηλαίων που υπάρχουν, στα ενδογενή υπογενή σπήλαια και αυτά που δημιουργούνται σε ελεύθερους ή εγκλωβισμένους υδροφορείς, που πλευρικά επικοινωνούν με τη θάλασσα. Στα τελευταία η σπηλαιογένεση εξαρτάται από την παρουσία υδροθείου. Φαίνεται πως σε αυτά η ταχύτητα σπηλαιογένεσης μπορεί είναι ραγδαία. Ειδικά



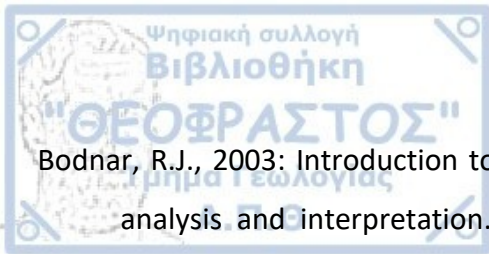
στην περίπτωση των σπηλαίων της Αγίας Παρασκευής διαπιστώνεται πολύπλοκη σπηλαιογένεση που καθοδηγείται από διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο σε διαφορετικά τμήματα του συστήματος ή σε διαφορετικούς χρόνους. Τα ενδογενή σπήλαια βρέθηκαν μέχρι και την ζώνη Πίνδου στην περιοχή της Καρδίτσας. Από εκεί και δυτικότερα, στην πτυχοεφιπτευτική ζώνη προχώρας, τα έως τώρα υπογενή σπήλαια που εντοπίστηκαν είναι σπήλαια από θειικό οξύ στο βασικό επίπεδο, σε ελεύθερους υδροφορείς που επικοινωνούν πλευρικά με τη θάλασσα, όπως τα σπήλαια Κουνουπέλι και Ανυγρίδων Νυμφών.

Με βάση τον τύπο των σπηλαίων, βρέθηκε μια στενή σχέση τους με γεωθερμικά ρευστά και την ύπαρξη εφελκυστικού γεωδυναμικού καθεστώτος, την κατάρρευση του ορογενούς που συνοδεύεται από εκτατικές κινήσεις και ρήγματα που μπορούν να ευνοήσουν την άνοδο ρευστών. Η διείδυση μαγματικών σωμάτων, ο σχηματισμός λεκανών και κατά συνέπεια η δημιουργία συνθηκών για γεωθερμικές ανωμαλίες και γεωθερμικά πεδία έχει συμβάλει καθοριστικά στη δημιουργία των ενδογενών υπογενών σπηλαίων.



- Al-Malabeh, A., Kempe, S., Henschel, H.-V., Hofmann, H., Tobschall, H. J., 2008. The Possibly Hypogene Karstic Iron Ore Deposit of Warda near Ajloun (Northern Jordan). its Mineralogy, Geochemistry and Historic Mine. *Acta Carsologica*, 37, 241-253.
- Aloupi, M., Angelidis, M., Gavriil, A., Koulousaris, M., & Varnavas, S. (2009). Influence of geology on arsenic concentrations in ground and surface water in central Lesbos, Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151, 383–396.
- Audra, P., Hoblea, F., Bigot, J. Y., & Nobecourt, J. C. (2007). The Role of Condensation Corrosion in Thermal Speleogenesis. Study of a Hypogenic Sulfidic cCve in Aix-les-Bains, France. *Acta carsologica*, 36(2), 185-194.
- Audra, P., 2017a. Hypogene caves in France. In A. Klimchouk, A. N. Palmer, J. De Waele, A. S. Auler & P. Audra (Eds.). *Hypogene Karst Regions and Caves of the World*. 61-83. Springer.
- Bakalowicz, M. J., Ford, D. C., Miller, T. E., Palmer, A. N., & Palmer, M. V. (1987). Thermal genesis of dissolution caves in the Black Hills, South Dakota. *Geological Society of America Bulletin*, 99(6), 729-738.
- Balsamo, F., Bezerra, F., Klimchouk, A., Cazarin, C., Auler, A., Nogueira, F. & Pontes, C. 2019. Influence of fracture stratigraphy on hypogene cave development and fluid flow anisotropy in layered carbonates, NE Brazil. *Marine and Petroleum Geology*, 104207.
- Bau, M. 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(1), 67-77.
- Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V., Kraemer, D., 2018. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *App. Geochem.*, 90: 142-149.
- Boston, P J, Spilde, M N, Northup, D E, Melim, L A, Soroka, D S, Kleina, L G, Lavoie, K H, Hose, L 275 D, Mallory, L A, Dahm, C N, Crossey, L J and Schelble, R T. 2001. Cave biosignatures suites: 276 Microbes, minerals, and Mars. *Astrobiol J*, 1: 25–55.





Bodnar, R.J., 2003: Introduction to fluid inclusions.- In: Samson, I. et al. (eds.) Fluid inclusions: analysis and interpretation. Short course series, Vol. 32, Mineralogical Association of Canada, pp. 1-8, Québec.

Bottrell, S.H., 1991. Sulphur isotope evidence for the origin of cave evaporites at Ogof y Daren Cilau, south Wales. *Mineral. Mag.* 55, 209–210.

Bottrell, S.H., Crowley, S., Self, C., 2001. Invasion of a karst aquifer by hydrothermal fluids: evidence from stable isotopic compositions of cave mineralization. *Geofluids* 1: 103–121.

Brown, P.E., 1989: FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data.- *American Mineralogist*, 74, 11, 1390-1393.

