

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ, ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

<u>Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα</u> «ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΣΕ ΠΕΛΑΓΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΜΕ ΥΔΡΙΤΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΗΦΑΙΣΤΕΙΩΝ ΛΑΣΠΗΣ ΑΝΑΞΙΜΑΝΔΡΟΣ

ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ»



ΚΑΡΑΝΤΖΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ Διπλ. Γεωλόγος

<u>Εξεταστική επιτροπή</u>

ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Αν. Καθηγητής (Επιβλέπων) ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Αν. Καθηγητής ΠΑΠΑΘΕΟΔΩΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Επ. Καθηγητής

XANIA, 2007

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ, ΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:

"ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ"

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΣΕ ΠΕΛΑΓΙΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΜΕ

ΥΔΡΙΤΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΗΦΑΙΣΤΕΙΩΝ ΛΑΣΠΗΣ ΑΝΑΞΙΜΑΝΔΡΟΣ ΣΤΗΝ

ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ»

KAPANTZH AIKATEPINH

Διπλ. Γεωλόγος Πανεπιστημίου Πατρών

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (επιβλέπων)

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΠΑΘΕΟΔΩΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

XANIA

<u>Περιεχόμενα</u>

ПЕРІЛНΨН		I
ΠΡΟΛΟΓΟΣ		II
ΕΙΣΑΓΩΓΗ		IV
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΥΔΡΙΤΩΝ	1 -
1.1.ΓΕΝΙΚΑΣ	ΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΥΔΡΙΤΕΣ	1 -
1.2. ΣXHMAT	ΊΣΜΟΣ ΥΔΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΠΕΔΙΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΥΔΡΙΤΕΣ	5 -
1.2.1 Συσσα	ρρεύσεις τεκτονικής προέλευσης	6 -
1.2.2 Συσσα	ρρεύσεις στρωματογραφικής προέλευσης	8 -
1.2.3 Συσσα	ρρεύσεις τεκτονικής και στρωματογραφικής (συνδυαστικής) προέλευσης	8 -
1.3. Η ΣΤΑΘΕ	ΡΟΤΗΤΑ /ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΙΤΩΝ	9 -
1.4. KPATHPI	ΕΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ (pockmarks)	11 -
1.4.1 Διαφυ _ζ	γές ρευστών στον Ελλαδικό θαλάσσιο χώρο	15 -
1.5. ΛΑΣΠΟΗ	ΦΑΙΣΤΕΙΑ (MUD VOLCANOES)	22 -
1.5.1. Μηχα	νισμοί δημιουργίας λασποηφαιστείων	27 -
<i>1.5.2. Δομή</i> ,	σύσταση και κύρια στοιχεία λασποηφαιστείων	29 -
1.5.3. Υδρίτε	ες σχετιζόμενοι με λασποηφαίστεια	35 -
1.6. ANTIПPC	ΣΩΠΕΥΤΙΚΑ ΠΕΔΙΑ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΥΔΡΙΤΩΝ	37 -
1.6.1 Περιο;	χή Cascadia:	37 -
1.6.2 Περιο;	χή Barbados:	40 -
1.6.3 Περιο;	γή του τόζου της Καλαβρίας:	43 -
1.6.4 Περιο;	χή Olimpi:	45 -
1.7 ΠΡΟΕΛΕΥ	ΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΕΤΑΙ ΜΕ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΥΔΡΙΤΩΝ ΣΕ	
ΛΑΣΠΟΗ	ΦΑΙΣΤΕΙΑ	48 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	64
3.1 H ΜΕΘΟΔ	ΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	64
3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΛΟΙΠΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ		76
3.2.1 Εξοπλισμός υπαίθρου		76
3.2.2 Περιθλ	λασίμετρο ακτίνων X (XRD)	78
3.2.3 Фабри	ατόμετρο ακτίνων Χ (XRF)	80
3.2.4 Αναλυ	τής Mastersizer S της Malvern Instruments	82
κεφαλαίο 4	АРГІЛІКА ОРУКТА	83

4.1 ΓΕΝΙΚΑ Σ	ΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	83
4.2. TA АРГІЛ	ΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΚΑΙ Η ΠΙΘΑΝΗ ΠΡΟΕΛΕ	ΥΣΗ
ΤΟΥΣ		
4.2.1 Γεωμο	ρφολογικά και κλιματολογικά στοιχεία	
4.2.2 Καταν	ομή των αργιλικών ορυκτών	
4.3 KATANON	ΜΗ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΛΑΣΠΟΗΦΑΙΣΤΕΙΩΝ	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	ΔΕΙΚΤΗΣ KUEBLER	106
5.1 ΔΕΙΚΤΗΣ	KUEBLER /ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΙΛΛΙΤΗ	106
5.1.1 HK	ρυσταλλικότητα του ιλλίτη και τα θεμελιώδη μόρια	109
5.1.2. Н үео	ολογική σημασία της κρυσταλλικότητας του Ιλλίτη	113
5.2 ПРОВАНМ	ΛΑΤΙΣΜΟΣ, ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙ	ΟΡΙΣΜΟΥ
ΤΟΥ ΔΕΙΚ	TH KUEBLER	117
5.3 ΓΕΩΘΕΡΜ	ΙΟΜΕΤΡΑ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙ	ΚΗΣ
ΜΕΣΟΓΕΙ	OY	120
5.3.1 Γενικά	στοιχεία για τα γεωθερμόμετρα	120
5.3.2 Γεωχη	μεία των υδάτων στην Ανατολική Μεσόγειο	121
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	124
6.1 OPYKTOA	ΟΓΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	124
6.2 ТА АПОТІ	ΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	133
6.3 АПОТЕЛЕ	ΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ KUEBLER	142
6.4 ТА АПОТІ	ΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	145
6.5 АПОТЕЛЕ	ΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΟΡΕΣΜΟ ΜΕ ΜΑΓΝΗΣΙΟ	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	153
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		153
7.2 ΣΥΖΗΤΗΣ	Н	154
7.2.1 П <i>ı</i> θave	ός μηχανισμός γένεσης αβιογενικού μεθανίου στην Chimera	156
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	ВІВЛІОГРАФІА	

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συγκεκριμένη μελέτη σχετίζεται με την ανάλυση 40 δειγμάτων που προέρχονται από πυρηνοληψίες που διεξήχθησαν με το ερευνητικό σκάφος Αιγαίο του ΕΚΘΕ τον Οκτώβριο-Νοέμβριο του 2004 στην περιοχή Αναξίμανδρος, στην Ανατολική Μεσόγειο. Τα ιζήματα αυτά συνδέονται με την παρουσία υδριτών. Οι υδρίτες είναι χημικές ενώσεις που ανήκουν στους κλειθρίτες, έχουν κρυσταλλική μορφή και αποτελούνται από μόρια νερού γύρω από μικρότερα μόρια τα οποία είναι συνήθως μεθάνιο. Τα δείγματα όπου επεξεργάστηκαν στην παρούσα εργασία είναι ουσιαστικά ιζήματα τα οποία προήλθαν από αναβλύσματα λασποηφαιστείων λάστης και συγκεκοιμένα από λαοποηφαίστεια Amsterdam, Kazan, Kula και Thessaloniki. Τα λασποηφαίστεια αποτελούν εξάρσεις του πυθμένα από τις οποίες ρέει ή εκρήγνυται ένα μείγμα λεπτόκοκκων ιζημάτων, νερού και αερίου αλλά και θραυσμάτων από πετρώματα βάθους. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ορυκτολογικές (XRD), ιζηματολογικές (κοκκομετρικές κατανομές) και γεωχημικές (XRF) αναλύσεις. Στόχος της εργασίας αυτής είναι να καταδείξει ομοιότητες και διαφορές στην κοκκομετρία, τη γεωχημεία και την ορυκτολογία του αργιλικού κλάσματος των αναβλυσμάτων των εν λόγω λασποηφαιστείων, να ερμηνεύσει την κατανομή και προέλευση της μάζας και των συνοδών τεμαχών ("mud matrix" και "mud breccia") καθώς επίσης να προσεγγίσει μεθοδολογικά το βάθος προέλευσης και τον τρόπο διέλευσής τους μέχρι την επιφάνεια περίπου του θαλάσσιου πυθμένα.

<u>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</u>

Στα πλαίσια της ολοκλήρωσης του μεταπτυχιακού προγράμματος ειδίκευσης του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» μου ανατέθηκε από τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου η εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής ειδίκευσης με τίτλο «Κατανομή ορυκτολογικών φάσεων σε πελαγικά ιζήματα με υδρίτες της περιοχής ηφαιστείων λάσπης Αναξίμανδρος στην Ανατολική Μεσόγειο».

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα «ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ» στα πλαίσια της ερευνητικής πρότασης: «Εργαστηριακή μελέτη και μοντελοποίηση των μηχανισμών μεταφοράς υδριτών στα υποθαλάσσια ιζήματα, των συνθηκών σχηματισμού τους και των ρυθμών έκλυσης του περικλειόμενου φυσικού αερίου στο περιβάλλον», με επιστημονικό υπεύθυνο τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Βαρότση Νικόλαο.

Με την ευκαιρία της αποπεράτωσης αυτής της μελέτης θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς επιστημονικής επιτροπής:

Τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, Αναπληρωτή Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την επιστημονική του καθοδήγηση στο θεωρητικό και ερευνητικό μέρος της εργασίας μου αλλά και για την πολύπλευρη συμπαράστασή του σε όλο αυτό το χρονικό διάστημα της φοίτησής μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα και στην εκπόνηση της διατριβής μου.

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Χρηστίδη Γεώργιο για τη σημαντική επιστημονική καθοδήγησή του και το συνεχές ενδιαφέρον του στο θεωρητικό και ερευνητικό έργο της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Η συμβολή του ήταν πολύτιμη και καθοριστική.

Τον Επίκουρο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Παπαθεοδώρου Γεώργιο για τις σημαντικές επιστημονικές του επισημάνσεις και το ζωηρό ενδιαφέρον του για την πορεία της εργασίας μου.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά:

Τον επιστημονικό υπεύθυνο του ερευνητικού προγράμματος Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Βαρότση Νικόλαο, που με την υλοποίηση αυτού του προγράμματος, δόθηκε η δυνατότητα να εκπονηθεί η παρούσα εργασία.

Τον Δρ. κ. Περισσοράτη (IFME) για την παραχώρηση των δειγμάτων προκειμένου να εκπονηθεί η εργασία αυτή.

Τον Καθηγητή Πολυτεχνείου Κρήτης και Διευθυντή του Εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας κ. Περδικάτση Βασίλειο για την πρόθυμη και πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του τόσο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όσο και για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Επίσης, τον ευχαριστώ πολύ για το συνεχές ενδιαφέρον του για την πορεία της εργασίας μου.

Τον Καθηγητή Πολυτεχνείου Κρήτης και Διευθυντή του Εργαστηρίου Γενικής Ορυκτολογίας κ. Κωστάκη Γεώργιο για τη μέτρηση των δειγμάτων στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ όσο και για την ερμηνεία των ακτινογραφημάτων.

Τον Καθηγητή Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Σταμπολιάδη που επέτρεψε να χρησιμοποιηθεί ο αναλυτής Mastersizer S για τις κοκκομετρικές αναλύσεις της παρούσας εργασίας, καθώς ευχαριστώ επίσης θερμά την κ. Όλγα Παντελάκη για την καθοδήγησή της στην χρήση του αναλυτή αυτού.

Την κ. Ιωακείμ Χρυσάνθη (IΓΜΕ) για τις πολύτιμες πληροφορίες που παρείχε σχετικά με το ερευνητικό πρόγραμμα.

Τον κ. Μπούτο Τάσο που ήταν πρόθυμος να μετρήσει στο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ ορισμένα δείγματα στο εργαστήριο του ΙΓΜΕ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ: τον διδάκτορα κ. Μωραΐτη Δανιήλ, τους υποψηφίους διδάκτορες κ. Αποστολάκη Χρύσα, κ. Μακρή Παγώνα, κ. Πρατικάκη Αλέξη, κ. Στρατάκη Αντώνη, κ. Τριανταφύλλου Γεώργιο και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Χατζηστάμου Βασιλική, Παναγόπουλο Γεώργιο, Μπαράκο Γεώργιο αφενός μεν για την πολύτιμη βοήθειά τους προκειμένου να διεκπεραιώσω τις εργαστηριακές αναλύσεις, και αφετέρου γιατί με τη φιλία τους με στήριξαν καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στα Χανιά.

<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>

Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ» που έχει σαν θέμα την «Εργαστηριακή μελέτη και μοντελοποίηση των μηχανισμών μεταφοράς υδριτών στα υποθαλάσσια ιζήματα, των συνθηκών σχηματισμού τους και των ρυθμών έκλυσης του περικλειόμενου φυσικού αερίου στο περιβάλλον».

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε για τη διερεύνηση των οριακών καταστάσεων/ συνθηκών που είναι απαραίτητες για την μαθηματική μοντελοποίηση των πολύπλοκων φυσικών μηχανισμών μεταφοράς του μεθανίου για τον σχηματισμό και τη συσσώρευση υδριτών στα πελαγικά ιζήματα της περιοχής μελέτης. Εξ αντικειμένου, στόχοι της εργασίας αποτελούν:

- Η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετική με τη σχέση ύπαρξης υδριτών σε διάφορα γεωτεκτονικά πεδία
- Μία προσέγγιση του τεκτονικού καθεστώτος της περιοχής μελέτης με συρραφή και ερμηνεία βιβλιογραφικών δεδομένων
- Τη συστηματική εργαστηριακή μελέτη δειγμάτων ιλύος και ιλυολατυποπαγών από αναβλύσματα λασποηφαιστείων της περιοχής μελέτης, στηριζόμενοι σε ορυκτολογικές και γεωχημικές μεθοδολογίες.

Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας αυτής γίνεται μια ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που αφορά τη σχέση των διαφόρων γεωτεκτονικών πεδίων και την ύπαρξη υδριτών σε αυτά. Πιο αναλυτικά αναφέρονται αρχικά γενικά στοιχεία για τους υδρίτες, ο τρόπος σχηματισμού τους, η σταθερότητα και η αποσύνθεσή τους καθώς και τα πεδία στα οποία εμφανίζονται. Επιπροσθέτως, προσεγγίζονται τα θεωρητικά μοντέλα δημιουργίας των λασποηφαιστείων καθώς και ο συσχετισμός αυτών με την ύπαρξη υδριτών. Τέλος, αναφέρονται τα πιο αντιπροσωπευτικά πεδία ανά τον κόσμο στα οποία εμφανίζονται οι υδρίτες.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται ειδικότερη αναφορά για την περιοχή μελέτης, δηλαδή στα βουνά Αναξίμανδρος, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε εργαστηριακά, προκειμένου τα δείγματα που συλλέχθηκαν να επεξεργαστούν κατάλληλα και να δώσουν αξιολογήσιμα αποτελέσματα, καθώς επίσης αναφέρονται και

οι αρχές λειτουργίας των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των δειγμάτων αυτών.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται τα γενικά στοιχεία που αφορούν τα κύρια αργιλικά ορυκτά που εντοπίστηκαν στα δείγματα που μελετήθηκαν.

Το πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται αναλυτικά στη μεθοδολογία μέτρησης της «κρυσταλλικότητας του ιλλίτη», στον προβληματισμό και την εφαρμογή του δείκτη Kubler καθώς επίσης γίνεται λόγος για τη μεθοδολογία των γεωθερμομέτρων.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται η παράθεση όλων των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή ορυκτολογικών, ιζηματολογικών και γεωχημικών μεθοδολογιών.

Τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων, η σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα, εκτενής συζήτηση, καθώς επίσης αναφέρονται προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση των ανοιχτών προβλημάτων.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u> Γενικά στοιχεία υδριτών

1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΥΔΡΙΤΕΣ

Οι υδρίτες είναι χημικές ενώσεις που ανήκουν στους κλειθρίτες, δηλαδή ενώσεις που εγκλείουν άλλες ενώσεις. Έχουν κρυσταλλική μορφή, ομοιάζουν με πάγο και αποτελούνται από μόρια νερού με δομή «κελιού» γύρω από μικρότερα μόρια τα οποία είναι συνήθως μεθάνιο, αλλά και αιθάνιο, προπάνιο, ισοβουτάνιο, κανονικό βουτάνιο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του θείου. Το νερό στους κλειθρίτες κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Σε μια αναπαράσταση της ιδανικής δομής υδρίτη στην Εικόνα 1.1, απεικονίζεται το μεθάνιο, το γκρι είναι ο άνθρακας που περιβάλλεται από 4 υδρογόνα (πράσινα), το οποίο έχει παγιδευτεί στο πλέγμα των μορίων του νερού (τα οξυγόνα είναι με κόκκινο και τα υδρογόνα με άσπρο).



Εικόνα 1.1: Δομή υδρίτη (http://ethomas.web.wesleyan.edu/ees123/clathrate199.htm)

Σε αυτή τη δομή τα πλέγματα του νερού είναι τοποθετημένα στο κέντρο του πακέτου. Το κάθε κελί περιλαμβάνει 46 μόρια νερού και μέχρι 8 μόρια μεθανίου [(CH₄).5,75(H₂O)], αλλά δεν είναι καλυμμένα όλα τα κελιά. Εάν όλα τα κελιά καλυφθούν από μεθάνιο, ένα κυβικό μέτρο στερεού υδρίτη περιλαμβάνει 170,7 m³ μεθανίου σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Στη φύση ένα κυβικό μέτρο υδρίτη περιλαμβάνει 164 m³ μεθανίου.

Το μεθάνιο στους υδρίτες μπορεί να προέρχεται από βακτηριακή διάσπαση του οργανικού υλικού (βιογενές, ή βιογενικό) σε περιβάλλοντα με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (ανοξικά). Η οργανική ύλη μέσα στα ιζήματα (στα ανώτερα τμήματά τους, πάχους λίγων εκατοστών) προσβάλλεται από αερόβια βακτήρια, δημιουργώντας CO₂, το οποίο απελευθερώνεται από τα ιζήματα στην υδάτινη στήλη. Με τη δράση αυτή των αερόβιων βακτηρίων μεταξύ άλλων τα θειικά άλατα ανάγονται σε θειούχα. Εάν ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι χαμηλός (<1cm/ky), η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα εντός των ιζημάτων είναι μικρή (<1%) και το οξυγόνο είναι άφθονο, έτσι τα αερόβια βακτήρια καταναλώνουν όλο το οργανικό υλικό των ιζημάτων. Εάν όμως ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι υψηλός και η συγκέντρωση οργανικού άνθρακα είναι μεγάλη, τότε το νερό των πόρων των ιζημάτων είναι ανοξικό σε βάθη μόλις μερικά εκατοστά κάτω από τον πυθμένα. Σε αυτές τις περιπώσεις παράγεται μεθάνιο από τη δράση αναερόβιων βακτηριδίων. Αυτή η δημιουργία μεθανίου είναι μια αρκετά πολύπλοκη διαδικασία που απαιτεί την δράση διαφόρων ειδών βακτηριδίων, ένα αναγωγικό περιβάλλον (Eh<400mV), και το pH να κυμαίνεται από 6 έως 8.

Σε μερικές περιοχές (όπως στον κόλπο του Μεξικού) το μεθάνιο στους κλειθρίτες είναι δυνατόν να προέρχεται από θερμική διάσπαση της οργανικής ύλης (θερμογενικό), (Kvenvolden, 1998).

Οι υδρίτες εμφανίζονται είτε σε χερσαία, είτε σε θαλάσσια περιβάλλοντα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.2. Ανακαλύφθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 70 στο Δυτικό Ατλαντικό όπου και μέχρι σήμερα έχουν εντοπιστεί τεράστιες ποσότητες σε παγκόσμιο επίπεδο όπως στον Ειρηνικό, στον Ινδικό, στην Μεσόγειο κτλ. Στην πραγματικότητα η πρώτη δημοσίευση ήταν μία μεθοδολογία υπολογισμού των υδριτών κάτω από την επιφάνεια του πυθμένα (Makogon, 1966), ωστόσο τα πρώτα δείγματα υδριτών συλλέχθηκαν πολύ αργότερα, (Yefremova και Zizchenko, 1974). Έχουν γίνει πολλές μελέτες παγκοσμίως που αφορούν τους υδρίτες και έχουν δημοσιευτεί πολλές εργασίες τα τελευταία 30 χρόνια (Εικόνα 1.3), (Trofimuk et al., 1973) και (Milkov et al.,

2003). Η κατανομή της Εικόνα 1.3 αποτυπώνει τη ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου ενδιαφέροντος για τους υδρίτες.



Εικόνα 1.2: Παγκόσμια κατανομή των υδριτών (Kvenvolden, 1999).



Εικόνα 1.3: Δημοσιεύσεις από το 1970 έως το 2000 (Milkov & Sassen, 2002).

Οι μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου στους υδρίτες που έχουν υπολογιστεί παγκοσμίως είναι 21 x 10¹⁵ m³ (Kvenvolden, 1999), σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ή περίπου 10.000 Gt άνθρακα του μεθανίου. Μία τόσο μεγάλη αποθήκη υδριτών αναφέρεται ότι αποτελεί ένα βασικό συστατικό του κύκλου του άνθρακα καθώς και μία μελλοντική πηγή ενέργειας. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν άμεσες μετρήσεις συγκεντρώσεων του μεθανίου στα ιζήματα που λήφθηκαν από το Pressure Core Sampler (PCS) στο Hydrate Ridge κατά τη διάρκεια του ODP Leg 204, (Milkov et al., 2003). Αυτοί εκτίμησαν ότι ο μέσος όρος συγκέντρωσης των υδριτών στην ευρύτερη περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται από έντονες ανακλάσεις πυθμένα (BSR: bottom- simulating reflector) αλλά από χαμηλή ροή αερίου μέσα από τους πόρους των ιζημάτων στη ζώνη σταθερότητας των υδριτών προς την επιφάνεια του πυθμένα, που δεν ξεπερνά το 1% (GHSZ: Gas Hydrate Stability Zone). Κάτω από τη ζώνη σταθερότητας των υδριτών το μεθάνιο είναι δυνατόν να βρίσκεται σαν φυσαλίδες ελεύθερου αερίου μέσα στα ιζήματα. Το πάχος της GHSZ σε παγκόσμιο επίπεδο στα ηπειρωτικά περιθώρια είναι περίπου 7x106 Km3 (Dickens, 2001a) και μόνο το 30% των ηπειρωτικών περιθωρίων περιέχει υδρίτες (Borowski et al., 1999). Εκτιμήθηκε ότι σε παγκόσμιο επίπεδο οι ποσότητες μεθανίου που υπάρχουν σε αυτές τις περιοχές είναι της τάξεως των 3 – 5 x 1015 m³. Αυτές οι ποσότητες αποτελούν δυνητική πηγή ενέργειας.

Οι υδρίτες, που περιέχονται στις ωκεάνιες λεκάνες, αποτελούνται από μία τεράστια ποσότητα φυσικού αερίου, κυρίως μεθανίου. Υπολογίζεται ότι το ποσοστό του άνθρακα που υπάρχει στα γνωστά σήμερα στρώματα υδριτών προσεγγίζει το 5% του συνολικού ποσού του άνθρακα που υπάρχει στη φύση. Ειδικότερα, τα αποθέματα υδριτών που υπάρχουν στις θαλάσσιες λεκάνες στον Δυτικό Ατλαντικό στην περιοχή του κόλπου του Μεξικού μπορούν να εξυπηρετήσουν τις ανάγκες των ΗΠΑ σε μεθάνιο για τα επόμενα 100 έτη (με ρυθμούς κατανάλωσης 1996).

Στις θαλάσσιες ιζηματογενείς αποθετικές λεκάνες εμφανίζονται σε βάθη πυθμένα που κυμαίνονται από 200 έως μερικές χιλιάδες μέτρα, κυρίως σε ιζήματα μερικά μέτρα κάτω από τον πυθμένα ή επί του πυθμένα, όπου επικρατούν συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Το μεγαλύτερο ποσοστό των υδριτών σχετίζεται με γεωλογικές δομές που διευκολύνουν την μετανάστευση των ρευστών μέσα στη ζώνη σταθερότητας των υδριτών (GHSZ) (Milkov & Sassen, 2002).

<u>1.2. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΥΔΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΠΕΔΙΩΝ ΠΟΥ</u> <u>ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΥΔΡΙΤΕΣ</u>

Μία συσσωρευμένη ποσότητα υδρίτη μέσα σε ιζήματα σχετίζεται με μία γεωλογική δομή ή και με μία στρωματογραφική παγίδα. Μεγάλες συγκεντρώσεις υδριτών μέσα σε μία αποθετική λεκάνη μπορεί να δημιουργήσουν κοίτασμα (Milkov, Sassen, 2002). Η μετανάστευση ρευστού (αερίου και νερού) μέσα στη ζώνη σταθερότητας του υδρίτη παίζει σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό του. Η γρήγορη μετανάστευση αερίου απαιτεί την συγκέντρωση αερίου σε διαπερατά ιζήματα όπου ο υδρίτης θα μπορούσε να κρυσταλλωθεί. Η μετανάστευση νερού θεωρείται λιγότερο σημαντική επειδή το νερό ουσιαστικά υπάρχει παντού. Ωστόσο, το νερό αποτέλεσε περιοριστικό παράγοντα στην κρυστάλλωση των υδριτών σε συγκεκριμένες περιοχές όπως στο Hydrate Ridge (Suess et al., 2001) και στον κόλπο του Μεξικού. Η πηγή του νερού για την κρυστάλλωση των υδριτών στην παραπάνω περιοχή θεωρήθηκε ότι προήλθε από βάθη 2 έως 3 χιλιομέτρων και όχι από το νερό που υπήρχε in situ (Ginsburg et al.,1999).

Οι υδρίτες εμφανίζονται σε διαφορετικά τεκτονικά περιβάλλοντα. Δημιουργούνται κυρίως σε ενεργά ηπειρωτικά περιθώρια, αλλά και σε παθητικά περιθώρια σε κατάλληλες συνθήκες. Ένα πιθανό γεωτεκτονικό πεδίο σχηματισμού των υδριτών είναι αυτό που σχετίζεται με υποβυθίσεις τεκτονικών τεμαχών μικρής ή μεγάλης κλίμακας, δηλαδή επωθήσεις ή subduction έτσι ώστε να είναι δυνατή η μετακίνηση ιλύος που εμπεριέχει υδρογονάνθρακες από βάθη μέχρι και πολλών χιλιομέτρων. Η κίνηση αυτή διευκολύνεται από την ύπαρξη καναλιών που έχουν δημιουργηθεί από την έντονη θραυσιγενή τεκτονική που επικρατεί στο γεωτεκτονικό πεδίο. Ένα άλλο γεωτεκτονικό πεδίο ανάπτυξης υδριτών είναι αυτό που σχετίζεται με πλευρική τεκτονική συμπίεση και συγχρόνως με γρήγορη ιζηματογένεση. Ένα τέτοιο περιβάλλον αποτελεί το πρίσμα προσαύξησης, που δημιουργείται σε ζώνες υποβύθισης τεκτονικών πλακών, στην στενή περιοχή της σύγκλισης των δύο πλακών, από την συσσώρευση των ιζημάτων στην συγκεκριμένη τοποθεσία.

Στα παθητικά ηπειρωτικά περιθώρια καθώς και στις αβυσσικές πεδιάδες είναι δυνατόν να δημιουργηθούν υδρίτες εφόσον στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα γρήγορου ρυθμού ιζηματογένεση αργιλικών ιζημάτων.

Υπάρχουν τρεις τύποι συσσώρευσης υδριτών βασιζόμενοι στο μοντέλο μετανάστευσης ρευστού και συγκέντρωσης υδρίτη μέσα στη ζώνη σταθερότητάς του (Εικόνα 1.4) (Milkov & Sassen, 2002). Ο ένας τύπος αφορά την τεκτονική συσσώρευση όπου λαμβάνει χώρα σε συστήματα διάρρηξης, σε λασποηφαίστεια και άλλες γεωλογικές δομές όπου διευκολύνουν τη γρήγορη μετανάστευση ρευστού από βάθη προς τη ζώνη σταθερότητας του υδρίτη. Ο δεύτερος τύπος αφορά την στρωματόμορφη συσσώρευση του υδρίτη, παράλληλα στη στρωμάτωση των ιζημάτων, που κρυσταλλώνεται σε σχετικά διαπερατά στρώματα από αέρια που προήλθαν από βακτηριακή δράση in situ, ή που προήλθαν σταδιακά από μεγάλα βάθη. Οι δύο αυτοί τύποι αποτελούν δύο ακραία περιβάλλοντα σχηματισμού υδρίτη, καθώς ένας τρίτος τύπος είναι ο συνδυασμός αυτών των δύο όπου η συσσώρευση των υδριτών ελέγχεται και από την τεκτονική και από την στρωματογραφία της περιοχής. Οι ανακλάσεις πυθμένα είναι ανομοιόμορφες σε τεκτονικές συσσωρεύσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή οι συσσωρεύσεις είναι κάθετα στοιβαγμένες και η βάση της ζώνης σταθερότητάς τους δεν είναι παράλληλη του πυθμένα.

<u>1.2.1 Συσσωρεύσεις τεκτονικής προέλευσης</u>

Οι συσσωρεύσεις υδριτών τεκτονικής προέλευσης απαντώνται σε περιβάλλοντα υψηλής ροής ρευστού. Οι υδρίτες αυτοί μπορούν να βρίσκονται σε διαφορετικά βάθη νερού και σε διαφορετικά τεκτονικά περιβάλλοντα. Αυτές οι συσσωρεύσεις έχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά. Έχει αναφερθεί, (Milkov, 2002), η παρουσία θραυσμάτων υδριτών πάνω στην επιφάνεια του πυθμένα, παράλληλα με την ύπαρξη υδριτών στα υποκείμενα ιζήματα σε μικρό βάθος, που εντοπίστηκαν από δειγματοληψία. Στα ιζήματα μικρού βάθους οι υδρίτες βρίσκονται με τη μορφή επιπέδων, κονδύλων και συμπαγούς πληρωτικού υλικού στο πρωτογενές και δευτερογενές πορώδες.

Η συγκέντρωση των υδριτών στα ιζήματα είναι σχετικά υψηλή λόγω της γρήγορης μετανάστευσης των ρευστών από μεγάλα βάθη διαμέσου ρηγματογόνων ζωνών. Η τρισδιάστατη μορφολογία της συσσώρευσης των υδριτών ελέγχεται από τη γεωμετρία των διαρρήξεων μέσω των οποίων περνά το ρευστό, τον βαθμό ροής του ρευστού, την συγκέντρωση του αερίου και το θερμοκρασιακό εύρος.

Στρώματα υδριτών, μέσα στη ζώνη σταθερότητας τους, θεωρείται ότι έχουν μεγάλη πυκνότητα εξαιτίας του υψηλού βαθμού ροής ρευστού. Η παρουσία αέριων υδρογονανθράκων θερμογενετικής προέλευσης αυξάνει σημαντικά την πυκνότητα της ζώνης σταθερότητας των υδριτών. Ωστόσο, η υψηλή θερμοκρασία σχετίζεται συχνά με τη ροή ρευστού και μπορεί να μικρύνει συνολικά τη ζώνη σταθερότητας των υδριτών στην περιοχή υψηλής ροής ρευστού.



Εικόνα 1.4: Διαφορετικές μορφές συγκέντρωσης-συσσώρευσης υδριτών (Milkov & Sassen, 2002).

1.2.2 Συσσωρεύσεις στρωματογραφικής προέλευσης

Οι συσσωρεύσεις υδριτών στρωματογραφικής προέλευσης απαντώνται γενικά σε περιβάλλοντα χαμηλής ροής ρευστού ή σε περιβάλλοντα διάχυσης. Τέτοιου είδους συσσωρεύσεις απαντώνται, για παράδειγμα, σε σχετικά διαπερατά στρώματα του Blake Ridge και σε μικρές λεκάνες του κόλπου του Μεξικού. Οι υδρίτες κρυσταλλώνονται καλά κυρίως κάτω από την επιφάνεια του πυθμένα και εμφανίζονται είτε με τη μορφή μικρών κρυστάλλων μέσα στα κενά των πόρων είτε με τη μορφή κονδύλων και επίπεδων κρυστάλλων. Οι υδρίτες έχουν την τάση να διασπείρονται μέσα στη ζώνη σταθερότητάς τους και τις περισσότερες φορές μετρώνται μικρές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, υπάρχουν εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα στο Nankai Trough, όπου οι υδρίτες καταλάμβαναν το 82% των πόρων σε λεπτά αλλά πολύ διαπερατά στρώματα άμμου.

Οι υδρίτες κρυσταλλώνονται κυρίως σαν μια τεκτονική συσσώρευση από μεθάνιο βακτηριακής προέλευσης. Το μεθάνιο πιστεύεται ότι προέρχεται in situ, ή σταδιακά από βαθύτερα στρώματα. Η τρισδιάστατη μορφολογία της συσσώρευσης των υδριτών ελέγχεται από τη γεωμετρία των σχετικά διαπερατών στρωμάτων και την μετανάστευση υγρού μέσα στη ζώνη σταθερότητας. Οι υδρίτες εμφανίζονται σε χονδρόκοκκα ιζήματα, όπου διευκολύνεται η μετανάστευση του αερίου και συγκεντρώνονται σε λεπτά στρώματα κοντά στη βάση της ζώνης σταθερότητάς τους. Οι ανακλάσεις πυθμένα συχνά εμφανίζονται στη βάση της στρωματογραφικής συσσώρευσης των υδριτών εξαιτίας της ευρείας επέκτασής τους και της παρουσίας ελεύθερου αερίου κάτω από τη ζώνη σταθερότητάς τους.

<u>1.2.3 Συσσωρεύσεις τεκτονικής και στρωματογραφικής (συνδυαστικής)</u> προέλευσης

Οι συσσωρεύσεις υδριτών συνδυαστικής προέλευσης απαντώνται σε σχετικά διαπερατά στρώματα, αλλά το αέριο προέρχεται άμεσα από σχετικά μικρά βάθη διαμέσου ενεργών ρηγμάτων ή διαπείρων. Ένα στρώμα υδριτών περίπου 200m πάχους θεωρείται ότι βρισκόταν σε βάθος 300-350m κάτω από τον πυθμένα. Ρηχά ρήγματα και ενεργά λασποηφαίστεια όπου υπάρχουν κοντά σε συσσώρευση υδριτών, προφανώς αποτελούν δίοδο για ροή ρευστού μέσα στη ζώνη σταθερότητας των υδριτών. Είναι πιθανό οι υδρίτες να κρυσταλλώνονται σε σχετικά διαπερατά ιζήματα από αέριο που μεταναστεύει (Milkov,2000).

1.3. Η ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ /ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΙΤΩΝ

Οι υδρίτες σταθερής σύστασης υπάρχουν σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ωστόσο, αυτές οι συνθήκες αλλάζουν κάτω από διαφορετικές νεοτεκτονικές διαδικασίες. Μέρος ή όλη η μάζα των υδριτών μπορεί να υποστεί αποσύνθεση και να απελευθερώσει αέριο και νερό. Συγκεκριμένα, οι υδρίτες αποσυντίθενται και ο πάγος γίνεται νερό μειωμένου του όγκου του ενώ το μεθάνιο αποκτά ως αέριο όγκο 164 φορές μεγαλύτερο. Η αποσύνθεση μπορεί να λάβει χώρα σταδιακά ή και απότομα (εκρηκτικά), ανάλογα με το πόσο γρήγορα μειώνεται η πίεση ή αυξάνεται η θερμοκρασία.

Κάποια αντιπροσωπευτικά πιθανά σενάρια συμπεριφοράς των υδριτών εξαιτίας της διαφοροποίησης των γεωλογικών συνθηκών και της συνεπαγόμενης αποσύνθεσής τους, μπορεί να είναι τα παρακάτω (Lerche & Bagirov, 1998):

 Σεισμικές κινήσεις, ηφαιστειακές εκρήξεις ή διάφορες τεκτονικές κινήσεις ωθούν σε υποθαλάσσιες κατολισθήσεις ιζημάτων, μέσα στα οποία υπάρχουν υδρίτες, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται και να επαναποθέτονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα με διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Εικόνα 1.5).

 Κατά τη μετάβαση από παγετώδεις σε μεσοπαγετώδεις συνθήκες ενδέχεται να λάβει χώρα μετατόπιση παγετικού καλύμματος. Με τη διαδικασία αυτή μειώνεται η πίεση στα υποκείμενα ιζήματα που περιέχουν υδρίτες και σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού των ιζημάτων αλλάζει το καθεστώς.

Οι διακυμάνσεις της στάθμης της θάλασσας (Εικόνα 1.6).

 Ο εμπλουτισμός αιθανίου στους υδρίτες ως αποτέλεσμα των διαφόρων νεοτεκτονικών συνθηκών.

Οι φλόγες έφτασαν τα εκατοντάδες μέτρα ύψος μέσα στη θάλασσα. Ένα αντίστοιχο περιστατικό είναι δυνατόν να αποβεί μοιραίο για το ανθρώπινο δυναμικό καθώς και καταστροφικό για όλο τον τεχνολογικό εξοπλισμό, τις πλατφόρμες, τα γεωτρύπανα, τους σωλήνες της γεώτρησης κτλ. σε ακτίνα 10 και πλέον χιλιομέτρων. Ακόμα κι αν δεν συμβεί ανάφλεξη του μεθανίου και απλώς παραχθούν φυσαλίδες στο θαλασσινό νερό μπορεί να προκληθεί μείωση της άνωσης στα σκάφη και στις πλατφόρμες.

Αυτές οι ρηξιγενής ζώνες επιτρέπουν είτε την διαφυγή μόνο αερίων και τον σχηματισμό δομών κατάρρευσης στον θαλάσσιο πυθμένα που είναι γνωστές ως κρατήρες διαφυγής ρευστών (pockmarks) είτε είναι συνδεδεμένες με άλλες χαρακτηριστικές δομές που συνδέονται με άνοδο ιλύος (mud matrix) και τα συνοδά ιλυολατυποπαγή (mud breccia) μέχρι και την επιφάνεια του πυθμένα, τα ονομαζόμενα λασποηφαίστεια (mud volcanoes). Οι κρατήρες διαφυγής ρευστών (pockmarks) αποτελούν ταπεινώσεις στον θαλάσσιο πυθμένα και συνδέονται με διαφυγής ρευστών ενώ τα λασποηφαίστεια αποτελούν εξάρσεις του πυθμένα, όπως θα αναφερθεί εκτενέστερα παρακάτω, και <u>συνδέονται άμεσα με τους υδρίτες</u>.



Εικόνα 1.5: Υποθαλάσσια κατολίσθηση, αποσύνθεση υδρίτη και απελευθέρωση μεθανίου (http://marine.usgs.gov/.../gas-hydrates/title.html)



Εικόνα 1.6: Επίκληση θάλασσας, αποσύνθεση υδρίτη και απελευθέρωση μεθανίου (<u>http://marine.usgs.gov/.../gas-hydrates/title.html</u>).

<u>1.4. ΚΡΑΤΗΡΕΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ (pockmarks)</u>

Η παρουσία αερίων στους πόρους των θαλασσίων ιζημάτων εντοπίζεται λόγω των ιδιαίτερων «ακουστικών χαρακτήρων» (acoustic characters) που παρουσιάζουν στις τομογραφίες των τομογράφων υποδομής πυθμένα (subbottom profilers). Επιπλέον, η διαφυγή τους, ως ρευστών, από τον πυθμένα προς την υδάτινη στήλη αφήνει μορφολογικούς σχηματισμούς οι οποίοι εντοπίζονται με ηχοβολιστικές μεθόδους. Οι πιο συνήθεις μορφολογικοί σχηματισμοί που σχετίζονται με τη διαφυγή ρευστών από τον πυθμένα είναι χωρίς αμφιβολία οι κρατήρες διαφυγής ρευστών (pockmarks). Αυτοί οι κρατήρες είναι ταπεινώσεις του πυθμένα κωνικού σχήματος που σχηματίζονται σε ιλυούχα ιζήματα και αναφέρθηκαν για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του 60 από τους King και MacLean στην υφαλοκρηπίδα της Σκωτίας. Ωστόσο, εξαιτίας της στενής τους σχέσης με τα ρευστά που διαφεύγουν από τον πυθμένα (SFF) χρησιμοποιήθηκαν πρόσφατα ως δείκτες κινητικότητας των ρευστών (hydraulic activity) του πυθμένα που σημειώθηκε τόσο στο παρελθόν όσο και στο παρόν (Hovland et al., 2002).

