



ù 3 0!+ 0¿.

12 #" 0 þ #

. 2 ./0!3 µ #, ú.1

+

Το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, ενώ οι τελικές αναλύσεις έγιναν στα εργαστήρια Χημείας και Γεωχημείας.

Σκοπός της εργασίας ήταν η διερεύνηση της ύπαρξης χρυσού σε ιζήματα του Νεογενούς στην περιοχή του Σταλού Χανίων, ή ακόμα και της ένδειξης της πιθανότητας ύπαρξης χρυσού σε κοντινές περιοχές. Ταυτόχρονα ερευνήθηκε η δυνατότητα ανάλυσης χρυσού με δύο διαφορετικές μεθόδους.

ü ù ÿ ÿ ü

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την ανάθεση, καθοδήγηση, και πολύτιμη βοήθεια και ηθική συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας. Επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή, κύριο Σταμπολιάδη Ηλία, για την παραχώρηση των εγκαταστάσεων του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και τον χρόνο που αφιέρωσε για την διόρθωση της παρούσας εργασίας. Ακόμη τον Καθηγητή κύριο Περδικάτη Βασίλειο για την παραχώρηση των εγκαταστάσεων του εργαστηρίου Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας και τον χρόνο που διέθεσε για διορθώσεις και υποδείξεις σχετικές με την εργασία, όπως επίσης και τον Καθηγητή κύριο Καλλίθρακα - Κόντο Νικόλαο και το προσωπικό του εργαστηρίου Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας, για την βοήθεια στην εκτέλεση των μετρήσεων

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους με βοήθησαν κατά την εκτέλεση των αναλύσεων και την συγγραφή του κειμένου. Ιδιαίτερα πρέπει να αναφερθώ στην κυρία Παντελάκη Όλγα, που με την πολύτιμη εμπειρία της με βοήθησε σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας και ανάλυσης, όπως επίσης και τον Λέκτορα κύριο Αλεβίζο Γεώργιο που με βοήθησε με τις γνώσεις του σε θέματα ορυκτολογίας, τον κύριο Μωραΐτη Δανιήλ, την κυρία Καραντζή Κατερίνα, και τον κύριο Παναγόπουλο Γιώργο για την ηθική συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια εκτέλεσης και συγγραφής της διπλωματικής αυτής εργασίας. Τέλος ιδιαίτερα πρέπει να ευχαριστήσω τον κύριο Βάχλα Γεώργιο για την στήριξη και βοήθεια κατά την συγγραφή του παρόντος κειμένου.

Κλείνοντας θέλω να ευχαριστήσω, την οικογένειά μου για όλη την οικονομική και κυρίως ηθική βοήθεια που προσέφεραν απλόχερα τα τελευταία επτά χρόνια, ελπίζοντας ότι η ανάγνωση της παρούσας εργασίας τους αποζημιώνει εν μέρει.

ü ÿ þ þ

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αναζήτηση και ο εντοπισμός της κατανομής του ανακατωμένου και του ολικού χρυσού σε ιζήματα από κυκλοστρωματογραφικές ακολουθίες ιζημάτων του Νεογενούς στην Δυτική Κρήτη. Για τον σκοπό αυτό αρχικά πραγματοποιούνται οι διαδικασίες σχηματισμού κυκλοστρωματογραφικών ακολουθιών, ενώ ταυτόχρονα περιγράφονται λιθοστρωματογραφικά οι σχηματισμοί του Νεογενούς στην Δυτική Κρήτη.

Από τρία τεχνητά πρηνή εντός του Νεογενούς, στα οποία εμφανίζονται χαρακτηριστικές κυκλοστρωματογραφικές ακολουθίες, με διαφορετικά λιθοφασικά χαρακτηριστικά, πάρθηκαν συνολικά 19 δείγματα για να προσδιοριστεί εντός αυτών η κατανομή των ιχνών χρυσού.

Αρχικά πάρθηκαν δείγματα ψαμμιτών και σιδηρούχας κρούστας βάρους 25 kg έκαστο που ενοποιώθηκαν, ομογενοποιήθηκαν και δημιούργησαν τα δύο αρχικά δείγματα αναφοράς, στα οποία και μετρήθηκε 310 και 300 ppb ολικός χρυσός αντίστοιχα.

Στην συνέχεια μια δεύτερη σειρά δειγμάτων (συνολικά 17 δείγματα) πάρθηκε σε μικρότερες ποσότητες (περίπου 8 kg). Στα δείγματα αυτά, όπως και σε αυτά της πρώτης δειγματοληψίας ακολουθήθηκαν φασματογραφικές και πυρομεταλλουργικές διεργασίες για την μέτρηση του ολικού και ανακτώμενου χρυσού στις διαφορετικές λιθολογίες (ψαμμίτες, μάργες, κρούστες).