Brun, J. P., Sokoutis, D. (2007). Kinematics of the southern Rhodope core complex (North Greece). *International Journal of Earth Sciences*, 96(6), 1079-1099.

Burg, J.-P. (2012). Rhodope: from Mesozoic convergence to Cenozoic extension. Review of petro-structural data in the geochronological frame. *Journal of Virtual Explorer* 42, paper 1, 44 p.

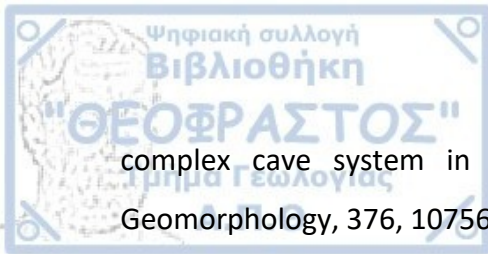
Γιαννόπουλος, Β. (2000). Συμβολή στη μελέτη σύγχρονων και παλαιών περιβαλλόντων των πλέον σημαντικών ελληνικών σπηλαίων (Doctoral dissertation, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Τομέας Ιστορικής Γεωλογίας και Παλαιοντολογίας), σελ. 439.

Caddeo, G. A., Railsback, L. B., De Waele, J., & Frau, F. (2015). Stable isotope data as constraints on models for the origin of coralloid and massive speleothems: the interplay of substrate, water supply, degassing, and evaporation. *Sedimentary Geology*, 318, 130-141.

Coiffait. P.E.. Quinif. Y.. 1978. Fracturation et karstification d'un massif: l'exemple de l'Azerou el Kebir (Algérie du nord). *International Journal of Speleology*. 10:245–252.

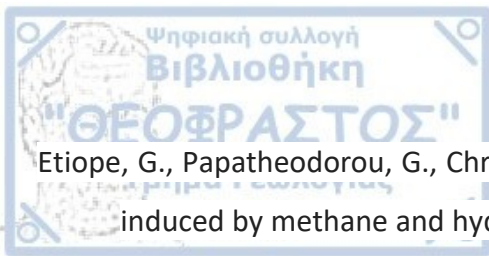
Columbu, A., Audra, P., Gázquez, F., D'Angeli, I. M., Bigot, J. Y., Koltai, G., Chiesa, R., Yu, T.-L., Hu, H.-M., Shen, C.-C., Carbone, C., Heresanu, V., Nobécourt, J.-C. & De Waele, J., 2021. Hypogenic speleogenesis, late stage epigenic overprinting and condensation-corrosion in a complex cave system in relation to landscape evolution (Toirano, Liguria, Italy). *Geomorphology*, 376, 107561.

Columbu, A., Audra, P., Gázquez, F., D'Angeli, I. M., Bigot, J. Y., Koltai, G., Chiesa, R., Yu, T.-L., Hu, H.-M., Shen, C.-C., Carbone, C., Heresanu, V., Nobécourt, J.-C. & De Waele, J., 2021. Hypogenic speleogenesis, late stage epigenic overprinting and condensation-corrosion in a



complex cave system in relation to landscape evolution (Toirano, Liguria, Italy).  
*Geomorphology*, 376, 107561.

- Dandurand, G., Duranthon, F., Jarry, M., Stratford, D. J., & Bruxelles, L. (2019). Biogenic corrosion caused by bats in Drotsky's Cave (the Gcwihaba Hills, NW Botswana). *Geomorphology*, 327, 284-296.
- D'Angeli, I. M., Parise, M., Vattano, M., Madonia, G., Galdenzi, S., & De Waele, J. (2019). Sulfuric acid caves of Italy: A review. *Geomorphology*, 333, 105-122.
- Davis, D. G. (2000). Extraordinary features of Lechuguilla Cave, Guadalupe Mountains, New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, 62(2), 147-157.
- De Waele, J., Audra, P., Madonia, G., Vattano, M., Plan, L., d'Angeli, I. M., . . . Nobécourt, J.-C. (2016). Sulfuric acid speleogenesis (SAS) close to the water table: examples from southern France, Austria, and Sicily. *Geomorphology*, 253, 452-467.
- De Waele, J., Audra, P., Madonia, G., Vattano, M., Plan, L., d'Angeli, I. M., ... & Nobécourt, J. C. (2016). Sulfuric acid speleogenesis (SAS) close to the water table: examples from southern France, Austria, and Sicily. *Geomorphology*, 253, 452-467.
- Decker, D. D., Polyak, V. J., & Asmerom, Y., 2016. – Depth and timing of calcite spar and 'spar cave' genesis: Implications for landscape evolution studies. *Caves and karst across time. GSA Special Publication*, 516, 103-111.
- Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., & Tanelli, G. (2006). Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(3-4), 458-465.
- Dotsika, E., Poutoukis, D., Michelot, J.L. & W. Kloppmann, 2006: Stable isotope and chloride, boron study for tracing sources of boron contamination in groundwater: boron contents in fresh and thermal water in different areas in Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*, 174, 19–32.
- Dublyansky, Y. V. (2013). 6.6 Karstification by Geothermal Waters. In J. Schroder & A. Frumkin (Eds.), *Treatise on geomorphology* (Vol. 6, pp. 57-71). San Diego, CA.
- Dublyansky, Y. V., & Spötl, C. 2015. Condensation-corrosion speleogenesis above a carbonate-saturated aquifer: Devils Hole Ridge, Nevada. *Geomorphology*, 229, 17-29.



