

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΙΧΝΩΝ ΧΡΥΣΟΥ ΣΕ ΙΛΥΟΛΙΘΟΥΣ ΤΟΥ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ ΣΤΗ ΔΥΤΙΚΗ ΚΡΗΤΗ



ΜΑΡΓΑΡΙΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Αν. Καθηγητής Μανούτσογλου Εμμανουήλ (Επιβλέπων)
Καθηγητής Περδικάτσης Βασίλειος
Αν. Καθηγητής Σταμπολιάδης Ηλίας

ΧΑΝΙΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2009

Αφιερώνεται, στους γονείς μου

προλογος

Το μεγαλύτερο μέρος των εργαστηριακών εργασιών της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, ενώ οι τελικές αναλύσεις έγιναν στα εργαστήρια της Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Απώτερος σκοπός της εργασίας ήταν η διερεύνηση και μια πρώτη προσέγγιση της χωρικής κατανομής ιχνών χρυσού σε ιλυολίθους του Νεογενούς στην περιοχή της Ποταμίδας, της επαρχίας Κισσάμου, του νομού Χανίων. Για την επίτευξη του στόχου αυτού προσεγγίστηκαν γεωλογικοί παράμετροι που αφορούν τους ιλυολιθικούς σχηματισμούς της περιοχής αυτής και χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικές γεωλογικές και μεταλλουργικές μεθοδολογίες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα και κυριότερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την ανάθεση, την καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθεια και την ηθική συμπαράσταση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας. Επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή, κύριο Σταμπολιάδη Ηλία, για την παραχώρηση των εγκαταστάσεων του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και τον χρόνο που αφιέρωσε για την διόρθωση της παρούσας εργασίας. Ακόμη τον Καθηγητή κύριο Περδικάτση Βασίλειο για την παραχώρηση των εγκαταστάσεων του εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας και τον χρόνο που διέθεσε για διορθώσεις και υποδείξεις σχετικές με την εργασία.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους με βοήθησαν κατά την εκτέλεση των αναλύσεων και την συγγραφή του κειμένου. Ιδιαίτερα πρέπει να αναφερθώ στην κυρία Παντελάκη Όλγα, Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, που με την πολύτιμη εμπειρία της με βοήθησε σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας και ανάλυσης, όπως επίσης την κυρία Πεντάρη Δέσποινα, χημικό, για τις χημικές αναλύσεις χρυσού με την μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, την Σταθογιάννη Φωτεινή, Μηχανικό Ορυκτών Πόρων και τον Πηλιώτη Γιάννη, Γεωλόγο, για την ηθική συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια της συγγραφής της διπλωματικής αυτής εργασίας και τον κύριο Παναγόπουλο Γιώργο, Γεωλόγο, για την βοήθεια του κατά την πραγματοποίηση της υπαίθριας δειγματοληψίας. Τέλος ιδιαίτερα πρέπει να ευχαριστήσω τον κύριο Δημόπουλο Νίκο, Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, για την στήριξη και βοήθεια κατά την συγγραφή του παρόντος κειμένου.

Κλείνοντας θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ηθική, οικονομική και κάθε μορφής βοήθεια που μου προσέφεραν απλόχερα κατά τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο την ανίχνευση και τον εντοπισμό ιχνών χρυσού σε ιλυολίθους του Νεογενούς στη βορειοδυτική Κρήτη.

Για τον σκοπό αυτό αρχικά αναφέρονται οι επικρατούσες απόψεις περί της κατανομής του χρυσού σε ορυκτά και σε διαφορετικής λιθολογίας πετρώματα, των μηχανισμών που οδηγούν σε συγκέντρωση και φυσικό εμπλουτισμό του κατά θέσεις καθώς επίσης οι υπάρχουσες απόψεις για την τεκτονοστρωματογραφική εξέλιξη των σχηματισμών του Νεογενούς στην ΒΔ Κρήτη.

Από δύο φυσικά πρανή της μη στρωσιγενούς ιλυολιθικής ακολουθίας, στην στρωματογραφική επαλληλία των Νεογενών σχηματισμών που εμφανίζονται και δομούν πιθανώς το κεντρικό τμήμα της ιζηματολογικής λεκάνης του Καστελίου, στην περιοχή της Ποταμίδας της επαρχίας Κισσάμου στην Δυτική Κρήτη, πάρθηκαν συνολικά 24 δείγματα 7 kg έκαστο, για να προσδιοριστεί εντός αυτών η κατανομή των ιχνών χρυσού. Τα 23 δείγματα ήταν ιλυόλιθοι και το ένα ήταν σιδηρούχα κρούστα που αναπτύχθηκε σε ψαμμιτικό στρώμα.

Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις με δύο μεθοδολογίες (αναλυτής laser και αραιόμετρο), συγκρίσιμες μεταξύ τους, από όπου και προέκυψε ότι το στρωματογραφικό εύρος του ανώτερου Τορτονίου - Μεσσήνιου από όπου και ελήφθησαν τα δείγματα αποτελείται από κοκκομομετρικά ομοιογενείς ιλυολίθους. Πέραν της κοκκομετρικής ομοιογένειας αναγνωρίστηκε μια ομοιογένεια στην χωρική κατανομή της ορυκτολογικής σύστασης δειγμάτων. Επιπρόσθετα η ανεύρεση του ορυκτού βασανίτη εντός της ψαμμιτούχας κρούστας επιβεβαίωσε το (από

4

την βιβλιογραφία γνωστό) στρωματογραφικό όριο μεταξύ Τορτονίου – Μεσσηνίου στην περιοχή μελέτης.

Στοιχεία που προέκυψαν ύστερα από κυάνωση επιλεγμένων δειγμάτων τα οποία στην συνέχεια υποβλήθηκαν σε πυρομεταλλουργικές κατεργασίες και μετρήθηκαν με την μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης στοιχειοθέτησαν μια τρίτη περιοχή ομοιογένειας, που αναφέρεται στην αθροιστική κατανομή (ανακτήσιμος + μη ανακτήσιμος) ιχνών χρυσού που κυμάνθηκε στα δείγματα μεταξύ 54 - 70 ppb, τιμές που βρίσκονται περίπου είκοσι φορές υψηλότερα από τις μέσες τιμές υποβάθρου, που όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία βρίσκεται στην τιμή των 3 ppb για τα ιλυολιθικά ιζήματα του Μεσογειακού χώρου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ПЕРІЛНҰН	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	6
Κατάλογος Σχημάτων	8
Κατάλογος Πινάκων	10
Κατάλογος Εικόνων	11
Κατάλογος Φωτογραφιών	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	12
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1.2 ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΥΣΟΥ	14
2.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ	14
2.2 ΜΟΡΦΕΣ ΧΡΥΣΟΥ	14
2.2.1 Αυτοφυής χρυσός	15
2.2.2 Υπομικροσκοπικός χρυσός	16
2.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ ΣΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	18
2.4 ΠΡΟΣΧΩΜΑΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ	22
2.4.1 Προσχωματικού τύπου συγκεντρώσεις χρυσού	27
2.5 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΧΡΥΣΟΥ	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ	33
3.1 ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ	33
3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ	34
3.3 ΓΕΝΙΚΗ ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ	36
3.4 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΧΑΝΙΩΝ	39
3.5 ΑΠΟΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΗΣ	
B.Δ. ΚΡΗΤΗΣ	43
3.5.1 Νεογενείς αποθέσεις της Δυτικής Κρήτης (Κατά Freudenthal 1969)	43
3.5.1.1 Σχηματισμός Τοπόλια	44
3.5.1.2 Σχηματισμός Μεσονήσι	44

3.5.1.3 Σχηματισμός Ρόκα	45
3.5.1.4 Σχηματισμός Κουκουναρά	45
3.5.1.5 Σχηματισμός Κισσάμου	46
3.5.1.6 Σχηματισμός Χαιρεθιανών	46
3.5.1.7 Σχηματισμός Χάτζι	47
3.5.1.8 Σχηματισμός Ταυρωνίτη	47
3.5.1.9 Άλλοι σχηματισμοί	47
3.5.1.10 Λιθοστρωματογραφικοί συσχετισμοί	49
3.5.2 Μοντέλο ιζηματογένεση Νεογενών σχηματισμών της ΒΔ Κρήτης	
(Kατά Kontopoulos et al. 1996)	52
3.5.3 Στρωματογραφική εξέλιξη λεκάνης Κισσάμου (Κατά Keupp &	
Bellas 2000)	54
3.6 ΕΝΤΑΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΕ ΕΝΑ ΑΠΟ ΤΑ	
ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	57
3.7 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΙΛΥΟΛΙΘΩΝ	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	61
4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ, ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ	
ΜΕΘΟΔΩΝ	61
4.1.1 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	
(XRF)	62
4.1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	64
4.1.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	65
$4.1.4$ KYAN $\Omega\Sigma$ H	66
4.1.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την κυάνωση	68
4.1.4.2 Προσθήκη αλκαλικών ουσιών	69
4.1.4.3 Προσρόφηση	71
4.1.5 ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	72
4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	72
4.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	72
4.2.2 ΑΡΧΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	74

4.2.3 KOKKOMETPIKH ANAΛΥΣΗ ME ANAΛΥΤΗ LASER	
(Mastersizer S)	77
4.2.3.1 Γενικά	77
4.2.3.2 Επεξεργασία δεδομένων και αποτελέσματα	78
4.2.4 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΑΡΑΙΟΜΕΤΡΟ	81
4.2.4.1 Γενικά	81
4.2.4.2 Ανάλυση με αραιόμετρο- αρχή λειτουργίας	82
4.2.4.3 Διεξαγωγή μετρήσεων	84
4.2.4.4 Επεξεργασία δεδομένων και αποτελέσματα	84
4.2.5 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ XRF ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	87
4.2.6 ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ XRD ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	89
4.2.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΚΥΑΝΩΣΗ	92
4.2.7.1 Γενικά	92
4.2.7.2 Εφαρμογή κυάνωσης	93
4.2.8 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ	94
4.2.8.1 Οξείδωση Μόλυβδου (Κυπέλωση)	98
4.2.9 ΤΕΛΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	100
4.2.9.1 Διαλυτοποίηση χαντρών	100
4.2.9.2 Εφαρμογή και μετρήσεις Φασματοφωτομετρίας Ατομικής	
Απορρόφησης	100
4.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	105
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	108
5.1 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	108
5.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	109
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	112
ПАРАРТНМА	114

KATAΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 01 : Σχηματικός Χάρτης της Κρήτης όπου απεικονίζει την κατανομή	
του Αλπικού υποβάθρου και των ιζηματογενών λεκανών	36

Σχήμα 3.2 : Στρωματογραφικός και νεοτεκτονικός χάρτης της Β.Δ. Κρήτης	
(Aπó Keupp & Bellas 2000)	40
Σχήμα 3.3 : Χάρτης σχηματισμών Β.Δ. Κρήτης (Freudenthal 1969)	48
Σχήμα 3.4 : Στρωματογραφικοί συσχετισμοί Νεογενούς (Freudenthal 1969)	49
Σχήμα 3.5: Χάρτης εξέλιξης (Κοντόπουλος 1996)	53
Σχήμα 3.6: Ιζηματογενής λεκάνη Κισσάμου (Κατά Keupp & Bellas 2000)	57
Σχήμα 4.3: Χαρακτηριστική διάταξη XRF	62
Σχήμα 4.4: Αρχή λειτουργίας XRF	63
Σχήμα 4.5: Καμπύλη αποτελεσμάτων XRF	64
Σχήμα 4.4: Μηχανισμός της κυάνωσης (Γιαννόπουλος 1990)	67
Σχήμα 4.5: Επίδραση της συγκέντρωσης NaCN στην κυάνωση	68
Σχήμα 4.6: Επίδραση του pΗ στην κυάνωση	69
Σχήμα 4.7: Επίδραση του ΝaOH στην κυάνωση	70
Σχήμα 4.8: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 1 με ανάλυση	
Laser(Mastersizer)	79
Σχήμα 4.9: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 10 με ανάλυ σ η	
Laser(Mastersizer)	79
Σχήμα 4.10: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 15 με ανάλυση	
Laser(Mastersizer)	80
Σχήμα 4.11: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 23 με ανάλυση	
Laser(Mastersizer)	80
Σχήμα 4.12: Παράδειγμα κοκκομετρικής καμπύλης (πρότυπα ASTM)	82
Σχήμα 4.13: Σχηματική παράσταση αραιομέτρου μέσα σε διάλυμα εδαφικών	
κόκκων	83
Σχήμα 4.14: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 1 με ανάλυση	
αραιομέτρου	85
Σχήμα 4.15: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 10 με ανάλυση	
αραιομέτρου	86
Σχήμα 4.16: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 15 με ανάλυση	
αραιομέτρου	86

Σχήμα 4.17: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 23 με ανάλυση	
αραιομέτρου	87
Σχήμα 4.18: Ποσότητα περιεχόμενου, μη ανακτήσιμου κ ανακτήσιμου χρυσού	106
Σχήμα 4.19: Ποσοστό ανακτήσιμου χρυσού	106
Σχήμα 4.20: Σύγκριση περιεκτικότητας μεταξύ υπολογιζόμενου και	
μετρούμενου χρυσού	107
Σχήμα 4.21: Πειραματικό σφάλμα αποτελεσμάτων	107
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	
Πίνακας 2.1: Ορυκτά και κράματα του χρυσού (Γραμματικόπουλος 2005)	15
Πίνακας 2.2: Ορυκτά φορείς του χρυσού υπό μορφή στερεού	
διαλύματος (Γραμματικόπουλος 2005)	17
Πίνακας 2.3: Ορυκτολογικοί φορείς του κολλοειδή χρυσού	
(Γραμματικόπουλος 2005)	17
Πίνακας 2.4: Μέση τιμή συγκέντρωσης Αυ σε ιζήματα και ιζηματογενή	
πετρώματα (Foster 1993)	20
Πίνακας 2.5: Κατανομή του χρυσού σε διάφορα ιζήματα και στα ιζηματογενή	
πετρώματα (Foster 1993)	20-21
Πίνακας 2.6: Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών των προσχωματικών κοιτασμάτων	
(Σκαρπέλης 2002)	28
Πίνακας 2.7: Πιθανώς σημαντικά υδατικά σύμπλοκα	30
Πίνακας 3.1 : Ταξινόμηση των ιζηματογενών αποθεματικών	
περιβαλλόντων (Ζεληλίδης 2005)	59
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα XRF	88
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης δειγμάτων (XRD)	90-91
Πίνακας 0.3: Χημική σύσταση των ορυκτών που εντοπίστηκαν με την	
μέθοδο XRD	92
Πίνακας 0.4: Αποτελέσματα δειγμάτων Απορριμμάτων	102
Πίνακας 0.5: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων	102
Πίνακας 0.6: Αποτελέσματα υπολογιζόμενου ολικού χρυσού	
(ανακτώμενου+μη ανακτώμενου) και ποσοστό ανάκτησης	103

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα μετρούμενου ολικού χρυσού (ποσότητα 30 γρ.)	103
Πίνακας 4.8: Πειραματικό σχετικό σφάλμα	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Γεωλογικό πλαίσιο ανάπτυξης προσχωματικών κοιτασμάτων	23
Εικόνα 2.2: Απόθεση βαρέων ορυκτών σε ένα ποτάμι όπου συνεχίζεται η	
ανάπτυξη μαιάνδρων	24
Εικόνα 2.3: Το δελταϊκό κοίτασμα Au – U του Witwasterstrand	
(Νοτιοαφρικανική Ένωση, Μελιδώνης 1992)	25

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

Φωτογραφία 4.1: Περιοχή δειγματοληψίας, όψη προς ανατολικά	73
Φωτογραφία 4.2: Κάτοψη του χώρου έρευνας και σημεία δειγματοληψίας με	
τη βοήθεια του GoogleEarth	74
Φωτογραφία 4.3: Σιαγωνωτός σπαστήρας	75
Φωτογραφία 4.4: Αναλυτής Mastersizer	78
Φωτογραφία 4.5: Πλανητικός σφαιρόμυλος	96
Φωτογραφία 4.6: Φούρνος σύντηξης στην θερμοκρασία των 950 °C	96
Φωτογραφία 4.7: Διαδικασία χύτευσης	97
Φωτογραφία 4.8: Διαχωρισμός σκωρίας από μεταλλική φάση	97
Φωτογραφία 4.9: Μεταλλική φάση (χελώνες)	98
Φωτογραφία 4.10: Οξείδωση μολύβδου	99
Φωτογραφία 4.11: Μεταλλικές χάντρες μετά την οξείδωση	99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο χρυσός αποτελούσε ανέκαθεν αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας, είναι ένα από τα σπάνια ευγενή μέταλλα και στον στερεό φλοιό της Γης έχει μέση περιεκτικότητα 5 ppb. Τα κυριότερα κοιτάσματα χρυσού στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί στις περιοχές της Χαλκιδικής, του Έβρου και της Ροδόπης.

Στις μέρες μας έχει εντατικοποιηθεί η εκμετάλλευση του χρυσού λόγω της συνεχώς αυξανόμενης τιμής του. Στο παρελθόν, λόγω έλλειψης τεχνολογικών μέσων, εξόρυξη χρυσού γινόταν μόνο από ιδιαιτέρως πλούσια μεταλλεύματα (συγκεντρώσεις χρυσού >10 ppm), ενώ στις μέρες μας τα σύγχρονα τεχνολογικά μέσα και οι νέες ανακαλύψεις στον τομέα του εμπλουτισμού, επιτρέπουν την εκμετάλλευση μεταλλευμάτων με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα (συγκεντρώσεις χρυσού >1 ppm). Έτσι πλέον στην έρευνα χρυσού αναζητούνται και κοιτάσματα με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες. Ταυτόχρονα πολύ μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επιστημονική προσέγγιση των πολύπλοκων διεργασιών «φυσικού εμπλουτισμού» που οδηγεί σε ικανές συγκεντρώσεις που κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να οδηγήσει στην οποία μετά από προσέγγιση των απόψεων της στρωματογραφικής διάταξης και του παλαιοπεριβάλλοντος απόθεσης του σχηματισμού που μελετήθηκε, εφαρμόστηκαν στα δείγματα που ελήφθησαν συνδυαστικές μεθοδολογίες προσέγγισης και υπολογισμού της ποσοστιαίας κατανομής του χρυσού σε αυτά.

1.2 ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η εργασία αποτελείται από πέντε κεφάλαια η διάρθρωση των οποίων είναι η εξής:

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται γενικά στοιχεία για τον χρυσό όπως οι χημικές ιδιότητες του, οι μορφές του, η κατανομή του στα πετρώματα, στοιχεία για τις προσχωματικού τύπου συγκεντρώσεις και κοιτάσματα και τέλος για την γεωχημεία του.

Στο Κεφάλαιο3 γίνεται αναφορά στο γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής. Συγκεκριμένα παρατίθενται στοιχεία για τις γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδος, τη

12

γεωλογική δομή της Κρήτης, τη γενική λιθοστρωματογραφία του Νεογενούς, τη γεωλογική δομή του νομού Χανίων, τις απόψεις για τους Νεογενείς σχηματισμούς της ΒΔ Κρήτης και το παλαιοπεριβάλλον απόθεσης τους και γενικά περί των ιλυολίθων.

Στο Κεφάλαιο 4 αναλύονται οι μέθοδοι επεξεργασίας, εμπλουτισμού και χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που ακολουθήθηκαν κατά την εκτέλεση της εργασίας. Προτιμήθηκε κάθε βήμα να παρουσιάζεται λεπτομερώς, περιγράφοντας αρχικά τα θεωρητικά στοιχεία που απαιτούνται και εν συνεχεία παραθέτοντας την πρακτική εφαρμογή τους στην συγκεκριμένη εργασία. Συγκεκριμένα το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει την δειγματοληψία, την προετοιμασία των δειγμάτων, την κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων με δύο διαφορετικές μεθόδους (με αναλυτή Laser και αραιόμετρο), την κυάνωση, τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες (αναγωγική τήξη, οξείδωση), την διαλυτοποίηση των δειγμάτων και τελικά τη μεθοδολογία μέτρησης των ιχνών χρυσού στα δείγματα. Τέλος στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

Στο *Κεφάλαιο* 5 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα και στην συνέχεια γίνεται μια γεωλογική προσέγγιση του θέματος.

2.ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΥΣΟΥ

2.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

Ο χρυσός μαζί με τον άργυρο και το χαλκό ανήκει στην ομάδα IB του περιοδικού συστήματος των στοιχείων. Έχει ατομικό αριθμό 79 ατομικό βάρος 196,967, πυκνότητα 19,32 gr/cm³ και σημείο τήξης στους 1064 °C. Μόνο ένα σταθερό ισότοπο του χρυσού είναι γνωστό στη φύση το ¹⁹⁷ Au. Η ατομική ακτίνα του ιόντος αυτού του ισοτόπου είναι 0,144 nm και το σθένος του 1 και 3. Τα ισότοπα του χρυσού με μαζικό αριθμό από 177 έως 183 παρουσιάζουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από ένα λεπτό. Μόνο το ισότοπο ¹⁹⁵ Au έχει χρόνο ημιζωής 183 ημερών. Αναφορά πρέπει να γίνει στο ισότοπο ¹⁹⁸ Au το οποίο χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε θεραπείες με ακτίνες-Χ και σε ανιχνευτικές μελέτες στην φαρμακευτική (Nekrasov 1996).

2.2 ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

Ο όρος μορφές χρυσού χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις διαφορετικές χημικές καταστάσεις, στις οποίες βρίσκεται ο χρυσός σε διάφορα μεταλλεύματα. Ο χρυσός απαντάται στην φύση αυτοφυής, υπό μορφή φυσικών κραμάτων και σε μια πληθώρα ορυκτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Μερικά από τα κράματα του χρυσού, όπως το ήλεκτρο, περιέχουν υψηλά ποσοστά αργύρου (15-35% Ag). Τα τελουρίδια του χρυσού απαντώνται συχνά, ενώ τα ορυκτά χρυσοκυπρίτης (Cu₃Au), χρυσοστιβίτης (AuSb₂), καθώς και τα φυσικά κράματα του χρυσού με Bi, Pd και Hg είναι πιο σπάνια. Άλλες μορφές περιλαμβάνουν χρυσό υπό μορφή στερεού διαλύματος, μοριακό χρυσό κολλοειδούς μορφής/μεγέθους και χρυσό προσροφημένο στην επιφάνεια διάφορων ορυκτών (Γραμματικόπουλος κ. α. 2005).

Μεταλλικός χρυσός (αυτοφυής και κράματα)		Τελουρίδια	του χρυσού
Αυτοφυής χρυσός	Au	Συλβανίτης	(Au,Ag)2Te4
Ήλεκτρο	(Au,Ag)	Κοστοβίτης	CuAuTe ₄
Κράμα	(Au,Ag,Hg)	Καλαβερίτης	AuTe ₂
γ-Αμάγαλμα χρυσού	(Au,Ag)Hg	Μοντμπραγίτης	(Au,Sb)2Te3
Γεισανίτης	(Au,Ag)3 Hg2	Κρενερίτης	(Au,Ag)Te ₂
Χρυσοκυπρίτης	Cu3Au	Πετζίτης	Ag3AuTe2
Τέτρα-χρυσοκυπρίτης	; CuAu	Μπιλμπινσκίτης	Au ₃ Cu ₂ PbTe ₂
Χρυσοστιβίτης	Sb ₂	Μουθμανίτης	(Au,Ag)Te
Ανυϊνίτης	Au(Pb,Sb)2	Μπεζσμερντανοβίτη	ς Au ₄ Cu(Te, Pb)
Μαλδονίτης	Au ₂ Bi	Μπογκντανοβίτης	(Au,Te,Pb)3(Cu,Fe)
Σβυαγκιντσεβίτης	(Pb,Pt,Au)3(P,Sn)	Μπακχορνίτης	AuPb2Bi Te2S3
Χουντσουνίτης	Au ₂ Pb		
Γουαντζιανγκίτης	AuSn		
Σουλφίδια τ	ου χρυ σ ού	Σεληνίδια του χρυσ	ού
Ναγκιακίτης	Pb5Au(Sb,Bi)Te2S6	Φισεσερίτης	Ag ₃ AuSe ₂
Ουτενμπογκαρδίτης	Ag_3AuS_2	Πετροβσκαϊτης	AuAg(S,Se)
Κριντλείτης	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀	Πενζινίτης	(Ag,Cu)4Au(S,Se)4
Μπακχορνίτης	AuPb2BiTe2S3		
	Δευτερογε	νής χρυσός	
	Χρυσαντιμονίτης AuSbO3		

Πίνακας 2.1: Ορυκτά και κράματα του χρυσού (Γραμματικόπουλος 2005)

2.2.1 Αυτοφυής χρυσός

Οι σχηματισμοί του Au συνδέονται γενετικά συνήθως με πλουτώνιες μαγματικές εστίες, ενώ οι σχηματισμοί των Au-Ag με υποηφαιστειακές.

Στην πλουτώνια ακολουθία υπάγονται οι παγκόσμιας εξάπλωσης και ενδιαφέρουσες από οικονομική άποψη, χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες. Γενικά, θεωρούνται σαν καταθερμικές κυρίως για το λόγο ότι, αρκετά συχνά, δείχνουν μεταβάσεις προς τουρμαλινικές χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες, οι οποίες σχηματίζονται κατά το πνευματολυτικό στάδιο. Αποκαλύπτονται, εξαιτίας της βαθιάς διάβρωσης, είτε σε περιοχές ορογενέσεων είτε σε περιοχές υποβάθρων με μεταμορφίτες. Το πάχος τους κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,5 - 3 m, το μήκος τους φτάνει κάποτε σε αρκετά Km, ενώ το πλάτος τους είναι γενικά σημαντικό. Έχουν αποκαλυφθεί φλέβες, το μήκος των οποίων μετριέται σε δεκάδες ή ακόμη και σε εκατοντάδες Km, πράγμα όμως που οφείλεται, κατά πάσα πιθανότητα, σε τεκτονικά αίτια (συστοιχίες φλεβών). Μια τέτοια περίπτωση αντιπροσωπεύει η παγκόσμια γνωστή «συστοιχία φλεβών» του Mother Lode στην Καλιφόρνια, το μήκος της οποίας ξεπερνάει τα 250 Km.

Η ορυκτολογική σύσταση των χρυσοφόρων χαλαζιακών φλεβών είναι γενικά απλή. Εκτός από το χαλαζία, το ποσοστό του οποίου φτάνει μέχρι και 98%, περιέχουν σουλφίδια διαφόρων μετάλλων και κυρίως σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη και, κάποτε, λίγο αντιμονίτη. Ο Αυ παρουσιάζεται συνήθως με τη μορφή κοκκιδίων, που είτε είναι ελεύθερα είτε βρίσκονται σαν εγκλείσματα στους κρυστάλλους του χαλαζία, σιδηροπυρίτη ή αρσενοπυρίτη. Τα κοκκίδια, βέβαια, αυτά δεν αποτελούνται από εντελώς καθαρό Αυ αλλά από κράμα, στη σύνθεση του οποίου μετέχει Ag σε ποσοστό 10-20%. Συνήθως, το ποσοστό του Αυ των εκμεταλλεύσιμων χαλαζιακών φλεβών κυμαίνεται μεταξύ 10-30 ppm (από Μελιδώνη 1992).

2.2.2 Υπομικροσκοπικός χρυσός

Χρυσός υπό μορφή στερεού διαλύματος: Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για χρυσό που εντοπίστηκε σε αρσενοπυρίτες και αναφέρεται σε χρυσό μη ορατό με το οπτικό μικροσκόπιο. Αυτή η μορφή είναι δυσδιάλυτη, επειδή ο χρυσός δεν ανακτάται εύκολα με κυάνωση από τα ορυκτά ξενιστές του, όπως είναι ο σιδηροπυρίτης, αρσενοπυρίτης, εναργίτης και ο χαλκοπυρίτης (Πίνακας 2.2). Ο χρυσός εμφανίζεται κατά προτίμηση σε σημαντικές συγκεντρώσεις στον αρσενοπυρίτη, όμως ο πιο κοινός ξενιστής είναι ο σιδηροπυρίτης. Αρκετές θεωρίες έχουν προταθεί για την παρουσία του χρυσού στην κρυσταλλική δομή του αρσενοπυρίτη, αλλά έχει γίνει γενικά αποδεκτό ότι βρίσκεται ως Au⁺. Επίσης παρατηρείται ότι, όταν ο σιδηροπυρίτης είναι πλούσιος σε αρσενικό, περιέχει αρκετό χρυσό (>1 ppm). Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι στα διάφορα μεταλλεύματα, τα οποία περιέχουν παραπάνω από έναν μορφολογικό τύπο σιδηροπυρίτη, ο χρυσός γενικά περιορίζεται στις λεπτόκοκκές ποικιλίες των θειούχων ορυκτών (Γραμματικόπουλος κ.α. 2005).

Ορυκτό		Μέγιστη συγκέντρωση Au (ppm)
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	15.200
Σιδηροπυρίτης	FeS ₂	13.200
Λονγκίτης	FeAs ₂	275
Λουζονίτης/ εναργίτης	Cu ₃ AsS ₄	418
Τεναντίτης	Cu ₉ Fe ²⁺ 3As ₄ S ₁₃	40
Τετραεδρίτης	Cu ₉ Fe ²⁺ ₃ Sb ₄ S ₁₃	72
Χαλκοπυρίτης	CuFeS ₂	7,7
Βορνίτης	Cu5FeS4	<1

Πίνακας 2.2: Ορυκτά φορείς του χρυσού υπό μορφή στερεού διαλύματος (Γραμματικόπουλος 2005)

Κολλοειδής χρυσός: Με τον όρο αυτό ορίζεται ο υπομικροσκοπικός μοριακός χρυσός με μέγεθος 100-5000Å. Οι κύριοι ορυκτολογικοί φορείς του τύπου αυτού δίνονται στον Πίνακα 2.3.

Ορυκτό		Μέγιστη συγκέντρωση Au (ppm)
Σιδηροπυρίτης	FeS ₂	2.800
Οξείδια του Fe		1.200
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	20

Πίνακας 2.3: Ορυκτολογικοί φορείς του κολλοειδή χρυσού (Γραμματικόπουλος 2005)

Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών: Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτη, γραφίτη) ανιχνεύθηκε και εκφράστηκε ποσοτικά για πρώτη φορά με την μέθοδο φασματομετρίας μάζας. Μικροκρύσταλλοι σιδηροπυρίτη από έναν αριθμό μεταλλευμάτων διαφορετικών γεωλογικών περιβαλλόντων περιέχουν χρυσό στην επιφάνεια τους προφανώς προσροφημένο από γενετικά διαλύματα. Αυτή η μορφή του χρυσού μπορεί να αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό (>10%) της συνολικής περιεκτικότητας του χρυσού σε μερικά μεταλλεύματα (Γραμματικόπουλος κ.α. 2005).

2.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ ΣΤΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Η κατανομή του χρυσού στη λιθόσφαιρα της γης στηρίζεται σε αυστηρά μοντέλα για τις αποθέσεις χρυσού. Μια ομάδα μελετητών υποστηρίζει πως η προέλευση του χρυσού προέρχεται από μεγάλες μάζες πετρωμάτων μέσω αντιδράσεων μεταξύ ρευστών και πετρωμάτων στο βάθος του φλοιού της γης ενώ άλλοι μελετητές δίνουν έμφαση στην σπουδαιότητα των σχετικά περιορισμένων πετρογενετικών ομάδων στις οποίες ανήκουν τα λεγόμενα μητρικά πετρώματα που συγκεντρώνουν χρυσό πάνω από το κανονικό. **Είναι συνεπώς σημαντικό να γνωρίζουμε τη μέση περιεκτικότητα σε χρυσό σε** διάφορους τύπους πετρωμάτων και ταυτόχρονα ποιες συγκεντρώσεις είναι πιθανώς ενδεικτικές για την δημιουργία κοιτάσματος. Τα μη εξαλλοιωμένα πυριγενή πετρώματα γενικά παρουσιάζουν συγκέντρωση σε χρυσό χαμηλότερη από 5 ppb ενώ συγκεντρώσεις της τάξεως των 10 ppb σε αυτά εμφανίζονται σπάνια. <u>Σαν κοιτάσματα</u> χρυσού μπορεί να χαρακτηριστούν περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν συγκέντρωση σε χρυσό 10.000 φορές μεγαλύτερη από την συγκέντρωση του υπόβαθρου. Παρόλα αυτά συγκεντρώσεις χρυσού μερικών δεκάδων ppb μπορούν να υποδεικνύουν διαδικασίες σχηματισμού απόθεσης χρυσού (Foster 1993).