Οι κρατήρες διαφυγής ρευστών έχουν διάμετρο που φτάνει τα εκατοντάδες μέτρα και βάθος δεκάδων μέτρων. Συνήθως σχηματίζουν ομάδες, που η πυκνότητά τους εξαρτάται από το γεωλογικό υπόβαθρο, το ρυθμό διαφυγής των ρευστών και την υφή των ιζημάτων. Όταν η πυκνότητα τους είναι της τάξης των 5-10 κρατήρων ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο, η περιοχή χαρακτηρίζεται ως «υδραυλικά ενεργή». Οι κρατήρες εντοπίζονται σε μία ποικιλία περιβαλλόντων ηπειρωτικού περιθωρίου ανά τον κόσμο σε βάθη θάλασσας που κυμαίνονται από 6 σε 4800 μέτρα. Κρατήρες συνήθως εντοπίζονται κοντά σε δέλτα, σε περιοχές γένεσης πετρελαίου, σε μεσαίου γεωγραφικού πλάτους εστουάρες, σε λίμνες και λιμνοθάλασσες. Επίσης πεδία κρατήρων φιλοξενούνται σε λεκάνες ηφαλοκρηπίδας, ηπειρωτικές κατωφέρειες και υψώματα.

Σε όλα τα παραπάνω περιβάλλοντα, η διαφυγή των ρευστών θεωρείται ως ο μηχανισμός γένεσης και σχηματισμού των κρατήρων λόγω της διάβρωσης του πυθμένα. Ως πιθανές πηγές των ρευστών για το σχηματισμό των κρατήρων θεωρούνται τα αέρια θερμογενούς ή βιογενούς προέλευσης, τα οποία προέρχονται από την αποικοδόμηση και ωρίμανση του οργανικού υλικού, τις ιζηματογενείς αποθέσεις που είναι πλούσιες σε οργανικό υλικό, τους υδρίτες και τις υποθαλάσσιες διαφυγές γλυκού νερού.

Μια από τις περιοχές της Μεσογείου που πρόσφατα εντοπίστηκαν κρατήρες διαφυγής ρευστών μαζί με άλλες παραπλήσιες δομές είναι η μεγάλου βάθους θαλάσσια περιοχή του ριπιδίου του Νείλου (Nile deep-sea fan, NDSF). Σύμφωνα με τους Loncke et al. 2004:

(1) Στην περιοχή αυτή αναγνωρίστηκαν μικροί κώνοι λάστης, μικρού μεγέθους λασποηφαίστεια που η κατανομή του επηρεάζεται από την τεκτονική που οφείλεται σε διαπειρισμό αλάτων. Τα στρώματα των εβαποριτών καθορίζουν τις περιοχές όπου γίνεται διαφυγή ρευστού στον πυθμένα. Τα εβαποριτικά στρώματα του Μεσσηνίου προσθέτουν στην πραγματικότητα διάφορους περιορισμούς σε ένα ήδη σύνθετο σύστημα. Αρχικά, αυτά τα στρώματα αποτελούν καλά καλύμματα, που εμποδίζουν την μετανάστευση του ρευστού προς τα πάνω. Αφετέρου, όπως έχει φανεί στον κόλπο του Μεξικού, οι εβαπορίτες να αποτελούν φυσικές διόδους για πλευρική κυκλοφορία των ρευστών. Τέλος, η ύπαρξη υποκείμενων αλάτων οδηγεί σε διαπειρικό τεκτονισμό,

δημιουργώντας οικογένειες διαρρήξεων που αργότερα λειτουργούν ως δίοδοι στην κίνηση των ρευστών.



Εικόνα 1.7: Περιοχή με κρατήρες διαφυγής ρευστών (http://www.maine.gov/doc/nrimc/mgs/explore/marine/seafloor/images/fig12.jpg)

Όλα τα παραπάνω είναι ιδιαίτερα εμφανή στο δυτικό NDSF. Στο επάνω μέρος της κατωφέρειας που επικρατεί διάτμηση, μικροί κώνοι λάσπης βρίσκονται ακριβώς πάνω από ρήγματα που ξεκινούν από στρώματα του Μεσσηνίου. Σε ένα τέτοιο καθεστώς η μη συμπιεσμένη ιλύς μπορεί να ανέλθει για δύο λόγους: 1) τα εβαποριτικά στρώματα έγιναν εξαιρετικά λεπτά από την φόρτιση των υπερκείμενων ιζημάτων και αυτό οδήγησε στην δημιουργία ρηγμάτων που έφταναν ως τα προ-Μεσσήνια στρώματα και 2) Αυξήθηκε το πάχος των Πλειο-Τεταρτογενών ιζημάτων εξαιτίας της τεκτονικής των αλάτων και αυτά πίεσαν τους ταμιευτήρες μεγάλου βάθους.

τα λασποηφαίστεια και τους κώνους λάσπης εμφανίζονται είτε σε περιοχές όπου οι εβαπορίτες σχεδόν απουσιάζουν (παράδειγμα είναι η καλντέρα στο δυτικό τμήμα), είτε πάνω από ρήγματα που βοηθούν τη διαφυγή ρευστών.

(2) Μεγάλες καμινάδες αερίου παρατηρούνται κατά μήκος της ανώτερης κατωφέρειας στο NDSF. Δεν υπάρχουν στοιχεία για την κεντρική περιοχή, η οποία παρόλα αυτά φαίνεται να παρουσιάζει το ίδιο τύπο δομών που σχετίζονται με διαφυγή. Σύμφωνα με του συγγραφείς, οι καμινάδες αερίων βρίσκονται σε περιοχές όπου απουσιάζουν παχιές στρώσεις Μεσσήνιων εβαποριτών, και πάνω από παλιά canyons του Μεσσηνίου. Ακόμα και αν το ανώτερο τμήμα της κατωφέρειας του NDSF εμφανίζεται λιγότερο παραμορφωμένο (εξαιτίας της απουσίας εβαποριτών) από ότι το κατώτερο τμήμα, οι περισσότερες από τις καμινάδες αερίου εμφανίζονται πάνω από ή κοντά σε μερικώς επαναδραστηριοποιημένα συστήματα ρηγμάτων. Αυτό τονίζει για μια ακόμα φορά το σημαντικό ρόλο των προϋπαρχόντων διαρρήξεων στην διαφυγή των ρευστών προς τα πάνω (εικόνα 1.8).

Γνωρίζοντας ότι οι καμινάδες αερίου βρίσκονται σε βάθος νερού περίπου 500-900m και φαίνεται να οριοθετούν μία ζώνη στην άκρη της ηπειρωτικής πλατφόρμας, οι συγγραφείς υποθέτουν ότι αυτές προέρχονται από βαθιά μη συμπαγοποιημένα στρώματα ιλύος που τώρα βρίσκονται υπό πίεση που προκαλείται από παχιές στρώσεις ιζημάτων που βρίσκονται στην περιοχή μετάβασης από την πλατφόρμα προς το ανώτερο τμήμα της κατωφέρειας. Το καθεστώς τους είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης δύο κύριων παραγόντων (εικόνα 1.8): Πρώτον, της ύπαρξης, σε μεγάλα βάθη, μίας πηγής πλούσιας σε υδρογονάνθρακες, η οποία τώρα βρίσκεται σε υπερπίεση εξαιτίας των υπερκείμενων ιζημάτων μεγάλου πάχους, πιθανώς εξαιτίας της σημαντικής μείωσης της θερμοκρασίας. Δεύτερον της ύπαρξης ρηγμάτων που φτάνουν πολύ βαθιά και αποτελούν απαραίτητες δομές που θα βοηθήσουν την μετακίνηση των ρευστών έως τον πυθμένα. Τέλος, η τοπική απουσία των εβαποριτών που θα δημιουργούσαν στεγανούς ορίζοντες για την άνοδο των ρευστών.

(3) Τέλος, τα pockmarks είναι ευρέως διαδεδομένα. Είναι είτε συνδεδεμένα με ασταθείς κατωφέρειες είτε με καμινάδες αερίου. Είναι ασαφές εάν αυτές οι δομές έχουν θερμογενή ή βιογενή προέλευση. Τα pockmarks και τα υβώματα που σχετίζονται με καμινάδες αερίου πιθανώς να έχουν θερμογενή προέλευση, βασιζόμενοι στο ότι οι καμινάδες αερίου προέρχονται οι ίδιες από μεγάλα βάθη. Οι μορφολογίες που σχετίζονται με ασταθείς κατωφέρειες μπορεί να έχουν και θερμογενή και βιογενή προέλευση. Σε κάθε περίπτωση τα pockmarks τοποθετούνται σε περιοχές όπου οι Μεσσήνιοι εβαπορίτες εκλείπουν είτε επειδή δεν είχαν αποτεθεί ποτέ, είτε επειδή μεταφέρθηκαν εξαιτίας μιας γενικής κατολίσθησης της κατωφέρειας.



Εικόνα 1.8: Τρισδιάστατη απεικόνιση που συνοψίζει τις πιό κοινές διατάξεις στον χώρο των διαφυγών ρευστών στην περιοχή του ριπιδίου βαθειάς θάλασσας του Νείλου (Από Loncke et al, 2004).

Οι διαφυγές που παρατηρούνται στους κρατήρες διαφυγής ρευστών είναι συνήθως ψυχρές διαφυγές αλλά θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περιοχή του Ελληνικού Ηφαιστειακού Τόξου έχουν εντοπιστεί μεγάλες υδροθερμικές διαφυγές Dando et al. (1995a)

1.4.1 Διαφυγές ρευστών στον Ελλαδικό θαλάσσιο χώρο

Τα τελευταία είκοσι χρόνια έχουν γίνει πολλές θαλάσσιες γεωφυσικές έρευνες στο Ιόνιο και στο Αιγαίο πέλαγος από διάφορους Οργανισμούς και Ινστιτούτα (Εργαστήριο Θαλάσσιας Γεωλογίας και Φυσικής Ωκεανογραφίας του Πανεπιστημίου Πατρών, το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ), το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) κ.α.). Αυτές οι έρευνες χαρτογραφήσεις έχουν δείξει ότι οι διαφυγές ρευστών από τον θαλάσσιο πυθμένα του Ελλαδικού χώρου είναι ένα σχετικά συχνό και εκτεταμένο φαινόμενο (Εικόνα 1.9)

Στον Ελλαδικό χώρο τα σύγχρονα θαλάσσια ιζήματα που φέρουν αέρια στους πόρους τους έχουν αναφερθεί στα Πλειστοκαινικά και σύγχρονα περιβάλλοντα τύπου φιόρδ (π.χ. Αμβρακικός κόλπος), σε δελταϊκά περιβάλλοντα, λίμνες, λιμνοθάλασσες και ανοιχτές θάλασσες (Lykousis, 1989, Chronis et al. 1991, Papatheodorou et al., 1993). Οι διαφυγές ρευστών εμφανίζονται σε προ-Τεταρτογενή περιβάλλοντα, παράκτια και ανοιχτής θάλασσας, και συνδέονται με ρήγματα και αλατούχους δόμους υποδεικνύοντας την θερμογενή προέλευσή τους (Papatheodorou et al., 1993). Επιπλέον, η ηφαιστειότητα του Ελληνικού τόξου ενεργοποίησε τα υδροθερμικά ρευστά του πυθμένα στο Αιγαίο πέλαγος (Dando et al., 1995a,b).

Οι Newton et al. (1980) ανέφεραν για πρώτη φορά την παρουσία των κρατήρων διαφυγής στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου, βόρεια από το νησί της Θάσου, με διάμετρο μικρότερο από 25 μέτρα και βάθος μικρότερο από 3 μέτρα (εικόνα 1.9).

Οι Hasiotis et al. (1996) εντόπισαν και χαρτογράφησαν μία περιοχή με κρατήρες στον Πατραϊκό κόλπο, που είναι το μεγαλύτερο πεδίο στον Ελλαδικό χώρο (εικόνα 1.9).

Επίσης στον Αμβρακικό κόλπο, σε μία επιμήκη τάφρο με προσανατολισμό ΔΒΔ, εντοπίστηκε ένας ορίζοντας με συσσωρευμένο αέριο στο όριο του Πλειστοκαίνου με το Ολόκαινο (εικόνα 1.10 α,β). Στο κεντρικό μέρος του κόλπου παρατηρήθηκαν θαμμένοι κρατήρες που είχαν σχηματισθεί στον ορίζοντα Πλειστοκαίνου/Ολοκαίνου. Η παρουσία θυλάκων αερίων στα Ολοκαινικά ιζήματα, η αναθόλωση της επιφάνειας του πυθμένα και οι συγκεντρώσεις αερίων στην υδάτινη στήλη δηλώνουν ότι οι διαφυγές των ρευστών από τον πυθμένα του Αμβρακικού λαμβάνουν χώρα μέχρι τις μέρες μας. (εικόνα 1.10 α,β).

Μία άλλη περιοχή στην οποία παρατηρήθηκαν ιζήματα που έφεραν αέριο στους πόρους τους είναι η λίμνη της Τριχωνίδας. Σε αυτή πιστοποιείται με γεωφυσικά μέσα η ύπαρξη μιας ζώνης ιζήματος με αέριο που βρίσκεται 1 με 2 μέτρα κάτω από τον πυθμένα της λίμνης (εικόνα 1.10 c). Επίσης στο νοτιοανατολικό μέρος της λιμνοθάλασσας του Αιτωλικού εντοπίστηκαν πολλοί και μικροί κρατήρες μερικοί από τους οποίους εμφανίζονται σε ευθεία γραμμή (Papatheodorou et al., 2001) (εικόνα 1.11 d).



Εικόνα 1.9: Γενικός χάρτης της Ελλάδας που παρουσιάζει τις περιοχές όπου εντοπίστηκαν διαφυγές ρευστών από το θαλάσσιο, λιμναίο και λιμνοθαλάσσιο πυθμένα (από Papatheodorou et al., 2007).

Οι Papatheodorou et al. (1993) υποστήριξαν τη θερμογενή προέλευση των αερίων που διαφεύγουν από τον πυθμένα στην υφαλοκρηπίδα της Κέρκυρας, που τοποθετείται στο Δυτικό άκρο του Ελληνικού τόξου. Στηριζόμενοι σε γεωφυσικά δεδομένα υψηλής διακριτικής ικανότητας, αναφέρουν ότι οι διαφυγές ρευστών αναδύονται στην επιφάνεια του πυθμένα διαμέσου ενός Τριαδικού αλατούχου δόμου και συνεπώς είναι πολύ πιθανή η θερμογενής προέλευσής τους.



Εικόνα 1.10: (a),(b): Τομογραφία 3.5 kHz από τον Αμβρακικό κόλπο στη οποία παρουσιάζονται: το όριο μεταξύ Πλειστοκαίνου/Ολοκαίνου (HOL/PL), δόμοι ιζημάτων και αναθολώσεις της επιφάνειας του πυθμένα (D), τις έντονες σεισμικές ανακλάσεις (ER), τους θύλακες αερίων μέσα στα ιζήματα (Gas Pockets) (GP), τις συγκεντρώσεις αερίων στην υδάτινη στήλη (GPI), τους θαμμένους κρατήρες (BPM) στην επαφή του Πλειστοκαίνου/Ολοκαίνου και τα ρήγματα (F) (Papatheodorou et al., 1993). (c): Τομογραφία 3.5 kHz από τη λίμνη Τριχωνίδα που απεικονίζει τα ιζήματα που φέρουν αέρια στους πόρους τους (ATZ=Acoustic Turbid Zone; GPI= Gas Plume) (Papatheodorou et al., 1993).

Οι Etiope et al. (2005, 2006) βασιζόμενοι σε ισοτοπικές αναλύσεις αναφέρουν ότι στο λιμάνι του Κατάκολου, στη Δυτική Ελλάδα, σε μία από τις κύριες περιοχές γένεσης υδρογονανθράκων, υπάρχει σημαντική διαφυγή ρευστών στην παράκτια ζώνη η οποία οφείλεται στην συγκέντρωση του θερμογενούς μεθανίου στον Μεσοζωικό ασβεστόλιθο, και στη μετανάστευσή του στην επιφάνεια διαμέσου ρηγμάτων. Το θερμογενές μεθάνιο δρα ως «μεταφορέας» υδρόθειου που παράγεται από την αναγωγή των θειικών και/ ή από την αποδόμηση του θείου που υπάρχει στο κηρογόνο ή στο πετρέλαιο.



Εικόνα 1.11: (d): Ηχογραφία ηχοβολιστή πλευρικής σάρωσης στην λιμνοθάλασσα του Αιτωλικού η οποία απεικονίζει κρατήρες, μερικοί από τους οποίους διευθετούνται σε ευθεία γραμμή (Papatheodorou et al., 2001).

Τα ρευστά υδροθερμικής προέλευσης που διαφεύγουν από τον πυθμένα είναι πολύ κοινά στα Ελληνικά νησιά του ηφαιστειακού τόξου (εικόνα 1.9). Οι Dando et al. (1995a) εντόπισαν και χαρτογράφησαν περιοχές με υποθαλάσσιες εκροές ρευστών κοντά στη Μήλο. Επίσης, μετρήθηκαν τα κύρια συστατικά των αερίων αυτών δείχνοντας ότι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) κυριαρχεί μαζί με το υδρόθειο και το μεθάνιο.

Οι Christodoulou et al. (2003) μελέτησαν μία περιοχή με κρατήρες στον Ελαιώνα, στον Κορινθιακό κόλπο, χρησιμοποιώντας γεωφυσικές μεθόδους, ενόργανες μετρήσεις αερίων και οπτική παρατήρηση. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις μεθανίου κοντά στον πυθμένα της θάλασσας και στην υδάτινη στήλη ακριβώς πάνω από τους κρατήρες ήταν χαμηλές (47 με 51 nmol/l) ενώ διαπιστώθηκε η διαφυγή γλυκού νερού. Οι Christodoulou et al. (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο κύριος μηχανισμός σχηματισμού των κρατήρων στην περιοχή του Ελαιώνα είναι η διαφυγή γλυκού νερού που αποφορτίζει τον παράκτιο υδροφόρο ορίζοντα.

Το πεδίο κρατήρων διαφυγής, στον Πατραϊκό κόλπο, αποτελείται από 72 κρατήρες και εκτείνεται σε μία περιοχή περίπου 2.5 τετραγωνικών χιλιομέτρων (εικόνες 1.12, 1.13)(Hasiotis et al. 1996). Η απόσταση μεταξύ των κρατήρων κυμαίνεται από 20 ως 200 μέτρα και εκτείνονται σε βάθη υδάτινης στήλης από 10 έως 45 μέτρα. Από την ερμηνεία γεωφυσικών δεδομένων υψηλής διακριτικής ικανότητας στο πεδίο κρατήρων του Πατραϊκού κόλπου παρατηρήθηκε μια έντονη ανάκλαση που αντιπροσωπεύει το όριο Πλειστοκαίνου-Ολοκαίνου (Chronis et al., 1999, Papatheodorou et al., 1993). Αυτό το όριο θεωρήθηκε από τους Chronis et al. (1996) ως ένας ορίζοντας, όπου συσσωρεύεται αέριο. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του πεδίου κρατήρων του Πατραϊκού κόλπου είναι το γεγονός ότι είναι το μοναδικό πεδίο το οποίο έχει αποδεδειγμένα ενεργοποιηθεί από σεισμό (Hasiotis et al. 1996). Συγκεκριμένα πριν, κατά και μετά το σεισμό της 14^{ης} Ιουλίου 1993 μεγέθους Mz 5.4 R διαπιστώθηκε παροξυσμική διαφυγή ρευστών από τους κρατήρες του πεδίου (Hasiotis et al. 1996).



Εικόνα 1.12: Λεπτομερής βαθυμετρικός χάρτης που απεικονίζει το πεδίο των κρατήρων του Πατραϊκού κόλπου (Papatheodorou et al., 2007).



Εικόνα 1.13: Το πεδίο των κρατήρων του Πατραϊκού κόλπου όπως αποτυπώθηκε στις ηχογραφίες του ηχοβολιστή πλευρικής σάρωσης (Papatheodorou et al., 2007).

1.5. ΛΑΣΠΟΗΦΑΙΣΤΕΙΑ (mud volcanoes)

Η ηφαιστειότητα λάσπης είναι ευρέως κατανεμημένη στα ανώτερα τμήματα του φλοιού της Γης και έχει προσελκύσει την προσοχή των γεωλόγων για πάνω από 200 έτη. Οι μελέτες για τα χερσαία ηφαίστεια λάσπης έχουν σκιαγραφήσει τις τεκτονικές συνθήκες, τη δραστηριότητα και τα προϊόντα τους (λάσπη καθώς και ρευστά), τους μηχανισμούς σχηματισμού τους, και την σημασία τους για την έρευνα πετρελαίου. Εντούτοις, η εντατική μελέτη των υποθαλασσίων λασποηφαιστείων ήταν δυνατή μόνο στις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ευρείας χρήσης sonar πλευρικής ανίχνευσης και της αυξανόμενης ακρίβειας του προσδιορισμού θέσης των δειγματοληπτικών συσκευών πυθμένα.

Από την παρακάτω Εικόνα 1.14 που φαίνεται η παγκόσμια κατανομή των λασποηφαιστείων παρατηρεί κανείς ότι η εμφάνισή τους εξαπλώνεται από την περιοχή της Μεσογείου, τη Μαύρη και Κασπία θάλασσα, την περιοχή του Αζερμπαϊτζάν, όπου βρίσκεται το μεγαλύτερο λασποηφαίστειο στον κόσμο, το Ιράν και φτάνει ως την Ινδία. Επιπλέον λασποηφαίστεια απαντώνται κατά μήκος των ζωνών καταβύθισης στον Ινδικό ωκεανό, στην περιοχή της Ινδονησίας και στα νησιά Banda μπροστά από το τόξο. Επίσης παρατηρούνται στη Σουμάτρα, στην Ταϊβάν και στην τάφρο Nankai, όπως και στο πρίσμα προσαύξησης στα νησιά Barbados, στην ζώνη επώθησης στην Καραϊβική και στις βορειοανατολικές ακτές της Αμερικής. Στα παθητικά περιθώρια τα λασποηφαίστεια απαντώνται κυρίως σε περιβάλλοντα υψηλής ιζηματογένεσης, όπως ριπίδια βαθιάς θάλασσας και δελταϊκά συστήματα, στην περιοχή του δέλτα του Νείλου, στον κόλπο του Μεξικού και στη θάλασσα της Νορβηγίας. Τα περισσότερα λασποηφαίστεια συνδέονται άμεσα με περιοχές όπου εμφανίζονται υδρογονάνθρακες όπως στο Αζερμπαϊτζάν, στην Ινδονησία, στην Καραϊβική, στη Βόρεια θάλασσα, στη Μεσόγειο.

Ένα υποθαλάσσιο ηφαίστειο λάστης θεωρείται ότι αποτελεί ένα τοπογραφικό «οικοδόμημα» που δημιουργείται στον πυθμένα μέσα από το οποίο ρέει ή εκρήγνυται ένα μείγμα λεπτόκοκκων ιζημάτων, νερού και αερίου αλλά και θραυσμάτων από πετρώματα από τα βαθύτερα στρώματα. Το μείγμα αυτό ονομάζεται είτε διαπειρικό συνονθύλευμα (diapiric mélange) είτε λατυποπαγές λάστης (mud breccia), με

επικρατέστερη ορολογία την τελευταία, και σχηματίζουν χαρακτηριστικές συμπαγής επιμηκισμένες απορροές ή λασπορροές.



Εικόνα 1.14: Παγκόσμια κατανομή λασποηφαιστείων (από Zitter, 2004).

Αυτό το φαινόμενο μπορεί να απαντηθεί σε διάφορες κλίμακες, για παράδειγμα με τη μορφή κώνων έκρηξης από μερικά εκατοστά μέχρι εκατοντάδες μέτρα ύψους και με τη μορφή λασπορροής μήκους από μερικά εκατοστά μέχρι και μερικά χιλιόμετρα. Τα αργιλικά διάπειρα είναι τεκτονικές δομές που έχουν ανυψωθεί από κάποιο βάθος κάτω από την επιφάνεια του πυθμένα μέσα σε ιζήματα μικρότερου βάθους που μερικές φορές τα διαπερνούν και φτάνουν στην επιφάνειά του. Είναι σημαντικό να διακριθεί η διαφορά μεταξύ ενός λασποηφαιστείου και ενός αργιλικού διαπύρου. Όλα τα λασποηφαίστεια συνδέονται με διάπειρα αλλά όχι το αντίθετο.

Τα αέρια που διαφεύγουν μπορεί να είναι με τη μορφή ελεύθερου αερίου στις περιπτώσεις λασποηφαιστείων στη χέρσο είτε διαλελυμένα στο νερό των πόρων ή και παγιδευμένα με τη μορφή υδριτών στις περιπτώσεις υποθαλάσσιων λασποηφαιστείων.

Ο αρχικός μηχανισμός ανόδου των «ενταφιασμένων» ιζημάτων τα οποία φτάνουν την επιφάνεια του πυθμένα είναι η αλλαγή πυκνότητας ή η ανοδική τάση των διαπείρων. Επίσης είναι δυνατόν λόγω της γρήγορης ροής του υγρού των πόρων μέσω των ιζημάτων, που προκαλείται από τη ροή νερού ή αερίου, εκφυγή αερίου ή δυνάμεις διάτμησης, να προκληθεί ρευστοποίηση και άνωση χωρίς διαφορά πυκνότητας. Στην πραγματικότητα ο κύριος λόγος σχηματισμού των λασποηφαιστείων φαίνεται να είναι η υπερσυμπίεση των λεπτών, πλαστικών και λεπτόκοκκων στρωμάτων στο βαθύτερο ιζηματογενές τμήμα του πυθμένα. Οι εκρήξεις λάστης λαμβάνουν χώρα όταν η πίεση στο ρευστό των πόρων υπερβεί τη λιθοστατική πίεση προκαλώντας διαρρήξεις. Πολλές διεργασίες που μπορεί να συμβαίνουν συγχρόνως στις περιοχές ηφαιστειότητας λάστης είναι ικανές να επιτείνουν αυτή την υψηλή πίεση του ρευστού στους πόρους μέσα στα ιζήματα, όπως (Dimitrov, 2002; Kopf, 2002) :

- Υψηλός ρυθμός ιζηματογένεσης, κατολισθήσεις και δεβριτικές ροές
- Πλευρική τεκτονική συμπίεση και επώθηση
- Σχηματισμός υδρογονανθράκων
- Φαινόμενα διαγένεσης
- Αποσύνθεση υδριτών
- Υδροθερμικές πιέσεις
- Σεισμική δραστηριότητα ή δημιουργία ζωνών διάρρηξης

Τα λασποηφαίστεια μπορούν να αποτελέσουν μία σημαντική φυσική πηγή έκλυσης μεθανίου μέσω επεισοδιακών εκρήξεων ή αποσύνθεσης των υδριτών. Η συνεισφορά και ο ρόλος των λασποηφαιστείων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στις κλιματολογικές αλλαγές και στις περιβαλλοντικές μελέτες. Τα ηφαίστεια λάστης έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον λόγο ότι δίνουν σημαντικές
πληροφορίες για την στρωματογραφική και γεωλογική ιστορία της περιοχής όπου βρίσκονται, επειδή δρουν σαν ένα παράθυρο πάνω σε μία βαθύτερη ιζηματογενή ακολουθία, καθώς φέρουν υλικό από βαθύτερα στρώματα στην επιφάνεια.

Η έρευνα για τα υποθαλάσσια ηφαίστεια λάσπης είναι επίσης σημαντική επειδή: 1. Είναι μια πηγή ροής μεθανίου από την λιθόσφαιρα στην υδρόσφαιρα και την ατμόσφαιρα.

2. Μπορούν να παρέχουν στοιχεία εκμεταλλεύσιμης ποσότητας πετρελαίου αρκετά κάτω από την επιφάνεια του πυθμένα

3. Η υποθαλάσσια δραστηριότητα των λασποηφαιστείων μπορεί να έχει επιπτώσεις στις διαδικασίες διάτρησης, εγκαταστάσεις και δρομολογήσεις σωλήνωσης

 Οι υδρίτες που συνδέονται με τα βαθιάς θάλασσας λασποηφαίστεια είναι μία πιθανή πηγή ενέργειας.

Οι βασικοί αιτίες/λόγοι σχηματισμού των υποθαλάσσιων λασποηφαιστείων είναι οι παρακάτω (Milkov, 2000) :

1. Στρωματογραφικοί λόγοι:

(a) παχιά ιζηματογενής κάλυψη (8-22km), κυρίως αποτελούμενη από τα χερσογενή ιζήματα

(β) η παρουσία πλαστικών στρωμάτων αργίλου κάτω από τον πυθμένα

(γ) οι διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα των πετρωμάτων

(δ) η ύπαρξη συσσωρεύσεων αερίου βαθιά κάτω από τον πυθμένα

(ε) ανώμαλες υψηλές πιέσεις σχηματισμού.

2. Τεκτονικοί λόγοι:

(a) η γρήγορη ταπείνωση του ιζηματογενούς καλύμματος λόγω του υψηλού ρυθμού
 ιζηματογένεσης ή των επωθημένων στρωμάτων

(β) η ύπαρξη των διαπείρων ή αντικλινών πτυχών

(γ) η ύπαρξη των ρηγμάτων

(δ) πλευρική τεκτονική συμπίεση

(ε) σεισμική δραστηριότητα

(στ) ισοστατικές διαδικασίες.

3. Γεωχημικοί λόγοι:

(a) παραγωγή πετρελαίου σε βαθύτερα τμήματα κάτω από τον πυθμένα(β) η αφυδάτωση των αργιλικών ορυκτών.

4. Υδρογεωλογικοί λόγοι, δηλ. ροή ρευστών κατά μήκος

ζωνών διαρρήξεων.

Είναι εύκολο να δει κανείς ότι πολλοί από αυτούς τους λόγους είναι πολύ σχετικοί ο ένας με τον άλλον ή απαιτούν την παρουσία ο ένας του άλλου. Σε διαφορετικές περιοχές οι λόγοι σχηματισμού των λασποηφαιστείων είναι διαφορετικοί. Κατά συνέπεια, είναι άσκοπο να καθοριστεί ένα περιορισμένο παγκοσμίως σύνολο λόγων. Η επωφελής προσέγγιση είναι να καθοριστούν οι βασικοί παράγοντες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλεφθούν οι περιοχές της λασποηφαιστειακής δραστηριότητας. Χρησιμοποιώντας την ομαλότητα στη χωρική κατανομή των γνωστών και μελετημένων υποθαλάσσιων λασποηφαιστείων, μπορούμε να καθορίσουμε δύο βασικούς λόγους:

(1) Τον υψηλό ρυθμό συσσώρευσης ιζημάτων στα ηπειρωτικά παθητικά περιθώρια και στα αβυσσικά μέρη των θαλασσών της Μεσογείου

(2) Την πλευρική τεκτονική συμπίεση στα ενεργά ηπειρωτικά περιθώρια.

Όλες οι άλλες συνθήκες που είναι απαραίτητες για τον σχηματισμό των λασποηφαιστείων (διαφορά πυκνότητας, ρηγμάτωση, μετανάστευση ρευστού κ.λ.π.) προκύπτουν από αυτούς τους δύο βασικούς λόγους (Milkov, 1998a). Επιπλέον, είναι προφανές ότι πρέπει να υπάρχουν πλαστικά στρώματα αργίλου, πρέπει να είναι παρόντα για να σχηματιστούν τα λασποηφαίστεια. Σε μερικές περιπτώσεις τα υποθαλάσσια λασποηφαίστεια σχηματίζονται σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από έναν συνδυασμό γρήγορης συσσώρευσης ιζημάτων και πλευρικής τεκτονικής συμπίεσης (π.χ στο νότιο μέρος του πρίσματος προσαύξησης των Μπαρμπάντος, Brown and Westbrook, 1988).

1.5.1. Μηγανισμοί δημιουργίας λασποηφαιστείων

Οι λόγοι για το σχηματισμό των λασποηφαιστείων συχνά εξετάζοναι μαζί με τους μηχανισμούς σχηματισμού τους. Ο σχηματισμός των λασποηφαιστείων έχει θεωρηθεί ως αποτέλεσμα της καταστροφής/αποικοδόμησης των βαθιών συσσωρεύσεων αερίου, της "διάτρησης" του πυθμένα από αργιλικά διάπειρα, της ανόδου ρευστοποιημένης λάσπης κατά μήκος των ρηγμάτων. Η εξέταση των δημοσιευμένων σεισμικών τομών κατά μήκος των λασποηφαιστείων και η μορφολογική τους περιγραφή έχουν δείξει ότι όλα τα υποθαλάσσια λασποηφαίστεια έχουν σχηματιστεί από δύο βασικούς μηχανισμούς, που φαίνονται και στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 1.15).



Εικόνα 1.15: Μηχανισμοί γένεσης λασποηφαιστείων (Milkov, 2000).

Ο πρώτος μηχανισμός είναι ο σχηματισμός ενός λασποηφαιστείου ακριβώς πάνω σε ένα αργιλικό διάπυρο που διαπερνά τον πυθμένα, ως συνέπεια της μετανάστευσης ρευστών κατά μήκος του σώματος του διαπύρου (περίπτωση Β). Τα αργιλικά διάπειρα που διαπερνούν τον πυθμένα και κατακλύζονται από λασποηφαίστεια είναι συνήθως μεγάλα (μέχρι 7Km σε διάμετρο) και ανέρχονται μέχρι και 200 m επάνω από το θαλάσσιο πυθμένα και μπορεί να έχει αρκετούς κρατήρες από τους οποίους η λάσπη ρέει.

Τα αργιλικά διάπειρα ανέρχονται στο θαλάσσιο πυθμένα λόγω της διαφοράς πυκνότητας (Κασπία θάλασσα) ή συμπιέζονται κατά μήκος των ζωνών διάρρηξης (Μεσόγειος, Limonov et al., 1996). Ο σχηματισμός των λασποηφαιστείων σε συνδυασμό με τα αργιλικά διάπειρα που διαπερνούν τον πυθμένα εξαρτάται από τον ρυθμό μετανάστευσης των ρευστών καθώς επίσης και από το μέγεθος των κόκκων και τη σταθεροποίηση του διαπειρικού υλικού.

Ο δεύτερος (και πιο κοινός) μηχανισμός είναι ο σχηματισμός των λασποηφαιστείων ως αποτέλεσμα της ανόδου ρευστοποιημένης λάστης κατά μήκος των ρηγμάτων και των διαρρήξεων (περιπτώσεις D1 και D2). Σε αυτήν την περίπτωση, ιζήματα με υψηλό περιεχόμενο σε ρευστά φτάνουν τον πυθμένα και σχηματίζουν το λασποηφαιστειακό οικοδόμημα. Αυτά τα ηφαίστεια λάσπης μπορούν να συνδεθούν με τα διάπειρα που σχηματίζονται από τη διαφορά πυκνότητας και βρίσκονται σε κάποιο βάθος κάτω από το θαλάσσιο πυθμένα (περίπτωση D1) όπως, για παράδειγμα, στον κόλπο του Μεξικού και στη Μαύρη Θάλασσα (Woodside et al., 1997). Εντούτοις, σε πολλές περιπτώσεις διαπυρικές πτυχές κάτω από τα λασποηφαίστεια δεν παρατηρούνται, και τα λασποηφαιστειακά κανάλια διεισδύουν άμεσα στα στρώματαπηγή (περίπτωση D2). Τέτοια απαντώνται στο βαθύ τμήμα της Μαύρης Θάλασσας, στην χέρσο των νήσων Barbados καθώς και στη θάλασσα της Νορβηγίας. Η μετανάστευση ρευστών παίζει τον πρωταρχικό ρόλο σε αυτόν τον μηχανισμό επίσης. Τα ρευστά μεταναστεύουν μαζί με τη λάσπη ή ανεξάρτητα λόγω της αλλαγής πίεσης. Στην τελευταία περίπτωση, σχηματίζεται ροή ρευστού (άλμη, νερό, αέριο) (περίπτωση C) πριν από τον σχηματισμό ενός υποθαλασσίου λασποηφαιστείου. Λασποηφαίστεια αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από υψηλής περιεκτικότητας ρευστά σε mud breccia και σχηματίζουν επίπεδα-κωνικά οικοδομήματα με ύψος μόνο μερικών μέτρων πάνω από τον περιβάλλοντα θαλάσσιο πυθμένα, ή εμφανίζονται ως λασπορροές από τις ρωγμές στον θαλάσσιο πυθμένα.

Υπάρχει διάκριση μεταξύ των διαπείρων που έχουν ανέλθει από το βάθος λόγω διαφοράς της πυκνότητας (που χαρακτηρίζονται από αξιόλογο μέγεθος και είναι πασιφανή στις σεισμικές τομές) και των διαπείρων που σχηματίζονται από την εισαγωγή του ρευστοποιημένου ιζήματος κατά μήκος της ζώνης διάρρηξης λόγω της υπερπίεσης (συχνά υποκρύπτεται στη σεισμική τομή). Κατά γενικό κανόνα, οι δομές που σχηματίζονται από τον δεύτερο μηχανισμό εμφανίζονται στο θαλάσσιο πυθμένα ως λασποηφαίστεια ενώ οι δομές που σχηματίζονται από τον πρώτο μηχανισμό είναι οπάνιες. Κατά συνέπεια, όπως προαναφέρθηκε, όλα τα ηφαίστεια λάσπης είναι διάπειρα αλλά όχι το αντίστροφο.

<u>1.5.2. Δομή, σύσταση και κύρια στοιχεία λασποηφαιστείων</u>

Τα κοινά στοιχεία των λαοποηφαιστείων με τα κανονικά ηφαίστεια είναι η μορφολογία της επιφάνειας και η μικρή ομοιότητα στην δραστηριότητά τους. Μάλιστα, μερικές φορές εκρήγνυται βίαια, εκτοξεύοντας ιλύ και στάχτη σε ύψος μερικών χιλιομέτρων. Τα εκπομπούμενα αέρια φλέγονται παράγοντας φλόγες μεγάλων διαστάσεων. Παρόλα αυτά τις περισσότερες φορές τα λαοποηφαίστεια εμφανίζονται να είναι ήρεμα που αναπτύσσονται και επεκτείνονται από διαδοχικές, μαζικές εκροές ημίρρευστων υλικών που αποκαλούνται **ιλυολατυποπαγή**, "mud volcanoes breccia" (μερικοί ερευνητές χρησιμοποιούν τον όρο "diapiric mélange"). Τα "mud volcanoes breccia" αποτελούνται από ιλύ (ως και 99% του ολικού όγκου), που περικλείει γωνιώδης έως αποστρογγυλεμένους κλάστες πετρωμάτων που είναι χαοτικά κατανεμημένα. Αυτοί οι κλάστες ποικίλουν σε διάμετρο από μερικά εκατοστά έως 10 μέτρα και πλέον. Οι κλάστες μπορούν να προέρχονται από διαφορετικούς λιθολογικούς τύπους και στρωματογραφικούς ορίζοντες, προερχόμενοι από τα πετρώματα από τα οποία η ιλύς πέρασε κατά την πορεία της προς την επιφάνεια.

Συνήθως, τα "mud volcanoes breccia" εξέρχονται από μία κύρια χοάνη που αποκαλείται κεντρικό κανάλι ή κανάλι τροφοδοσίας (εικόνα 1.16). Κοντά στην επιφάνεια, το κεντρικό κανάλι διαχωρίζεται σε αρκετούς συνοδούς μικρότερους αγωγούς. Η επιφανειακή εμφάνιση του κεντρικού αγωγού (που συνήθως τοποθετείται στη κορύφωση του λασποηφαιστείου) καλείται το κύριο άνοιγμα ή κεντρικός κρατήρας και παρουσιάζει ποικίλες μορφές. Η καλδέρα σχηματίζεται όταν το ηφαίστειο καταρρέει εξαιτίας της εκκένωσης της περιοχής κάτω από το ηφαίστειο που περιείχε μεγάλες ποσότητες από "mud volcanoes breccia", ή εξαιτίας της εκροής μιας ποσότητας υλικών από μία ισχυρή ἐκρηξη. Τέτοιες εκρήξεις είναι γνωστό ότι καταστρέφουν ολόκληρη τη δομή του ηφαιστείου. Οι κρατήρες που συνδέονται με τις πλευρικές εξόδους του υλικού αποκαλούνται δορυφορικοί, παρασιτικοί ή δευτερογενείς κρατήρες. Μερικές φορές καταρρέουν, γεμίζουν με νερό σχηματίζοντας μεγάλες λίμνες. Τέτοιες λίμνες από τις οποίες αναβλύζει ἀργιλος και αἑριο αποκαλούνται "salses". Πολλές μικρές δευτερογενείς ἑξοδοι που αποκαλούνται "gryphons" σχηματίζονται γύρω από τους κρατήρες και σε πολλά σημεία του σώματος του λασποηφαιστείου. Αυτοί συνήθως εκπέμπουν αἑριο, ιλύ και νερό και χαρακτηρίζονται από παντελή ἑλλειψη τεμαχών θραυσμάτων. Παρόλες τις πολλές οπτικές παρατηρήσεις που δείχνουν την διαφυγή αερίου στα υποθαλάσσια λασποηφαίστεια, το αἑριο που μεταναστεύει συχνά παγιδεύονται σε ιζήματα κοντά στο θαλάσσιο πυθμένα υπό μορφή υδριτών, ή παγιδεύονται σε ρηχούς ταμιευτήρες και εκρήγνυνται όταν υπερπιεστούν σχηματίζοντας "pockmarks" πὰνω στον πυθμένα.