Οι μετρήσεις έγιναν παράλληλα με δύο μεθόδους, στις οποίες παρατηρήθηκαν διαφορές. Οι τιμές που μετρήθηκαν στις διάφορες λιθολογίες της δεύτερης δειγματοληψίας κυμαίνονται μεταξύ 2–28 ppb (XRF) και 5–64 ppb (ατομική απορρόφηση).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δύο διαφορετικές μεθοδολογίες μέτρησης επιτρέπουν την ερμηνεία της ύπαρξης διεργασιών φυσικού εμπλουτισμού στις θέσεις των κυκλοστρωματογραφικών ακολουθιών.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	iii
Κατάλογος Εικόνων	iv
Κατάλογος Σχημάτων	v
Κατάλογος Πινάκων	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.2 ΔΟΜΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	9
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΡΙ ΧΡΥΣΟΥ	9
2.1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	9
2.1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΡΥΣΟ	11
2.1.3 Ο ΧΡΥΣΟΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	13
2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΡΥΣΟΥ	15
2.2.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	16
2.2.1.1 Αυτοφυής χρυσός	17
2.2.1.2 Υπομικροσκοπικός χρυσός	18
2.3 ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΧΡΥΣΟΥ	20
2.3.1 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΧΡΥΣΟΥ	22
2.3.1.1 Κατανομή χρυσού σε ιζηματογενή πετρώματα	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	25
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25
3.2 ΓΕΝΙΚΗ ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΝΕΟΓΕΝΟΥΣ ΚΡΗΤΗΣ	25
3.3 ΝΕΟΓΕΝΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ Β.Δ. ΚΡΗΤΗΣ	28
3.3.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΠΟΛΙΑ	29
3.3.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΣΟΝΗΣΙ	29
3.3.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΡΟΚΑ	30
3.3.4 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΟΥΚΟΥΝΑΡΑ	30
3.3.5 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΙΣΣΑΜΟΥ	31
3.3.6 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΧΑΙΡΕΘΙΑΝΩΝ	31
3.3.7 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΧΑΤΖΙ	32
3.3.8 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΑΥΡΩΝΙΤΗ	32
3.3.9 ΑΛΛΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ	33
3.3.10 ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ	34
3.4 ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	37
3.4.1 ΜΟΝΤΕΛΑ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗΣ	37
3.4.2 ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ	38
3.4.2.1 Δελταϊκά περιβάλλοντα απόθεσης	39
3.4.3 ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΟΛΟΥΘΙΩΝ	45
3.4.4 ΚΥΚΛΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	47
3.4.4.1 Επίδραση κλίματος και υψομέτρου στην ιζηματογένεση	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	50
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	50
4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ, ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ	50
4.2.1 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF)	51

4.2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	53
4.2.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	54
4.2.4 ΚΥΑΝΩΣΗ	55
4.2.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την κυάνωση	56
4.2.4.2 Προσθήκη αλκαλικών ουσιών	58
4.2.4.3 Προσρόφηση	59
4.2.5 ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	60
4.2.5.1 Αναγωγική τήξη	61
4.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 1ΟΥ ΚΥΚΛΟΥ	62
4.3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	62
4.3.2 ΑΡΧΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	63
4.3.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΧRF	64
4.3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧRF	64
4.3.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 1ΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	65
4.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 2ου ΚΥΚΛΟΥ	66
4.4.1 ΔΕΥΤΕΡΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	66
4.4.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ	69
4.4.2.1 Μικροσκοπία	69
4.4.2.2 Εφαρμογή μεθόδου XRD	70
4.4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗ	72
4.4.3.1 Προετοιμασία δειγμάτων ιλυόλιθου	72
4.4.3.2 Προετοιμασία ψαμμιτικών δειγμάτων	73
4.4.3.3 Προετοιμασία σιδηρούχων δειγμάτων	74
4.4.4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΥΑΝΩΣΗΣ	75
4.4.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ	76
4.4.5.1 Οξείδωση Μόλυβδου	80
4.4.6 ΤΕΛΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ 2ΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	81
4.4.6.1 Διαλυτοποίηση χαντρών	81
4.4.6.2 Εφαρμογή και μετρήσεις Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης	81
4.4.6.3 Εφαρμογή και μετρήσεις ΧRF	84
4.4.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	88
5.1 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	90
6.1 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	97