Πυριγενή πετρώματα

Στα πυριγενή πετρώματα η συγκέντρωση του χρυσού κυμαίνεται σε μια περιορισμένη περιοχή. Εμφανίζονται συγκεντρώσεις από 0,5 έως 5 ppb. Ο μέσος όρος για όλα τα φανεροζωϊκά πετρώματα κυμαίνεται από 1,2 ppb έως 3,5 ppb (σε βασάλτες), ενώ οι τιμές αυτές μειώνονται στα 0,5 ppb όταν εξετάζονται πλουτώνια πετρώματα (Foster 1993).

Ιζηματογενή πετρώματα

Τα ιζηματογενή πετρώματα έχουν παράγει τον περισσότερο από τον χρυσό του κόσμου. Πολλοί ερευνητές θεωρούν τα ιζηματογενή πετρώματα ως την κύρια πηγή χρυσού. Γενικά για τα ιζηματογενή πετρώματα ισχύει:

1. στα σημαντικότερα ιζηματογενή πετρώματα (κροκαλοπαγή/ ψαμμίτες, αργιλικοί σχιστόλιθοι και ασβεστόλιθοι), οι μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις σε χρυσό βρίσκονται στα χονδρόκοκκα έως μέσης κοκκομετρίας πετρώματα.

2. οι αργιλικοί σχιστόλιθοι έχουν μια μέση συγκέντρωση σε χρυσό συγκρινόμενη με τα ενδιάμεσης σύστασης πυριγενή πετρώματα και πιθανώς αντιπροσωπεύουν το περιεχόμενο σε χρυσό των μητρικών πετρωμάτων του ανώτερου φλοιού καλύτερα από άλλες κύριες τάξεις ιζηματογενών πετρωμάτων. Ωστόσο, η φύση του περιβάλλοντος απόθεσης μπορεί να επηρεάσει την συγκέντρωση σε χρυσό των αργιλικών σχιστόλιθων όπως φαίνεται και στην υψηλή συγκέντρωση χρυσού των ανθρακικών αργιλικών σχιστόλιθων.

 τα ανθρακικά ιζήματα έχουν την χαμηλότερη συγκέντρωση σε χρυσό από όλα τα ιζηματογενή πετρώματα.

4. οι προκάμβριοι σχηματισμοί σιδήρου και τα σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα παρουσιάζουν υψηλές μεταβολές στην συγκέντρωση σε χρυσό. Μερικοί τύποι πλούσιοι σε σουλφίδια υπερβαίνουν σε συγκέντρωση τα 100 ppb. Τα πετρώματα τα οποία είναι πλούσια σε οξείδια παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε χρυσό και φαίνεται να καθρεφτίζουν διαφορετικά περιβάλλοντα απόθεσης.

Τα λεπτόκοκκα ιζήματα πλούσια σε άργιλο βαθιάς θάλασσας και χερσαίας προέλευσης παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χρυσού γύρω στα 3 ppb, διπλάσια σχεδόν ποσοστό συγκρινόμενα με το 1,5 ppb των βιοχημικών ιζημάτων βαθιάς θάλασσας. Γενικά, τα βιοχημικά ιζήματα παρουσιάζουν χαμηλότερη συγκέντρωση σε χρυσό περίπου στο μισό της μέσης συγκέντρωσης των πλούσιων αργιλικών ιζημάτων (Foster 1993).

Ομάδα	Μέση τιμή συγκέντρωσης χρυσού (ppb)		
Ιζήματα			
Αργιλικά ιζήματα βαθιάς θάλασσας	3,0		
Ιλύς globigerina/ πυριτική ιλύς	1,5		
Χερσαία ιζήματα, < 500m βάθος νερού	3,2		
Ιζηματογενή πετρώματα			
Κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, ιλυόλιθος			
Αργιλικός σχίστης	8,1		
Ανθρακικός αργιλικός σχίστης	2,3		
Ανθρακικά πετρώματα, σχετιζόμενοι εβαπορίτες	6,7		
Προκάμβριοι σιδηρούχοι σχηματισμοί	1,9		

Πίνακας 2.4: Μέση τιμή συγκέντρωσης Αυ σε ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα (Foster 1993)

Η κατανομή του χρυσού στα διάφορα ιζήματα και στα ιζηματογενή πετρώματα από διάφορα αποθετικά περιβάλλοντα φαίνεται στον πίνακα 2.5.

Περιγραφή	Μέσος όρος	σ	R	Ν
	δειγμάτων (ppb)			
Υπα	Υποθαλάσσια ιζήματα			
Ασβεστολιθικά, αργιλικής συμπεριφοράς ιζήματα. (Ειρηνικός 12° νότια).	3,1	1,9	1,3-7,6	14
Ασβεστολιθικά ιζήματα με άργιλο έως 16%. (Ειρηνικός 39° νότια)	1,3	065	0,4-2,8	19
Λουτίτες. (Ειρηνικός, Ανταρκτική, Ινδικός ωκεανός)	2,9	2,4	0,6-9	10
Υποθαλάσσια άργιλος. Μαύρη θάλασσα.	6,2		3,5-9	7
Ασβεστολιθικά και Globigerina ooze [*] . Καραϊβική και Ανταρκτική	1,8	1,0	0,9-3,5	24
Πυριτική ιλύς. Ειρηνικός, Ανταρκτική.	0,85	0,3	0,5-1,5	9

Περιγραφή	Μέσος όρος δηγμάτων (ppb)	σ	R	Ν
Xa	ερσογενή ιζήματα		1	
Ιλύς, άργιλος, άμμος, 30% ανθρακικά. Βαλτική, Μαύρη θάλασσα, Μεσόγειος.	3,2		0,1-24	61
Αμμώδης και αργιλώδης λάσπη. Αρκτικός ωκεανός.	2,8	0,8	1,6-4,2	9
Ιλύς με μαφικά πυροκλαστικά κορήματα. Ατλαντικός.	4.2		0.5-15	5
Βιογενετικά πλούο	51α σε ανθρακικά (>30	%) ιζήμα	τα	
Αργιλικά και αργιλικά ιζήματα σε μέγεθος ιλύος. Μεσόγειος.	3,1		1,1-6,5	46
Αργιλος, ιλύς και ιζήματα με μέγεθος άμμου. Ατλαντικός.	1,5		0,7-3,4	9
Ιζηματογενή πετρώματα				
Κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, ιλυόλιθος				
Ιλυόλιθος. Tuva. Taymyr Penisula. Yenisey Range, USSR	2.7		0.5-7.0	59
Ιλυόλιθος. Undino – Dainsk Basin. Tranbaykalia, USSR.	8.75	4.7	0.5-19	1074
Ιλυόλιθος και γραουβάκες, Boeemian Massif, Chechoslovakia.	4.6		1-19	55
Ιλυόλιθος ηφαιστειακής τέφρας. Superior Province (Archean) Canada	1.1	1.95	0.1-8.8	24
Αργιλικό	ς σχιστόλιθος, αργιλίτι	ງຣ.		
Αργιλικός σχιστόλιθος χωρίς ανθρακικά. Kuznetsk, Sayan, Tuva, Taymyr, Yenisey, USSR	2.2		0.1-8.3	235
Ανθρακικός αργιλικός σχιστόλιθος. Kuznetsk, Sayan, Tuva, Taymyr, Yenisey, USSR	6,7		0,1-29	548
Αργιλικός σχιστόλιθος. Witwatersrand Basin, S. Africa. Μακριά από μεταλλογένεση	4,1	5,3	0,3-23	19
Αργιλικός σχιστόλιθος. Gubio, Italian Appenines.	1.85	1.6	0.4-5.8	16
Όπου σ = απόκλιση, R= εύρος τιμών, N = αριθμός δειγμάτων				
*Αποθέσεις βαθέων υδάτων οι οποίες χαρακτηρίζονται από την επικράτηση των κελυφών Τρηματοφόρων ιδιαίτερα του γένους Globigerina.				

Πίνακας 2.5: Κατανομή του χρυσού σε διάφορα ιζήματα και στα ιζηματογενή πετρώματα (Foster 1993)

<u>Από τους ανωτέρω συγκεντρωτικούς πίνακες φαίνεται ότι η μέση</u> <u>περιεκτικότητα υποβάθρου σε ανθρακικά ιλυολιθικά και αργιλώδη πετρώματα του</u> <u>Μεσογειακού χώρου είναι περίπου 3 ppb. Ταυτόχρονα αναγνωρίζεται ότι υπάρχει</u> <u>μια σχετική συσχέτιση μεταξύ κοκκομετρίας και περιεκτικότητας σε χρυσό.</u> <u>Παγκοσμίως, αν και δεν υπάρχουν μέσες τιμές τα κροκαλοπαγή και οι ψαμμίτες</u> <u>περιέχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά και ακολουθούν με μεγάλη διαφορά μέσης</u> <u>περιεκτικότητας οι ιλυόλιθοι. Αξιοπρόσεκτο είναι το γεγονός ότι σε αυτά τα</u> πετρώματα έχουν γίνει και οι περισσότερες αναλύσεις που παρουσιάζονται στους ανωτέρου πίνακες. Μια εξήγηση για αυτό είναι ότι οι ιλυόλιθοι σε σχέση με τα κροκαλοπαγή και τους ψαμμίτες παρουσιάζουν «σχετική» ομοιογένεια που θα μπορούσε να δώσει περισσότερες πληροφορίες για τους σχηματισμούς προέλευσης και τις διαδικασίες απόθεσης αφού πρώτα οριοθετηθεί ορθά το περιβάλλον <u>απόθεσης.</u>

2.4 ΠΡΟΣΧΩΜΑΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Μία ιδιαίτερη κατηγορία μεταλλικών κυρίως, οικονομικής σημασίας συγκεντρώσεων και κοιτασμάτων αποτελούν τα προσχωματικού τύπου.

Η επίδραση των ατμοσφαιρικών παραγόντων πάνω στα πετρώματα οδηγεί πολλές φορές στο σχηματισμό νέων ορυκτών που είναι ευσταθή στις συνθήκες του περιβάλλοντος, ενώ παράλληλα απελευθερώνει ορυκτά τα οποία είναι ανθεκτικά στις επικρατούσες συνθήκες διάβρωσης η/και αποσάθρωσης. Η αποσάθρωση π.χ. ενός γρανίτη που περιέχει διάσπαρτο κασσιτερίτη μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό καολινίτη από τους αστρίους και να απελευθερώσει -εκτός από τον χαλαζία- και τον κασσιτερίτη. Με ανάλογο τρόπο απελευθερώνονται τα διαμάντια από τους κιμπερλίτες, ο ιλμενίτης από τους ανορθοσίτες και τους γάββρους ή ο χρυσός από διάφορα πετρώματα ή πρωτογενής μεταλλοφορίες αυτοφυούς χρυσού. Στις περιπτώσεις αυτές τα ορυκτά αυτά είναι χημικά σταθερά και δεν αποσυντίθενται, όπως αντιθέτως συμβαίνει με τα ασταθή ορυκτά των πετρωμάτων. Τα προϊόντα της αποσάθρωσης δημιουργούν ένα μανδύα (μανδύας αποσάθρωσης) που καλύπτει το υποκείμενο πέτρωμα. Ο μανδύας αυτός εύκολα μπορεί να υποστεί επεξεργασία από το νερό της βροχής, τα κύματα της θάλασσας, τα ποτάμια, τον άνεμο ή ακόμη και τους παγετώνες. Έτσι τα ορυκτά που συνιστούν τον μανδύα αποσάθρωσης μπορεί να μεταφερθούν και να αποτεθούν μακρύτερα και σε μορφολογικά χαμηλότερες περιοχές.

Ορυκτά που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο (>2,8gr/cm³) από τα συνήθη ελαφρά ορυκτά (ειδικό βάρος μικρότερο από 2,8gr/cm³) ονομάζονται βαρέα. Οι κόκκοι βαρέων ορυκτών, που είναι χημικά σταθερά και ανθεκτικά σε χημικές και μηχανικές επιδράσεις, μπορεί να παρασυρθούν είτε βαρυτικά, είτε με την επίδραση μιας μορφής νερού (ρέοντος ή πάγου) και να μεταφερθούν σε χαμηλότερες τοπογραφικά θέσεις. Με τη διαδικασία

22

αυτή αποχωρίζονται τα ελαφρότερα προϊόντα της αποσάθρωσης από τα βαρέα ορυκτά. Οι κόκκοι των βαρέων ορυκτών συγκεντρώνονται σε κλιτείς ή σε αποθέσεις ποταμών και χειμάρρων καθώς και στις ακτές ή <u>στον πυθμένα θαλασσών</u> και λιμνών. Σε αρκετές περιπτώσεις οι εμφανίσεις βαρέων ορυκτών εμφανίζουν οικονομικό ενδιαφέρον και χαρακτηρίζονται ως προσχωματικά κοιτάσματα. Τα προσχωματικά κοιτάσματα έχουν διαιρεθεί στις ακόλουθες κατηγορίες ανάλογα με τη θέση στην οποία έχουν σχηματισθεί και το μέσο με το οποίο έχουν μεταφερθεί (Εικόνα 2.1):



Εικόνα 2.1: Γεωλογικό πλαίσιο ανάπτυξης προσχωματικών κοιτασμάτων

α. Υπολειμματικά: Δημιουργούνται ακριβώς επάνω από το μητρικό πέτρωμα (π.χ. μία χαλαζιακή φλέβα που περιέχει ελεύθερο χρυσό) με την αποσάθρωση των ορυκτών του αρχικού χαλαζιακού πετρώματος και τη μετακίνηση/απομάκρυνση των ελαφρύτερων συστατικών.

β. Ελουβιακά: Σχηματίζονται στις κλιτείς από ορυκτά που αποδεσμεύονται από το κοντινό μητρικό πέτρωμα. Τα βαρέα ορυκτά συγκεντρώνονται ακριβώς στην κλιτή, ενώ τα ελαφρύτερα μη ανθεκτικά ορυκτά διαλύονται και αποπλένονται από τη βροχή ή παρασύρονται από τον άνεμο. Με αυτή τη διαδικασία συμβαίνει ένας μερικός εμπλουτισμός λόγω μείωσης του όγκου. Είναι προφανές ότι για να δημιουργηθεί ένα αξιόλογο ποιοτικά και ποσοτικά κοίτασμα αυτή η διαδικασία εμπλουτισμού απαιτεί μία πηγή πλούσια σε βαρέα ορυκτά. Σε μερικές περιοχές τα βαρέα ορυκτά συγκεντρώνονται σε μορφολογικές παγίδες (π.χ. καρστικά έγκοιλα).

γ. Αλουβιακά: (σε κώνους κορημάτων – αλουβιακά ριπίδια) ή ποτάμια (αν έχουν αποτεθεί σε κοίτες υδάτινων ρευμάτων): Αυτού του τύπου τα προσχωματικά κοιτάσματα είχαν πολύ μεγάλη σημασία για τον άνθρωπο από την αρχαιότητα. Ακόμη δεν έχουν γίνει

κατανοητοί με ακρίβεια οι μηγανισμοί με τους οποίους δημιουργούνται αυτού του είδους οι εμπλουτισμοί βαρέων ορυκτών σε υδάτινα ρεύματα. Αυτό που έγει διαπιστωθεί είναι ότι σε αυτού του είδους τις συγκεντρώσεις <u>το κλάσμα των βαρέων ορυκτών του</u> ιζήματος είναι κατά πολύ πιο λεπτομερές απ' ότι το κλάσμα των ελαφρών ορυκτών. Έτσι, ένας μεγάλος κόκκος χαλαζία απαιτεί, στην ίδια κοίτη ποταμού, την ίδια ταχύτητα ροής νερού για να μετακινηθεί, με την ταχύτητα που χρειάζεται ένας μικρός κόκκος βαρέος ορυκτού. Είναι προφανές ότι εάν έχουμε ένα υδάτινο ρεύμα στο οποίο το νερό κινείται παντού με την ίδια ταχύτητα, τότε όλοι οι κόκκοι όλων των ορυκτών βρίσκονται σε κίνηση. Όμως, επειδή στην πράξη αυτό δε συμβαίνει, σε εκείνα τα σημεία όπου η ταχύτητα του νερού μειώνεται στα μικρά κοκκομετρικά μεγέθη, το πρώτο υλικό που αποτίθεται αποτελείται από τους μεγαλύτερους κόκκους βαρέων ορυκτών, ακολουθούν μικρότεροι κόκκοι βαρέων ορυκτών η/και μεγάλοι κόκκοι ελαφρών ορυκτών. Γι' αυτό το λόγο, όπου έχουμε ακανόνιστη ροή αναπτύσσονται τέτοιου είδους εμπλουτισμοί ορυκτών. Στην περίπτωση που υπάρχει μια στενή διατομή ροής δεν συμβαίνει απόθεση υλικού. Όταν όμως το υδάτινο ρεύμα διευρύνεται τα βαρέα ορυκτά τείνουν να αποτεθούν, ενώ τα ελαφρύτερα παρασύρονται. Πολύ μεγάλη σημασία για την δημιουργία ποτάμιων προσχωματικών αποθέσεων έχει η κίνηση νερού σε μαιάνδρους. Το νερό κινείται με μεγαλύτερη ταχύτητα στο εξωτερικό μέρος της καμπύλης του μαιάνδρου και μικρότερη στο εσωτερικό. Γι' αυτό το εσωτερικό μέρος των μαιάνδρων είναι ευνοϊκή θέση για την απόθεση βαρέων ορυκτών (Εικόνα 2.2) (Από Σκαρπέλη 2002).



Εικόνα 2.2: Απόθεση βαρέων ορυκτών σε ένα ποτάμι όπου συνεχίζεται η ανάπτυξη μαιάνδρων. 1: Αρχική θέση του ρέματος, 2: Ενδιάμεση θέση, 3: Παρούσα θέση

δ. Δελταϊκά: Συνδέονται με τις μορφολογικές δομές που σχηματίζονται, από διαδοχικούς και πολύπλοκους αποθετικούς μηχανισμούς, στις θέσεις εκβολής των ποταμών σε μεγάλες λεκάνες συγκέντρωσης νερού (λίμνες, θάλασσες, ωκεανούς). Από πολλούς ερευνητές θεωρούνται σαν μορφές που μπορεί να τοποθετηθούν μεταξύ ποτάμιων και παράκτιων προσχωματικών αποθέσεων. Τα βαρέα κλάσματα των προϊόντων της αποσάθρωσης που μεταφέρονται μέχρι εκεί δημιουργούν συνήθως επιμήκεις και αραιά κατανεμημένες σωληνοειδείς συγκεντρώσεις (<<κρουνούς>>). Για παραδείγματα αναφέρονται οι (μη εκμεταλλεύσιμες) συγκεντρώσεις χρυσού της Νέας Ζηλανδίας, των πλατινιδίων της Κολομβίας και του ιλμενίτη στις εκβολές του Νείλου. Ένα από τα πιο σημαντικά κοιτάσματα της γης, που από πολλούς ερευνητές θεωρείται σαν δελταϊκός σχηματισμός ενός ποταμού αρχαϊκής ηλικίας, είναι εκείνο του Witwaterstrand της Νοτιοαφρικανικής Ένωσης (Εικόνα 2.3), το οποίο εγκλείει αποθέματα χρυσού που υπολογίζονται σε πολλές χιλιάδες τόνους. Η μέση περιεκτικότητα των ιζημάτων του σε Αυ είναι ~10 gr/t (από Μελιδώνη 1992).



Εικόνα 2.3: Το δελταϊκό κοίτασμα Au – U του Witwasterstrand (Νοτιοαφρικανική Ένωση, Μελιδώνης 1992)

ε. Θαλάσσια ή λιμναία: Αν έχουν αποτεθεί στον πυθμένα θαλασσών ή λιμνών ή σε ακτές με τη δράση των κυμάτων. Οι αποθέσεις αυτές εντοπίζονται είτε κατά μήκος ακτών (beach placers), είτε στην υφαλοκρηπίδα (offshore placer).

ε.1. Αποθέσεις ακτών (beach placers): Τα πιο σημαντικά ορυκτά στις παράκτιες αποθέσεις είναι: κασσιτερίτης, διαμάντι, χρυσός, ιλμενίτης, μαγνητίτης, μοναζίτης, ρουτίλιο, ξενοτίμης, ζιρκόνιο. Πηγές των βαρέων ορυκτών σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να είναι πετρώματα τα οποία αναπτύσσονται κατά μήκος της ακτής ή στον θαλάσσιο πυθμένα ή παλαιότερα κοιτάσματα των οποίων γίνεται επανεπεξεργασία από τα κύματα. Τα παράκτια προσχωματικά κοιτάσματα δημιουργούνται με τη δράση των κυμάτων καθώς και ρευμάτων νερού που δρουν κοντά στην ακτή. Τα κύματα ωθούν το υλικό πάνω στην ακτή και κατά την υποχώρησή τους μεταφέρουν τους μεγαλύτερους και ελαφρύτερους κόκκους ορυκτών. Έτσι, τα μεγαλύτερα και βαρύτερα σωματίδια συγκεντρώνονται στις ακτές. Σε ορισμένες περιπτώσεις η δράση παλιρροϊκών ρευμάτων επιτείνει και επιταχύνει την ανάπτυξη προσχωματικών αποθέσεων, επειδή επιτρέπει την έκθεση στους διαβρωτικούς παράγοντες μιας πλατύτερη ς λωρίδας από μητρικό πέτρωμα και από προσχωματικές αποθέσεις.

ε.2. Αποθέσεις υφαλοκρηπίδας (offshore placers): Απαντούν στην υφαλοκρηπίδα, συνήθως σε μία ζώνη πλάτους ολίγων χιλιομέτρων από την ακτή. Έχουν σχηματιστεί κυρίως από την βύθιση παράκτιων ή αλλουβιακών αποθέσεων. Προσχωματικές αποθέσεις στην υφαλοκρηπίδα εφ' όσον κριθούν οικονομικές, μπορούν να υποστούν εκμετάλλευση με χρησιμοποίηση διαφόρων ειδών βυθοκόρων.

στ. Αποθέσεις παγετώνων: Πρόκειται ουσιαστικά για λιθώνες (μοραίνες), στα κλαστικά συστατικά των οποίων μπορεί να μετέχουν και θραύσματα μεταλλευμάτων ή άλλων χρήσιμων ορυκτών.

ζ. Αιολικές αποθέσεις: Οι σημαντικότερες από τις αποθέσεις αυτές έχουν προκύψει από την επανεπεξεργασία από τον άνεμο παράκτιων αποθέσεων. Οι συγκεντρώσεις βαρέων ορυκτών από ανέμους γίνονται κυρίως σε θίνες, η δε μεταφορά γίνεται με τη διαδικασία της κύλησης (ιδιαίτερα των βαρύτερων σωματιδίων).

2.4.1 Προσχωματικού τύπου συγκεντρώσεις χρυσού

Συνηθέστερα είναι τα θαλάσσια, αλουβιακά και ποτάμια προσχωματικά κοιτάσματα και σπανιότερα τα ελουβιακά και των παγετώνων (Σκαρπέλης 2002). Η συνηθέστερη μορφή που απαντάται ο χρυσός σε προσχωματικές εμφανίσεις και κοιτάσματα είναι με μορφή μικρών ή υπομικροσκοπικών κόκκων (nuggets) ή μικρών φυλλαρίων (flakes), συνήθως σε κράμα με Ag και Cu μεγέθους συνήθως έως μερικών χιλιοστών του μέτρου που στην ελληνική ονοματολογία περιλαμβάνονται στον ορισμό ψήγματα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα ψήγματα αυτά έχουν μεγάλη καθαρότητα όταν εντοπίζονται μακριά από τον χώρο προέλευσης τους. Αυτό υποδηλώνει βαθμιαία διάλυση του Ag και του Cu, επειδή οξειδώνονται και διαλύονται στο νερό ευκολότερα από ότι ο Au. Παράλληλα οι αρχικοί κόκκοι του Au αποσυντίθενται σε μικρότερους με αποτέλεσμα σε μακρινές αποθέσεις να συναντάμε ψήγματα μικρότερου μεγέθους αλλά υψηλότερης καθαρότητας σε σχέση με θέσεις κοντινές ως προς το μητρικό πέτρωμα. Σε αρκετές περιπτώσεις ανευρίσκονται σώματα συμπαγούς χρυσού που έχουν σπανίως βάρος μερικών χιλιόγραμμων (Σκαρπέλης 2002).

Ενώ τα μικροσκοπικά φυλλάρια χρυσού πιστεύεται ότι αποτελούν αποφλοιώσεις, για την δημιουργία των nuggets υπάρχουν διάφορες απόψεις με επικρατέστερη ότι δημιουργούνται από απόθεση κολλοειδών συμπλόκων του Αυ, που είναι «διαλελυμένα» μέσα στο νερό, πάνω στην επιφάνεια των κόκκων του μέσα στις προσχώσεις (Eyles 1995). Γενικεύοντας, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.6, το ειδικό βάρος του χρυσού, του επιτρέπει συγκεντρώσεις με πολύπλοκους φυσικές διεργασίες σε όλα τα αποθετικά περιβάλλοντα. Σε όλες τις ανωτέρω περιπτώσεις η βαρύτητα, το μέσο μεταφοράς και ο επικρατών τύπος ροής καθορίζουν την δυναμική των πιθανών συγκεντρώσεων.

Ορυκτό	Ειδικό βάρος	Σκληρότητα	Κύριο περιβάλλον	
			απόθεσης	
Πολύ βαρέα ορυκτά				
Χρυσός	15,5-19,4	2,5-3	Π-Ε	
Λευκόχρυσος	14-19	4-4,5	П	
Βολφραμίτης	7-7,5	5-5,5	E-A	
Κασσιτερίτης	7	6-7	$E - \Pi - \Theta$	
Βαρέα ορυκτά				
Ζιρκόνιο (ZrSiO4)	4,6	7,5	AK	
Βαδελεΐτης (ZrO2)	4,6	7,5	AK	
Ιλμενίτης	4,5-5	5-6	AK	
Μαγνητίτης	5,3	5,5-5,6	AK	
Ρουτίλιο	4,2	6-6,5	AK	
Ξενοτίμης	4,5	4-5	AK	
Τανταλίτης	5-7	6	П	
Μοναζίτης	5-5,3	5-5,5	AK	
Μπαστναισίτης	5	4,5	E	
Σχετικά ελαφρά ορυκτά				
Πυρόχλωρο	4	5-5,5	E	
Διαμάντι	3,5	10	АК – П – Е	
Τοπάζιο	3,7-3,8		АК – П – Е	
Γρανάτης	3,4		Π-Θ	
Ελαφρά ορυκτά				
Αστριοί	2,5-2,8		АК – П	
Χαλαζίας	2,5		АК – П	
Π=ποτάμια, Ε=ελουβιακά, ΑΚ= άμμοι σε παραλίες, Α=αλουβιακά, Θ=θαλάσσια				

Πίνακας 2.6:Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών των προσχωματικών κοιτασμάτων (Σκαρπέλης 2002).

2.5 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΧΡΥΣΟΥ

Δύο σημαντικές παράμετροι της γεωχημείας του χρυσού είναι η χημεία του και τα ξεχωριστά στοιχεία του μητρικού διαλύματος (π.χ. οξύτητα, pH και οξειδωτική ικανότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα). Η αλατότητα μπορεί να αυξηθεί από διάφορους μηχανισμούς που περιλαμβάνουν την αποσάθρωση πετρωμάτων, την διάλυση προηγούμενων αποθέσεων αλίτη, την απόθεση θαλάσσιου νερού και αερίων. Η οξύτητα, η οποία συνήθως μετρείται με το pH και παράγοντες όπως το eH και η αλμυρότητα έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στην δημιουργία και στη διάλυση του χρυσού. Τιμές eH (ηλεκτρικής αγωγιμότητας) μικρότερες των 200 mV δείχνουν αναγωγικά διαλύματα, τα οποία τείνουν να είναι πλούσια σε στοιχεία όπως Fe²⁺ και SH⁻. Τιμές μεγαλύτερες των 500 mV υποδεικνύουν οξειδωτικά διαλύματα τα οποία γενικότερα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οξειδωτικών στοιχείων π.χ. $UO_2^{2^+}$ ή $AuCl_4^-$. Η οξείδωση των πυριτών και θειούχων ορυκτών παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ιόντων υδρογόνου κατά την διάρκεια της αποσάθρωσης.

Συγκεκριμένα απαιτούνται σύμπλοκα ανιόντων και μηχανισμοί στο διάλυμα για να καταστήσουν ικανή την αρχική ενεργοποίηση του νερού στο υπέδαφος και να επιτρέψουν στα διάφορα σύμπλοκα να παίξουν σημαντικό ρόλο υπό διαφορετικές χημικές συνθήκες όπως καταγράφονται στον πίνακα 2.7. Συγκεκριμένα σύμπλοκα είναι του θείου, των αλογονιδίων και τα οργανικά σύμπλοκα.

Σύμπλοκα θείου

Το θείο σχηματίζει αρκετές ενώσεις με διαφορετικό βαθμό οξείδωσης που κυμαίνεται από $\overline{2}$ έως $^+6$. Με βάση την συγκέντρωση του θείου, τα πιο σπουδαία είδη για τον χρυσό είναι (από την χαμηλότερη προς την υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση):

- Θειούχο υδρογόνο(SH⁻)
- Στερεό θείο, το οποίο δεν περιέχει χρυσό
- Θειικό άλας (S₂O₃²⁻)
- Θειώδες άλας (SO_3^{2-})
- Άλας (SO_4^{2-}) , το οποίο δεν περιέχει χρυσό

Τα πιο σημαντικά θειούχα στοιχεία που περιέχουν χρυσό φαίνεται να είναι το θειούχο υδρογόνο και τα θειικά άλατα.

Τα θειούχα οξειδώνονται σε θεϊκά άλατα παρουσία οξυγόνου, αν και τα ενδιάμεσα προϊόντα $(S_2O_3^{2^-})$, μπορούν να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια οξείδωσης του πυρίτη κάτω από ουδέτερες προς αλκαλικές συνθήκες αποσάθρωσης. Υπολογίστηκε ότι 400-800 gr CaCO₃ χρειάζονται για κάθε γραμμάριο FeS₂ ώστε να διατηρηθούν οι αλκαλικές συνθήκες συνθήκες για την παραγωγή θειικού άλατος $(S_2O_3^{2^-})$ και την ύπαρξη Au μέσα σε αυτό.

Κάτω από πολύ υψηλή έντονα αναγωγικές συνθήκες το σύμπλοκο [Au(HS)₂⁻] είναι ιδιαιτέρως σημαντικό για την υδροθερμική μεταφορά χρυσού αλλά έχει περιορισμένη εμφάνιση στην ζώνη εξαλλοίωσης. Πλησίον των συγκεντρώσεων θειούχων, η συγκέντρωση τους στο διάλυμα μπορεί να φτάσει τα 1000 mg/L. Η διαλυτότητα του $[Au(HS)_2]$ είναι μέγιστη σε ουδέτερες συνθήκες και θεωρώντας μια μέγιστη περιεκτικότητα 2×10^{-6} M (700mg/L) κάτω από βέλτιστες συνθήκες, ο ολικός χρυσός στο διάλυμα θα ισούται 6×10^{-6} M (1200μg/L).

Ένωση	Πιθανή προέλευση	Όριο διαλυτότητας
Au(OH)2	Οξειδωτική διάλυση χρυσού κάτω	Οξειδωτικό pH > 8
	από αλκαλικές συνθήκες	
AuCl ₂	Οξειδωτική διάλυση χρυσού κάτω από	Οξειδωτικό/ αλατούχο/
/AuCl4	όξινες/ αλατώδεις συνθήκες	όξινο
Au(HS) ₂	Διάλυση χρυσού σε αναγωγικό νερό κατά τη	Αναγωγικό/ ουδέτερο
	διάρκεια πρώιμης εξαλλοίωσης από	Eh < -0.1V pH 6-9
	κατερχόμενα νερά ή από αναγωγικά	Ολικό θείο > 0.02 M
	διαλύματα βιολογικής προέλευσης	
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	Αποσάθρωση χρυσού/ σιδηροπυρίτη από	Αλκαλικό σε ασθενή
	ουδέτερες έως αλκαλικά διαλύματα	οξύτητα
Au(CN)2	Αλληλεπίδραση κυανίου με χρυσό	Εξαρτώμενο από την
		περιεκτικότητα σε κυάνιο
Au-	Αλληλεπίδραση οργανικής φάσης με τον	
οργανικό	χρυσό	
υλικό		
Κολλοειδής	Σχηματισμός κατά την αναγωγή	
χρυσός	του χρυσού από οργανικό υλικό	

Πίνακας 2.7: Πιθανώς σημαντικά υδατικά σύμπλοκα (Gray 1997)

Σύμπλοκα αλογονιδίων

Η διάλυση του χλωριούχου Au (AuCl₂) προϋποθέτει έντονα όξινες, αλατούχες και οξειδωτικές συνθήκες:

$$2Au_{(s)} + 4Cl^{-} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \leftrightarrow 2AuCl_2^{-} + H_2O \qquad 2.1$$

Εργαστηριακές δοκιμές αποσάθρωσης παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου έδειξαν συγκεντρώσεις Au σε όξινα (pH<4) και πολύ όξινα (Eh>680mV) διαλύματα της τάξεως του **ενός mole ανά λίτρο χλωριδίων δηλαδή δύο φορές της συγκέντρωσης του**

θαλάσσιου νερού. Σε αυτό το χημικό περιβάλλον το ποσοστό οξείδωσης εξαρτάται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ζεύγους Mn²⁺/Mn όπως παρατηρήθηκε σε νερό από ένα φλεβικό κοίτασμα (Panglo) κοντά στο Kalgoorlie, στη δυτική Αυστραλία όπου υπάρχει αρκετό υψηλό Eh για Au που προήλθε από χλωριούχα διαλύμματα.