- Etiopie, G., Papatheodorou, G., Christodoulou, D., Favali, P., & Ferentinos, G. (2006). Gas hazard induced by methane and hydrogen sulfide seepage in the NW Peloponnesus petroliferous basin (Greece). *TAO: Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 16(4), 897.
- Fairchild, I. J., & Hartland, A. 2010. Trace element variations in stalagmites: controls by climate and by karst system processes. *EMU Notes in Mineralogy*, 10(7), 259-287.
- Fairchild, I. J., Spötl, C., Frisia, S., Borsato, A., Susini, J., Wynn, P. M., & Cauzid, J. 2010. Petrology and geochemistry of annually laminated stalagmites from an Alpine cave (Obir, Austria): seasonal cave physiology. *Geological Society, London, Special Publications*, 336(1), 295-321.
- Forti, P. 1996. Speleothems and cave minerals in gypsum caves. *International Journal of Speleology*, 25(3), 7.
- Forti, P. 1993. I quarzi dendritici sul gesso. *Ipogea 1988-1993*, p. 16-17.
- Forti, P., 1994. The role of sulfate-sulfite reactions in gypsum speleogenesis: 1st contribute. Abstract of Papers "Breakthroughs in Karst Geomicrobiology and Redox Geochemistry", Colorado Spring, p.21-22.
- Friedman I. & O'Neil J. R. 1977. Data of geochemistry: Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest (Vol. 440): US Government Printing Office.
- Galdenzi, S., & Menichetti, M. (1995). Occurrence of hypogenic caves in a karst region: examples from central Italy. *Environmental Geology*, 26(1), 39-47.
- Galdenzi, S., Maruoka, T., 2003. Gypsum deposits in the Frasassi caves, Central Italy. *J. Cave Karst Stud.* 65, 111–125.
- Galdenzi. S., Menichetti. M.. 2017. Hypogenic Caves in the Apennine Mountains (Italy). In *Hypogene Karst Regions and Caves of the World*, Klimchouk. A.. Palmer. A. N.. Waele. J. D.. Auler. A. S.. Audra. P.. Eds.. International Publishing. 127-142. Springer.
- Gamaletsos, P., Godelitsas, A., Dotsika, E., Tzamos, E., Göttlicher, J., & Filippidis, A. (2013). Geological sources of As in the environment of Greece: a review. Threats to the quality of groundwater resources: prevention and control, 77-113.



Gázquez, F., Calaforra, J.M., Forti, P., 2011. Black Mn-Fe crusts as markers of abrupt palaeoenvironmental changes in El Soplao Cave (Cantabria, Spain), *International Journal of Speleology* 40, 163–169.

Gázquez, F., Calaforra, J.M., Forti, P., Rull, F., Martínez-Frías, J., 2012b. Gypsum-carbonate speleothems from Cueva de las Espadas (Naica mine, Mexico): mineralogy and palaeohydrogeological implications, *International Journal of Speleology* 41, 211–220.

Gázquez, F., Calaforra, J.-M., Rull, F., 2012. Boxwork and ferromanganese coatings in hypogenic caves: an example from Sima de la Higuera Cave (Murcia, SE Spain). *Geomorphology*. 177. 158-166.

Georgiadis, G., Tranos, M. & Mountrakis, D.M., 2007. Late-And Post-Alpine Tectonic Evolution of the Southern Part of the Athos Peninsula, Northern Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece* vol. XXXX, Proceedings of the 11th International Congress, Athens, May, 2007, p. 309 – 320.

German, C. R., Elderfield, H., (1990). Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, 5.5: 823-833.

Goldstein, R.H. & T.J. Reynolds, (1994). Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals.- SEPM Short Course 31, SEPM Society for Sedimentary Geology, pp.199, Tulsa.

Golfinopoulos, S. K., Varnavas, S. P., & Alexakis, D. E. (2021). The status of arsenic pollution in the Greek and Cyprus environment: An overview. *Water*, 13(2), 224.

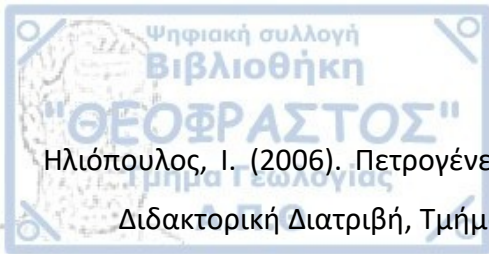
Hill C.A. & Forti P., (1997). *Cave minerals of the world* (2nd ed.). National Speleological Society, Huntsville, Alabama, 463 p.

Hill, C.A., (1987). *Geology of Carlsbad cavern and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas*. New Mex. Bur. Min. Mineral Resour. Mem. 117, 1–150.

Hill, C. (1995). Sulfur redox reactions: hydrocarbons, native sulfur, Mississippi Valley-type deposits, and sulfuric acid karst in the Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Environmental Geology*, 25(1), 16-23.

Hose, L. D., Palmer, A. N., Palmer, M. V., Northup, D. E., Boston, P. J., & DuChene, H. R. (2000). Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment. *Chemical Geology*, 169(3-4), 399-423.





Ηλιόπουλος, Ι. (2006). Πετρογένεση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της νήσου Ικαρίας. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, σ. 439.

Θωμαΐδου, Ε. (2009). Η γεωλογική δομή της νήσου Λέσβου (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας. Τομέας Γεωλογίας), σ. 200.