Τα εξερχόμενα "mud volcanoes breccia" εκχύνονται σε σχετικά λεπτά στρώματα υπό μορφή ροών ριπιδίου ή «γλώσσας». Οι εκχύσεις αυτές έχουν πλάτος έως και αρκετές εκατοντάδες μέτρα και μήκος μερικά χιλιόμετρα. Η ρευστή συμπεριφορά των "mud volcanoes breccia" οφείλεται στο μεγάλο περιεχόμενό τους σε νερό, το οποίο στην ξηρά εξατμίζεται ταχέως, με αποτέλεσμα την αφυδάτωση της ιλύς σε μια περίοδο αρκετών ημερών. Συχνές είναι οι κατολισθήσεις ακόμα και σε μικρής κλίσης τοπογραφίες.

Παρόλο που αρκετά λασποηφαίστεια έχουν την χαρακτηριστική κωνική μορφή, παρουσιάζουν μία μεγάλη ποικιλία σε μορφές που αναφέρονται ως "mud cones", "mud lumps", "outcrop or cratered mounds", "mud diapers", "mud pies"κτλ., ανάλογα του σχήματος και του μεγέθους τους.



Εικόνα 1.16: Η βασική δομή και τα κύρια συστατικά ενός κωνικού σχήματος λασποηφαιστείου (Dimitrov, 2002).

Μερικά από αυτά έχουν την τυπική μορφή κώνου, αλλά τα άλλα είδη μπορούν να διαχωριστούν σε: αιχμηρούς κώνους (εικόνα 1.17), επίπεδους κώνους, δόμους ή μορφές μανιταριού (εικόνα 1.18), ταπεινώσεις ή καλδέρες (εικόνα 1.19). Παρόλα αυτά, τα πιο πολλά λασποηφαίστεια είναι σύνθετα, περιέχοντας αρκετούς κρατήρες διαφορετικού σχήματος. Το σχήμα και τα μεγέθη των λασποηφαιστείων εξαρτώνται από το βαθμό ρευστοποίησης που οφείλεται στην πίεση των ρευστών των πόρων, από την συχνότητα και τον χαρακτήρα της δραστηριότητάς τους και από το ιξώδες της εξερχόμενης ιλύος.



Εικόνα 1.17: Αιχμηροί κώνοι (Dimitrov, 2002).



Εικόνα 1.18: Καλδέρες (Dimitrov, 2002).



Εικόνα 1.19: Σεισμική τομή. Δόμος σε μορφή μανιταριού (Dimitrov, 2002).

Παρόλο που μία πληθώρα παραγόντων επηρεάζει τη σχέση μεταξύ αυτών, η βασική κανόνες φαίνονται να είναι απλοί:

 Όσο πιο μεγάλη είναι η πίεση των ρευστών των πόρων τόσο πιο βίαιη είναι η έκρηξη,

2. Όσο πιο συχνή είναι η δραστηριότητα τόσο πιο μεγάλη είναι η δομή,

 Όσο πιο μικρό είναι το ιξώδες τόσο μεγαλύτερο και πιο πεπλατυσμένο είναι το σώμα το ηφαιστείου

Τα σχετικά ύψη των λασποηφαιστείων κυμαίνονται από μερικά μέτρα ως 300-400 μέτρα, και μερικές φορές πάνω από 500 μέτρα. Σε κάτοψη είναι συμμετρικά ή ελαφρώς επιμηκυνσμένα με κρατήρες διαμέτρου έως και 500μέτρων και με βάση 3-4 χιλιόμετρα. Μερικά από τα λασποηφαίστεια βρίσκονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο, σχηματίζοντας ένα κοινό σώμα και οι ροές των "mud volcanoes breccia" καλύπτουν περιοχές έκτασης περισσότερο από 100km².

Η ποικιλία στην μορφολογία και στην δραστηριότητα των λασποηφαιστείων εξηγείται από τις ιδιαιτερότητες των σχηματισμών που φιλοξενούν τα λασποηφαίστεια και από την εξέλιξή τους. Είναι λίγες οι ταξινομήσεις που υπάρχουν και στηρίζονται σε διαφορετικές προσεγγίσεις και κριτήρια:

- 1. Στο σχήμα και το μέγεθος της δομής του λασποηφαιστείου
- Την σχέση των λασποηφαιστείων με τοπικές γεωλογικές δομές/ ρήγματα, τύπους πτυχών, κ.α.

Ο Kalinko (1964) γενίκευσε τα δεδομένα πολλών λασποηφαιστείων σε ηπειρωτικές περιοχές προκειμένου να κατασκευάσει ένα σύστημα ταξινόμησης που βασίζεται στον χαρακτήρα της δραστηριότητάς τους αναφορικά με την μορφολογία τους. Σύμφωνα με αυτό το σύστημα ταξινόμησης, διαχωρίζονται τρεις τύποι λασποηφαιστείων:

<u>Τάξη I – Τύπος Lokbatan</u>

Σε αυτόν τον τύπο ανήκουν τα λασποηφαίστεια που δραστηριοποιούνται με εκρήξεις, συχνά με εκπομπή αερίων. Οι μικρής χρονικής διάρκειας περίοδοι δραστηριοποίησης χωρίζονται από μεγάλης διάρκειας παθητικές περιόδους. Τυπικά παραδείγματα αποτελούν το λασποηφαίστειο Dzuhau-Tepe στο ακρωτήριο Kerch, Ουκρανίας και το λασποηφαίστειο στο ακρωτήριο Aspheron του Αζερμπαϊτζάν, στην Κασπία θάλασσα. Συνήθως το εξερχόμενο "mud breccia" χαρακτηρίζεται από μικρό ιξώδες. Στην ιδιότητα αυτή οφείλεται ο καλώς σχηματισμένος απότομος κώνος αυτών των λασποηφαιστείων. Η παρεμπόδιση της ροής κατά μήκος του καναλιού τροφοδοσίας από «πώματα» ιλύος και το σπάσιμο αυτών των «πωμάτων» με εκρήξεις όταν η πίεση των ρευστών των πόρων ξεπεράσει την δύναμη που τα κατακρατεί, εξηγούν το καθεστώς δραστηριοποίησης των λασποηφαιστείων αυτού του τύπου.

<u> Τάξη II – Τύπος Chikishlyar</u>

Σε αντίθεση με την πρώτη τάξη, αυτός ο τύπος χαρακτηρίζεται από συνεχή, ήρεμη και ασθενή δραστηριότητα. Αέρια διαφεύγουν συνεχώς, σε ισομερείς περίπου ποσότητες. Συνηθισμένο χαρακτηριστικό αυτού του τύπου αποτελεί η ύπαρξη πολλών εξόδων διαφυγής από όπου εκρέουν μικρές ποσότητες ιλύος που περιέχει αέρια και νερό. Τα λασποηφαίστεια αυτού του τύπου επηρεάζονται ιδιαιτέρως από την παρουσία στρώσεων κορεσμένων σε νερό στα ανώτερα τμήματα της ιζηματογενούς ακολουθίας. Σχηματίζουν πολύ χαμηλούς, καμπυλωμένους ή επίπεδους δόμους, που περνούν ομαλά στα περιβάλλοντα ιζήματα, ή ταπεινώσεις του αναγλύφου που γεμίζουν με νερό. Τα λασποηφαίστεια αυτού του τύπου είναι πολύ κοινά στο ακρωτήριο Kerch στην Ουκρανία.

<u>Τάξη III - Τύπος Schugin</u>

Αυτή η τάξη παρουσιάζει τον παραδοσιακό τύπο δραστηριότητας λασποηφαιστείου. Οι περίοδοι εκρήξεων αντικαθίστανται από ασθενή δραστηριότητα. Αυτό το είδος λασποηφαιστείων έχουν μεγάλη κατανομή παγκοσμίως. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποικιλία μορφών, αλλά συνηθέστερα αναπτύσσει κρατήρες με ποικίλες μορφές.

Δεν υπάρχει σχέση μεταξύ του τύπου των λασποηφαιστείων και της κατανομής τους. Συνηθέστερα, και οι τρεις τύποι μπορεί να βρεθούν σε οποιαδήποτε ζώνη λασποηφαιστείων, ανάλογα της τοπικής λιθολογίας και της τεκτονικής των ξενιστών ιζημάτων.

Είναι δύσκολο να ταξινομηθούν τα υποθαλάσσια λασποηφαίστεια, αλλά μελετώντας την μορφολογία τους μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για το σχήμα τους, την δομή του κρατήρα, την ροή της ιλύς, κλπ. Η παρούσα αδράνεια ή η πρόσφατη δραστηριότητα των υποθαλασσίων λασποηφαιστείων διαπιστώνεται από

πολλά χαρακτηριστικά με κυρίαρχα αυτά που τοποθετούνται στην κορυφή του λασποηφαιστείου:

- Έκλυση ρευστών (φαίνονται ως φυσαλίδες αερίων και εκροή νερού ή ως ροή διάχυσης που παρατηρούνται από μετρήσεις οργάνων)
- Βιολογικοί και γεωλογικοί δείκτες (βακτηριακές στρώσεις, σχηματισμός οργανικής ύλης από βακτήρια (chemosynthesis), ανθρακικά υβώματα, ανθρακικά προερχόμενα από μεθάνιο, κλπ.)
- 3. Υψηλότερη γεωθερμική βαθμίδα
- 4. Διαφοροποίηση μεταξύ των ρευστών των πόρων στα "mud breccia" και του θαλασσινού νερού.

1.5.3. Υδρίτες σχετιζόμενοι με λασποηφαίστεια

Η γένεση υδριτών έχει συνδεθεί με διεργασίες ηφαιστειότητας λάστης, αφού μεγάλες ποσότητες υδριτών βρέθηκαν εγκλωβισμένες μέσα σε υποθαλάσσια λασποηφαίστεια εδώ και δεκαετίες. Υπάρχουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των υδριτών που συνδέονται με τα λασποηφαίστεια. Τα εγκλείσματα υδριτών είναι συνήθως άσπρα ή γκριζωπά-άσπρα στο χρώμα, έχουν πεπλατυσμένη μορφή και είναι τυχαία προσανατολισμένα στα ιζήματα.

Η περιεκτικότητα σε υδρίτες στα ιζήματα ποικίλλει από 1-2% ως 35% κατ' όγκο και αλλάζει από περιοχή σε περιοχή λασποηφαιστείων καθώς επίσης και από βάθος σε βάθος. Το μεθάνιο είναι το σημαντικότερο αέριο συστατικό των υδριτών και μπορεί να είναι θερμογενετικό, βιογενετικό ή μικτό στην προέλευση (Milkov, 2000). Η μελέτη του λασποηφαιστείου Mosby Haakon στη θάλασσα της Νορβηγίας (Ginsburg et al., 1997;1999; Milkov, 1998b) έδειξε ότι η συσσώρευση υδριτών έχει μια ομόκεντρη-ζωνώδη κατασκευή και ελέγχεται από τη ροή ανόδου των θερμών ρευστών. Το νερό από το ρευστό του λασποηφαιστείου καθώς επίσης και από τα περιβάλλοντα πρόσφατα ιζήματα εμπλέκεται στο σχηματισμό των υδριτών.

Πολλοί ερευνητές περιγράφουν τους υδρίτες πλέον ως ορυκτά που δημιουργούνται με τις συμβατικές διαδικασίες σχηματισμού των υπολοίπων ορυκτών. Το επόμενο λογικό βήμα είναι καθοριστεί ποια από τις συμβατικές διαδικασίες σχηματισμού των ορυκτών (διαγενετική, υδροθερμική, κλπ) σχετίζονται με τη δημιουργία υδριτών.

Το σχέδιο στην Εικόνα 1.20 παρουσιάζει ένα προτεινόμενο μοντέλο του σχηματισμού των υδριτών μέσα σε ένα λασποηφαίστειο. Αυτό το γενικευμένο μοντέλο είναι βασισμένο κυρίως στα στοιχεία από το λασποηφαίστειο Haakon Mosby στη θάλασσα της Νορβηγίας. Οι υδρίτες μπορούν να εμφανιστούν μέσα στο οικοδόμημα ενός λασποηφαιστείου καθώς επίσης και εκτός από αυτό, στα θαλάσσια ιζήματα που φιλοξενούν τα λασποηφαίστεια. Εντούτοις, οι διαδικασίες που είναι αρμόδιες για το σχηματισμό των υδριτών διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή.

Δεν υπάρχουν υδρίτες στο κεντρικό μέρος του λασποηφαιστείου στο μοντέλο (συνήθως στο κεντρικό μέρος του κρατήρα όπου λάσπη και ρευστό ρέουν έξω) λόγω υψηλής θερμοκρασίας. Γύρω από το κεντρικό μέρος του λασποηφαιστείου(περίπτωση a), οι υδρίτες σχηματίζονται από τα ρευστά που έχουν ανέλθει από τα βαθύτερα μέρη κάτω από τον πυθμένα.

Αυτό το ρευστό είναι θερμότερο από τα περιβάλλοντα ιζήματα (από 15-20 °C σε βάθος κάτω από τον πυθμένα 1 μέτρου) και περιέχει αέριο υπό διάλυση και ίσως ως ελεύθερη φάση. Οι υδρίτες κρυσταλλώνονται από αυτό το θερμό ρευστό όταν γίνεται κρύο και η διαλυτότητα των αερίων μειωθεί.



Εικόνα 1.20: Μοντέλο διεργασιών σχηματισμού υδριτών κατά τη δράση λασποηφαιστείου (Milkov, 2000).

Και τα δύο αντιδρώντα (νερό και αέριο) που συμμετέχουν στον σχηματισμό των υδριτών έχουν προέλθει από βαθύ, εξωτερικό ρευστό που φιλτράρεται μέσω των λασποηφαιστειακών ιζημάτων. Αυτή η διαδικασία είναι ανάλογη με τη συμβατική χαμηλής θερμοκρασίας υδροθερμική διαδικασία σχηματισμού του ορυκτού (Tomkeieff, 1983).

Στο περιφερειακό μέρος του λασποηφαιστείου (περίπτωση b), οι υδρίτες σχηματίζονται από το αέριο που προέρχεται από το κεντρικό μέρος του λασποηφαιστείου, και μεταφέρεται υπό διάλυση με διάχυση. Αφ' ετέρου, το νερό που συμμετέχει στο σχηματισμό των υδριτών περιέχεται στα περιβάλλοντα ιζήματα (τοπικό νερό). Επιπροσθέτως, κάποιο τοπικό βιοχημικό αέριο μπορεί να συλληφθεί από τους υδρίτες. Κατά συνέπεια, σε αυτήν την περίπτωση το τοπικό νερό αντικαθιστάται εν μέρει από τους υδρίτες λόγω του ανεφοδιασμού αερίου από μια εξωτερική πηγή (λασποηφαιστειακού ρευστού). Αυτή η διαδικασία του σχηματισμού υδριτών είναι ανάλογη με συμβατική διαδικασία μετασωμάτωσης σχηματισμού των ορυκτών (Tomkeieff, 1983).

Σε οποιοδήποτε σημείο μεταξύ κεντρικού και περιφερειακού μέρους του λασποηφαιστείου, είναι πιθανή η μίξη υδροθερμικής και μετασωματικής διαδικασίας. Η πηγή του νερού (λασποηφαιστειακή ή τοπική) καθορίζει το ποια από αυτές τις δύο διαδικασίες είναι κυρίαρχες.

<u>1.6. ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΑ ΠΕΔΙΑ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΥΔΡΙΤΩΝ</u>

Παρακάτω θα αναφερθούν κάποια αντιπροσωπευτικά πεδία εμφάνισης υδριτών σε συγκεκριμένα γεωλογικά περιβάλλοντα.

<u>1.6.1 Περιοχή Cascadia:</u>

Η λεκάνη Cascadia βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή σύγκλισης δύο λιθοσφαιρικών πλακών, της πλάκας Juan de Fuca και της πλάκας της Βόρειας Αμερικής (Εικόνα 1.21). Αυτή η σύγκλιση έχει δημιουργήσει μια σειρά από υποπαράλληλα πρίσματα προσαύξησης. Η τεκτονική ανύψωση και επώθηση που οφείλεται στη σύγκλιση δημιούργησαν επωθήσεις, δομές διαστολής και πτυχές κατά μήκος των πρισμάτων με χαρακτηριστικό παράδειγμα το Hydrate Ridge. Τα ρήγματα επεκτείνονται διαμέσου των προσαυξημένων ιζημάτων και των υδριτών που βρίσκονται σε αυτά. Σε κάποιο βάθος τα ρήγματα συναντούν μία αποθήκη ρευστών που περιέχει νερό από την αποσταθεροποίηση των υδριτών και ελεύθερο μεθάνιο.

Τα ρήγματα αυτά λειτουργούν ως αγωγοί/ κανάλια μέσα από τα οποία το νερό και το μεθάνιο φτάνει στην επιφάνεια του ωκεάνιου πυθμένα. Παρόλο που η πίεση και η θερμοκρασία στις περιοχές εμφάνισης των υδριτών στη ράχη του πρίσματος είναι μέσα στο πεδίο σταθερότητας του υδρίτη διαφεύγει ελεύθερο μεθάνιο στη βάση της στήλης του νερού. Προφανώς, οι έντονες εκροές μαζί με απότομες διαφυγές ζεστών ρευστών επιτρέπουν στην αέρια φάση να φτάσει στη στήλη του νερού, όπου διαλύεται και δημιουργεί μια μεγάλη εμφάνιση (plume) μεθανίου (Εικόνα 1.22a).



Εικόνα 1.21: Λεκάνη Cascadia (<u>http://ghff.nrcan.gc.ca/iodp_e.php</u>)

Τα ρευστά που ανέρχονται από βάθη κάτω από τη ζώνη σταθερότητας των υδριτών είναι θερμότερα από τα περιβάλλοντα πετρώματα με αποτέλεσμα οι υδρίτες να αποσαθρώνονται και η ζώνη σταθερότητάς τους μετατοπίζεται προς τα πάνω. Η διαφυγή των ρευστών κατά μήκος των ρηγμάτων μπορεί να προκαλέσει μία ανατροφοδότηση όπου θα επιτρέψει στα «θερμά» ρευστά να ανέλθουν, τα οποία με τη σειρά τους θα ενισχύσουν την αποσταθεροποίηση των υδριτών και πιθανώς να δημιουργήσουν μια σταδιακή αποστράγγιση. Ένας τέτοιος τεκτονικός μηχανισμός πιθανώς να λαμβάνει χώρα στα περιθώρια σύγκλισης στην περιοχή Cascadia. Αυτές οι διαδικασίες που συμβαίνουν κοντά στην ακτή πιθανόν να μεταφέρουν μεθάνιο και να

Στη βόρεια κορυφογραμμή της ράχης Hydrate εμφανίζεται μια ποικιλία υδριτών στα ιζήματα κοντά στον πυθμένα της θάλασσας. Από δειγματοληψίες στην στήλη των ιζημάτων οι υδρίτες σχηματίζουν ευδιάκριτες στρώσεις (Εικόνα 1.22b), πάχους μερικών χιλιοστών έως και εκατοστών που εκτείνονται από 2mm έως 100cm κάτω από την επιφάνεια του θαλάσσιου πυθμένα.

Αντιθέτως σε μεγαλύτερα βάθη βρέθηκε ένα συνεχόμενο στρώμα υδριτών που είναι πυκνό και αρκετά συμπαγές για να διεξαχθεί περαιτέρω δειγματοληψία. Η μεγάλη πυκνότητα των ιζημάτων που γειτνιάζουν με τα στρώματα του υδρίτη φανερώνει ότι η διαθεσιμότητα του νερού μπορεί να είναι ένας περιοριστικός παράγοντας στον σχηματισμό υδρίτη.



Εικόνα 1.22: (a) Διαφυγή μεθανίου στην επιφάνεια του πυθμένα και στη στήλη του νερού, (b) υδρίτης που σχηματίζει στρώσεις, (c) εμφάνιση υδρίτη στην επιφάνεια του πυθμένα (<u>http://www.neptune.washington.edu/science_wrkgp/Subduction_Gases.html</u>).

<u>1.6.2 Περιοχή Barbados:</u>

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιοχή των νήσων Barbados κοντά στην Καραϊβική. Στην περιοχή αυτή έχει δημιουργηθεί ένα πρίσμα προσαύξησης εξαιτίας της συνεχούς συσσώρευσης ιζημάτων που αρχικά αποτέθηκαν στον ωκεάνιο φλοιό του Ατλαντικού. Τα ιζήματα αυτά είναι νεότερα των 90 εκ. ετών (Άνω Κρητιδικό). Η σύγκλιση της μικροπλάκας της Καραϊβικής με την πλάκα του Ατλαντικού από ανατολή σε δύση με ταχύτητα 2,1 cm/y έχει ανυψώσει ένα μέτωπο παραμόρφωσης με διεύθυνση

Βορράς-Νότος. Μία μεγάλη ποσότητα χερσογενών ιζημάτων μεταφέρθηκε από τη νότια πλευρά της Αμερικής και δημιούργησε το πρίσμα προσαύξησης, το οποίο βόρεια έχει έκταση 80Km και πάχος 900m και νότια φτάνει σε έκταση τα 300Km και πάχος τουλάχιστον τα 5Km. Τα χερσογενή ιζήματα, που υπάρχουν στην περιοχή, είναι πλούσια σε αργιλικό υλικό με αποτέλεσμα να ευνοείται η ύπαρξη λασποηφαιστείων (Godon et al., 2003). Συγκεκριμένα στην περιοχή Manon με έκταση περίπου 30Km² και συντεταγμένες περίπου 13°B και 57°Δ υπάρχουν λασποηφαίστεια σε θαλάσσια βάθη περίπου 5000m κατά μήκος μιας ζώνης διάρρηξης με διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ, σχεδόν κάθετα στο μέτωπο παραμόρφωσης. Η κυκλοφορία των ρευστών λαμβάνει χώρα σε μεγάλη κλίμακα, σε έκταση από εκατό μέχρι αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα, και κατευθύνονται προς τα λασποηφαίστεια, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 14 (Le Pichon et al., 1991 και Henry et al., 1996). Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι για να φτάσουν τα ρευστά στην επιφάνεια του πυθμένα:

- Κατά μήκος της ζώνης αποκόλλησης (Εικόνα 1.23), η οποία, σε ευρεία κλίμακα, αποτελεί την κύρια διάρρηξη και
- Διαμέσου πλήθους διαρρήξεων μικρότερης κλίμακας που υπάρχουν σε ολόκληρη την ιζηματογενή στήλη του πρίσματος προσαύξησης, πάχους 4Km (Εικόνα 1.23).

Στην περιοχή Barbados βρέθηκαν τρία λασποηφαίστεια, τα Cyclope, Atalante και Manon καθώς και δύο διάπειρα (A, C), που φαίνονται και στην Εικόνα 1.24. Το Cyclope προσομοιάζει με το Atalante έχοντας μία κύρια οπή από την οποία παρατηρούνται ροές λάσπης και σχήμα κώνου επίπεδο.





Εικόνα 1.23: Τρόποι διαφυγής ρευστών στην περιοχή του πρίσματος προσαύξησης Barbados (Godon et al., 2003).



Εικόνα 1.24: Τα λασποηφαίστεια και διάπειρα στην περιοχή Barbados (Godon et al., 2003).

Το λασποηφαίστειο Manon έχει επίσης μία κύρια οπή, αλλά δεν παρατηρείται σε αυτό ροή λάστης. Τα διάπειρα Α, C μοιάζουν με υβώματα μέσα σε μία υποβυθιζόμενη λεκάνη χωρίς ορατή ροή λάστης. Μέσα από τις παραπάνω δομές αποβάλλονται θερμά ρευστά με θερμοκρασία πάνω από 20,4 °C, ενώ το θαλασσινό νερό στον πυθμένα, στις περιοχές αυτές, φτάνει τους 2,1 °C. Στην περιοχή αυτή, ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι συνεχής και τα ιζήματα αποτελούνται από λεπτόκοκκα υλικά με πορώδες περίπου 75%. Κατά κύριο λόγο αποτελούνται από αργιλικά ορυκτά με 5% ανθρακικά ορυκτά. Αυτή η σύσταση δεν παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στα δείγματα που πάρθηκαν από την στρωματογραφική στήλη 10μέτρων. Η μόνη δομή που παρουσίασε μεγαλύτερο ποσοστό ανθρακικών ορυκτών είναι το διάπυρο C.

<u>1.6.3 Περιοχή του τόξου της Καλαβρίας:</u>

Η περιοχή εμφάνισης λασποηφαιστείων τοποθετείται στο Βόρειο Ιόνιο, στις ακτές της Καλαβρίας (Βόρεια Ιταλία) και έχει έκταση 225 x 160Km με βάθη από 1500 έως 3500m (Εικόνα 1.25). Οι μελέτες στην περιοχή αυτή έγιναν προκειμένου να υπάρχει μια πιο σαφή εικόνα για το πρίσμα προσαύξησης του τόξου Καλαβρίας και έδειξαν ότι εμφανίζονται τεκτονικές δομές συμπίεσης και διαστολής σαν ένα σύμπλεγμα από ταπεινώσεις και υβώματα που παραθέτονται υποπαράλληλα με το τόξο. Επίσης αναγνωρίζονται τοξοειδείς ιζηματογενείς κατολισθήσεις πολλών χιλιομέτρων εκατέρωθεν των ταπεινώσεων. Το μεγαλύτερο όμως ενδιαφέρον εστιάζεται στις περιοχές όπου βρέθηκαν κωνικά υποθαλάσσια υβώματα με ύψος από 50 μέχρι 200m και εύρος 1-3Km και που πιθανόν αποτελούν ηφαίστεια λάστης. Κάποια από αυτά μάλιστα παρουσιάζουν ομοιότητες με τα λασποηφαίστεια όπου βρέθηκαν στην Μεσογειακή ράχη.

Σύμφωνα με τα γεωλογικά και γεωφυσικά στοιχεία που συλλέχθηκαν η περιοχή χωρίστηκε και δύο επιμέρους περιοχές (Εικόνα 1.26). Η πρώτη είναι στο εσωτερικό τμήμα του τόξου (Gemelli), όπου εντοπίστηκαν, από τρισδιάστατα σεισμικά, μικρές λεκάνες που πιθανόν να εξηγούν την έλλειψη των υποθαλάσσιων καναλιών. Σε αυτό το τμήμα υπάρχουν δύο λασποηφαίστεια κωνικού σχήματος με ύψος 200m και έκταση 1,2Km τα οποία ονόμασαν «Δίδυμα». Εκεί βρέθηκαν ιζηματογενείς κλάστες γωνιώδους σχήματος όπου προσομοιάζουν με τα λατυποπαγή λάσπης (mud breccia) που βρέθηκαν στα λασποηφαίστεια της ανατολικής Μεσογείου. Τα ιζήματα αυτά έχουν αποτεθεί πολύ κοντά στον θαλάσσιο πυθμένα ή πάνω σ' αυτόν, γεγονός που πιθανόν υποδηλώνει πρόσφατη ενεργοποίηση ηφαιστειακής δραστηριότητας.



Εικόνα 1.25: Περιοχή μελέτης στο τόξο Calabrian (http://www.eu-hermes.net/)

Πάνω από τα breccia, σε ορισμένα δείγματα, υπήρχαν άργιλοι πάχους 0.5m. Σε ένα από αυτά τα δείγματα στη βάση των αργίλων παρατηρήθηκε διαφυγή αερίου που προήλθε από οπή διαμέτρου 2cm και που πιθανόν να πιστοποιεί την ύπαρξη υδριτών.



Εικόνα 1.26: Εσωτερικό και εξωτερικό τμήμα του τόξου της Καλαβρίας (http://www.eu-hermes.net/)

Η δεύτερη περιοχή είναι στο εξωτερικό τμήμα του τόξου (la Ciccione) (Εικόνα 1.26), όπου βρέθηκαν διαφορετικές δομές από τα «Δίδυμα». Συγκεκριμένα η μεγαλύτερη δομή που βρέθηκε από σεισμικά προφίλ είναι ένας αγωγός λάστης ύψους 200m, με διάμετρο 8Km που εκτείνεται σε 1950-2200m βάθος νερού. Επί του πυθμένα ή 10cm κάτω από αυτόν εντοπίστηκαν mud breccias γκρι χρώματος, που διαφέρουν από αυτά της περιοχής Gemelli, περιέχοντας λιγότερο ιλύ και άμμο, κυρίως κλάστες.

<u>1.6.4 Περιοχή Olimpi:</u>

Μία επίσης ενδιαφέρουσα περιοχή εμφάνισης υδριτών είναι η περιοχή Νότια της Κρήτης, η περιοχή Olimpi, που φαίνεται στην Εικόνα 1.27:



Εικόνα 1.27: Περιοχή Olimpi (Aloisi et al., 2000).

Η ράχη της Μεσογείου, στην οποία βρίσκεται και η εν λόγω περιοχή, είναι ένα σημαντικό πρίσμα προσαύξησης που αποτυπώνει τη ζώνη υποβύθισης στον Ελληνικό χώρο (Le Pichon et al., 1982a; Ryan et al., 1982). Είναι μια τοξοειδής ζώνη παραμορφωμένων ιζημάτων που επεκτείνεται πάνω από 1500 χιλ. από τη δύση προς την ανατολή με ανάγλυφο που φτάνει μέχρι και τα 2 χιλ.. Στα νότια το εξωτερικό μέτωπο της παραμόρφωσης αποτυπώνεται από μια σειρά μικρών αβυσσικών πεδίων (της Ιονίου, της Σύρτης και του Ηροδότου) (Εικόνα 1.28). Συμπεραίνεται ότι το σύμπλεγμα προσαύξησης (εξωτερικά και κεντρικά τμήματα) επωθείται προς το Βορρά πάνω στο παθητικό τμήμα ανάδρασης (backstop) (Εικόνα 1.29). Στα βόρεια το παθητικό τμήμα ανάδρασης οριοθετείται από τις ελληνικές τάφρους (του Ματαπάν στα δυτικά και του Πλίνιου και Στράβωνα στα ανατολικά), (Εικόνα 1.28) που δημιουργούν βάθη έως και 5000 μ..



Εικόνα 1.28: Γενική απεικόνιση της τεκτονικής της Μεσογείου (Από Zitter, 2004).

Δύο ζώνες από εύπλαστα στρώματα μπορούν να θεωρηθούν ως επίπεδα αποκόλλησης μέσα στο πρίσμα: το στρώμα αλίτη του Μεσσηνίου και βαθύτερα οι άργιλοι του Κρητιδικού. Από την ανάλυση υψηλής διακριτικότητας πολυκάναλων σεισμικών προφίλ, προτάθηκαν δύο φάσεις προσαύξησης για τη Μεσογειακή ράχη (Mascle & Chaumillon, 1998):

- Ένα πρίσμα προ- Μεσσηνίας ηλικίας (το εσωτερικό τμήμα) που προσφύεται σε μία ζώνη αποκόλλησης που βρίσκεται μέσα στις αργίλους του Απτίου (Κ. Κρητιδικού) και
- Μία μετά- Μεσσηνίου προσαύξηση (το εξωτερικό τμήμα) που δημιουργείται σε μία ζώνη αποκόλλησης μέσα στο εύπλαστο στρώμα (αλίτη) του Μεσσηνίου.



Εικόνα 1.29: Τομή που απεικονίζει το τεκτονικό καθεστώς στην περιοχή της ζώνης καταβύθισης (Kopf, Robertson, Volkmann, 2000).

Τα λασποηφαίστεια της περιοχής Olimpi δομούνται κατά κύριο λόγο από mud breccia των οποίων τα μεγαλύτερης ηλικίας συστατικά είναι ηλικίας Κατωτέρου Κρητιδικού (Άπτιο) με παρενστρώσεις πελαγικών ιζημάτων. Τα ηφαίστεια αυτά έχουν σχήμα δόμου με ακανόνιστη βάση και διάμετρο που σε πολλές περιπτώσεις είναι μεγαλύτερη από 1 χιλ. που μπορεί να φτάσει και τα 16 χιλ. στην περίπτωση του ηφαιστείου Gelendzhik. Στα περισσότερα ηφαίστεια λάστης το στόμιο του κρατήρα τους έχει υποστεί καθίζηση εξαιτίας της πίεσης που ασκεί το φορτίο που φέρουν τα ηφαίστεια πάνω στα φτωχά διαγενημένα ιζήματα. Όπως φαίνεται από δειγματοληψίες που έχουν γίνει στην περιοχή Olimpi τα λασποηφαίστεια έχουν ενεργοποιηθεί πρόσφατα αλλά στην παρούσα χρονική περίοδο είναι ανενεργά και αυτό πιστοποιείται από την ύπαρξη πελαγικών ιζημάτων πάνω από τα ιλυολατυποπαγή (mud breccia).

Οι πτυχές που παρατηρούνται στην περιοχή αυτή είναι συμμετρικές με ένα μέσο μήκος πτύχωσης της τάξεως των 750 m, παραμορφώνοντας ιζήματα σε βάθη μέχρι αρκετών εκατοντάδων μέτρων και σχηματίζονται πιθανώς στην οροφή μιας αποκόλλησης. Τα περισσότερα από τα ρήγματα που παρατηρούνται στην ανώτερη περιοχή της Μεσογειακής ράχης είναι υποπαράλληλα των σκελών των πτυχών. Επιπλέον, τα B100°A και B20°A υποκάθετα ρήγματα παραμορφώνουν τα πελαγικά ιζήματα και καθορίζουν τα όρια κάποιων ροών με mud breccia. Κατά μήκος του εσωτερικού μετώπου παραμόρφωσης, στο βόρειο τμήμα της περιοχής Olimpi, οι επιφάνειες των ρηγμάτων που αναγνωρίστηκαν με μία κυρίαρχη παράταξη ανατολή – δύση, πιθανόν αντικατοπτρίζουν ανάστροφα ρήγματα που κλίνουν προς το Νότο (Galindo-Zaldivar, Nieto, Woodside, 1996).

<u>1.7 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΕΤΑΙ ΜΕ</u> ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΥΔΡΙΤΩΝ ΣΕ ΛΑΣΠΟΗΦΑΙΣΤΕΙΑ

Στην περιοχή Olimpi απαντώνται λασποηφαίστεια που υποστηρίζεται ότι δημιουργήθηκαν από τον συνδυασμό της έντονης τεκτονικής δραστηριότητας που σχετίζεται με υποβυθιζόμενο ωκεάνιο φλοιό, τη δημιουργία πρίσματος προσαύξησης και την υπερσυμπίεση των υπερκείμενων ιζημάτων. Με τη δράση βακτηριδίων, εν μέρει αναερόβιων, **δημιουργείται μεθάνιο μέσα σε σαπρωπιλικά ιζήματα του πρίσματος προσαύξησης**, το οποίο κινητοποιείται διαμέσου καναλιών εξ αιτίας **ενός έντονου συμπιεστικού εντατικού πεδίου**, εντός ρηγματογόνων ζωνών από βάθη μέχρι και 7 χιλιομέτρων έως την επιφάνεια του πυθμένα. Στις περιπτώσεις αυτές οι λάσπες των ηφαιστείων περιέχουν υδρίτες με χαρακτηριστικό σήμα θερμογενετικής προέλευσης (βαρύτεροι υδρογονάνθρακες). Ο παραπάνω μηχανισμός γένεσης φαίνεται στην Εικόνα 1.30.



 Εικόνα 1.30: Πιθανός μηχανισμός γένεσης υδριτών

 (http://iodp.tamu.edu/publications/PR/311PR/prel14.html#1020478)

Στην ίδια περιοχή οι Kopf et al. (2000) μελετώντας την προέλευση του οργανικού υλικού και των ιλυολατυπαπαγών στο λασποηφαίστειο Milano με την μέθοδο της ανάκλασης του βιτρινίτη, προτείνουν ένα τεκτονικό μοντέλο με πιθανούς χώρους προέλευσης δύο διαφορετικές περιοχές τροφοδοσίας: Κατά τον εκταφιασμό των επάλληλων καλλυμάτων των Εξωτερικών Ελληνίδων που εμφανίζονται στην Κρήτη αποτέθηκε ένας σημαντικός όγκος προϊόντων αποσάθρωσης στις μεγάλες νεογενείς λεκάνες και τάφρους που δημιουργήθηκαν ταυτόχρονα, σε αντίθεση με σήμερα, που παρατηρείται ότι αποτίθεται πολύ μικρή ποσότητα των παραπλήσιων προϊόντων στην σημερινή μεγάλη αποθετική λεκάνη την τάφρο του Πλινίου. Στην περίπτωση που είχαν συσσωρευτεί μεγάλοι όγκοι ιζήματος με υψηλό ρυθμό ιζηματογένεσης, τότε αυτές οι αποθέσεις θα έπρεπε να είχαν συσσωρευτεί ως μια ακολουθία ιζημάτων ελαφρά συμπαγοποιημένων με πλούσιο περιεχόμενο σε ρευστά, στην περιοχή μπροστά από το τόξο, στην τάφρο του « παλαιο-Πλινίου». Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από σεισμικές καταγραφές το Κρητικό block που κλίνει ελαφρώς προς Βορρά καλύπτεται στο νότιο

τμήμα του από παραμορφωμένες στρώσεις της «εσωτερικής ράχης» (Εικόνα 1.31C). Αυτή η μετατόπιση πίσω από την επώθηση θα μπορούσε να έχει παγιδέψει μερικά από τα αρχικώς μη συμπαγοποιημένα υλικά πλήρωσης της τάφρου όπως φαίνεται από τα ιζήματα διακοπτόμενης τροφοδοσίας της τάφρου του Πλινίου βόρεια της περιοχής Olimpi. Σε αυτό το μοντέλο η ιλύς που κάλυψε το Κρητικό block παρέμεινε σε ενδιάμεσο βάθος (όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα ωριμότητας σε αυτή τη μελέτη) μέχρι τη στιγμή που η περιοχή επηρεάστηκε από back thrust, επιτρέποντας την άνοδο υλικού χαμηλής πυκνότητας με πλούσιο περιεχόμενο σε ρευστά διαμέσου ασυνεχειών (εικόνα 5D). Όπου υπάρχουν διαθέσιμα σεισμικά δεδομένα οι δόμοι ιλύος φαίνονται να σχετίζονται είτε με τα ανάστροφα και κανονικά ρήγματα είτε παρατηρούνται κατά μήκος διαρρήξεων. Στηριζόμενοι σε αυτό το μοντέλο οι ανωτέρω ερευνητές δέχονται έναν **ενταφιασμό του αρχικού οργανικού υλικού της τάξης των δύο περίπου χιλιομέτρων** μέσα σε ένα έντονο **συμπιεστικό εντατικό πεδίο**.

Για την ηλικία των ιλυολίθων και των ιλυολατυποπαγων στην ίδια περιοχή έχουν προταθεί τέσσερις διαφορετικές εκδοχές. Η πρώτη υπόθεση έγινε από τους Cita et al. το 1981 ύστερα από την ανακάλυψη των mud breccia στη Μεσογειακή ράχη, οι οποίοι προτείνουν ότι το matrix προήλθε από τις αργίλους του μέσου Κρητιδικού σε μεγάλο βάθος μέσα στο πρίσμα προσαύξησης. Αυτή η άποψη υιοθετήθηκε και από επόμενες δημοσιεύσεις, υποστηριζόμενη από την ύπαρξη μικροαπολιθωμάτων του Κρητιδικού μέσα στα mud breccias, χωρίς όμως να υπάρξει περαιτέρω διερεύνηση. Η αναφερόμενη Κρητιδική ηλικία της ιλύος συμπίπτει με την ηλικία των παλαιότερων κλαστών που βρέθηκαν, έτσι ώστε να γίνει αποδεκτή η Κρητιδική ηλικία από μια καθαρά στρωματογραφική οπτική γωνία. Παρόλα αυτά, η εικόνα άλλαξε ριζικά όταν κατά τη διάρκεια του προγράμματος ODP έγινε δειγματοληψία δύο πυρήνων στα λασποηφαίστεια Milano και Napoli. Η εξέταση των δειγμάτων έδειξε, σύμφωνα με τους Emeis et al. (1996), ότι αν και υπάρχουν Κρητιδικά μικροαπολιθώματα μέσα στα breccia, δεν ανακαλύφθηκε κανένας κλάστης που να περιέχει μικροαπολιθώματα παλαιότερα

Η δεύτερη υπόθεση βασίζεται σε αποτελέσματα μελέτης της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη σε οργανικό υλικό πυρήνων από το λασποηφαίστειο Napoli.