Η διάλυση χλωριούχου Au (AuCl₂) προϋποθέτει έντονη οξύτητα, αλατότητα και συνθήκες οξείδωσης οι οποίες υπάρχουν στα υπεραλμυρά νερά (brines). Η απόθεση συμβαίνει κάτω από αναγωγικές συνθήκες για παράδειγμα, σε παρουσία σιδηρούχου μεταλλεύματος, το οποίο άμεσα ανάγει τον Au:

AuCl₂ + Fe²⁺ + 3H₂O
$$\leftrightarrow$$
 Au_(s) + Fe(OH)₃ + 3H⁺ 2.2

Με συνεχόμενη εξάτμιση και αύξηση της αλμυρότητας, το ασβέστιο είναι το πρώτο στοιχείο που καθιζάνει, όπως ο ασβεστίτης κάτω από ουδέτερες έως οξειδωτικές συνθήκες, ή γύψος όπου υπάρχει περίσσεια Ca σε σχέση με το CO₃²⁻.

Τα αλογονίδια καθιζάνουν υπό έντονα αλατούχες συνθήκες όπως παρατηρείται σε ρηχά θαλάσσια περιβάλλοντα.

Οργανικά σύμπλοκα

Τα οργανικά/ βιολογικής προέλευσης σύμπλοκα είναι σημαντικά για την ύπαρξη Au σε εδάφη που περιέχουν κυανιούχα σύμπλοκα, οργανικά σύμπλοκα, κολλοειδή χρυσό και βιολογικές επιδράσεις.

Κυανιούχα σύμπλοκα

Τα οργανικά σύμπλοκα είναι ικανά να κινητοποιήσουν τον χρυσό σε εδάφη που περιέχουν κυανιούχα σύμπλοκα (Au(CN)₂⁻). Ένας έντονα οργανικός ορίζοντας μπορεί να περιέχει υψηλά επίπεδα κυανίου και έχει σαν αποτέλεσμα ύπαρξη χρυσού. Ο Gray (1997) έφτιαξε μια λίστα με ορισμένους συγγραφείς των οποίων οι μελέτες στην επίδραση των μικροοργανισμών στην διάλυση του Au, την απελευθέρωση ή διάσπαση του κυανίου και την απελευθέρωση αμινοξέων, που είναι χρήσιμες στην αναζήτηση του Au.

Η διάλυση του κυανιούχου χρυσού περιορίζεται από τη διαθεσιμότητα του κυανίου. Ωστόσο συγκεκριμένα φυτά και μικροοργανισμοί είναι γνωστοί για την απελευθέρωση του κυανίου και μπορούν να συγκεντρώσουν υπολογίσιμη ποσότητα

χρυσού. Κυανογενετικά βακτήρια συχνά σχετίζονται με φυτά, εδάφη και οργανικό υλικό έτσι ώστε έντονα οργανικοί ορίζοντες και οι περιοχές που είναι σε επαφή με το ριζικό σύστημα κυανογενετικών φυτών μπορούν να παρέχουν αρκετό κυάνιο για την κινητοποίηση του Au.

Κολλοειδής χρυσός

Ο χρυσός εύκολα σχηματίζει μοριακά συσσωματώματα σε μέγεθος μεγαλύτερο από 5μm (κολλοειδή ή λύματα) και μερικά χημικά είδη είναι γνωστά για αιώνες. Όπου σταθεροποιείται παρουσία οργανικού υλικού, ο κολλοειδής χρυσός μπορεί να παρατηρηθεί στο εργαστήριο και θεωρείται ως ένας σημαντικός μηχανισμός για την κινητοποίηση του χρυσού. Όντας αρνητικά φορτισμένα τα συσσωματώματα αυτά πιθανώς να κινητοποιήθηκαν σε αρνητικά φορτισμένα εδάφη, και να καθίζαναν ερχόμενα σε επαφή με εδαφικούς ορίζοντες υψηλής περιεκτικότητας σε θετικά φορτισμένα ορυκτά όπως τα οξείδια του σιδήρου. Παρόλα αυτά προσπάθειες για την πειραματική αναπαράσταση της δημιουργίας του κολλοειδούς χρυσού απέτυχαν πιθανότατα λόγω των πρακτικών δυσκολιών των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων χρυσού. Σε αυτή τη βάση, ο Gray (1997) πρότεινε ότι τα χρυσοφόρα εδάφη είναι ίσως σημαντικά μόνο για την κινητικότητα του χρυσού παρουσία οργανικού υλικού.

Βιολογικά φαινόμενα

Μερικά φυτά μπορούν να απορροφήσουν και να συσσωρεύσουν χρυσό αλλά επίσης επηρεάζουν την ανακατανομή του χρυσού προσροφώντας τον από το βάθος και απελευθερώνοντας τον στην επιφάνεια ως απόρριμμα. Σε μερικές περιπτώσεις θεωρείται ότι η διεργασία αυτή ίσως ευθύνεται για την σημαντική ελάττωση της περιεκτικότητας χρυσού σε υπεδαφικούς ορίζοντες ρηγολιθικών καλυμμάτων. Ωστόσο, ενώ ορισμένα είδη βακτηρίων απελευθερώνουν ή αποσυνθέτουν κυανιούχα άλατα επηρεάζοντας συνεπώς την διαλυτότητα του χρυσού, η απελευθέρωση προσδεμάτων αμινοξέων από άλλα βακτήρια μπορεί να προκαλέσει σημαντική διαλυτοποίηση του χρυσού (Korobushkina et al., 1974).

3. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ

3.1 ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΛΟΣ

Οι Ελληνίδες οροσειρές που αποτελούν κομμάτι του Αλπικού συστήματος, σχηματίσθηκαν κυρίως από τα Τριαδικής–Κάτω Μειοκαινικής ηλικίας αλπικά ιζήματα. Οι οροσειρές αυτές έχουν διαρθρωθεί σε γεωτεκτονικές ζώνες, δηλαδή σε γεωλογικές ενότητες που η κάθε μια έχει τα δικά της χαρακτηριστικά (παλαιογεωγραφικά, λιθολογικά, τεκτονικά). Οι ζώνες αυτές έχουν διεύθυνση BBΔ-NNA. Ο Brunn (1956) διαχώρισε τις γεωτεκτονικές ζώνες σε εσωτερικές και σε εξωτερικές. Οι εξωτερικές ζώνες χαρακτηρίζονται από συνεχή ιζηματογένεση και έχουν τεκτονισθεί από μια κύρια ορογενετική φάση. Αντίθετα οι εσωτερικές ζώνες έχουν επηρεασθεί από δύο κύριες ορογενετικές φάσεις, ενώ χαρακτηρίζονται και από την παρουσία οφιολιθικών πετρωμάτων και πολλές φορές από συνορογενετική μεταμόρφωση των σχηματισμών τους. Οι ορογενετικές φάσεις έλαβαν χώρα για τις μεν εξωτερικές ζώνες από το Ανώτερο Ηώκαινο έως και το Κατώτερο–Μέσο Μειόκαινο για τις δε εσωτερικές ζώνες η πρώτη στο τέλος του Ανώτερου Ιουρασικού–Κατώτερου Κρητιδικού και η δεύτερη κατά την διάρκεια του Τριτογενούς.

Οι γεωτεκτονικές ζώνες των Ελληνίδων οροσειρών διαμορφώθηκαν με τις επίκαιρες γεωτεκτονικές αντιλήψεις και είναι (σχήμα 2-1):

- Η μάζα της Ροδόπης
- Η Σερβομακεδονική μάζα
- Η Περιροδοπική ζώνη
- Η ζώνη Παιονίας
- Η ζώνη Πάικου
- Η ζώνη Αλμωπίας
- Η Πελαγονική ζώνη
- Η Αττικο–Κυκλαδική ζώνη
- Η Υποπελαγονική ζώνη ή ζώνη «Ανατολικής Ελλάδας»
- Η ζώνη Παρνασσού–Γκιώνας
- Η ζώνη Ωλονού–Πίνδου

- Η ζώνη Γαβρόβου–Τρίπολης
- Η Αδριατικοϊόνιος ζώνη
- Η ζώνη Παξών ή Προαπούλια

Εκτός απ' αυτές σαν ξεχωριστές γεωτεκτονικές ζώνες αναφέρονται τον τελευταίο καιρό, τόσο η ενότητα «Ταλέα όρη–Πλακώδεις ασβεστόλιθοι» που πιθανόν ανήκει στην Αδριατικοϊόνιο ζώνη, όσο και η ενότητα της Βοιωτίας που μάλλον ανήκει στην Υποπελαγονική ζώνη. Όμως υπάρχει έντονη αμφισβήτηση ότι αποτελούν ανεξάρτητες ζώνες, γι' αυτό χαρακτηρίζονται μόνο σαν ενότητες (Μουντράκης, 1985).

3.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

Η συγκέντρωση όλων των πληροφοριών που αναφέρονται στην γεωλογία της Κρήτης έγινε με προσεκτικό τρόπο έτσι ώστε να γίνει η καλύτερη δυνατή περιγραφή (σχήμα 2-2). Όμως ο μεγάλος αριθμός των ερευνητών που έχει ασχοληθεί με το γεωλογικό υπόβαθρο της Κρήτης κάνει αυτή την προσέγγιση δύσκολη, μιας και έχουν διατυπωθεί διάφορες απόψεις σχετικά με την δομή της.

Η πολύπλοκη δομή της Κρήτης έχει διαμορφωθεί λόγω της γεωτεκτονικής θέσης που κατέχει σε σχέση με τις δύο συγκλίνουσες λιθοσφαιρικές πλάκες, της Αφρικανικής και της Ευρασιατικής. Χαρακτηριστικό στοιχείο της δομής της είναι η λεπιοειδής διάταξη των διαδοχικά επωθημένων τεκτονικών καλυμμάτων τα οποία συγκεντρώνονται στο μικρό σχετικά γεωγραφικό χώρο του νησιού και περιλαμβάνει πετρώματα που σχηματίστηκαν σε διαφορετικούς παλαιογεωγραφικούς χώρους.

Τα τεκτονικά καλύμματα αναπτύσσονται πάνω από μια Άνω Παλαιοζωική-Κάτω Ολιγοκαινική ακολουθία στρωμάτων την οποία όλοι γνωρίζουν ότι αποτελεί το αυτόχθονο ή σχετικά αυτόχθονο της Κρήτης. Είναι η ενότητα Ταλέα Όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk) πάνω στην οποία αναπτύσσονται διαδοχικά οι τεκτονικές ζώνες i) Τρυπαλίου ii) Φυλλιτών-Χαλαζιτών iii) Γαβρόβου-Τρίπολης iv) Πίνδου v) ανώτερες τεκτονικές ενότητες που αντιστοιχούν στις εσωτερικές Ελληνίδες (σχήμα 2-3). Πιο συγκεκριμένα η ενότητα Ταλέα Όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk) περιλαμβάνει τυπικούς πλακώδεις ασβεστόλιθους που περιέχουν σε σημαντικό βαθμό κερατολιθικούς κονδύλους και πυριτικές ενστρώσεις. Στην αναφερθείσα σειρά των Ταλέων Ορέων συναντιόνται επίσης μεγάλες μεταμορφωμένες μάζες ασβεστόλιθων, δολομίτες, ασβεστολιθικά κροκαλοπαγή και στην βάση της φυλλιτικές-χαλαζιτικές παρεμβολές. Τέλος θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σειρά αυτή αποτελεί το αυτόχθονο (ή σχετικά αυτόχθονο) υπόβαθρο της Κρήτης και εμφανίζεται υπό μορφή πολλαπλού τεκτονικού παραθύρου σε πολλές περιοχές της.

Πάνω από την ενότητα Ταλέα Όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι βρίσκεται η ενότητα του Τρυπαλίου, της οποίας το όνομα οφείλεται στο βουνό Τρυπάλι που βρίσκεται νότια των Λευκών Ορέων. Σύμφωνα με τους Creutzburg και Seidel (1975) η ενότητα του Τρυπαλίου που αναπτύσσεται μεταξύ της υποκείμενης Ομάδας των Πλακωδών ασβεστολίθων και της υπερκείμενης των Φυλλιτών-Χαλαζιτών αποτελείται από δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, λατυποπαγείς ασβεστόλιθους έως γραουβάκες, σκούρους κυψελώδεις δολομίτες, άσπρα ζαχαρόκοκκα μάρμαρα και εμφανίσεις γύψου στην βάση. Η ηλικία τους εκτείνεται μεταξύ Άνω Τριαδικού-Κάτω Ιουρασικού.

Πάνω από την σειρά του Τρυπαλίου βρίσκεται η ενότητα των Φυλλιτών– Χαλαζιτών, η οποία περιλαμβάνει φυλλίτες, χαλαζίτες, μεταψαμμίτες, μετακροκαλοπαγή, φακοειδείς ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μεταανδεσίτες, μεταβασίτες. Η ηλικία της είναι μεταξύ Περμίου–Τριαδικού. Πολλοί ερευνητές την θεωρούν σαν υπόβαθρο της ενότητας Γαβρόβου–Τριπόλεως, αλλά υπάρχουν και αρκετοί που πιστεύουν ότι αποτελεί ανεξάρτητη μονάδα που προήλθε από επώθηση.

Πάνω στην ενότητα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών υπάρχει η ενότητα Γαβρόβου-Τριπόλεως και σε ανώτερη τεκτονική θέση βρίσκεται επωθημένο το τεκτονικό κάλυμμα της Πίνδου. Πάνω από τις παραπάνω αναφερόμενες εξωτερικές ζώνες υπάρχουν σε ανώτερη τεκτονική θέση αλλόχθονα τεκτονικά λέπια των λεγόμενων εσωτερικών ζωνών, όπως είναι η ενότητα της Άρβης που περιλαμβάνει οφιολιθικά συμπλέγματα, η ενότητα της Αστερούσιας που περιέχει γνεύσιους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες. Ενώ πάνω απ' αυτούς τους αλπικούς σχηματισμούς βρίσκονται ιζήματα του Νεογενούς και Τεταρτογενούς τα οποία εμφανίζονται με μεγάλο πάχος και σημαντική ανάπτυξη στην πλειοψηφία των παράλιων περιοχών της Κρήτης.

3.3 ΓΕΝΙΚΗ ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ

Η Κρήτη, μαζί με τα Κύθηρα, την Κάσσο, την Κάρπαθο και την Ρόδο αποτελούν το τόξο του Αιγαίου, το οποίο χαρακτηρίζεται από μία επιμήκη δομή και συνδέει τις τεκτονικές δομές της Πελοποννήσου με αυτές των Ταυρίδων στην νότια Τουρκία.

Η επιφάνεια της Κρήτης η οποία αποτελεί τμήμα της ηπειρωτικής λιθόσφαιρας του Αιγαίου, χαρακτηρίζεται από τη δημιουργία ιζηματογενών, οι οποίες να δημιουργήθηκαν από το Μέσο Μειόκαινο ή και νωρίτερα.

Περισσότερο από το ένα τρίτο του νησιού καλύπτεται από Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. Οι Νεογενείς αποθέσεις καλύπτουν ασύμφωνα το αλπικό υπόβαθρο.



Σχήμα 06 : Σχηματικός Χάρτης της Κρήτης όπου απεικονίζει την κατανομή του Αλπικού υποβάθρου (1) και των ιζηματογενών λεκανών (2).

Οι σημαντικότερες εμφανίσεις Νεογενών ιζημάτων βρίσκονται κατά μήκος της βόρειας πλευράς του νησιού (νομοί Χανίων και Ρεθύμνου), στο Ηράκλειο, ανάμεσα στον Αγ. Νικόλαο και στην Ιεράπετρα και στην περιοχή της Σητείας στην ανατολική Κρήτη. Διασκορπισμένες εμφανίσεις βρίσκονται σε όλο το νησί.

Οι παρατηρήσεις οι σχετικές με την ιζηματογένεση του Νεογενούς αποδεικνύουν την ύπαρξη σημαντικών μεταβολών στην παλαιογεωγραφική διαμόρφωση του νησιού οι οποίες τις περισσότερες φορές συνδέονται με μεγάλα τεκτονικά γεγονότα. Από το μέσο Μειόκαινο η περιοχή της Κρήτης μεταβάλλεται σε ένα μωσαϊκό τεμαχών το οποίο
αποτελείται από τεκτονικά κέρατα και τάφρους. Η πολύπλοκη αλληλεπίδραση των τεκτονικών κινήσεων με την ιζηματογένεση είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μεγάλης ποικιλίας Νοεγενών και νεωτέρας ηλικίας ιζημάτων καθώς και τις γρήγορες πλευρικές και κατακόρυφες λιθολογικές μεταβολές.

Πιο συγκεκριμένα, η πλειονότητα των Νεογενών εμφανίσεων της Κρήτης χαρακτηρίζεται από επιπλυσιγενείς ακολουθίες. Αυτό σημαίνει είτε ότι έγινε μια ανύψωση της θαλάσσιας στάθμης είτε ότι οι συσχετιζόμενες περιοχές υπέστησαν βύθιση. Αυτές οι σχετικές κατακόρυφες κινήσεις λίγο ή πολύ συμπίπτουν με πολύ σημαντικές ιζηματολογικές μεταβολές. Τα ιζήματα άλλαξαν από κυρίως κλαστικά, κατά την διάρκεια του Τορτόνιου, σε κυρίως ανθρακικά κατά το Μεσσήνιο. Επιπλέον χαρακτηρίζονται από σημαντική αύξηση των στρωματοποιημένων ιζημάτων.

Η γενική εικόνα δείχνει ότι η περίοδος από το ανώτερο Τορτόνιο έως το κατώτερο Μεσσήνιο ήταν κυρίως περίοδος διαφορικής κατακόρυφης μετακίνησης τεμαχών. Η σχετική ανύψωση του βασικού επιπέδου διαβρώσεως μπορεί να εξηγήσει την ασύμφωνη επικάλυψη κανονικών ακολουθιών που σχηματίζουν τα ιζήματα αυτής της ηλικίας σε πολλές περιοχές. Αποδοχή αυτού του γεγονότος εξηγεί τις γενικές μεταβολές που παρατηρούνται κατά την ιζηματογένεση. Πρώτος ο Drooger (1976) έδειξε ότι τα ιζήματα του Τορτονίου είναι κυρίως λεπτομερή κλαστικά με απόθεση αργίλου κατά θέσεις καθώς επίσης και βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι που επίσης βρίσκονται συγκεντρωμένοι κατά τόπους. Ο συνδυασμός ύπαρξης βιοκλαστικών ασβεστολίθων με λεπτόκκοκα κλαστικά ιζήματα υποδηλώνει τοπικά αρκετά ομαλό βαθυμετρικό ανάγλυφο της περιοχής απόθεσης και ταυτόχρονα σχετικά μικρά βάθη επικλινούς πλατφόρφας. Η σχετική ανύψωση της θαλάσσιας στάθμης κατά το ανώτερο Τορτόνιο – κατώτερο Μεσσήνιο ευνόησε αυτή την κατάσταση. Η ανύψωση του βασικού επιπέδου αποθέσεως προκάλεσε την μείωση εισροής κλαστικού υλικού και την αλλαγή από κλαστική σε ανθρακική ιζηματογένεση. Την αλλαγή αυτή στον τύπο της ιζηματογένεσης ευνόησε και η απόσυρση της θάλασσας κατά το Μεσσήνιο, η οποία οφείλεται στην ευστατική πτώση της θαλάσσιας στάθμης που με την σειρά της έχει αποδοθεί σε κλιματικές αλλαγές κατά την περίοδο αυτή. Το κλίμα γενικά από ψυχρό και υγρό κατά την διάρκεια του Τορτονίου έγινε θερμό και ξηρό κατά το Μεσσήνιο.

Τα τελευταία 30 χρόνια έχουν αναγνωριστεί περισσότερες από 60 λιθολογικές ενότητες του Νεογενούς από πάρα πολλούς ερευνητές. Αυτές οι ενότητες μπορούν να ταξινομηθούν σε έξι ομάδες σχηματισμών (Meulenkamp, 1969), και οι περισσότερες από αυτές μπορούν να αναγνωριστούν σε όλο το νησί. Οι ομάδες αυτές είναι περιληπτικά οι εξής:

- Ομάδα Πρίνα: Μαύροι λατυποπαγείς και λατυποκροκαλοπαγείς ασβεστόλιθοι.
 Όλα τα συστατικά στοιχεία βρίσκονται καλά διαστρωμένα σε καλά λιθοποιημένη κύρια μάζα. Τα λατυποπαγή και λατυποκροκαλοπαγή έχουν εναποτεθεί σε χερσαία υφάλμυρα έως και ρηχής θάλασσας περιβάλλοντα. Η ομάδα Πρίνα αποτελεί την βάση της Νεογενούς ακολουθίας, ή αντιπροσωπεύει το πλευρικό αντίστοιχο τμήμα της υπερκείμενης ομάδας Τεφέλη. Σε ορισμένα σημεία η ομάδα Πρίνα περιέχει μεγάλες πτυχοειδείς δομές που δημιουργήθηκαν από την ολισθητική κίνηση μεγάλων διαστάσεων αλπικών πετρωμάτων (μαρμάρων, γρανιτών, ασβεστόλιθων κ.λ.π.) που ολίσθησαν στις νεογενείς λεκάνες λόγω βαρύτητας.
- <u>Ομάδα Τεφελίου</u>: Αποτελείται από μη συμπαγοποιημένους χερσαίους κλαστικούς σχηματισμούς οι οποίοι υπέρκεινται της ομάδας Πρίνα ή του αλπικού υποβάθρου και υπόκεινται των ανθρακικών ακολουθιών της ομάδες Βρύσες. Οι σχηματισμοί που είναι ενσωματωμένοι στην ομάδα Τεφελίου αποτελούνται κυρίως από κροκαλοπαγή, άμμο και ιλύ και αντιπροσωπεύουν απόθεση σε γλυκά, υφάλμυρα και θαλάσσια ύδατα.
- Ομάδα Βρύσες: Βιοκλαστικοί, συχνά υφαλώδεις φυκώδεις-κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι οι οποίοι αποτελούν το πλευρικό ανάλογο τμήμα εναλλαγών στρωματοποιημένων και ομογενοποιημένων μαργών ρηχής θάλασσας. Σε μερικά σημεία οι μάργες περιέχουν συγκεντρώσεις γύψου. Η ομάδα Βρύσες υπέρκειται της ομάδας Τεφελίου, του αλπικού υποβάθρου και σπανίως της ομάδας Πρίνα.
- Ομάδα Ελληνικού: Αποτελείται από ερυθρού χρώματος, χερσαία κροκαλοπαγή, ποταμο-λιμναίες, σχετικά λεπτόκοκκες, ακολουθίες και κατά τόπους υφάλμυρες αποθέσεις με λίγη γύψο. Η ομάδα Ελληνικού υπέρκειται της ομάδας Βρύσες, παλαιών Νεογενών στρωμάτων και κατά τόπους του αλπικού υποβάθρου.

- Ομάδα Φοινικιά: Όλοι οι σχηματισμοί οι οποίοι αποτελούνται από ανοιχτής θαλάσσης μάργες και ιλύες και οι οποίοι υπέρκεινται της ομάδας Ελληνικού ή της ομάδας Βρύσες ενσωματώνονται στην ομάδα Φοινικιά. Πολύ συχνά οι μάργες περιέχουν στρωματοποιημένα πυριτικά λεπτά στρώματα. Σε ορισμένα σημεία η βάση της ομάδας Φοινικιά αποτελείται από μαργαϊκά λατυποπαγή.
- Ομάδα Αγ. Γαλήνης: Αδρομερή, γενικά ερυθρού χρώματος, χερσαία κροκαλοπαγή και ψαμμίτες οι οποίοι υπέρκεινται ή αποτελούν σε ορισμένα μέρη το πλευρικό ανάλογο των ιζημάτων της ομάδας Φοινικιά. Η ομάδα Αγ. Γαλήνης αντιπροσωπεύει την υψηλότερη ενότητα Νεογενών πετρωμάτων της Κρήτης.
- <u>Πλειστόκαινο</u>: Δεν έχει γίνει καμία ουσιαστική υποδιαίρεση των θαλασσίων αναβαθμίδων και των ηπειρωτικών αποθέσεων του Πλειστόκαινου. Τα Πλειστοκαινικά ιζήματα υπέρκεινται ασύμφωνα των Νεογενών και αλπικών πετρωμάτων (Ντρίνια, 1996).

3.4 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΧΑΝΙΩΝ

Στην ενότητα αυτή θα γίνει συνοπτική ανάπτυξη της γεωλογικής δομής μαζί με τους επικρατέστερους γεωλογικούς σχηματισμούς, που εμφανίζονται στον νομό Χανίων. Σ' αυτήν συμμετέχουν στρωματογραφικές και τεκτονικές ενότητες (σχήμα 3.2), που αρχίζοντας από τις νεότερες και καταλήγοντας στις παλαιότερες, είναι:

- Τεταρτογενείς αποθέσεις
- Νεογενείς αποθέσεις
- Τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Πίνδου
- Τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Τρίπολης
- Τεκτονικό κάλυμμα της ενότητας των Φυλλιτών-Χαλαζιτών
- Τεκτονικό κάλυμμα της ενότητας Τρυπαλίου
- Η ενότητα Ταλέα Όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk)



Σχήμα 3.7 : Στρωματογραφικός και νεοτεκτονικός χάρτης της Β.Δ. Κρήτης (Keupp & Bellas 2000)

Στην συνέχεια γίνεται συνοπτική περιγραφή των ανωτέρω ενοτήτων:

 <u>Τεταρτογενείς αποθέσεις</u>: Αποτελούνται από χαλαρά αργιλοαμμώδη υλικά, πηλούς, ψαμμίτες, κροκάλες–λατύπες ποικίλης σύστασης, αναλόγως της προέλευσή τους, ασύνδετες έως συνεκτικά συνδεδεμένες, καθώς και από υλικά του αλλουβιακού μανδύα. Η εμφάνιση τους γίνεται κυρίως σε απολήξεις λεκανών ανοικτών προς την θάλασσα, στις μείζονες κοίτες των ποταμών, σε μικρές εσωτερικές λεκάνες καθώς και σε μορφή πλευρικών κορημάτων και αναβαθμίδες χειμάρρων.

2. Νεογενείς αποθέσεις: Αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα κίτρινωνκιτρινόλευκων μαργών με κλαστικούς μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, συχνά βιογενείςυφαλογενείς, ομοιόμορφα στρωμένους, που το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως ένα-δύο μέτρα. Επίσης, εντός των αποθέσεων αυτών συναντώνται και μαργαϊκοί ψαμμίτες, αμμούχες άργιλοι, λατύπες και κροκαλοπαγή. Τα κροκαλοπαγήλατυποπαγή εμφανίζονται κυρίως στην περιοχή Χοιροσπηλίου νοτιότερα της Αγυιάς και στην περιοχή Τοπολίων. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα η έντονη συνεκτικότητα την οποία παρουσιάζουν, κυρίως ανθρακικής προέλευσης, με ανθρακικό συνδετικό υλικό. Οι λατύπες και κροκάλες που συνιστούν τις παραπάνω αποθέσεις, έχουν προέλθει από την διάβρωση και απόθεση των προϊόντων, τόσο του τεκτονικού καλύμματος της ζώνης Τρίπολης όσο σε μικρότερο βαθμό και των άλλων ενοτήτων που αποτελούν υπόβαθρο των νεογενών αποθέσεων. Οι ενότητες που επίσης συμμετέχουν στην παραπάνω διεργασία είναι η Φυλλιτική-Χαλαζιτική, των Πλακωδών ασβεστόλιθων (Plattenkalk) και της Πίνδου.

3. <u>Τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Πίνδου</u>: Οι ανθρακικοί σχηματισμοί του τεκτονικού αυτού καλύμματος παρουσιάζονται με μικρή επιφανειακή ανάπτυξη στον νομό Χανίων. Εμφανίζονται στο βορειοδυτικό τμήμα του νομού και πιο συγκεκριμένα στην ευρύτερη περιοχή Καστελίου, καθώς και στην ευρύτερη περιοχή της Παλαιόχωρας. Αποτελούνται από πελαγικούς ασβεστόλιθους με παρεμβολές κερατολίθων.

4. <u>Τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Τρίπολης</u>: Οι σχηματισμοί της ενότητας αυτής καταλαμβάνουν σχετικά μεγάλη έκταση στον νομό Χανίων. Είναι συνηθισμένο φαινόμενο να είναι επωθημένοι αυτοί οι σχηματισμοί, είτε στην ενότητα Ταλέα Όρη–Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk), είτε στην ενότητα των Φυλλιτών–Χαλαζιτών. Αποτέλεσμα είναι να εμφανίζονται οι σχηματισμοί της ζώνης Τρίπολης στην βάση τους

έντονα κατακερματισμένοι λόγω τεκτονισμού. Οι σχηματισμοί της ενότητας που βρίσκονται στα χαμηλότερα στρώματα συνίστανται από δολομίτες–δολομιτικούς ασβεστόλιθους παχυστρωματώδεις μέχρι άστρωτους, έντονα τεκτονισμένους και καρστικοποιημένους με σπηλαιώδη υφή. Το χρώμα τους κυμαίνεται από τεφρό έως τεφρόλευκο. Στους σχηματισμούς της ενότητας των υψηλότερων στρωμάτων εμφανίζονται ασβεστόλιθοι που το χρώμα τους κυμαίνεται από μαύρο έως τεφρόμαυρο. Το πάχος των σχηματισμών είναι μέσο και συνήθως παρουσιάζουν μικρολατυποπαγή υφή. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι το έντονο ανάγλυφο και το φτωχό υδρογραφικό δίκτυο, που συμπίπτει με τεκτονικές ασυνέχειες. Εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό είναι το φαινόμενο καρστικής διάλυσης που εμφανίζεται με διάφορες μορφές, μεγέθη και σχήματα. Το πάχος της ζώνης φθάνει τις λίγες εκατοντάδες μέτρα και η ηλικία αυτής της σειράς κυμαίνεται από το Άνω Τριαδικό έως και το Άνω Κρητιδικό.

5. <u>Τεκτονικό κάλυμμα της ενότητας των Φυλλιτών-Χαλαζιτών</u>: Η ενότητα καταλαμβάνει σημαντική έκταση στο δυτικό τμήμα του νομού Χανίων. Οι σχηματισμοί που συναντώνται στο τεκτονικό κάλυμμα είναι κυρίως μαρμαρυγιακοί-ανθρακικοί ασβεστόλιθοι, σερικιτικοί-χλωριτικοί φυλλίτες και χαλαζιακοί μεταψαμμίτες. Στα πετρώματα αυτά παρεμβάλλονται τόσο ποσότητες χαλαζία σημαντικού πάχους υπό μορφή φλεβών, καθώς και ενστρώσεις μαύρων κρυσταλλικών κατακερματισμένων ασβεστόλιθων μικρού πάχους. Χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτής της σειράς είναι οι εμφανίσεις γύψου σε αρκετές περιοχές, όπως στην Σούγια, στην Παλαιόχωρα κ.α. Η ηλικία της ενότητας εκτείνεται μεταξύ Περμίου και Άνω Τριαδικού, ενώ το πάχος της μπορεί και να ξεπερνάει σε ορισμένες περιπτώσεις τα 1.500 μέτρα στην ευρύτερη περιοχή της δυτικής Κρήτης.