Jolivet, L., Faccenna, C., Huet, B., Labrousse, L., Le Pourhiet, L., Lacombe, O., Lecomte, E., Burov, E., Denèle, 54 ΒΑΣΙΛΗΣ ΜΕΛΦΟΣ - ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ Υ., Brun, J.-P., Philippon, M., Paul, A., Salaün, G., Karabulut, H., Piromallo, C., Monié, P., Gueydan, F., Okay, A.I., Oberhänsli, R., Pourteau, A., Augier, R., Gadenne, L., Driussi, O. (2013). Aegean tectonics: Strain localisation, slab tearing and trench retreat. *Tectonophysics*, 597, 1-33.

Katrivanos, E., Kiliyas, A., & Mountrakis, D. (2016). Deformation history and correlation of Paikon and Tzena terranes (Axios Zone, Central Macedonia, Greece). *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(1), 34-45.

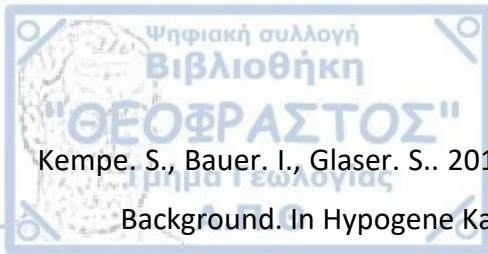
Katsoyiannis, I. A., Hug, S. J., Ammann, A., Zikoudi, A., & Hatziliontos, C. (2007). Arsenic speciation and uranium concentrations in drinking water supply wells in Northern Greece: correlations with redox indicative parameters and implications for groundwater treatment. *Science of the Total Environment*, 383, 128–140.

Katsoyiannis, I. A., Mitrakas, M., & Zouboulis, A. I. (2015). Arsenic occurrence in Europe: Emphasis in Greece and description of the applied full-scale treatment plants. *Desalination and Water Treatment*, 54(8), 2100-2107.

Kauffman, 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. Soc. Geol. France*, 7, t. XVIII, no 2. 225-230.

Kelepertsis, A., Alexakis, D., & Skordas, K. (2006). Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health. *Environmental Geology*, 50, 76–84.

Kempe, S.. 1971. Speläogenetisch wirksames CO<sub>2</sub> durch Verwitterung von Siderit? - Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher. 18. 38.



- Kempe, S., Bauer, I., Glaser, S.. 2017. Hypogene Caves in Germany. Geological and Geochemical Background. In Hypogene Karst Regions and Caves of the World. Klimchouk, A.. Palmer, A. N.. Waele, J. D.. Auler, A. S.. Audra, P.. Eds.. 329-347. Springer.
- Kesler, E.S., 2005. Fluids in Planetary Systems: ore-Forming Fluids. *Elements*, 1(1): 13–18.
- Kilias, A. (2021). The Hellenides: A multiphase deformed orogenic belt, its structural architecture, kinematics and geotectonic setting during the Alpine orogeny: Compression vs Extension, the dynamic peer for the orogen making. A synthesis. *J. Geol. Geosci*, 5, 1-56.
- Kilias, A. A., Tranos, M. D., & Chaves, F. M. A. (2002). Extensional collapse of the Hellenides: a review.: a review. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 15(3), 129-139.
- Klimchouk, A. (2009). Morphogenesis of hypogenic caves. *Geomorphology*, 106(1), 100-117.
- Klimchouk, A. 2017. Types and Settings of Hypogene Karst. In: *Hypogene Karst Regions and Caves of the World*, eds. 1-39. (Springer).
- Klimchouk, A., Auler, A. S., Bezerra, F. H., Cazarin, C. L., Balsamo, F., & Dublyansky, Y. (2016). Hypogenic origin, geologic controls and functional organization of a giant cave system in Precambrian carbonates, Brazil. *Geomorphology*, 253, 385-405.
- Klimchouk, A., Palmer, A. N., De Waele, J., Auler, A. S., & Audra, P. (Eds.). 2017. *Hypogene karst regions and caves of the world*. Springer.
- Klimchouk, A. B., Eftimi, R., & Andreychouk, V. N. (2022). Hypogene karst in the External Albanides and its pronounced geomorphological effect. Paper presented at the 18th International Congress of Speleology, France Savoie Mont-Blanc.
- Kockel F., Mollat H. (1978a). Geologic map of Greece. Thessaloniki sheet scale 1:50 000. Publication Department of Geological Maps of I.G.M.R.
- Kockel F., Mollat H. (1978b). Geologic map of Greece. Thermi sheet scale 1:50 000. Publication Department of Geological Maps of I.G.M.R.
- Kouras, A., Katsoyiannis, I., & Voutsas, D. (2007). Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 890–899.
- Kouris, Ch.. 1980. Geologic map of Greece. Mesi-Xylagani sheet. scale 1:50.000. Inst Geol Miner. Expl. Athens. I.G.M.E. 1987. Geological map of Greece 1:50.000. Achladokhorion sheet.

Kuhn, T., Bau, M., Blum, N., Halbach, P., 1998. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal–hydrogenetic Fe–Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 163.1-4: 207-220.

Lambrakis, N., & Kallergis, G. (2005). Contribution to the study of Greek thermal springs: hydrogeological and hydrochemical characteristics and origin of thermal waters. *Hydrogeology Journal*, 13(3), 506-521.

Lazaridis, G., 2005. Speleological research in the Loutra Arideas area (Macedonia, Greece). In: *Neue Forschungen zum Höhlenbären in Europa. - Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg e. V.*, 45: 57-64, Nürnberg.

