

Επιστημονική Επιτηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	31-36	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΛΙΟΥΧΩΝ ΑΣΤΡΙΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΟΝΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Θεοδόσγλου Ε.¹, Κορωναίος Α.¹, Παρασκευόπουλος Κ.Μ.² και Σολδάτος Τ.¹

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 54124 Θεσσαλονίκη, eltheod@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr

² Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ. 54124 Θεσσαλονίκη, kpar@auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η δομή φυσικών καλιούχων αστρίων από πυριγενή πετρώματα εξετάζεται με τις μεθόδους περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (X-Ray Powder Diffraction, XRPD) και φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Από την ανάλυση με XRPD διακρίθηκαν τρεις ομάδες ορυκτών: μικροκλινείς (42 δείγματα), ορθόκλαστα (22 δείγματα) και σανίδια (25 δείγματα), υπολογίστηκαν οι κυψελιδικές τους παράμετροι και βρέθηκε η θερμοκρασία δομικής κατάστασης των καλιούχων αστρίων. Στα φάσματα FTIR των δειγμάτων σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κορυφές περίπου στα 530-550 cm^{-1} και στα 630-650 cm^{-1} που αποδίδονται στο βαθμό της ταξινομημένης διάταξης Si-Al στη δομή των καλιούχων αστρίων. Από το συσχετισμό των κυματάρθρων των παραπάνω κορυφών αρχικά με την πιθανότητα εύρεσης του Al σε μία από τις T1 θέσεις και στη συνέχεια με τη θερμοκρασία δομικής κατάστασης των καλιούχων αστρίων προέκυψε γραμμική συσχέτισή τους με πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης.

ABSTRACT

CORRELATION OF THE STRUCTURE OF NATURALLY OCCURRED K-FELDSPARS WITH X-RAY POWDER DIFFRACTION AND FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY ANALYSIS

Theodosoglou E.¹, Koroneos A.¹, Paraskevopoulos K.M.², and Soldatos T.¹

¹ Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, eltheod@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr

² Solid State Section, Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, kpar@auth.gr

The structure of natural K-feldspars from igneous rocks has been examined with X-ray powder diffraction (XRPD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. From the XRPD analysis three species have been distinguished, microclines (42 samples), orthoclases (22 samples) and sanidines (25 samples), their unit cell parameters were calculated and their temperature based on their structural state was found. From their FTIR transmittance spectra of special interest are the bands located at about 530-550 and 630-650 cm^{-1} which are attributed to the Al-Si ordering in the structure of K-feldspars. The correlation of these bands with the possibility of Al to occupy one of the T1 sites and with their temperature, based on their structural state, revealed a linear correlation with a very high correlation coefficient R.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι άστριοι είναι από τις ομάδες ορυκτών που έχουν μελετηθεί διεξοδικά, αφού συναντώνται στην πλειοψηφία των πετρωμάτων. Πολλές από τις έρευνες που έχουν γίνει κι αφορούν τα δομικά τους χαρακτηριστικά έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση μεθόδων, όπως η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ και η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (Barth 1964, Hovis 1986, Harris et al. 1989, Kronenberg et al. 1996, Zhang et al. 1997). Ωστόσο, η πλειοψηφία των μελετών που έχουν γίνει με τη φασματοσκοπία υπερύθρου περιλαμβάνουν συνθετικούς κρυστάλλους καλιούχων αστρίων ή/και μονοκρυστάλλους. Ένας μικρός αριθμός μελετών αφορούν μονοκρυστάλλους φυσικών καλιούχων αστρίων, ενώ ακόμη λιγότερες αναφέρονται σε κονιοποιημένα δείγματα. Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι κυψελιδικές πα-

ράμετροι ενός μεγάλου πλήθους φυσικών καλιούχων αστρίων από πυριγενή πετρώματα της Βόρειας Ελλάδας και γίνεται μία προσπάθεια συσχέτισμού των δομικών χαρακτηριστικών τους με τα φάσματα υπερύθρης ακτινοβολίας τους. Η εργασία αυτή έχει ως στόχο να τιμήσει τη μνήμη του Καθηγητή Κ. Σολδάτου, που για τέσσερις δεκαετίες περίπου αφιέρωσε ένα μεγάλο μέρος της έρευνάς του στη μελέτη των αστρίων και μετέδωσε στους μαθητές του το ζωηρό ενδιαφέρον του για τα σημαντικά αυτά ορυκτά.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1 Δείγματα – Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρού-