6. <u>Τεκτονικό κάλυμμα της ενότητας Τρυπαλίου:</u> Οι σχηματισμοί της ενότητας αυτής βρίσκονται επωθημένοι στην ενότητα των Πλακωδών ασβεστόλιθων (Plattenkalk). Το κάλυμμα Τρυπαλίου αποτελεί το πρώτο τεκτονικό κάλυμμα της Κρήτης. Η μεγαλύτερη ανάπτυξη του γίνεται στην περιοχή του Ομαλού των Λευκών Ορέων. Τα πετρώματα που εμφανίζονται σ' αυτή την σειρά είναι μάρμαρα, κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, δολομίτες και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι. Έτσι πιο συγκεκριμένα, στην βάση του σχηματισμού εμφανίζεται τεκτονικό λατυποπαγές με σημαντικό πάχος μερικές φορές. Στα κατώτερα

πετρώματα της ενότητας επικρατούν κυψελώδεις δολομίτες. Συνήθως, αυτό το κάλυμμα περιέχει λεπτές κερατολιθικές ενστρώσεις ή βολβούς κερατολίθων πράγμα που το καθιστά όμοιο πετρογραφικά με την ενότητα Ταλέα Όρη–Πλακώδεις ασβεστόλιθοι. Το πάχος του καλύμματος φθάνει τα 400 μέτρα, ενώ η ηλικία του σχηματισμού κυμαίνεται μεταξύ Τριαδικού και Κάτω Ιουρασικού.

7. Η ενότητα Ταλέα Όρη-Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk): Οι σχηματισμοί που εμφανίζονται στην ενότητα συνήθως, είναι ανακρυσταλλωμένοι ασβεστόλιθοι. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι σχηματισμοί έχουν υποστεί μεταμόρφωση και έχουν μετατραπεί σε μάρμαρα. Εμφανίζονται καλοστρωμένοι σε πάγκους, που το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως και ένα μέτρο. Στα κατώτερα μέλη τους εμφανίζονται παχυστρωματώδεις, ενώ προς τα ανώτερα εξελίσσονται σε μεσοστρωματώδεις και στη συνέχεια σε λεπτοστρωματώδεις. Το χρώμα τους μπορεί να είναι από τεφρό έως και τεφρόμαυρο. Επίσης σημαντικό γεγονός αποτελεί η εμφάνιση πυριτικού υλικού είτε με την μορφή ενστρώσεων, είτε με την μορφή φακών. Η εμφάνιση του πυριτικού υλικού στα μεσαία μέλη του σχηματισμού είναι μεγάλη, σε αντιδιαστολή με τα υπόλοιπα μέλη όπου οι παρεμβολές αυτές περιορίζονται αισθητά. Η καρστικοποίηση του σχηματισμού είναι περιορισμένη και ανομοιόμορφη. Στο φαινόμενο αυτό συμβάλλουν οι πυριτικές παρεμβολές. Το πάχος της ενότητας φθάνει τα 1200 μέτρα και η ηλικία της προσδιορίζεται στο Μέσο Ιουρασικό-Ηώκαινο.

3.5 ΑΠΟΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΤΗΣ Β.Δ. ΚΡΗΤΗΣ

Διαχρονικά πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τους Νεογενείς σχηματισμούς της Δυτικής Κρήτης. Στη παρούσα εργασία θα παρατεθούν στοιχεία και απόψεις για την στρωματογραφική διάταξη, την τεκτονική εξέλιξη και το μοντέλο ιζηματογένεσης των Freudenthal (1969), Kontopoulos, Zellilidis & Frydas (1996) και Keupp & Bellas (2000)

3.5.1 Νεογενείς αποθέσεις της Δυτικής Κρήτης (Κατά Freudenthal 1969)

Σύμφωνα με τις απόψεις του Freudenthal (1969), οι ιζηματογενείς αποθέσεις της Δυτικής Κρήτης έχουν υποδιαιρεθεί σε έντεκα σχηματισμούς (δώδεκα αν κάποιος συμπεριλάβει τα Νεογενή της Γαύδου). Τα αδρομερή λατυποπαγή που εμφανίζονται στα Τοπόλια δεν θεωρούνταν αρχικά ως Νεογενή και άρα δεν συμπεριλαμβάνονται στην εργασία του Freudental ούτε και σε αυτή του Meulenkamp (1969). Λίγα πρωτογενή στοιχεία δίνονται από τον Meulenkamp. Οι μεταγενέστεροι συγγραφείς ταξινομούν παρόμοια λατυποπαγή στο σύμπλεγμα της Πρίνας του μέσου Μειόκαινου. Παρακάτω θα περιγραφούν λεπτομερώς τα γενικά χαρακτηριστικά και οι αλληλοσυσχετισμοί των οχτώ από αυτούς του. Η ηλικία τους εκτείνεται στρωματογραφικά σε ένα διάστημα από το Μέσο/ανώτερο Μειόκαινο έως και το Πλειόκαινο.

3.5.1.1 Σχηματισμός Τοπόλια

Ο σχηματισμός Τοπόλια περιλαμβάνει αδρομερή, φτωχά ταξινομημένα, ασβεστολιθικά λατυποπαγή των οποίων το κατώτερο μέρος έχει ασβεστοποιηθεί, και απόθεση στρωματολίθων μερικώς. Μια πρόσφατη ορογενετική προέλευση για αυτά τα λατυποπαγή θεωρεί ότι δημιουργήθηκαν εξαιτίας της εντατικής αποκόλλησης λατυπών, κατά το Μειόκαινο, από την υποκείμενη μεταμορφική σειρά, η οποία έγινε πριν από την ταχεία εκταφή τους, αφού δεν υπάρχουν τμήματα των μεταμορφωμένων πετρωμάτων εντός των λατυποπαγών. Πιθανόν να είναι γωνιώδεις λατύπες που παρήχθησαν απότομα, και δεν μεταφέρθηκαν πολύ μακριά από την πηγή τους.

Όπως φαίνεται από λεπτομερείς αρχικές μελέτες, κυρίως της τοπικής κατανομής, υπάρχει σχέση με πρώιμες τεκτονικές δραστηριότητες κατά μήκος της ρηξιγενούς επιφάνειας στο νότιο όριο της λεκάνης του Καστελίου και άρα μία νέα κίνηση των λατυπών μπορεί να επαχθεί. Οι υποκείμενες στρώσεις του σχηματισμού των Τοπολίων, είναι πετρώματα παλαιότερα του Νεογενούς. Η επαφή τους είναι τεκτονική και με τους φυλλίτες-χαλαζίτες αλλά και με τα υπολείμματα του καλύμματος της Πίνδου. Για τον σχηματισμό Τοπόλια θεωρείται ότι υπάρχει λίγο ή πολύ επίδραση του νερού, και άρα ολόκληρη η ακολουθία θεωρείται εδαφικής προελεύσεως.

3.5.1.2 Σχηματισμός Μεσονήσι

Ο σχηματισμός Μεσονήσι έχει πολύ περιορισμένες εμφανίσεις. Συνίσταται κυρίως από διασταυρούμενες στρώσεις κόκκινων κροκαλοπαγών και λιγότερο από ενδιάμεσες στρώσεις κίτρινων ή γκρι μαργών, που υπέρκεινται ανομοιογενώς των

προνεογενών στρώσεων. Είναι ομοιόμορφα επικαλλυμένος από τον σχηματισμό της Ρόκας (που περιγράφεται παρακάτω). Θεωρείται ότι το περιβάλλον απόθεσης γι' αυτόν τον σχηματισμό είναι ποτάμιο (Freudenthal, 1969).

3.5.1.3 Σχηματισμός Ρόκα

Αποτελείται κυρίως από κροκαλοπαγή, που περιέχουν άμμο έως ψαμμίτες και μαργαΐκούς βιογενείς ασβεστόλιθους. Οι στρώσεις του σχηματισμού της Ρόκας υπέρκεινται ανομοιογενώς των προνεογενών καλυμμάτων της Πίνδου και της Τρίπολης (διαβρωμένη και ακανόνιστη επαφή) και των μεταμορφωμένων στρωμάτων. Ειδικά στο χωριό Ρόκα ο σχηματισμός σταδιακά υπέρκειται του σχηματισμού Μεσονήσι, ενώ νοτιοδυτικά του Κολυμπαρίου υπερκαλύπτει 25 περίπου μέτρα αδρομερών ποτάμιων κροκαλοπαγών που περιέχουν βασικά στοιχεία της Φυλλιτικής-Χαλαζιακής σειράς (κατώτερα κόκκινα κροκαλοπαγή του σχηματισμού Μεσονήσι). Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ιζηματογένεση έγινε μετά την εκταφή της μεταμορφικής σειράς. Ο σχηματισμός Ρόκα διαδοχικά επικαλύπτεται από τους σχηματισμούς της Κισσάμου και των Χαιρεθιανών ή της Κουκουναράς. Σύμφωνα με την άποψη των συγγραφέων, οι μεταγενέστεροι σχηματισμοί διεισδύουν και πλευρικώς στον σχηματισμό της Ρόκας. Από την άλλη, κατά το τέλος του πρώτου κύκλου ιζηματογένεσης (μέσο Μεσσήνιο) οι βιογενείς ασβεστόλιθοι κατέπεσαν στης λεκάνες και πάλι και υπερκάλυψαν τις αμμούχες μάργες του σχηματισμού των Χαιρεθιανών. Ο «ετεροχρονισμένος» σχηματισμός της Ρόκα υποδεικνύει ένα πολύ ρηχό, θαλάσσιο περιβάλλον απόθεσης (Freudenthal, 1969).

3.5.1.4 Σχηματισμός Κουκουναρά

Πολυμικτικά θαλάσσια κροκαλοπαγή, μετρίως συμπαγοποιημένες και διαβαθμισμένες στρώσεις (τουρβιδίτες), ελασματοποιημένες και άμορφες μπλε μάργες, και αδρόκοκκοι έως πολύ αδρόκοκκοι ψαμμίτες συνθέτουν τον σχηματισμό Κουκουναρά. Ο σχηματισμός υπέρκειται μερικώς του σχηματισμού της Ρόκας, με την επαφή τους, να μην είναι εμφανής, ή αποτίθεται απευθείας στο προνεογενές. Σύμφωνα με παρατηρήσεις, ο σχηματισμός Κουκουναρά είναι μερικώς πλευρικός, αντίστοιχα με τον σχηματισμό Ρόκα, και μερικώς νεότερος στρωματογραφικά. Ο σχηματισμός αυτός είναι το αποτέλεσμα τουλάχιστον τριών διαφορετικών σειρών απόθεσης. Ο σχηματισμός Κουκουναρά, υπόκειται του σχηματισμού των Χαιρεθιανών (Freudenthal, 1969).

3.5.1.5 Σχηματισμός Κισσάμου

Κυρίως άμορφες αλλά επίσης πολύ λεπτώς έως μετρίως διαστρωμένες άργιλοι και ιλυόλιθοι χρώματος μπλε-γκρι συνθέτουν τον σχηματισμό της Κισσάμου. Τα όρια των στρώσεων είναι δυσδιάκριτα. Λεπτά στρώματα κλαστικού υλικού μεγαλύτερης κοκκομετρίας (ψαμμίτες) παρεμβάλλονται στα ιλυολιθικά τμήματα, τα οποία είναι σπανίως διαβαθμισμένα, κυρίως κοντά στα όρια της λεκάνης. Λεπιοειδείς δομές με οστρακοειδή θραύσματα και σφαιρικούς ιλυόλιθους συνυπάρχουν επίσης. Αυτός ο σχηματισμός υπέρκειται ή εμπλέκεται πλευρικά με τον σχηματισμό της Ρόκας (π.χ. στην Επισκοπή) αλλά γενικά η βάση του σχηματισμού δεν είναι εμφανής. Ο υπερκείμενος σχηματισμός είναι ο λίγο ή περισσότερο αμμώδης σχηματισμός των Χαιρεθιανών κυρίως στο Ανατολικό κομμάτι της λεκάνης της Κισσάμου. Η μετάβαση είναι συνήθως βαθμιαία, αν και παρατηρείται μια αλλαγή στο χρώμα από μπλε σε κίτρινο. Είναι πιθανό το νοτιοανατολικό όριο της λεκάνης της Κισσάμου να υπερκαλύπτεται από τον σχηματισμό Χάτζι. <u>Θεωρείται ότι το περιβάλλον απόθεσης είναι αβυσσικό</u> (Freudenthal,1969).

3.5.1.6 Σχηματισμός Χαιρεθιανών

Ο σχηματισμός των Χαιρεθιανων αποτελείται από κίτρινες, άμορφες, στρωματοποιημένες λευκές αργίλους (διατομίτες) και μάργες, σε εναλλαγή με λεπτές έως παχείς στρώσεις ψαμμιτών των οποίων το πάχος αυξάνεται προς την κορυφή. Στο κατώτερο μέρος του σχηματισμού παρεμβάλλονται στρώματα γύψου. Ο σχηματισμός των Χαιρεθιανών υπέρκειται των σχηματισμών της Ρόκας, της Κισσάμου, του Κουκουναρά η του Χάτζι αντιστοίχως (Freudenthal 1969). Η περεταίρω σχέση είναι μάλλον αμφισβητήσιμη. Ο σχηματισμός του Ταυρωνίτη υπέρκεινται του σχηματισμού των Χαιρεθιανών, ή ο τελευταίος είναι μερικές φορές το πλευρικό ισοδύναμο του σχηματισμού του Ταυρωνίτη. Σε αντίθετη περίπτωση ο σχηματισμός υποδεικνύει ένα τέλος της ρηχής θαλάσσιας ιζηματογένεσης (Freudenthal, 1969).

3.5.1.7 Σχηματισμός Χάτζι

Το κατώτερο μέρος του σχηματισμού Χάτζι αποτελείται από κόκκινα κροκαλοπαγή με σχεδόν κανονικές παρεμβολές μαργών. Στο ανώτερο μέρος του σχηματισμού κυριαρχούν λεπτές καλά σχηματισμένες στρώσεις αργίλου με εμφανίσεις γύψου που παρεμβάλλονται τοπικά. Κύριο χαρακτηριστικό είναι το κόκκινο χρώμα όλων των ιζημάτων που οφείλεται στην ισχυρή επίδραση της χερσαίας λατεριτικής αποσάθρωσης, πάνω στην φυλλιτική-χαλαζιακή σειρά. Στο νότιο άκρο της λεκάνης του Κισσάμου, ο σχηματισμός Χάτζι υπέρκειται ανομοιογενώς του προνεογενούς υποβάθρου (όπως και ο σχηματισμός Ρόκα) (Freudenthal,1969).

3.5.1.8 Σχηματισμός Ταυρωνίτη

Ο σχηματισμός Ταυρωνίτη αποτελείται από άμορφους έως μετρίως στρωματοποιημένους λευκούς ιλυόλιθους με λεπιοειδείς σχηματισμούς. Στα ανώτερα τμήματα παρατηρούνται σταδιακά κίτρινοι ψαμμίτες μετρίως στρωματοποιημένοι. Υπέρκειται κανονικά του σχηματισμού Χάτζι και θεωρείται το πλευρικό ισοδύναμο του σχηματισμού των Χαιρεθιανών. Σύμφωνα με τον Φρυδά (1993) ο σχηματισμός του Ταυρωνίτη είναι δημιουργημένος κατά το Πλειόκαινο ενώ αυτός των Χαιρεθιανών κατά το Μεσσήνιο.

3.5.1.9 Άλλοι σχηματισμοί

Σύμφωνα με τον Freudenthal (1969), εκτός των προαναφερθέντων σχηματισμών υπάρχουν άλλοι τέσσερις (εκτός του σχηματισμού της Γαύδου) που συνυπάρχουν στην ιζηματογενή λεκάνη της Β.Δ.. Οι σχηματισμοί αυτοί εκτείνονται κυρίως ανατολικότερα της περιοχής μελέτης και γι' αυτό απλά αναφέρονται στην συνέχεια:

 Σχηματισμός Αγ. Γεώργιος: αποτελείται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, αργίλους και βιογενείς ή κλαστικούς ασβεστόλιθους. Υπέρκειται προνεογενών σχιστόλιθων και μαύρων ανακρυσταλλωμένων ασβεστόλιθων ενώ υπερκαλύπτεται τοπικά από τους σχηματισμούς του Ακρωτήρι και Κισσάμου. Εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή των Μουρνιών.

Σχηματισμός Ακρωτήρι: αποτελείται κυρίως από βιογενείς
 ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή με ψαμμίτες. Υπέρκειται τοπικά των

σχηματισμών Κισσάμου και Αγ. Γεωργίου ή των προνεογενών ενώ δεν υπερκαλύπτεται από κανένα άλλον σχηματισμό. Στην περιοχή του Αποκόρωνα βαθμιαία υπεισέρχεται στον σχηματισμό Χαιρεθιανά. Ο σχηματισμός Ακρωτήρι περιορίζεται στην περιοχή του Αποκόρωνα και στο ανατολικό τμήμα της Κυδωνίας.

 Σχηματισμός Σούδα: αποτελείται από λεπτά στρώματα πυκνών ασβεστόλιθων .Υπέρκειται των μαύρων προνεογενών ασβεστόλιθων, ενώ σε μερικές περιπτώσεις καλύπτεται από τον σχηματισμό Ακρωτήρι.

 Σχηματισμός Κεραμιά: αποτελείται από λεπτά στρώματα πυκνών ασβεστόλιθων, μεγάλες στρώσεις βιογενών ασβεστόλιθων και αργίλους με απολιθώματα. Η βάση του σχηματισμού δεν είναι εμφανής και θεωρείται ότι έρχεται σε επαφή με προνεογενείς σχιστόλιθους και ασβεστόλιθους. Ο σχηματισμός αυτός εντοπίζεται μόνο στην περιοχή των Κεραμιών.



Σχήμα 3.3 : Χάρτης σχηματισμών Β.Δ. Κρήτης (Freudenthal 1969)

3.5.1.10 Λιθοστρωματογραφικοί συσχετισμοί

Στις περιγραφές των σχηματισμών του Νεογενούς της Β.Δ. Κρήτης έγιναν περιστασιακές αναφορές στους συσχετισμούς και τις πλευρικές μεταβάσεις μεταξύ τους. Οι σημαντικότεροι εξ αυτών των συσχετισμών φαίνονται στο σχήμα 3.4 και περιγράφονται λεπτομερέστερα στην συνέχεια.



Σχήμα 3.4 : Στρωματογραφικοί συσχετισμοί Νεογενούς (Freudenthal 1969)

Στην περιοχή του Κίσσαμου τα χαμηλότερα νεογενή στρώματα ανήκουν στον σχηματισμό Μεσσονήσι. Στον σχηματισμό αυτό επικρατούν τα κόκκινα κροκαλοπαγή και οι αμμούχες άργιλοι, ενώ υπάρχει σαφής αντιστοιχία με περιβάλλον γλυκού νερού. Ο σχηματισμός Μεσσονήσι επικαλύπτεται από τον σχηματισμό Ρόκα που αντιστοιχεί σε ένα περιβάλλον ρηχών υδάτων, όπως υποδεικνύεται από τα απολιθώματα που εμπεριέχονται σε αυτόν. Η λιθοστρωματογραφική αυτή μονάδα εντοπίζεται εύκολα στην περιοχή του Κίσσαμου, και είναι αρκετά αξιόπιστο επίπεδο συσχετισμού (Freudenthal 1969).

Ο σχηματισμός Ρόκα υπόκειται δύο θαλάσσιων σχηματισμών, του Κουκουναρά και του Κίσσαμου, οι οποίοι είναι, έστω και μερικώς, πλευρικά αντίστοιχα. Ανάμεσα στους δύο σχηματισμούς οι δυνατότητες συσχετισμού είναι περιορισμένες.

Περιστασιακά τα έντονα βαθμονομημένα στρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συσχετισμούς σε μεγάλες αποστάσεις (έως 2.5 km), αλλά γενικά το πάχος τους μειώνεται απότομα σε κατεύθυνση προς τον βορρά με αποτέλεσμα να μειώνει την χρησιμότητά τους στους συσχετισμούς (Freudenthal 1969).

Σε πιο πλήρεις ενότητες, όπου η μετάβαση στους υπερκείμενους σχηματισμούς είναι περισσότερο εμφανής, όπως κοντά στο Καστέλι Κισσάμου ή την Επισκοπή Κισσάμου, οι άμορφες άργιλοι εξακολουθούν να υπερκαλύπτουν τα ανώτατα βαθμονομημένα στρώματα. Στην κορυφή του σχηματισμού Κισσάμου, οι άμορφες άργιλοι μετατρέπονται σε στρωματοποιημένες αργίλους, οι οποίες δύσκολα μπορούν να διαφοροποιηθούν από τις στρωματοποιημένες και αμμούχες αργίλους της βάσης του σχηματισμού Χαιρεθιανά, ο οποίος και υπέρκειται του σχηματισμού Κισσάμου. Το όριο των σχηματισμών εκεί θεωρείται αυθαίρετα και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αξιόπιστους περεταίρω λιθοστρωματογραφικούς συσχετισμούς. Το όριο γίνεται εμφανές όταν εμφανίζονται οι μάργες του σχηματισμού Χαιρεθιανά όπου και υπάρχει έντονη διαφοροποίηση σε σχέση με τις άμορφες αργίλους του σχηματισμού Κισσάμου (Freudenthal 1969).

Ευτυχώς τα μεταβατικά αυτά στρώματα μεταξύ των δύο σχηματισμών δεν είναι παχιά και σε πολλές περιπτώσεις περιβάλλουν ένα στρώμα γύψου, το οποίο σαφώς ανήκει στο κύριο σώμα του σχηματισμού Χαιρεθιανά, λαμβάνοντας υπ' όψη τις συσχετιζόμενες στρωματοποιημένες αργίλους. Εκτός από το στρώμα γύψου, που βρίσκεται κοντά στην βάση, δεν υπάρχει άλλο συγκεκριμένο επίπεδο χρήσιμο για συσχετισμούς στον σχηματισμό Χαιρεθιανά. Το στρώμα γύψου του σχηματισμού Χαιρεθιανά συνδέεται με το στρώμα γύψου στα ανώτερα επίπεδα του σχηματισμού Χάτζι στα ανατολικά της περιοχής Κισσάμου. Αφού σε εκείνο το σημείο ο σχηματισμού Χάιρεθιανά υπέρκειται του σχηματισμού Χάτζι, συμπεραίνεται ότι στο κεντρικό τμήμα της περιοχής Κισσάμου, το κατώτερο τμήμα του σχηματισμού Χαιρεθιανά αντιστοιχεί στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού Χάτζι, στην ανατολικά πλευρά της περιοχής. Εντός του σχηματισμού Χάτζι, δύσκολα μπορούν να βρεθούν στοιχεία για συσχετισμούς μεγαλύτερων αποστάσεων. Τα περισσότερα από τα διαβαθμισμένα στρώματα φθίνουν σε κατεύθυνση προς τον βορρά, και δεν παρέχουν αρκετές πληροφορίες για αξιόπιστο λιθοστρωματογραφικό συσχετισμό, όπως συμβαίνει και στον σχηματισμό Κισσάμου, με εξαίρεση το στρώμα γύψου (Freudenthal 1969).

Ο σχηματισμός Χάτζι, καλύπτεται από τον σχηματισμό Χαιρεθιανά στο νότιο τμήμα του, και από τον σχηματισμό Ταυρωνίτη στο νότιο. Στο πεδίο ο πλευρικός συσχετισμός και των δύο σχηματισμών δεν είναι εμφανής, αλλά βασίζεται στο γεγονός ότι και οι δύο υπέρκεινται του ίδιου σχηματισμού και πιθανότατα στο ίδιο επίπεδο (ελαφρώς πάνω από το στρώμα γύψου).

Στο ανατολικότερο τμήμα της περιοχής οι συσχετισμοί βασίζονται κυρίως σε μεμονωμένες εμφανίσεις του σχηματισμού Κισσάμου κοντά στον Σταλό, τις Βρύσες και τις Μουρνιές Κυδωνίας, οι οποίες θεωρούνται όλες ότι ανήκουν στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού όπως εμφανίζεται δυτικότερα στην περιοχή Κισσάμου. Κοντά στις Μουρνιές ο σχηματισμός Κισσάμου, υπερκαλύπτεται από τον σχηματισμό Ακρωτήρι, ο οποίος στην βάση του είναι πλούσιος σε οργανικό υλικό. Το επίπεδο αυτό συσχετίζεται με τους βιογενείς ασβεστόλιθους που εμφανίζονται κατά τόπους στα ανώτερα τμήματα του σχηματισμού Χάτζι. Στον σχηματισμό Ακρωτήρι τα πλούσια σε οργανικά υλικά στρώματα είναι το μόνο αξιόπιστο επίπεδο συσχετισμού (Freudenthal 1969).

Η πλευρική μετάβαση μεταξύ των σχηματισμών Κισσάμου και Αγ. Γεωργίου, δεν είναι εμφανής στο πεδίο αλλά μπορεί να υποτεθεί με βάση το γεγονός ότι και οι δύο υπερκαλύπτονται από τον σχηματισμό Ακρωτήρι σε απόσταση μικρότερη του ενός χιλιομέτρου.

Οι βιογενείς ασβεστόλιθοι κατά μήκος της βάσης του σχηματισμού Αγ. Γεωργίου, μπορούν να συσχετισθούν με τους αντίστοιχους ασβεστόλιθους, στο μέσο του γεωγραφικά απομονωμένου σχηματισμού Κεραμιά.

Τέλος, στην περιοχή Αποκόρωνα, είναι εμφανές ότι ο σχηματισμός Χαιρεθιανά είναι πλευρικό ισοδύναμο, του σχηματισμού Ακρωτήρι, και ότι υπέρκειται του σχηματισμού Κισσάμου. Η υπέρθεση αυτή συμφωνεί με τα αντίστοιχα δεδομένα από την περιοχή Κισσάμου (Freudenthal 1969).

3.5.2 Μοντέλο ιζηματογένεση Νεογενών σχηματισμών της ΒΔ Κρήτης (Κατά Kontopoulos et al. 1996)

Οι σχηματισμοί νεογενών αποθέσεων που περιγράφονται παραπάνω κάνουν εντονότερη την εμφάνισή τους σε τρεις παρακείμενες λεκάνες στα βορειοδυτικά της Κρήτης για τις οποίες έχουν αναγνωριστεί διαφορετικές παλαιοπεριβαλλοντικές εξελικτικές διεργασίες, καθ` όλη τη διάρκεια του ανώτερου Τορτονίου, Μεσσηνίου και Πλειοκαίνου. (λεκάνες Πλατάνου, Καστελίου και Μάλεμε). Ο σχηματισμός και η εξέλιξη αυτών των τριών λεκανών οφείλονται σε διαφορετικά τεκτονικά καθεστώτα. Η ιζηματογένεση στις τρεις λεκάνες άρχισε το ανώτερο Τορτόνιο με τις αποθέσεις ιλυολιθικών φάσεων από την περιοχή της υφαλοκρηπίδας στα ανώτερα τμήματα της ηπειρωτικής κατωφέρειας. Κατά τόπους και στα δυτικά περιθώρια η ιζηματογένεση ξεκίνησε με τραπεζοειδείς αποθέσεις δελταϊκών ριπιδίων. Κατά το ανώτατο Τορτόνιο, αποθέσεις άστρωτων (μη στρωσιγενών) ιλυολιθικών φάσεων με λεπιοειδείς ολισθήσεις, σχηματίστηκαν στα ανώτερα τμήματα της ηπειρωτικής κατωφέρειας και υπερκάλυψαν ομοιόμορφα, τις αποθέσεις ιλυολιθικών φάσεων στις λεκάνες του Πλατάνου και του Κισσάμου. Στη λεκάνη του Μάλεμε, η χαμηλότερη ακολουθία ιλυολιθικών/κροκαλοπαγών μετώπων αποτέθηκε σε ένα σύμπλεγμα αλλουβιακών ριπιδίων. Ανεξαρτήτως της απόθεσης αυτών των μετώπων, παράκτια βιοκλαστικά ασβεστολιθικά μέτωπα αποτέθηκαν ταυτόχρονα στα βόρεια της λεκάνης σε ανθρακικές πλατφόρμες και στην πλευρά της Μεσογειακής λεκάνης. Στην λεκάνη του Πλατάνου. λεπτόκοκκα ετερολιθικά στρώματα υφαλοκρηπιδικής φάσης, που δημιοουργήθηκαν υπό συνθήκες χαμηλής ενέργειας από το ανώτατο Τορτόνιο μέχρι το ανώτατο Μεσσήνιο, αποτέθηκαν ανομοιόμορφα πάνω από τις ιλυολιθικές αποθέσεις. Στα νότια της λεκάνης του Κισσάμου, η ιζηματογένεση σταμάτησε με την απόθεση των χαμηλότερων τμημάτων των ρηχών θαλάσσιων ετερολιθικών φάσεων, τα οποία αντιστοιχούν στα τέλη του Τορτονίου. Στα βόρεια εναποτέθηκε μια μικτή γυψοφόρος ακολουθία που επικαλύφθηκε από το ανώτερο τμήμα των ετερολιθικών φάσεων του ανώτερου Μεσσηνίου. Στη λεκάνη του Μάλεμε τα γυψούχα μέτωπα εναποτέθηκαν σε ένα περιβάλλον sabkha πάνω από υποκείμενη ακολουθία την ιλυολιθικών/κροκαλοπαγών φάσεων κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου. Η συνεχόμενη θαλάσσια ιζηματογένεση στη λεκάνη του Πλατάνου από το ανώτερο Τορτόνιο μέχρι το ανώτατο Μεσσήνιο δείχνει ότι η πτώση του επιπέδου της θάλασσας κατά τη διάρκεια της εκτεταμένης αφυδάτωσης της Μεσογείου δεν ήταν καταγεγραμμένη σε αυτή τη λεκάνη.

Στη λεκάνη του Πλατάνου, κατά το ανώτερο Πλειόκαινο, ενδιάμεσες στρώσεις κανονικών ρηχών θαλάσσιων αμμούχων αργίλων και αργιλούχων ψαμμιτών αποτέθηκαν ασύμφωνα με τρόπο παράκτιο στα ιζήματα του Μειοκένου. Αυτά τα μέτωπα του ανώτερου Πλειοκαίνου απουσιάζουν από την λεκάνη του Κισσάμου, ενώ στη λεκάνη του Μάλεμε η θαλάσσια ιζηματογένεση από το ανώτερο Μειόκαινο μέχρι το κατώτερο Πλειόκαινο είναι συνεχής στα έξω και άνω περιβάλλοντα των ορίων.



Σχήμα 3.5: Χάρτης εξέλιξης (Kontopoulos et al. 1996)

3.5.3 Στρωματογραφική εξέλιξη λεκάνης Κισσάμου (Κατά Keupp & Bellas 2000)

Η διάρκεια της διαδικασίας τεκτονισμού-ιζηματογένεσης στην ασύμμετρη λεκάνη του Κισσάμου ήταν σε χρονική κλίμακα μικρότερης των 10 εκατομμύριων χρόνων. Όπως προέκυψε από την σύνθεση διαφόρων βιοστρωματογραφικών, λιθοστρωματογραφικών στοιχείων και γεωλογικών χαρτογραφήσεων (σε κλίμακα 1:25000 και τοπικά σε κλίμακα 1:5000) και από την βιβλιογραφία, η διαδικασία κράτησε από το από το ανώτερο Μειόκαινο μέχρι και σήμερα. Όπως θα αποδειχθεί παρακάτω, ομάδες κόκκινων κροκαλοπαγών φαίνεται να σηματοδοτούν ευκρινή γεγονότα και να χωρίζουν την ανάπτυξη της λεκάνης σε τρία σαφώς διακριτά στωματογραφικά διαστήματα, τα οποία θεωρούνται βασικά κλειδιά για την ερμηνεία της οργάνωσης της λεκάνης.

Θα περιγραφούν τρία επίπεδα των μη θαλάσσιων αποθέσεων και των απότομα διαβρωμένων επιφανειών σε συνδυασμό με μια επαναλαμβανόμενη εντατική τεκτονική δραστηριότητα κατά την οποία παράγονται μεγάλες ποσότητες κροκαλοπαγών αποθέσεων. Υπάρχουν 12 κύρια στάδια, που μπορούν να αναγνωριστούν, στην εξέλιξη της λεκάνης, τα οποία παρατίθενται παρακάτω:

 Στο χρονικό διάστημα από το μέσο Τορτόνιο, κυριάρχησαν διαδικασίες ρηξιγενών κινήσεων οι οποίες έλεγξαν τόσο την παλαιοπεριφέρεια όσο και το παλαιοβάθος της μελετούμενης νέας λεκάνης.