Λαζαρίδης, Θ. Γ., 2005. Παρατηρήσεις επί των δίσκων του σπηλαίου του Κύκλωπα Πολύφημου στη Μαρώνεια (νομός Ροδόπης) *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, 37, 168-178.

Lazaridis, G., 2006a. Almopia Speleopark (Pella, Macedonia, Greece): Morphology-Speleogenesis of the caves. *Scientific annals, School of geology, Aristotle University of Thessaloniki, Special Volume 98*, p. 33-40, Thessaloniki.

Lazaridis, G., 2006b. Speleology-speleogenesis. In: *A guide to Speleopark of Almopia. Geology-Paleontology-Speleology*. Tsoukala, E. (ed). pp. 42-60, Aridea.

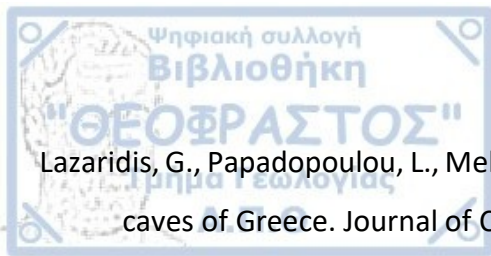
Lazaridis, G., 2017. Hypogene Speleogenesis in Greece. In A. Klimchouk, A. N. Palmer, J. De Waele, A. S. Auler & P. Audra (Eds.), *Hypogene Karst Regions and Caves of the World*, pp. 225-239. (Springer).

Lazaridis, G., (2022). Definition and process-based classification of caves. *Acta Carsologica*, 51(1), 65-77.

Lazaridis, G., & Melfos, V., 2021. Morphological features and formation conditions of The Almopia Speleopark caves (Loutra Almopias, N. Greece). *Acta Carsologica*, 50(1), 37-48.

Lazaridis G., Papadopoulou, L. Melfos, V. and Voudouris P., (accepted[a]). Description of manganese events in hydrothermal hypogene speleogenesis. *Journal of Cave and Karst Studies*.

Lazaridis G., Papadopoulou, L. Melfos, V. and Voudouris P., (accepted[b]). Investigating the formation of quartz speleothems within the karstic Theochari Cave (Greece). *Journal of Cave and Karst Science*.



Lazaridis, G., Papadopoulou, L., Melfos V. and Voudouris, P., 2023. Iron-oxide crusts in 2 hypogene caves of Greece. *Journal of Cave and Karst Studies*, 85(2), 51-61.

Lazaridis, G., Melfos V. & L., Papadopoulou, 2011. The first cave occurrence of orpiment ( $As_2S_3$ ) from the sulphuric acid caves of Aghia Paraskevi. *International Journal of Speleology*, 40(2), p. 133-139.

Lazaridis, G., Zhalov A., Makrostergios L., Genkov A., Gyorev V., Stoichkov K., Radulescu A., Agapov I., Kaminskiy S., 2014a. Hydrothermal caves in Athos Mt. (Agion Oros). *Proceedings of the speleological conference in Sofia, March, 28-30*, p.

Lazaridis, G., Zhalov A., Makrostergios L., Genkov A., Gyorev V., Stoichkov K., Radulescu A., Agapov I., Kaminskiy S., 2014b. Hydrothermal caves in Athos Mt. (Agion Oros). *Euro-Speleo Magazine*, 2. (in English, Greek, Française, Bulgarian and Russian).

Lazaridis, G., Kalogeropoulos, I. and Gkeme A., 2014c. Hypogene morphology of caves in Evros, Greece (Didimoteicho, Koufovouno, Strimni, Avantas and Samothraki Island). In *Proceedings of the Balkan Speleological Conference "Sofia 2014"*, p 41-46.

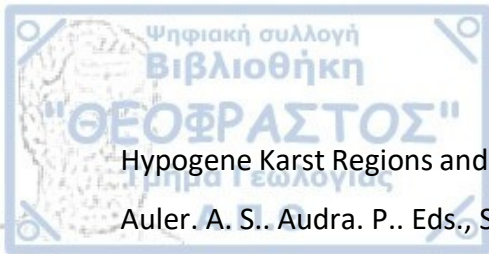
Lazaridis, G., I. Kalogeropoulos, I. & D. Dimitraki D., 2014d. Caves in eastern Almopia (n. Greece) and hypogene speleogenesis. *Proceedings of the V International Scientific Correspondence Conference. Speleology and Speleology. To the centenary of A.V. Ryumin`s birth*, 101-106, Naberezhnye Chelny.

Lohnert E.P. & Papakonstantinou A., 1988 – Relationship between karst and porous aquifers on Chalkidiki peninsula Greece. *Proceedings of the IAH 21st Congress, Guilin*, 21: 321-326.

Luiszer. F. G. 1994. Speleogenesis of cave of the winds. Manitou Springs. Colorado. In *Breakthroughs in karst geomicrobiology and redox geochemistry*. Sasowsky. I. D.. Palmer. M. V.. Eds. Karst Water Institute. 91-109.

Macalady, J. L., Lyon, E. H., Koffman, B., Albertson, L. K., Meyer, K., Galdenzi, S., & Mariani, S. (2006). Dominant microbial populations in limestone-corroding stream biofilms, Frasassi cave system, Italy. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(8), 5596-5609.