σα μελέτη προέρχονται από διάφορες εμφανίσεις πυριγενών πετρωμάτων της Βόρειας Ελλάδας τόσο ηφαιστειακών, όσο και πλουτωνικών (Πίν. 1). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω: Για κάθε πέτρωμα κατασκευάστηκε λεπτή τομή για την οπτική παρατήρηση των ορυκτών συστατικών του και μία πρώτη μελέτη των καλιούχων αστρών, πιθανών αλλοιώσεων τους, εγκλεισμάτων και την παρουσία απομεικτικών φαινομένων. Έπειτα, τα δείγματα κοκκοποιήθηκαν σε κοκκομετρία 100-150 μm κι ακολούθησε ο διαχωρισμός των σαλικών από τα φεμικά συστατικά τους με τη χρήση του μαγνητικού διαχωριστή Franz L-1. Οι καλιούχοι άστριοι διαχωρίστηκαν από τα υπόλοιπα σαλικά ορυκτά με τη χρήση του βαρέως διαλύματος Sodium Polytungstate (SPT) με ειδικό βάρος 2,58. Στα δείγματα που κρίθηκε απαραίτητο, ακολούθησε επιπλέον διαχωρισμός με SPT αυτή τη φορά με ειδικό βάρος 2,54, κυρίως για την απομάκρυνση ζεόλιθων. Οι καθαροί πλέον καλιούχοι άστριοι κοκκοποιήθηκαν σε δύο κλάσματα, ένα μικρότερο των 20 μm κι ένα μεταξύ 20 κι 63 μm. Το πρώτο κλάσμα χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-X, ενώ το δεύτερο για τη λήψη των φασμάτων της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

2.2 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (XRPD)

Η λήψη των περιθλασιογραμμάτων κόνεως ακτίνων-X έγινε σε περιθλασίμετρο PHILIPS PW 1820/00, με μικροεπεξεργαστή PW 1710 και λογισμικό PC-APD, του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, του Τμήματος Γεωλογίας, του Α.Π.Θ. Οι συνθήκες λήψης των περιθλασιογραμμάτων όλων των δειγμάτων ήταν 35 kV και 25 mA, χρησιμοποιήθηκε φίλτρο Ni και λυχνία Cu, ενώ η ακτινοβολία ήταν $CuK_{\alpha_{ave}}$. Η περιοχή σάρωσης ήταν από 3 έως 63° με ταχύτητα σάρωσης 0,6°/min. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων (Πίν. 1) έγινε με τη χρήση της βάσης δεδομένων JCPDS-ICDD (2003). Για την ταυτοποίηση και τον υπολογισμό των κυψελιδικών παραμέτρων του κάθε δείγματος η καρτέλα που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή που η θέση των κορυφών ανάκλασής της ερχόταν στην καλύτερη δυνατή συμφωνία με τη θέση των κορυφών ανάκλασης του εξεταζόμενου δείγματος. Οι κυψελιδικές παράμετροι καθώς επίσης κι οι βελτιώσεις τους (refinements) υπολογίστηκαν με τη χρήση του λογισμικού CHECKCELL. Για τον υπολογισμό των κυψελιδικών παραμέτρων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο μέγιστος αριθμός ανακλάσεων για το κάθε δείγμα, συμπεριλαμβανομένων όμως πάντα των ανακλάσεων 201, 112, 001, 111, 002, 220, 022, 112, 240, 151, 060, 241 και 204. Ως εξωτερική σταθερά (standard) χρησιμοποιήθηκε πυρίτιο. Οι τιμές των ληφθέντων ανακλάσεων της σταθεράς συγκρινόταν με τις πραγματικές της τιμές κι υπολογιζόταν η διαφορά, η οποία προσθέτοταν ή αφαιρούσαν κατά περίπτωση στις τιμές κάθε δείγματος.

Με τη βοήθεια της εξίσωσης του Luth (Εξ. 1) (Stewart & Wright 1974) υπολογίστηκε η πιθανότητα ($t_1 \cdot 0 + t_1 \cdot m$) της κατάληψης μίας εκ των T_1 θέσεων ($T_1 \cdot 0$ και $T_1 \cdot m$) από το κατίον του Al, ενώ ο προσδιορισμός της θερμοκρασιακής τους κατάστασης με βάση τα δομικά τους χαρακτηριστικά έγινε με τη χρήση του διαγράμματος $t_1 \cdot 0 + t_1 \cdot m / T$ (Σχ. 2) των Stewart & Wright (1974).

$$T_1 = t_1 \cdot 0 + t_1 \cdot m = \frac{c - 0,45132b - 1,22032}{1,6095 - 0,11252b} \quad \text{Εξ. 1}$$

2.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FTIR)