2) Κανονικά ρήγματα στα νότια και ανατολικά περιθώρια, και μια φάση χαμηλής στάθμης της επιφάνειας της θάλασσας, στη συνέχεια παράγουν το ονομαζόμενο μέλος των λατυποπαγών (BM, Breccia Member) του σχηματισμού των Τοπολίων επαναδραστηριοποιώντας το τεκτονικά προσχηματισμένο λατυποπαγές. Είναι παχιές αλληλουχίες ισχυρώς συμπαγοποιημένων, συνήθως μονόμικτων λατυποπαγών φάσεων, των οποίων τα ανθρακικά τμήματα περιέχουν μεγάλα τρηματοφόρα του γένους Νουμουλιτών Λουτήσιας ηλικίας, όπως τα νεώτερά τους απολιθώματα (οι σήραγγες κοντά στα χωριά Τοπόλια και Κακόπετρος βρίσκονται στον σχηματισμό αυτόν στο νότιο όριο της λεκάνης). Ανάλογης ηλικίας δεδομένα για την ύπαρξη αυτού του σχηματισμού έχουν επίσης αναφερθεί στην περιοχή της Παλαιόχωρας στη Νότια Κρήτη από τον Seidel (1968).

3) Παράλληλα με την αρχική τεκτονική φάση ομάδες κόκκινων κροκαλοπαγών αποτέθηκαν διαμέσου διαβρωσιγενών διαδικασιών, εν μέρει λόγω της ρηξιγενούς και εν μέρει λόγω της παλαιοκλιματικής επίδρασης. Αυτά θεωρούνται τα πρώτα νεογενή κροκαλοπαγή και εδώ ονομάζονται κατώτερα κόκκινα κροκαλοπαγή (LRC, Lower Red Conglomerates). Θεωρείται ότι προέκυψαν από μικρά ποτάμια συστήματα όπου κυριάρχησαν παχιές δελταϊκές φάσεις. Οι διάφορες προνεογενείς ενότητες που κατά θέσεις υπήρχαν επικαλύφθηκαν ασύμφωνα από αυτά τα κροκαλοπαγή.

4) Στο μεταξύ είχαμε τοπικά απόθεση του κυρίως θαλάσσιου σχηματισμού της Κουκουνάρας (ονομασία σύμφωνα με Freudenthal, 1969). Ο σχηματισμός αυτός αποτελείται από κροκαλοπαγή και από ψαμμίτες, ενώ στα βαθύτερα τμήματα της λεκάνης είχαμε περαιτέρω ανάπτυξη τουρβιδιτών. Τοπικά είχαμε τεκτονική συνιζηματογενή, βυθίζοντας την λεκάνη και μεταβάλλοντας απότομα την κλίση της περιοχής ιζηματογένεσης. Σύμφωνα με τις νέες αντιλήψεις που αναπτύσσονται στο άρθρο αυτό, οι σχηματισμοί Κουκουναράς και Κισσάμου εν μέρει θεωρούνται φάσεις βαθιάς θάλασσας. Στα δυτικά περιθώρια της λεκάνης του Καστελίου έχουμε εμφάνιση ανθρακικών αποθέσεων ρηχής θάλασσας με κόκκινα φύκη, αχινούς, κοραλλιογενή σχηματισμούς και ψαμμίτες. Αυτά αντιπροσωπεύουν τις παράκτιες φάσεις τύπου Α (κατά Frydas & Keupp, 1996), ή τον σχηματισμού (π.χ. δίπλα στο χωριό Αστρίκας), ή β) στα κόκκινα εδάφη (παλαιοεδάφη REF) π.χ. στην χερσόνησο της Γραμβούσας, ή γ) στα πρώτα κόκκινα κροκαλοπαγή, ή δ) στις άλλες προνεογενείς μονάδες (π.χ. της ζώνης Πίνδου στην Πολυρηνία και στην Γραμβούσα).

5) Τοπικές διακυμάνσεις της επιφάνειας της θάλασσας σε σχέση με τους διαφορετικούς ρυθμούς βύθισης οδήγησαν σε εκτεταμένη ανάπτυξη παλαιοκαρστ κυρίως κατά μήκος των δυτικών και λιγότερο των νότιων περιθωρίων (π.χ. χερσόνησος Ροδοπού), ενώ στα βαθύτερα τμήματα της λεκάνης αποτέθηκαν ψαμμίτες ρηχής θάλασσας με Megabalanus sp. (το βιογεγονός αυτό χρονολογείται γύρω στα όρια Τορτονίου/Μεσσηνίου χρησιμοποιώντας δεδομένα από ανθρακικά νανοαπολιθώματα.).

6) Μία βάθυνση της θάλασσας συνέβη ξανά (νέα καθίζηση της ιζηματογενούς λεκάνης όπου ως επακόλουθο είχε την άνοδο του επιπέδου της θάλασσας). <u>Ακολουθίες</u> φάσεων βαθιάς θάλασσας αποτέθηκαν στην Ποταμίδα και άλλες θέσεις απόθεσης στην αρχή του Μεσσήνιου.

7) Κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου η ευρέως γνωστή «φάση αλμυρότητας του Μεσσηνίου» ήταν το κύριο φαινόμενο στην Μεσόγειο. Μεγάλες ποσότητες εβαποριτών (τρία διαφορετικά είδη στο βόρειο τμήμα της λεκάνης) εναποτέθηκαν. Στα νότια τμήματα (π.χ. Πολυρρήνια) κυριάρχησαν κυρίως ψαμμίτες και σε μερικά σημεία παράκτιες κροκολαπαγείς αναβαθμίδες (ηλικίας πριν από το μέσο Μεσσήνιο).

8) Συγχρόνως με τους εβαπορίτες, έλαβε χώρα ασβεστούχος καθίζηση σε υφάλους και βιοκλαστικών ασβεστολίθων στα ανατολικά και νοτιοανατολικά της λεκάνης (ανώτερη, παλαιότερη παράκτια φάση τύπου Α). Αυτοί σε γενικές γραμμές κατατάχθηκαν σε floatstones (προέλευση από επιπλέοντα συστατικά) και σε βιοκλαστικούς floatstones έως ψηφιδωτούς ασβεστολίθους (πχ, συμπλέγματα υφάλων Ζυμβραγού, Πανέθυμνος).

9) Ακολούθησε η ανύψωση της λεκάνης και στη συνέχεια σημαντική μείωση της περιοχής απόθεσης και της θαλάσσια ιζηματογένεσης, η οποία σταμάτησε οριστικάα κατά το τέλος της φάσης. Η μακρά παρατεταμένη απόθεση των Μέσων Κόκκινων Κροκαλοπαγών (MRC) που συσχετίζεται μερικώς με τον σχηματισμό Χάτζι (κατά Freudenthal, 1969) επικρατεί. Αυτό το δεύτερο αποθετικό γεγονός των κροκαλοπαγών σηματοδοτεί το τέλος της πρώτης φάσης ιζηματογένεσης στη λεκάνη του Καστελίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν χαρακτηριστικός ορίζοντας. Ισχυρή τεκτονική αστάθεια υπήρχε κατά τη διάρκεια της απόθεσης των MRC, η οποία ήταν μεταγενέστερη των εβαποριτών, μετά το μέσο Μεσσήνιο.

10) Σε αντίθεση, για τις λεκάνες του Πλατάνου και των Βουκολιών, οι οποίες βρίσκονται δυτικά και ανατολικά αντίστοιχα, δεν υπάρχουν στοιχεία για τις θαλάσσιες αποθέσεις κατά την εποχή του Πλειόκαινου στην λεκάνη του Καστελίου. Επιπροσθέτως στο ανώτερο Πλειόκαινο η επανενεργοποίηση το τεκτονικού πλαισίου επηρέασε ελαφρώς τη γεωμετρία της λεκάνης και προκάλεσε τοπικές βυθίσεις δημιουργώντας θαλάσσιες, αβαθείς αποθέσεις ψαμμιτών (εσωτερικά των μέσων ηπειρωτικών αποθέσεων), άμμων και βαθμίδων (δεύτερος κύκλος ιζηματογένεσης –C).

11) Η γενική ανύψωση της βορειοδυτικής Κρήτης κατά το Ολόκαινο προσδιορίζεται μέσω των διάφορων ακτογραμμών. Παραδείγματα αποτελούν η αρχαία ελληνική πόλη Φαλάσαρνα στην λεκάνη του Πλατάνου και οι αρχαιολογικές ανασκαφές τάφων στην πόλη του Καστελίου (στο μέσο ή στο κέντρο της ιζηματογενής λεκάνης).

12) Η προηγούμενη ανύψωση και οι συνεχείς διαβρωτικές διαδικασίες δημιούργησαν τρίτη ομάδα από ηπειρωτικές-ποτάμιες αποθέσεις, που ονομάζονται Άνω Κόκκινα Κροκαλοπαγή (URCS). Είναι επίσης γνωστά και ως αλουβιακά ριπίδια Πύργου-Καλυβιανής και εκτείνονται στη λεκάνη του Καστελίου και του Πλατάνου, ιδιαίτερα στα βόρεια τμήματα, δείχνοντας έτσι την κοινή τους ανάπτυξη κατά το

Ολόκαινο. Οι νεότερες καταθέσεις μαζί με τις παραπάνω (URCS) θεωρούνται: α) παλιές αιολικές αποθέσεις, άγνωστης ηλικίας, αλλά με ελάχιστη ηλικία 2,8 χιλιάδες χρόνια. Οι αιολικές καταθέσεις θα έπρεπε σίγουρα να είναι παλαιότερες από τότε που κατασκευάστηκε το αρχαίο λιμάνι στα Φαλάσαρνα το 800 π.Χ., β) πρόσφατα και προϊστορικά παράλια πετρώματα, γ) πρόσφατες αμμώδεις θίνες, οι οποίες υπάρχουν και στη λεκάνη του Καστελίου (στην παραλία και από την Αφράτα προς την ανατολή, όπου επιτυγχάνεται το μέγιστο πάχος) και στην λεκάνη του Πλατάνου (Φαλάσαρνα) προς τη δύση.



Σχήμα 3.6: Ιζηματογενής λεκάνη Κισσάμου (Keupp & Bellas 2000)

3.6 ΕΝΤΑΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΕ ΕΝΑ ΑΠΟ ΤΑ ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Για να είναι εφικτή η κατανόηση των διαδικασιών σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι σχηματισμοί που αναφέρονται στις προηγούμενες παραγράφους, χρησιμοποιούνται διάφορα γενικά στρωματογραφικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά βασίζονται σε βασικές θεωρίες οι οποίες περιγράφουν την ιζηματογένεση και τα αποθεματικά περιβάλλοντα, και στην συνέχεια προσμετρώντας και άλλες παραμέτρους, όπως οι παγκόσμιες κλιματικές αλλαγές, και οι μεταβολές της στάθμης της θάλασσας, προσπαθώντας να περιγράψουν τα παλαιοπεριβάλλοντα δημιουργίας των σχηματισμών.

Τα ιζηματογενή αποθετικά περιβάλλοντα μπορούμε να τα κατατάξουμε σε τρεις μεγάλες κατηγορίες. Τα ηπειρωτικά, που βρίσκονται στο χώρο της ξηράς, τα θαλάσσια, που βρίσκονται στο χώρο των θαλασσών και ωκεανών και τα μεταβατικά, που βρίσκονται στην οριακή ζώνη ξηράς-θάλασσας και μπορούν να επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στην ξηρά και από τις συνθήκες που επικρατούν στην ξηρά και από τις συνθήκες που επικρατούν στην ξηρά και από τις συνθήκες που επικρατούν στη θάλασσα. Κάθε μια από τις τρεις αυτές κατηγορίες χωρίζεται σε μικρότερες αυτοτελείς ομάδες κι αυτές με τη σειρά τους χωρίζονται σε μικρότερα συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Ανάλογα με τη λεπτομέρεια που απαιτεί η ιζηματολογική έρευνα μπορούμε τελικά να φθάσουμε σε τμήματα των περιβαλλόντων απόθεσης. Ένα σύστημα ταξινόμησης των περιβαλλόντων απόθεσης παρουσιάζεται στον πίνακα 3.1, παρότι πρέπει να σημειωθεί ότι οι ιζηματολογίοι δεν έχουν συμφωνήσει σε ένα σύστημα και έτσι συχνά στα διάφορα βιβλία ιζηματολογίας παρατηρούνται διαφορές.

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	ΟΜΑΔΕΣ		MEPH
	EPHMIKA		Πετροπρόποδες, ριπίδια, χείμαρροι, αμμώδεις θίνες, αλμυρές λίμνες, sabhkas
	ΠΑΓΕΤΩΔΗ		Αλπικά/Ηπειρωτικά. Παγετώδεις-περιπαγετώδεις ζώνες, πανετοποτάμια, πανετολιμναία, πανετοθαλάσσια.
ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ	ΠΟΤΑΜΙΑ (ΑΛΛΟΥΒΙΑΚΑ)		Αλλουβιακά ριπίδια, πλεξοειδείς-μαιανδρικοί ποταμοί, αλλουβιακές- παράκτιες πεδιάδες (όχθες, κοίτες κλπ).
	ΕΛΩΔΗ		Τροπικά, αλμυρά, παράκτια, παλιρροϊκά, ποτάμια
	AIMNAIA		Μεγάλων Γ.Π., Μέσων Γ.Π., Τροπικές, αλμυρές, ορεινές, μόνιμες, εφήμερες, εβαποριτικές (ακτές, δέλτα αβαθή)
	ΕΚΒΟΛΩΝ		Κοίτες-στόμια εκβολών, περιθώρια υπερχείλησης
	ΔΕΛΤΑΙΚΑ		Δελταϊκή πλατφόρμα (κοίτες, έλη), δελταϊκή κατωφέρεια, προδελταϊκή πλατφόρμα
	ΦΙΟΡΔ		
	ΠΑΡΑΚΤΙΑ	ΚΛΑΣΤΙΚΑ	Λιμνοθάλασσες (λαγκούνες), θίνες, ακτές, φράγματα, παράκτιες- παλιρροϊκές πεδιάδες, αβαθή ρηχά.
		ΜΗ ΚΛΑΣΤΙΚΑ	Sabhkas, έλη, λιμνοθάλασσες (λαγκούνες), ακτές, φράγματα, ύφαλοι, παλιρροϊκές ζώνες (ανθρακικά-εβαποριτικά)
ΘΑΛΑΣΣΙΑ	ҮФАЛОКРНПІΔІКА (0-200m)	ΚΛΑΣΤΙΚΑ	Παλιρροϊκές ζώνες, αμμώδεις ράχεις, αργιλλώδη κοιλώματα
		ΜΗ ΚΛΑΣΤΙΚΑ	Ανθρακικές πλατφόρμες, τράπεζες, φράγματα, ύφαλοι, ατόλλες, εβαπορπικές λεκάνες
	ΩKEANIA (200-2000m)	ΚΑΤΩΦΕΡΕΙΑΣ/ΡΑΧΗΣ	Κοντορίτες-τουρβιδίτες, δεβριτικές ροές, ολισθήσεις
	100 July 100 100 100 100 100 100 100 100 100 10	ΠΥΘΜΕΝΑ	Κλαστικά-τουρβιδιτικά, μη κλαστικά ανθρακικά-πυρπικά-εβαποριτικά
		ΚΛΑΣΤΙΚΑ	Τουρβιδιτικά, σκελετικά, αργιλλικά, παγετώδη
	ABYΣΣΙΚΑ/ΠΕΛΑΓΙΚΑ (>2000m)	ΜΗ ΚΛΑΣΤΙΚΑ	Ανθρακικά, πυριτικά, εβαποριτικά, φωσφοριτικά
		AYOYFENH	Χημικά-βιονενή

Πίνακας 3.2 : Ταξινόμηση των ιζηματογενών αποθεματικών περιβαλλόντων (Ζεληλίδης 2005)

Παρατηρείται ότι συνοψίζοντας τα στρωματογραφικά μοντέλα απόθεσης για την περιοχή μελέτης από τους διάφορους συγγραφείς υπάρχουν έντονες διαφορές στις απόψεις περί απόθεσης των ιλυολίθων στην περιοχή μελέτης.

Σύμφωνα με το μοντέλο του Freudenthal (1969), τα ιζήματα αυτά είναι αποτεθειμένα σε αβυσσικό περιβάλλον. Αντίθετα ο Κοντόπουλος (Kontopoulos et al, 1996) θεωρεί ότι οι ιλυολιθικές αυτές φάσεις προέρχονται από την περιοχή της υφαλοκρηπίδας, στα ανώτερα τμήματα της ηπειρωτικής κατωφέρειας. Τέλος οι Keupp και Bellas (2000) θεωρούν τα ιζήματα αυτά ως φάσεις βαθιάς θάλασσας, που προέρχονται από το κατώτερο τμήμα της κατωφέρειας.

3.7 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΙΛΥΟΛΙΘΩΝ

Στην ιζηματολογία ο όρος «ιλύς» είναι μια κλαστική απόθεση, η οποία αποτελείται κυρίως από κόκκους με μέγεθος μικρότερο των 62,5 μm (4φ). Η ιζηματολογική ταξινόμιση κατά Folk (1968) αποτελείται από τις κατηγορίες του πηλού ήτοι, 62,5-3,9 μm ή 4φ-8φ και της αργίλου, η οποία γενικά απαρτίζεται από κόκκους μικρότερους από 3,9 μm ή 8φ.

Οι ιλυώδεις παράκτιες αποθέσεις σχεδόν πάντα περιλαμβάνουν ένα ποσοστό οργανικής ύλης, περίπου 3-5%, η οποία προέρχεται από εισαγωγή αιωρούμενου, κυρίως οργανικού υλικού στη ζώνη της απόθεσης της ιλύος. Η οργανική ύλη προέρχεται από χερσογενείς (από αποσάθρωση έντονης βλάστησης) και θαλάσσιες βιογενετικές πηγές καθώς και από τις επιτόπιες βιογενετικές διαδικασίες, όπως βλέννες και περιττώματα από σκώλικες και άλλους ωφέλιμους οργανισμούς που κατοικούν στην επιφάνεια της ιλύος. Σε πολλές περιπτώσεις το οργανικό υλικό περιλαμβάνει αποσαθρώματα φυτικής προέλευσης προερχόμενα από διάφορες πηγές όπως θαλάσσια φυτά ή παρακείμενες αποικίες πλαγκτού και φυτοπλαγκτού. Η βιογενετική συνεισφορά στις ιλυώδεις ιζηματογενείς αποθέσεις μπορεί να περιλαμβάνει επίσης μικρά κομμάτια κελυφών, αγκάθια θαλάσσιων αχινών και κελύφη διατόμων, τρηματοφόρα, όστρακα και κοκκόλιθους. Τα ορυκτολογικά συστατικά που μπορεί να απαρτίζουν την ιλύ περιλαμβάνουν λεπτόκκοκες άμμους και φερτό εδαφικό υλικό. Η σύνθεση των ορυκτολογικών συστατικών επηρεάζεται από την διαθεσιμότητα της περιοχής, και μπορεί να περιλαμβάνει χαλαζία, ασβεστίτη, δολομίτη, αστρίους, μαρμαρυγίες και μικρές ποσότητες βαρέων ορυκτών.

Μια σπουδαία ιδιότητα της ιλύος είναι η ρεολογία της, δηλαδή πως ρέει και πως παραμορφώνεται. Τυπικά η ιλύς που εναποτίθενται στη παλλιροιακή ζώνη είναι μαλακή, εύκαμπτη, μεγάλης πλαστικότητας, σαπωνοειδούς υφής, θιξοτροπική και περιλαμβάνει μεγάλη ποσότητα νερού στη φυσική της δομή. Στο πεδίο είναι δυνατό κάποιος να βυθιστεί έως την μέση προσπαθώντας να διασχίσει τέτοιες δομές. Αυτό το θιξοτροπικό στοιχείο δείχνει ότι με γεωτεχνική ορολογία η ιλύς συμπεριφέρεται ποικιλοτρόπως είτε έχοντας βισκοπλαστικές ιδιότητες είτε σαν ρευστή ουσία και συμπεριφέρεται σε κάποιο βαθμό διαφορετικά σαν μη συνεκτικό τμήμα στο περιβάλλον ιζηματογένεσης.

Στα πλούσια σε ιλύ ρηχά νερά των ιλυωδών παράκτιων αποθέσεων ο πυθμένας της θάλασσας μπορεί να χαρακτηριστεί ως «ρευστή ιλύς», κατάσταση στην οποία οι κόκκοι εν μέρει δημιουργούν κολλοειδή συμπύκνωμα και η ημίρρευστη αυτή ουσία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό. Ως «ρευστή ιλύς» μπορεί να οριστεί μια υπερβολικά υψηλή συγκέντρωση ιζημάτων με συγκεντρώσεις στερεών που υπερβαίνουν τα 10 g/l, μια συγκέντρωση στην οποία οι επιβραδυνομένοι κόκκοι αρχίζουν και στερεοποιούνται και αυτό είναι ορατό με γυμνό μάτι (Kirby 1988).

Επίσης τα ιλυώδη παράκτια ιζήματα έχουν ενδιαφέροντα γεωχημικά χαρακτηριστικά, που σχετίζονται με τις χημικές αντιδράσεις μικροοργανισμών μέσα στις ιλυώδεις αποθέσεις. Κάτω από τα όξινα επιφανειακά στρώματα, συνήθως μόνο μερικά εκατοστά, η ιλύς συχνά δείχνει μπλε-μαύρη και βγάζει μια έντονη θειούχα μυρωδιά. Το χρώμα καθώς και η μυρωδιά οφείλονται στον σχηματισμό του FeS σε αναγωγικό περιβάλλον. Κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις τα σουλφίδια (θειούχα, πχ FeS) δημιουργούνται από τα θεϊικά (FeSO₄) υπό την δράση βακτηρίων, τα οποία αντλούν ενέργεια από την οξείδωση του οργανικού υλικού.

4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ, ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ

Συνοπτικά η διαδικασία ελέγχου και ανάλυσης των δειγμάτων περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

Αρχική προετοιμασία των δειγμάτων και επιλογή αντιπροσωπευτικού τμήματος από το καθένα, ώστε να χρησιμοποιηθεί στις περεταίρω αναλύσεις.

Κυάνωση του προαναφερθέντος δείγματος, ώστε να αποσπαστεί ο ανακτώμενος χρυσός, και να προσροφηθεί στον άνθρακα που προστίθεται κατά την κυάνωση. Μετά την διαδικασία αυτή δημιουργούνται για κάθε αρχικό δείγμα δύο υποδείγματα, του άνθρακα και του απορρίμματος.

Τοποθέτηση των δειγμάτων μαζί με κατάλληλα προσθετικά στον φούρνο σύντηξης, με σκοπό την δημιουργία μεταλλικής φάσης (χελώνα). Η διαδικασία είναι μέθοδος αναγωγικής τήξης.

Έψηση της κάθε χελώνας ξανά στον φούρνο σύντηξης, σε προσροφητικά δοχεία, ώστε να απομακρυνθεί ο περιεχόμενος μόλυβδος. Το εναπομένων προϊόν είναι κράμα αργύρου και (πιθανώς) χρυσού και αποκαλείται μεταλλική χάντρα.

Διαλυτοποίηση των χαντρών με χρήση νιτρικού οξέος.

Ανάλυση του διαλύματος για την περιεκτικότητά του σε χρυσό, και αναγωγή των αποτελεσμάτων στην αρχική ποσότητα.

Η ανάλυση των δειγμάτων όσον αφορά την περιεκτικότητά σε χρυσό έγινε με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης. Η μέθοδος XRF χρησιμοποιήθηκε για αρχική ανάλυση των δειγμάτων με σκοπό όμως την απόκτηση γνώσης σχετικά με την χημική σύσταση των δειγμάτων, και έχοντας υπ' όψη ότι για τέτοιου είδους ανάλυση η διακριτική ικανότητα του οργάνου δεν ξεπερνάει τα 5 ppm και άρα δεν ήταν αναμενόμενη η εμφάνιση χρυσού. Ακόμη στα δείγματα πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).

Στις επόμενες παραγράφους παρέχεται το τεχνικό υπόβαθρο των μεθόδων που προαναφέρονται καθώς και των μεθόδων ανάκτησης που χρησιμοποιήθηκαν.

4.1.1 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF)

Γενικά η μέθοδος XRF βασίζεται στην μέτρηση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα άτομο ενός στοιχείου όταν αυτό βομβαρδίζεται με μία συγκεκριμένη ακτινοβολία. Η μέθοδος γενικά είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη διότι έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως:

- Μικρή σχετικά προετοιμασία των δειγμάτων, υγρών και στερεών.
- Η ανάλυση δεν είναι καταστροφική για το δείγμα.

Παρέχει ακριβή και γρήγορα αποτελέσματα για ποσότητες από μερικά
 ppm έως και 100% του δείγματος.

- Μπορεί να εξετάσει μεγάλο εύρος στοιχείων (από το Να μέχρι το U).
- Η ανάλυση που παρέχεται είναι ποιοτική αλλά και ποσοτική.

Υπάρχουν δύο κύρια είδη αναλυτών XRF τα οποία διαφέρουν ως προς την διάταξη του ανιχνευτή ακτινοβολίας, το WDX-XRF και το EDX-XRF το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη ανάλυση.



Σχήμα 4.8:Χαρακτηριστική διάταξη XRF

Στο σχήμα 4.1 βλέπουμε την χαρακτηριστική διάταξη ανιχνευτή, καθοδικού σωλήνα και δείγματος που συναντάται στους ED-XRF ανιχνευτές, ενώ στο παρακάτω σχήμα 4.2 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο προκαλείται η εκπομπή ακτινοβολίας από τα άτομα κάθε στοιχείου.



Σχήμα 4.9: Αρχή λειτουργίας XRF

Η προσπίπτουσα ακτίνα x μεταφέρει συγκεκριμένη ενέργεια στο άτομο της ουσίας το οποίο με την σειρά του αποβάλλει την «παραπανίσια» ενέργεια εκπέμποντας ένα κβάντο ή αλλιώς ένα πακέτο ενέργειας. Η ενέργεια του κβάντου εξαρτάται από το πόσο ισχυρά δεμένα είναι τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου με τον πυρήνα του, και είναι χαρακτηριστική κάθε στοιχείου. Έτσι ο ανιχνευτής του οργάνου λαμβάνοντας σήμα για κάθε κβάντο που εκπέμπεται παρουσιάζει μία καμπύλη στην οποία φαίνεται η ενεργειακή στάθμη κάθε «χτυπήματος» και η ποσότητα των χτυπημάτων που δέχτηκε κατά την ανάλυση ενός δείγματος.



Σχήμα 4.10: Καμπύλη αποτελεσμάτων XRF

Από την καμπύλη αυτής της μορφής μπορούμε στην συνέχεια να αναγάγουμε κάθε κορυφή της σε ένα στοιχείο, βασιζόμενοι στο μήκος κύματος άρα και την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ από το ύψος της καμπύλης βρίσκουμε την ποσόστωση του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα.

4.1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται είτε με φλόγα (οπότε έχουμε την φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, ΦΦΑΑ), είτε με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (οπότε έχουμε την άφλογη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, ΑΦΑΑ). Η διέγερση των ατόμων γίνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων. Η ενέργεια που παρέχεται αντιστοιχεί σε αυτή που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή σε τέτοιο επίπεδο, ώστε η ενέργεια της φλόγας να επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Στην ΦΑΑ ενδιαφέρει ο αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα. Στην τεχνική αυτή ο νόμος του Beer διατυπώνεται με την σχέση:

$$A = \log(P0/P) = 0.434 \text{ kv } L = \lambda 1 \text{ NO } L = \lambda 2 \text{ C}$$

Όπου A= Απορρόφηση, P0 = η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων, P = η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά την δίοδο από το νέφος, kv = συντελεστής ατομικής απορρόφησης, ο οποίος είναι ανάλογος προς τον αριθμό των ατόμων που απορροφούν την ακτινοβολία συχνότητας v, άρα και της συγκέντρωσης του διαλύματος, $\lambda 1$, $\lambda 2$ = σταθερές αναλογίας που σχετίζονται με τον συντελεστή ατομικής απορρόφησης και εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες, L = το μήκος της διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο νέφος των ατόμων, N0 = ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση ανά μονάδα όγκου του νέφους, C = η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο εισαγόμενο διάλυμα.

Επειδή τελικά ισχύει ότι A= f(C) = λC η χρήση της εξίσωσης στην ανάλυση γίνεται με την βοήθεια πρότυπης καμπύλης αναφοράς.

4.1.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Για την αναγνώριση της ορυκτολογικής σύστασης δειγμάτων, χρησιμοποιείται η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων x (XRD). Η μέθοδος XRD (X-Ray Diffraction), επιτρέπει την απευθείας μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (Κωστάκης, 1992).

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τις ακτίνες-x για κρυσταλλογραφική ανάλυση ήταν ο Bragg, to 1913. Η περίθλαση των ακτίνων-x στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν αυτές προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση d, τότε σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει: $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\lambda} = 2d \eta \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\theta}$

Όπου :n \rightarrow τάξη ανάκλασης,

 $\lambda \rightarrow \mu$ ήκος κύματος

 $d \rightarrow \pi \lambda \epsilon$ γματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

 $θ \rightarrow γωνία πρόσπτωσης$

Αφού τα δείγματα αναλυθούν στο περιθλασίμετρο, τα αποτελέσματα έχουν την μορφή μιας καμπύλης με διάφορες κορυφές παρόμοιας με αυτή των αποτελεσμάτων της μεθόδου XRF, όπου κάθε κορυφή αντιστοιχεί στο επίπεδο ανάκλασης του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών που υπήρχαν στο δείγμα. Για την αναγνώριση των ορυκτών χρησιμοποιείται βάση δεδομένων η οποία περιλαμβάνει τις κορυφές ανάκλασης κάποιων ήδη ταυτοποιημένων ορυκτών, οπότε και με αντιστοίχηση εξάγεται η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος.

4.1.4 ΚΥΑΝΩΣΗ

Η κυάνωση θεωρείται πως ακολουθεί την στοιχειομετρία της παρακάτω αντίδρασης, η οποία συχνά αποκαλείται και εξίσωση του Elsner αν και δεν έχει δημοσιευθεί από αυτόν:

 $4Au + 8NaCN + O2 + 2H2O \leftrightarrow 4NaAu(CN)2 + 4NaOH$

Η απαιτούμενη ποσότητα κυανίου που προκύπτει από την στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης για την εκχύλιση του χρυσού είναι πολύ μικρή, παρόλα αυτά όμως συνήθως απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες εξαιτίας μηχανικών απωλειών ή της παρουσίας συμπλόκων κυανίου με βασικά μέταλλα, όπως είναι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος σύμφωνα με την αντίδραση:

$$4NaCn + Zn + 2H2O \leftrightarrow Na2Zn(CN)4 + 2NaOH + H2$$

Στην πράξη ο μηχανισμός της κυάνωσης είναι πιο πολύπλοκος και περιλαμβάνει τις παρακάτω φυσικοχημικές διεργασίες όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4 (Γιαννόπουλος, 1990):



Σχήμα 4.4: Μηχανισμός της κυάνωσης (Γιαννόπουλος 1990)

- Προσρόφηση οξυγόνου στο διάλυμα εκχύλισης
- Μεταφορά των διαλυμένων ιόντων κυανίου και οξυγόνου στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού
- Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια των στερεών
- Ηλεκτροχημική αντίδραση
- Εκρόφηση των διαλυτών συμπλόκων χρυσού κυανίου και άλλων προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του στερεού
- Μεταφορά των εκροφημένων προϊόντων στον πολφό της εκχύλισης

4.1.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την κυάνωση

Η διαδικασία της κυάνωσης επηρεάζεται από ένα πλήθος παραγόντων. Οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το οξυγόνο, το pH, η συγκέντρωση του κυανίου και οι προστιθέμενες αλκαλικές ουσίες. Αναλυτικότερα:

Οξυγόνο: Σε εκχυλίσεις χρυσού με κυάνιο σε ατμοσφαιρική πίεση, με παροχή ατμοσφαιρικού αέρα και σε πυκνότητες πολφού μέχρι 30% δεν έχουν παρατηρηθεί σημαντικές μεταβολές στους ρυθμούς εκχύλισης σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Σε πολφούς κυάνωσης με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός μεταφοράς μάζας του διαλυμένου οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα (Γιαννόπουλος, 1990).