Εικόνα 1.31: Τεκτονικό μοντέλο που παρουσιάζει την πιθανή περιοχή ταχείας απόθεσης ελαφρώς συμπαγοποιημένων ιζημάτων στην προηγούμενη της σημερινής τάφρου του Πλινίου (αποκαλούμενη «τάφρος παλαιο-Πλινίου) που προήλθαν από την διάβρωση μιας ταχέως ανερχόμενης ομάδας καλυμμάτων της Κρήτης: Α) Παρουσιάζει το αρχικό στάδιο μιας «σταθερής κατάστασης» υποβύθισης/ συσσώρευσης της παλαιο-Μεσογειακής ράχης πριν την έναρξη της ανάστροφης επώθησης (backthrusting). B) Αναπτύχθηκε μία μορφολογική τάφρος στο όριο μεταξύ του άκαμπτου Κρητικού καλύμματος και του παλαιού πρίσματος προσαύξησης («εσωτερική ράχη»), η αποκαλούμενη «τάφρος παλαιο-Πλινίου», η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως λεκάνη προ του τόξου. Γ) Η εσωτερική ράχη άρχισε να καλύπτει το Κρητικό περιθώριο με ρήγματα ανάστροφης επώθησης. Αυτή η διαδικασία που οφείλεται και στην σύγκλιση της Αφρικής και στην διαστολή του Αιγαίου Πελάγους, μπορεί να έχει παγιδεύσει κάποιες από τις αποθέσεις της «τάφρου παλαιο-Πλινίου» πλούσιες σε ρευστά. Δ) Η διαφορά πυκνότητας μπορεί να λειτούργησε ως μια φυσική δύναμη για την διαφυγή ιλύος διαμέσου ασυνεχειών, πχ τα ρήγματα ανάστροφης επώθησης στην περιοχή Οlimpi (Από Kopf et al., 2000).

Οι Schulz et al. το 1997 πρότειναν ότι το mud matrix των mud breccias είναι ηλικίας Μεσσηνίου, έχοντας αποτεθεί κατά τη διάρκεια χαμηλής στάθμης της θάλασσας, αλλά ατελούς ξήρανσης της Μεσογείου. Η υπόθεση αυτή υποστηρίχθηκε από την ανακάλυψη πανίδας γλυκού νερού και υφάλμυρου μέσα στο matrix.

Η τρίτη υπόθεση βασίζεται σε ένα μοντέλο, των De Lange και Brumsack το 1998, αξιοποίησης του νερού που απελευθερώνεται από την αποσύνθεση των υδριτών που πραγματοποιείται με την επαναδραστηριοποίηση μιας προσωρινά συμπαγοποιημένης ιλύος. Η υπόθεση αυτή βασίστηκε στην ένδειξη του ενδιάμεσου χημισμού του νερού, που προήλθε από τα mud breccia των πυρήνων στα λασποηφαίστεια Milano και Napoli.

Η τέταρτη υπόθεση έγινε από τους Akhmanov και Woodside το 1998, οι οποίοι υποστήριξαν ότι το matrix προήλθε από τους ίδιους τους κλάστες ως αποτέλεσμα ισχυρών αλληλεπιδράσεων (τριβή μεταξύ των κλαστών).

Όπως μπορεί να συμπεράνει κανείς παραμένουν ανοιχτά και αναπάντητα πάρα πολλά ερευνητικά ερωτήματα που σχετίζονται και με την προέλευση ιζημάτων ικανών να δημιουργήσουν μεθάνιο αλλά επίσης σχετιζομένων με τις πολύπλοκες διεργασίες διαφυγής του από βαθύτερους σε ανώτερους κλαστικούς ορίζοντες. Είναι όμως γενικά παραδεκτό ότι οι κινήσεις των ρευστών πραγματοποιούνται μέσα σε ένα εντατικό πεδίο συμπίεσης.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</u> ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η περιοχή από όπου έχουν παρθεί τα δείγματα και ως εκ τούτου αποτελεί την περιοχή μελέτης, βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου που αποτελεί μία από τις πλέον τεκτονικά ενεργές περιοχές στον πλανήτη. Ειδικότερα, η περιοχή μελέτης βρίσκεται δυτικά της Κύπρου και νότια των Τουρκικών ακτών. Είναι ένα σύμπλεγμα υποθαλάσσιων υβωμάτων που αποτελείται από τρία διακριτά υποθαλάσσια όρη, τον **Αναξίμανδρο στα Δυτικά**, τον **Αναξιμένη Νότια και Δυτικά** και τον **Αναξαγόρα στα Ανατολικά** Στη βιβλιογραφία εμφανίζεται η όλη περιοχή σαν Αναξίμανδρος με την ευρεία έννοια και το ύβωμα Αναξίμανδρος με τη στενότερη έννοια. Η περιοχή Αναξίμανδρος, με την ευρεία έννοια, οριοθετείταιστη δύση από τη βαθιά ωκεάνια λεκάνη της Ρόδου (με βάθη μέχρι 4485 μ), βορειοανατολικά από μια ενδιάμεσου βάθους λεκάνη, αυτή της Φοινίκης (~ 3000 μ) και από την πιο ρηχή (~2600 μ) λεκάνη της Αττάλεια στην ανατολή, όπως φαίνεται και στη εικόνα 2.2.

Το καθαυτό ύβωμα Αναξίμανδρος, στα δυτικά, έχει μία ήπια μορφολογία και διατέμνεται από ρήγματα διεύθυνσης Β20⁰Α δηλαδή ΒΒΑ-ΝΝΔ και μεταπτώσεις άνω των 600 μέτρων (Εικόνα 2.1). Στο ύβωμα αυτό δεν έχουν παρατηρηθεί λασποηφαίστεια.



Εικόνα 2.1: Τομή του υβώματος Αναξίμανδρος (Veen et al., 2004)

Το βουνό **Αναξιμένης** (εικόνα 2.2), στα νοτιοδυτικά, είναι μία επιμήκεις καμπυλωμένη περιοχή που συνορεύει με το νότιο και ανατολικό τμήμα μίας μεγάλης μάζας ιζημάτων με σχεδόν ημισελεινοειδής λοβούς, που ονομάστηκε Great Slide. Η βόρεια απότομη πλαγιά του ελέγχεται από ρήγματα διαφορετικού προσανατολισμού. Το νότιο τμήμα του έχει παράταξη ΒΑ-ΝΔ και οριοθετείται από ρήγματα με διεύθυνση Β70°Α, ενώ το βόρειο τμήμα οριοθετείται από ρήγματα με διεύθυνση Β20°Α. Η ομαλή ΝΑ πλαγιά του υβώματος Αναξιμένης (εικόνα 2.2) οριοθετείται από μία σειρά ρηγμάτων με διεύθυνση Β20°Α. Αυτή η πλευρά του Αναξιμένη διατέμνεται από δύο μεγάλες (έως 3Km πλάτος) διατμητικές ζώνες με διεύθυνση Β20°Α (εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2(A) Βαθυμετρικός χάρτης της περιοχής της Ανατολικής Μεσογείου, (B) Γεωτεκτονικός χάρτης της Ανατολικής Μεσογείου (Veen et al., 2004), 1= Το λασποηφαίστειο Kula, 4= Το λασποηφαίστειο Kazan, 5= Το λασποηφαίστειο Amsterdam (Veen et al., 2004).

Τοπικά, τα Πλειοκαινικά-Τεταρτογενή ιζήματα απαντώνται σε μικρές περιοχές, τα οποία φαίνονται να περιορίζονται από ταπεινώσεις του αναγλύφου που ελέγχονται από ρήγματα. Μερικά από τα μεγάλα ρήγματα διεύθυνσης B70°A εμφανίζονται να φτάνουν μέχρι το βουνό Αναξαγόρας, αλλά τα ρήγματα με διεύθυνση B20°A φτάνουν έως τα δυτικά όρια αυτού του βουνού που ελέγχονται από ρήγματα με διεύθυνση B150°A (εικόνα 2.3). Αυτή η κατάσταση υποδηλώνει ότι τα ρήγματα με διεύθυνση B20°A είναι παλαιότερα από τα ρήγματα με διεύθυνση B150°A που διατέμνουν και οριοθετούν το βουνό Αναξαγόρας, καθώς επίσης υποδηλώνει ότι τα ρήγματα με διεύθυνση B70°A είναι η πιο πρόσφατη τεκτονική δομή. Το νότιο άκρο του βουνού Αναξιμένης σχηματίστηκε από μία ζώνη ρηγμάτων με διεύθυνση B70°A η οποία συνδέεται δυτικότερα με μία βαθιά τάφρο διαχωρίζοντας έτσι αυτό το βουνό από την σχετικά επίπεδη περιοχή της Μεσογειακής ράχης. Το λασποηφαίστειο **Amsterdam** στην ΝΑ άκρη του βουνού Αναξιμένης βρίσκεται σε αυτή τη ζώνη ρηγμάτων με διεύθυνση B70°A, η οποία περιλαμβάνει πολλά μικρότερης κλίμακας σχετιζόμενα ρήγματα που ανήκουν στις ομάδες ρηγμάτων με διευθύνσεις B70°A και N60°A.



Εικόνα 2.3: Τομή με διεύθυνση Α-Δ από το ύβωμα Αναξιμένης προς το ύβωμα Αναξαγόρας (Veen et al., 2004).

Σεισμικές γραμμές κατά μήκος του βουνού **Αναξαγόρας**, στα ανατολικά, συνηγορούν στην άποψη ότι αυτό το βουνό είναι ένα υπερυψωμένο τμήμα της περιοχής Florence Rise, που καθορίζεται από ρήγματα με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και διατέμνεται από αρκετά ρήγματα με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ.



Εικόνα 2.4: Τομή με διεύθυνση Α-Δ από τη λεκάνη της Ρόδου νοτιοανατολικά προς την περιοχή Great Slide και το βουνό Αναξιμένης (Veen et al., 2004)..

Ενώ τα δυτικά βουνά κυριαρχούνται από ρήγματα με διεύθυνση κλίσης Β70°Α και Β20°Α, το βουνό Αναξαγόρας κυριαρχείται (οριοθετείται και διατέμνεται) από ρήγματα με διεύθυνση Β150°Α, ενώ επίσης το διατέμνουν μερικές από τις ζώνες ρηγμάτων με διεύθυνση Β70°Α μεγαλύτερης κλίμακας (εικόνα 2.2). Αυτά τα ρήγματα με διεύθυνση Β70°Α μεγαλύτερης κλίμακας (εικόνα 2.2). Αυτά τα ρήγματα με διεύθυνση Β150°Α δεν υπάρχουν στην περιοχή του Αναξίμανδρου και του Αναξιμένη. Αρκετές γραμμώσεις με διεύθυνση Β-Ν στο βαθυμετρικό χάρτη της εικόνας 2.2, μπορούν να ερμηνευτούν ως κανονικά ρήγματα. Αυτά τα ρήγματα είναι περιορισμένα (μικρότερα από 10Km), και η κατά μήκος ανάπτυξή τους περιορίζεται από πο πολύπλοκες ζώνες ρηγμάτων με διεύθυνση Β120°Α, όπως παρουσιάζονται από τα ρήγματα V-7 και V-8 στην εικόνα 2.2. Αυτή η κατάσταση υποδηλώνει ότι τα ρήγματα Β-

ρήγματα διαστολής που έχουν μία άγνωστη ακόμα σχέση με τα ρήγματα διεύθυνσης B120°A. Στην τομή (εικόνα 2.3) αυτά τα ρήγματα διεύθυνσης B120°A εμφανίζονται να είναι σχετικά νέα, καθώς διατέμνουν το Πλειοκαινικό-Τεταρτογενές κάλυμμα και παρουσιάζουν «δομές λουλουδιού» (flower structure) που δημιουργούν μικρότερες βαθυμετρικές βαθμίδες. Παρόλα αυτά, είναι δύσκολο να θεωρηθεί ότι προέρχονται από οριζόντια ρήγματα επειδή δεν υπάρχουν ενδείξεις οριζόντιας μετατόπισης. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα ρήγματα αυτά, διεύθυνσης B120°A, σχετίζονται με πλάγια ρήγματα με πολύπλοκες γεωμετρίες.

Στο όρος Αναξαγόρας στα ανατολικά εμφανίζονται δύο λασποηφαίστεια από όπου έγινε δειγματοληψία. Στο λασποηφαίστειο Kula (εικόνα 2.2B) παρατηρούνται επίσης σχετικά μικρά ρήγματα διεύθυνσης B10°A που λειτουργούν ως αγωγοί διαφυγής ιλύος. Παρόλα αυτά, δε συνδέονται όλα τα λασποηφαίστεια με ρήγματα και διαρρήξεις του ίδιου προσανατολισμού. Για παράδειγμα, το λασποηφαίστειο Kazan (εικόνα 2.2B) διατέμνεται από ρήγματα με τουλάχιστον 6 διαφορετικούς προσανατολισμούς, υποδεικνύοντας πολύπλοκη παραμόρφωση στην συμβολή των κύριων ζωνών ρηγμάτων με διευθύνσεις B70°A και B120°A (εξαιτίας της θέσης του στην επαφή μεταξύ των βουνών Αναξιμένης και Αναξαγόρας). Τα λασποηφαίστεια που βρέθηκαν νότια του Αναξαγόρα σχετίζονται επίσης από ρήγματα διεύθυνσης B170A και B120A. Όλα αυτά τα ηφαίστεια έχουν διαρρήξεις διεύθυνση B120A, οι οποίες έχουν μηδαμινή σημασία σε σχέση με τις άλλες διευθύνσεις.

Το ρήγμα διεύθυνσης B120A διαχωρίζει τη ζώνη πτυχώσεως, η οποία έχει πάνω από 800 μέτρα ίζημα ηλικίας Πλειο-Τεταρτογενούς και τη βαθιά λεκάνη της Αττάλειας πάχους μεγαλύτερο από 1700μέτρα. Οι αναστομούμενες τάφροι φτάνουν έως και 100 μέτρα πάνω από τον περιβάλλοντα πυθμένα και φαίνεται να σχετίζονται με πτυχές στα ιζήματα της ενότητας PQ. Ο συνδυασμός της πτύχωσης πάνω από ισχυρά πτυχωμένα και πιθανώς ρηγματωμένα στρώματα ενδεχομένως να υποδεικνύει αλατοκίνηση των εβαποριτών του Μεσσηνίου, που βρίσκονται σε αφθονία στην λεκάνη της Αττάλειας.

Οι Woodside et al. (1998) εντόπισαν την περιοχή Great Slide, που αποτελεί μια εκτενή (περίπου 2200 Km²) και ογκώδη (550 Km³) ενότητα πολλαπλών λοβών και δεβριτικών ροών με διεύθυνση ροής βόρεια και νοτιοδυτική. Προήλθε από την περιοχή μεταξύ των υβωμάτων του Αναξίμανδρου και του Αναξιμένη, δημιουργώντας μία μεγάλη τοπογραφική ταπείνωση από όπου η ενότητα των Πλειο-Τεταρτογενών ιζημάτων απουσιάζουν (εικόνα 2.4). Οι διαπειρικές ζώνες που απεικονίζονται στα σεισμικά καθώς και η διαφοροποίηση στις σεισμικές ταχύτητες ενδεχομένως να σηματοδοτούν την παρουσία και διαφυγή αερίου ή την ανοδική πορεία ρευστών.

Η ύπαρξη των υποθαλάσσιων υβωμάτων έχει δεχθεί πολλές ερμηνείες. Αρχικά, τα υβώματα Αναξίμανδρος θεωρήθηκαν ως επωθημένα τμήματα του θαλάσσιου πυθμένα της Νεοτηθύος, που σχηματίστηκαν από τεκτονικές διεργασίες σε καθεστώς συμπίεσης. Στη συνέχεια, τα θεώρησαν ως τμήματα φλοιού που αποσπάστηκαν από τη νοτιοδυτική Τουρκία κατά τη διάρκεια μιας φάσης κατάρρευσης του ορογενούς μετά το Μειόκαινο. Μια άλλη άποψη, προτείνει ότι ήταν προωθημένα, προς Βορρά, τμήματα της Αφρικανικής λιθόσφαιρας που σχηματίστηκαν κατά την επωθητική διαδικασία.

Πρόσφατατα υποθαλάσσια υβώματα της περιοχής Αναξίμανδρος θεωρείται να αντιπροσωπεύουν την υποθαλάσσια συνέχεια των τεκτονικών ενοτήτων που εμφανίζονται στη χέρσο του νοτιοδυτικού τμήματος της Τουρκίας. Όλη η περιοχή μπορεί να θεωρηθεί ως προέκταση του τεκτονικού συμπλέγματος που υπάρχει στην περιοχή της Isparta Angle στις ακτές της νότιας Τουρκίας και αποτελεί μέρος μίας ευρείας ζώνης παραμόρφωσης που καθορίζει τα όρια της πλάκας. Για παράδειγμα, οι διαφυγές υδρογονανθράκων και στο ανατολικό τμήμα των υβωμάτων Αναξίμανδρος (Αναξαγόρας) και στα καλύμματα του συμπλέγματος της Αττάλειας (φλόγες στην Chimaera), υποδεικνύει μία συσχέτιση μεταξύ αυτών των δύο περιοχών.

Τα υποθαλάσσια υβώματα Αναξίμανδρος έχουν χαρακτηριστεί σαν μια περιοχή τεκτονικών ορίων. Πιο αναλυτικά, το δυτικό τμήμα, στο οποίο εμφανίζονται τα υβώματα Αναξίμανδρος και Αναξιμένης και τα λασποηφαίστεια Amsterdam και Thessaloniki, θεωρείται ότι ανήκει τεκτονικά στην προχώρα του ενεργού Ελληνικού νησιωτικού τόξου και το ανατολικό τμήμα, στο οποίο εμφανίζεται το όρος Αναξαγόρας με τα λασποηφαίστεια Kazan και Kula, θεωρείται ότι ανήκει τεκτονικά στη δυτική περιοχή του ανενεργού Κυπριακού τόξου. Η περιοχή αυτή θεωρείται ότι βρίσκεται υπό κσθεστώς διάτμησης.

Κατά μήκος της δυτικής ζώνης του Κυπριακού τόξου (Florence Rise), τα περισσότερα χαρακτηριστικά της ζώνης καταβύθισης εκλείπουν. Δεν υπάρχει ηφαιστειακό τόξο, τάφρος, πρίσμα προσαύξησης καθώς και χαμηλή και διάσπαρτη

58

σεισμικότητα. Βασιζόμενοι στις παρατηρηθέντες τεκτονικές δομές, οι Woodside et al., (2002) υποστηρίζουν ότι η περιοχή Florence Rise είναι μια δεξιόστροφη οριζόντιας μετατόπισης και πλευρικής συμπίεσης ρηξιγενής ζώνη.



Εικόνα 2.5: Περιοχή Ανατολικής Μεσογείου, σύμπλεγμα υβωμάτων Αναξίμανδρος (Veen et al., 2004).

Τα δυτικά και νότια υβώματα σε αυτήν την περιοχή (Αναξίμανδρος και Αναξιμένης) θεωρείται ότι δομούνται από τους νηριτικούς ασβεστόλιθους της ενότητας Bey Daglari στην Νοτιοδυτική Τουρκία (που είναι ομόλογοι της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων των Εξωτερικών Ελληνίδων Οροσειρών), ενώ το ανατολικό ύβωμα Αναξαγόρας θεωρείται μια συνέχεια του οφιολιθικού συμπλέγματος των καλυμμάτων της Αττάλειας (εικόνα 2.6). Τα λασποηφαίστεια Kazan και Kula βρέθηκαν στο ανατολικό τμήμα, όπου εντοπίστηκαν μεγάλα κανονικά ρήγματα διεύθυνσης BBΔ-NNA καθώς και ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης (Zitter, 2004).



Εικόνα 2.6: Γεωτεκτονικός χάρτης της Ανατολικής Μεσογείου (Veen et al., 2004). 1= Το λασποηφαίστειο Kula, 4= Το λασποηφαίστειο Kazan, 5= Το λασποηφαίστειο Amsterdam (Veen et al., 2004).

Το αλπικό υπόβαθρο του όρους Αναξίμανδρος δομείται από νηριτικούς ασβεστόλιθους της ενότητας Bay Daglari, που είναι ομόλογη των πλακωδών ασβεστολίθων που δομούν το νησί της Κρήτης και καλύπτεται από ιζήματα Μειοκαίνου, Πλειοκαίνου και Τεταρτογενούς.
Οι αποθέσεις του φλύσχη είναι τα πιο συχνά απαντώμενα πετρώματα που προήλθαν από τα υβώματα Αναξίμανδρος, Αναξιμένης και από το νοτιοδυτικό τμήμα του Αναξαγόρα. Αυτός ο υποθαλάσσιος φλύσχης είναι πολύ πιθανό να υπέρκεινται του υποβάθρου Bay Daglari, όπως συμβαίνει και στις ακτές της νοτιοδυτικής Τουρκίας, όπου προήλθε από τα λυδικά καλύμματα, από ΒΔ, ηλικίας κατώτερου-μέσου Μειοκαίνου.

Η παρουσία των οφιολιθικών πετρωμάτων στο βορειοανατολικό τμήμα του υβώματος Αναξαγόρας και στην ηπειρωτική κατωφέρεια νοτιοανατολικά της Φοινίκης υποδεικνύει μία συνέχεια των καλυμμάτων της Αττάλειας προς τα νότια. Έτσι συμπεραίνεται ότι η λιθολογική αντίθεση στα υβώματα του Αναξαγόρα σχετίζεται με την επώθηση Aksu του μέσου Τορτονίου, ο οποία έφερε τα καλύμματα του συμπλέγματος της Αττάλειας προς τα δυτικά, πάνω στην ανθρακική πλατφόρμα του Bay Daglari στην νοτιοδυτική Τουρκία.

Τα ιζήματα που παρατηρούνται σύμφωνα με τα σεισμικά που έχουν γίνει στην περιοχή του Αναξίμανδρου φτάνουν το πάχος των 1200 μέτρων, υποδεικνύοντας ότι η ακολουθία ιζημάτων Πλειοκαίνου-Τεταρτογενούς (PQ) αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο τμήμα της περιόδου από το Πλειόκαινο έως σήμερα. Παλαιοντολογικές ενδείξεις από βαρυτικούς πυρήνες υποδεικνύουν ότι η ακολουθία ιζημάτων Πλειοκαίνου-Τεταρτογενούς αποτέθηκε σε ένα βαθύ θαλάσσιο περιβάλλον, παρόλο που δεν υπάρχουν ακριβείς πληροφορίες για το βάθος των περιοχών όπου δεν έγιναν δειγματοληπτικές έρευνες. Με δεδομένο ότι η ενότητα PQ αποτέθηκε μετά την δράση της επώθησης Aksu του μέσου Τορτονίου και ότι δεν υπάρχουν Μεσσήνιοι εβαπορίτες, τότε συμπεραίνεται ότι η βάση της ενότητας αυτής φτάνει μέχρι το Μεσσήνιο.

Η ενότητα των ιζημάτων του κατώτερου-μέσου Μειοκαινικού φλύσχη (MF), δυτικά του Αναξιμένη, αντιστοιχεί στις φλυσχικές αποθέσεις του κατώτερου-μέσου Μειόκαινου του Bay Daglari στη νοτιοδυτική Τουρκία. Αυτό υποδεικνύει ότι δεν υπήρχε βαθιά θαλάσσια λεκάνη σε αυτή την περιοχή ακριβώς πριν την απόθεση της ακολουθίας ιζημάτων Πλειοκαίνου-Τεταρτογενούς, που είναι όμοια με την θέση που βρίσκεται σήμερα η θαλάσσια λεκάνη της Ρόδου. Έτσι συμπεραίνεται ότι η ασυμφωνία μεταξύ των ενοτήτων MF και PQ σχηματίστηκε κάποια στιγμή μέσα στο ανώτερο Μειόκαινο (Μεσσήνιο) και σηματοδοτεί μία περίοδο από κατακόρυφες τεκτονικές κινήσεις του φλοιού και διάβρωση που δημιουργήθηκε από την επώθηση Aksu στο μέσο Τορτόνιο και την πτώση της στάθμης της θάλασσας στο Μεσσήνιο.

Κατά τη διάρκεια του Σεραβάλιου και Τορτονίου αναπτύχθηκε μία διάταξη από τάφρους διεύθυνσης B120° σε μία μεγάλη ηπειρωτική περιοχή του νοτίου Αιγαίου και νοτιοδυτικής Τουρκίας. Κατά το άνω Μειόκαινο μια κινηματική αλλαγή που σχετίστηκε με την κίνηση της πλάκας της Ανατολίας προς τα δυτικά, σηματοδότησε την έναρξη της διαφορικής ταπείνωσης που οδήγησε στον σχηματισμό των βουνών Αναξίμανδρος, η οποία με τη σειρά της χαρακτηρίζεται από μία τοπική ασυμφωνία μεταξύ κάτω-μέσο Μειοκαίνου και Πλειο-Τεταρτογενή ιζηματογενών ενοτήτων. Η παραμόρφωση των δυτικών υβωμάτων, κατά το Μεσσήνιο έως το Τεταρτογενές, χαρακτηρίζεται από αριστερόστροφη διάτμηση που κατευθύνεται B70°A, η οποία επηρεάστηκε από την επικράτηση κανονικών ρηγμάτων με διεύθυνση B20°A τα οποία δημιούργησαν επιμήκεις τάφρους. Κατά τη διάρκεια του Πλειοκαίνου, οι λεκάνες αυτές διατέμνονταν από αριστερόστροφες ζώνες διάτμησης διεύθυνσης B70°A, παρόλο που η συνεχής διαστολή του φλοιού υποδεικνύει παραμόρφωση που προκαλείται από πλάγια ρήγματα. Τα ανατολικά υβώματα χαρακτηρίζονται από ζώνες δεξιόστροφων πλαγιοκανονικών ρηγμάτων διεύθυνσης B150°A και στερούνται ενδείξεων σημαντικής πλάγιας κίνησης.

Όνομα ηφαιστείου λάσπης	Όνομα υβώματος εμφάνισης	Θέση στο χώρο	Κύρια ρήγματα	Ερμηνεία Αλπικού υποβάθρου	Πάχος μεταλπικών ιζημάτων	Ερμηνεία γεωτεκτονικού πεδίου
Thessaloniki	Αναξιμένης	Δυτικά και Βόρεια	B20°A кан B70°A	Νηριτικοί ασβεστόλιθοι της ενότητας Bey Daglari	??	Προχώρα του ενεργού Ελληνικού νησιωτικού τόξου
Amsterdam	Αναξιμένης	Δυτικά και Νότια (νοτιότερα από το Thessaloniki)	B20°A	Νηριτικοί ασβεστόλιθοι της ενότητας Bey Daglari	300m	Προχώρα του ενεργού Ελληνικού νησιωτικού τόξου

Kula	Αναξαγόρας	Ανατολικά και Βόρεια	B10ºA	Συνέχεια του οφιολιθικού συμπλέγματος των καλυμμάτων της Αττάλεια	??	Δυτική περιοχή του ανενεργού Κυπριακού τόξου
Kazan	Αναξαγόρας	Ανατολικά και Νότια	ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ	Συνέχεια του οφιολιθικού συμπλέγματος των καλυμμάτων της Αττάλεια	??	Δυτική περιοχή του ανενεργού Κυπριακού τόξου

Πίνακας 2.1: Πίνακας που περιγράφει τη θέση, τα κύρια ρήγματα, το αλπικό υπόβαθρο, το πάχος των ιζημάτων(όπου έχει εκτιμηθεί) και το γεωτεκτονικό καθεστώς των τεσσάρων λασποηφαιστείων έρευνας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Μεθοδολογία

<u>3.1 Η ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ</u>

Στην περιοχή Αναξίμανδρος της Ανατολικής Μεσογείου έγινε δειγματοληπτική έρευνα από το Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΚΘΕ) σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) με το ερευνητικό σκάφος ΑΙΓΑΙΟ του ΕΚΘΕ, τον Οκτώβριο-Νοέμβριο του 2004. Τα δείγματα συλλέχθηκαν με βαρυτικό πυρηνολήπτη (Gravity core), με δειγματοληπτικό κάδο (Box core) και με αυτόκλειστο πυρηνολήπτη (Aytoclave Piston Core-Anaximander(APCA core))από περιοχές όπου εμφανίζονται αναβλύσματα των ηφαιστείων λάστης Amsterdam, Kazan, Kula, Thessaloniki και Athina. Η συγκεκριμένη μελέτη έγινε σε 43 δείγματα από συγκεκριμένα τμήματα καρότων από λασποηφαίστεια Amsterdam, Kazan, Kula και Thessaloniki.

Το ΙΓΜΕ παραχώρησε τα δείγματα αυτά στο Πολυτεχνείο Κρήτης στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ ΙΙ». Αρχικά έγινε μία συστηματική καταγραφή των στοιχείων των δειγμάτων, τα οποία εισήχθησαν σε φύλλα EXCEL. Στον πίνακα που δημιουργήθηκε, όπως φαίνεται και παρακάτω, καταγράφηκαν σε αύξοντα αριθμό τα δείγματα, οι κωδικοί των σταθμών πυρηνοληψίας, το όνομα του λασποηφαιστείου από το οποίο συλλέχθησαν, η ημερομηνία της δειγματοληψίας, το βάθος πυθμένα, ο τρόπος δειγματοληψίας, το μήκος του πυρήνα, το βάθος δειγματοληψίας καθώς και το βάρος των δειγμάτων που δόθηκε από το ΙΓΜΕ. Τα δείγματα αυτά κατά κύριο λόγο αποτελούνται από ιλύς(70%) και δευτερευόντως από θραύσματα διαφόρων πετρωμάτων(30%).

Στον πίνακα 3.1 αναγράφονται τα 40 από τα 43 δείγματα διότι δεν δόθηκαν γεωγραφικές συντεταγμένες δειγματοληψίας για τα υπόλοιπα τρία κι έτσι ενώ επεξεργάστηκαν δεν ήταν δυνατόν να ενταχθούν στα αποτελέσματα της έρευνας.

A/A	Stations	Location	Depth	Time	Sampling	Core length	Sampling depth	Weight
1	AX02AP1A	Amsterdam M.V.	2030m	29/10/2004	APCA core	0.70m	0-28cm	181.79g

A/A	Stations	Location	Depth	Time	Sampling	Core length	Sampling depth	Weight
2	AX02AP1B	Amsterdam M.V.	2030m	29/10/2004	APCA core	0.70m	38-78cm	179.2g
3	AX02AP3	Amsterdam M.V.	2022m	1/11/2004	APCA core	Degassed 0.82m	20-30cm	202.7g
4	AX02BC1	Amsterdam M.V.	2030m	30/10/2004	Box core	0.48m	0-48cm	292.4g
5	AX02GC1A	Amsterdam M.V.	2030m	29/10/2004	Gravity core	0.35m	0-13cm	121.99g
6	AX02GC1B	Amsterdam M.V.	2030m	29/10/2004	Gravity core	0.35m	13-35cm	196.9g
7	AX02GC2A	Amsterdam M.V.	2030m	29/10/2004	Gravity core	0.94m	0-13cm	135.2g
8	AX02GC2B	Amsterdam M.V.	2030m	29/10/2004	Gravity core	0.94m	31-58cm	130g
9	AX03GC1A	Amsterdam M.V.	2024m	30/10/2004	Gravity core	0.95m	20-38cm	160.4g
10	AX03GC1B	Amsterdam M.V.	2024m	30/10/2004	Gravity core	0.95m	58-73cm	185.9g
11	AX04GC1B	Amsterdam M.V.	2024m	31/10/2004	Gravity core	0.92m	34-51cm	206.6g
12	AX04GC1A	Amsterdam M.V.	2024m	31/10/2004	Gravity core	0.92m	61-79cm	114g
13	AX05GC1	Amsterdam M.V.	2026m	31/10/2004	Gravity core	0.40m	0-35cm	435g
14	AX06GC1A	Amsterdam M.V.	2236m	31/10/2004	Gravity core	1.52m	69-81cm	169.5g
15	AX06GC1B	Amsterdam M.V.	2236m	31/10/2004	Gravity core	1.52m	107- 117cm	122g
16	AX08GC1A	Amsterdam M.V.	2026m	31/10/2004	Gravity core	1 m	33-40cm	108g
17	AX08GC1B	Amsterdam M.V.	2026m	31/10/2004	Gravity core	1m	62-70cm	128.3g
18	AX09GC1	Amsterdam M.V.	2022m	1/11/2004	Gravity core	0.95m	ТОР	134.6g

A/A	Stations	Location	Depth	Time	Sampling	Core length	Sampling depth	Weight
19	AX10GC1	Amsterdam M.V.	2022m	1/11/2004	Gravity core	0.80m	ТОР	181.6g
20	AX11GC1A	Amsterdam M.V.	2025m	1/11/2004	Gravity core	0.6m	10-21cm	187.19
21	AX11GC1B	Amsterdam M.V.	2025m	1/11/2004	Gravity core	0.6m	41-50cm	176.7g
22	AX13GC1	Amsterdam M.V.	2025m	2/11/2004	Gravity core	0.85m	12-25cm	189.9g
23	AX14GC1	Amsterdam M.V.	2025m	2/11/2004	Gravity core	0.72m	0-12cm	109.6g
24	AX19GC1	Kazan M.V.	1693m	3/11/2004	Gravity core	1.10m	23-39cm	116.2g
25	AX20GCI	Kazan M.V.	1693m	3/11/2004	Gravity core	1.05m	27-40cm	117.8g
26	AX21GC1	Kazan M.V.	1693m	3/11/2004	Gravity core	1.18m	43-51cm	203.5g
27	AX22GC1	Kazan M.V.	1692m	4/11/2004	Gravity core	0.60m	2-18cm	73.9g
28	AX23GC1	Kazan M.V.	1692m	4/11/2004	Gravity core	1.50m	122- 138cm	228.8g
29	AX27GC1B	Kazan M.V.	1696m	4/11/2004	Gravity core	1.10m	10-20cm	155g
30	AX27GC1A	Kazan M.V.	1696m	4/11/2004	Gravity core	1.10m	40-50cm	238.2g
31	AX37GC2	Kula M.V.	1641m	6/11/2004	Gravity core	0.83m	45-60cm	280g
32	AX46GC1A	Thessaloniki M.V.	1263m	7/11/2004	Gravity core	1.06m	5-19cm	76.3g
33	AX46GC1B	Thessaloniki M.V.	1263m	7/11/2004	Gravity core	1.06m	87-97cm	98g
34	AX48GC1B	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	Gravity core	1.30m	10-20cm	103.2g
35	AX48GC1A	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	Gravity core	1.30m	112- 122cm	119.5g

A/A	Stations	Location	Depth	Time	Sampling	Core length	Sampling depth	Weight
36	AX49AP1D	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	APCA core	0.70m	0-5cm	44.4g
37	AX49AP1c	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	APCA core	0.70m	5-10cm	34.3g
38	AX49AP1b	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	APCA core	0.70m	10-15cm	42g
39	AX49AP1a	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	APCA core	0.70m	15-20cm	65.1g
40	AX49AP1E	Thessaloniki M.V.	1264m	7/11/2004	APCA core	0.70m	20-42cm	181.2g

Πίνακας 3.1:Όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν στην παρούσα εργασία

Από τα παραπάνω δείγματα τα 23 συλλέχθηκαν από το λασποηφαίστειο Amsterdam, τα 9 από το Thessaloniki, τα 7 από το Kazan και 1 από το Kula.

Οι διαδικασίες επεξεργασίας των δειγμάτων και οι μεθοδολογίες που ακολουθήθηκαν συνοπτικά είναι οι εξής:

- Ελαχιστοποίηση της αγωγιμότητας προκειμένου να απομακρυνθούν τα άλατα που επηρεάζουν το αργιλικό κλάσμα.
- Κλασματικός Διαχωρισμός σε -1mm και +1mm προκειμένου να απομονωθούν τα θραύσματα και να επεξεργαστούν ξεχωριστά.
- > Προσδιορισμός κοκκομετρικής κατανομής του κλάσματος -1mm.
- Διαχωρισμός αργιλικού κλάσματος (<2μ), για να προσδιοριστούν τα αργιλικά ορυκτά στο αργιλικό κλάσμα.
- Κορεσμός με Mg για την διερεύνηση ὑπαρξης βερμικουλίτη εντός του αργιλικού κλάσματος.
- Μέτρηση του δείκτη Kuebler για τον προσδιορισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας του ιλλίτη.
- Γεωχημικές αναλύσεις του κλάσματος -1mm.

Πιο αναλυτικά:

Ελαχιστοποίηση της αγωγιμότητας:

Αρχικά πάρθηκαν περίπου 20g από κάθε δείγμα και επεξεργάστηκαν με απιονισμένο νερό, προκειμένου να μειωθεί η αγωγιμότητά τους. Η διαδικασία αυτή κρίθηκε απαραίτητη διότι τα άλατα που υπήρχαν στα δείγματα θα επηρέαζαν το αργιλικό κλάσμα. Η ελαχιστοποίηση της αγωγιμότητας έγινε με δύο τρόπους:

a) Στα πρώτα 14 δείγματα έγινε με φυγοκεντρήσεις προσθέτοντας κάθε φορά 150 ml απιονισμένο νερό. Η κάθε φυγοκέντρηση διαρκούσε περίπου 20 λεπτά σε φυγόκεντρο με 3800-3900 στροφές το δευτερόλεπτο και χρειάστηκαν περίπου 30 πλύσεις για κάθε δείγμα προκειμένου να φτάσει η αγωγιμότητα από τα 3,10mS στα 50-60 μS. Για την πορεία της πτώσης της αγωγιμότητας μέσω φυγοκεντρήσεων έχουν γίνει διαγράμματα στο EXCEL τα οποία παραθέτονται στο παράρτημα Ι. Επειδή η διαδικασία αυτή ήταν ιδιαίτερα χρονοβόρα και επίπονη στα επόμενα 29 δείγματα ακολουθήθηκε μια διαφορετική μεθοδολογία προκειμένου να πέσει η αγωγιμότητα τους.

β) Χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ημιπερατές μεμβράνες. Κάθε δείγμα ξεχωριστά τοποθετήθηκε σε αυτές τις μεμβράνες, βυθίστηκε σε δοχείο με απιονισμένο νερό χωρητικότητας 3 λίτρων και γινόταν ανανέωση του νερού στα δοχεία για χρονικό διάστημα 2 ημερών περίπου. Έτσι με το φαινόμενο της ώσμωσης σταδιακά η αγωγιμότητα έπεφτε στα επιθυμητά επίπεδα.

Κλασματικός Διαχωρισμός:

Στη συνέχεια έγινε κλασματικός διαχωρισμός των δειγμάτων με κόσκινο, στο κλάσμα >1mm (+1) και στο κλάσμα <1mm (-1), προκειμένου να απομονωθούν τα θραύσματα από την υπόλοιπη ιλύς και να επεξεργαστούν περαιτέρω. Η κοκκομετρία <2mm αποτελεί το κοκκομετρικό μέγεθος της ιλύος και θεωρητικά ο κοκκομετρικός διαχωρισμός έπρεπε να ακολουθήσει αυτό τον κανόνα. Από τους πρώτους όμως διαχωρισμούς διαπιστώθηκε ότι στο μέγεθος αυτό συγκεντρώνεται ένα μεγάλο ποσοστό από "mud breccia". Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε να μελετηθούν τα κλάσματα -1mm και +1mm. Από το κλάσμα >1 mm πάρθηκαν αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες (εικόνα 3.1) και στη συνέχεια και τα 40 δείγματα κονιορτοποιήθηκαν στον αχάτη, τοποθετήθηκαν σε αντικειμενοφόρους και ακτινογραφήθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Τα δείγματα αυτά αντιπροσωπεύουν την συνολική ορυκτολογική σύσταση των "mud breccia" σε αντίθεση με το κλάσμα -1mm που θεωρήθηκε ότι αντιπροσωπεύει το "mud matrix".



Εικόνα 3.1 Αντιπροσωπευτική φωτογραφία του κλάσματος >1mm

Κοκκομετρικές αναλύσεις:

Στο κλάσμα <1mm και των 40 δειγμάτων έγιναν κοκκομετρικές αναλύσεις με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων Laser. Κάθε δείγμα, ποσότητας της τάξεως των mg τοποθετήθηκε στο όργανο μέτρησης, που ονομάζεται Mastersizer S της Malvern Instruments, μέσα σε νερό, όπου και εναιωρήθηκε με τη βοήθεια υπερήχων. Στη συνέχεια, από το αιώρημα αυτό και με τις ακτίνες Laser, προέκυψαν οι κοκκομετρικές καμπύλες των δειγμάτων όπου αποτυπώθηκαν στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με το όργανο μέτρησης.