Για τη λήψη των φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Spectrum 1000 της εταιρίας PERKIN-ELMER, του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, του Τμήματος Φυσικής, του Α.Π.Θ. Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1,8 mg καλιούχου άστριου κοκκομετρίας 20-63 μm, από το κάθε δείγμα, το οποίο ομογενοποιήθηκε με 180 mg KBr (αναλογία 1:100) κατάλληλης κοκκομετρίας και καθαρότητας για τη λήψη φασμάτων FTIR. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε φορέα διαμέτρου 13 mm και του ασκήθηκε πίεση 4 τόνων για 3 λεπτά και στη συνέχεια 7 τόνων για 10 λεπτά σε υδραυλική πρέσα χειρός, μετατρέποντάς το σε συμπαγές δισκίο. Πριν από κάθε λήψη φάσματος τα δισκία θερμαινόταν στους 110° C για 48 ώρες, ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα λήψης κορυφών που θα οφείλονταν στην παρουσία προσροφημένης υγρασίας από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου (Mid IR, MIR, από 400 έως 1400 cm^{-1}), όπου εμφανίζονται οι δονήσεις των δεσμών Si και Al με το O στο πλέγμα των ορυκτών, με 128 σαρώσεις και με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Ως αναφορά χρησιμοποιήθηκε ένα δισκίο καθαρού KBr βάρους 180 mg.

Πίνακας 1. Αναλυθέντες καλιούχοι άστριοι.

Δείγμα	Περιοχή	Κ-άστριος*	Προγενέστερες μελέτες
Ξ	Ξάνθη	Or	Χριστοφίδης (1977)
ΠΔ	Παρανέστι	Mc - Or	Σκλαβούνος (1981)
ΕΔ	Ελατιά	Mc	Σολδάτος (1985)
ΒΣ	Βροντού	Mc - Or	Theodorikas (1983)
ΣΧ	Σιθωνία	Mc	D'Amico et al. (1990)
Σ	Σαμοθράκη	Or - Sa	Koroneos & Christofides (1985)
ΚΒ	Καστανιά	Mc	Korωναίος et al. (2000)
Κ	Καστοριά	Mc	Γρηγοριάδου (2001)
ΜΚ	Μαρώνεια	Or	Παπαδοπούλου (2003)
ΒΦ	Βαρούντας	Mc	Κορωναίος (1991)
ΑΕ	Αλμωπία	Sa	Βουγιουκαλάκης (2002)
ΔΚΞ	Διπόταμο-Καλότυχο	Sa	

* Or: Ορθόκλαστο, Mc: Μικροκλινής, Sa: Σανιδίνο

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ταξινομούνται ως σανιδίνα, ορθόκλαστα και μικροκλινείς. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένα δείγματα παρατηρήθηκε η παρουσία μικρού ποσοστού αλβίτη με τη μορφή περθιτικών απομεικτικών σωμάτων. Η παρουσία περθιτών και μικροπερθιτών επιβεβαιώθηκε και με την παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο. Νατριούχος φάση παρατηρήθηκε στα περιθλασιογράμματα των δειγμάτων που περιείχαν μικροπερθίτες, ενώ αυτά που περιείχαν περθίτες εμφάνισαν σχεδόν μόνο

καλιούχο φάση. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των κόκκων των δειγμάτων κατά το διαχωρισμό τους με τα βαρέα διαλύματα. Οι κόκκοι με μεγάλο ποσοστό περθιτών βυθίστηκαν, αυτοί όμως που περιείχαν μικρό ποσοστό επέπλεαν μαζί με αυτούς της αμιγούς καλιούχου φάσης, καθιστώντας αδύνατο το διαχωρισμό τους.

Οι κυψελιδικές παράμετροι των αστρίων, η τιμή $t_{10+t_{1m}}$ και η θερμοκρασία με βάση τη δομική τους κατάσταση παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Από τον πίνακα φαίνεται ότι η πιθανότητα εύρεσης του Al σε μία από τις δύο T1 θέσεις είναι αρκετά μικρή στα σανίδια και η θερμοκρασία που προκύπτει από τη δομική τους κατάσταση αρκετά μεγάλη. Η αύξηση της πιθανότητας εύρεσης Al σε κάποια από τις T1 θέσεις αυξάνεται στα ορθόκλαστα σε σχέση με τα σανίδια και λαμβάνει τις υψηλότερες τιμές στους μικροκλινείς. Αντίστοιχα, οι τιμές της θερμοκρασίας είναι μικρότερες στα ορθόκλαστα από τα σανίδια κι ακόμη μικρότερες στους μικροκλινείς. Η συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων είναι αναμενόμενη, αφού τα υψι-σανίδια παρουσιάζουν την πλήρως μη ταξινομημένη δομική κατάσταση των καλιούχων αστρίων, ενώ οι χαμαι-μικροκλινείς πλήρως ταξινομημένη δομική κατάσταση, με τα ενδιάμεσα μέλη (ορθόκλαστα) να παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές.

3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FTIR)

Στα φάσματα όλων των δειγμάτων παρατηρήθηκαν έξι κοινές κορυφές περίπου στα 426, 463, 584, 604, 726 και 772 cm^{-1} (Theodosoglou et al. 2010). Ακόμη, στην περιοχή από 1000 έως 1200 cm^{-1} εμφανίζονται δύο πεπλατυσμένες κορυφές, οι οποίες σε μερικά δείγματα φαίνεται ότι διαχωρίζονται σε τέσσερις (Iiishi et al. 1971, Matteson & Herron 1993).