2 " ü) &

Εικόνα 2-1 : Ψήγματα χρυσού (www.nhm.ac.uk)	9
Εικόνα 2-2 : Ενισχυτής ήχου με συνδέσμους από χρυσό.	10
Εικόνα 2-3 : Ράβδος χρυσού βάρους 220kg	12
Εικόνα 2-4 : Χρυσοφόρος χαλαζίτης	17
Εικόνα 2-5 : Χρυσός ως έγκλεισμα σε αρσενοπυρίτη (Bibiani/Γκάνια, www.unige.ch)	22

Εικόνα 4-1: Σιδηρούχες κρούστες στο 2ο προφίλ.....	63
Εικόνα 4-2: 3ο προφίλ δειγματοληψίας	68
Εικόνα 4-3 : Γκαιίτης, ο οποίος σταδιακά αντικαθίσταται από αιματίτη λόγω αφυδάτωσης. Δείγμα ΣΤ14. Ανακλώμενο φως. // Nicol	69
Εικόνα 4-4 : Αποστρογγυλεμένος κόκκος αιματίτη και διάσπαρτος γκαιίτης αντικαθιστά το συνδετικό υλικό μεταξύ των κόκκων χαλαζία. Δείγμα ΣΤ 17. Ανακλώμενο φως. // Nicols	70
Εικόνα 4-5: Δείγμα ΣΤ 14.....	74
Εικόνα 4-6: Πυρίμαχα κύπελλα αναγωγικής τήξης	78
Εικόνα 4-7: Διαχωρισμός σκωρίας από μεταλλική φάση.....	79
Εικόνα 4-8 : Μεταλλική φάση (χελώνες).....	79
Εικόνα 4-9 : Οξειδωση μολύβδου.....	80
Εικόνα 6-1 : Επαναλαμβανόμενα στρώματα σιδηρούχας κρούστας	91
Εικόνα 1: Χαρακτηριστική δομή δείγματος κρούστας.....	114
Εικόνα 2: Δομή Bioturbation σε δείγμα κρούστας.....	114
Εικόνα 3: Σιδηρούχα κρούστα πρώτης δειγματοληψίας	115
Εικόνα 4: Κρούστα από το ΣΤ 17	115
Εικόνα 5: Δομές στις κρούστες του ΣΤ 17.....	116
Εικόνα 6: Σιδηρούχες κρούστες του ΣΤ 8.....	116
Εικόνα 7: Σιδηρούχες κρούστες από το ΣΤ 14	117
Εικόνα 8: Χαρακτηριστικές κρούστες του ΣΤ 14	117

2 " \$ μ 2 &

Σχήμα 2-1 : Τιμές πώλησης χρυσού την τελευταία δεκαετία (www.kitco.com)13	
Σχήμα 3-1 : Σχηματικός Χάρτης της Κρήτης όπου απεικονίζει την κατανομή του Αλπικού υποβάθρου (1) και των ιζηματογενών λεκανών (2). 26	
Σχήμα 3-2 : Χάρτης σχηματισμών Β.Δ. Κρήτης (Freudenthal,1969)	33
Σχήμα 3-3 : Στρωματογραφικοί συσχετισμοί Νεογενούς (Freudenthal 1969) .35	
Σχήμα 3-4 : Τύποι, μορφές και μηχανισμοί δημιουργίας δέλτα.	43
Σχήμα 3-5 : Δελταϊκό μοντέλο ιζηματογένεσης.....	44
Σχήμα 3-6 : Μοντέλα στρωματογραφίας ακολουθιών (Ζεληλίδης 2005).....	46
Σχήμα 4-1:Χαρακτηριστική διάταξη XRF	52
Σχήμα 4-2: Αρχή λειτουργίας XRF	52
Σχήμα 4-3: Καμπύλη αποτελεσμάτων XRF	53
Σχήμα 4-4: Μηχανισμός της κυάνωσης (από Γιαννόπουλο,1990).....	56
Σχήμα 4-5: Επίδραση της συγκέντρωσης NaCN στην κυάνωση	57
Σχήμα 4-6: Επίδραση του pH στην κυάνωση	58
Σχήμα 4-7: Επίδραση του NaOH στην κυάνωση	59
Σχήμα 4-8 : Σύγκριση XRF-Ατομικής απορρόφησης	87
Σχήμα 4-9 : Απόκλιση μεθόδων.....	87
Σχήμα 6-1: Κατανομή περιεκτικότητας Au.	93
Σχήμα 6-2: Μέσες περιεκτικότητες προφίλ	94
Σχήμα 1: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 1	98
Σχήμα 2: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 3	99
Σχήμα 3: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 4	100