Mádl-Szonyi. J., Eross. A., Tóth. 2017. Fluid Flow Systems and Hypogene Karst of the Transdanubian Range. Hungary-With Special Emphasis on Buda Thermal Karst. In



Hypogene Karst Regions and Caves of the World , Klimchouk. A.. Palmer. A. N.. Waele. J. D.. Auler. A. S.. Audra. P.. Eds., Springer International Publishing. 267-278.

Malinin S.D., (1979). Fizicheskaja khimija gidrotermalnikh sistem s uglekislotoi (Physical chemistry of hydrothermal systems with carbon dioxide). Moscow: Nauka. 111 pp.

Marais, E., Martini, J., & Irish, J. (1995). Gâuab As (Namibie occidentale), une grotte dans de la dolomie mégacristalline hydrothermale. *Karstologia*, 25(1), 51-54.

Martini. J.. 2017. Hypogene Caves in Germany. Geological and Geochemical Background. In Hypogene Karst Regions and Caves of the World. Klimchouk. A.. Palmer. A. N.. Waele. J. D.. Auler. A. S.. Audra. P.. Eds.. 865-878. Springer.

Maslyn. R. M., DuChene. H. R., Luiszer. F. G.. 2017. Structural Settings and Hypogenic Flow Paths for Three Colorado Caves. In Hypogene Karst Regions and Caves of the World. Klimchouk. A.. Palmer. A. N.. Waele. J. D.. Auler. A. S.. Audra. P.. Eds.. 575-590. Springer.

Melfos, V., Voudouris, P., 2017. Fluid evolution in Tertiary magmatic-hydrothermal ore systems at the Rhodope metallogenic province, NE Greece. A review. *Geologia Croatica*, 69.1: 157-167.

Μέλφος, Β. (1995). Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην περιοδοπική Ζώνη της Θράκης, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ).

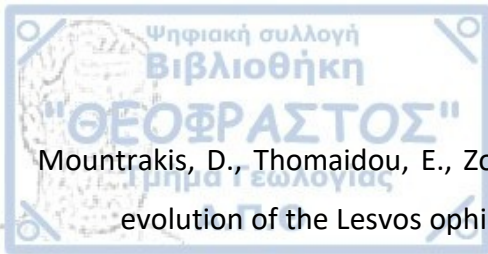
Mercier JL, Vergely P (1984) Geological map of Greece in 1:50.000 scale. Map sheet Edessa. Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens.

Μερδενισιάνος, Κ. (1994). Ιαματικά σπήλαια " Καϊάφα" και " Κουνουπελιού" του Νομού Ηλείας: ιαματικό σπήλαιο " Ανιγρίδων Νυμφών" λουτρών Καϊάφα νομού Ηλείας. Δελτίον Ελληνικής Σπηλαιολογικής Εταιρίας, 21, 413-426.

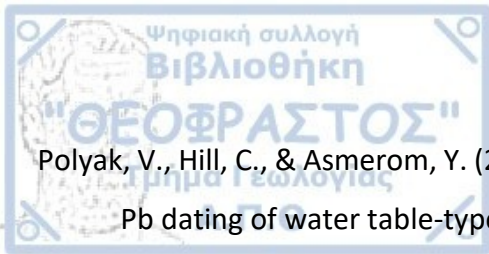
Μιγκήρος Π. Γ., 1998. Συνοπτική περιγραφή του ορυκτού πλούτου της Θεσσαλίας, γεωτεκτονική ένταξη – αξιοποίηση πόρων. *Ορυκτός πλούτος*, 108, 15-26.

Mostafa. A. A.-F. 2012. Caves of the Nile Valley (Governorate of Assiut. Middle Egypt): a long-term interaction between human societies and their environment. *Γεομορφολογία*. 18. 37-44.





- Mountrakis, D., Thomaidou, E., Zouros, N., & Kiliyas, A. (2001). Kinematic analysis and tertiary evolution of the Lesvos ophiolites and metamorphic sole (Aegean sea, Greece). *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 34(1), 267-274.
- Onac, B. P., and Forti, P. (2011). State of the art and challenges in cave minerals studies. *Studia UBB Geologia*, 56(1), 33-42.
- Onac, B. P., Sumrall, J., Tămaș, T., Cizmaș, C., Dârmiceanu, V., Povară, I., & Nicolîță, L. (2009). Mineralogical and stable isotope investigations of minerals from caves on Cerna Valley (Romania). In *Proceedings of the 15th International Congress of Speleology (Vol. 1, pp. 318-323)*. Kerrville, Texas.
- Onac, B.P., Wynn, J.G., Sumrall, J.B., 2011. Tracing the sources of cave sulfates: a unique case from Cerna Valley, Romania. *Chem. Geol.* 288:105–114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.07.006>.
- Osborne, R. A. L., 2004. The troubles with cupolas. *Acta carsologica*, 33(2), 9-36.
- Palmer A. N., 2000. Hydrogeologic control of cave patterns. In: Klimchouk A.B., Ford D.C., Palmer A.N. & Dreybrodt W. (Eds.) *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*. National Speleological Society, Huntsville: 77-90.
- Papageorgakis, I., Koumantakis, I., 1978. Hydrogeological study of Halkidiki and the basins of Anthemountas and Epanomi, Thessaloniki (in Greek), Ministry of Agriculture, p. 59-88, c.5, Athens.
- Pavlidis, S., Mountrakis, D., Kiliyas, A. and Tranos, M., 1990. The role of strikeslip movements in the extensional area of the northern Aegean (Greece), *Annale Tectonique*, 4, 196-211.
- Pingitore Jr, N. E., & Eastman, M. P. (1984). The experimental partitioning of Ba<sup>2+</sup> into calcite. *Chemical Geology*, 45(1-2), 113-120.
- Plan, L., Tschegg, C., De Waele, J., & Spötl, C. (2012). Corrosion morphology and cave wall alteration in an Alpine sulfuric acid cave (Kraushöhle, Austria). *Geomorphology*, 169, 45-54.
- Polyak, V. J., McIntosh, W. C., Guven, N., & Provencio, P. (1998). Age and origin of Carlsbad Cavern and related caves from <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar of alunite. *Science*, 279(5358), 1919-1922.