Εκτός όμως από τις κοινές κορυφές, η κάθε ομάδα δειγμάτων παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στις κορυφές της. Συγκεκριμένα, στα φάσματα των σανιδίων και των ορθοκλάστων παρουσιάζονται δύο πεπλατυσμένες κορυφές στα 1030 και 1125 cm^{-1} , ενώ στα φάσματα των μικροκλινών στην ίδια περιοχή εμφανίζονται τέσσερις κορυφές στα 1010, 1030, μία πεπλατυσμένη περίπου στα 1090 και μία οξεία στα 1136 cm^{-1} . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο κορυφές περίπου στα 530 έως 550 cm^{-1} και 630 έως 650 cm^{-1} , οι οποίες εμφανίζονται σε χαμηλότερο ή υψηλότερο κυματάριθμο μεταξύ των τριών ομάδων των ορυκτών. Στα σανίδια οι παραπάνω κορυφές εμφανίζονται περίπου στα

546 και 636 cm^{-1} , στα ορθόκλαστα περίπου στα 543 και 640-642 cm^{-1} , αντίστοιχα, ενώ στους μικροκλινείς περίπου στα 536-538 και 646-648 cm^{-1} . Η λεπτομερής ανάλυση των φασμάτων των καλιούχων αστρίων, καθώς και η απόδοση των κορυφών σε συγκεκριμένες δονήσεις δεσμών περιγράφεται από τους Theodosoglou et al. (2010).

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

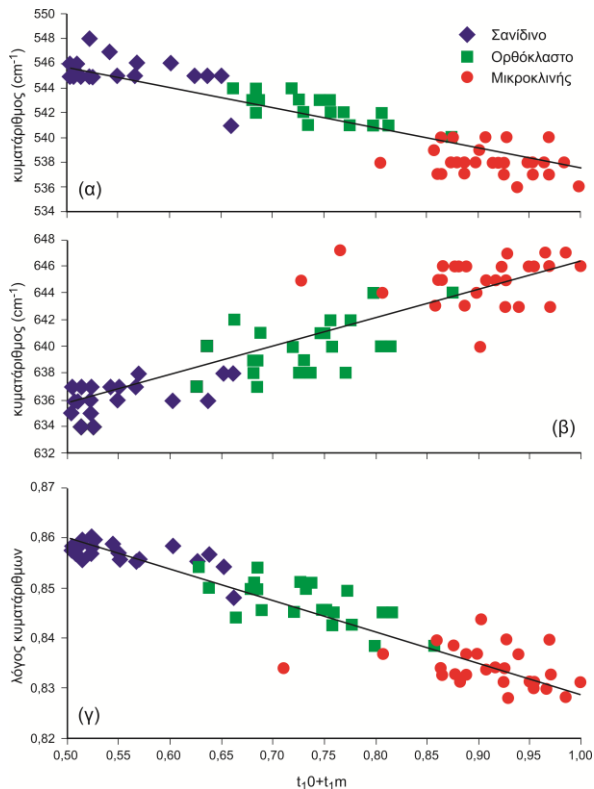
Η δομή των αλκαλιούχων αστρίων αποτελείται από ένα τρισδιάστατο ικρίωμα τετραέδρων Si και Al. Οι τρεις από τις τέσσερις τετραεδρικές θέσεις της μοναδιαίας κυψελίδας τους καταλαμβάνονται από Si, ενώ η τέταρτη από Al. Οι υψηλών θερμοκρασιών μορφές KAlSi_3O_8 , το σανίδιο και το ορθόκλαστο, κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα (C2/m), ενώ ο χαμηλής θερμοκρασίας μικροκλινής κρυσταλλώνεται στο τρικλινές (C1). Τα αμιγώς καλιούχα μέλη της ισόμορφης σειράς είναι σπάνιο να βρεθούν και συνήθως περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό νατρίου φάσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες το Na και το K σχηματίζουν ισόμορφη σειρά παράμιξης στερεού διαλύματος. Με αργή ψύξη, όμως, η νατριούχος φάση απομεινύεται από την καλιούχο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αμιγώς καλιούχες περιοχές κι αμιγώς νατριούχες. Από την απόμειξη αυτή δημιουργείται κι ένας νέος ιστός, ο κρυστοπερθιτικός, μικροπερθιτικός ή περθιτικός, με βάση το μέγεθος των περιοχών της νατριούχου φάσης (Deer et al. 1971, Smith & Brown 1988). Σε κάποια από τα δείγματα που μελετήθηκαν, η παρουσία περθιτών είναι έντονη κι αυτό πιστοποιείται και από τα περιθλασιογράμματά τους αλλά και από την οπτική παρατήρηση.