Σχήμα 4: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 5	101
Σχήμα 5: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 6	102
Σχήμα 6 : Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 7	103
Σχήμα 7: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 8	104
Σχήμα 8: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 9	105
Σχήμα 9: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 10	106
Σχήμα 10: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 11	107
Σχήμα 11: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 12	108
Σχήμα 12: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 13	109
Σχήμα 13: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 14	110
Σχήμα 14: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 15	111
Σχήμα 15: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 16	112
Σχήμα 16: Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος 17	113

2 " &

Πίνακας 2-1 : Παράγοντες επιρροής της τιμής του χρυσού.....	12
Πίνακας 2-2 : Ορυκτά και κράματα του χρυσού (Γραμματικόπουλος 2005)....	16
Πίνακας 2-3 : Ορυκτά φορείς του χρυσού υπό μορφή στερεού διαλύματος (Γραμματικόπουλος 2005)	19
Πίνακας 2-4 : Ορυκτολογικοί φορείς του κολλοειδή χρυσού (Γραμματικόπουλος 2005)	19
Πίνακας 2-5 : Μέση τιμή συγκέντρωσης Au σε ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα (Foster 1993)	24
Πίνακας 3-1 : Ταξινόμηση των ιζηματογενών αποθεματικών περιβαλλόντων	38
Πίνακας 4-1 : αποτελέσματα XRF	65
Πίνακας 4-2: Αποτελέσματα 1ου κύκλου μετρήσεων	66
Πίνακας 4-3: Γεωλογική περιγραφή δειγμάτων	67
Πίνακας 4-4: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD	71
Πίνακας 4-5: Αποτελέσματα δειγμάτων Άνθρακα	83
Πίνακας 4-6: Αποτελέσματα δειγμάτων από απορρίμματα	83
Πίνακας 4-7: Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων	84
Πίνακας 4-8: Αποτελέσματα Ατομικής Απορρόφησης κατά είδος	84
Πίνακας 4-9: Αποτελέσματα XRF	86
Πίνακας 4-10: Αποτελέσματα XRF κατά είδος	86

Ü - ù ù Ÿ 1

1.1 ü Ÿ ù + + þ

Η πολυτιμότητα του χρυσού έχει οδηγήσει την ανθρωπότητα, ειδικά στην σύγχρονη εποχή στην εντατικοποίηση της εκμετάλλευσής του. Έτσι ενώ παλαιότερα η εξόρυξη του χρυσού γινόταν από ιδιαίτερα πλούσια μεταλλεύματα, αφού με τα τότε μέσα μόνο αυτά ήταν εκμεταλλεύσιμα, σήμερα τα σύγχρονα τεχνολογικά μέσα και οι νέες ανακαλύψεις στον τομέα του εμπλουτισμού, επιτρέπουν την εκμετάλλευση μεταλλευμάτων με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα.

Το γεγονός αυτό δίνει μια νέα διάσταση στην έρευνα του χρυσού, όπου πια αναζητούνται και κοιτάσματα με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες. Στα πλαίσια αυτά εκπονήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία δεδομένου ότι σε προηγούμενες εργασίες (Καζελίδου, 2005) σε παρόμοια ιζήματα της Δυτικής Κρήτης είχαν βρεθεί τιμές περιεκτικότητας σε χρυσό που ξεπερνούσαν τα 10 ppm.

Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής, μελετήθηκαν επίσης και η στρωματογραφία της μελετώμενης περιοχής και τα διάφορα μοντέλα που περιγράφουν τις διαδικασίες δημιουργίας των ιζημάτων, από τα οποία επιλέχθηκαν τα δείγματα.

Ταυτόχρονα επιχειρήθηκε να αξιοποιηθούν και άλλες μέθοδοι ανάλυσης στην έρευνα του χρυσού πέρα από την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης και συγκεκριμένα η μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων x.

1.2 û þ ü + ù Ÿ ù

Η εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια η δομή των οποίων έχει ως εξής:

Στο 2^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στον χρυσό, τις χρήσεις και τον ρόλο του στην σύγχρονη εποχή καθώς και στην εξελικτική του πορεία. Στην συνέχεια παρατίθενται βασικές χημικές και ορυκτολογικές του ιδιότητες και οι μορφές με τις οποίες απαντάται στην φύση. Τέλος γίνεται αναφορά στην κατανομή του χρυσού στον φλοιό της γής και ειδικότερα στα ιζήματα.