Συγκέντρωση κυανίου: Η επίδραση της συγκέντρωσης κυανίου στους ρυθμούς εκχύλισης φαίνεται στο σχήμα 4.5. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ο ρυθμός εκχύλισης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του κυανίου. Όταν η συγκέντρωση αυτή φτάσει την τιμή 0,012M, ο ρυθμός της κυάνωσης αυξάνεται μέχρι να αποκτήσει την σχετικά σταθερή τιμή των 121,5 μmol m-2s-1, για μια συγκέντρωση 0,0125M NaCN. Η αλλαγή στον ρυθμό κυάνωσης μπορεί να εξηγηθεί από την αλλαγή του μηχανισμού, καθώς το κυανίου συμμετέχει και στο στάδιο της προσρόφησης και στην συμπλοκοποίηση του χρυσού για να οδηγήσει τελικά στο διαλυμένο Au(CN) – (Γιαννόπουλος, 1990)



Σχήμα 4.5: Επίδραση της συγκέντρωσης NaCN στην κυάνωση

pH: Η επίδραση του pH στην κινητική της κυάνωσης σε ατμοσφαιρική πίεση φαίνεται στο σχήμα 4.6. Ο ρυθμός εκχύλισης του χρυσού αυξάνει ελάχιστα μέχρι τιμές

pH γύρω στο 12 στη συνέχεια επέρχεται μια απότομη μείωση στο ρυθμό εκχύλισης, που οφείλεται πιθανώς σε αλλαγή του μηχανισμού της διαδικασίας. Οι συνήθεις κυανιώσεις πραγματοποιούνται σε τιμές pH ανάμεσα 10 και 12, όπου έχει παρατηρηθεί μια μέση τιμή του ρυθμού εκχύλισης του χρυσού 120 μmol m-2s-1(Γιαννόπουλος, 1990).



Σχήμα 4.6: Επίδραση του pH στην κυάνωση

4.1.4.2 Προσθήκη αλκαλικών ουσιών

Κατά την διαδικασία της κυάνωσης γίνεται προσθήκη αλκαλικών ουσιών. Σκοπός της παρουσίας τους είναι η πραγματοποίηση των παρακάτω στόχων:

- Ρύθμιση του pH σε επιθυμητά επίπεδα
- Αποφυγή απώλειας κυανίου λόγω υδρόλυσης σύμφωνα με την αντίδραση:
 CN- + H2O ↔ HCN + OH-
- Αποφυγή απώλειας κυανίου λόγω δράσης του CO2 του αέρα σύμφωνα με την αντίδραση:

 $CN- + H2CO3 \leftrightarrow HCN + HCO3-$

- Διάσπαση των δισανθρακικών ριζών του παρεχόμενου κατά την κυάνωση νερού
- Εξουδετέρωση όξινων αλάτων

 Διευκόλυνση της καθίζησης των λεπτομερών τεμαχιδίων του μεταλλεύματος έτσι ώστε να γίνεται ευκολότερα ο διαχωρισμός του διαλύματος από τον πολφό της κυάνωσης.

Αν και η χρήση των αλκαλικών ουσιών είναι συνήθεις στην κυάνωση, πολλοί ερευνητές έχουν εκφράσει την γνώμη ότι αλκάλια όπως το NaOH και το Ca(OH)2 καθυστερούν την διάλυση του χρυσού στα κυανιούχα διαλύματα. Ο Barsky (1934) διερεύνησε την επίδραση των NaOH και Ca(OH)2 στον βαθμό διάλυσης του χρυσού. Βρέθηκε ότι όταν χρησιμοποιήθηκε Ca(OH)2 ο βαθμός διάλυσης μειωνόταν σε τιμές pH κοντά στο 11 και η διάλυση πρακτικά μηδενίζεται σε pH 12,2. Η επίδραση του NaOH ήταν αρκετά διαφορετική (σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7: Επίδραση του ΝaOH στην κυάνωση

Ο ρυθμός εκχύλισης αρχίζει να μειώνεται σε pH πάνω από 12,5. Η μείωση μείωση του ρυθμού συμπλοκοποίησης του χρυσού σε διαλύματα εκχύλισης με Ca(OH)2, έχει αποδοθεί στον σχηματισμό υπεροξειδίου του ασβεστίου στην επιφάνεια των στερεών, σύμφωνα με την αντίδραση (Γιαννόπουλος, 1990):

 $Ca(OH)2 + H2O2 \leftrightarrow CaO2 + 2H2O$

4.1.4.3 Προσρόφηση

Το γεγονός ότι ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά πολύτιμα μέταλλα από τα διαλύματα τους είχε δημοσιευθεί από τον Lazowski το 1847. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ξυλάνθρακας σε κάποια μεταλλουργική διαδικασία με σκοπό την εξαγωγή χρυσού μετά από χλωρίωση. Συγκεκριμένα ο χρυσός διαλυτοποιούταν με αέριο χλώριο και στη συνέχεια φιλτράρονταν διαμέσου ξυλάνθρακα. Η χρήση του ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση του διαλυτοποιημένου χρυσού χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Johnston το 1897, αφού βρέθηκε ότι η διαδικασία της ενεργοποίησης του άνθρακα με θερμική επεξεργασία δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ικανότητα προσρόφησης.

Το 1934, στο πανεπιστήμιο της Αριζόνα, ο Chapman ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον άνθρακα κατευθείαν μέσα στον πολφό εκχύλισης, σαν πρώτο στάδιο για την ανάπτυξη της διαδικασίας CIP "carbon in pulp". Το 1973 ένα πιλοτικό πρόγραμμα με δυναμικότητα λειτουργίας πάνω από 2000 τόνους την ημέρα άλλαξε ριζικά την εικόνα της διαδικασίας CIP από μια μικρής κλίμακας πειραματική διαδικασία σε μια βιώσιμη υψηλής δυναμικότητας διαδικασία.

Η διαδικασία CIP γενικά χρησιμοποιείται για να μεταχειρίζεται χαμηλής περιεκτικότητας κοιτάσματα, αν και μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και με εμπλουτισμένα συμπυκνώματα.

Δημιουργείται πολφός στον οποίο προστίθεται το λειοτριβημένο μετάλλευμα καθώς και το υδροξείδιο του ασβεστίου, κυανιούχο νάτριο ή κάλιο για την εκχύλιση του χρυσού, η οποία πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Μετά το στάδιο της εκχύλισης, ο πολφός οδηγείται στο στάδιο της προσρόφησης. Κατά το στάδιο αυτό προστίθεται και ο χονδρόκοκκος σε σχέση με την κοκκομετρία του μεταλλεύματος ενεργός άνθρακας για την προσρόφηση σε αυτόν του εκχυλισθέντος χρυσού. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαχωρισμός του χονδρόκοκκου άνθρακα από τον πολφό, ο οποίος ο οδηγείται σε ειδικές συσκευές όπου χρησιμοποιείται ένα ζεστό διάλυμα από NaCN και NaOH με σκοπό την εκχύλιση των ευγενών μετάλλων που περιέχει. Τέλος ο άνθρακας αφού έχει απαλλαγεί από το φορτίο των πολύτιμων μετάλλων που περιείχε, ξαναγεννάται σε ειδικούς κλιβάνους και ενεργοποιείται ξανά οπότε και επαναχρησιμοποιείται.

Η διαδικασία CIP αντιπροσωπεύει την πιο πρόσφατη αποδεδειγμένη τεχνολογία για την ανάκτηση χρυσού που χρησιμοποιήθηκε σε αρκετά μεγάλη κλίμακα, αν και τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να εμφανίζονται αντιδράσεις για την εμφάνιση περιβαλλοντικών προβλημάτων από την χρήση του κυανίου (Από Παντελάκη 2001).

4.1.5 ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

Οι κατεργασίες που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του ανακτώμενου χρυσού από το μετάλλευμα είναι πυρομεταλλουργική χημική ανάλυση που περιγράφεται αναλυτικά στα κεφάλαια 4.2.7-4.2.8.

4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξεταστεί αναλυτικά η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε κατά την διερεύνηση που έγινε για την ύπαρξη χρυσού στην περιοχή. Τα βήματα της διαδικασίας έγιναν με ιδιαίτερη σχολαστικότητα ώστε να μην προκύψουν εσφαλμένα συμπεράσματα. Τα βήματα αυτά παρουσιάζονται στην συνέχεια και ταυτόχρονα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων κάθε βήματος.

4.2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Από δύο φυσικά πρανή της μη στρωσιγενούς ιλυολιθικής ακολουθίας, στην στρωματογραφική επαλληλία των Νεογενών σχηματισμών που εμφανίζονται και δομούν πιθανώς το κεντρικό τμήμα της ιζηματολογικής λεκάνης του Καστελίου, στην περιοχή της Ποταμίδας της επαρχίας Κισσάμου στην Δυτική Κρήτη, πάρθηκαν συνολικά 24 δείγματα 7 kg έκαστο, για να προσδιοριστεί εντός αυτών η κατανομή των ιχνών χρυσού. Τα 23 δείγματα ήταν ιλυόλιθοι και το ένα ήταν σιδηρούχα κρούστα που αναπτύχθηκε σε ψαμμιτική στρώση.


Φωτογραφία 4.1:Περιοχή δειγματοληψίας, όψη προς ανατολικά

Κάθε δείγμα είχε περίπου 1m υψομετρική διαφορά από το άλλο (φωτογραφία 4.2). Το δείγμα της κρούστας ήταν προτελευταίο υψομετρικά. Δύο από τα δείγματα (Pota 5 και Pota 12) πάρθηκαν από δύο διαφορετικές θέσεις που στρωματογραφικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Από το συνολικά περίπου 40 μέτρων εμφανούς πάχους σχηματισμό πάρθηκαν δείγματα στα πρώτα 25 περίπου μέτρα, που με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές καλύπτουν το στρωματογραφικό εύρος του ανώτερου Τορτονίου – Μεσσήνιου.



Φωτογραφία 4.2:Κάτοψη του χώρου έρευνας και σημεία δειγματοληψίας με τη βοήθεια του GoogleEarth

4.2.2 ΑΡΧΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα αρχικά σπάστηκαν σε σιαγωνωτό σπαστήρα (φωτογραφία 4.3) ώστε να είναι πιο εύκολη η μετέπειτα επεξεργασία τους και ονομάστηκαν pota 1, pota 2 κ.ο.κ έως και pota 24. Pota 24 ονομάστηκε το δείγμα της κρούστας για το οποίο ακολουθήθηκε διαφορετική διαδικασία η οποία θα αναφερθεί παρακάτω.



Φωτογραφία 4.3: Σιαγωνωτός σπαστήρας

Έπειτα σε όλα τα δείγματα, εκτός του δείγματος της κρούστας, έγινε υγρή κοσκίνηση με χρήση του κοσκίνου των 0,063mm και έτσι διαχωρίστηκε το ιλυολιθικό από το ψαμμιτικό κλάσμα. Κατά την υγρή κοσκίνηση στα 23 αυτά δείγματα από το κόσκινο περνούσε το σύνολο σχεδόν του υλικού καθώς ήταν πολύ λεπτόκοκκο. Το διερχόμενο από το κόσκινο δείγμα έπρεπε να αποξηρανθεί, και για τον σκοπό αυτό ο κουβάς στον οποίο συλλεγόταν το διερχόμενο κλάσμα αφηνόταν σε πλήρη ηρεμία ώστε να καθιζάνει το υλικό και εν συνεχεία με υπερχείλιση αφαιρούνταν η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού. Τέλος το υλικό μεταφερόταν σε μεγάλα μεταλλικά ταψιά, όπου εάν χρειαζόταν επαναλαμβανόταν η διαδικασία καθίζησης-υπερχείλισης, τα οποία και τοποθετούνταν στον φούρνο ξήρανσης του εργαστηρίου. Το χρονικό διάστημα της ξήρανσης εξαρτάται από το είδος του υλικού και την ποσότητα νερού που περιέχει. Τα δείγματα αυτά χρειάστηκαν κατά μέσο όρο 18 ώρες ξήρανσης. Στο ιλυολιθικό μέρος των δειγμάτων έγιναν και οι περαιτέρω διαδικασίες.

Για το δείγμα της κρούστας ακολουθήθηκε διαφορετική διαδικασία. Η ιδιαιτερότητά του έγκειται στο γεγονός ότι το δείγμα αυτό δεν ήταν χαλαρό ίζημα αλλά είχε μεγάλη πυκνότητα και σκληρότητα σε σχέση με τους ιλυόλιθους, όπως επίσης και μηδενική σχεδόν υγρασία. Αρχικά έπρεπε να επιλεγεί ένα μικρό τμήμα του δείγματος όμως η έντονη ανομοιογένεια των δειγμάτων καθιστούσε αδύνατη την χρήση του διαχωριστή Jones χωρίς την πρότερη ομογενοποίηση του. Έτσι το δείγμα αυτό έπρεπε πρώτα να περαστεί από τον σιαγονωτό σπαστήρα, στο μέγιστο άνοιγμά του, στο σύνολό του, και εν συνεχεία, αφού ανακατευόταν το δείγμα, με την βοήθεια του διαχωριστή να αποσπαστεί το απαιτούμενο τμήμα του δείγματος.

Το δείγμα που είχε επιλεγεί έπρεπε να έχει μέγιστο μέγεθος κόκκων 0,063mm. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιήθηκε ξανά ο σιαγονωτός σπαστήρας, αυτή την φορά στο ελάχιστο δυνατό άνοιγμα. Επειδή ακόμα και μετά το πέρασμα από τον σπαστήρα η κοκκομετρία του δείγματος δεν ήταν μικρότερη από 0,063mm, ήταν απαραίτητη η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κόκκων.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε μετά τον σιαγονωτό σπαστήρα και ο σπαστήρας περιστρεφόμενων δίσκων. Στην συνέχεια το δείγμα συλλέχθηκε και κοσκινίστηκε με απλή κοσκίνιση στο κόσκινο των 0,063mm. Το συγκρατούμενο κλάσμα του δείγματος απομονώθηκε για να ελαττωθεί κι άλλο η κοκκομετρία του, όμως αυτό δεν ήταν δυνατό να γίνει με σπαστήρα και για τον λόγο αυτό έπρεπε να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος λειοτρίβισης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ποσότητα του χονδρόκοκκου υλικού ήταν σχετικά μικρή, έτσι καταλληλότερη μέθοδος κρίθηκε αυτή της λειοτρίβισης στον πλανητικό μύλο η οποία είναι εξαιρετικά γρήγορη, αλλά μπορεί να λειοτριβεί μόνο μικρές ποσότητες κάθε φορά. Σε περίπτωση που το συγκρατούμενο κλάσμα ήταν αρκετά μεγαλύτερο θα ήταν απαραίτητη η χρήση ραβδόμυλου.

Τέλος με κοσκίνιση του προϊόντος της λειοτρίβισης και επιβεβαίωση της κοκκομετρίας του, γινόταν επανένωση του με το υπόλοιπο δείγμα.

Στη συνέχεια για τα 23 δείγματα, εκτός του δείγματος της κρούστας, χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι ώστε να μετρηθεί η κοκκομετρία του υλικού και τα αποτελέσματα να συγκριθούν μεταξύ τους. Οι μέθοδοι αυτοί ήταν η κοκκομετρική ανάλυση με αναλυτή laser (Mastersizer S) και η κοκκομετρική ανάλυση με αραιόμετρο.

Αν και δεν υπήρχε θεωρητικά πρόβλημα ομογενοποίησης των δειγμάτων διότι με την παραμονή τους σε υδατικό διάλυμα επακολουθούσε ρευστοποίηση, θεωρήθηκε αναγκαίο να συγκριθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον αναλυτή laser με αποτελέσματα των ιδίων δειγμάτων που αναλύθηκαν με αραιόμετρο. Στην πρώτη μέθοδο (Mastersizer S) η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν της τάξης του 0,5 gr, ενώ με την μέθοδο του αραιόμετρου χρησιμοποιήθηκε δείγμα βάρους 400 gr.

4.2.3 KOKKOMETPIKH ANAΛYΣH ME ANAΛYTH LASER (Mastersizer S)

4.2.3.1 Γενικά

Ο Mastersizer S αναλυτής (φωτογραφία 4.4) είναι ένα σύστημα με 2mW ισχύς He/Ne laser που χρησιμοποιείται για να υπολογίζει την κατανομή κατά μέγεθος του προς ανάλυση υλικού. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων laser, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος, τόσο μικρότερη η γωνία και αντίστροφα. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι :

A) Οπτική μονάδα μέτρησης (optical measurement unit)

Η Mastersizer οπτική μονάδα μέτρησης περιλαμβάνει τα ακόλουθα μέρη:

- Πομπό (transmitter), που περιλαμβάνει τη μονάδα του laser.
- Δέκτη (receiver), που περιλαμβάνει τη μονάδα του ανιχνευτή.
- Περιοχή κάλυψης του δείγματος (sample area cover), που περιλαμβάνει το κελί μέτρησης.
- Φακό (range lens). Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο 300 RF που αναλύει κόκκους με μέγεθος από 0.05-880 μm.

B) Μονάδα αιώρησης του δείγματος (sample suspension unit)

Η μονάδα αυτή διασπείρει το υλικό και είναι κατάλληλη για την μέτρηση της πλειοψηφίας των υλικών. Το σύστημα χρησιμοποιεί 1 lt νερό μέσα στο οποίο το υπό μέτρηση υλικό είναι διασπαρμένο. Περιλαμβάνει, επίσης, ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για την διασπορά των συνεκτικών υλικών και για την αποφυγή της κροκίδωσης των κόκκων. Κατά την διαδικασία της μέτρησης ο πολφός με τη βοήθεια μιας αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής (sample suspension unit).

Γ) Σύστημα υπολογιστή

Ο αναλυτής Laser περιλαμβάνει, ένα σύστημα υπολογιστή (DTK computer) ο οποίος είναι συμβατός με το λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern, και έναν εκτυπωτή HP Deskjet 600 ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης.



Φωτογραφία 4.4: Αναλυτής Mastersizer

4.2.3.2 Επεξεργασία δεδομένων και αποτελέσματα

Χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής Laser για είκοσι τρία (23) δείγματα (εκτός του δείγματος της κρούστας)και μάλιστα σε τρία (3) από αυτά έγιναν δύο (2) με τρεις (3) επαναλήψεις των αναλύσεων. Έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία των εκτυπωμένων αποτελεσμάτων κατασκευάστηκαν οι κοκκομετρικές καμπύλες των δειγμάτων ,οι οποίες μελετήθηκαν και παρατηρήθηκε ότι η κοκκομετρία του υλικού είναι σχεδόν ίδια για όλα τα δείγματα και το υλικό είναι πολύ λεπτόκοκκο.

Στην συνέχεια παρατίθενται ενδεικτικά οι κοκκομετρικές καμπύλες που αντιστοιχούν στα δείγματα pota 1, pota 10, pota 15 και pota 23 (σχήματα 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 αντίστοιχα). Τα αντίστοιχα δείγματα επεξεργάστηκαν με την μέθοδο του αραιομέτρου.



Σχήμα 4.8: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 1 με ανάλυση Laser (Mastersizer S)



Σχήμα 4.9: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 10 με ανάλυση Laser (Mastersizer S)



Σχήμα 4.10: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 15 με ανάλυση Laser (Mastersizer S)



Σχήμα 4.11: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 23 με ανάλυση Laser(Mastersizer)

<u>Όπως διακρίνεται από τις καμπύλες κατανομής, πρόκειται για μια «ομαλή</u> κατανομή» με αργιλικό κλάσμα της τάξης του 20% και ιλυολιθικό κλάσμα 80%. Οπότε τα δείγματα είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκα και μπορούν να χαρακτηριστούν ως αργιλώδης ιλύς.

4.2.4 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΑΡΑΙΟΜΕΤΡΟ

4.2.4.1 Γενικά

Η κοκκομετρική ανάλυση έχει ως σκοπό τον καθορισμό του μεγέθους των κόκκων από τους οποίους αποτελείται ένα έδαφος και τελικά την ταυτοποίησή του. Τα αποτελέσματά της παρουσιάζονται με την <u>κοκκομετρική καμπύλη</u>.

Προκειμένου να καθοριστούν τα ποσοστά των κοκκομετρικών κλασμάτων ενός εδαφικού δείγματος, αυτό θα πρέπει να διέλθει από σειρά κοσκίνων (κοσκίνηση).

Το πυκνότερο κόσκινο (τελευταίο στην παραπάνω σειρά) που κυκλοφορεί στο εμπόριο έχει διάμετρο οπής πλέγματος ίση με **0,075 mm** (= 200 mesh, κόσκινο No. 200). Εάν τουλάχιστο το 5% της μάζας του δείγματος που εξετάζεται διέλθει από το κόσκινο αυτό (μέγεθος κόκκων < 0,075 mm), η ανάλυση θα πρέπει να συνεχισθεί με την χρήση αραιομέτρου (**αραιομέτρηση**).

Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζεται παράδειγμα κοκκομετρικής καμπύλης, καθώς και τα όρια εφαρμογής της κάθε μεθόδου προσδιορισμού κοκκομετρικών κλασμάτων (κοσκίνηση – αραιομέτρηση).



Σχήμα 4.12: Παράδειγμα κοκκομετρικής καμπύλης (πρότυπα ASTM).

4.2.4.2 Ανάλυση με αραιόμετρο- αρχή λειτουργίας

Χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα ξηρού εδαφικού δείγματος, η οποία μαζί με απιονισμένο νερό και αντικροκιδωτικό (ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των εδαφικών κόκκων) τοποθετείται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 1000 ml. Στο <u>διάλυμα</u> που δημιουργείται αρχίζει αμέσως **καθίζηση των εδαφικών κόκκων**, η οποία είναι δυνατό να διαρκέσει πολλές ώρες ή και ημέρες.

Κατά την διάρκεια της καθίζησης καταγράφεται, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, η μάζα των εδαφικών κόκκων που βρίσκονται στο διάλυμα "εν αιωρήσει" (δεν έχουν ακόμη κατακαθίσει). Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιείται το **αραιόμετρο** (αναφέρεται και ως **πυκνόμετρο** ή **υδρόμετρο**).

Κοινό αραιόμετρο (μέσα σε ογκομετρικό κύλινδρο που περιέχει διάλυμα εδαφικών κόκκων) παριστάνεται στο σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13: Σχηματική παράσταση αραιομέτρου μέσα σε διάλυμα εδαφικών κόκκων.

Το αραιόμετρο τοποθετείται έτσι ώστε να "επιπλέει" (ένα τμήμα της συσκευής βυθίζεται) στο διάλυμα του εδαφικού δείγματος που εξετάζεται. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου αυτού στηρίζεται στην σχέση αναλογίας κοκκομετρίας στερεού/ ποσότητα υγρού. Σε συγκεκριμένη ποσότητα νερού μετά την προσθήκη αντικροκκιδοτικού προστίθεται η προς μέτρηση συγκεκριμένη ποσότητα ιλυολίθου. Όσο διαρκεί η καθίζηση των κόκκων, το διάλυμα αραιώνει στο άνω μέρος του (μείωση της πυκνότητας) και το αραιόμετρο κατέρχεται τείνοντας να βυθιστεί πλήρως.

Η παραπάνω απλή λειτουργία του αραιομέτρου, με την κατάλληλη βαθμονόμηση, επιτρέπει την καταγραφή της πυκνότητας του άνω μέρους του διαλύματος, ή αλλιώς της μάζας των αιωρούμενων εδαφικών κόκκων. Ως κόκκοι "εν αιωρήσει" θεωρούνται αυτοί που συμμετέχουν (σε δεδομένη χρονική στιγμή) στο άνω μέρος του διαλύματος και ως εκ τούτου ρυθμίζουν την βύθιση της συσκευής.

4.2.4.3 Διεξαγωγή μετρήσεων

Τοποθετούνται περίπου 40 gr ξηρού εδαφικού δείγματος σε δοχείο των 250 ml, στο οποίο προστίθενται 125 ml νατριούχου εξαμεταφωσφορικού διαλύματος (διάλυμα Calgon) 5% κ.β. Όπως προαναφέρθηκε, το Calgon λειτουργεί ως παράγοντας διασποράς (αντικροκιδωτικό), ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των εδαφικών μορίων. Το μείγμα ανακατεύεται καλά και αφήνεται τουλάχιστον 16 ώρες να διαποτιστεί.

Στη συνέχεια, μεταφέρεται στο δοχείο του αναμίκτη και αναμιγνύεται περίπου για 1 λεπτό, προκειμένου να διαλυθούν πιθανά συσσωματώματα.

Τέλος, το μείγμα μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 1000 ml, ο οποίος πληρείται με απιονισμένο νερό. Αφού σφραγιστεί το στόμιο του κυλίνδρου με καπάκι, αναταράσσεται και αμέσως μετά τοποθετείται μέσα στο υδατόλουτρο, το οποίο έχει ήδη τεθεί σε λειτουργία (στους 20°C).

Μόλις το δείγμα αποκτήσει ομοιογενή και κοινή θερμοκρασία με αυτήν του υδατόλουτρου ο κύλινδρος αφαιρείται, αναταράσσεται και επανατοποθετείται. Αμέσως αρχίζει καθίζηση των εδαφικών κόκκων (έναρξη καθίζησης).

Το αραιόμετρο τοποθείται ώστε να επιπλέει στο διάλυμα "εν ηρεμία" και λαμβάνονται μετρήσεις στο 1°, 2° και 4° λεπτό από την έναρξη της καθίζησης. Το αραιόμετρο θα πρέπει να τοποθετείται στο διάλυμα τουλάχιστον 20 sec πριν την πρώτη μέτρηση.

Η παραπάνω διαδικασία (αφαίρεση κυλίνδρου, ανάμιξη διαλύματος, επανατοποθέτηση κυλίνδρου, μετρήσεις με αραιόμετρο) επαναλαμβάνεται, προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των μετρήσεων. Εάν οι δεύτερες μετρήσεις διαφέρουν από τις πρώτες λιγότερο από 1 (gr), θεωρούνται αξιόπιστες. Σε αυτή την περίπτωση συνεχίζεται κανονικά η λήψη μετρήσεων ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

Ταυτόχρονα με τις ενδείξεις του υδρομέτρου καταγράφονται και μετρήσεις θερμοκρασίας (T).

4.2.4.4 Επεξεργασία δεδομένων και αποτελέσματα

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε ενδεικτικά για τέσσερα δείγματα (pota 1, pota 10, pota 15, pota 23). Μελετώντας τις κοκκομετρικές καμπύλες, οι οποίες προέκυψαν και παρατίθενται παρακάτω (σχήματα 4.14, 4.15, 4.16, 4.17), παρατηρήθηκε

ότι η κατανομή είναι επίσης κανονική και το υλικό αποτελείται κυρίως από ιλύ, σε ποσοστό περίπου 75% και από άργιλο, σε ποσοστό περίπου 25%. <u>Οπότε τα ίδια</u> δείγματα σε σύγκριση με την προηγούμενη μεθοδολογία δείγνουν μια ανεκτή απόκλιση της τάξης του 5% και εμπίπτουν επίσης στην περιογή «αργιλώδης ιλύς».



Σχήμα 4.14: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 1 με ανάλυση αραιομέτρου



Σχήμα 4.15: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 10 με ανάλυση αραιομέτρου



Σχήμα 4.16: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 15 με ανάλυση αραιομέτρου



Σχήμα 4.17: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 23 με ανάλυση αραιομέτρου

4.2.5 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ XRF ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για να αποκτήσουμε γνώση σχετικά με την χημική σύσταση των δειγμάτων επιλέχθηκε η ανάλυση με την μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων x (XRF) η οποία έχει περιγραφεί στην παράφραφο 4.1.1. Η χημική ανάλυση δεν έγινε σε όλα τα δείγματα αλλά περιορίστηκε σε εκείνα τα οποία στην συνέχεια υποβλήθηκαν σε κυάνωση και επεξεργάσθηκαν με πυρομεταλουργική διεργασία, όπου επίσης είναι αναγκαία η ακριβής χημική σύσταση του δείγματος. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εντοπίσει μόνο ενώσεις που βρίσκονται σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 0,02% στο δείγμα που αντιστοιχεί σε 200 ppm δηλαδή 200 gr ανά τόνο μεταλλεύματος. Η περιεκτικότητα αυτή είναι υπερβολικά μεγάλη για χρυσό και γι' αυτό σκοπός της ανάλυσης XRF δεν είναι να εντοπιστεί χρυσός αλλά να αποκτηθεί μια πρώτη ιδέα για την δομή και την σύσταση του δείγματος.

Συγκεκριμένα έγινε ανάλυση XRF στο ιλυολιθικό κλάσμα των δειγμάτων pota1, pota 4, pota 8, pota 12, pota 18, pota 22, pota 23 και στο κατάλληλα προετοιμασμένο, όπως περιγράφεται παραπάνω, pota 24.

Για την κατασκευή των ταμπλετών πάρθηκαν 5 gr από το κάθε προς ανάλυση δείγμα και προστεθήκαν 10% κ.β. Wax.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση XRF (πίνακας 4.1) παρουσιάζονται στην συνέχεια. Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας.

	pota 1	pota 4	pota 8	pota 12	pota 18	pota 22	pota 23	pota 24
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Na2O	0	0	3,69	0	3,97	0	7,68	4,3
<u>MgO</u>	<u>3,6</u>	<u>2,28</u>	<u>3,47</u>	<u>2,11</u>	<u>3,1</u>	<u>2,06</u>	<u>3,49</u>	<u>2,33</u>
<u>Al2O3</u>	<u>7,07</u>	<u>6,57</u>	<u>5,58</u>	<u>7,44</u>	<u>6,02</u>	<u>7,46</u>	<u>5,93</u>	<u>3,27</u>
<u>SiO2</u>	<u>41,91</u>	<u>41,88</u>	<u>38,25</u>	<u>42,75</u>	<u>40,16</u>	<u>41,99</u>	<u>36,28</u>	<u>19,48</u>
P2O5	0,18	0,18	0,15	0,18	0,22	0,26	0,49	0,6
<u>SO3</u>	<u>0,37</u>	<u>0,38</u>	<u>0,29</u>	<u>0,25</u>	<u>0,3</u>	<u>0,39</u>	<u>0,44</u>	<u>21,56</u>
Cl	0,07	0	0,07	0	0,1	0,03	0,16	0,06
K2O	3,28	2,23	2,91	2,52	3,17	2,41	2,98	1,38
<u>CaO</u>	<u>32,99</u>	<u>36,26</u>	<u>35,45</u>	<u>33,89</u>	<u>32,86</u>	<u>34,53</u>	<u>33,4</u>	<u>23,9</u>
TiO2	1,01	1	1,05	1,08	0,94	1,05	0,81	0,38
V	0	0	0	0	0	0	0	0,03
Cr	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
MnO	0,16	0,1	0,13	0,1	0,17	0,14	0,15	0,07
Fe2O3	<u>9,07</u>	<u>8,82</u>	<u>8,65</u>	<u>9,38</u>	<u>8,64</u>	<u>9,38</u>	<u>7,87</u>	<u>20,96</u>
Ni	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Cu	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
Rb	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01
SrO	0,13	0,16	0,16	0,16	0,18	0,17	0,18	0,56
ZrO2	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
Nb	0	0	0	0	0,01	0	0,01	0
BaO	0	0	0	0	0,03	0	0	0,95
PbO	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0	0,03
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα XRF								

Οι ποσοστιαίες αναλογίες των οξειδίων των στοιχείων που μετρήθηκαν διαφοροποιούν την ψαμούχα κρούστα (pota 24) από τα δείγματα των ιλυολίθων. Οι υψηλές τιμές 21,56% για το SO₃ και 20,96% για το Fe₂O₃ συνδέονται η πρώτη με το ορυκτό Βασανίτης που αναγνωρίστηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X και η δεύτερη με το ορυκτό Γκαιτίτη. Οι ιλυόλιθοι παρουσιάζουν επίσης τιμές που δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις γεγονός που δείχνει ότι το σύνολο των γεωλογικών διεργασιών που οδήγησε στην απόθεσης τους (μητρικά πετρώματα,

88

διεργασίες διάβρωσης μεταφοράς και απόθεσης, τεκτονική δραστηριότητα, κλιματικοί παράγοντες) παρέμειναν κατά το γεωλογικό αυτό διάστημα σχετικά σταθερές. <u>Οι</u> υψηλές σχετικά τιμές του οξειδίου του ασβεστίου δείχνουν ότι σε μεγάλο ποσοστό οι <u>πηγές τροφοδοσίας των ιλυολίθων ήταν ανθρακικά πετρώματα ενώ οι υψηλές σχετικά τιμές του σιδήρου παραπέμπουν αφ' ενός στην ύπαρζη σιδηροπυριτών που αφθονούν στα ανοξικά περιβάλλοντα των ιλυολίθων και αφ' εταίρου σε πρωτογενή κλαστικού τύπου μεταφορά και συναπόθεση οξειδίων του σιδήρου.</u>

4.2.6 ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ XRD ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Το δεύτερο βήμα για την πλήρη αναγνώριση της ορυκτολογικής σύστασης, ήταν η περιθλασιμετρία ακτίνων x (XRD). Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D - 500 Siemens του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για τις ανάγκες της εργασίας αναλύθηκε το ιλυολιθικό τμήμα και των 24 δειγμάτων. Η τελική επεξεργασία των δεδομένων και η ταυτοποίηση των ορυκτών έγινε με την χρήση του λογισμικού EVA. Η ορυκτολογική σύσταση που προέκυψε παρουσιάζεται στον πίνακα 4.2.