Διαχωρισμός αργιλικού κλάσματος (<2μ):</p>

Στα δείγματα κλάσματος <1mm έγινε ένας επιμέρους κλασματικός διαχωρισμός. Πάρθηκε δείγμα κλάσματος <2μ, προκειμένου να προσδιοριστούν τα ορυκτά στο αργιλικό κλάσμα. Όλα τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε ποτήρια ζέσεως 250ml και προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τα 200ml. Μετά από Ίώρα με 45λεπτά με πιπέτα πάρθηκε από τα ποτήρια δείγμα από την επιφάνεια (περίπου 1-1,5cm) και έγινε η τελική φυγοκέντρηση. Το δείγμα που απέμεινε ξηράνθηκε στους 50°C, κονιορτοποιήθηκε στον αχάτη και έπειτα τοποθετήθηκε σε υάλινους αντικειμενοφόρους προκειμένου να μετρηθούν στο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, κορεσμένα με γλυκόλη στους 60 °C για 24 ώρες και έχοντας υποστεί θέρμανση στους 375°C και στους 550°C για μία ώρα και 20 λεπτά, προκειμένου να εξακριβωθούν οι αργιλικές φάσεις των ορυκτών. Συγκεκριμένα ο κορεσμός με γλυκόλη έγινε για να διαχωριστεί ο σμεκτίτης από τον χλωρίτη, η θέρμανση στους 375°C για να διαχωριστεί ο του του χλωρίτη.

<u>Κορεσμός με Mg:</u>

Για περαιτέρω διερεύνηση δύο αργιλικών φάσεων, του μοντμοριλλονίτη από τον βερμικουλίτη χρειάστηκε να κορεστούν με μαγνήσιο (Mg) 8 δείγματα <2μ (αργιλικού υλικού)(AX02AP3, AX02BC1, AX09GC1, AX19GC1, AX21GC1, AX37GC2, AX48GC1A, AX49AP1E) και να μετρηθούν στο περιθλασίμετρο ακτίνων X σε συνθήκες περιβάλλοντος και κορεσμένα με γλυκερόλη. Σύμφωνα με τους Harward et al. (1969) ο μοντμοριλλονίτης μετά από κορεσμό σε μαγνήσιο και στη συνέχεια σε γλυκερόλη διογκώνεται και η αιχμή του στο (001) μετατοπίζεται από τα 14-15 A στα 17.4 A, ενώ στον βερμικουλίτη παραμένει σταθερή στα 14-14,1 A (πίνακας 3.2) (Thorez J., 1976).

Vaaaria	Μοντμοριλλονίτης	Βερμικουλίτης		
κορεομος	d(001) σε A	d(001) of A		
Mg	15,3	14,3		
Mg και γλυκερόλη	17,4	14,1		

Πίνακας 3.2:Διαχωρισμός μοντμοριλλονίτη – βερμικουλίτη (Harward et al., 1969)

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο είναι η εξής:

Πάρθηκε στερεό ένυδρο MgCl₂.6H₂O 203.31g και διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό 1lt ώστε να φτιαχτεί διάλυμα MgCl₂ 1M. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml από το συγκεκριμένο διάλυμα σε κάθε ένα από τα 8 δείγματα των <2μ, έγινε διασπορά τους με υπερήχους και φυγοκεντρήθηκαν με 9000στροφές το δευτερόλεπτο για δέκα λεπτά. Το διάλυμα μετά τη φυγοκέντρηση απομακρύνθηκε και στο υλικό που απέμεινε προστέθηκε ξανά διάλυμα MgCl₂ 1M (10 ml στο καθένα). Ύστερα από τη διασπορά τους στους υπερήχους το διάλυμα έμεινε αδιατάραχτο για 24 ώρες. Στη συνέχεια φυκεντρήθηκε, απομακρύνθηκε το διάλυμα και το υλικό που απέμεινε πλύθηκε με μεθανόλη 5-6 φορές (κάνοντας φυγοκεντρήσεις). Έπειτα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε γυαλάκια και μετρήθηκαν στο XRD υπό συνθήκες περιβάλλοντος και υπό κορεσμό με γλυκερόλη στους 60 °C για 24 ώρες.

<u>Μέτρηση δείκτη Kuebler:</u>

Ύστερα από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων έγινε εκλεκτική επιλογή 5 δειγμάτων που είχαν ενδείξεις ύπαρξης ιλλίτη και 5 δειγμάτων χωρίς αρχική ένδειξη ιλλίτη. Από τα πρώτα πέντε δείγματα(με ένδειξη ιλλίτη) επεξεργάστηκε το αργιλικό κλάσμα και τα μαργαϊκά θραύσματά τους και από τα τελευταία πέντε (χωρίς ένδειξη ιλλίτη) επεξεργάστηκε το αργιλικό τους κλάσμα.

Στα δείγματα αυτά έγινε επίδραση διαλύματος αραιού υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0.2N (125ml HCl 37% προστέθηκαν σε 5lt απιονισμένου νερού) προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ορυκτά (τα μαργαϊκά θραύσματα πρώτα κονιορτοποιήθηκαν και εναιωρήθηκαν σε απιονισμένο νερό) . Η ταχύτητα και η διάρκεια της αντίδρασης για κάθε δείγμα ήταν διαφορετική, από 3 έως 15 μέρες. Στη συνέχεια ουδετεροποιήθηκαν προσθέτοντας συνεχώς απιονισμένο νερό, προκειμένου το pH του διαλύματος να γίνει περίπου 7. Μετά από 3 ώρες και 20 λεπτά πάρθηκε από το επιφανειακό διάλυμα 200ml περίπου δείγματος, όπου φυγοκεντρήθηκε σε 3900στροφές το δευτερόλεπτο. Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν υπό συνθήκες περιβάλλοντος και στη συνέχεια τα αργιλικά κλάσματα των 5 πρώτων δειγμάτων με ένδειξη ιλλίτη κορέστηκαν με γλυκόλη στους 60 °C για 24 ώρες και θερμάνθηκαν στους 350°C και στους 550°C για

μία ώρα και 20 λεπτά. Στα ακτινοδιαγράμματα όπου ο ιλλίτης έδωσε έντονο peak, με τη βοήθεια του προγράμματος EVA, έγινε ο υπολογισμός του δείκτη Kuebler.

Στα 3 από τα 5 αργιλικά κλάσματα (με ένδειξη ιλλίτη) το peak του ιλλίτη δεν ήταν ιδιαίτερα έντονο, έτσι αραιώθηκαν 2 φορές σε 2 λίτρα απιονισμένο νερό και ακτινογραφήθηκαν ξανά. Οι αιχμές στον ιλλίτη που προέκυψαν ήταν έντονες και επομένως μετρήθηκε και σε αυτά ο δείκτης Kuebler.

<u>Γεωχημικές αναλύσεις:</u>

Σε 15 δείγματα κλάσματος <1mm (πίνακας 3.3), αντιπροσωπευτικά πάρθηκαν 5 από το λασποηφαίστειο Amsterdam, 4 από το Kazan, 1 από το Kula και 5 από το Thessaloniki, πραγματοποιήθηκαν γεωχημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των στοιχείων: Mg, Fe, Ca, Al, Si, Mn, Ti, P με φασματομετρία ακτίνων X (XRF) και των στοιχείων Na και K με το φλογοφωτόμετρο (flame photometer).

Stationa	Location	Dopth Time		Compling	Core	Sampling
Stations	Location	Depth	Time	Sampling	length	depth
	Amsterdam	2030m	20/10/2004	APCA	0.70m	0.00 am
ANUZAI IA	M.V.	2030111	23/10/2004	core	0.7011	0-20011
4X02BC1	Amsterdam	2030m	30/10/2004	Box core	0.48m	0-48cm
ANUZDOT	M.V.	2030111	30/10/2004	DOX COLE	0.4011	0-40011
	Amsterdam	2030m	20/10/2004	Gravity	0.35m	13 35cm
ANUZGCIB	M.V.	203011	29/10/2004	core	0.55111	10-00011
	Amsterdam	2024m	31/10/2004	Gravity	0.92m	34-51cm
77704001	M.V.	202411		core		
AX05GC1	Amsterdam	2026m	31/10/2004	Gravity	0 40m	0-35cm
7700001	M.V.	202011	01/10/2004	core	0.4011	0.00011
AX19GC1	Kazan M V	1693m	3/11/2004	Gravity	1 10m	23-39cm
/000001	Nazari wi.v.	1095111	3/11/2004	core	1.10111	20-03011
AX20GCI	Kazan M V	1693m	3/11/2004	Gravity	1.05m	27-40cm
7720001	Ruzun W.V.	1000111	0/11/2004	core	1.0011	27 40011
AX21GC1	Kazan M V	1693m	3/11/2004	Gravity	1 18m	43-51cm
7.0021001		1000111	0/11/2004	core	1.10111	

Stationa	Location	Donth	Time	Compling	Core	Sampling
Stations	Location	Depth	Time	Sampling	length	depth
AX27GC1B	Kazan M V	1696m	4/11/2004	Gravity	1 10m	10-20cm
70.210010	Ruzun m.v.	1000111	11112001	core	1.10111	10 20011
AX37GC2	Kula M V	1641m	6/11/2004	Gravity	0.83m	45-60cm
FX01002		104111	0/11/2004	core	0.0011	40-000111
AX46GC1A	Thessaloniki	1263m	7/11/2004	Gravity	1.06m	5-19cm
7000 IA	M.V.	120011	11112004	core	1.0011	0 100111
AX46GC1B	Thessaloniki	1263m	7/11/2004	Gravity	1.06m	87-97cm
AX40001B	M.V.	120011	77172004	core	1.0011	07-07 611
Δ¥/0ΔΡ1c	Thessaloniki	1264m	7/11/2004	APCA	0.70m	5-10cm
	M.V.	1204111	//11/2004	core	0.7011	J-10011
ΔΧ49ΔΡ1Δ	Thessaloniki	1264m	7/11/2004	APCA	0 70m	15-20cm
	M.V.	120411	11112004	core	0.7011	10-20011
ΔΧΔ9ΔΡ1⊏	Thessaloniki	1264m	7/11/2004	APCA	0 70m	20-42cm
	M.V.	1204111	7711/2004	core	0.7011	20-42611

Πίνακας 3.3: Δείγματα στα οποία έγιναν χημικές αναλύσεις

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μέτρηση των στοιχείων των δειγμάτων στο XRF είναι η παρακάτω:

Αρχικά ζυγίστηκε 1,5g από κάθε δείγμα, τρίφτηκε στον αχάτη και ψήθηκε στους 1000°C. Μετά την πύρωση πάρθηκε 1 g από το καθένα και αναμείχθηκε, στον αχάτη, με 10 g συντηκτικού, τετραβορικού λιθίου (LiBO₄) ώστε το μείγμα να γίνει ομογενές. Στη συνέχεια κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήρια λευκοχρύσου, προστέθηκαν 2-3 σταγόνες LiBr και τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 980 °C για 10 λεπτά περίπου. Το ρευστό που δημιουργήθηκε τοποθετήθηκε σε ειδικές βάσεις λευκοχρύσου στους 350 °C όπου κρυσταλλώθηκε και στη συνέχεια μετρήθηκε στο φασματόμετρο ακτίνων Χ.

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα στοιχεία Κ⁺ και Na⁺ στο φλογοφωτόμετρο (flame photometer) χρειάστηκε να γίνει διαλυτοποίηση των 15 δειγμάτων με σύντηξη. Έτσι ακολουθήθηκε η εξής μεθοδολογία:

Από τα 15 δείγματα, τα οποία είχαν υποστεί απώλεια πύρωσης, πάρθηκε 0,1g από το καθένα και προστέθηκε πενταπλάσια ποσότητα (0,5g) συντηκτικού, τετραβορικού λιθίου (LiBO₄) ώστε το μείγμα να γίνει ομογενές. Στη συνέχεια αυτό τοποθετήθηκε σε χωνευτήρια λευκοχρύσου και ψήθηκε σε φούρνο στους 980 °C για 20 λεπτά. Έπειτα τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως, προστέθηκε 30ml διαλύματος νιτρικού οξέος(HNO₃) 3% στο καθένα και αναδεύτηκαν σε οριζόντιο αναταράχτη για 24 ώρες. Το υλικό που πλέον είχε διαλυτοποιηθεί μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή. Προκειμένου να φτιαχτεί το διάλυμα του HNO₃ 3% χρησιμοποιήθηκαν 46 ml πυκνού HNO₃, τοποθετήθηκαν σε φιάλη των 1000 ml και προστέθηκε απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Για την μέτρηση των στοιχείων K⁺ και Na⁺ στο φλογοφωτόμετρο χρειάστηκε επίσης να γίνουν κάποια standards προκειμένου να φτιαχτεί η καμπύλη περιεκτικότητάς τους σε ppm. Για το Na⁺ φτιάχτηκαν 4 standards των 3, 5, 8 και 10 ppm, ενώ για το K⁺ φτιάχτηκαν 6 standards των 0.5, 1, 2, 6, 8, και 10 ppm.

Για τα standards του Na⁺ χρησιμοποιήθηκε διάλυμα των 1000ppm NaCl. Από αυτό πάρθηκαν 10 ml και αραιώθηκαν στα 100ml προκειμένου να φτιαχτεί διάλυμα NaCl. των 100 ppm. Από αυτό πάρθηκαν 3, 5, 8 και 10 ml αντίστοιχα και αραιώθηκαν στα 100ml προκειμένου να φτιαχτούν τα αντίστοιχα standards των 3, 5, 8 και 10 ppm. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και τη δημιουργία των standards του K⁺.

Στη συνέχεια ακολούθησε επεξεργασία των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων, όπως η δημιουργία αντιπροσωπευτικών διαγραμμάτων που απεικονίζουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων σε κάθε λασποηφαίστειο, στατιστική επεξεργασία (μέσοι όροι, συνάφειες, συσχετίσεις) των συγκεντρώσεων με τη βοήθεια του προγράμματος SPSS.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα δενδροδιάγραμμα που παριστάνονται οι διαφορετικές μεθοδολογίες και η σειρά χρήσης τους στην πορεία των εργαστηριακών πειραμάτων σε συνδυασμό με τις μεθοδολογίες επεξεργασίας των δεδομένων που προέκυψαν.



3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΛΟΙΠΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.2.1 Εξοπλισμός υπαίθρου



Εικόνα 3.2: Το ερευνητικό σκάφος ΑΙΓΑΙΟ του Εθνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών (http://www.hcmr.gr/greek_site/institutes/support/aigaio.html)

Τα πυρηνοληπτικά δείγματα πελαγικών ιζημάτων συλλέχθηκαν με Βαρυτικό πυρηνολήπτη (Gravity core), με δειγματολήπτη κάδου (Box core) και με αυτόκλειστο πυρηνολήπτη (Aytoclave Piston Core-Anaximander(APCA core)), όπως δείχνουν και οι παρακάτω εικόνες 3.3 - 3.5.



Εικόνα 3.3: Box core



3.2.2 Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD)

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε στα περισσότερα δείγματα είναι τύπου D - 500 Siemens, ενώ τα τελευταία δείγματα μετρήθηκαν στο καινούριο περιθλασίμετρο τύπου D8-Advance της Bruker AXS με τάση 35 KV, ένταση 35 mA και καταμετρητή LynxEye speed detector και φίλτρο Ni. Και τα δύο όργανα μέτρησης ανήκουν στο Εργαστήριο Γενικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

- ο τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως
- ο τη λυχνία των ακτίνων-Χ
- ο το γωνιόμετρο
- ο τον απαριθμητή των ακτίνων-Χ
- ο την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- τη μονάδα του μικροϋπολογιστή, ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση των δειγμάτων.

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (από Μακρή Π., 2001).

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τις ακτίνες-Χ για κρυσταλλογραφική ανάλυση ήταν ο Bragg το 1913. Η περίθλαση των ακτίνων-Χ στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν ακτίνες-Χ προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία (Εικόνα 3.6) 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:

 $n\cdot\lambda = 2d\eta\mu\theta$,

Όπου, n: τάξη ανάκλασης, λ: μήκος κύματος, *d* : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου, θ: γωνία πρόσπτωσης.





3.2.3 Φασματόμετρο ακτίνων Χ (XRF)

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εγραστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκε το όργανο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (EDS-XRF), τύπου Bruker S2 Ranger. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 40kV με φίλτρο αργιλίου (500μm) για τον προσδριορισμό των βαρύτερων στοιχείων (Fe, Mn, Ti, Ca, K) και στα 20kV για τα ελαφρύτερα στοιχεία (P, Si, Al, Mg).

Στην παρακάτω εικόνα 3.7 φαίνεται ένα σύγχρονο φασματόμετρο ακτίνων Χ το οποίο αποτελείται από (Περδικάτσης, 2006):

- ο Τη λυχνία παραγωγής της πρωτογενούς ακτινοβολίας Χ
- Τον ευθυγραμμιστή
- ο Τον αναλυτή κρύσταλλο
- Τον ανιχνευτή
- Το ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης και καταγραφής



Εικόνα 3.7: Σύγχρονο φασματόμετρο ακτίνων Χ, (Από Περδικάτση, 2006)

Εάν βομβαρδιστεί ένα άτομο με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε εκδιώκονται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των θέσεων αυτών συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων Χ, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα.

Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε (Περδικάτσης, 2006).

3.2.4 Αναλυτής Mastersizer S της Malvern Instruments

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων (Mastersizer S) αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

- Πηγή Laser ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το Laser είναι τύπου He-Ne (λ=0,63µm) και ιδιαίτερα διαδεδομένο, καθώς προσφέρει ακρίβεια και μικρό σήμα θορύβου από ότι τα Laser μεγαλύτερου μήκους κύματος.
- Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα τεμάχιο από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με ένα αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Χρησιμοποιείται ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς να σημαίνει ότι ο μεγάλος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση.

Μια από τις μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής ταξινόμησης του υλικού είναι η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση δέσμης ακτίνων Laser, η οποία μετρά την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (dv). Αντίθετα στην κλασική κοσκίνιση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da) που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Το εύρος μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη Laser είναι 100 - 0.1 μm και περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Αντίθετα στην κοσκίνιση το εύρος κυμαίνεται μεταξύ 500.000 και 75μm.

Η μέθοδος στηρίζεται στην διάχυση και διάθλαση των ακτινών Laser από αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικά λοιπόν, καθώς η ακτίνα Laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται και από την πυκνότητα τους (από Μακρή Π., 2001).

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u> ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

<u>4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ</u>

Τα αργιλικά ορυκτά αντιπροσωπεύουν περίπου το 50% της ιζηματογενούς λιθόσφαιρας, συμπεριλαμβανομένης και της ζώνης διαβρώσεως του φλοιού της Γης. Η ηπειρωτική χλωρίδα και κυρίως τα καλλιεργούμενα φυτά δεν μπορούν να υπάρξουν χωρίς το έδαφος όπου τα αργιλικά ορυκτά μαζί με το humus αποτελούν αφενός μεν την κυριότερη δεξαμενή τροφής αφετέρου δε το ρυθμιστή του υδατικού συστήματος. Στη γεωλογική ιστορία της Γης τα αργιλικά ορυκτά έχουν σχηματιστεί και εξακολουθούν να σχηματίζονται ως τα πιο κοινά προϊόντα από την αλληλεπίδραση μεταξύ της λιθόσφαιρας, υδρόσφαιρας και της ατμόσφαιρας με τη συμμετοχή πολλές φορές της βιόσφαιρας (Τσώλη-Καταγα, 1990).

Η προέλευση των αργιλικών ορυκτών είναι ένα θέμα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν 92 δευτερογενή προϊόντα της χημικής αποσάθρωσης και σχηματίζονται από την εξαλλοίωση πρωτογενών πετρογενετικών ορυκτών: αστρίων, μαρμαρυγιών, αμφιβόλων, πυροξένων και ολιβίνη σε κατάλληλες κλιματικές συνθήκες και σε χρονική διάρκεια.

Τα κύρια περιβάλλοντα στα οποία υπάρχουν ή μπορούν να σχηματιστούν τα αργιλικά ορυκτά είναι: α) Το περιβάλλον αποσάθρωσης μεταξύ της επιφάνειας της γης και της ατμόσφαιρας β) Το περιβάλλον ιζηματογένεσης επί ή κοντά στον πυθμένα των δέλτα ποταμών, στους κόλπους, τις λίμνες ή τους ωκεανούς γ) Τα περιβάλλοντα διαγένεσης/ υδροθερμικά που χαρακτηρίζονται από κάπως υψηλότερες θερμοκρασίες και/ ή πιέσεις από ιζηματογενή ή περιβάλλοντα αποσάθρωσης.

Οι πιθανοί μηχανισμοί για το σχηματισμό αργιλικών ορυκτών συνοψίζονται ως εξής: α) Νεοσχηματισμός λόγω καθίζησης από διάλυμα, β) Νεοσχηματισμός λόγω κρυστάλλωσης από άμορφο κολλοειδές υλικό, γ) Μετασχηματισμός από ένα προϋπάρχον μη αργιλικό ορυκτό, δ) Μετασχηματισμός των φύλλων (layers) από ένα προϋπάρχον αργιλικό ορυκτό (ή συγγενές φυλλοπυριτικό, πχ μίκα) κατά το οποίο διατηρείται σημαντικό μέρος της τάξης της δομής (Τσώλη-Καταγά, 1990).

Οι βασικές μονάδες που περιέχονται στην ατομική δομή των αργιλικών ορυκτών είναι δύο. Η πρώτη αποτελείται από στοιβάδες **πυριτικών τετραέδρων**, όπου τα τετράεδρα SiO₄ μοιράζονται τρία από τα οξυγόνα τους με τα γειτονικά τετράεδρα και διευθετούνται έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα εξαγωνικό δίκτυο το οποίο επαναλαμβάνεται επ' άπειρον για να σχηματίσει ένα στρώμα με σύσταση Si₂O₅. Στις στοιβάδες αυτές τα τετράεδρα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε οι κορυφές τους να είναι στραμένες προς την ίδια διεύθυνση και οι βάσεις τους να είναι στο ίδιο επίπεδο.

Η δεύτερη βασική μονάδα αποτελείται από δύο στρώματα πυκνά στοιβαγμένων οξυγόνων ή υδροξυλίων στα οποία είναι ένθετα άτομα αργιλίου, σιδήρου ή μαγνησίου σε **οκταεδρική διάταξη** έτσι ώστε να ισαπέχουν από τα έξι οξυγόνα ή υδροξύλια. Υπάρχουν δύο είδη οκταεδρικών φύλλων ανάλογα με το βαθμό πλήρωσης της στοιβάδας. Εάν όλα τα οκτάεδρα είναι καλυμμένα, όπως στη δομή του βρουσίτη (Mg₃(OH)₆), όπου το ιόν που βρίσκεται στο οκτάεδρο είναι το Mg, τότε το φύλλο ονομάζεται **τριοκταεδρικό**. Ενώ, εάν τα 2/3 των οκταέδρων είναι κατηλλημένα και το τρίτο είναι διαθέσιμο, όπως στη δομή του γκιψίτη (Al₂(OH)₆), όπου το ιόν που βρίσκεται στο οκτάεδρο είναι το Al, τότε το φύλλο ονομάζεται **διοκταεδρικό** (Brown G., 1984).

Η δομή που σχηματίζεται από την ένωση ενός οκταεδρικού φύλλου (layer) και ενός τετραεδρικού ονομάζεται δομή 1:1 ενώ αυτή που αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά καλείται δομή 2:1.

Στην παρακάτω εικόνα 4.1 φαίνεται η πορεία εξέλιξης των ορυκτών για τον σχηματισμό των αργιλικών.



Εικόνα 4.1: Μετατροπή και αποσάθρωση των ορυκτών για τον σχηματισμό αργιλικών (<u>http://www.earthsci.unimelb.edu.au/Thomas/Iteng/enge02.html</u>)

Ο **ιλλίτης** σχηματίζεται σε σχετικά υγρό κλίμα με άφθονη παρουσία καλίου από την εξαλλοίωση μαρμαρυγιών (κυρίως μοσχοβίτη), ουσιαστικά ανήκει στην ομάδα των ορυκτών των μαρμαρυγιών, που δεν διογκώνονται. Η δομή του είναι παρόμοια με αυτήν του μοσχοβίτη (2:1) καθώς αποτελείται από δύο φύλλα πυριτικών τετραέδρων με ένα κεντρικό οκταεδρικό φύλλο. Ωστόσο, ο ιλλίτης έχει κατά μέσον όρο ελαφρώς περισσότερο Si⁺⁴, Mg⁺², Fe⁺² και νερό και ελαφρώς λιγότερο Al⁺³ στα τετράεδρα και K⁺ στα ενδιάμεσα στρώματα από ότι ο μοσχοβίτης, με χημικό τύπο: KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂. Ο τρόπος σύνδεσης των φύλλων του ιλλίτη παρουσιάζει μεγαλύτερη ποικιλία εξαιτίας της ανάπτυξης ασθενέστερων ενδοστρωματικών δυνάμεων, που οφείλονται στα λιγότερα ενδοστρωματικά κατιόντα που υπάρχουν στη δομή του. Σε αυτή την ομάδα ορυκτών ανήκει και ο πλούσιος σε σίδηρο γλαυκονίτης (πράσινος).

Τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη, τα οποία κυριαρχούν στην αργιλικά πετρώματα, προέρχονται από την αποσάθρωση των πυριτικών ορυκτών, κυρίως των αστρίων, και από την αποδόμηση του μοσχοβίτη. Ο σχηματισμός του ιλλίτη ευνοείται γενικά από τις αλκαλικές συνθήκες και από τις υψηλές συγκεντρώσεις του Al⁺³ και του K⁺. Τα μέλη της ομάδας του ιλλίτη χαρακτηρίζονται από αιχμές στα 10 angstrom(Å) στο (001) και στα 3.3 angstrom(Å) στο (003) που παραμένουν αμετάβλητες στον κορεσμό με γλυκόλη, στον κορεσμό καλίου, ακόμα και στην θέρμανση των 550 °C. Στις δύο επόμενες εικόνες φαίνεται η δομή του ιλλίτη/μοσχοβίτη καθώς και οι χαρακτηριστικές αιχμές τους σε ένα ακτινοδιάγραμμα.



(http://www.xrd.us/applnote/clays.htm)

Εικόνα 4.2: Δομή ιλλίτη/ μοσχοβίτη και ένα χαρακτηριστικό ακτινοδιάγραμμα των αιχμών τους.

Ο καολινίτης έχει χημικό τύπο (Al₂(OH)₄Si₂O₅) και σχηματίζεται σε όξινο περιβάλλον. Η ομάδα του καολινίτη περιλαμβάνει τα διοκταεδρικά ορυκτά καολινίτη, αλλωισίτη κτλ και τα τριοκταεδικά ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη, όπως ο χρυσοτίλης και ο αντιγορίτης κτλ. Η αρχική δομική μονάδα αυτής της ομάδας είναι ένα στρώμα που αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου σε εξαγωνική διάταξη (τετραεδρική στοιβάδα) και ενώνεται με μια οκταεδρική στοιβάδα που περιλαμβάνει οκτάεδρα αργιλίου ή μαγνησίου. Στα διοκταεδρικά ορυκτά η θέση του οκταέδρου καταλαμβάνεται από αλουμίνιο. Στα τριοκταεδρικά ορυκτά αυτές οι θέσεις καταλαμβάνονται από μαγνήσιο και σίδηρο. Ο καολινίτης και ο αλλωισίτης είναι δομές μίας και μοναδικής στρώσης. Ο καολινίτης εμφανίζεται με μορφή «δίσκου»(Plate) ενώ ο αλλωισίτης, που μπορεί να παρεμβάλλεται και ένα στρώμα νερού μεταξύ των φύλλων του, εμφανίζεται σε τραπεζοειδή μορφή.

Όλα τα μέλη της ομάδας του καολινίτη σχηματίζονται αρχικά κατά τη διάρκεια υδροθερμικής εξαλλοίωσης ή αποσάθρωσης αστρίων υπό όξινες συνθήκες, ενώ τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη βρίσκονται σε πολλά μεταμορφωμένα και αποσαθρωμένα ιζηματογενή πετρώματα. Ο καολινίτης και ο αλλωισίτης ίσως είναι τα μοναδικά μέλη που σχηματίζονται σε εδάφη. Τα ορυκτά του καολίνη χρησιμοποιούνται στην παραγωγή κεραμικών, χαρτιού και χρωμάτων. Σε μονορυκτολογικά δείγματα τα διοκταεδρικά μέλη αυτής της ομάδας αναγνωρίζονται δύσκολα επειδή συμπεριφέρονται ως άμορφα στις ακτίνες Χ μετά την θέρμανσή τους στους 500°C και δεν δίνουν αιχμές. Ο καολινίτης και ο αλλωισίτης μπορούν να διαφοροποιηθούν από τον χλωρίτη με την σύγκριση της αιχμής του καολινίτη στα 3.58 Å (002) με την αιχμή του χλωρίτη στα 3,54 Å(004). Επίσης διαχωρίζονται με θέρμανση στους 500 °C , όπου ο καολινίτης καταστρέφεται ενώ ο χλωρίτης παραμένει σταθερός. Στις δύο επόμενες εικόνες 4.3 φαίνεται η δομή του καολινίτη καθώς και οι χαρακτηριστικές αιχμές του σε ένα ακτινοδιάγραμμα.



(http://www.xrd.us/applnote/clays.htm)

Εικόνα 4.3: Δομή καολινίτη και ένα χαρακτηριστικό ακτινοδιάγραμμα των αιχμών του.

Στις δύο επόμενες εικόνες 4.4 – 4.5 φαίνονται οι χαρακτηριστικές αιχμές του αντιγορίτη σε ένα ακτινοδιάγραμμα και η τυπική τριοκταεδρική δομή του σερπεντίνη.

Ο χημικός τύπων των τριών κύριων ορυκτών του σερπεντίνη δηλαδή του αντογορίτη, χρυσοτίλη και λιζαρδίτη είναι: Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Οι κρύσταλλοι του χρυσοτίλη έχουν κυλινδρική μορφή, ενώ οι κρύσταλλοι του αντιγορίτη παρουσιάζουν κυματοειδή μορφή. Αυτά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά μπορούν να αποδοθούν στην πλευρική σύνδεση των τετραέδρων και οκταέδρων. Από την άλλη, οι κρύσταλλοι του λιζαρδίτη είναι φυλλώδεις και συχνά έχουν ένα μικρό ποσοστό αλουμινίου ή σιδήρου που αντικαθιστούν το πυρίτιο και το μαγνήσιο. Αυτή η αντικατάσταση φαίνεται να είναι ο κύριος λόγος για την φυλλοειδή μορφή του λιζαρδίτη.



Eικόνα 4.4: Ακτινοδιάγραμμα των αιχμών του αντιγορίτη. (<u>http://www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/CM07.html</u>)



Eικόνα 4.5: Δομή του σερπεντίνη (http://www.britannica.com/oscar/article-80128?tocId=80128&tocid=80128)

Οι τύποι των τριοκταεδρικών ειδών είναι πολύ πιο πολύπλοκοι από τους διοκταεδρικούς, και οφείλεται στο γεγονός ότι το τριοκταεδρικό στρώμα πυριτίου έχει μεγαλύτερο βαθμό συμμετρίας επειδή όλες οι θέσεις οκταεδρικών κατιόντων είναι κατειλημμένες. Επιπροσθέτως, πρόσφατες λεπτομερείς έρευνες στην δομή έδειξαν ότι υπάρχει σημαντικός αριθμός από ένυδρα στρώματα πυριτίου των οποίων η δομή διαταράσσεται περιοδικά από την μετατροπή ή αντικατάσταση των τετραέδρων SiO₄. Οι προκύπτουσες δομές επομένως παράγουν δύο χαρακτηριστικές συνδεόμενες διατάξεις: λωρίδες και νησίδες. Ο αντιγορίτης είναι ένα παράδειγμα από διάταξη λωρίδας στα προκύπτοντα 1:1 πυριτικά στρώματα. Ο σερπεντίνης βρίσκεται κατά κύριο λόγο σαν προϊόν μετατροπής ενός πυριτικού ορυκτού πούσιο σε μαγνήσιο, όπως πυρόξενος και ολιβίνης. Προκύπτει ύστερα από υδρόλυση όπως φάινεται και στην παρακάτω αντίδραση:

 $\begin{array}{ccc} 2Mg_2SiO_4 &+ 3H_2O & <=>Mg_3Si_2O_5(OH)_4 &+ Mg(OH)_2 \\ \\ \text{Olibing} & \text{nerd} & \text{Serptenting} & \text{Brougithg} \end{array}$

Ο σερπεντίνης βρίσκεται σε ενυδατωμένα βασικά και υπερβασικά πετρώματα όπως οι περιδοτίτες, δουνίτες και μερικές φορές βασάλτες και γάββροι. Συχνά συνδέονται και με την παρουσία μαγνησίτη (MgCO₃), χρωμίτη και μαγνητίτη.

Ο σμεκτίτης σχηματίζεται κάτω από ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες περιβάλλοντος. Τα μέλη της ομάδας του σμεκτίτη περιλαμβάνουν διοκταεδρικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλονίτης [(Al, Mg, Fe³⁺)₄(Si, Al)₈O₂₀(OH)₄H₂O] (εικόνα 4.6) και ο βεϋδελίτης και τριοκταεδρικά ορυκτά όπως ο σαπωνίτης. Η βασική δομή του αποτελείται από δύο τετράεδρα και ένα οκτάεδρο, το κέντρο του οποίου καταλαμβάνεται από αλουμίνιο Al⁺³. Τα στρώματα του σμεκτίτη εκτείνονται σε δύο διευθύνσεις. Οι δεσμοί μεταξύ των στρωμάτων είναι με δυνάμεις van der Waals, που είναι ασθενείς. Αυτό σε συνδυασμό με ένα έλλειμμα αρνητικού φορτίου στο οκταεδρικό φύλλο, και τον τέλειο σχισμό επιτρέπει στο νερό και τα ιόντα υποκατάστασης να εισέλθουν στο διαστρωματικό χώρο και να διαχωρίσουν τα στρώματα δημιουργώντας διόγκωση στην τρίτη διεύθυνση.

Οι σμεκτίτες κυρίως προέρχονται από την αποσάθρωση των βασικών πετρωμάτων και δημιουργούνται συχνά σε θαλάσσια περιβάλλοντα που αναμένεται να έχουν υψηλά ποσοστά πυριτίου (Si) και μαγνησίου (Mg). Κάποιοι παράγοντες που συνεισφέρουν στον σχηματισμό των σμεκτιτών είναι η διαθεσιμότητα του ασβεστίου (Ca⁺²) και η έλλειψη καλίου (K⁺).



Εικόνα 4.6: Δομή μοτνμοριλλονίτη και ένα χαρακτηριστικό ακτινοδιάγραμμα των αιχμών του. (http://www.xrd.us/applnote/clays.htm)

Ο βερμικουλίτης, [(Mg, Fe, Al)₃ (Al, Si)₄ O_{10} (OH)₂ $4H_2O$], μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τριοκταεδρικό μέλος της ομάδας του σμεκτίτη, που όμως τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του δικαιολογούν την περιγραφή του σαν ξεχωριστό ορυκτό. Ο βερμικουλίτης έχει την ιδιαιτερότητα να αποφλοιώνεται. Αυτό συμβαίνει όταν θερμαίνεται απότομα. Ο βερμικουλίτης σχηματίζεται από την ενυδάτωση συγκεκριμένων βασαλτικών ορυκτών. Η δομή του ομοιάζει με αυτή του τάλκη, εφόσον έχει 2 πυριτικά τετράεδρα για κάθε οκταεδρικό φύλλο (με Mg, Fe), (2:1). Η διαφορά του με τον τάλκη είναι ότι στον βερμικουλίτη τα ιόντα του πυριτίου έχουν αντικατασταθεί με αυτά του αργιλίου, αναπληρώνοντας την έλλειψη φορτίου με ενδοστρωματικά ιόντα, κυρίως με μαγνήσιο. Μία άλλη διαφορά με τον τάλκη είναι ότι ανάμεσα στα φύλλα του βερμικουλίτη υπάρχουν μόρια νερού. Το ενδοστρωματικό νερό καλύπτει καθορισμένες θέσεις σε σχέση με τα οξυγόνα των γειτονικών στρωμάτων. Οι θέσεις των μορίων του νερού σχηματίζουν ένα μη κανονικό εξαγωνικό σχήμα όπου κάθε μόριο συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με ένα οξυγόνο της επιφανείας του πυριτικού στρώματος και μέσα σε έναν μαγνησιούχο βερμικουλίτη δύο από αυτά τα εξαγωνικά πλέγματα βρίσκονται σε κάθε ένα ενδοστρωματικό κενό.

Ο χλωρίτης ανήκει επίσης στα φυλλοπυριτικά ορυκτά (κατηγορία των χλωριτών) και έχει χημικό τύπο (Mg,Fe,Al)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₆. Στη δομή τετραεδρικών – οκταεδρικών - τετραεδρικών φύλλων (όπως ο μοντμοριλλονίτης) προστίθεται ένα οκταεδρικό με κατιόν είτε Al (γκιψίτης, Al₂(OH)₆) είτε Mg (βρουσίτης, Mg₃(OH)₆). Σύμφωνα με τη διάταξη των στρώσεών του χαρακτηρίζεται ως τετραμορφικό ορυκτό ή δομής 2:1:1. Ο χλωρίτης δύναται να έχει σημαντική ισόμορφη υποκατάσταση και να του λείπει συχνά μία στρώση βρουσίτη ή γκιψίτη. Ως εκ τούτου το νερό δύναται να εισχωρήσει μεταξύ των στρώσεων και να προκαλέσει διόγκωση. Γενικά όμως είναι σημαντικά λιγότερο διογκούμενος από τον μοντμοριλλονίτη.

Τα ορυκτά του χλωρίτη αποτελούν συνήθως συστατικά μεταμορφωμένων πετρωμάτων χαμηλού βαθμού πρασινοσχιστολιθικής φάσης και πυριγενών πετρωμάτων προερχόμενα από την υδροθερμική αλλαγή των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών. Οι χλωρίτες είναι επίσης συνηθισμένα συστατικά αργιλικών ιζηματογενών ιζημάτων όπου αυτά τα ορυκτά εμφανίζονται είτε από εξαλλοίωση είτε αυθιγενώς. Οι χλωρίτες έχουν αιχμή (001) στα 14-14,4 Å, ανάλογα το είδος. Οι θέσεις των αιχμών παραμένουν αμετάβλητες με τον κορεσμό σε ιόντα, σε γλυκόλη ή με την θέρμανση. Παρόλα αυτά η θέρμανση πάνω από 500 °C μεταβάλλει τις εντάσεις των αιχμών. Συνήθως, η αιχμή του (001) χλωρίτη μπορεί να αυξηθεί σημαντικά και οι υψηλής τάξης αιχμές μπορεί να γίνουν ασθενέστερες. Σε πολυορυκτολογικά δείγματα, οι χλωρίτες μπορούν να διαχωριστούν από τον καολινίτη από τη σύγκριση των αιχμών του καολινίτη στα 3,58 Å και του χλωρίτη στα 3.54 Å καθώς και από την καταστροφή της αιχμής του καολινίτη όταν θερμανθεί γύρω στους 500°C, από τους σμεκτίτες με την μετατόπιση της αιχμής του (001) μετά από τον κορεσμό σε γλυκόλη και από τον βερμικουλίτη από την σταδιακή πτώση της αιχμής του (001) κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Στην επόμενη 4.7 εικόνα φαίνεται η αντιπροσωπευτική δομή του χλωρίτη.



Εικόνα 4.7: Δομή χλωρίτη (http://www.xrd.us/appInote/clays.htm)

Τα αργιλικά ορυκτά μεικτής δομής είναι υλικά στα οποία διαφορετικού είδους αργιλικά υλικά εναλλάσσονται μεταξύ τους. Η ανάμειξη ή η παρένστρωση στα κατακόρυφα πακέτα μπορεί να είναι κανονική (σε τάξη) ή τυχαία (κατά MacEwan and Ruiz-Amil, 1975; Reynolds, 1980; Wilson, 1987). Στα πιο συνηθισμένα αργιλικά ορυκτά αυτής της δομής περιλαμβάνονται: Ιλλίτης-Βερμικουλλίτης, Ιλλίτης-Σμεκτίτης, Χλωρίτης-Βερμικουλλίτης, Χλωρίτης-Σμεκτίτης και Καολινίτης-Σμεκτίτης. Τα μεικτής δομής αργιλικά μπορεί να έχουν σχηματιστεί από αποσάθρωση, κατά την διάρκεια της οποίας αποβάλλονται ή προσλαμβάνονται κατιόντα (π.χ K⁺), από υδροθερμική εξαλλοίωση, ή από απομάκρυνση των ενδοστρωμάτων υδροξειδίου, και σε μερικές περιπτώσεις, μπορεί να αντιπροσωπεύουν ένα ενδιάμεσο στάδιο της διαδικασίας σχηματισμού διογκούμενων ορυκτών από μη διογκούμενα και αντιστρόφως (κατά MacEwan and Ruiz-Amil, 1975; Sawhney, 1989).