Τα φάσματα υπερύθρου των δειγμάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Laves & Hafner (1956), Hafner & Laves (1957) και Martin (1970) που μελέτησαν φάσματα αλκαλιούχων αστρίων. Οι μικροκλινείς που έχουν πλήρως ταξινομημένη δομή παρουσιάζουν φάσματα με οξείες κι ευδιάκριτες κορυφές. Αντιθέτως, τα πλήρως μη ταξινομημένης δομής σανίδια έχουν φάσματα με περισσότερο πεπλατυσμένες και λιγότερες σε αριθμό κορυφές, μία παρατήρηση που έχει γίνει κι από τους Moenke (1974) και White (1974). Η συμπεριφορά αυτή των δειγμάτων σχετίζεται με την ταξινόμηση του Si και του Al στη δομή των καλιούχων α-

Πίνακας 2. Σταθερές κυψελίδας αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, η πιθανότητα εύρεσης του Al σε μία από τις T1 θέσεις και η θερμοκρασία του καλιούχου άστριου όπως προέκυψε από το διάγραμμα των Stewart & Wright (1974).

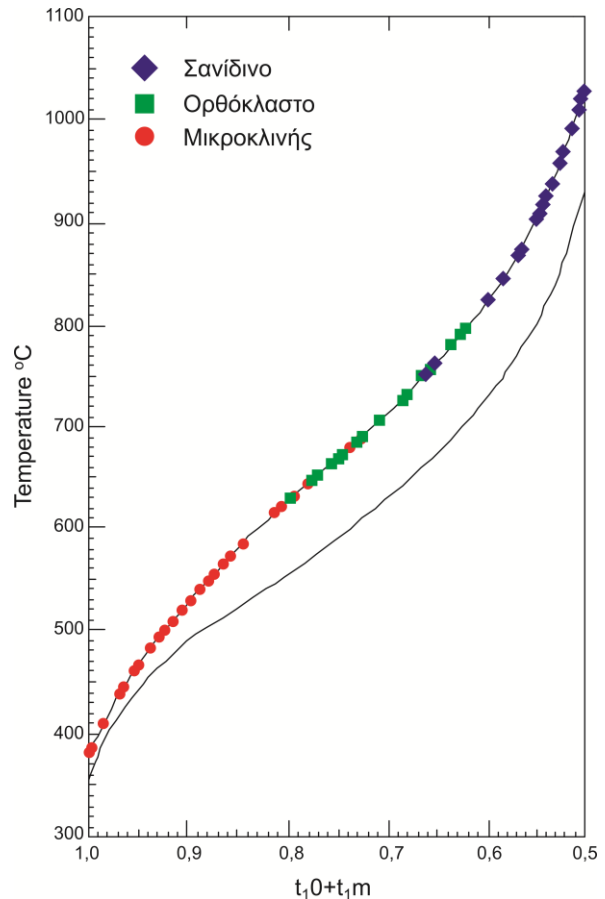
Δείγμα	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$t_{10+t_{1m}}$	T (°C)
AE 4	8,361	13,000	7,163	90,00	116,29	90,00	0,514	990
Σ 7	8,469	13,012	7,173	90,00	116,11	90,00	0,548	908
ΔΚΞ 3	8,502	13,005	7,173	90,00	116,03	90,00	0,569	869
Ξ 1	8,553	12,971	7,185	90,00	116,03	90,00	0,736	683
Ξ 9	8,563	12,989	7,190	90,00	116,01	90,00	0,726	690
MK 1	8,549	12,997	7,186	90,00	115,98	90,00	0,681	732
MK 6	8,548	12,989	7,184	90,00	116,02	90,00	0,684	731
ΕΔ 4	8,518	12,940	7,193	90,28	115,97	88,77	0,865	564
ΒΣ 8	8,532	12,923	7,191	90,39	115,71	88,22	0,888	539
ΣΧ 2	8,575	12,956	7,211	90,49	115,79	87,74	0,949	468

στρίων (Laves & Hafner 1956, Hafner & Laves 1957, Moenke 1974). Όλα τα παραπάνω παρατηρούνται και στα δείγματα που μελετήθηκαν. Στα φάσματα των σανιδίων οι κορυφές είναι περισσότερο πεπλατυσμένες από τις αντίστοιχες των φασμάτων των ορθόκλαστων, ενώ αυτές είναι με τη σειρά τους περισσότερο πεπλατυσμένες και λιγότερες σε αριθμό από τις κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα των μικροκλινών.



Σχήμα 1. Προβολή των εξεταζόμενων καλιούχων αστρίων σε διαγράμματα: α) Της κορυφής των 534-548 cm^{-1} β) της κορυφής των 634-648 cm^{-1} και γ) του λόγου των κυματάρθρων της πρώτης κορυφής προς τη δεύτερη ως προς το $t_{10}+t_{1m}$.