Polyak, V., Hill, C., & Asmerom, Y. (2008) – Age and evolution of the Grand Canyon revealed by U-Pb dating of water table-type speleothems. *Science*, 319(5868), 1377-1380.

Polyak, V. J., DuChene, H. R., Davis, D. G., Palmer, A. N., Palmer, M. V., & Asmerom, Y. (2013). Incision history of Glenwood Canyon, Colorado, USA, from the uranium-series analyses of water-table speleothems. *International Journal of Speleology*, 42(3), 193-202.

Polyak, V.J., Asmerom, Y., Hill, C., Palmer, A.N., Provencio, P.P., Palmer, M.V., McIntosh, W.C., Decker, D.D., Onac B.P., (2014). Isotopic studies of byproducts of hypogene speleogenesis and their contribution to the geologic evolution of the western United States. In: Klimchouk, A., Sasowsky, I.D., Myroie, J., Engel, S., Engel, A.S. (eds) *Hypogene cave morphologies*, vol 18. Karst Water Institute special publication, pp 88–96.

Poulianos N.A., 2007 – *The cave of the petralonian archanthropinae* (8th edition), ISBN 960-86804-3-3, 97 p.

Puşcaş, C. M., Onac, B. P., Effenberger, H. S., & Povară, I. (2013). Tamarugite-bearing paragenesis formed by sulphate acid alteration in Diana Cave, Romania. *European Journal of Mineralogy*, 25(3), 479-486.

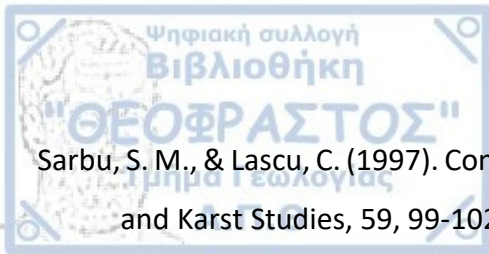
Πομώνης, Π. (2003). *Οι οφιόλιθοι της οροσειράς του Κόζιακα: γεωλογική μελέτη-πετρογενετική εξέλιξη-γεωτεκτονική ερμηνεία* (Doctoral dissertation, Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας. Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών).

Rigakis N., Parassis A. & Georgala D., 1995 – The origin of hydrocarbons and the source rock potential in the Thermaikos basin, Eastern Greece. *Abstracts of the Conference and Exhibition: Modern exploration and improved oil and gas recovery methods*, Cracow, Poland, p. 174-175, Geosynoptics Society GEOS.

Rigakis N., Roussos N., Kamberis E. & Proedrou P., 2001 – Hydrocarbon gas accumulations in Greece and their origin. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, **34 (3)**: 1265-1273.

Roedder, E., 1984: *Fluid Inclusions*.- *Reviews in Mineralogy*, 12, 1,646.

Roussos N., 1993 – The gas field of Epanomi (Thessaloniki). An example of a fractured reservoir. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, **28 (2)**: 507-523. (in Greek with English abstract)



Sarbu, S. M., & Lasca, C. (1997). Condensation corrosion in Movile cave, Romania. *Journal of Caves and Karst Studies*, 59, 99-102.

Sharp, Z. (2017). *Principles of stable isotope geochemistry*. Pearson Education, Upper Saddle River, NJ.

Sotiriadis L., 1969 - Über der Borhaltige Salzquelle und der Dampfe am Agia Paraskevi. SW Kassandra, Chalkidiki. *Scientific Annals, Faculty of Physics and Mathematics, A.U.TH.*, 11: 1-21.

Sotiriadis L., Psilovikos A. & Vavliakis E., 1982 - Development of subsurface karst in the area of Agia Paraskevi. Kassandra-Chalkidiki. *Bulletin of the Hellenic Speleological Society*, 18: 427-439.

Spirakis, C. and Cunningham, K. (1992). Genesis of sulfur deposits in Lechuguilla Cave, Carlsbad Caverns National Park, New Mexico. *Native Sulfur—Developments in Geology and Exploration: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (AIME)*, 139-145.

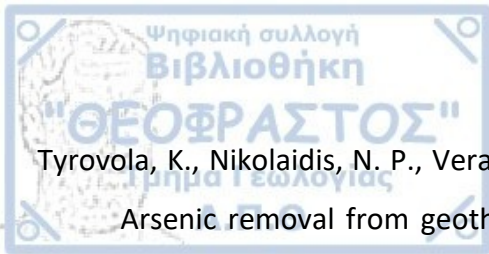
Spötl, C., Dublyansky, Y., Meyer, M., & Mangini, A. (2009). Identifying low-temperature hydrothermal karst and palaeowaters using stable isotopes: a case study from an alpine cave, Entrische Kirche, Austria. *International Journal of Earth Sciences*, 98(3), 665-676.