Το 3^ο κεφάλαιο επιχειρεί να περιγράψει τις γεωλογικές παραμέτρους του θέματος. Αναφέρονται οι σχηματισμοί που συνθέτουν την λεκάνη απόθεσης της περιοχής καθώς επίσης και βασικά στοιχεία ιζηματολογίας και στρωματογραφίας

με σκοπό να αιτιολογηθεί η επαναλαμβανόμενη ανάπτυξη των στρωμάτων ως αποτέλεσμα κυκλοστρωματογραφικών διεργασιών.

Στο 4^ο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι επεξεργασίας, εμπλουτισμού και ανάλυσης των δειγμάτων που ακολουθήθηκαν κατά την εκτέλεση της εργασίας. Προτιμήθηκε κάθε βήμα να παρουσιάζεται λεπτομερώς, περιγράφοντας αρχικά τα θεωρητικά στοιχεία που απαιτούνται και εν συνεχεία παραθέτοντας την πρακτική εφαρμογή τους στην συγκεκριμένη εργασία. Συγκεκριμένα το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει την δειγματοληψία, την προετοιμασία των δειγμάτων, την κυάνωση, τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες (αναγωγική τήξη, οξείδωση), την διαλυτοποίηση των δειγμάτων και τελικά τις αναλυτικές μεθόδους. Τέλος στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

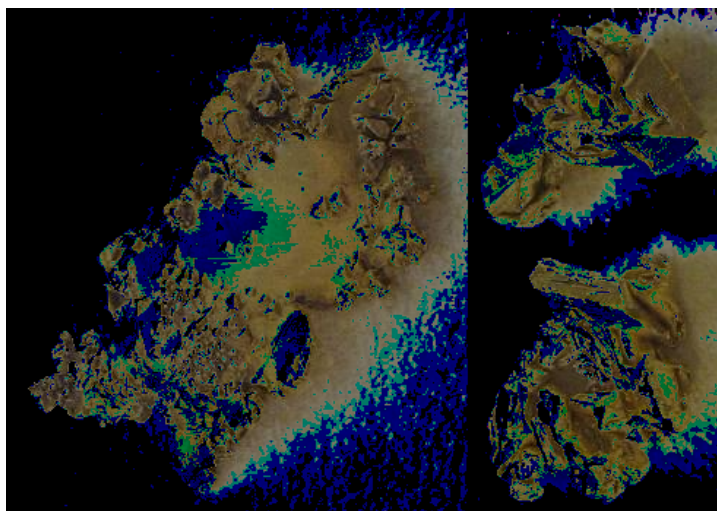
Στο 5^ο κεφάλαιο, ουσιαστικά, γίνεται μια γεωλογική προσέγγιση του θέματος, ενώ στο 6^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και εξάγονται συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτά αλλά και κατά την εκτέλεση της εργασίας

2 - 2.1

2.1 + 2.1.1

2.1.1

Ο χρυσός είναι ένα από τα σπανιότερα και πολυτιμότερα μέταλλα . Συμβολίζεται με το σύμβολο Au που προέρχεται από την λατινική λέξη *aurum*. Ο χρυσός λόγω της πολυτιμότητάς του χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα ως μέσο συναλλαγής, αλλά και στην κοσμηματοποιία. Η πολυτιμότητα του οφείλεται στο γεγονός ότι εκτός από εξαιρετικά σπάνιος έχει και ξεχωριστές ιδιότητες, αφού είναι ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος ενώ παράλληλα είναι και χημικά αδρανής, δηλαδή δεν οξειδώνεται αλλά και δεν προσβάλλεται από ισχυρά οξέα. Ταυτόχρονα είναι και εξαιρετικός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η ελατότητα του είναι τέτοια ώστε ένα μόνο γραμμάριο καθαρού χρυσού να μπορεί να μετατραπεί σε ένα λεπτό φύλλο ενός τετραγωνικού μέτρου. Η καθαρότητα του μετριέται σε καράτια ή χιλιοστά, όπου ο καθαρός χρυσός αντιστοιχεί σε 24 καράτια ή 1000 χιλιοστά. Μαζί με τον χαλκό είναι τα μοναδικά έγχρωμα μέταλλα.