A/A	Τύπος	Ορυκτο	λογική Σύσταση
Δείγματος	Δείγματος	-	
pota 1	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Μοντμοριλλονιτης
		Ιλλίτης	Αραγονίτης
		Χλωρίτης	Δολομίτης
		Καολινίτη	
pota 2	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	
pota 3	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	
pota 4	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	Καολινίτης
pota 5	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	Καολινίτης
pota 6	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Μοντμοριλλονιτης
		Ιλλίτης	Αραγονίτης
		Χλωρίτης	Δολομίτης
pota 7	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	
pota 8	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Μοντμοριλλονιτης
		Ιλλίτης	Αραγονίτης
		Χλωρίτης	Δολομίτης
pota 9	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	Καολινίτης
pota 10	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Μοντμοριλλονιτης
		Ιλλίτης	Αραγονίτης
		Χλωρίτης	Δολομίτης
		Καολινίτης	
pota 11	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	Καολινίτης
pota 12	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης
		Ιλλίτης	Δολομίτης
		Χλωρίτης	Καολινίτης

A/A	Τύπος	Ορυκτολογική Σύσταση		
Δείγματος	Δείγματος	-		
pota 13	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
		Χλωρίτης	Καολινίτης	
pota 14	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
		Χλωρίτης	Καολινίτης	
pota 15	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
		Χλωρίτης	Καολινίτης	
pota 16	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
		Χλωρίτης	Καολινίτης	
pota 17	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
		Χλωρίτης	Καολινίτης	
pota 18	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
		Χλωρίτης	Καολινίτης	
pota 19	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Δολομίτης	
. 20	T2 (2.0	Χλωριτης	Καολινιτης	
pota 20	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Παραγωνίτης	
		Ασβεστιτης	Αραγονιτης	
		Ιλλιτης	Δολομιτης	
(01	12 (2.0	Χλωριτης	Καολινιτης	
pota 21	Ιλυολιθος	Χαλαζιας	Παραγωνιτης	
		Ασρεστιτης	Αραγονιτης	
		Ιλλιτης	Δολομιτης	
mata 22	τινέισοο	Χωριτης	Παραγιοτήστιο	
pota 22	ΙΛυολίδος	Δαλαζιαζ	Αραγωνίτης	
		Αυρεοττης	Αραγονιτης	
		Ιλλιτής Υλωρίπης	Δολομιτής	
note 22	DiváliAac	Χαλαζίας	Παραγωγίσης	
pota 25	ΙΛΟΟΛΙΟΟς	Δαβεστίτης	Αραγονίτης	
		Ιλλίτης	Αρλομίτης	
		Χλωοίτης	Καολινίτης	
nota 24	Ιλυόλιθος	Χαλαζίας	Δολομίτης	
pota 24	17.007.1005	Ασβεστίτης	Βασανίτης	
		Ιλλίτης	Γκαιτίτης	
		Χλωοίτης	TRAILING	
L	1	220000000	l	

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης δειγμάτων (XRD)

Τα κύρια ορυκτά οι συναθροίσεις των οποίων έχουν δημιουργήσει τους ιλυολίθους και τα οποία απαντώνται σε όλα τα ιλυολιθικά δείγματα είναι Χαλαζίας+ Ασβεστίτης + Ιλλίτης + Χλωρίτης και έπονται τα ορυκτά Καολινίτης ± Μοντμοριλλονίτη ± Παραγονίτης ± Αραγονίτης ± Δολομίτης (Πίνακας 4.3). Στην σιδηρούχα κρούστα του ψαμμίτη εκτός από τα κύρια ορυκτά (Χαλαζίας + Ασβεστίτης + Ιλλίτης + Χλωρίτης + Δολομίτης) εντοπίστηκε Γκαιτίτης και Βασανίτης όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο βάση των στοιχείων της αρχικής χημικής ανάλυσης.

<u>Όπως φαίνεται από την χωρική κατανομή της ορυκτολογικής σύστασης των</u> <u>ιλυολίθων, μπορούν να χαρακτηριστούν επίσης ορυκτολογικά ομοιογενείς. Η</u> <u>ανέυρεση του ορυκτού βασανίτη στο ψαμμιτικό δείγμα (κρούστα) που πιθανώς να</u> <u>προέρχεται από την αφυδάτωση γύψου κατά την διαδικασία της ξήρανσης</u> <u>επιβεβαίωσε το (από την βιβλιογραφία γνωστό) στρωματογραφικό όριο μεταξύ</u> <u>Ανώτερου Τορτονίου – Μεσσηνίου.</u>

Ορυκτό	Χημικός τύπος
Χαλαζίας	SiO ₂
Ασβεστίτης	CaCO ₃
Ιλλίτης	K _{0,5} (Al, Fe, Mg) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Χλωρίτης	(Mg, Fe) ₅ (Al, Si) ₅ O ₁₀ (OH) ₈
Καολινίτης	$Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$
Αραγονίτης	CaCO ₃
Παραγονίτης	NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
Μοντμοριλονίτης	NaMgAlSiO ₂ (OH)H ₂ O
Δολομίτης	CaMg(CO ₃)
Βασανίτης	$Ca_2(SO_4)_2H_2O$
Γκαιτίτης	a-Fe ₂ O ₃ H ₂ O

$\Pi $ $(1) $ $(1) $,	,	,		10 C VDD
\mathbf{H}		<u>v aanktav #an</u>	CVTOTICTNCOV	ne r nv	HIGHOVO XKII
1100005 TOO MIL		v operiov nee		μοιην	μουυυυ ΜΝΟ
2 11 1					•

4.2.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΚΥΑΝΩΣΗ

4.2.7.1 Γενικά

Για την επεξεργασία των δειγμάτων με την διαδικασία της κυάνωσης, είναι απαραίτητο τα δείγματα να τηρούν δύο προϋποθέσεις: α) τα δείγματα να είναι απολύτως στεγνά, ώστε το βάρος που υπολογίζεται για την κυάνωση να είναι καθαρό και να μην περιέχει υγρασία και β) η κοκκομετρία των δειγμάτων, για πρακτικούς λόγους που θα αναλυθούν σε επόμενη παράγραφο, θα πρέπει να είναι μικρότερη από μία συγκεκριμένη και σταθερή για όλα τα δείγματα τιμή η οποία για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας ορίστηκε στα 630μm. Οι διαδικασίες ώστε να ισχύουν αυτές οι δύο προϋποθέσεις πραγματοποιήθηκαν κατά την αρχική προετοιμασία των δειγμάτων όπως περιγράφονται παραπάνω στην παράγραφο 4.2.2.

Όλες οι διεργασίες επεξεργασίας, εμπλουτισμού και μεταλλουργίας των δειγμάτων που περιγράφονται στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.2.7.2 Εφαρμογή κυάνωσης

Κατά την πειραματική διαδικασία της κυάνωσης, εφαρμόστηκε μια μέθοδος παρόμοια με την διαδικασία CIP, με την διαφορά ότι δεν υπάρχει η ανάγκη για επαναχρησιμοποίηση του άνθρακα, άρα και δεν επανενεργοποιείται, και επιπλέον τα στάδια της εκχύλισης και της προσρόφησης του χρυσού γίνονται ταυτόχρονα. Συγκεκριμένα επιλέχθηκε από τα ήδη προετοιμασμένα δείγματα, τμήμα βάρους ενός κιλού, το οποίο προστέθηκε σε 3lt νερού (πυκνότητα πολφού 33%). Στον πολφό που δημιουργήθηκε προστέθηκαν 7,5g Ca(OH)2 για την ρύθμιση του pH σε επιθυμητό επίπεδο, (pH =12). Μετά την ρύθμιση του pH προστέθηκε στον πολφό 4,5gr NaCN, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 1500 ppm NaCN στο διάλυμα εκχύλισης και σε 4,5 Kg NaCN ανά τόνο μεταλλεύματος. Σκοπός της αυξημένης αρχικής συγκέντρωσης κυανιούχου νατρίου στους πολφούς κυάνωσης ήταν η αποφυγή ελλείμματος κυανίου εφόσον δεν είχε σχεδιαστεί ο περιοδικός έλεγχος της κατανάλωσης του και πιθανή προσθήκη απαιτούμενης ποσότητας. Στον πολφό προστέθηκαν ακόμη 50 gr ενεργού άνθρακα (κοκκομετρίας +1 mm), για την προσρόφηση του εκγυλισθέντος γρυσού. Στο στάδιο των δοκιμών αυτών θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται πλήρης εκχύλιση του περιεχόμενου στο δείγμα ελεύθερου χρυσού, καθώς και ταυτόχρονη πλήρης προσρόφηση του εκχυλισθέντος στο διάλυμα χρυσού από τον ενεργό άνθρακα. Ο πολφός τοποθετήθηκε σε κυλινδρική φιάλη η οποία παρέμεινε χωρίς ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών και στη συνέχεια η φιάλη περιστρέφονταν για άλλες 24 ώρες περίπου.

Μετά το πέρας της διαδικασίας της κυάνωσης, και για την συλλογή των δειγμάτων, οι φιάλες ανοίγονταν με προσοχή και προσθέτονταν περίπου 50ml

υποχλωριώδους νατρίου με σκοπό την εξουδετέρωση τυχόν ιόντων κυανίου και την αποφυγή δημιουργίας υδροκυανίου.

Στην συνέχεια ο πολφός διερχόταν από το κόσκινο των 800μm. Έτσι ο ενεργός άνθρακας που είχε αρχική κοκκομετρία +1mm έμενε στο συγκρατούμενο κλάσμα σε αντίθεση με το απόρριμμα της κυάνωσης το οποίο είχε κοκκομετρία -630μm και άρα ήταν το διερχόμενο κλάσμα. Αυτός είναι και ο πρακτικός λόγος για τον οποίο κρίθηκε απαραίτητη η προετοιμασία των δειγμάτων με σκοπό τον έλεγχο της κοκκομετρίας τους.

Τελικά το κάθε δείγμα μετά την κυάνωση χωριζόταν σε δύο μικρότερα δείγματα, αυτό του άνθρακα και αυτό του απορρίμματος της κυάνωσης. Στην πραγματικότητα ο ανακτώμενος χρυσός είχε συλλεχθεί στον άνθρακα ενώ ο υπόλοιπος είχε παραμείνει στο απόρριμμα.

4.2.8 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Για να είναι δυνατή η ανάλυση των δειγμάτων του ενεργού άνθρακα καθώς και αυτά των απορριμμάτων της κυάνωσης, και ο υπολογισμός της περιεκτικότητάς τους σε χρυσό είναι απαραίτητη η απομόνωση της μεταλλικής φάσης του κάθε δείγματος, με την διαδικασία της αναγωγικής τήξης. Για τον σκοπό αυτό είναι αναγκαία η χρήση κάποιον προσθετικών (συλλιπασμάτων), ο ρόλος των οποίων καθώς και ο τρόπος υπολογισμού του κατάλληλου βάρους για το καθένα εξηγείται παρακάτω. Τα συλλιπάσματα αυτά ήταν:

- Ανθρακικό Νάτριο (Na2CO3), με αποκλειστικό σκοπό την ρύθμιση της ευτηκτότητας της σκωρίας, σε βάρος ίσο με το δείγμα του μεταλλεύματος.
- Λιθάργυρος (PbO), με σκοπό την αύξηση της ρευστότητας της σκωρίας αλλά και την δημιουργία της απαραίτητης μεταλλικής φάσης (χελώνα).
- Ανθρακικό Ασβέστιο (Ca2CO3), απαραίτητο για την εξουδετέρωση του βασικού οξειδίου του αργιλίου που τυχόν περιέχει το μετάλλευμα.
- Πυρίτιο (SiO2), απαραίτητο για την εξουδετέρωση των όξινων οξειδίων που περιέχει τόσο το μετάλλευμα όσο και τα προσθετικά.
- Βόρακας (Na2O.2B2O3.10H2O), σε αναλογία ίση με το ένα τρίτο του απαιτούμενου πυριτίου με σκοπό την αύξηση της ευτηκτότητας.

94

- Αλεύρι (μαγειρικό), σαν αναγωγικό μέσο, απαραίτητο για την δημιουργία μεταλλικής φάσης στα δείγματα που δεν περιείχαν άνθρακα.
- Silver alloy, το οποίο είναι μίγμα αργύρου (Ag), αποτελούμενο από 10% w/w, νιτρικό άργυρο (AgNO3) σε ανθρακικό νάτριο (Na2CO3). Ο άργυρος είναι απαραίτητος ώστε να δημιουργηθεί ικανοποιητική σε ποσότητα μεταλλική φάση ευγενών μετάλλων χρυσού και αργύρου (χάντρα), μετά την οξείδωση του περιεχομένου στην «χελώνα» μολύβδου.
- Νιτρικό Κάλιο (KNO3), σαν οξειδωτικό μέσο, το οποίο προστέθηκε μόνο στα δείγματα του ενεργού άνθρακα, λόγω του ότι ο άνθρακας είναι έντονα αναγωγικός.

Αναλυτικότερα, τα δείγματα αναμίχθηκαν με τα κατάλληλα συλλιπάσματα και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στα κατάλληλα πυρίμαχα κύπελλα. Για την αναγωγική τήξη χρησιμοποιήθηκαν 30g από κάθε δείγμα απορρίμματος της κυάνωσης, και 4g από κάθε δείγμα άνθρακα. Έτσι τα δείγματα άνθρακα αναμιγνύονταν με: 120g βασικού φορτιού, 14.5g λειοτριβημένου πυριτίου, 13.5g νιτρικού καλίου και 1g silver alloy. Για την παρασκευή του βασικού φορτίου απαιτούνται 440g λιθάργυρου, 150g ανθρακικού νατρίου (σόδας), 70g βόρακα και 70g λειοτριβημένου πυριτίου. Αντίστοιχα, τα δείγματα από τα απορρίμματα της κυάνωσης που προέρχονταν από δείγματα ιλυολίθων αναμιγνύονταν με: 30g σόδας, 45g λιθάργυρο, 70g βόρακα, 3g αλεύρι και 1g silver alloy. Τέλος το δείγμα της κρούστας αναμίχθηκε με: 30g σόδας, 45g λιθάργυρο, 90g βόρακα, 3g αλεύρι και 1g silver alloy.

Για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος, πριν την ανάμιξη των δειγμάτων του ενεργού άνθρακα, ήταν αναγκαία η λειοτρίβησή τους, η οποία και έγινε στον πλανητικό σφαιρόμυλο (φωτογραφία 4.5). Τα κύπελλα με την σειρά τους τοποθετήθηκαν στον φούρνο σύντηξης, στην θερμοκρασία των 950 °C (έντονα αναγωγική τήξη) (φωτογραφία 4.6). Για να επέλθει πλήρης τήξη του υλικού το δείγμα έπρεπε να παραμείνει στην θερμοκρασία αυτή για περίπου δύο ώρες ενώ για να φτάσει ο φούρνος την απαιτούμενη θερμοκρασία χρειαζόταν τουλάχιστον άλλες δύο ώρες από την στιγμή της ενεργοποίησης του.



Φωτογραφία 4.5: Πλανητικός σφαιρόμυλος



Φωτογραφία 4.6: Φούρνος σύντηξης στην θερμοκρασία των 950 °C

Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου, ο φούρνος ανοιγόταν για κάθε κύπελλο δείγματος το οποίο με την χρήση ειδικής μονωτικής λαβίδας μεγάλου μήκους, χυτευόταν σε ειδικά μεταλλικά καλούπια κωνικού σχήματος (φωτογραφία 4.7). Με τον τρόπο αυτό μετά την πήξη του μίγματος και λόγω της διαφοράς πυκνότητας των υλικών, στο κάτω

μέρος του κώνου μαζευόταν η μεταλλική φάση (χελώνα), η οποία περιείχε πια μόνο μόλυβδο (Pb), χρυσό (Au), και άργυρο (Ag), ενώ πάνω από αυτήν στερεοποιούταν η σκωρία (φωτογραφία 4.8).



Φωτογραφία 4.7: Διαδικασία χύτευσης



Φωτογραφία 4.8: Διαχωρισμός σκωρίας από μεταλλική φάση

Για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων ήταν αρκετή η θραύση με σφυρί της σκωρίας, η οποία είχε πια υαλώδη μορφή, και η απομάκρυνση της «χελώνας» (φωτογραφία 4.9).



Φωτογραφία 4.9 : Μεταλλική φάση (χελώνες)

4.2.8.1 Οξείδωση Μόλυβδου (Κυπέλωση)

Η μεταλλική φάση που προκύπτει από την αναγωγική σύντηξη, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για αναλυτικές μετρήσεις, λόγω της υπερβολικά μεγάλης συγκέντρωσης μόλυβδου που περιέχει.

Για να αφαιρεθεί ο μόλυβδος, οι «χελώνες» που συλλέχθηκαν, με την χρήση μικρού σφυριού, διαπλατύνθηκαν, ώστε να έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχα προσροφητικά κύπελλα και επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο σύντηξης, για μια περίπου ώρα ακόμα στους 950 oC (φωτογραφία 4.10). Με τον τρόπο αυτό ο μόλυβδος οξειδώθηκε και απομακρύνθηκε από το υπόλοιπο δείγμα είτε με την μορφή ατμού μέσω του απαγωγού του φούρνου, είτε με την μορφή ρευστού όπου και προσροφάτε από το ίδιο το κύπελλο.



Φωτογραφία 4.20 : Οξείδωση μολύβδου

Τελικά μετά το πέρας της μίας ώρας, στο κύπελλο έχει απομείνει μία μικρή μεταλλική χάντρα η οποία αποτελείται από τον άργυρο, που είχε προστεθεί κατά την σύντηξη, και τον όποιο χρυσό που περιέχεται σε κάθε δείγμα (φωτογραφία 4.11).



Φωτογραφία 4.11: Μεταλλικές χάντρες μετά την οξείδωση

4.2.9 ΤΕΛΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Τελικός σκοπός της εργασίας ήταν η ανάλυση των δειγμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε χρυσό. Για να μπορεί να γίνει η ανάλυση, βασική προϋπόθεση είναι τα δείγματα να είναι σε μορφή διαλύματος. Έτσι, οι χάντρες που δημιουργήθηκαν κατά την πυρομεταλλουργική κατεργασία έπρεπε να διαλυτοποιηθούν. Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανάλυσης των δειγμάτων με σκοπό την εύρεση της περιεκτικότητας σε χρυσό, είναι αυτή της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, η οποία και ακολουθήθηκε και περιγράφηκε στην παράγραφο 4.1.2.

4.2.9.1 Διαλυτοποίηση χαντρών

Η διαλυτοποίηση των χαντρών, έγινε με την χρήση πυκνού νιτρικού οξέος. Αναλυτικότερα, η κάθε χάντρα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 10ml στην οποία προστέθηκαν 0,8 ml νιτρικού οξέως (50%). Οι ογκομετρικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 100 °C. Σε χρονικό διάστημα, το οποίο εξαρτάται από την περιεκτικότητα των χαντρών σε χρυσό και μπορεί να κυμαίνεται από 10 min έως και αρκετές ώρες, η χάντρα οξειδώνεται και αρχίζει και διαλύεται έως ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως ο άργυρος. Στην συνέχεια οι ογκομετρικές φιάλες απομακρύνονται από το υδατόλουτρο, και προστίθενται σε αυτές 1,2 ml υδροχλωρικού οξέος (37%). Το υδροχλωρικό οξύ επιτυγχάνει την συμπλοκοποίηση του χρυσού και του αργύρου, και προκαλεί την δημιουργία λευκού ιζήματος AgCl στον πυθμένα της ογκομετρικής φιάλης.

4.2.9.2 Εφαρμογή και αποτελέσματα των μετρήσεων με την μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς που απαιτείται (παράγραφος 4.1.2) χρησιμοποιήθηκε αρχικό διάλυμα χρυσού συγκέντρωσης 500 ppm, από το οποίο με διαδοχικές αραιώσεις χρησιμοποιώντας την σχέση: C1*V1 = C2*V2, όπου C1, C2 είναι η αρχική και η τελική συγκέντρωση αντίστοιχα, και V1, V2 ο αρχικός και τελικός όγκος, παρήχθησαν διαλύματα των 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 5.0 και 10 ppm.

100

Οι μετρήσεις έγιναν με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, το οποίο είναι τύπου Analyst 100 της εταιρίας Perkin Elmer.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ήταν η περιεκτικότητα σε χρυσό κάθε διαλύματος. Για να εξαχθούν συμπεράσματα είναι απαραίτητη η μετατροπή των αποτελεσμάτων σε τιμές περιεκτικότητας επί του αρχικού δείγματος. Έτσι απαιτούταν ο υπολογισμός του χρυσού που περιεχόταν στο διάλυμα με βάση το αποτέλεσμα της μέτρησης. Η ποσότητα αυτή ήταν η ίδια που περιεχόταν στην χάντρα κάθε δείγματος, η οποία προέκυπτε από την πυρομεταλλουργική διεργασία και αντιστοιχούσε σε ποσότητα χρυσού περιεχόμενη σε 30g απορρίμματος ή 4g άνθρακα ανάλογα με το δείγμα. Τελικά για τα δείγματα απορριμμάτων αρκούσε η αναγωγή στο αρχικό 1kg δείγματος που είχε υποβληθεί σε κυάνωση, ενώ για τα δείγματα άνθρακα η αναγωγή γινόταν στα 50g που είχαν χρησιμοποιηθεί για την κυάνωση και αντιπροσώπευαν την ποσότητα ανακτώμενου χρυσού του 1kg δείγματος.

Στον πίνακα 4.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, σε τιμές περιεκτικότητας επί του διαλύματος, περιεκτικότητας επί της μεταλλικής χάντρας και τελικά επί του αρχικού δείγματος για τα δείγματα του άνθρακα, όπου φαίνεται και η περιεκτικότητα σε ανακτήσιμο χρυσό, ενώ αντίστοιχα στον πίνακα 4.4 βλέπουμε τα αποτελέσματα των δειγμάτων από τα απορρίμματα.

	Δείγματα Άνθρακα						
Δείγμα	Περιγραφή δείγματος	Περιεκτικότητα διαλύματος (ppb)	Περιεκτικότητα Χάντρας σε χρυσό (mg)	Περιεκτικότητα ανακτώμενου χρυσού στο αρχικό δείγμα (ppb)			
pota 1	Ιλυόλιθος	84.00	0.00084	11			
pota 4	Ιλυόλιθος	118.00	0.00118	15			
pota 8	Ιλυόλιθος	202.00	0.00202	25			
pota 12	Ιλυόλιθος	197.00	0.00197	25			
pota 18	Ιλυόλιθος	189.00	0.00189	24			
pota 22	Ιλυόλιθος	195.00	0.00195	24			
pota 23	Ιλυόλιθος	196.00	0.00196	25			
				M.O. = 21			
pota 24	Κρούστα	195.00	0.00195	24			

Πίνακας 0.4: Αποτελέσματα δειγμάτων άνθρακα

	Δείγματα Απορριμμάτων						
Δείγμα	Περιγραφή δείγματος	Περιεκτικότητα διαλύματος (ppb)	Περιεκτικότητα Χάντρας σε χρυσό (mg)	Περιεκτικότητα μη ανακτώμενου χρυσού στο αρχικό δείγμα (ppb)			
pota 1	Ιλυόλιθος	129.00	0.00129	43			
pota 4	Ιλυόλιθος	128.00	0.00128	43			
pota 8	Ιλυόλιθος	131.00	0.00131	44			
pota 12	Ιλυόλιθος	132.00	0.00132	44			
pota 18	Ιλυόλιθος	127.00	0.00127	42			
pota 22	Ιλυόλιθος	136.00	0.00136	45			
pota 23	Ιλυόλιθος	136.00	0.00136	45			
				M.O. = 44			
pota 24	Κρούστα	134.00	0.00134	45			

Πίνακας 0.5: Αποτελέσματα δειγμάτων απορριμμάτων

Επειδή ο ολικός περιεχόμενος χρυσός σε κάθε δείγμα είναι το άθροισμα του χρυσού που περιέχεται στον άνθρακα του δείγματος (ανακτήσιμος) και του χρυσού που περιέχεται στο απόρριμμα της κυάνωσης (μη ανακτήσιμος), στον πίνακα 4.5, παρατίθενται τα αθροιστικά αποτελέσματα καθώς και το ποσοστό που θεωρείται ανακτήσιμο από κάθε δείγμα.

Δείγμα	Υπολογιζόμενη συνολική περιεκτικότητα χρυσου στο αρχικό δείγμα (ppb)	Ποσοστό ανακτήσιμου χρυσού (%)
pota 1	54	20.4
pota 4	58	25.9
pota 8	69	36.2
pota 12	69	36.2
pota 18	66	36.7
pota 22	69	34.9
pota 23	70	35.7
		M.O. = 32.3
pota 24	69	34.8

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα υπολογιζόμενου ολικού χρυσού (ανακτώμενου+μη ανακτώμενου) και ποσοστό ανάκτησης

Ολόκληρη η διαδικασία των πυρομεταλλουργικών διεργασιών ακολουθήθηκε και για τα αρχικά αντίστοιχα δείγματα (χωρίς να προηγηθεί η διαδικασία της κυάνωσης) με σκοπό να ελεγχθεί το ισοζύγιο. Στον πίνακα 4.6 παρατίθενται τα αποτελέσματα της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, σε τιμές περιεκτικότητας επί του διαλύματος, περιεκτικότητας επί της μεταλλικής χάντρας και τελικά επί του αρχικού δείγματος για τα μη κυανωμένα δείγματα στα οποία η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε ήταν διαφορετική (αντί του ενός κιλού μόνο 30 γραμμάρια).

	Δείγματα Αρχικών						
Δείγμα	Περιγραφή δείγματος	Περιεκτικότητα διαλύματος (ppb)	Περιεκτικότητα Χάντρας σε χρυσό (mg)	Μετρούμενη περιεκτικότητα χρυσού στο αρχικό δείγμα (ppb)			
pota 1	Ιλυόλιθος	39.00	0.00039	13			
pota 4	Ιλυόλιθος	47.00	0.00047	16			
pota 8	Ιλυόλιθος	137.00	0.00137	46			
pota 12	Ιλυόλιθος	39.00	0.00039	13			
pota 18	Ιλυόλιθος	43.00	0.00043	14			
pota 22	Ιλυόλιθος	31.00	0.00031	10			
pota 23	Ιλυόλιθος	34.00	0.00034	11			
				M.O. = 18			
pota 24	Κρούστα	35.00	0.00035	12			

In analy of the interesting of t	Πίνακας 0.7:	Αποτελέσματα	μετρούμενου	ολικού χρυσού	(ποσότητα 30 γρ.
--	--------------	--------------	-------------	---------------	------------------

Τέλος για τον υπολογισμό του σχετικού πειραματικού σφάλματος χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

Σχετικό σφάλμα =
$$\left| A - B \right|_{A+B}$$

Όπου Α: μετρούμενη περιεκτικότητα χρυσού στο αρχικό δείγμα και Β: υπολογιζόμενη συνολική (ανακτήσιμος + μη ανακτήσιμος) περιεκτικότητα χρυσού στο αρχικό δείγμα

Δείγμα	Σχετικό πειραματικό σφάλμα (%)
pota 1	61
pota 4	57
pota 8	20
pota 12	68
pota 18	65
pota 22	75
pota 23	73
pota 24	70

Πίνακας 4.8: Πειραματικό σχετικό σφάλμα

4.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στα πλαίσια των διαφόρων σταδίων της ολοκλήρωσης της εργασίας αυτής προέκυψαν αποτελέσματα τα οποία να συνοψιστούν ως ακολούθως:

- Όπως διακρίνεται από τις καμπύλες κατανομής που προέκυψαν από την μέτρηση της κοκκομετρίας με τον αναλυτή Mastersizer S, πρόκειται για μια «ομαλή κατανομή» με αργιλικό κλάσμα της τάξης του 20% και ιλυολιθικό κλάσμα 80%. Τα δείγματα είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκα και μπορούν να χαρακτηριστούν ως αργιλώδης ιλύς. Τα ίδια δείγματα που υποβλήθηκαν σε κοκκομετρική ανάλυση με αραιόμετρο δείχνουν μια ανεκτή απόκλιση της τάξης του 5% και εμπίπτουν επίσης στην περιοχή «αργιλώδης ιλύς».
- Σε όλα τα ιλυολιθικά δείγματα η κύρια ορυκτολογική σύσταση απαρτίζεται από τα ορυκτά Χαλαζίας+ Ασβεστίτης + Ιλλίτης + Χλωρίτης και έπονται τα ορυκτά Καολινίτης ± Μοντμοριλλονίτη ± Αραγονίτης ± Δολομίτης. Όπως φαίνεται από την χωρική κατανομή της ορυκτολογικής σύστασης των ιλυολίθων, μπορούν να χαρακτηριστούν επίσης ορυκτολογικά ομοιογενείς.
- Στο δείγμα της ψαμμιτούχας κρούστας αναγνωρίστηκαν με την μέθοδο της
 Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ τα ορυκτά Βασανίτης (γύψος) και Γκαιτίτης.
- Με την μέθοδο της Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ προσδιορίστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα οι κύριες και οι συνοδές ποσοστιαίες αναλογίες των οξειδίων των ιλιολίθων. Οι υψηλές σχετικά τιμές του οξειδίου του ασβεστίου δείχνουν ότι σε μεγάλο ποσοστό οι πηγή τροφοδοσίας των ιλυολίθων ήταν ανθρακικά πετρώματα ενώ οι υψηλές σχετικά τιμές του σιδήρου παραπέμπει αφ΄ ενός στην ύπαρξη σιδηροπυριτών που αφθονούν στα ανοξικά περιβάλλοντα των ιλυολίθων και αφ΄ εταίρου σε πρωτογενή κλαστικού τύπου μεταφορά και συναπόθεση οξειδίων των σιδήρου.
- Οι τελικές τιμές που μετρήθηκαν με την μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας
 Ατομικής Απορρόφησης σε οχτώ επιλεγμένα δείγματα που προηγουμένως είχαν
 επεξεργαστεί με κυάνωση και διεργασίες πυρομεταλλουργίας παρατίθενται
 ακολούθως γραφικά:



Σχήμα 4.18: Ποσότητα περιεχόμενου, ανακτήσιμου κ μη ανακτήσιμου χρυσού



Σχήμα 4.19: Ποσοστό ανακτήσιμου χρυσού



Σχήμα 4.20: Σύγκριση περιεκτικότητας μεταξύ υπολογιζόμενου και μετρούμενου χρυσού



Σχήμα 4.21: Πειραματικό σφάλμα αποτελεσμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ένα από τα προβλήματα στα οποία πρέπει να δοθεί απάντηση παρατηρώντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων που προέκυψαν από την επεξεργασία των επιλεγμένων δειγμάτων είναι οι διαφορετικές τιμές των περιεκτικοτήτων χρυσού που παρατηρούνται μεταξύ των δειγμάτων των αρχικών αναλύσεων και των τιμών που προκύπτουν από το άθροισμα των τιμών των απορριμμάτων και των αντίστοιχων ανθράκων. Οι τιμές που έδωσαν οι αναλύσεις του ολικού δείγματος είναι συγκριτικά πολύ χαμηλότερες από τις τιμές των ιδίων δειγμάτων που επεξεργάστηκαν με κυάνωση και πυρομεταλλουργικές διεργασίες.