Οι κανονικά παρενστρωμένες δομές αναγνωρίζονται εύκολα από την 001 ανάκλαση, που αντιστοιχεί στο σύνολο των διαστημάτων των επιμέρους στρωμάτων και επομένως εμφανίζει αιχμή μεγαλύτερου βαθμού (κατά Sawhney, 1989). Για παράδειγμα, όταν κανονικά περενστρωμένοι ιλλίτες-σμεκτίτες, κορεστούν σε Mg και μπουν σε γλυκόλη, τότε θα χαρακτηρίζονται από την 001 αιχμή ανάκλασης στα 27 angstroms περίπου, η οποία θα αντιστοιχεί στο άθροισμα των διαστημάτων του ιλλίτη (10 angstroms) και σμεκτίτη (17 angstroms). Αντίθετα, οι τυχαία παρενστρωμένες δομές παρουσιάζουν αιχμές σε θέσεις μεταξύ των αιχμών κάθε επιμέρους στρώματος. Για παράδειγμα, η τυχαία παρενστρωμένη μεικτή δομή ιλλίτης-χλωρίτης θα χαρακτηριστεί από την 001 αιχμή ανάκλαση μεταξύ 10 και 14 angstroms.

<u>4.2. ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ ΚΑΙ Η</u> <u>ΠΙΘΑΝΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥΣ</u>

4.2.1 Γεωμορφολογικά και κλιματολογικά στοιχεία

Η Μεσόγειος είναι ουσιαστικά μια λεκάνη που περιβάλλεται από ξηρά. Το νοτιοανατολικό περιθώριο της λεκάνης βρίσκεται σε ένα ξηρό υποτροπικό κλίμα, ενώ οι βόρειες και δυτικές περιοχές βρίσκονται σε ένα υγρό και εύκρατο κλίμα. Οι άνεμοι που επικρατούν στην περιοχή είναι κυρίως Βόρειοι. Ωστόσο, στην ευρύτερη περιοχή πνέουν και νότιο- νοτιοδυτικοί άνεμοι που είναι μάλιστα σημαντικότεροι όσον αφορά την μεταφορά αιολικών ιζημάτων από τις έρημους της Βορείου Αφρικής. Κατά μήκος της αφρικανικής ακτής, ο Νείλος, με μια μέση ετήσια εκροή 2.600 m³/sec, είναι ο μόνος σημαντικός ποταμός που απορρέει στο ανατολικό τμήμα της Μεσογείου. Σε αντίθεση κατά μήκος των ακτών της Ανατολικής Μεσογείου οι μικροί ποταμοί που υπάρχουν είναι ξηροί το μεγαλύτερο διάστημα τους έτους, με ασήμαντα ποσά απορροής.

Διάφοροι μεγάλοι ποταμοί του ευρωπαϊκού τμήματος απορρέουν στην Μεσόγειο. Οι σημαντικότεροι είναι ο Πάδος ποταμός που αποστραγγίζει τις νότιες λεκάνες απορροής της Ελβετίας, της Αυστρίας και των Ιταλικών Άλπεων και απορρέει στην Αδριατική θάλασσα. Μια σημαντική συμβολή επίσης γλυκού νερού έρχεται μέσω της Μαύρης Θάλασσας, αλλά το σημαντικότερο ποσοστό των ιζημάτων που μεταφέρεται στη Μαύρη Θάλασσα από τους ποταμούς παγιδεύεται μέσα σε αυτή τη αποθετική ιζηματογενή λεκάνη.

Κατά τη διάρκεια των περιόδων με ασυνήθιστες υψηλές βροχοπτώσεις, πλημμύρες και εκφορτίσεις τοπικών χειμάρρων κατά μήκος των απόκρημνων ακτών της Πελοποννήσου, της Κρήτης και της Τουρκίας παρατηρείται μια αυξημένη συνεισφορά κλαστικού υλικού και μάλιστα από ευδιάβρωτα πετρώματα.

Πάνω από την θαλάσσια επιφάνεια της Μεσογείου επικρατούν γενικά συνθήκες θερμού και ξηρού κλίματος. Συνεπώς, η εξάτμιση υπερβαίνει σε ποσοστά τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και την εισροή του γλυκού νερού από τους χείμαρρους και τους ποταμούς. Προκειμένου να αναπληρωθεί η απώλεια νερού που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, εισχωρεί θαλασσινό νερό μέσω επιφανειακών θαλασσίων ρευμάτων από ο βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό, πρώτα στη δυτική Μεσόγειο μέσω του στενού του Γιβραλτάρ, και στην συνέχεια μέσω των στενών της Σικελίας παροχετεύεται στην ανατολική Μεσόγειο. Πέραν των κλιματολογικών αυτών στοιχείων που μελετούνται συστηματικά ήδη από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα άρχισε να ερευνάται το πολύπλοκο δίκτυο της κυκλοφορίας των θαλάσσιων υδάτινων μαζών σε όλη την Μεσόγειο. Θα περίμενε κανείς ότι με συνδυασμό των ανωτέρω θα υπήρχε μια καλή εποπτεία της κατανομής του λεπτομερούς κλάσματος στα επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα της Μεσογείου. Τα αποτελέσματα των ερευνών στον τομέα αυτόν είναι ακόμη και σήμερα σποραδικά και αποσπασματικά (Venkatarathnam & Ryan, 1971).

Αρχικά οι RATEEV et al. (1966) διενήργησαν την πρώτη γενικευμένη έρευνα για την κατανομή των αργιλικών ορυκτών των επιφανειακών ιζημάτων ολόκληρης της Μεσογείου βασιζόμενοι όμως στην ανάλυση μόνο 55 δειγμάτων (Venkatarathnam & Ryan, 1971). Η πρώτη ουσιαστική έρευνα όσον αφορά την κατανομή των αργιλικών ορυκτών στην Ανατολική Μεσόγειο, διενεργήθηκε από τους Venkatarathnam και Ryan (1971), οι οποίοι ασχολήθηκαν με τη χαρτογράφηση της κατανομής των διάφορων αργιλικών ορυκτών στα επιφανειακά ιζήματα των περιφερειακών ιζηματογενών λεκανών μεγάλου βάθους της Ανατολικής Μεσογείου, καθόρισαν τις βασικές συγκεντρώσεις/συναθροίσεις αργιλικών ορυκτών, επισήμαναν τις πηγές προέλευσης τους και προσέγγισαν τους μηχανισμούς διασποράς των ιζημάτων στον θαλάσσιο πυθμένα της Ανατολικής Μεσογείου, συσχετίζοντας τις κατανομές των αργιλικών ορυκτών με την κυκλοφορία των θαλάσσιων υδάτινων μαζών από επιφανειακά, μέσου βάθους και ρεύματα πυθμένα (Venkatarathnam & Ryan, 1971).

<u>4.2.2 Κατανομή των αργιλικών ορυκτών</u>

Για την διευκόλυνση στην περιγραφή της κατανομής των ορυκτών, η ανατολική Μεσόγειος υποδιαιρέθηκε σε 4 κύριες λεκάνες ιζηματογένεσης: Το Αιγαίο πέλαγος, την Αδριατική θάλασσα και τις λεκάνες του Levantine και του Ιονίου.

Η πιο συχνή ομάδα αργιλικών ορυκτών που εντοπίστηκε στην ανατολική Μεσόγειο είναι αυτή του <u>σμεκτίτη</u> (με μέσο όρο 39%). Αυτή η ομάδα παρουσιάζεται κυρίως στην λεκάνη Levantine, και κατά θέσεις όπως στο ανατολικό τμήμα του κώνου του Νείλου και πιο ανατολικά εμφανίζονται ιδιαιτέρως υψηλά ποσοστά (>60%). Από τις περιοχές αυτές και πιο δυτικά τα ποσοστά αρχίζουν και μειώνονται σταδιακά.

<u>Ιλλίτης</u>: Η ομάδα του ιλλίτη είναι η δεύτερη πιο συχνά απαντώμενη ομάδα των αργιλικών ορυκτών (με μέσο όρο 32%) και οι πιο υψηλές τιμές της ομάδας αυτής εμφανίζονται στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου και στην λεκάνη της Ιονίου (εικόνα 4.8). Μέσα σε αυτή την περιοχή, οι συγκεντρώσεις φτάνουν το 40 με 50% μέσα στο Ελληνικό τόξο, ενώ ο σμεκτίτης εμφανίζει πολύ χαμηλότερες τιμές, όπως επίσης και στην αβυσσική πεδιάδα της Σύρτης. Οι συγκεντρώσεις του ιλλίτη μειώνονται στα δυτικά της λεκάνης του Ιονίου, νότια της Σικελίας καθώς και στην λεκάνη του Levantine.

<u>Καολινίτης</u>: Η εικόνα 4.9 δείχνει την κατανομή των συγκεντρώσεων του καολινίτη που παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές (με μέσο όρο 21%). Οι υψηλές
συγκεντρώσεις (20 με 30%) υπάρχουν κατά μήκος μιας ζώνης με διεύθυνση ανατολήςδύσης που βρίσκεται στο μεγαλύτερο μέρος της Μεσογειακής ράχης καθώς επίσης στο δυτικότερο μέρος της λεκάνης της Ιονίου, νότια της Σικελίας. Το ανατολικό μέρος της ζώνης βρίσκεται στον δυτικό κώνο του Νείλου και γειτνιάζει με την αβυσσική πεδιάδα. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις (<15%) υπάρχουν κοντά στην Messina και στο αβυσσικό πεδίο της Σύρτης, μέσα στο Αιγαίο και έξω από τις ακτές της Τουρκίας.

<u>Χλωρίτης</u>: Ο χλωρίτης είναι το τελευταίο σε αφθονία ορυκτό που απαντάται στην Ανατολική Μεσόγειο (με μέσο όρο 8%) και εμφανίζει τη μέγιστη συγκέντρωση στο Βόρειο Αιγαίο μέχρι μέσα στην Ελληνική τάφρο τέμνοντας το στενό των Κυθήρων (εικόνα 4.10). Μία άλλη ζώνη πλούσια σε χλωρίτη βρίσκεται ακριβώς ανατολικά από την βάση της κλιτύος της Μάλτας και εκτείνεται μέχρι τις αβυσσικές πεδιάδες της Messina και Σύρτης. Μεταξύ αυτών των δύο περιοχών που χαρακτηρίζονται από πλούσιες συγκεντρώσεις χλωρίτη εμφανίζεται μία ξεκάθαρη διαφοροποίηση κατά μήκος της Μεσογειακής ράχης. Στην λεκάνη Levantine ο χλωρίτης τείνει να έχει με κάποιο τρόπο υψηλή συγκέντρωση στο δυτικό και νοτιοδυτικό τμήμα και στην υπόλοιπη περιοχή να έχει χαμηλές συγκεντρώσεις.

Οι αποθέσεις του Νείλου που περιέχουν υψηλά ποσοστά σμεκτίτη (>50% περίπου) και σημαντικά ποσοστά καολινίτη (15-25%), χαρακτηρίζουν τα ιζήματα του ανατολικού κώνου του Νείλου και την ανατολική λεκάνη Levantine. Οι μορφές της κατανομής του σμεκτίτη σε αυτές τις περιοχές, σε αντίθεση με τις παρακείμενες περιοχές, είναι ιδιαιτέρως χαρακτηριστικές (Zitter T.A.C, 2004).

Τα ανωτέρω αργιλικά ορυκτά δημιούργησαν στα επιφανειακά ιζήματα πυθμένα έξι ορυκτολογικές συγκεντρώσεις. Αυτές οι συγκεντρώσεις προέρχονται από συγκεκριμένες πηγές και η διασπορά τους απεικονίζει τους διαφορετικούς τρόπους μεταφοράς τους στην ανατολική Μεσόγειο. Η επεξεργασία άνω των 200 δειγμάτων κατανεμημένων ανατολικά των σικελικών ακτών, έδειξε ότι ενδιαφέρον για την περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας εμφανίζει η συγκέντρωση του Νείλου με πολύ υψηλά ποσοστά του καλά κρυσταλλωμένου σμηκτίτη (> 50%) και του καολινίτη 15-25% που βρίσκεται στον ανατολικό κώνο του Νείλου και μέσα στην ανατολική λεκάνη του Levantine. Η κατανομή τους έχει προκύψει από τη διασπορά που προκαλούν τα προς ανατολάς κατευθυνόμενα επιφανειακά θαλάσσια ρεύματα, τα οποία στο ανατολικό τμήμα έχουν φορά αντίθετη προς αυτήν των δεικτών του ρολογιού. Του ενδιάμεσου βάθους νερό της λεκάνης του Levantine έχει μεταφέρει, από το νοτιοανατολικό Αιγαίο προς τη μεσογειακή ράχη νοτιοανατολικά της Κρήτης, μια συγκέντρωση που χαρακτηρίζεται από 40-60% καλά κρυσταλλωμένο σμεκτίτη και περιέχει επίσης υψηλό ποσοστό χλωρίτη και ιλλίτη από ότι στις συγκεντρώσεις του Νείλου. Μία συγκέντρωση πλούσια σε καολινίτη (20-30% καολινίτης), εμφανίζεται στο δυτικό τμήμα της μεσογειακής ράχης και ως ένα βαθμό στο δυτικό κώνο του Νείλου, ως συνέπεια της μεταφοράς από τον άνεμο από τη βόρεια Αφρική (Venkataratham και Ryan 1971).

Στις παρακάτω εικόνες 4.8 έως 4.11 φαίνονται οι κατανομές των διαφόρων αργιλικών ορυκτών στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, σύμφωνα με τους Venkatarathnam και Ryan (1971).



Εικόνα 4.8: Ποσοστιαία κατανομή του ιλλίτη στην περιοχή της Μεσογείου (Venkataratham και Ryan 1971).



Εικόνα 4.9: Ποσοστιαία κατανομή του καολινίτη στην περιοχή της Μεσογείου (Venkataratham και Ryan 1971).



Εικόνα 4.10: Ποσοστιαία κατανομή του χλωρίτη στην περιοχή της Μεσογείου (Venkataratham και Ryan 1971).



Εικόνα 4.11: Κατανομή των συγκεντρώσεων των αργιλικών ορυκτών στην ανατολική Μεσόγειο: 1 = συγκέντρωση του Νείλου, 2 = νοτιοανατολική συγκέντρωση του Αιγαίου, 3 = συγκεντρώσεις πλούσιες σε καολινίτη, 4 = συγκεντρώσεις Kithira, 5 = συγκέντρωση Messina, 6 = Συγκέντρωση της Σικελίας, ??? = παρόμοια με 1 ή/και 3 (Venkataratham και Ryan 1971).

<u>4.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ</u> <u>ΛΑΣΠΟΗΦΑΙΣΤΕΙΩΝ</u>

Σε διαφορετικές περιοχές της Μεσογείου που εμφανίζεται ηφαιστειότητα λάσπης εντοπίστηκαν σχετικά παρόμοιας συγκέντρωσης αργιλικά ορυκτά, που κυριαρχούνται κατά ένα μεγάλο μέρος από την παρουσία σμηκτίτη (64-90 %). Τα άλλα αργιλικά ορυκτά, με σημαντική παρουσία στο ιζηματογενές κλάσμα μικρότερο από 2μ, είναι ο καολινίτης (4-16 %), και παλιγκορσκίτης (2-20 %) Ιλλίτης (1-6 %) και χλωρίτης (< 2 %) είναι μικρότερης σημασίας (Zitter, 2004).



Εικόνα 4.12: Σχετικά ποσοστά των αργιλικών ορυκτών στην θεμελιώδη μάζα λάσπης που περιέχει λατυποπαγή σε δείγματα από πυρήνες λασποηφαιστείων της Ανατ. Μεσογείου και ενός δείγματος (G 14) από πυρήνα σε ημιπελαγονικά ιζήματα. Εκτιμούμενα λάθη περίπου 5% (Zitter, 2004).

Ορυκτολογικές μελέτες αργιλικών ορυκτών που πραγματοποιήθηκαν στη θεμελιώδη μάζα λάστης που περιέχει λατυποπαγή (mud breccia matrix) των ηφαιστείων λάστης στην περιοχή Olimpi εκθέτουν την υπεροχή του σμηκτίτη (εικόνα 4.12) σε σύγκριση με τα ποσοστά των άλλων αργιλικών ορυκτών. Η περιεκτικότητα σε ιλλίτη είναι συνήθως μικρή στην θεμελιώδη μάζα λάστης που περιέχει λατυποπαγή, αλλά κοινή σε μερικούς κλάστες, όπως σε κλαστικά κομμάτια ιλυόλιθου. Ο χλωρίτης, κατά τους Jurado- Rodriguez και Martinez- Ruiz (1998) ανιχνεύθηκε μόνο σε ίχνη στο αργιλικό κλάσμα του Μιλάνου και Napoli αλλά αναφέρθηκε κατά τους Staffini et al (1993) ως τοπικά σημαντικός σε μερικά από τα άλλα ηφαίστεια λάστης (από Zitter Τ.Α.C., 2004).

Ειδικότερα:

Σύμφωνα με Zitter T.A.C. (2004) στην περιοχή των υποθαλασσίων υβωμάτων Αναξίμανδρος έχουν βρεθεί υψηλές τιμές σμηκτίτη: στο Amsterdam (μέσος όρος 89 %) και στο Kazan (85 %) και στην περιοχή Florence Rise (μέσος όρος 80 %) (εικόνα 4.12). Στην περιοχή Olimpi, η μέση τιμή του σμηκτίτη είναι 71 %, αλλά μέρος του σμηκτίτη μπορεί να είναι χλωριτιωμένο, δηλ. το ενδιάμεσο στρώμα εμποδίζεται από τα υδροξείδια του σιδήρου (ή/ και τα υδροξείδια Mg, Al). Στα περισσότερα από τα δείγματα, το πλέγμα δομής του σμηκτίτη καταστρέφεται στο επίπεδο (001), όταν αφυδατώνεται (π.χ. στα 13 Å αντί 11 Å στη (001) διεύθυνση). Αυτό ερμηνεύθηκε ότι θα μπορούσε να προκληθεί από ύπαρξη οργανικών μορίων μέσα στο ενδιάμεσο στρώμα του σμηκτίτη. Μερικοί ερευνητές προτείνουν ότι το ίζημα που συνδέεται με το οργανικό υλικό συνδέεται με το κλάσμα αργίλου και ότι οι θέσεις πλούσιες σε σμηκτίτη περιέχουν ευδιάκριτα υψηλότερο οργανικό άνθρακα από θέσεις πλούσιες σε χλωρίτη (Zitter T.A.C., 2004).

Καολινίτης

Τα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη είναι αφθονότερα στην περιοχή Olimpi (μέσος όρος 12 %) απ' ό,τι στην περιοχή Αναξίμανδρος και στην περιοχή Florence Rise (μέσος όρος 7 %). Η κατανομή του καολινίτη όσον αφορά το αλλωισίτη, της ενυδατωμένη του μορφής, παρουσιάζει επίσης κάποια διαφορά από την μια περιοχή στην άλλη. Η αναλογία καολινίτη/ αλλωισίτη είναι συνήθως <1 στην περιοχή Olimpi, με μια υπεροχή του αλλωισίτη (μέσος όρος 7 %) από του καολινίτη (μέσος όρος 4,6 %). Αντιθέτως, αυτή η αναλογία είναι > 1 στην περιοχή Αναξίμανδρος και της Florence rise.

Παλυγκορσκίτης

Η κατανομή του παλυγκορσκίτη παρουσιάζει έντονη διαφορά μεταξύ των διαφορετικών περιοχών. Στις περιοχές Florence Rise και Αναξίμανδρος παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά (από 2 έως 7 %), πιθανώς εν μέρει λόγω της διάλυσης σε σμηκτίτη. Στην περιοχή Olimpi, αποτελεί ένα σημαντικό αργιλικό συστατικό (από 12 έως 19 %).

Ιλλίτης

Τα αργιλικά ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (ιλλίτης) παρουσιάζουν κατά ασυνήθιστο τρόπο χαμηλές τιμές (1 έως 6%) για το μεσογειακό περιβάλλον (Venkataratham και Ryan 1971, Chamley et al 1978). Ο ιλλίτης είναι αφθονότερος στην περιοχή Αναξίμανδρος και της Florence rise (μέσος όρος 4 %) απ' ότι στην περιοχή

Olimpi (μέσος όρος 1,5 %).

Πρωτογενής χλωρίτης

Ο χλωρίτης έχει βρεθεί σε ίχνη (< 2 %) μόνο σε λίγα δείγματα και δεν παρουσιάζει καμία κανονική κατανομή σε όλη την περιοχή.

	Smec	Kaolinite	Illite	Chlorite
Staffmi et al. 1993	29-66	27-57	1-18	0-17
Akmanov and Woodside 1998	44-66	17-30	14-30	
Jurado-RodriRuez and Martinez-Ruiz 1998	19-84	14-44	<5-50	traces
Zitter T. 2004	64-90	4-15	1-6	traces

Πίνακας 4.1: Κατανομή αργιλικών ορυκτών (%)στην θεμελιώδη μάζα λάσπης που περιέχει λατυποπαγή των ηφαιστείων λάσπης στην περιοχή Olimpi (τροποποιημένο από Zitter 2004)

Για την κατανόηση της προέλευσης των αργιλικών ορυκτών στις αποθέσεις των λασποηφαιστείων μπορούν να γίνουν συγκρίσεις αυτών με την κατανομή των αργιλικών ορυκτών του Τεταρτογενούς στη Μεσόγειο. Οι περισσότερες από αυτές τις αργίλους που υπάρχουν στα ιζήματα της Μεσογείου θεωρούνται μεταφερμένα προϊόντα αποσάθρωσης χερσογενών πετρωμάτων (Venkataratham & Ryan 1971). Το σημαντικότερο μέρος αυτού του κλαστικού υλικού μεταφέρθηκε (εικόνα 4.13) στην θάλασσα της Μεσογείου με ποτάμιες διεργασίες από τους ποταμούς Νείλο, Ροδανό, Έβρο και Πάδο. Ειδικότερα ο σμηκτίτης και ο καολινίτης έχουν νότια προέλευση και συγκεκριμένα από τον Νείλο ή από τη σκόνη της ερήμου Σαχάρας, ενώ ο ιλλίτης και ο χλωρίτης έχουν βόρεια προέλευση και συγκεκριμένα είναι προϊόντα αποσάθρωσης των αλπικών κρυσταλλικών ενοτήτων, μεταφερόμενοι κυρίως από τους ποταμούς Ροδανού και Πάδου στη δυτική Μεσόγειο και την Αδριατική θάλασσα. Ο παλυγκορσκίτης έχει ενδιαφέρον, επειδή η μόνη σημαντική πηγή αυτού του ορυκτού είναι οι αποθέσεις του Παλαιογενούς στην Αφρική, με πιθανό μέσο μεταφοράς τον άνεμο (Chamley, 1989). Οι αιολικές αποθέσεις από τις σκόνες της Σαχάρας είναι σημαντικές στην ανατολική Μεσόγειο (Chester et al., 1977, Tomadin &Lenaz 1989). Ο πιθανός παράγοντας διασποράς παλιγκορσκίτη είναι η αιολική μεταφορά (Venkatharan και Ryan 1971, Melieres et al., 1998, Foucault & Melieres, 2000).



Εικόνα 4.13: Σημερινέςπηγές αργιλικών ορυκτών στην ανατολική Μεσόγειο. Άσπρα βέλη: αιολική κίνηση, μαύρα βέλη: ποτάμια κίνηση, γκρίζα βέλη: η διασπορά ενδιάμεσου βάθους νερού, τα αστέρια: δείχνουν τις μελετημένες περιοχές (από Zitter, 2004, τροποποιημένο κατά Venkatarathnam & Ryan 1971, Foucault & Melieres 2000).

Οι συγκεντρώσεις ιζημάτων στην Ανατολική Μεσόγειο (Venkataratham και Ryan 1971, Maldonado και Stanley 1981) ελέγχονται κυρίως από: (1) χερσογενή κατανομή του ποταμού του Νείλου (σμηκτίτη και συγκέντρωση πλούσια σε καολινίτη) που διασκορπίζεται από τα ανατολικά-κατευθυνόμενα ρεύματα επιφάνειας, (2) η κατανομή από το πέλαγος Levantine ενδιάμεσου βάθους νερού μιας συγκέντρωσης σμηκτίτηχλωρίτη από το Ν. Α Αιγαίο προς τη Ν. Α Μεσογειακή ράχη της Κρήτης, (3) η αιολική προσφορά μιας συγκέντρωσης πλούσιας σε καολινίτη στη μεσογειακή ράχη και στο δυτικό κώνο του Νείλου από τη βόρεια Αφρική, πιθανώς σε συνδυασμό με τον παλυγκορσκίτη (Chamley 1989 Foucault and Melieres 2000) και (4) η διασπορά μιας συγκέντρωσης πλούσιας σε ιλλίτη από βαθιά νερά που περιορίζεται στα ιζήματα της Ελληνικής τάφρου.

Τα υποθαλάσσια όρη Αναξίμανδρος και η περιοχή Florence Rise παρουσιάζουν μία ομοιότητα με τις ενότητες της Τουρκίας και της Κύπρου, με περισσότερο ιλλίτη και σμηκτίτη, που ενδεχομένως προέρχονται από τη διάβρωση των οφιολιθικών ενοτήτων (Chamley 1989). Επίσης αντίθετα με τη φορά των δεικτών του ρολογιού κατά μήκος της ακτής Levant ευνοείται η διασπορά των αργίλων που προέρχονται από το Νείλο. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των αργιλικών ορυκτών παρουσιάζουν περισσότερες ομοιότητες μεταξύ των διαφορετικών γεωγραφικών περιοχών από ότι αναμενόταν από την Τεταρτογενή ιζηματογένεση και μπορούν να απεικονίσουν την ιστορία απόθεσης. Ο ιλλίτης και ο χλωρίτης, που βρίσκονται συνήθως στα σημερινά ιζήματα του μεσογειακού χώρου (Venkatharan και Ryan 1971), παρατηρούνται σε σχετικά μικρές ποσότητες, ή μόνο σε ίχνη στις αποθέσεις ηφαιστείων λάστης που παρουσιάζονται επάνω από τις βαθύτερες ενότητες.

	Anaximander Mountains	Florence Rise	Olimpi
Σμηκτίτης	Amsterdam 89%, Kazan 85%	80%	71%
Καολινίτης		7%	12%
Καολινίτης/Αλλωισίτης	>1	>1	<1
Παλυγκορσκίτης	2-7%	2-7%	
Ιλλίτης	4%	4%	1,50%
Χλωρίτης	7%		

Πίνακας 4.2: Κατανομή των ορυκτολογικών φάσεων στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (από Zitter, 2004)

Τα αποτελέσματα των ερευνών που έχουν γίνει στα λασποηφαίστεια της ευρύτερης περιοχής της Ανατολικής Μεσογείου παρουσιάζουν παρόμοια συγκέντρωση αργιλικών ορυκτών. Αυτά είναι κατά κύριο λόγο τα παρακάτω :

Αργιλικά ορυκτά	Ποσοστά %		
Σμηκτίτης	64-90%		
Καολινίτης	4-16%		
Παλυγκορσκίτης	2-20%		
Ιλλίτης	1-6%		
Χλωρίτης	<2%		

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα από τα αργιλικά ορυκτά των ιζημάτων των λασποηφαιστείων στην περιοχή Olimpi (απο Zitter, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Δείκτης Kuebler

<u>5.1 ΔΕΙΚΤΗΣ KUEBLER /ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΙΛΛΙΤΗ</u>

Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη αναπτύχθηκε, στις αρχές της δεκαετίας του '60, ουσιαστικά για την αναζήτηση πετρελαίου. Προσδιορίζεται μετρώντας από το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της πρώτης αιχμής διάθλασης του ιλλίτη (1nm = 10 A) (Εικόνα 5.1). Εξαιτίας των οικονομικών περιορισμών που υπήρχαν για την εξερεύνηση των υδρογονονανθράκων, ήταν σημαντικό να εντοπιστούν τα μητρικά πετρώματα που δεν παρήγαγαν πετρέλαιο λόγω της υπερ-ωρίμανσης του οργανικού υλικού.Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα ύπαρξης υδρογονανθράκων και αερίων. Το οικονομικό αντίκτυπο της απόρριψης τέτοιων προοπτικών απαιτεί πολυάριθμες προσεκτικές τροποποιήσεις. Παραδείγματος χάριν, η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη καθοριζόταν με το "ποσοστό οξύτητας" που καθορίζεται από τον Weaver (Weaver C.E., 1960) βάσει περισσότερων από 700 δείγματα.



Εικόνα 5.1: Οι μετρήσεις της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη στα διαγράμματα προέρχονται από διάφορες λιθολογίες με αυξανόμενο βαθμό μεταμόρφωσης προς τα κάτω. Τα δεδομένα είναι από την δεκαετία του 60. οι μονάδες είναι σε mm και οι γωνίες σε {° (Δ2 θ Cu Ka)} που αυξάνονται από τα δεξιά προς τα αριστερά. [53].

Οι τέσσερις υπο-ζώνες μεταξύ της διαγένεσης και της μεταμόρφωσης, που καθορίζονται από έναν από τους ερευνητές, μειώθηκε μόνο σε μία ζώνη που ονομάστηκε ζώνη *αγχιμεταμόρφωσης* ή *αγχιζώνη*. Αυτή η ζώνη θεωρείται ως μία μετάβαση μεταξύ της διαγένεσης και της πρασινοσχιστολιθικής φάσης, με μια μείωση στην τιμή της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη μέσα στην αγχιζώνη.

Τα όρια της αγχιζώνης, που ελήφθησαν από τον Weaver, βαθμονομήθηκαν με την εξέλιξη των υδρογονανθράκων. Το αρχικό ενδιαφέρον των επιχειρήσεων πετρελαίου ήταν να προσδιοριστεί η μετάβαση από τη φάση ξηρού-αερίου στα μη παραγωγικά πετρώματα, δηλ., η μετάβαση από βαθιά διαγένεση στην αγχιζώνη. Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη συγκρίθηκε με συνονθύλευμα αργιλικών ορυκτών μιας ευρείας ποικιλίας ιζημάτων, που κυμαίνονται από τα πρόσφατα ιζήματα ως της πρασινοσχιστολιθικής φάσης, που έχουν προέλευση από πολυάριθμες πηγές τεσσάρων ηπείρων. Κατά συνέπεια, η μετατόπιση των "αιχμών" του σμεκτίτη των στεγνών δειγμάτων (AD), που αποδίδονται τώρα στη μικτή δομή ιλλίτη-σμεκτίτη (I-S), θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη μείωση του FWHM (σχήμα 2), επιβεβαιώνοντας τις παρατηρήσεις του Burst [13]. Η μέθοδος δηλαδή της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη αντιστοιχεί σε μια έμμεση μέτρηση των μέσων διαδοχικών στρωμάτων του ιλλίτη που υπάρχουν στις μικτές δομές ιλλίτησμεκτίτη, σε στεγνά δείγματα (AD).

Αυτή η μέθοδος λοιπόν δεν εφαρμόστηκε μόνο κατά τη διάρκεια της εξερεύνησης πετρελαίου, αλλά χρησιμοποιήθηκε και σαν ένα γενικό γεωλογικό εργαλείο [24, 30, 32, 53], όπως για παράδειγμα σε γεωλογικές μελέτες χαμηλής μεταμόρφωσης ορογενετικών ζωνών.

Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη ορίστηκε ως η μέτρηση της τάξης μέσα στα δικτυωτά πλέγματα του κρυστάλλου, που όμως δεν είναι ο κατάλληλος ορισμός για τις μικτές δομές ιλλίτη-σμεκτίτη, στο διαγενετικό περιβάλλον. Στην πραγματικότητα, το FWHM δεν είναι μια μέτρηση της κρυσταλλογραφικής τάξης του ιλλίτη, αλλά μάλλον μια έμμεση μέτρηση του ποσοστού διόγκωσης των ενδο-στρωμάτων ιλλίτη-σμεκτίτη.

Αυτό είναι ο λόγος για τον οποίο ο όρος "κρυσταλλικότητα του ιλλίτη" αντικαταστάθηκε από το "πλάτος Scherrer" για τις μικτές δομές που σχετίζονται με τον διαγενετικό ιλλίτη με αιχμή 1nm. Το οικονομικό ενδιαφέρον των επιχειρήσεων πετρελαίου δεν επέτρεψε τη διάδοση της μεθόδου, κι έτσι κανένα στοιχείο δεν έχει

107

εκδοθεί έως το 1967. Η κλίμακα της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη που δημοσιεύτηκε εκείνη την περίοδο εκφράστηκε σε (Δ2θ Cu Ka)%.

Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, τη δημιουργία εξελιγμένων περιθλασιμέτρων και την επεξεργασία σήματος έχει βελτιωθεί ο προσδιορισμός του ποσοστού διόγκωσης των στρωμάτων ιλλίτη-σμεκτίτη.

Τελικά η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη επέστρεψε στον αρχικό σκοπό της που είναι ανίχνευση της αρχής του μεταμορφισμού.

Ο ιλλίτης ονομάστηκε από τον Grim, Bray και Bradley. Καθορίστηκε από το διάγραμμα XRD που περιέχει τις κύριες αιχμές περίθλασης μαρμαρυγία, αλλά ευρύτερες και πιο διάχυτες από εκείνες του καθαρού μαρμαρυγία. Τα αρχικά διαγράμματα των ακτίνων X περίθλασης (XRD) χρησιμοποιήθηκαν για να καθορίσουν τον ιλλίτη χρησιμοποιώντας μέγεθος κλάσματος <2μ. Η διεθνής επιτροπή της ορυκτολογικής ονοματολογίας επέλεξε τον Zarospatakian σερικίτη ως πρότυπο του ιλλίτη.

Εντούτοις, ο σερικίτης είναι για τους πετρογράφους ένας μικρός μαρμαρυγίας, που συχνά υπάρχει στο φεγγίτη, ο οποίος αναγνωρίζεται καλύτερα με το οπτικό μικροσκόπιο. Αυτός δεν είναι ιλλίτης σύμφωνα με τον ορισμό του Grim, ούτε με την πετρογραφική έννοια. Επομένως, η δομή και ο χημισμός του ιλλίτη είναι μερικώς καθορισμένα, αλλά ο ιλλίτης παραμένει ένας χρήσιμος όρος, κατάλληλος να περιγράψει ένα αργιλικό ορυκτό που ενισχύεται ουσιαστικά από ενδιάμεσα στρώματα μαρμαρυγία με τη διόγκωση αυτών των στρωμάτων όπως συμβαίνει και με τους σμεκτίτες ή τους χλωρίτες. Ο ιλλίτης μπορεί να φανεί μόνο στο SEM, ενώ ο σερικίτης μπορεί να φανεί με ένα οπτικό μικροσκόπιο και οι μαρμαρυγίες με γυμνό μάτι. Ο όρος ιλλίτης χρησιμοποιείται ακόμα παρά αυτές τις αδυναμίες.

Σύμφωνα με τους Meunier, Velde και Srodon et al.(1989) ο ιλλίτης δεν περιέχει διογκωμένα στρώματα. Αυτή η απουσία διογκούμενου στρώματος ήταν ένα από τα χαρακτηριστικά που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της αγχιζώνης.

Εναλλακτικά, σύμφωνα με τους Moore και τον Reynolds(1997), ο ιλλίτης ενδέχεται να περιέχει μέχρι περίπου 5% των σμηκτικών στρωμάτων, προτείνοντας ότι οι ιλλίτες της αγχιζώνης μπορεί να περιέχουν μικρότερες ποσότητες επί τοις εκατό από διογκούμενα στρώματα. Η μορφή της αιχμής περίθλασης στα 1nm προκύπτει συχνά από τη περίθλαση των στρωμάτων ιλλίτη με τα διογκωμένα στρώματα, ή/ και στρώματα

χλωρίτη κ.λπ. Είναι επομένως λογικό να υποτεθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των διογκωμένων ενδο-στρωμάτων είναι σμεκτιτικής φύσης, όπως φάνηκε από τις πολυάριθμες μελέτες HRTEM μικροσκοπίου. Σύμφωνα με τον Meunier και Velde(1989), το στοιχείο που προκαλεί διόγκωση βρίσκεται στον χημισμό του μοτμοριλλονίτη και τα διογκούμενα στρώματα μπορούν να θεωρηθούν ως σμηκτιτικά ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ δύο μισών TOT (τετράεδρο -οκτάεδρο-ανεστραμμένο τετράεδρο) στρωμάτων.

Ως CSD καθορίζεται το σύνολο των παράλληλων στρωμάτων στα οποία ανακλώνται οι ακτίνες Χ. Τα CSD ιλλίτη-σμεκτίτη υψηλής περιεκτικότητας σε ιλλίτη μπορούν να συγκριθούν με τα συσσωρευμένα διαδοχικά στρώματα ιλλίτη που αποκαλούνται θεμελιώδη μόρια. Αυτά καταλαμβάνουν τις εξωτερικές διογκούμενες φάσεις σύμφωνα με τον Nadeau et al.(1984).

Στις μικτές δομές ιλλίτη-σμεκτίτη όσο αυξάνεται ο χαμηλός βαθμός μεταμόρφωσης σταδιακά χαλαρώνουν τα διογκούμενα ενδιάμεσα στρώματα τους και συνεπώς το μέγεθος των θεμελιωδών μορίων αυξάνει παρασύροντας φεγγίτες μέσα στην πρασινοσχιστολιθική φάση. Η μέθοδος της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη είναι επομένως περιορισμένη στη ζώνη χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης και στις περιοχές ισχυρής διαγένεσης.

Ο ιλλίτης-σμεκτίτης είναι ουσιαστικά δύο συστατικά μικτής δομής, αυτός που προκαλεί την διόγκωση είναι ο σμεκτίτης ενώ ο ιλλίτης όχι. Οι Drits et al.(1997) περιέγραψαν ένα ακόμη τριπλό συστατικό μικτής δομής αργιλικού ορυκτού, σμηκτίτη και βερμικουλίτη, οι οποίοι εμφανίζονται στο ανώτερο όριο της διαγένεσης.

5.1.1 <u>Η Κρυσταλλικότητα του ιλλίτη και τα θεμελιώδη μόρια</u>

Έχει αποδειχθεί ότι η μέθοδος του δείκτη κρυσταλλικότητας του ιλλίτη έχει σταθερή συμπεριφορά σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα με αποτέλεσμα αυτή η μέθοδος να είναι χρήσιμη για τη μελέτη χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης που συσχετίζεται με τη μικτή δομή ιλλίτη-σμεκτίτη. Πολλές μελέτες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το μέσο πάχος του συνόλου των παράλληλων στρωμάτων στα οποία ανακλώνται οι ακτίνες X (CSD) της δομής ιλλίτη-σμεκτίτη είναι ένας μεταβλητός δείκτης της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών έδειξαν ότι ο

μέσος όρος 24 στρωμάτων καθορίζει το όριο διαγένεσης-αγχιζώνηςκαι ο μέσος όρος 56 στρωμάτων καθορίζει το όριο μετάβασης της αγχιζώνης στην επιζώνη (πίνακας 5.1).

Diagenesis- Anchizone (N)	Anchizone-Epizone (N)	Туре			
Particles thickness by various methods (swelling layers have not been taken into account)					
15	28	XRD (Scherrer)			
22	47	XRD (Scherrer), HRTEM (non applicable)			
22	50	XRD (Scherrer)			
30	90	HRTEM-XRD (Scherrer)			
23	52	B-W-A			
~30	~60	B–W–A, Voigt, Scherrer, HRTEM			
28 (21)	65 (43)	XRD (Scherrer) – HRTEM			
23	48	Scherrer			
Fundamental particles thickness constituting the MacEwan particles					
20	70	NEWMOD and convolutions			
	Diagenesis- Anchizone (N) y various methods (swe 15 22 22 30 23 ~30 23 ~30 28 (21) 23 the MacEwan particles 20	Diagenesis- Anchizone (N)Anchizone-Epizone (N)y various methods (swelling layers have not been15282247225030902352~30~6028 (21)65 (43)2348the MacEwan particles2070			

Table. Limits of the epizone according to various authors (B–W–A: Bertaut-Warren–Averbach method)*. Tableau. Limites de l'épizone pour différents auteurs (B–W–A signifie méthode de Bertaut–Warren–Averbach).

*For Dalla Torre et al., [18] indicates HRTEM values and XRD are results for arithmetic mean.

Πίνακας 5.1: Το όριο διαγένεσης-αγχιζώνης και αγχιζώνης-επιζώνης (από Kuebler, 2000).

Μεταξύ του αριθμού των υπολογισμένων στρωμάτων από την εξίσωση Scherrer αι του αριθμού που λαμβάνεται από πιο πολύπλοκες μεθόδους παρατηρείται μία συμφωνία. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η μέτρηση με XRD οδηγεί σε αποτελέσματα κατά προσέγγιση, ενώ με HRTEM παράγει ακριβή δεδομένα. Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται από τις δύο τεχνικές είναι συχνά ασυμβίβαστα.

Εντούτοις, όταν μετριούνται μόνο τα μη διογκωμένα ενδο-στρώματα στις εικόνες του HRTEM, τα αποτελέσματα και των δύο μεθόδων συμφωνούν στον προσδιορισμό των μικτών δομών ιλλίτη-σμεκτίτη.