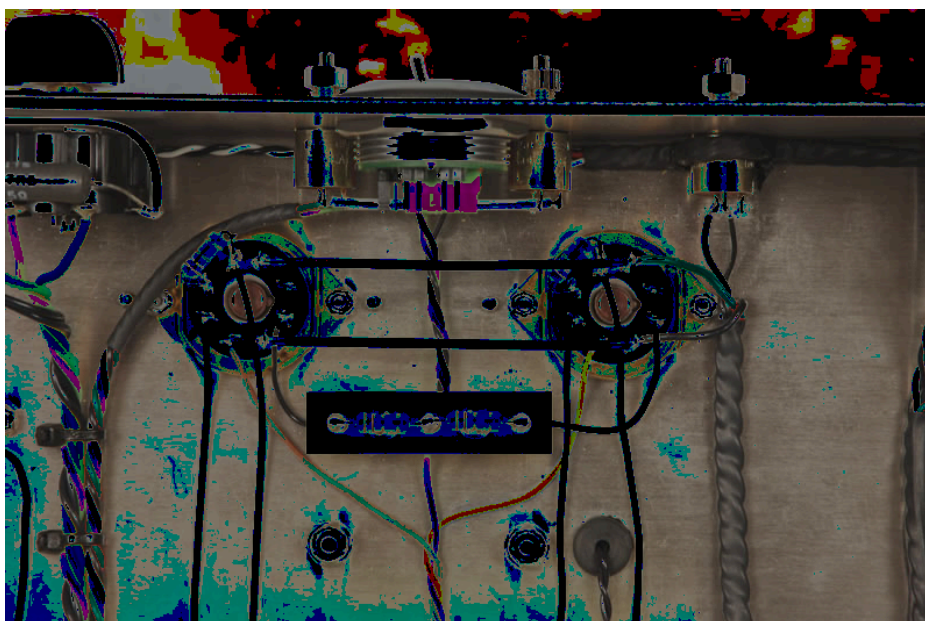
2-1 : μ . 2 . \$! # 1 (www.nhm.ac.uk)

Οι χρήσεις του χρυσού τα τελευταία χρόνια περιλαμβάνουν μία πληθώρα εφαρμογών οικονομικών, ιατρικών και άλλων, όπως επίσης και την κατασκευή κοσμημάτων. Συγκεκριμένα ο χρυσός στην κοσμηματοποιία χρησιμοποιείται σε κράματα των 14 και 18 καρατίων με σκοπό την αύξηση της σκληρότητας του.

Ταυτόχρονα, αποτελεί τη βάση του νομισματικού συστήματος παγκοσμίως, αφού μέχρι και τις μέρες μας υπάρχουν στις Η.Π.Α., την Αυστραλία, τον Καναδά και το Ηνωμένο Βασίλειο χρυσά νομίσματα με συλλεκτική κυρίως αξία, ενώ στις περισσότερες χώρες, όπου η χρήση τέτοιων νομισμάτων έχει καταργηθεί, κάθε νόμισμα ή χαρτονόμισμα που κυκλοφορεί αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ποσότητα χρυσού.

Στην ιατρική, σήμερα, ο χρυσός χρησιμοποιείται στην επανορθωτική οδοντιατρική για την κατασκευή γεφυρών και σφραγισμάτων, ενώ κατά τον μεσαίωνα, ή ακόμα και σήμερα στην εναλλακτική ιατρική, θεωρούνταν ιδιαίτερα ευεργετικός, με την μορφή αλάτων, για τις αρθρίτιδες, ως αντιφλεγμονώδες.

Λόγω της καλής αγωγιμότητας και της αντοχής στην επίδραση οξέων, ο χρυσός χρησιμοποιείται αρκετά στην κατασκευή καλωδίων και ηλεκτρονικών συνδέσμων, ιδιαίτερα των εξαρτημάτων εκείνων που έχουν υψηλό κόστος αποκατάστασης και άρα η ανθεκτικότητά τους είναι απαραίτητη.



ü) 2-2 : ü 1 \$ # 2 \$ # μ 0 1 # / μ # ". CE) \$! # 1.)