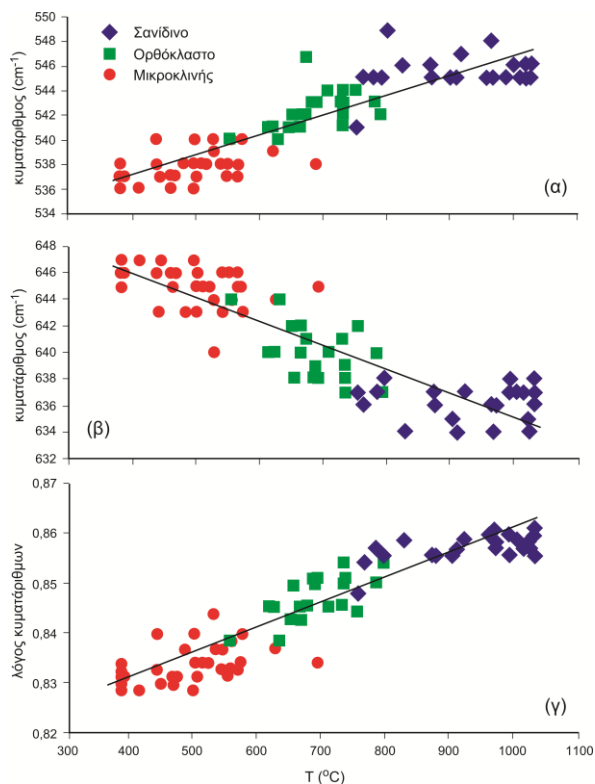
Οι κύριες διαφορές μεταξύ των τριών ομάδων των καλιούχων αστρίων εντοπίζονται στη μετακίνηση των θέσεων των κορυφών που σχετίζονται με τις δονήσεις κάμψης των δεσμών O-Si-O και O-Si(Al)-O κι έκτασης του K-O. Οι κορυφές αυτές σχετίζονται με το βαθμό της ταξινομημένης διάταξης των αστρίων (Hafner & Laves 1957, Harris et al. 1989, Matteson & Herron 1993). Η κορυφή περίπου στα 546 cm^{-1} στα φάσματα των σανιδίων αποδίδεται στη σύζευξη των δονήσεων κάμψης των δεσμών O-Si-O κι έκτασης του K-O. Η κορυφή αυτή μετακινείται σε μικρότερους κυματάρθρους, περίπου στα 542-544 cm^{-1} στα φάσματα των ορθοκλάστων και περίπου στα 536-538 cm^{-1} στα φάσματα των μικροκλινών. Η κορυφή που παρατηρείται περίπου στα 636 cm^{-1} στα φάσματα των σανιδίων κι οφείλεται στην κάμψη των δεσμών O-Si(Al)-O μετακινείται σε μεγαλύτερους κυματάρθρους, περίπου στα 640-642 cm^{-1} και 646-648 cm^{-1} στα φάσματα των ορθόκλαστων και των μικροκλινών, αντίστοιχα.



Σχήμα 2. Προβολή των εξεταζόμενων καλιούχων αστρίων στο διάγραμμα των Stewart & Wright (1974).

Από την προβολή των κυματάρθρων των κορυφών αυτών ως προς την $t_{10}+t_{1m}$ προκύπτει ότι οι κορυφές αυτές σχετίζονται με την πιθανότητα κατάληψης των θέσεων T1 από το κατίον του Al. Συγκεκριμένα, όσο η τιμή $t_{10}+t_{1m}$ αυξάνεται και πλησιάζει τη μονάδα ($t_{10}+t_{1m} \approx 1$), τότε η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 530 έως 550 cm^{-1} μετακινείται προς τους μικρότερους κυματάρθρους, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 630 έως 650 cm^{-1} μετακινείται προς τους μεγαλύτερους κυματάρθρους (Theodosoglou et al. 2010). Από τα διαγράμματα κυματάρθρου - $t_{10}+t_{1m}$ (Σχ. 1α,β) παρατηρήθηκε ότι η μετακίνηση αυτή των δύο κορυφών ακολουθεί μία γραμμική κατανομή της μορφής $y = ax + b$ και πιο συγκεκριμένα για την κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα 530 έως 550 cm^{-1} η εξίσωση είναι η $T(^{\circ}\text{C}) = -17,56v_{530-550} + 554,59$ (Εξ. 2), ενώ για την κορυφή περίπου στα 630 έως 650 cm^{-1} η εξίσωση παίρνει τη μορφή $T(^{\circ}\text{C}) = 21,25v_{630-650} + 624,9$ (Εξ. 3). Από την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων προκύπτει ότι το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης (R^2) πλησιάζει αρκετά στη μονάδα, με τιμή $R^2=0,88$ και $R^2=0,86$ για την πρώτη και τη δεύτερη κορυφή, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας πολύ καλή συσχέτιση της θέσης των κορυφών με την πιθανότητα της παρουσίας του Al σε μία από τις δύο T1 θέσεις και συνεπώς και της δομικής κατάστασης του καλιούχου άστριου. Ο λόγος των κυματάρθρων των δύο κορυφών (530 έως 550 cm^{-1} και 630 έως 650 cm^{-1}) εμφανίζει αρνητική συσχέτιση με την τιμή $t_{10}+t_{1m}$ (Hafner & Laves 1957,