Οι μελέτες στο HRTEM και η ταυτόχρονη ερμηνεία της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση Scherrer καταλήγουν σε παρόμοια πάχη του CSD [6,75,98]. Επίσης οι Arkai et al. (1996) έχουν δείξει ότι ηεξίσωση Scherrer παρέχει αποτελέσματα που είναι περισσότερο συμβατά με τα δεδομένα του HRTEM. Εάν οι εκτιμήσεις του πάχους των CSD για τα όρια της αγχιζώνης των περισσότερων μελετών είναι σωστές, οι χρησιμοποιούμενες έννοιες είναι συχνά λανθασμένες. Οι περισσότερες μελέτες δεν υπολογίζουν τα διογκούμενα στρώματα του ιλλίτη. Ο δείκτης κρυσταλλικότητας εξαρτάται τουλάχιστον από τις δύο μεταβλητές, του μέσου όρου των στρωμάτων στο CSD (N) και του ποσοστού του σμεκτίτη (%S) (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5.2: Η αγχιζώνη βρίσκεται στο διάστημα μεταξύ του πάχους του συνόλου των παράλληλων στρωμάτων στα οποία ανακλώνται οι ακτίνες X (CSD) και του ποσοστού του σμεκτίτη (%S) σύμφωνα με τον Reichweite. Παρατηρείται συμφωνία μεταξύ του σταθερού πάχους του θεμελιώδους μορίου και των ορίων της αγχιζώνης (από Kuebler, 2000).

Το όριο της αγχιζώνης υπολογίζεται σε 0,10° (Δ2θ Cu Ka) και σε 0,30° (Δ2θ Cu Ka) για το όριο διαγένεσης-αγχιζώνης. Η ερμηνεία των ορίων περιγράφει κατ' αυτό τον τρόπο το γεγονός ότι είναι σχεδόν ίδια με τις αιχμές που απεικονίζονται για τα συστατικά ιλλίτης-σμεκτίτης που διαμορφώνονται από τα θεμελιώδη μόρια με ο ίδιο μέσο πάχος. Κατά συνέπεια, τα θεμελιώδη μόρια που διαμορφώνουν τη μικτή δομή ιλλίτη-σμεκτίτη στα όρια της αγχιζώνης έχουν μέσο πάχος 70 στρωμάτων ιλλίτη. Αυτά τα όρια μπορούν να είναι χαμηλότερα, επειδή η επίδραση των αποσαθρωμένων

μαρμαρυγιών πρέπει να αφαιρείται, ακόμα κι αν είναι περιορισμένοι σε αριθμό για μέγεθος κλάσματος <2 μm. Η ομοιότητα μεταξύ των τιμών της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη και των διαστάσεων των θεμελιωδών μορίων είναι πιο ακριβής από αυτή του πάχους του CSD (Εικόνα 5.3). Η συμφωνία μεταξύ της IC και του πάχους των μορίων εξηγεί γιατί η εξίσωση Scherrer οδηγεί σε αποδεκτά αποτελέσματα στην περιοχή της αγχιζώνης και κοντά σ' αυτήν. Αυτή η σχέση είναι λιγότερο ελεγχόμενη καθώς απομακρυνόμαστε από την περιοχή της αγχιζώνης.



Εικόνα 5.3: Παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη στην κλίμακα του Neuchâtel και του αριθμού των διαδοχικών στρωμάτων ιλλίτη στην μικτή δομή ιλλίτη-σμεκτίτη. Τα πάχη του συνόλου των παράλληλων στρωμάτων στα οποία ανακλώνται οι ακτίνες X (CSD) έχουν μεγαλύτερη μεταβλητότητα. Τα όρια που λαμβάνονται από αυτό το σύνολο των δεδομένων, που προέρχονται από το ελβετικό 'Préalpes', είναι σε συμφωνία όπως αναμενόταν(από Kuebler, 2000).

Το πάχος των θεμελιωδών μορίων φαίνεται να είναι μία παράμετρος που μετριέται από την κρυσταλλικότητα του ιλλίτη. Δείχνει ότι η ακρίβεια μετασχηματισμού του ιλλίτη-σμεκτίτη σε φεγγίτη υποδεικνύει ότι η αύξηση των θεμελιωδών μορίων συμβαίνει μέσα στα μόρια του ιλλίτη-σμεκτίτη ή των συσσωματωμάτων των φυλλοπυριτικών (tactoides), που μπορούν να θεωρηθούν ως μικροσυστήματα. Από κρυσταλλογραφικής ἀποψης, αυτό δεν σημαίνει ότι οι I-S δεν υπάρχουν ως σύμφωνοι σωροί, ὑπως αποδεικνύεται από τις παρατηρήσεις του HRTEM. Με ἀλλα λόγια, τα στρώματα ιλλίτη του μικτού κρυστάλλου ιλλίτη-σμεκτίτη, που χωρίζονται από ἑνα διογκούμενο στρώμα, είναι σε μια κρυσταλλογραφική συνοχή.

5.1.2. Η γεωλογική σημασία της κρυσταλλικότητας του Ιλλίτη

Η Αναγνώριση των σταδίων από τη διαγένεση στον μεταμορφισμό με τη χρήση μόνο των αποτελεσμάτων της κρυσταλλικότητας, μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικές ερμηνείες, λόγω της ταυτόχρονης ύπαρξης των μαρμαρυγιών, ιλλίτη και αποσαθρωμένων μικτών δομών ιλλίτη-σμεκτίτη.

Για να είναι σε θέση να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη ή οι μετασχηματισμοί ιλλίτη-σμεκτίτη, πρέπει να αναφερθεί ότι οι σμεκτίτες προϋπάρχουν από τις μικτές δομές ιλλίτη-σμεκτίτη και τον ιλλίτη στα διαγενετικά στάδια.

Η ερμηνεία της μεθόδου πρέπει να συμφωνεί με τους δείκτες του οργανικού υλικού, τα ορυκτά και τους γεωχημικούς δείκτες, ή πρέπει να είναι σύμφωνη με τη γενική ιστορία της τεκτονικής και ιζηματολογίας των ακολουθιών που έχουν αναλυθεί. Οι επιδράσεις των αποσαθρωμένων μαρμαρυγιών και των αποσαθρωμένων μικτών δομών ιλλίτη-σμεκτίτη στην κρυσταλλικότητα του ιλλίτη μειώνονται με τον ενταφιασμό και εξαφανίζονται σχεδόν εντελώς στην αγχιζώνη.

Η ισοτοπική χρονολόγηση δείχνει την επίδραση της προϋπάρχουσας αποσάθρωσης. Στα πρώτα διαγενετικά στάδια, τέτοια ορυκτά (μαρμαρυγίες, ιλλίτηςσμεκτίτης) συνήθως δείχνουν ισοτοπικές ηλικίες που είναι παλαιότερες από τις στρωματογραφικές ηλικίες. Τα ορυκτά αυτά ανακρυσταλλώνονται με την αύξηση της διαγένεσης και δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ηλικίες της μετάβασης από την αγχιζώνη στην επιζώνη. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται στις Άλπεις, όπου οι φαινόμενες ηλικίες μικραίνουν με τις τιμές της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.4: Απεικόνιση της πιθανής ύπαρξης των αποσαθρωμένων μαρμαρυγιών στα ιζήματα. Η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη και οι αντίστοιχες φαινόμενες ηλικίες του ιλλίτη μεγέθους <2 μm μειώνονται ταυτόχρονα. Αυτό δείχνει μια προοδευτική εξαφάνιση των αποσαθρωμένων ορυκτών. Η αντιστοιχία της μεταμορφικής ηλικίας είναι περίπου 20εκ.ετών [39].

Στο τέλος της δεκαετίας του '80, η εμφάνιση περισσοτέρων περίπλοκων αριθμητικών επεξεργασιών έκαναν την αυτόματη διάσπαση των αιχμών τουXRD πιο εύκολη, κυρίως αυτών των 1nm. Ήταν δυνατό να διαχωριστούν οι αιχμές των αποσαθρωμένων μαρμαρυγιών από εκείνες των μικτών δομών ιλλίτη-σμεκτίτη μέσα στις ζώνες διαγένεσης. Αυτό αρατηρήθηκε κυρίως στην επιζώνη με την παρουσία του νατρίου (Na) στα μικτά στρώματα φεγγίτη-παραγωνίτη (phengite-paragonite). Σε αυτήν την περίπτωση οι τιμές της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη ήταν ένα έμμεσο μέτρο του νατρίου (Na) ως κατιόν ενδιάμεσων στρωμάτων

Εάν η θερμοκρασία θεωρηθεί ότι ήταν η σημαντικότερη παράμετρος έλεγχου των τιμών της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη από τη διαγένεση στην επιζώνη, οι τεκτονικοί περιορισμοί θα μπορούσαν να παίξουν έναν δευτερεύοντα ρόλο. Στον μικριτικό ασβεστούχο σχιστόλιθο που υπάρχει στην επιζώνη, τα πετρώματα που δεν επηρεάζονται από το σχισμό μπορούν να περιέχουν σμεκτίτες, όπου δεν υπάρχουν στις ζώνες που επηρεάζονται από τη σχιστότητα. Αυτό το παράδειγμα τονίζει την προσοχή που πρέπει να λαμβάνεται κατά τη χρήση των ορυκτών-δεικτών. Αυτό επίσης επισημαίνει τον ουσιαστικό ρόλο των ρευστών στις διαδικασίες πίεσης του διαλύματος, που δημιουργούν σχιστότητα. Μερικοί ερευνητές προσπαθούν να δείξουν ότι οι τιμές της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη είναι υψηλότερες στις αρθρώσεις (κορυφές) των πτυχών απ' ό,τι στα άκρα τους, αλλά η πίεση σε αυτέςείναι κακώς τεκμηριωμένη.

Μετά από ανάλυση πολυάριθμων παραδειγμάτων, φαίνεται ότι η κρυσταλλικότητα του ιλλίτη έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για να θέσει την αρχή της μεταμόρφωσης. Αυτή η απλή και γρήγορη μέθοδος συνεχίζει να είναι ένα έγκυρο εργαλείο για την ανίχνευση των ορίων της αγχιζώνης. Οι σύγχρονες μέθοδοι περιγράφουν τη θεμελιώδη κρυσταλλογραφία της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη ως μία μέθοδος πουμπορεί να συσχετιστεί ακριβώς με τον αριθμό των διαδοχικών στρωμάτων του ιλλίτη στην αγχιζώνη. Είναι επομένως μια έμμεση μέτρηση των διαστάσεων των θεμελιώδων μορίων. Συνεπώς η ακρίβειά της μειώνεται καθώς απομακρυνόμαστε από την αγχιζώνη προς τη διαγένεση ή την επιζώνη. Επιπροσθέτως, πρέπει να εφαρμοστούν οι μέθοδοι XRD, όπως οι αποσυνθέσεις δομής και η προσομοίωση, ή η μέθοδος "Patissier" και οι μέθοδοι Bertaut-Warren-Averbach, οι οποίες δίνουν στοιχεία για την κατανομή των παχών κ.λπ. Στις μελέτες HRTEM, πρέπει να δοθεί έμφαση στη μέτρηση των διογκωμένων ενδιάμεσων στρωμάτων.

Η μείωση της τιμής της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη μαζί με την αύξηση των μεταμορφικών ορίων, έχουν σαν συνέπεια την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων και την εξαφάνιση της διόγκωσής τους. Η αύξηση του πάχους του συνόλου των παράλληλων στρωμάτων στα οποία ανακλώνται οι ακτίνες X (CSD) αποτελεί μια εκδήλωση της γενικής τάσης που παρατηρείται σε μεταμορφωμένα πετρώματα, δηλαδή την αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου. Όμως δεν δίνει οποιαδήποτε ένδειξη για τον μηχανισμό αντίδρασης. Πρέπει να παρατηρηθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις η κατανομή μεγέθους των ορυκτών μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον μηχανισμό ανάπτυξης.

Η μετατροπή του ιλλίτη σε σμεκτίτη μπορεί να συμβεί με τρεις τρόπους κατά τη διάρκεια της διαγένεσης: (I) με μετατροπή σε στερεή κατάσταση (SST) (II) με διάλυσηκρυστάλλωση (DC), (III) με ωρίμανση κατά Ostwald (OR). Η SST συμβαίνει μέσα στα ορυκτά ως μετατροπή στρώμα-παρά-στρώμα (layer-by-layer), η DC συμβαίνει στα ανοικτά περιβάλλοντα, όπως στους ψαμμίτες με υψηλή διαπερατότητα και πορώδες, όπου τα ρευστά μπορούν μεταναστεύσουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις από το μέγεθος του κρυστάλλου. Η OR είναι επίσης χαρακτηριστική των κλειστών συστημάτων με μία ενιαία σταθερή στερεά φάση. Είναι ιδιαίτερα απίθανο ότι ένα τέτοιο σύστημα OR θα μπορούσε να υπάρχει σε ένα διαγενετικό ή αγχιμεταμορφικό περιβάλλον αναφορικά με τη χημεία των ορυκτών και των ρευστών.

Πολλά χρονικά εξαρτημένα μοντέλα υπάρχουν για να ερμηνεύσουν τη μετατροπή σμεκτίτη σε ιλλίτη κατά τη διάρκεια της διαγένεσης. Τα πολυάριθμα σύνολα δεδομένων περιγράφονται ακριβώς από τα κινητικά μοντέλα, αλλά κανένα από αυτά δεν ταιριάζει σε όλα τα σύνολα δεδομένων. Στην πραγματικότητα, είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν παράμετροι όπως η ροή των ρευστών, η χημική σύνθεση, οι μειώσεις του πορώδους και της διαπερατότητας λόγω της συμπίεσης, της κρυστάλλωσης και της διαγένεσης. Πρέπει επίσης να εξεταστεί η τεκτονική ιστορία της λεκάνης καθώς και το πώς αυτή μπορεί να ελέγξει την ορυκτολογική ανακρυστάλωση, την αποβολή και την κυκλοφορία των ρευστών κάτω από την επίδραση περιφερειακών παραμορφώσεων, ειδικά όσον αφορά στην αγχιζώνη και τις φάσεις χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης.

Η χρονική εξάρτηση της μετατροπής του ιλλίτη σε σμεκτίτη και της ομοιογενοποιήσης των τιμών της κρυσταλλικότητας στις περιοχές της αγχιζώνης που παρατηρούνται στις διάφορες λιθολογίες όπως οι ψαμμίτες, οι σχιστόλιθοι, οι μάργες, και οι ασβεστόλιθοι, υποδηλώνει έναν μηχανισμό διάλυσης-καθίζησης (απόθεσης) που μπορεί να εμφανιστεί στον κρύσταλλο. Σύμφωνα με αυτήν την υπόθεση, οι μικτές δομές ιλλίτη-σμεκτίτη είναι μικροσυστήματα με παρόμοια συμπεριφορά στις πολυάριθμες λιθολογίες. Αντίθετα είναι ασυνήθιστο να βρεθούν παραδείγματα εμφάνισης πετρωμάτων από την αγχιζώνη στην επιζώνη χωρίς σχιστότητα. Ακόμα, γίνεται ευρέως αποδεκτό ότι οι μηχανισμοί πίεσης-διάλυσης υνοούν το σχηματισμό σχιστότητας. Συμπερασματικά φαίνεται ότι οι ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί της αγχιζώνης πρέπει να καθορίζονται από τις διαδικασίες διάλυσης-κρυστάλλωσης (από Kuebler, 2000 και βιβλιογραφίες εντος).

<u>5.2 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΙΣΜΟΣ, ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ</u> ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ KUEBLER

Η μέθοδος προσδιορισμού του δείκτη Kübler έχει χρησιμοποιηθεί, σε διάφορες μελέτες, στον ιλλίτη, η οποία έχει δώσει αξιόπιστα και διεθνώς συγκρίσιμα αποτελέσματα για το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ ~90° έως ~200° C.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ο δείκτης Kübler στον ιλλίτη σε επιλεγμένα δείγματα (που έδειξαν έντονα peak) έχοντας σαν στόχο να ανιχνευτούν οι μέγιστες θερμοκρασιακές επιδράσεις στα ιζήματα που συλλέχθησαν, να διερευνηθεί η διαγενετική και πιθανώς χαμηλής ενθαλπίας θερμική επίδραση στα αργιλικά ορυκτά των αναβλυσμάτων ηφαιστείων λάσπης και να γίνει η σύγκρισή τους με το περιβάλλον πελαγικό ίζημα.

Από τα 40 προσανατολισμένα δείγματα κλάσματος <2μm επιλέχθησαν αρχικά 5 δείγματα (Πίνακας 5.2) από το λασποηφαίστειο Amsterdam με ένδειξη ιλλίτη. Αυτά κατόπιν ειδικής επεξεργασίας, που αναφέρεται στο τρίτο κεφάλαιο, «εμπλουτίστηκαν» και εμφάνισαν πιο έντονες αιχμές ιλλίτη με αποτέλεσμα να μπορεί να υπολογιστεί ο δείκτης Kübler.

Stations	tations Location Donth Sampling		Sampling	Core	Sampling	
310115	Location	Deptil	Sampling	length	depth	
AX02AP1a	Amsterdam	2030m	APCA	0.70m	0.28cm	
	M.V.	203011	core	0.7011	0-200111	
ΔΧΟ2ΔΡ3	Amsterdam	2022m	APCA	Degassed	20-30cm	
ANUZAI J	M.V.	2022111	core	0.82m	20-30Cm	
AX02BC1	Amsterdam	2030m	Box core	0 48m	0-48cm	
	M.V.	200011		0.1011	0 10011	
AX05GC1	Amsterdam	2026m	Gravity	0 40m	0-35cm	
	M.V.	202011	core	0.4011	0 00011	
AX11GC1B	Amsterdam	2025m	Gravity	0.6m	41-50cm	
	M.V.	2020111	core	0.011	41 000m	

Πίνακας 5.2: Επιλεγμένα δείγματα με ένδειξη ύπαρξης ιλλίτη

Στην παρακάτω εικόνα 5.5 φαίνονται δύο ακτινοδιαγράμματα ενός δείγματος (AX02AP01A) από τα πέντε που επιλέχθησαν. Το ακτινοδιάγραμμα με μπλε χρώμα είναι

αυτό που προέκυψε αρχικά με μικρή ένδειξη ύπαρξης ιλλίτη και το κόκκινο είναι αυτό που προέκυψε μετά την επεξεργασία του δείγματος, όπου ο ιλλίτης φαίνεται με πιο έντονη αιχμή.



Εικόνα 5.5: Αρχικό ακτινοδιάγραμμα (μπλε), τελικό ακτινοδιάγραμμα (κόκκινο) σε δείγμα με αρχική ένδειξη ιλλίτη.

Στο κόκκινο ακτινοδιάγραμμα, στην έντονη αιχμή του ιλλίτη μετρήθηκε ο δείκτης κρυσταλλικότητας με τη βοήθεια του προγράμματος EVA, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.6.

Ο δείκτης Kübler μετρήθηκε επίσης και στα μαργαϊκά mud breccia των ίδιων 5 δειγμάτων του πίνακα 5.2, τα οποία επεξεργάστηκαν με την ίδια ακριβώς διαδικασία που επεξεργάστηκαν και τα κλάσματα <2μm. Στις εικόνες 5.7 και 5.8 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε και ο τρόπος που μετρήθηκε ο δείκτης Kübler με τη βοήθεια του προγράμματος EVA.



Εικόνα 5.6: Μέτρηση του δείκτη Kuebler σε "mud matrix".



Εικόνα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα σε μαργαϊκό θραύσμα.



Εικόνα 5.8Μέτρηση του δείκτη Kuebler σε "mud breccia".

<u>5.3 ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΑ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΣΤΗΝ</u> ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

5.3.1 Γενικά στοιχεία για τα γεωθερμόμετρα

Η χημική σύσταση των γεωθερμικών ρευστών εξαρτάται από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ρευστών κατά την υπόγεια διαδρομή τους και των πετρωμάτων του ταμιευτήρα. Η πορεία των αντιδράσεων επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία. Η διαλυτότητα πολλών στοιχείων στο νερο αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς επίσης και συγκεκριμένες χημικές ισορροπίες μεταξύ ισοτόπων στα αέρια των γεωθερμικών ρευστών εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Επομένως γνωρίζοντας την περιεκτικότητα διαφόρων στοιχείων και ισοτόπων σε νερά πηγών, ατμίδων κτλ είναι δυνατό να εκτιμηθεί η αρχική θερμοκρασία των ρευστών στον ταμιευτήρα απο τον οποίο προέρχονται. Τα συστατικά του γεωθερμικού ρευστού, που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί η θερμοκρασία στον ταμιευτήρα, λέγονται γεωθερμόμετρα. Στον πίνακα 5.3 δίνονται οι εξισώσεις με τις οποίες υπολογίζεται η θερμοκρασία του ταμιευτήρα από διάφορα χημικά γεωθερμόμετρα (Χρηστάνης, 2003).

Γεωθερμόμετρα	Εξισώσεις	Περιορισμοί
Quartz—no steam loss	$t^{\circ}C = \frac{1309}{5 \cdot 19 - \log SiO_2} - 273 \cdot 15$	t = 0-250°C
Quartz—maximum steam loss	$t^{\circ}C = \frac{1522}{5 \cdot 75 - \log SiO_2} - 273 \cdot 15$	<i>ı</i> = 0-250°C
Chalcedony	$t^{*}C = \frac{1032}{4 \cdot 69 - \log SiO_{2}} - 273 \cdot 15$	<i>t</i> = 0−250°C
a-cristobalite	$t^{\circ}C = \frac{1000}{4 \cdot 78 - \log SiO_2} - 273 \cdot 15$	<i>t</i> = 0−250°C
B-cristobalite	$t^{\circ}C = \frac{781}{4 \cdot 51 - \log SiO_2} - 273 \cdot 15$	<i>t</i> = 0-250°C
Amorphous silica	$t^{\circ}C = \frac{731}{4 \cdot 52 - \log SiO_2} - 273 \cdot 15$	<i>t</i> = 0-250°C
Na/K (Fournier)	$t^{\circ}C = \frac{1217}{\log (Na/K) + 1.483} - 273.15$	1>150°C
Na/K (Truesdell)	$t^{*}C = \frac{855 \cdot 6}{\log (Na/K) + 0.8573} - 273 \cdot 15$	t>150°C
Na-K-Ca	$t^{*}C = \frac{1647}{\log (Na/K) + \log (Ca/Na) + 2.06 + 2.47} - 273.15$	
Na/Li (Fouillac and Michard, 1981)	$t^{\circ}C = \frac{1000}{\log (Na/Li) + 0.38}$	when Cl ⁻ < 11 g/kg
	$t^{\circ}C = \frac{1195}{\log (Na/Li) - 0.13}$	when Ci ⁻ >11 g/kg
K-Mg (Giggenbach et aL, 1983)	$t^*C = \frac{4410}{13.95 - \log{(K^2/Mg)}} - 273.15$	

Πίνακας 5.3: Εξισώσεις με τις οποίες υπολογίζεται η θερμοκρασία του ταμιευτήρα από διάφορα χημικά γεωθερμόμετρα (Χρηστάνης, 2003).

5.3.2 Γεωχημεία των υδάτων στην Ανατολική Μεσόγειο

Η ροή ρευστών κάτω από τον πυθμένα και οι συνδεόμενες διαρροές κρύου νερού έχουν βρεθεί σε ποικίλα τεκτονικά ενεργά και παθητικά ηπειρωτικά περιθώρια. Όταν τα ρευστά κάτω από τον πυθμένα υπερπιεστούν, το ίζημα κινητοποιείται και στην επιφάνειά του δημιουργούνται εξογκώματα προκαλώντας ροές ιλύος και τη δημιουργία λασποηφαιστείων. Η χημική σύσταση των ρευστών που διαφεύγουν χρησιμοποιείται στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τη προέλευσή τους αναφορικά με τις θερμοκρασιακές

συνθήκες και το γεωλογικό καθεστώς. Η κατανομή των βαθών των νερών των πόρων επιτρέπει την εκτίμηση των ταχυτήτων ροής τους. Ο όγκος της παγκόσμιας ετήσιας διαφυγής ρευστού στις πηγές έχει εκτιμηθεί να είναι 1 Km3. Τα ανερχόμενα ρευστά είναι συνήθως πλούσια σε μεθάνιο, και αποτελούν την βάση για τη δημιουργία νέων οργανισμών που αλλάζουν τον χημισμό των ρευστών. Σε ιζήματα πλούσια σε μεθάνιο, η συνεργασία μικροοργανισμών προκαλεί την αναεροβική οξείδωση του μεθανίου, και έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή διαλελυμένου ανόργανου άνθρακα και σουλφιδίου. Εκτός από την οξείδωση του μεθανίου με τη βοήθεια μικροοργανισμών, το μεθάνιο μπορεί να αποθηκευτεί στους υδρίτες σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και να προκύψουν υπέρκορες συγκεντρώσεις σε μεθάνιο (Haese R. Et al., 2006).

Πρόσφατες έρευνες μελετούν τα ιζήματα από τα λασποηφαίστεια της περιοχής Olimpi και των βουνών Αναξίμανδρου στην Ανατολική Μεσόγειο για την καλύτερη κατανόηση της μετακίνησης ρευστών και της προέλευσής τους. Οι θερμοκρασίες του νερού κατά τον σχηματισμό των ρευστών των ψυχρών διαρροών υπολογίστηκαν με χρήση της χημικής σύστασης των κύριων κατιόντων (Na, K, Mg) και μετρήθηκαν μεταξύ 55 και 145 oC. Η μετατροπή του σμεκτίτη σε ιλλίτη αναμένεται να συμβαίνει σε μεγαλύτερα βάθη κάτω από τον πυθμένα με ταυτόχρονη απελευθέρωση του ενδοκρυσταλλικού νερού, η οποία οδηγεί στην παρατηρηθείσα ανανέωση των νερών των πόρων στα ιζήματα επιφανείας. Σημαντική ανανέωση των νερών των πόρων από τον διαχωρισμό των υδριτών κατά τη διάρκεια της ανάκτησης των πυρήνων είναι απίθανο να έχει συμβεί στις περιοχές μελέτης (Haese R. Et al., 2006).

Τα αποτελέσματα των πρόσφατων ερευνών στις συγκεντρώσεις των ιόντων Cl, Na, Ca, Mg, K και της αλατότητας έδωσαν κάποιες πληροφορίες για τον χημισμό των ρευστών των ψυχρών διαρροών. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι το Na και η αλατότητα στα λασποηφαίστεια Kazan και Amsterdam παρουσίασαν μείωση με το βάθος ενώ στους πυρήνες από το Napoli και εν μέρει από το Milano παρουσίασαν αύξηση. Ωστόσο, η αλλαγή στη συγκέντρωση πάντοτε συμβαίνει κάτω από ένα επιφανειακό στρώμα που εκτείνεται σε βάθος περίπου 20 εκατοστά και σε μία μόνο περίπτωση στα 70 εκατοστά. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει επίσης και στα ηπειρωτικά περιθώρια της περιοχής Cascadia (Haese R. Et al., 2006).

Στις περιοχές Olimpi και των βουνών Αναξίμανδρου στην Ανατολική Μεσόγειο τα προφίλ της αλατότητας με το βάθος έδειξαν την ύπαρξη δύο ομάδων σε σχέση με τα ανερχόμενα ρευστά. Η μία ομάδα έχει υψηλότερες τιμές αλατότητας και η άλλη χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση πάντα με το νερό της θάλασσας. Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά γεωθερμόμετρα βασιζόμενα στην ισορροπία μεταξύ της σύστασης των ρευστών και των κύριων ορυκτών του ηπειρωτικού φλοιού, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όπως Να-ούχοι και Κ-ούχοι άστριοι, σμεκτίτες, ιλλίτες, χλωρίτες και ασβεστίτες. Τα γεωθερμόμετρα είναι βασισμένα στις συγκεντρώσεις K-Na, K-Mg, K-Ca των δειγμάτων σε mg/l. Οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν με γεωθερμόμετρο K-Ca είναι συνήθως υψηλότερες από τις θερμοκρασίες που προκύπτουν από τα γεωθερμόμετρα K-Na, K-Mg κατά 50 °C και πάνω. Για τους πυρήνες από το λασποηφαίστειο Kazan οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν με το γεωθερμόμετρο K-Mg είναι ελαφρώς χαμηλότερες από αυτές του Κ-Να. Γενικά οι υπολογισμένες θερμοκρασίες με γεωθερμόμετρα K-Na και K-Mg συμφωνούν σε ικανοποιητικό βαθμό με αποκλίσεις θερμοκρασίας μικρότερες από 20 °C. Οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν με γεωθερμόμετρα K-Na και K-Mg για τα ρευστά των λασποηφαιστείων Kazan και Amsterdam κυμαίνονται μεταξύ 80 και 145 °C, ενώ οι θερμοκρασίες από το λασποηφαίστειο Milano είναι σημαντικά χαμηλότερες με εύρος μεταξύ 55 και 80 °C (Haese R. Et al., 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Αποτελέσματα

<u>6.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</u>

Τα δείγματα πυθμένα χωρίστηκαν σε τέσσερις ομάδες ανάλογα με το λασποηφαίστειο από το οποίο προήλθαν, για καλύτερη εποπτεία. Έτσι μετά αυτή τη ομαδοποίηση μπορούν να γίνουν οι παρακάτω παρατηρήσεις:

α) Στα δείγματα του λασποηφαιστείου Amsterdam M.V. δεν παρουσιάζονται ουσιαστικές διαφορές στην ποιοτική ορυκτολογική σύσταση. Σε όλα τα δείγματα διαπιστώθηκε η παρουσία χαλαζία, μοντμοριλλονίτη, χλωρίτη, καολινίτη, σερπεντίνη, ιλλίτη, ασβεστίτη, πλαγιοκλάστων καθώς και δολομίτη, ενώ σε μεμονωμένα δείγματα είναι πιθανή η παρουσία γύψου (στα δείγματα AX02GC2B, AX03GC1A, AX06GC1A, AX06GC1B, AX14GC1), παραγωνίτη (στο δείγμα AX02AP3), ιχνών σιδηρίτη (στα δείγματα AX02GC1B, AX11GC1B, AX13GC1, AX16GC1B), χρυσοτίλη (στα δείγματα AX11GC1A, AX11GC1B, AX13GC1, AX14GC1) λεπιδοκροκίτη (στα δείγματα AX13GC1, AX14GC1) ή αραγωνίτη (στο δείγμα AX14GC1).

β) Στα δείγματα του λασποηφαιστείου Kazan M.V. η ποιοτική ορυκτολογική σύσταση δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές από δείγμα σε δείγμα. Σε όλα τα δείγματα διαπιστώθηκε η παρουσία χαλαζία, ασβεστίτη, πλαγιοκλάστων, καολινίτη, μοντμοριλλονίτη, χλωρίτη και πολύ λιγότερο ιλλίτη, δολομίτη. Επιπροσθέτως, στα δείγματα AX20GC1, AX23GC1, AX27GC1B, ενδεχομένως να υπάρχει σερπεντίνης.

γ) Στο ένα και μοναδικό δείγμα του λασποηφαιστείου Kula M.V. βρέθηκαν ομοίως χαλαζίας, ασβεστίτης, χλωρίτης, καολινίτης, πλαγιόκλαστα και λιγότερο μοντμοριλλονίτης, ιλλίτης, δολομίτης.

δ) Στα δείγματα του λασποηφαιστείου Thessaloniki M.V. διαπιστώθηκε η παρουσία χαλαζία, ασβεστίτη, δολομίτη, ιλλίτη, καολινίτη, μοντμοριλλονίτη, στα δείγματα AX49AP1D, AX49AP1E ανάλκιμος, στα AX48GC1A, AX48GC1B σιδηρίτης και στο AX49AP1B ενδεχομένως ίχνη μικροκλινή. Συγκρίνοντας τις τέσσερις λασποηφαιστειακές θέσεις με μεγαλύτερη λεπτομέρεια διαφαίνεται ότι υπάρχουν σαφείς ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις. Τα πιο νότια λασποηφαίστεια περιέχουν σερπεντίνη (στο Amsterdam είναι η κύρια 1:1 φάση) και περισσότερο ιλλίτη. Επίσης παρατηρείται διαφοροποίηση στο λόγο ασβεστίτη: δολομίτη. Ειδικότερα, το λασποηφαίστειο Amsterdam περιέχει σμεκτίτη, σερπεντίνη, χλωρίτη, λίγο καολινίτη και λίγο ιλλίτη. Ο λόγος ασβεστίτης/ δολομίτης είναι μεγάλος (δηλαδή ο ασβεστίτης υπερισχύει πολύ του δολομίτη).

Το λασποηφαίστειο Kazan περιέχει σμεκτίτη, χλωρίτη, καολινίτη ± σερπεντίνη και λίγο ιλλίτη. Ο λόγος ασβεστίτης /δολομίτης είναι μεγάλος. Επίσης ο δολομίτης μπορεί να λείπει εντελώς.

Το λασποηφαίστειο Kula περιέχει σμεκτίτη, καολινίτη, χλωρίτη και λίγο ιλλίτη. Ο λόγος ασβεστίτης /δολομίτης είναι μεγάλος.

Το λασποηφαίστειο Thessaloniki περιέχει σμεκτίτη, πολύ καολινίτη (κύριο αργιλικό ορυκτό) χλωρίτη και ιλλίτη. Ο λόγος ασβεστίτης/ δολομίτης είναι σημαντικά μικρότερος από τα προηγούμενα λασποηφαίστεια και σε ορισμένα δείγματα ο δολομίτης είναι πιο διαδεδομένος.

Παρακάτω φαίνονται 3 εικόνες (6.1-6.3) με χαρακτηριστικά ακτινοδιαγράμματα από κάθε λασποηφαίστειο. Στο υπόμνημα αναγράφονται οι κωδικοί των αντίστοιχων προσανατολισμένων δειγμάτων με κοκκομετρία <2μ που έχουν κορεστεί με γλυκόλη.



Εικόνα 6.1: Χαρακτηριστικά ακτιδιαγράμματα από τα δείγματα του λασποηφαιστείου Amsterdam, σε αργιλικό κλάσμα (<2μ) κορεσμένα με γλυκόλη.



Εικόνα 6.2 Χαρακτηριστικά ακτινοδιαγράμματα του λασποηφαιστείου Kazan, σε αργιλικό κλάσμα (<2μ) κορεσμένα με γλυκόλη.



Εικόνα 6.3Χαρακτηριστικά ακτινοδιαγράμματα του λασποηφαιστείου Thessaloniki, σε αργιλικό κλάσμα (<2μ) κορεσμένα με γλυκόλη.

Οι επόμενες εικόνες δείχνουν τα ακτινοδιάγραμματα που προέκυψαν από όλα τα δείγματα, στο αργιλικό κλάσμα και που έχουν ξηρανθεί φυσικά σε συνθήκες δωματίου. Είναι χωρισμένα ανά ομάδες ανάλογα με το ηφαίστειο λάσπης από το οποίο προήλθαν για καλύτερη εποπτεία και σύγκριση.










<u>6.2 ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ</u>

Αρχικά στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2, έγινε στατιστική επεξεργασία με το στατιστικό πακέτο SPSS. Βρέθηκαν οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων των οξειδίων (πίνακας 6.1), οι συσχετίσεις και οι συνάφειες μεταξύ τους. Στη συνέχεια έγιναν διαγράμματα που απεικονίζουν τη συγκέντρωση του κάθε οξειδίου σε κάθε ένα από τα τέσσερα λασποηφαίστεια της περιοχής μελέτης.

Με τις συγκεντρώσεις αλλά και με τους μέσους όρους των οξειδίων όπου υπολογίστηκαν, παρατηρείται μία ανομοιογένεια στις τιμές τους ανάλογα με την προέλευσή τους. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2 και στισ εικόνες 6.4-6.5 με τα αποτελέσματα, τα οξείδια του ασβεστίου (CaO), του μαγνησίου (MgO) και του νατρίου (Na2O) στο λασποηφαίστειο Amsterdam παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα λασποηφαίστεια και μάλιστα στα δύο πρώτα η διαφορά αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη. Επίσης, τα οξείδια του αργιλίου (Al2O3) και του σιδήρου (Fe2O3) παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές τους στο λασποηφαίστειο Thessaloniki όπως και το οξείδιο του τιτανίου (TiO2), με μικρότερη όμως ένταση. Στα λασποηφαίστεια Kazan και Kula μέγιστες τιμές έχουν τα οξείδια του πυριτίου (SiO2) και του μαγγανίου (MnO), ενώ με μικρότερη ένταση το οξείδιο του φωσφόρου (P2O5) παρουσιάζει τη μέγιστή του τιμή στο λασποηφαίστειο Kula.

Περιοχή	Ν		Na2O	MgO	K2O	CaO	TiO2	Mn0	Fe2O3	AI2O3	SiO2	P2O5
Amsterdam 5	_	Mean	3,255	11,576	1,222	15,458	0,376	0,169	5,421	9,588	35,443	0,000
	5	Std. Deviation	0,226	1,061	0,090	1,427	0,035	0,007	0,283	0,692	0,775	0,000
Kazan 4		Mean	0,947	3,768	1,151	5,602	0,467	0,307	5,431	13,996	50,368	0,051
	4	Std. Deviation	0,110	0,423	0,113	1,282	0,030	0,058	0,435	0,881	2,272	0,059
		Mean	1,488	4,020	1,316	4,980	0,586	0,215	5,704	16,604	53,693	0,116
Kula	1	Std. Deviation		-		-			-	-	-	
T he second second second	L	Mean	1,677	5,299	1,040	4,087	0,718	0,160	6,562	18,452	49,190	0,031
l hessaloniki 5	5	Std. Deviation	0,370	0,669	0,079	0,761	0,064	0,012	0,210	0,693	1,341	0,039
Σύνολο 1	45	Mean	1,996	6,898	1,149	8,341	0,528	0,206	5,823	14,186	45,222	0,031
	15	Std. Deviation	0,996	3,551	0,122	5,348	0,155	0,070	0,611	3,863	7,366	0,046

Πίνακας 6.1 Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων των οξειδίων κατά περιοχή δειγματοληψίας

Samplo	Sample	Mud	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SLIM
Sample	code	Volcanoes	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	30101
X1	AX02AP1 _A	Amsterdam	3.120	13,408	1,2555	14,213	0,394	0,157	5,735	9,503	34,599	0	100,3496
X2	AX02BC1	Amsterdam	3.575	11,355	1,301	14,128	0,425	0,171	5,647	10,61	36,514	0	100,4051
X3	AX02GC1 _B	Amsterdam	3.323	10,7555	1,147	17,503	0,343	0,175	5,029	8,71	34,925	0	100,3193
X4	AX04GC1 _B	Amsterdam	3.280	11,412	1,301	15,223	0,373	0,167	5,396	9,774	35,928	0	100,4124
X5	AX05GC1	Amsterdam	2.975	10,948	1,106	16,225	0,345	0,175	5,296	9,341	35,248	0	100,3494
X6	AX19GC1	Kazan	1.046	4,096	1,076	5,258	0,458	0,238	5,835	14,978	52,612	0,094	100,5015
X7	AX20GC1	Kazan	0,937	3,186	1,078	4,125	0,507	0,301	4,915	12,968	47,347	0	97,48098
X8	AX21GC1	Kazan	1.008	3,722	1,135	5,813	0,47	0,31	5,232	13,626	51,471	0	98,19973
X10	AX27GC1 _B	Kazan	0,796	4,067	1,316	7,21	0,434	0,38	5,743	14,411	50,043	0,109	100,4562
X11	AX37GC2	Kula	1.488	4,02	1,316	4,98	0,586	0,215	5,704	16,604	53,693	0,116	100,3813
X12	AX46GC1 _A	Thessaloniki	1.464	5,0392	0,968	4,282	0,673	0,157	6,546	18,75	50,293	0,059	100,3913
X13	AX46GC1 _B	Thessaloniki	1.681	6,415	1,16	4,928	0,767	0,175	6,576	19,278	49,69	0	99,88506
X14	AX49AP1 _C	Thessaloniki	1.488	5,408	1,025	4,438	0,652	0,153	6,537	18,017	49,107	0,009	100,2536
X15	AX49AP1 _A	Thessaloniki	1.436	4,843	1,071	3,886	0,693	0,147	6,281	18,709	49,939	0,085	100,5337
X16	AX49AP1 _E	Thessaloniki	2.316	4,792	0,976	2,901	0,803	0,17	6,872	17,506	46,919	0	100,2117

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων



Εικόνα 6.4: Περιοχή μελέτης και οι συγκεντρώσεις βασικών οξειδίων για κάθε λασποηφαίστειο











Εικόνα 6.5: Ιστογράμματα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα τέσσερα λασποηφαίστεια

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης ανάμεσα στα οξείδια παρουσιάζονται θετικές και αρνητικές συνάφειες καθώς και διαβαθμίσεις στις συσχετίσεις τους. Συγκεκριμένα, στο λασποηφαίστειο Amsterdam (πίνακας 6.3) καλή θετική συσχέτιση παρουσιάζουν τα παρακάτω ζεύγη οξειδίων: TiO2 - K2O, Fe2O3 - TiO2, Al2O3 - TiO2, SiO2 - Al2O3 ενώ αρκετά καλή θετική συσχέτιση παρουσιάζουν τα οξείδια: Fe2O3 - MgO, Al2O3 - K2O, Al2O3 - Fe2O3. Στο ίδιο λασποηφαίστειο πολύ καλή αρνητική συσχέτιση παρουσιάζουν τα οξείδια : TiO2 - CaO, MnO - MgO, Fe2O3 - CaO, καλή αρνητική συσχέτιση τα Al2O3 - CaO και τέλος αρκετά καλή αρνητική συσχέτιση τα CaO - K2O, Fe2O3 - MnO.