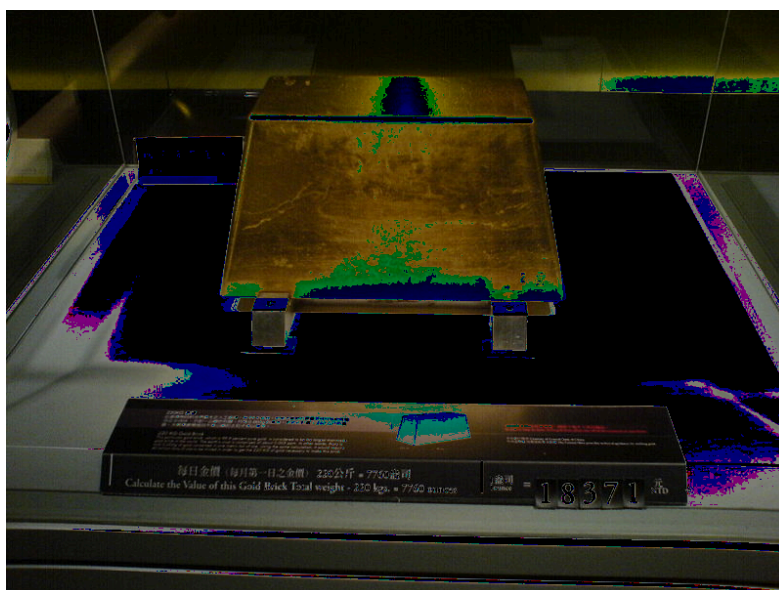
Τέλος ο χρυσός χρησιμοποιείται και σε κάποιες εξειδικευμένες εφαρμογές στην χρωματοποιία, την φωτογραφία και την ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Ο χρυσός θεωρούνταν πάντα πολύτιμος ακόμα και από τους προϊστορικούς χρόνους. Κυρίως χρησιμοποιούνταν για διακοσμητικούς και θρησκευτικούς σκοπούς. Αναφορές σχετικά με τον χρυσό, την αξία του, τις χρήσεις του αλλά και τις περιοχές εξόρυξης του, συναντούνται σε Αιγυπτιακά ιερογλυφικά του 2006 π.Χ, αλλά και στην Καινή διαθήκη. Ο βασιλιάς της Λυδίας Μίδας, θεωρείται ο

πρώτος που καθιέρωσε νομισματικό σύστημα βασιζόμενος στον χρυσό που εξορυσσόταν νοτιοανατολικά της Μαύρης Θάλασσας. Ακόμα, κατά τον Μεσαίωνα οι αλχημιστές πίστευαν πως μπορούσαν να μετατρέψουν τα υπόλοιπα μέταλλα σε χρυσό, χρησιμοποιώντας ένα μίγμα που το ονόμαζαν «φιλοσοφική λίθο». Τέλος η υψηλή αξία του χρυσού, ιστορικά οδήγησε σε πολλές πολεμικές εκστρατείες, ανακαλύψεις και αποικισμούς νέων περιοχών, με κορυφαίο παράδειγμα την ανακάλυψη και εξερεύνηση της Αμερικής που ως βασικό κίνητρο είχε την εκμετάλλευση του χρυσού της περιοχής, όπως επίσης και ο λεγόμενος «πυρετός του χρυσού» που ξέσπασε αρκετές φορές τον 19^ο αιώνα σε περιοχές όπως η Καλιφόρνια και το Κολοράντο των Η.Π.Α., η Αυστραλία, η Νότιος Αφρική και το Κλόνταϊκ του Καναδά.

2.1.2 Η χρυσή εποχή

Όπως προαναφέρθηκε, ο χρυσός αποτελεί την βάση του οικονομικού συστήματος παγκοσμίως. Η συντριπτική πλειοψηφία των κρατών σήμερα δεν χρησιμοποιούν τον χρυσό για την κοπή νομισμάτων αλλά ως αντίκρισμα για τα νομίσματα ή τα χαρτονομίσματα τα οποία εκδίδονται και κυκλοφορούν. Σε περίπτωση που μεταβληθούν οι τιμές του χρυσού ή αλλάξει η ισορροπία αποθηκευμένου χρυσού και χρημάτων που εκδίδονται εμφανίζεται το φαινόμενο του πληθωρισμού. Είναι λοιπόν εμφανές ότι η τιμή του χρυσού παγκοσμίως επηρεάζει και επηρεάζεται άμεσα από τις πολιτικές, οικονομικές και πολιτισμικές εξελίξεις.