Harris et al. 1989, Matteson & Herron 1993, Theodosoglou et al. 2010) που εκφράζεται από τη γραμμική σχέση, $T(^{\circ}\text{C}) = -0,06v_{(530-550/630-650)} + 0,89$ (Εξ. 4) και με πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης, $R^2=0,89$ (Σχ. 1γ). Συνεπώς, ο λόγος των κυματάρθρων των δύο κορυφών είναι μεγαλύτερος στους υψηλές θερμοκρασίας και χαμηλού βαθμού ταξινομημένης διάταξης Si/Al καλιούχους αστρίους (σανίδινα) και μικρότερος σε αυτούς χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλού βαθμού ταξινόμησης Si/Al (μικροκλιניים). Στα ορθόκλαστα, που αποτελούν ενδιάμεσες δομές, μεταξύ των δύο ακραίων μελών, ο λόγος των δύο κορυφών παίρνει ενδιάμεσες τιμές (Theodosoglou et al. 2010).



Σχήμα 3. Προβολή των εξεταζόμενων καλιούχων αστρίων σε διαγράμματα: α) Της κορυφής των 534-548 cm^{-1} , β) της κορυφής των 634-648 cm^{-1} και γ) του λόγου των κυματάρθρων της πρώτης κορυφής προς τη δεύτερη ως προς τη θερμοκρασία ($T^{\circ}\text{C}$).

Οι Stewart & Wright (1974) πρότειναν ένα διάγραμμα συσχέτισμού του βαθμού ταξινόμησης Si/Al με τη θερμοκρασία. Ουσιαστικά, η θερμοκρασία του καλιούχου άστριου που λαμβάνεται από το διάγραμμα αυτό είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη δομική του κατάσταση. Οι θερμοκρασίες που προκύπτουν από την προβολή των μελετηθέντων δειγμάτων στο διάγραμμα (Σχ. 2) φαίνονται στον πίνακα 2. Η προβολή των κυματάρθρων των κορυφών 530 έως 550 cm^{-1} και 630 έως 650 cm^{-1} ως προς την θερμοκρασία (Σχ. 3α, β, γ) υποδεικνύει γραμμική σχέση μεταξύ τους που εκφράζεται από τις σχέσεις $T(^{\circ}\text{C})=0,02v_{530-550}+530,98$ (Εξ. 5) ($R^2=0,86$) και $T(^{\circ}\text{C})=-0,02v_{630-650}+653,5$ (Εξ. 6) ($R^2=0,84$) αντίστοιχα. Στο διάγραμμα που προβάλλεται ο λόγος των κυματάρθρων των δύο κορυφών ως προς τη θερμοκρασία των καλιούχων αστρίων παρα-

τηρείται επίσης γραμμική σχέση, που εκφράζεται με την εξίσωση $T(^{\circ}\text{C})=5 \cdot 10^{-5}v_{(530-550/630-650)}+0,81$ (Εξ. 7) ($R^2=0,87$).