	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn0	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Na ₂ O	1								
MgO	-0,211	1							
K ₂ O	0,613	0,431	1						
CaO	-0,263	-0,679	-0,790	1					
TiO ₂	0,627	0,472	0,824	-0,902	1				
Mn0	0,139	-0,970	-0,572	0,694	-0,479	1			
Fe ₂ O ₃	0,147	0,775	0,688	-0,981	0,860	-0,753	1		
Al ₂ O ₃	0,563	0,158	0,747	-0,830	0,883	-0,196	0,734	1	
SiO ₂	0,697	-0,400	0,557	-0,384	0,550	0,303	0,220	0,820	1

Πίνακας 6.3: Συνάφειες στην περιοχή του λασποηφαιστείου Amsterdam

Στο λασποηφαίστειο Kazan (πίνακας 6.4) πολύ καλή θετική συσχέτιση παρουσιάζουν τα παρακάτω ζεύγη οξειδίων: CaO - K2O, Fe2O3 - MgO, Al2O3 - MgO, Al2O3 - Fe2O3, P2O5 - Fe2O3, θετικά καλή συσχέτιση έχουν τα MnO - K2O, SiO2 - MgO, P2O5 - MgO, P2O5 - Al2O3 και τέλος αρκετά καλή θετική συσχέτιση έχουν τα CaO - MgO, SiO2 - Fe2O3, SiO2 - Al2O3. Στο ίδιο λασποηφαίστειο πολύ καλή αρνητική συσχέτιση παρουσιάζουν τα TiO2 - MgO, TiO2 - CaO, καλή αρνητική συσχέτιση έχουν τα K2O - Na2O, Fe2O3 - TiO2, Al2O3 - TiO2, P2O5 - TiO2 και τέλος αρκετά καλή αρνητική συσχέτιση έχουν τα TiO2 - K2O.

	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn0	Fe ₂ O 3	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
Na ₂ O	1,000									
MgO	- 0,069	1								
K ₂ O	- 0,871	0,473	1							
CaO	- 0,588	0,748	0,909	1						
TiO ₂	0,385	- 0,937	- 0,749	- 0,926	1					
Mn0	- 0,917	0,035	0,892	0,674	- 0,381	1				
Fe ₂ O 3	- 0,098	0,970	0,420	0,648	- 0,886	- 0,034	1			
Al ₂ O ₃	0,076	0,948	0,253	0,522	- 0,805	- 0,211	0,984	1		
SiO ₂	0,491	0,813	- 0,025	0,389	0,612	- 0,397	0,724	0,793	1	
P ₂ O ₅	- 0,365	0,848	0,544	0,631	- 0,835	0,138	0,937	0,883	0,437	1

Πίνακας 6.4: Συνάφειες στην περιοχή του λασποηφαιστείου Kazan

Στο λασποηφαίστειο Thessaloniki (πίνακας 6.5) τα οξείδια K2O - MgO, TiO2 - Na2O, TiO2 - MnO, Fe2O3 - Na2O, SiO2 - Al2O3 παρουσιάζουν καλή θετική συνάφεια και τα οξείδια CaO - MgO, Fe2O3 - MnO, Al2O3 - CaO, SiO2 - CaO έχουν αρκετά καλή θετική συσχέτιση. Πολύ καλή αρνητική συνάφεια έχουν τα SiO2 - Na2O, καλή αρνητική συσχέτιση τα SiO2 - Fe2O3 και τέλος τα CaO - Na2O, P2O5 - MnO, P2O5 - Fe2O3 παρουσιάζουν αρκετά καλή αρνητική συσχέτιση στο ίδιο λασποηφαίστειο.

	Na2O	MgO	K2O	CaO	TiO2	Mn0	Fe2O3	Al2O3	SiO2	P2O5
Na2O	1									
MgO	-0,177	1								
K2O	-0,255	0,803	1							
CaO	-0,723	0,795	0,630	1						
TiO2	0,866	0,159	0,192	-0,441	1					
Mn0	0,665	0,561	0,291	0,009	0,828	1				
Fe2O3	0,882	-0,021	-0,383	-0,487	0,673	0,729	1			

Al2O3	-0,628	0,625	0,699	0,792	-0,174	0,053	-0,598	1		
SiO2	-0,932	0,299	0,356	0,772	-0,669	-0,440	-0,820	0,839	1	
P2O5	-0,601	-0,509	-0,142	-0,020	-0,527	-0,767	-0,766	0,328	0,611	1

Πίνακας 6.5 Συνάφειες στην περιοχή λασποηφαστείου Thessaloniki

<u>6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ KUEBLER</u>

Ύστερα από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων έγινε εκλεκτική επιλογή 5 δειγμάτων (πίνακας 6.6) που είχαν ενδείξεις ύπαρξης ιλλίτη και 5 δειγμάτων (πίνακας 6.7) χωρίς αρχική ένδειξη ιλλίτη. Από τα πρώτα πέντε δείγματα (με ένδειξη ιλλίτη) επεξεργάστηκε το αργιλικό κλάσμα και τα μαργαϊκά θραύσματά τους και από τα τελευταία πέντε (χωρίς ένδειξη ιλλίτη) επεξεργάστηκε το αργιλικό τους κλάσμα.

Stations	Location	Depth	Sampling	Core	Sampling	
				length	depth	
	Amsterdam	2030m	APCA	0.70m	0.28cm	
ANUZAF IA	M.V.	203011	core	0.7011	0-20011	
	Amsterdam	2022m	APCA	Degassed	20-30cm	
	M.V.	2022111	core	0.82m	20 00011	
4X02BC1	Amsterdam	2030m	Box core	0.48m	0-48cm	
AN02001	M.V.	2000111		0.4011	0-40011	
AX05GC1	Amsterdam	2026m	Gravity	0.40m	0-35cm	
7703001	M.V.	202011	core	0.4011	0-00011	
AX11GC1B	Amsterdam	2025m	Gravity	0.6m	41-50cm	
ANTIOOB	M.V.	202011	core	0.011	41-000m	

Πίνακας 6.6: Επιλεγμένα δείγματα με ένδειξη ύπαρξης ιλλίτη

Stations	Location	Depth	Sampling	Core	Sampling
AX02AP1B	Amsterdam M.V.	2030m	APCA core	0.70m	38-78cm
AX02GC2A	Amsterdam M.V.	2022m	Gravity core	0.94m	0-13cm
AX11GC1A	Amsterdam M.V.	2030m	Gravity core	0.6m	10-21cm
AX13GC1	Amsterdam M.V.	2026m	Gravity core	0.85m	12-25cm
AX14GC1	Amsterdam M.V.	2025m	Gravity core	0.72m	0-12cm

Πίνακας 6.7: Επιλεγμένα δείγματα χωρίς ένδειξη ύπαρξης ιλλίτη

Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 3, τρία δείγματα του πίνακα 6.6, αραιώθηκαν. Οι αιχμές του ιλλίτη σε σχέση με τις αρχικές ήταν πιο έντονες (Εικόνα 6.6) με αποτέλεσμα να είναι η δυνατή η μέτρηση του δείκτη Kuebler σε αυτά.



Εικόνα 6.6: Σύγκριση ακτινογραφημάτων πριν και μετά την αραίωση.

Τελικά, στα αργιλικά κλάσματα "mud matrix" και στα μαργαϊκά θραύσματα "mud breccia" των δειγμάτων του πίνακα 6.6 υπολογίστηκε ο δείκτης Kübler. Από τα δείγματα του πίνακα 6.7 η μέτρηση του δείκτη Kuebler έγινε στα πρώτα 3 δείγματα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6.8).

Όπως παρατηρείται από τις μετρήσεις, ο δείκτης Kuebler στον ιλλίτη, παρουσιάζει παραπλήσιες τιμές από 0,13° έως 0,23° που εμπίπτουν όλες στην περιοχή της επιζώνης. (εικόνα 5.3). Στα δείγματα που έχει γίνει ανάλυση και στο matrix και στα breccia οι τιμές κρυσταλλικότητας στα τελευταία είναι πιο χαμηλές σε σχέση με το αργιλικό τους κλάσμα. Τα breccia δηλαδή περιέχουν πιο καλά κρυσταλλωμένο ιλλίτη σε σχέση με το αργιλικό τους κλάσμα (Εικόνα 6.7).

Sampling code	Sampling depth	Mud matrix/ mud breccia	Illite crystallinity	
AX02AP1A	0-28cm	Matrix	0,19°	
AX02AP1A	0-28cm	Breccia	0,13°	
AX02AP3	20-30cm	Matrix	0,18°	
AX02AP3	20-30cm	Breccia	0,16°	
AX02BC1	0-48cm	Matrix	0,17°	
AX02BC1	C1 0-48cm Breccia		0,16°	
AX05GC1	0-35cm	Matrix	0,21°	
AX05GC1	0-35cm	Breccia	0,15°	
AX11GC1B	41-50cm	Matrix	0,23°	
AX11GC1B	41-50cm	Breccia	0,13°	
AX02AP1B	38-78cm	Matrix	0,22°	
AX02GC2A	0-13cm	Matrix	0,17°	
AX11GC1A	10-21cm	Matrix	0,18°	

Πίνακας 6.8:	Τα αποτελέσματα	ι της μέτρησης το	υ δείκτη Kuebler.
--------------	-----------------	-------------------	-------------------



Εικόνα 6.7: Τιμές της κρυσταλλικότητας του ιλλίτη και η σύγκριση στις τιμές matrix-breccia.

6.4 ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο έχουν γίνει κοκκομετρικές αναλύσεις από τις οποίες προέκυψαν 40 κοκκομετρικές καμπύλες. Στις παρακάτω εικόνες παραθέτονται κάποιες χαρακτηριστικές κοκκομετρικές καμπύλες που έγιναν με τη βοήθεια του προγράμματος Excel. Στην εικόνα 6.8 φαίνονται 5 χαρακτηριστικές κοκκομετρικές καμπύλες δειγμάτων από το λασποηφαίστειο Amsterdam που είχαν ένδειξη ιλλίτη. Στην εικόνα 6.9 παρατίθονται 5 διαγράμματα δειγμάτων πάλι από το λασποηφαίστειο Amsterdam που όμως δεν παρουσιάζουν ένδειξη ιλλίτη. Τέλος στις επόμενες εικόνες (6.10-6.14) παρατίθονται όλες οι κοκκομετρικές καμπύλες των δειγμάτων χωρισμένες ανάλογα από το λασποηφαίστειο από το οποίο προήλθαν.



Εικόνα 6.8: Κοκκομετρικές κατανομές δειγμάτων που έδωσαν ένδειξη ιλλίτη



Εικόνα 6.9: Κοκκομετρικές κατανομές δειγμάτων χωρίς αρχική ένδειξη ιλλίτη



Εικόνα 6.10: Συγκεντρωτικές κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων του λασποηφαιστείου Amsterdam



Εικόνα 6.11: Συγκεντρωτικές κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων του λασποηφαιστείου Amsterdam



Εικόνα 6.12: Συγκεντρωτικές κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων του λασποηφαιστείου Kazan.



Εικόνα 6.13: Συγκεντρωτικές κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων του λασποηφαιστείου Thessaloniki



Εικόνα 6.14: Συγκεντρωτικές κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων του λασποηφαιστείου Kula

Στην συνέχεια έγιναν διαγράμματα σύγκρισης της κοκκομετρικής κατανομής δειγμάτων που λήφθηκαν από τα επιφανειακά τμήματα των καρότων και αυτών από τα βαθύτερα τμήματα (εικόνες 6.15-6.17).



Εικόνα 6.15: Σύγκριση κοκκομετρικών κατανομών στο Amsterdam.



Εικόνα 6.16: Σύγκριση κοκκομετρικών κατανομών στο Kazan.



Εικόνα 6.17: Σύγκριση κοκκομετρικών κατανομών στο Thessaloniki.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα ενώ παρατηρείται μια ισοκατανομή του αργιλικού κλάσματος υπάρχει μια σαφής διαφοροποίηση του κλάσματος της ιλύος που πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα από τα πρώτα εκατοστά κοντά στον πυθμένα να περιέχουν και πελαγικά ιζήματα. Η έλλειψη ενός δείγματος πελαγικού ιζήματος εκτός της περιοχής των λαστοηφαιστείων δυσχεραίνει την εξαγωγή καθοριστικών συμπερασμάτων.

<u>6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΟΡΕΣΜΟ ΜΕ ΜΑΓΝΗΣΙΟ</u>

Για περαιτέρω διερεύνηση δύο αργιλικών φάσεων, του μοντμοριλλονίτη από τον βερμικουλίτη χρειάστηκε να κορεστούν με μαγνήσιο (Mg) και γλυκερόλη οχτώ αργιλικά δείγματα. Όπως φαίνεται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα του δείγματος AX19GC1 <2μ, η αιχμή του μοντμοριλλονίτη μετατοπίστηκε από τα 15,1 A στα 16,9 A και στα 14 A δεν υπάρχει αιχμή.



Εικόνα 6.18: Δείγμα AX19GC1 που έχει κορεστεί με μαγνήσιο(μπλε) και με γλυκερόλη (κόκκινο).

Στο επόμενο ακτινοδιάγραμμα (εικόνα 6.19) του δείγματος AX02BC1 <2μ, η αιχμή του μοντμοριλλονίτη μετατοπίστηκε στα 17,4 Α περίπου και στα 14,1 Α φαίνεται η αιχμή του **βερμικουλίτη**.



Εικόνα 6.19: Δείγμα ΑΧ02BC1 που έχει κορεστεί με μαγνήσιο(μπλε) και με γλυκερόλη (κόκκινο).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Συμπεράσματα - Συζήτηση

<u>7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των διαφόρων μεθοδολογιών στα δείγματα από τα τέσσερα λασποηφαίστεια στην περιοχή Αναξίμανδρος της Ανατολικής Μεσογείου, τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται είναι τα εξής:

Στο αργιλικό κλάσμα των δειγμάτων αναγνωρίστηκαν τα εξής αργιλικά ορυκτά:
 σμεκτίτης, χλωρίτης, καολινίτης, ιλλίτης, σερπεντίνης και βερμικουλίτης.

 Οι ορυκτολογικές φάσεις του κάθε λασποηφαιστείου διαφέρουν ως προς την ποσοτική κατανομή των αργιλικών ορυκτών, κάτι που αντανακλά διαφορετική πηγή τροφοδοσίας των αρχικών κλαστικών υλικών που συνδέονται με το υλικό των αναβλυσμάτων.

Διαφορετικότητα του υλικού διαπιστώνεται και από τις καμπύλες κοκκομετρίας
 του κλάσματος -1mm. Οι διαφορές εντοπίζονται και σε δείγματα του ιδίου πυρήνα από
 διαφορετικά βάθη κάτι που αντανακλά πιθανώς αναβλύσματα διαφορετικών χρονικών
 περιόδων του ιδίου λασποηφαιστείου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των γεωχημικών αναλύσεων παρατηρείται ότι στο λασποηφαίστειο Amsterdam έχουν μέγιστες τιμές, σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία, τα οξείδια του μαγνησίου και του ασβεστίου. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να δικαιολογείται από την παρουσία του χλωρίτη και μάλιστα του μαγνησιούχου χλωρίτη, του σερπεντίνη, του δολομίτη καθώς και του ασβεστίτη στα συγκεκριμένα δείγματα. Παράλληλα, το οξείδιο του νατρίου έχει τις μέγιστες τιμές σε αυτό το λασποηφαίστειο. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην παρουσία του αλβίτη καθώς και στι αλασποηφαίστειο του ασρουσία του αδρεστίτη στα συγκεκριμένα δείγματα. Παράλληλα, το οξείδιο του νατρίου έχει τις μέγιστες τιμές σε αυτό το λασποηφαίστειο. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην παρουσία του αλβίτη καθώς και στην παρουσία άλλων πλαγιοκλάστων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι στο λασποηφαίστειο Thessaloniki το οξείδιο του αργιλίου έχει τις υψηλότερες τιμές που πιθανώς να οφείλεται στην παρουσία του καολινίτη, ο οποίος αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση στα δείγματα αυτού του ηφαιστείου λάσπης. Επιπροσθέτως, στο ίδιο ηφαίστειο μέγιστες τιμές παρουσιάζει το οξείδιο του οιδήρου. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να στηρίζεται στην παρουσία οιδηρίτη στα περισσότερα δείγματα του ίδιου λασποηφαιστείου. Τέλος, στα ηφαίστεια λάστης Kula και Kazan μέγιστες τιμές παρουσιάζει το οξείδιο του πυριτίου που πιθανώς

να εξηγείται από την παρουσία των πλαγιοκλάστων σε μεγαλύτερη ένταση από ότι στα υπόλοιπα ηφαίστεια λάστης.

Οι τιμές που προέκυψαν από την μέτρηση του δείκτη Kuebler σε ιλλίτες που προέρχονται από "mud breccia" και "mud matrix" εμπίπτουν στην περιοχή του πολύ καλά κρυσταλλωμένου ιλλίτη, ο οποίος πιθανώς να έχει κλαστική προέλευση και ως εκ τούτου δεν παρέχει στοιχεία θερμικής επίδρασης και εμμέσως βάθους προέλευσης.

 Η ύπαρξη του βερμικουλίτη, εάν θεωρηθεί ότι δεν είναι κλαστικός, οδηγεί σε συνθήκες δημιουργίας του κατά την ανώτερη διαγένεση.

<u>7.2 ΣΥΖΗΤΗΣΗ</u>

Σε ένα από τα βασικά ερωτήματα τα οποία κλήθηκε να δώσει απάντηση η θεματολογία της εργασίας αυτής είναι με ποια από τα υπάρχοντα μοντέλα κίνησης των υλικών των λασποηφαιστείων που απαντούν σε διαφορετικά τεκτονικά πεδία μπορούν να ερμηνευθούν και τα αναβλύσματα λασποηφαιστείων που περιέχουν υδρίτες στην ευρύτερη περιοχή Αναξίμανδρος και ταυτόχρονα ποιο είναι το μέγιστο βάθος εκκίνησης του υλικού αυτού.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα περιορισμένα σε αριθμό δείγματα που αναλύθηκαν είναι τυχαία και δεν συνοδεύονται από λεπτομερείς λιθολογικές και στρωματογραφικές περιγραφές. Αυτό βέβαια αποτελεί θετική παράμετρο στην προσέγγιση ενός θέματος που έχει προσεγγιστεί από πολλές σκοπιές και που η βιβλιογραφικές αναφορές είναι αρκετές. Σύμφωνα με την προέλευση του μεθανίου υπάρχεί μια σχετικά γενική αποδοχή ότι η **προέλευση του είναι διτή: βιογενική και θερμογενική** (Zitter, 2000). Εκτός όμως από τα μέγιστου πάχους 300 περίπου μέτρων Πλειοπλειστοκαινικών ιζημάτων που αναφέρονται από τις ερμηνείες των γεωφυσικών μεθόδων πάνω από τα απλικά ιζήματα υποβάθρου (Veen et al., 2001) δεν υπάρχουν μεγάλου πάχους ιζήματα που να δικαιολογούν την δημιουργία λασποηφαιστείων. Για την δημιουργία τους πρέπει να αναζητηθούν οι μηχανισμοί δημιουργίας των υβωμάτων και των δύο μεγάλων λεκανών εκατέρωθεν: της **Great Slide** και της **Florence Rise**.

Οι Woodside et al. (1998) εντόπισαν την περιοχή **Great Slide**, που αποτελεί μια εκτενή (περίπου 2200 Km²) και ογκώδη (550 Km³) ενότητα πολλαπλών λοβών και

δεβριτικών ροών με διεύθυνση ροής βόρεια και νοτιοδυτική. Προήλθε από την περιοχή μεταξύ των υβωμάτων του Αναξίμανδρου και του Αναξιμένη, δημιουργώντας μία μεγάλη τοπογραφική ταπείνωση από όπου η ενότητα των Πλειο-Τεταρτογενών ιζημάτων απουσιάζουν. Οι διαπειρικές ζώνες που απεικονίζονται στα σεισμικά καθώς και η διαφοροποίηση στις σεισμικές ταχύτητες ενδεχομένως να σηματοδοτούν την παρουσία και διαφυγή αερίου ή την ανοδική πορεία ρευστών στην περιοχή αυτή (εικόνα6). Δυτικά της περιοχής αυτής υπάρχει το ύβωμα Αναξίμανδρος (s.s.) στο οποίο δεν εμφανίζονται λασποηφαίστεια.

Οι Woodside et al., (2002) υποστηρίζουν ότι η περιοχή Florence Rise είναι μια δεξιόστροφη οριζόντιας μετατόπισης συμπιεστική (transpressive) ρηξιγενής ζώνη. Το Florence Rice δημιουργεί ένα ανάγλυφο 200-300 μέτρα και είναι ένα μορφολογικό σύνορο ανάμεσα στην λεκάνη της Αττάλειας βόρεια και στην λεκάνη του Hροδότου νότια. Το 1975 κατά την διάρκεια του Leg 42 του DSDP από το Glomar Challenger έγιναν δύο γεωτρήσεις στην περιοχή Florence Rise οι οποίες μεταξύ των άλλων εντόπισαν εβαπορίτες του Μεσσηνίου. Το πάχος των εβαποριτικών στρωμάτων στην θέση site 375, Leg 42 είναι 50 περίπου μέτρα και στο site 376 είναι 76 μέτρα. Στην περιοχή επικρατούν διάπειρα που έχουν προκαλέσει χαρακτηριστικές «δομές λουλουδιού» ("flower structure").

Μια πιθανή περιοχή προέλευσης του βιογενικού μεθανίου αποτελούν τα ιζήματα των λεκανών αυτών. Η θερμογενής του δε προέλευση μπορεί να ερμηνευθεί από τους Κρητιδικής ηλικίας ασβεστόλιθους των υποκείμενων σχηματισμών ή από τον υποκείμενο φλύσχη.

Για την προέλευση του μεθανίου έχει πρόσφατα εκφραστεί (Hoosgormez H., 2007)) μια άλλη άποψη. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η άποψη ότι τα υβώματα Αναξίμανδρος αποτελούν την προς νότο προέκταση των σχηματισμών που δομούν την ευρύτερη περιοχή του «τριγώνου της Αττάλειας» είναι γενικώς αποδεκτή, οι απόψεις για την προέλευση του μεθανίου που τροφοδοτεί την φωτιά της Chimera είναι ενδιαφέρουσες.

Από μελέτες στην περιοχή της Chimera έχει αποδειχτεί ότι η προέλευση του αιθανίου και προπανίου βρίσκεται στα ιζηματογενή πετρώματα πλούσια σε οργανικό υλικό του άνω Παλαιοζωικού έως κάτω Μεσοζωικού και βρίσκονται ως τεμάχη μέσα στους οφιολίθους Tekirova. Η πηγή του μεθανίου δεν είναι εύκολο να καθοριστεί, όμως θεωρείται ως μείγμα θερμογενούς και αβιογενούς μεθανίου. Το θερμογενές μεθάνιο πιθανώς να προέρχεται από την ίδια πηγή που προέρχονται και το αιθάνιο-προπάνιο, ενώ το αβιογενές μεθάνιο είτε έχει την ίδια πηγή προέλευσης με τα προηγούμενα είτε προέρχεται από την σερπεντινίωση των υπερβασικών πετρωμάτων (Hosgoermez H., 2007).

7.2.1 Πιθανός μηχανισμός γένεσης αβιογενικού μεθανίου στην Chimera

Ο σχηματισμός βιογενούς αερίου είναι μία αντίδραση ισορροπίας γνωστή ως σύνθεση Fischer-Tropsch (1), κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι συνθήκες αυτές ποικίλουν ανάλογα με τους καταλύτες που λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση.

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O(1)$

Με την παρουσία του κοβαλτίου (Co), η παραπάνω αντίδραση συμβαίνει στους 330-350 °C. Οι Dionysis και Seyfried (2002) έδειξαν ότι τα ορυκτά που αποτελούνται από σίδηρο και χρώμιο δρουν σαν καταλύτες για τη δημιουργία αβιογενών υδρογονανθράκων. Εάν ο καταλύτης είναι ο σίδηρος, οι υδρογονάνθρακες σχηματίζονται στους 220-240 °C. Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος δρουν σαν καταλύτες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι Zhang et al. (2002) χρησιμοποίησαν ως καταλύτες Co-Pt/ Al₂O₃ στην αντίδραση (1) και δημιουργήθηκε μεθάνιο στους 210 °C στα 350 psi (24,13 bar). Οι παρακάτω αντιδράσεις δείχνουν πως μπορεί να δημιουργηθεί μεθάνιο σε εργαστηριακές συνθήκες παρουσία H₂ και N_i:

CO + $3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (Ni-ката $\lambda \dot{\upsilon}$ түс) (315 °C) (2)

CO + H₂O \leftrightarrow CO₂ + H₂ (370 °C) (μετατροπή του νερού σε αέριο) (3)

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O(1)$

Αυτές οι αντιδράσεις μετατροπής του μεθανίου έγιναν στο εργαστήριο κάτω από διαφορετικές συνθήκες και καταλύτες, και είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν και στη φύση. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις αναφέρονται από διάφορους ερευνητές σαν μηχανισμός γένεσης συγκεκριμένων αερίων. Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν ότι η μείωση του υγροποιημένου διοξειδίου του άνθρακα και η μετατροπή του σε μεθάνιο γίνεται με κράμα καταλυτών νικελίου-σιδήρου. Για παράδειγμα, οι συνθήκες σχηματισμού του μεθανίου στα υπερβασικά πετρώματα Zambales, όπως υποστηρίζεται από τους Abrajano et al. (1988), έδειξαν ότι **η θερμοκρασία ισορροπίας της** σερπεντινίωσης στα υπερβασικά Zambales κυμαίνονται από 30 έως 350 °C.

Σύμφωνα με τους Abrajano et al. (1988) οι ελάχιστες συνθήκες για να πραγματοποιηθούν οι προτεινόμενες αντιδράσεις που παράγουν αβιογενικό μεθάνιο περιλαμβάνουν την παρουσία κατάλληλων αναγωγικών (Fe⁺² και FeO), περίπου 1 mol% CO₂ στο διάλυμα ή περίπου 1800ppm C στα υπερβασικά πετρώματα. Η αντίδραση ισορροπείται με την οξείδωση του Fe⁺² και την αναγωγή του C⁺⁴. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία φαϋαλίτη (Fe₂SiO₄), άνθρακα (C) και διαλελυμένου CO₂ και παράγει **μεθάνιο** ως αποτέλεσμα της σερπεντινίωσης. Βασικά, τρία συστατικά χρειάζονται για τη δημιουργία αβιογενούς μεθανίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις που εξηγήθηκαν παραπάνω: **1) ολιβίνης (Mg,Fe)₂SiO₄ 2) διαλελυμένο CO₂ ή C που περιέχεται στα υπερβασίκα πετρώματα (πχ γραφίτης και μαγνησίτης) και 3) καταλύτες (ορυκτά του Cr και Fe).**

Οι οφιόλιθοι στην περιοχή Chimera αντιπροσωπεύονται από τοπικά σερπεντινιωμένους δουνίτες και χαρτζβουργίτες. Στις ζώνες διάτμησης και στις ρηξιγενείς ζώνες η σερπεντινίωση είναι πιο έντονη και αυτό φαίνεται από τους πιο σκούρους χαρτζβουργίτες. Οι οφιόλιθοι Tekirova περιλαμβάνουν χρωμίτη, μαγνητίτη και λιζαρδίτη. Αυτά τα ορυκτά περιέχουν στοιχεία που δρουν ως καταλύτες που πιθανώς να χαμήλωσαν την θερμοκρασία αντίδρασης και να αύξησαν τα ποσοστά αντίδρασης.

Σύμφωνα με τους Yilmaz (1981) και Senel(1986), τα ανθρακικά του Μεσοζωικού, δίπλα από τους οφιολίθους και τις περιοχές διαφυγής αερίου, είναι ρηγματωμένα. Ένα υψηλό ποσό διαλελυμένου CO₂ είναι συνηθισμένο στο υπόγειο νερό μέσα στα διερρηγμένα ανθρακικά. Προτείνεται ότι τα νερά πλούσια σε CO₂ μέσα στα διερρηγμένα πετρώματα και στα ρήγματα κυκλοφορούν στους παρακείμενους οφιολίθους οδηγώντας σε σερπεντινίωση, πχ. Ολιβίνης και μετά ο βρουσίτης μετατρέπονται σε υδρομαγνησίτη. Επίσης ένα ποσό CO₂ παράγεται κατά τη διάρκεια της μετατροπής βρουσίτη-μαγνησίτη-υδρομαγνησίτη: Βρουσίτης: Mg(OH)_{2 (5)} και Μαγνησίτης: MgCO_{3 (5)} Υδρομαγνησίτης: Mg₄(CO₃)₃(OH)₂ 3H₂O MgCO_{3 (5)} ↔ Mg⁺² + CO₃²⁻ 4Mg⁺² + 3CO₃²⁻ +2OH⁻ +3H₂O ↔ Mg₄(CO₃)₃(OH)₂ 3H₂O

 $MgCO_3 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 + CO_2$

Σύμφωνα με τους McCollom και Seewald (2001) η θερμότητα που παράγεται από αυτές τις αντιδράσεις πιθανώς να προκαλούν μια αύξηση στην τοπική γεωθερμική βαθμίδα και να αυξάνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων σερπεντινίωσης. Η άφθονη παρουσία των ολιβινών στους οφιολίθους, του διαλελυμένου διοξειδίου του άνθρακα στο νερό και των καταλυτών στην περιοχή μελέτης προωθούν την χημική αντίδραση σχηματισμού μεθανίου κατά τη διάρκεια της σερπεντινίωσης. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχουν οι απαραίτητες συνθήκες και τα απαραίτητα συστατικά δημιουργίας αβιογενούς μεθανίου στην περιοχή μελέτης.

Η διάρκεια της φωτιάς στην περιοχή Chimera πάνω από χίλια χρόνια υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός παραγωγής αερίου, (πχ η σερπεντινίωση) είναι μία αργή συνεχής διαδικασία και είναι ενεργή έως σήμερα (εικόνα 7.1) (Hosgoermez H., 2007).



Εικόνα 7.1: Μοντέλο γένεσης αβιογενούς μαθανίου a)τοποθέτηση των οφιολίθων επάνω στην ενότητα Bey Daglari b) κυκλοφορία του υπόγειου νερού μέσω ρηγματογόνων ζωνών c) Διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα που προκαλεί σερπεντινίωση μέσω των ρηγματογόνων ζωνών και δημιουργεί αβιογενές μεθάνιο (Hosgoermez H., 2007).

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8</u> <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

- Aloisi G., Pierre C., Jean-Marie Rouchy J. M., Foucher J. P., Woodside J. & the MEDINAUT Scientific Party (2000): Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation, *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 321-338.
- Borowski W. S., Paull C. K., Ussler III W., (1999): Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying methane and gas hydrates, *Marine Geology*, 159, 131-154.
- Brown G., (1984) : Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A 311, 221-240.
- Brown K., Westbrook G. K., (1988) : Mud diapirism and subcretion in the Barbados ridge accretionary complex: The role of fluids in accretionary processes, *Tectonics*, 7, 613-640.
- Clennell M. B., Hovland M., Booth J. S., Henry P., & Winters W. J. (1999): Formation of natural gas hydrates in marine sediments. 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B10), 22985-23003.
- Dickens G. R., (2001a): The potential volume of oceanic methane hydrates with variable external conditions, *Organic Geochemistry*, 32, 1179-1193.
- Galindo-Zaldivar J., Nieto L., Woodside J. (1996): Structural features of mud volcanoes and the fold system of the Mediterranean Ridge, south of Crete, *Marine Geology*, 132, 95-112.
- Ginsburg G. D., Milkov A. V., Cherkashov G. A., Egorov A. V., Vogt P. R., Crane K. (1997): Gas Hydrates at the Haakon Mosby mud volcano, *AGU Spr. Meet*, S187.
- Ginsburg G. D., Milkov A. V., Soloviev V. A., Egorov A. V., Cherkashov G. A., Vogt P. R., Crane K., Lorenson T. D., Khutorskoy M. D. (1999): Gas hydrate accumulation at the Haakon Mosby mud volcano, *Geo-Mar.*, Lett. 19, 57-67.
- Ginsburg G. D. & Soloviev V. A. (1998): *Submarine gas hydrates,* St Petersburg: VNIIOkeangeologia, 215pp.

- Godon A., Jendrzejewski N., Castrec-Rouelle M., Dia A., Pineau F., Boulegue J. & Javoy
 M. (2003): Origin and evolution of fluids from mud volcanoes in the Barbados accretionary complex, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, 2153-2165.
- Haese R. R., Hensen C., Lange G. J. (2006): Pore water geochemistry of eastern Mediterranean mud volcanoes: Implications for fluid transport and fluid origin, *Marine Geology*, 225, 191-208.
- Henry P., Le Pichon X., Lallement S., Lance S., Martin J. B., Foucher J.-P., Fiala- Me'dioni A., Rostek F., Guilhaumou N., Pranal V., Castrec M. (1996): Fluid flow in and around a mud volcano field seaward of the Barbados accretionary wedge: Results from Manon cruise, *Geoph. Res.*, 101, 20297-20323.
- Hosgormez H. (2007): Origin of the natural gas seep of Cirali (Chimera), Turkey: Site of the first Olympic fire, *Journal of Asian Earth Sciences*, 30, 131-141.
- Kvenvolden K. A. (1999) : Potential effects of gas hydrate on human welfare, *Proceedings* of National Academy of Science, 96, 3420-3426.
- Kopf A., Robetson A. H. F., Volkmann N. (2000): Origin of mud breccia from the Mediterranean Ridge accretionary complex based on evidence of the maturity of organic matter and related petrographic and regional tectonic evidence, *Marine Geology*, 166, 65-82.
- Kuebler B., Jaboyedoff M. (2000): Illite crystallinity, Earth and Planetary Sciences, 331, 75-89.
- Le Pichon X., Augustithis SS and Mascle J. (1982a): Geodynamics of the Hellenic Arc and Trench, *Tectonophysics*, 80, 304pp.
- Le Pichon X., Henry P., and The Kaiko- Nankai Scientific Crew (1991): Water budgets in accretionary wedges: A comparison, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 335, 315-330.
- Lerche I. Bagirov E. (1998): Guide to gas hydrate stability in various geological settings, *Marine and Petroleum Geology*, 15, 427-437.
- Limonov A. F., Woodside J. M., Cita M. B., Ivanov M. K. (1996): The Mediterranean Ridge and related mud diapirism: a background, *Marine Geology*, 132, 7-19.
- Makogon Y. F. (1966) : Special characteristics of the natural gas hydrate fields exploration in the zone of hydrate formation, *TsNTI MINGASPOSPROMa*, Moscow, 17pp. (in Russian).

- Mascle J., Chaumillion E. (1998): An overview of Mediterranean Ridge collisional accretionary complex as deduced from multichannel seismic data, *Geo-Marine Letters*, 18, 81-89.
- Milkov A. (1998a): Distribution and classification of submarine mud volcanoes, *Abstract* on Carbonate Mud Mounds and Cold Water Reefs, Gent, Belgium, pp.108-109.
- Milkov A. V. (1998b): *Gas hydrates of the Haakon Mosby mud volcano,* M. Sc. Thesis, St. Petersburg State University, St. Petersburg (in Russian).
- Milkov A. V. (2000): Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates, *Marine Geology*, 167, 29-42.
- Milkov A. V. & Sassen R. (2002): Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1-11.
- Milkov A. V., Claypool G. E., Lee Y.-J., Dickens G. R., Xu W., Borowski W. S. and ODP Leg 204 Scientific Party (2003): In situ methane concentrations at Hydrate Ridge offshore Oregon: new constraints on the global gas hydrate inventory from an active margin, *Geology*, 31, 833-836.
- Milkov A. V. (2004): Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?, *Earth-Science Reviews*, 66, 183-197.
- Rateev, M. A., Emelyanov, E. M., Khelrov, M. B., (1966): Conditions for the formation of clay minerals in contemporaneous sediments of the Mediterranean Sea, *Lithology and Mineral Resources* (a translation of Litologiya i Poleznye Iskopaemye), 5, 418-431.
- Ryan WBF, Kastens KA, Cita MB.(1982): Geological evidence concerning compressional tectonics in the Eastern Mediterranean, *Tectonophysics*,86,213-242.
- Suess E. Torres M. E., Bohramann G., Collier R. W. Rickert D., Goldfinger C., Linke P., Heuser A., Sahling H., Heeschen K., Jung C., Nakamura K., Greinert J., Pfannkuche O., Trehu A., Klinkhammer G., Whiticar M. J., Eisenhauer A., Treichert B., & Elvert M. (2001): Sea floor methane hydrates at Hydrate Ridge, Cascadia Margin. In C. K. Paull & W. P. Dillon, *Natural gas hydrates: Occurrence, distribution, and dynamics. AGU Monograph Series,* Vol. 24. (pp. 87-98).
- Thorez J. (1976): Practical identification of clay minerals, *Institute of Mineralogy*, Liege State University, Belgium.

Tomkeieff S. I. (1983): *Dictionary of Petrology*, Wiley, New York.

- Trofimuk A. A., Cherskiy N. V., Tsarev V. P. (1973): Accumulation of natural gases in zones of hydrate- formation in the hydrosphere, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 212, 931-934 (in Russian).
- Veen J. H., Woodside J. M., Zitter T. A. C., Dumont J. F., Mascle J., Volkonskaia A. (2004): Neotectonic evolution of the Anaximander Mountains at the junction of the Hellenic and Cyprus arcs, *Tectonophysics*, 391, 35-65.
- Venkatarathnam K., Ryan W. B. F., (1971): Dispersal patterns of clay minerals in the sediments of the eastern Mediterranean Sea, *Marine Geol.*, 11, 261-282.
- Weaver C.E. (1960): Possible uses of clay minerals in search for oil, Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 44 1505–1518.
- Woodside J. M., Ivanov M. K., Limonov A. F., (Eds.), (1997): Neotectonics and fluid flow through seafloor sediments in the Eastern Mediterranean and Black Seas- Parts I and II., *IOC Tech. Ser.* 48.
- Yefremova A. G., Zizchenko B. P. (1974): Discovery of gas hydrate in recent offshore sediments, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 214, 1179-1181 (in Russian).
- Zitter T. A. C. (2004): *Mud volcanism and fluid emissions in Eastern Mediterranean Neotectonic zones*, phd Thesis, 140pp., VRIJE University, Amsterdam.

Ελληνική Βιβλιογραφία:

- Καταγά-Τσώλη Π. (1990): Άργιλοι Ιδιότητες και εφαρμογές, Πανεπιστημιακές σημειώσεις του τμήματος Γεωλογίας, Πάτρα.
- Μακρή Π. (2001): Προσδιορισμός πάχους κρυστάλλων βιομηχανικών αργίλων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, Διπλωματική εργασία του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Περδικάτσης Β. (2006): Σημειώσεις στα πλαίσια του μεταπτυχιακού μαθήματος του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Χρηστάνης Κ. (2003): Γεωθερμία, Πανεπιστημιακές σημειώσεις του τμήματος Γεωλογίας, Πάτρα.

<u>Πηγές στο internet :</u>

http://www.eu-hermes.net/

http://marine.usgs.gov/.../gas-hydrates/title.html

http://ghff.nrcan.gc.ca/iodp_e.php

http://www.neptune.washington.edu/science_wrkgp/Subduction_Gases.html

http://iodp.tamu.edu/publications/PR/311PR/prel14.html#1020478

http://ethomas.web.wesleyan.edu/ees123/clathrate199.htm

http://www.hcmr.gr/greek_site/institutes/support/aigaio.html

http://www.mxftech.com/xraysandbraggslaw.htm

http://www.xrd.us/applnote/clays.htm

http://www.earthsci.unimelb.edu.au/Thomas/lteng/enge02.html

http://www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/CM07.html

http://www.britannica.com/oscar/article-80128?tocId=80128&tocid=80128