Από τον υπολογισμό του σχετικού πειραματικού σφάλματος για το σύνολο των δειγμάτων προκύπτει ότι αυτό είναι της τάξεως του 20 - 75%, τιμές οι οποίες είναι μεγάλες. Πιθανές αιτίες του σφάλματος αυτού μπορούν να θεωρηθούν οι ακόλουθες:

Όπως έχει φανεί και από τις υπαίθριες παρατηρήσεις διάσπαρτοι μέσα στη μάζα των ιλυολίθων υπάρχουν κόκκοι και συσσωματώματα σιδηροπυριτών. Υπάρχουν σιδηροπυρίτες σε μέγεθος εκατοστού καθώς επίσης διάσπαρτοι σε πολύ μικρότερο μέγεθος μέσα στην κυρία μάζα των ιλυολίθων. Σε ανοξικά περιβάλλοντα οι σιδηροπυρίτες είναι συνήθως οι φορείς του χρυσού. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στις τιμές των ιδίων διαφορετικού όμως βάρους δειγμάτων μπορεί να ερμηνευτεί σαν αποτέλεσμα ανισοκατανομής του υπομικροσκοπικού μεγέθους σιδηροπυριτών, που βρίσκονται διάσπαρτοι στην ιλυολιθική μάζα. Κατά τη δειγματοληψία ενός δείγματος που έχει χρυσό σε διαλυτή μορφή μπορεί να επέρχεται το φαινόμενο του nugget effect και να παρουσιάζονται μεγάλα σφάλματα κατά την ανάλυση. Μια δεύτερη πιθανή αιτία λαθών μπορεί να βρίσκεται σε όλη την διαδικασία των διαλυτοποιήσεων και των μετρήσεων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης καθώς τα διαλύματα βρίσκονται στα όρια ανιχνευσιμότητας.

Για την προέλευση του χρυσού πρέπει να ανατρέξει κανείς στην γεωλογική εξέλιξη της περιοχής.
5.2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Μετά το πέρας της τελευταίας Αλπικής παροξυσμικής φάσης και την ανύψωση του κύριου όγκου του Αλπικού Ορογενούς των Ελληνίδων Οροσειρών, ακολούθησε μια περίοδος 10 - 12 περίπου εκατομμυρίων ετών με έντονες ανακατατάξεις και δημιουργία νέων περιοχών ιζηματογένεσης. Οι νέες αυτές ιζηματογενείς λεκάνες δέχθηκαν κλαστικά ιζήματα από την διάβρωση του νέου Ορογενούς. Με άλλα λόγια η λιθολογία των σχηματισμών του Νεογενούς επηρεάστηκε και καθορίστηκε από την λιθολογία των πετρωμάτων που μετά το πέρας της Αλπικής Ορογένεσης αποτελούσαν χερσογενή τμήματα υπό διάβρωση.

Πιο συγκεκριμένα, η πλειονότητα των Νεογενών εμφανίσεων της Κρήτης χαρακτηρίζεται από επιπλυσιγενείς ακολουθίες. Αυτό σημαίνει είτε ότι έγινε μια ανύψωση της θαλάσσιας στάθμης είτε ότι οι συσχετιζόμενες περιοχές υπέστησαν βύθιση. Αυτές οι σχετικές κατακόρυφες κινήσεις λίγο ή πολύ συμπίπτουν με πολύ σημαντικές ιζηματολογικές μεταβολές. Τα ιζήματα άλλαξαν από κυρίως κλαστικά, κατά την διάρκεια του Τορτόνιου, σε κυρίως ανθρακικά κατά το Μεσσήνιο. Το χρονικό αυτό όριο είναι πολύ σημαντικό για τις περιοχές της Μεσογείου, γιατί όπως έχει αποδειχθεί στην μετάβαση από το Τορτόνιο στο Μεσσήνιο η αλλαγή στο είδος της ιζηματογένεσης σχετίζεται πέραν της έντονης τεκτονικής δραστηριότητας με μια κλιματική αλλαγή που επηρέασε όλες τις περιοχές εντός και πέριξ της Μεσογείου και είναι γνωστή σαν Messinian Event: Η έντονη τεκτονική δράση οδήγησε στην απομόνωση της Μεσογείου από τον Ατλαντικό ενώ ταυτόχρονα άρχισε να ανυψώνει πολλές περιοχές ιζηματογένεσης, δηλαδή περιοχές που δεχόταν ιζήματα πελαγικής φάσης (π.χ. αργιλικά, ιλυολίθους) άρχισαν να δέχονται νηριτικής φάσης ιζήματα (π.χ. κροκαλοπαγή, ψαμίτες). Τα περιβάλλοντα απόθεσης δεν άλλαξαν απότομα αλλά σταδιακά, όπως σταδιακά άλλαξε και το κλίμα της περιογή που έγινε ξηρό και θερμότερο.

Αυτή η σταδιακή αλλαγή στο είδος της ιζηματογένεσης είναι εμφανής ακόμη και στην στενή περιοχή έρευνας. Μια μεγάλου πάχους άστρωτη ακολουθία ιλυολίθων μεταβαίνει στο ανώτερο τμήμα της σε ένα ψαμμιτικό στρώμα διαφορετικής λιθολογίας που οριοθετείται από δομή ξήρανσης, που είναι η σιδηρούχα κρούστα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ορυκτολογική σύσταση των ιλυολίθων είναι σχεδόν παραπλήσια, που σημαίνει ότι δεν αλλάζει η πηγή τροφοδοσίας, που δεν είναι άλλη από το

109

μεταμορφωμένο αλπικό υπόβαθρο που υπάρχει και σήμερα στην περιοχή. Ο συνδυασμός των αργιλικών κλασμάτων της Φυλλιτικής Χαλαζιακής Σειράς με τους ανθρακικούς σχηματισμούς των Πλακωδών Ασβεστολίθων, της Ενότητας του Τρυπαλίου και των υπερκειμένων ανθρακικών της Ζώνης της Τρίπολης τροφοδότησαν τα κλαστικά ιζήματα του Νεογενούς στην περιοχή. Η εμφάνιση, γύψου και γκαιτίτη σε εναλλαγή με τους ιλυόλιθους μαρτυρούν την αλλαγή του κλίματος. Όσο το κλίμα είναι ψυχρό και υγρό υπερτερούν τα κλαστικά ιζήματα, όταν το κλίμα γίνεται θερμό και ξηρό υπερτερούν τα χημικά ιζήματα. Χρονικά αυτή η εναλλαγή συμπίπτει με το χρονικό διάστημα μεταξύ 7,5 – 6 εκατομμύρια χρόνια μέχρι την εμφάνιση των μεγάλου πάχους αποθέσεων γύψου που είναι ευρέως διαδεδομένοι στους Νεογενείς σχηματισμούς του Μεσσηνίου της Κρήτης.

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι προσχωματικός χρυσός εμπλουτίζεται σε παγετώδεις και ποτάμιες αποθέσεις. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις τα υλικά που μεταφέρονται και από τους παγετώνες και από τους ποταμούς είναι διαφορετικής κοκκομετρίας και σύστασης. Η μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα των κόκκων που φέρουν χρυσό, κατά την κίνηση τους σε μεγάλες αποστάσεις, οδηγεί σε εγκλωβισμό και φυσικό εμπλουτισμό τους κατά θέσεις. Αυτές οι φυσικές παγίδες οδηγούν στην δημιουργία των προσχωματικών κοιτασμάτων χρυσού. Εάν υπάρξει αρκετός χρόνος και το κατάλληλο ανάγλυφο τμήματα αυτών των ποσοτήτων μεταφέρονται είτε υπό μορφή συμπλόκων είτε σε μορφή μικροσκοπικών και υπομικροσκοπικών τεμαχιδίων και να εμπλουτίσουν χρονικά είτε το θαλάσσιο περιβάλλον είτε να αποτεθούν. Διότι μια φυσιολογική διαδικασία διάβρωσης και άμεσης απόθεσης στο θαλάσσιο αποθετικό περιβάλλον θα οδηγούσε σε τιμές υποβάθρου. Εκτός εάν η πηγή τροφοδοσίας ήταν πολύ πλούσια σε χρυσό, κάτι που δεν έχει παρατηρηθεί. Επομένως το πρόβλημα ανάγεται στην κατανόηση της στρωματογραφικής και τεκτονικής εξέλιξης.

Προσπαθώντας να συνθέσει κανείς τα αποτελέσματα των βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με την τεκτονική και την στρωματογραφική εξέλιξη της ιζηματολογικής λεκάνης του Καστελίου τμήμα της οποία δομεί η ιλυολιθική ακολουθία στην Ποταμίδα καταλήγει στο συμπέρασμα ότι από άποψη αποθετικά περιβάλλοντος εν μέρει αυτά είναι αντιφατικά και χρειάζονται περισσότερα στοιχεία που θα εδραιώσουν το παλαιοπεριβάλλον απόθεσης. Η στρωματογραφική σχέση των ιλυολίθων με τα νεώτερης

110

ηλικίας πετρώματα μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τις αποθετικές διεργασίες και τελικά για το παλαιοπεριβάλλον απόθεσης.

Θεωρητικά η περιοχή κατά το ανώτερο Τορτόνιο ήταν τεκτονικά πολύ έντονα επηρεασμένη και θα περίμενε κανείς μια ετερογένεια στην ιλυολιθική ακολουθία στην περιοχή της Ποταμίδας. Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρήθηκε, σε αντίθεση παρατηρήθηκε μια σχετική ορυκτολογική και κοκκομετρική ομοιογένεια η οποία συνοδεύεται από μια ομοιογένεια στην χωρική κατανομή των ιχνών χρυσού. Αυτές είναι ενδείξεις ύπαρξης χρόνου αναγκαίου για την μεταφορά και απόθεση ήδη προσυγκεντρωμένων ποσοτήτων χρυσού που πιθανώς να προέρχονταν από κάποιες υπάρχουσες παγίδες.

Για να δημιουργηθούν οι φυσικές παγίδες προϋπόθεση είναι να υπάρχει χρυσός που διαβρώνεται από τα μητρικά πετρώματα και επανάληψη διεργασιών μεταφοράς του. Στην περίπτωση της στενής περιοχής μελέτης τα μητρικά πετρώματα της Φυλλιτικής Χαλαζιακής Σειράς εμπεριέχουν ηφαιστειακά πετρώματα βασικής σύστασης και ταυτόχρονα χαλαζιακές φλέβες που κατά θέσεις περιέχουν χρυσό της τάξης των ppm.

Εάν συγκριθούν η τιμή του συντελεστή φυσικού εμπλουτισμού των δειγμάτων (20) με τον μέσο όρο περιεκτικότητας χρυσού αντίστοιχων πετρωμάτων του Μεσογειακού χώρου (περίπου 3 ppb) και ταυτόχρονα με τον συντελεστή φυσικού εμπλουτισμού 100 που παρατηρήθηκε σε παραπλήσια ηλικίας ψαμμιτικής κοκκομετρίας Νεογενή πετρώματα από την περιοχή του Σταλού της ΒΔ Κρήτης (Δημόπουλος 2007) μπορεί να εκφραστεί η άποψη ότι στην ευρύτερη περιοχή των Νεογενών της ΒΔ Κρήτης υπάρχουν ενδείξεις διαδικασιών σχηματισμού απόθεσης χρυσού εντός των Νεογενών

<u>Εάν δεχθούμε ότι «συγκεντρώσεις χρυσού μερικών δεκάδων ppb μπορούν να</u> υποδεικνύουν διαδικασίες σχηματισμού απόθεσης χρυσού» (Foster 1993), τότε σε συγκεκριμένες περιπτώσεις όπως στην περιοχή μελέτης οι τιμές που μετρήθηκαν είναι ενδείξεις για περαιτέρω έρευνα.

111

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- Γραμματικόπουλος Α., κ.α.(2005): Συμβολή της εφαρμοσμένης ορυκτολογίας στις μεταλλουργικές διεργασίες χρυσού.- Μεταλλειολογικά και Μεταλλουργικά χρονικά.
- Δημόπουλος Ν. (2007): Κατανομή ανακτώμενου και ολικού χρυσού σε ιζήματα από κυκλοστρωματογραφικές ακολουθίες του Νεογενούς στη δυτική Κρήτη – Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Ζεληλίδης Α.(2005): Στρωματογραφία ακολουθιών Σημειώσεις Μαθήματος, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- Κωστάκης, Γ. (1999). ''Κεφάλαια Ακτινοσκοπίας των Κρυστάλλων'', Σημειώσεις για τους σπουδαστές του τμήματος Μηχ.Ο.Π. του Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά.

Μελιδώνης Ν. (1992): Γενική Κοιτασματολογία. Πανεπιστήμιο Πατρών. – ΟΕΔΒ, Αθήνα.

Μουντράκης, Δ. (1985). Γεωλογία της Ελλάδας, Θεσσαλονίκη.

- Ντρίνια Χ. (1996): Κλαστική ιζηματογένεση στο ανώτερο Καινοζωικό της Δυτικής Κρήτης – Η λεκάνη των Αποστόλων – Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Παντελάκη Ο. (2001): Ανάκτηση χρυσού από τον φλύσχη της Ιονίου ζώνης με φιλικές προς το περιβάλλον βαρυτομετρικές μεθόδους – Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Ξενόγλωσση

- Freudenthal, T. (1969): Stratigraphy of Neogene deposits in the Khania Province, Crete, with special reference to foraminifera of the family Planorbulinidae and the genus Heterostegina - Utrecht Micropaleontological Bulletins, 1, 208 p.
- Folk RL (1968): *Petrology of Sedimentaary Rocks*, Hemphill Publishing Co, Austin Texas, 170p.
- Foster R. P. (1993): *Gold Metallogeny and Exploration*. Chapman & Hall (London Madras).
- Gray DJ (1997): *Low temperature aqueous geochemistry*, Exploration Geochemistry and Hydrothermal Geochemistry, University of Tasmania.(in Foster 1993)

- Keupp H. & Bellas S. (2000): Neogene development of the sedimentary basins of NW Crete island, Chania Prefecture, South Aegean Arc System (Greece) – Berliner geowiss. Abh, E 34, 3-117, Berlin.
- Kirby RH (1988): Genetic stratigraphy, depositional systems and reservoir performance of the Burgan Formation, Greater Burgan Field (abstract). GeoArabia, Middle East Petroleum Geosciences v.1, n.1, p.158.
- Kontopoulos N., Zelilidis A. & Frydas D. (1996): Late Neogene sedimentary and tectonostratigraphic evolution of northwestern Crete island, Greece – N.Jb.Geol. Palaont.Abh, 202, 3, 287-311, Stuttgart, Dezember.
- Korobushkina ED, Chernyak AS & Mineef GG (1974): Dissolution of gold by microorganisms and products of metabolism, Microbiol, 43, 37-41.
- Meulenkamp, J.E. (1969): Stratigraphy of Neogene deposits in the Rethymnon Province, Crete, with special reference to the phylogeny of uniserial Uvigerina from the Mediterranean region - Utrecht Micropaleontological Bulletins, 2, 172 p.
- Nekrasov I. Y. (1996): *Geochemistry, Mineralogy and Genesis of Gold Deposits.* A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield.
- Yannopoulos, J. C.(1990): The Extractive Metallurgy of Gold. Van Nostrand Reinhold, New York.

ПАРАРТНМА

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κοκκομετρική μελέτη με αναλυτή Laser (Mastersizer S), οι κοκκομετρικές καμπύλες που αντιστοιχούν σε αυτά τα αποτελέσματα και τα ακτινοδιαγράμματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 1: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 1



Σχήμα 2: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 2



Σχήμα 3: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 3



Σχήμα 4: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 4



Σχήμα 5: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 5



Σχήμα 6: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 6



Σχήμα 7: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 7



Σχήμα 8: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 8



Σχήμα 9: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 9



Σχήμα 10: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 10



Σχήμα 11: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 11

Sample ID: POT Sample File: M/ Sample Path: Fi Sample Notes: Range Lens: 30 Presentation: 30 Analysis Model: Modifications: N	TA 12 ANUTS A		Samp Run Number: Record Number:	le Details 16 17	Measur	ed: Fri. Mar 23, 20	07 1-30DM
Range Lens: 30 Presentation: 30 Analysis Model; Modifications: N		Sample Details Run Number: 16 Measured Record Number: 17 Analysed: Result Sor				id: Fri, Mar 23, 2007 1:39PM d: Fri, Mar 23, 2007 1:39PM ource: Analysed	
Presentation: 30 Presentation: 30 Analysis Model: Modifications: N			Syste	m Details			and substitution
	ORF mm DJD Polydisperse one	Beam Length: 2.4 [Particle R.I. = (1.9	0 mm 5295, 1.0000);	Sampler: None Dispersant R.I. = 1.3300]		Obscuration: 23.6 % Residual: 0.788 %	
			Result	Statistics			
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 11.22 um		Concentration = 0.0074 %Vol D (v, 0.1) = 1.04 um D [3, 2] = 2.02 um		Density = 2.650 g / cub. cm D (v, 0.5) = 6.75 um Span = 4.008E+00		Specific S.A. = 1.1190 sq. m / g D (v, 0.9) = 28.08 um Uniformity = 1.236E+00	
Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.02	0.06	0.02	6.63	4.78	7.72	54.23
0.07	0.04	0.07	0.06	7.72	4.82	9.00	59.05
0.08	0.13	0.09	0.27	10.48	4.70	12.21	68.54
0.09	0.19	0.11	0.46	12.21	4.59	14.22	73.13
0.11	0.25	0.13	0.71	14.22	4.36	16.57	77.49
0.13	0.31	0.15	1.03	16.57	4.07	19.31	81.56
0.17	0.37	0.17	1.40	19.31	3.73	22.49	85.29
0.20	0.45	0.23	2.26	26.20	2.91	30.53	91 54
0.23	0.45	0.27	2.71	30.53	2.48	35.56	94.02
0.27	0.43	0.31	3.14	35.56	2.05	41.43	96.07
0.31	0.42	0.36	3.56	41.43	1.62	48.27	97.70
0.36	0.45	0.42	4.02	48.27	1.20	56.23	98.89
0.49	0.64	0.58	4.04	00.23	0.77	65.51	99.66
0.58	0.84	0.67	6.02	76.32	0.04	88.91	100.00
0.67	1.08	0.78	7.11	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	1.39	0.91	8.49	103.58	0.00	120.67	100.00
0.91	1.68	1.06	10.17	120.67	0.00	140.58	100.00
1.00	2.22	1.24	12.14	140.58	0.00	163.77	100.00
1.44	2.45	1.68	16.81	190.80	0.00	190.80	100.00
1.68	2.65	1.95	19.46	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.85	2.28	22.31	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	3.06	2.65	25.37	301.68	0.00	351.46	100.00
3.09	3.58	3.09	28.67	351.46	0.00	409.45	100.00
3.60	3.89	4.19	36.13	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	4.20	4.88	40.33	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	4.46	5.69	44.80	647.41	0.00	754.23	100.00
0.09	4.66	6.63	49.46	754.23	0.00	878.67	100.00
10			Volu	me %		1	100
1 - 3							80
-							60
1				1			-40
-							
0		1	1				20
0.01	0.1		10	10.0	100		0

Σχήμα 12: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 12



Σχήμα 13: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 13



Σχήμα 14: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 14



Σχήμα 15: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 15



Σχήμα 16: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 16



Σχήμα 17: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 17



Σχήμα 18: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 18

			Result: Al	halysis Report			
Sample ID: POTA 19 Sample File: MANUTS Sample Path: F:\ Sample Notes:		Sample Details Run Number: 23 Measured: Fri, Mar 23, 2007 2:02PM Record Number: 24 Analysed: Fri, Mar 23, 2007 2:02PM Result Source: Analysed					
Range Lens: 30	0RF mm	Beam Length: 2.4	Syst	em Details	impler: None	Obse	uration: 22.5 %
Presentation: 3OJD Analysis Model: Polydisperse Modifications: None		[Particle R.I. = (1.	5295, 1.0000);	Residual: 0.669 %			
			Deau	It Statistics			
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 10.75 um		Concentration = 0.0073 %Vol D (v, 0.1) = 1.08 um D [3, 2] = 2.17 um		Density = $2.650 \text{ g} / \text{cub. cm}$ D (v, 0.5) = 6.46 um Span = $3.974\text{E}+00$		Specific S.A. = 1.0414 sq. m / g D (v, 0.9) = 26.75 um Uniformity = 1.221E+00	
Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.01	0.06	0.01	6.63	5.07	7.72	55.92
0.06	0.02	0.07	0.03	7.72	5.04	9.00	60.96
0.08	0.09	0.09	0.17	10.48	4.72	12.21	70.59
0.09	0.14	0.11	0.31	12.21	4.49	14.22	75.08
0.11	0.19	0.13	0.50	14.22	4.18	16.57	79.26
0.15	0.25	0.15	0.75	16.57	3.83	19.31	83.09
0.17	0.36	0.20	1.42	22.49	3.06	26.20	89.62
0.20	0.40	0.23	1.82	26.20	2.67	30.53	92.28
0.23	0.42	0.27	2.24	30.53	2.27	35.56	94.56
0.27	0.41	0.31	2.65	35.56	1.88	41.43	96.44
0.31	0.41	0.36	3.06	41.43	1.48	48.27	97.92
0.42	0.54	0.49	4.05	56.23	0.69	65.51	99.70
0.49	0.66	0.58	4.71	65.51	0.30	76.32	100.00
0.58	0.86	0.67	5.57	76.32	0.00	88.91	100.00
0.67	1.11	0.78	6.68	88.91	0.00	103.58	100.00
0.78	1.40	0.91	8.08	103.58	0.00	120.67	100.00
1.06	1.96	1.24	11.72	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	2.21	1.44	13.93	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.44	1.68	16.36	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.65	1.95	19.02	222.28	0.00	258.95	100.00
2.28	3.14	2.20	21.90	258.95	0.00	301.68	100.00
2.65	3.45	3.09	28.49	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.80	3.60	32.29	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	4.18	4.19	36.48	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	4.83	5.69	41.02	647.41	0.00	754 23	100.00
5.69	5.00	6.63	50.85	754.23	0.00	878.67	100.00
10			Vo	lume %			100
1							80
1							60
-				the 1			-00
-			1 12				40
-		1- 1	1				20
0					1		0

Σχήμα 19: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 19



Σχήμα 20: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 20



Σχήμα 21: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 21

Sample ID: POT			0	1 m				
Sample ID: POTA 22 Sample File: MANUTS Sample Path: F:\ Sample Notes:		Sample Details Run Number: 27 Measured: Fri, Mar 23, 2007 2:13PM Record Number: 28 Analysed: Fri, Mar 23, 2007 2:13PM Result Source: Analysed						
			Syste	m Details				
Range Lens: 300RF mm Presentation: 3OJD Analysis Model: Polydisperse Modifications: None		Beam Length: 2.4 [Particle R.I. = (1.9	0 mm 5295, 1.0000);	Sampler: None Dispersant R.I. = 1.3300]		Obscuration: 27.7 % Residual: 0.713 %		
			Result	Statistics				
Distribution Type: Volume Mean Diameters: D [4, 3] = 10.47 um		Concentration = 0.0085 %Vol D (v, 0.1) = 0.98 um D [3, 2] = 1.95 um		Density = 2.650 g / cub. cm D (v, 0.5) = 6.30 um Span = 4.018E+00		Specific S.A. = 1.1634 sq. m / g D (v, 0.9) = 26.30 um Uniformity = 1.230E+00		
Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	
0.05	0.02	0.06	0.02	6.63	4.84	7.72	56.43	
0.06	0.04	0.07	0.06	7.72	4.83	9.00	61.26	
0.08	0.13	0.08	0.14	10.48	4.74	12 21	70.60	
0.09	0.19	0.11	0.46	12.21	4.45	14.22	75.05	
0.11	0.25	0.13	0.72	14.22	4.20	16.57	79.25	
0.13	0.31	0.15	1.03	16.57	3.91	19.31	83.17	
0.15	0.37	0.17	1.40	19.31	3.57	22.49	86.74	
0.17	0.42	0.20	1.83	22.49	3.19	26.20	89.93	
0.23	0.40	0.23	2.20	20.20	2.75	30.53	92.08	
0.27	0.47	0.31	3.22	35.56	1.89	41 43	96.90	
0.31	0.47	0.36	3.69	41.43	1.46	48.27	98.36	
0.36	0.51	0.42	4.20	48.27	1.03	56.23	99.40	
0.42	0.60	0.49	4.81	56.23	0.60	65.51	100.00	
0.49	0.73	0.58	5.54	65.51	0.00	76.32	100.00	
0.67	1 19	0.87	7.67	76.32	0.00	103 58	100.00	
0.78	1.49	0.91	9.16	103.58	0.00	120.67	100.00	
0.91	1.77	1.06	10.93	120.67	0.00	140.58	100.00	
1.06	2.05	1.24	12.98	140.58	0.00	163.77	100.00	
1.24	2.30	1.44	15.28	163.77	0.00	190.80	100.00	
1.44	2.52	1.68	17.79	190.80	0.00	222.28	100.00	
1.95	2.93	2.28	23.45	258.95	0.00	301.68	100.00	
2.28	3.16	2.65	26.61	301.68	0.00	351.46	100.00	
2.65	3.43	3.09	30.04	351.46	0.00	409.45	100.00	
3.09	3.74	3.60	33.78	409.45	0.00	477.01	100.00	
3.60	4.06	4.19	37.84	477.01	0.00	555.71	100.00	
4.19	4.37	4.88	42.21	555.71 647.41	0.00	047.41	100.00	
5.69	4.77	6.63	51.59	754.23	0.00	878.67	100.00	
10							1. Star	
10	in the second	1	VOIL	unie %			100	
-				1 1 /			80	
1				1			60	
+				1/1 S			10	
1			1 10				40	
			-				20	
and the second s		and the second					0	

Σχήμα 22: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 22



Σχήμα 23: Αποτελέσματα αναλυτή Laser για το δείγμα pota 23



Σχήμα 24: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 1



Σχήμα 25: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 2



Σχήμα 26: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 3



Σχήμα 27: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 4



Σχήμα 28: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 5



Σχήμα 29: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 6



Σχήμα 30: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 7



Σχήμα 31: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 8



Σχήμα 32: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 9



Σχήμα 33: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 10



Σχήμα 34: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 11



Σχήμα 35: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 12



Σχήμα 36: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 13



Σχήμα 37: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 14


Σχήμα 38: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 15



Σχήμα 39: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 16



Σχήμα 40: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 17



Σχήμα 41: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 18



Σχήμα 42: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 19



Σχήμα 43: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 20



Σχήμα 44: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 21



Σχήμα 45: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 22



Σχήμα 46: Κοκκομετρική καμπύλη δείγματος pota 23





01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 108.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.9

x 00-002-0014 (D) - Montmorillonite (Clay) - NaMgAlSiO2(OH)H2O - Y: 50.00 % - d x by: 1. -

• 00-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(Al,Si)5O10(OH)8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54

Σχήμα 47: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 1



Operations: Bezier Background 1.000,1.000 | Import

1-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 77.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.ax

▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 16.67 % - d x ⊠ 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 12.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhomb ∎ 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.9

▼00-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(Al,Si)5O10(OH)8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54

Σ01-083-2129 (C) - Paragonite 3 ITT RG - NaAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 10.43 % - d x by: 1. - **Σχήμα 48: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 2**



Operations. Bezer Background :: Nobe, 1:000,

Σχήμα 49: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 3



Ot-083-0577 (C) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 91.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.2
 Ot-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91
 Ot-002-0056 (D) - Illite - KAI2Si3AlO10(OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoc
 Ot-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(AI,Si)5O10(OH)8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
 Ot-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(AI,Si)5O10(OH)8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo
 Ot-083-2129 (C) - Paragonite 3 ITT RG - NaAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 27.11 % - d x by: 1. -

Σχήμα 50: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 4



■ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 50.00 % - d x ● 00-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(Al,Si)5O10(OH)8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54 ▲ 01-083-2129 (C) - Paragonite 3 ITT RG - NaAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 22.92 % - d x by: 1. -▼ 01-071-2392 (C) - Aragonite - Ca(CO3) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombi

Σχήμα 51: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 5



♦ 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 18.76 % - d x
 ▼ 01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NaAl2A11.061Si2.939010(OH)2 - Y: 4.18 % - d x
 ▼ 00-002-0239 (D) - Montmorillonite (clay) - CaMg2AlSi4(OH)2·H2O - Y: 6.26 % - d x by: 1. ₩ 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 10.43 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo
 ● 00-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(Al,Si)5O10(OH)8 - Y: 12.51 % - d x by: 1. - WL: 1.54

Σχήμα 52: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 6





●01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 53.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(AI,Fe,Mg)3(Si,AI)4O10(OH)2 - Y: 20.00 % - d x ▼01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NaAl2AI1.061Si2.939O10(OH)2 - Y: 5.94 % - d x 00-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(Al,Si)5O10(OH)8 - Y: 9.39 % - d x by: 1. - WL: 1.540

E01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 10.43 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo

101-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91 Σχήμα 53: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 7





Operations: Bezier Background 1.000,1.000 | Import

01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 52.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 13.18 % - d x 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 10.43 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo = 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 50.0 101-083-1381 (C) - Chlorite, Chlorite, Chlorite - Vig. Oxfo. 70500 (2011) 2010 (2011) 2010 (2012) 20

00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - M



DOTA 10 - File: d8080291.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: Operations: Bezier Background 1.000,1.000 | Import

 • 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 52.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe

 • 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.0OO10(OH)8 - Y: 15.4

 • 001-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.0OO10(OH)8 - Y: 15.4

 • 001-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.0OO10(OH)8 - Y: 15.4

 • 001-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 22.07 % - d x

 • 01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NaAl2Al1.061Si2.939010(OH)2 - Y: 11.04 % - d

 • 00-002-0239 (D) - Montmorillonite (clay) - CaMg2AlSi4(OH)2·H2O - Y: 8.83 % - d x by: 1.

 • 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91

 Σχήμα 56: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 10

01-071-2392 (C) - Aragonite - Ca(CO3) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombi
 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo
 00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - M



♦ 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 52.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ● 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 52.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ● 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 17.5
 ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 13.16 % - d x
 ♥ 01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NAAl2Al1.061Si2.939O1(OH)2 - Y: 13.16 % - d x
 ● 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo - a 4.91
 ▼ 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo

Σχήμα 57: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 11



• 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo

Σχήμα 58: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 12



● 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 52.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ● 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00513.00010(OH)8 - Y: 15.6
 ● 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 15.37 % - d x
 ● 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91
 ● 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 = Rhombo

Z01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NaAl2Al1.061Si2.939O10(OH)2 - Y: 50.00 % - d

Σχήμα 59: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 13



● 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 57.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe ▲ 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 13.1 ▼ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 21.06 % - d x ▼ 01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NaAl2Al1.061Si2.939O10(OH)2 - Y: 13.19 % - d ₦ 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91 ₦ 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo

Σχήμα 60: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 14



Σχήμα 61: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 15

▼01-075-1202 (C) - Paragonite 2 ITM1 RG - NaAl2Al1.061Si2.939O10(OH)2 - Y: 8.90 % - d x ▶01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91 ■01-071-2396 (A) - Aragonite - CaCO3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic





● 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 63.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe ▲ 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 19.7 ▼ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 17.57 % - d x ■ 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91 ■ 01-071-2396 (A) - Aragonite - CaCO3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic ■ 01-083-2129 (C) - Paragonite 3 ITT RG - NaAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - ■01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo ■00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - M

Σχήμα 62: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 16



POTA 17 - File: d8080297.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: Operations: Bezier Background 1.000,1.000 | Import

● 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ● 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 20.8
 ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 18.76 % - d x
 ■ 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91
 ♥ 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo
 ▼ 01-071-2396 (A) - Aragonite - CaCO3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic

■01-083-2009 (C) - Paragonite 1 ITM RG, syn - Na0.91Al2(Si3.09Al0.91)O10(OH)2 - Y: 50.0 00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - M

Σχήμα 63: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 17



Σχήμα 64: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 18



● 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ● 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 18.7
 ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al, Fe, Mg)3(Si, Al)4O10(OH)2 - Y: 25.01 % - d x
 ■ 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91
 ■ 01-073-2129 (C) - Paragonite 3 ITT RG - NaAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1.
 ■ 01-071-2396 (A) - Aragonite - CaCO3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic

Σχήμα 65: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 19



▲ 01-083-0577 (A) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axe
 ● 01-083-1381 (C) - Chlorite, chromian - Mg5.0Al0.75Cr0.25Al1.00Si3.00O10(OH)8 - Y: 18.7
 ▲ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 14.59 % - d x
 ■ 01-079-1910 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91
 ▲ 01-071-2396 (A) - Aragonite - CaCO3 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic

Σχήμα 66: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 20







▼01-083-2129 (C) - Paragonite 3 ITT RG - NaAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. -

101-071-2396 (A) - Aragonite - CaCO3 - Y: 79.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic

Σχήμα 68: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 22



Σχήμα 69: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος pota 23



00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 27.61 % - d x = 00-013-0003 (D) - Chlorite - Mg2Al3(Si3Al)O10(O)8 - Y: 29.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -• 01-075-1763 (A) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 16.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo

#