Temovski, M., Audra, P., Mihevc, A., Spangenberg, J. E., Polyak, V., McIntosh, W., & Bigot, J. Y. (2013). Hypogenic origin of Provalata Cave, Republic of Macedonia: a distinct case of successive thermal carbonic and sulfuric acid speleogenesis. *International Journal of Speleology*, 42(3), 235.

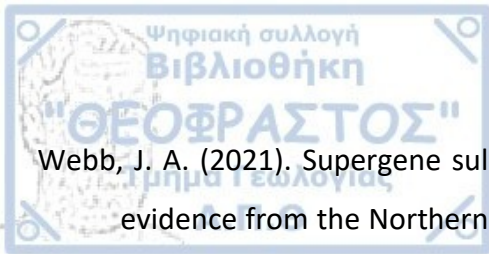
Temovski, M., Futó, I., Túri, M., & Palcsu, L. (2018). Sulfur and oxygen isotopes in the gypsum deposits of the Provalata sulfuric acid cave (Macedonia). *Geomorphology*, 315, 80-90.

Tranos, M. D., 2011. Strymon and Strymonikos Gulf basins (Northern Greece): implications on their formation and evolution from faulting. *J. Geodyn.*, 51.4: 285-305.

Τρανός, Μ. (2011). Γεωλογικές χαρτογραφήσεις: γεωλογικοί χάρτες και τομές. University Studio Press, σελ. 306.



- Tyrovola, K., Nikolaidis, N. P., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., & Koulouridakis, P. E. (2006). Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron—effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research*, 40, 2375–2386.
- Tziritis, E., & Kelepertzis, A. (2011). Trace and ultra-trace element hydrochemistry of Lesvos thermal springs. In *Advances in the research of aquatic environment* (pp. 185-192). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Uygur, V., & Rimmer, D. L. (2000). Reactions of zinc with iron-oxide coated calcite surfaces at alkaline pH. *European Journal of Soil Science*, 51(3), 511-516.
- Φυτίκας, Μ. Δ., & Ανδρίτσος, Ν. (2004). Γεωθερμία. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, σ. 416.
- Vaxevanopoulos, M. and Melfos, V, 2010. Hypogenic features in Maronia cave, Thrace, Greece. Evidence from morphologies and fluid inclusions. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 43(2), pp.948-957.
- Vött, A. (2007). Relative sea level changes and regional tectonic evolution of seven coastal areas in NW Greece since the mid-Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 26(7-8), 894-919.
- Voudouris, P., Mavrogonatos, C., Melfos, V., Spry, P.G., Magganas, A., Alfieris, D., Soukis, K., Tarantola, A., Periferakis, A., Kołodziejczyk, J., C. Scheffer, A. Repstock, M. Zeug, 2019. The geology and mineralogy of the Stypsi porphyry Cu-Mo-Au-Re prospect, Lesvos Island, Aegean Sea, Greece. *Ore Geol. Rev*, 112, 103023.
- Vougioukalakis, G. (2002). Petrological, geochemical, volcanological study of the Almopias Pliocene volcanic formations and their correlation with the geothermal manifestations in the area. Ph.D Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, pp. 303.
- Veni, G., Poulianos, N.A., Golubovic-Deligianni, M. and Poulianos, A.N., 2009. Preliminary hydrogeologic survey of Petralona Cave, Chalkidiki, Greece. *Proceedings of the 15th International Congress of Speleology*, William B. White, ed., Kerrville, Texas, 1,717-1,722.
- Voutsas D., Dotsika E., Kouras A., Poutoukis D., & Kouimtzi T., 2009 – Study on distribution and origin of boron in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece by employing chemical and isotopic tracers. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2): 1264-1272.



Webb, J. A. (2021). Supergene sulphuric acid speleogenesis and the origin of hypogene caves: evidence from the Northern Pennines, UK. *Earth Surface Processes and Landforms*, 46(2), 455-464.

Williams, A. J., Alpers, C. N., Sumner, D. Y., Campbell, K. M., 2017. Filamentous hydrous ferric oxide biosignatures in a pipeline carrying acid mine drainage at Iron Mountain Mine, California. *Geomicrobiol. J.*, 34.3: 193-206.

Williams, A. J., Sumner, D. Y., Alpers, C. N., Karunatillake, S., Hofmann, B. A., 2015. Preserved filamentous microbial biosignatures in the Brick Flat gossan, Iron Mountain, California. *Astrobiology*, 15.8: 637-668.

Wong, K., Draper, K., Feng, L., Hawkins, P., Oakley, S., & Zheng, X. X. (2019). The geology of Mount Orliakas and the Pindos Ophiolite, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 54(1), 144.

Zachara, J. M., Kittrick, J. A., & Harsh, J. B. (1988). The mechanism of Zn<sup>2+</sup> adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(9), 2281-2291.

Zarasvandi, A., Rezaei, M., Sadeghi, M., Pourkaseb, H., & Sepahvand, M. (2016). Rare-earth element distribution and genesis of manganese ores associated with Tethyan ophiolites, Iran: A review. *Mineralogical Magazine*, 80(1), 127-142.

Zelilidis, A., Piper, D. J. W., & Kontopoulos, N. (2002). Sedimentation and basin evolution of the Oligocene-Miocene Mesohellenic basin, Greece. *Aapg Bulletin*, 86(1), 161-182.

Zkeri, E., Aloupi, M., & Gaganis, P. (2015). Natural occurrence of arsenic in groundwater from Lesvos Island, Greece. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(9), 1-16.