Με βάση τις πολύ καλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης των παραπάνω γραμμικών συσχετισμών, που προήλθαν από τη χρήση δεδομένων από τα περιθλασιογράμματα και τα φάσματα FTIR των καλιούχων αστρίων, το πλήθος των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν και καλύπτουν όλο το εύρος τιμών $t_{10+t_{11}}$ (Σχ. 2), το αυστηρό πρωτόκολλο των εργασιών που ακολουθήθηκε για τη λήψη όσο το δυνατόν καθαρότερων δειγμάτων καλιούχου άστριου και την περαιτέρω επεξεργασία τους, υποστηρίζεται ότι, η θερμοκρασία των καλιούχων αστρίων, με βάση τη δομική τους κατάσταση, μπορεί να υπολογιστεί από τις εξισώσεις 5, 6 και 7, γνωρίζοντας, βέβαια, τη θέση των δύο κορυφών από το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας τους. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί η δομική τους κατάσταση και να υπολογιστεί η θερμοκρασία του καλιούχου άστριου από τη μελέτη του υπέρυθρου φάσματός του, μία διαδικασία ευκολότερη και ταχύτερη από τη λήψη και τη μελέτη του περιθλασιογράμματός του και τη χρήση λογισμικού και πολύπλοκων εξισώσεων κι υπολογισμών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βουγιουκαλάκης Γ. 2002. Πετρολογική, γεωχημική και ηφαιστειολογική μελέτη των Πλειοκαινικών ηφαιστειακών σχηματισμών της Αλμωπίας. Συσχετισμός τους με τις γεωθερμικές εκδηλώσεις της περιοχής. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 303σ.
- Γρηγοριάδου Α. 2001. Ορυκτολογία του πλουτωνίτη της Κατοριάς. Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 57σ.
- Κορωναίος Α. 1991. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούνα. (ΒΔ. Μακεδονία). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 451σ.
- Κορωναίος Α., Τσούτσικα Π., Ελευθεριάδης Γ. & Seidel E. 2000. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Καστανιάς (Βέρμιο). Πρακτ. 1^{ου} Συνεδρίου Οικ. Γεωλ., Ορυκτ. Γεωχ., Κοζάνη, 223-242.
- Παπαδοπούλου Λ. 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 336σ.
- Σκλαβούνος Σ. 1981. Ο γρανίτης του Παρανεστίου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 175σ.
- Σολδάτος Τ. 1985. Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατιάς (Κεντρική Ροδόπη). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 320σ.
- Χριστοφίδης Γ. 1977. Συμβολή εις την μελέτην των πλουτωνικών πετρωμάτων της περιοχής Ξάνθης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 249σ.
- Barth T.F.W. 1964. On the constitution of the alkali-feldspars. *Tschermaks min. u. petr. Mitt.*, Bd. 10, H. 1-4, 14-33.
- D' Amico C., Christofides G., Eleftheriadis G., Bargossi G. M., Campana R. & Soldatos T. 1990. The Sithonia Plutonic Complex (Chalkidiki, Greece). *Miner. Petr. Acta*, XXXIII, 177.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1971. Rock forming minerals, Vol. 4. Framework silicates. London, Longman Group, 435pp.
- Hafner S. & Laves F. 1957. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. *Z. Kristallogr.*, 109, 204-225.

- Harris M.J., Salje E.K.H., Güttler B.K. & Carpenter M.A. 1989. Structural states of natural potassium feldspar: An infrared spectroscopic study. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 649-658.
- Hovis G.L. 1986. Behavior of alkali feldspars: Crystallographic properties and characterization of composition and Al-Si distribution. *Am. Mineral.*, 71, 869-890.
- Iiishi K., Tomisaka T., Kato T., Yamaguchi & Umegaki Y. 1971. Isomorphous substitution and infrared and far infrared spectra of the feldspar group. *N. Jb. Miner. Abh.*, 115, 1, 98-119.
- Koroneos A. & Christofides G. 1985. Preliminary investigation on Al, Si distribution in K-feldspars from Samothraki island (N. Aegean Sea). *Mineral Wealth*, 37, 27-32.
- Kronenberg A.K., Yund R.A. & Rossman G.R. 1996. Stationary and mobile hydrogen defects in potassium feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4075-4094.
- Laves F. & Hafner S. 1956. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption I. (Al,Si)-Verteilung in Feldspäten. *Z. Kristallogr.*, 108, 52-63.
- Martin R.F. 1970. Cell parameters and infrared absorption of synthetic high to low albites. *Contr. Mineral. Petrol.*, 26, 62-74.
- Matteson A. & Herron M.M. 1993. End-member feldspar concentrations determined by FTIR spectral analysis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63(6), 1144-1148.
- Moenke H.H.W. 1974. Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In Farmer, V. C. (ed). *The infra-red spectra of minerals*. 365-382, London, Mineralogical Society, 539pp.
- Smith J.V. & Brown W.L. 1988. *Feldspar minerals*, Vol. 1. Crystal structures, physical, chemical and microtextural properties. Berlin, Springer Verlag, 828pp.
- Stewart D.B & Wright T.L. 1974. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.*, 97, 356-377.
- Theodorikas S. 1983. The mineralogy, petrology and geochemistry of the Serres-Drama granitic complex, Northern Greece. PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, 415pp.
- Theodosoglou E., Koroneos A., Soldatos T., Zorba T. & Paraskevopoulos K.M. 2010. Comparative Fourier transform infrared and X-ray powder diffraction analysis of naturally occurred K-feldspars. *Bull. Geol. Soc. Greece, Proc. of the 12th Intern. Congress, Patras*, 2752-2761.
- White W.B. 1974. Order-Disorder effects. In Farmer, V. C. (ed). *The infra-red spectra of minerals*. 87-110, London, Mineralogical Society, 539pp.
- Zhang M., Salje E.K.H., Carpenter M.A., Parsons I., Kroll H. Reed S.J.B. & Graeme-Barber A. 1997. Exsolution and Al-Si disorder in alkali feldspars: Their analysis by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 82, 849-857.