ü) 2-3: / " \$!#1 * ! # "220kg

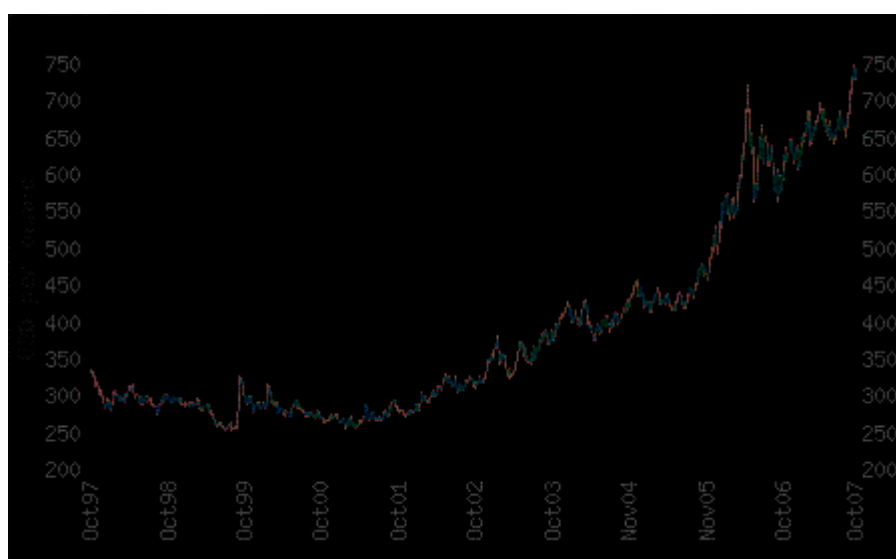
Ακριβώς επειδή το οικονομικό και νομισματικό σύστημα βασίζεται σε αυτόν, ο χρυσός αποτελούσε πάντα την πιο σίγουρη επενδυτική λύση σε περιόδους κρίσεων, συνεπώς και η αυξημένη ζήτηση σε τέτοιες περιόδους επέφερε και αύξηση της τιμής του δεδομένου ότι λόγω της πολύ μικρής ποσότητας του μετάλλου που κυκλοφορεί μία μικρή μεταβολή της ζήτησης επηρεάζει έντονα την αγορά. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι παράγοντες που κατά καιρούς επηρέασαν ευνοϊκά την τιμή του χρυσού παγκοσμίως.

.! 2 0 "œ #0 # * 2 2μ 2 # !#1 *
Οι υψηλές πληθωριστικές πιέσεις
Οι πετρελαϊκές κρίσεις της δεκαετίας του 1970 οδήγησαν σε περιόδους σταθερής ανόδου του γενικού επιπέδου των τιμών παγκοσμίως, και ενίσχυσης των πληθωριστικών πιέσεων
Η αύξηση της τιμής του πετρελαίου
Οι πολεμικές αναταραχές δημιουργούν σχεδόν πάντα και μεγάλες οικονομικές αναταραχές, με αποτέλεσμα οι επενδυτές να καταφεύγουν στην παραδοσιακή ασφάλεια του χρυσού
Το αδύναμο δολάριο οδηγεί συνήθως τους επενδυτές στην αγορά χρυσού, λόγω των ανησυχιών για επικείμενη μείωση της αγοραστικής δύναμης του νομίσματος
Ο περιορισμός της προσφοράς χρυσού

. . "2-1: .! 2 0 "0 œ !! 2 "2μ " 2 # \$!#1 *

Ως επιβεβαίωση του πίνακα 2.1 σημειώνεται ότι έντονη αύξηση στην τιμή του χρυσού είχαμε το 1974, κατά την 1^η πετρελαϊκή κρίση, το 1979-1980, με την 2^η πετρελαϊκή κρίση και την εισβολή της Σοβιετικής Ένωσης στο Αφγανιστάν, το β' εξάμηνο του 1983, όπου λόγω του υψηλού χρέους του τρίτου κόσμου υπήρξαν έντονες πληθωριστικές πιέσεις, και την διετία 1985-1987 όπου υπήρξε χρηματιστηριακό κραχ.

Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η διακύμανση της τιμής του χρυσού σε δολάρια ανά ουγγιά (1 ουγγιά=28,35 γραμμάρια) από το 1997 έως και σήμερα όπου λόγω και της παγκόσμιας πολιτικής αστάθειας, η τιμή του έχει εκτιναχθεί πάνω από τα 800 \$/ ουγγιά.



Σχ. 2-1: Τιμή χρυσού σε δολάρια ανά ουγγιά (www.kitco.com)

Κατά την συγγραφή του κειμένου η τιμή πώλησης του χρυσού κυμαινόταν στα 840 \$/ουγγιά ή 606 €/ ουγγιά, δηλαδή 19,485 €/kg.

2.1.3 Η μεταλλογονιμία της Μακεδονίας

Βασικό ρόλο στην εξελικτική πορεία του αρχαίου Ελληνισμού έπαιξαν και τα μεταλλεία της Μακεδονίας. Ιδιαίτερα της περιοχής που εκτείνεται από τον Αξιό έως τον Νέστο, μαζί με την Θάσο, και που σήμερα αποτελεί την κεντροανατολική Μακεδονία (Δρυμωνίτης 1992).

Ιστορικά η ύπαρξη και εκμετάλλευση χρυσού στον Ελλαδικό χώρο αναφέρεται κυρίως από τους Ηρόδοτο, Αριστοτέλη, Θουκυδίδη και Στράβωνα, στων οποίων

τα συγγράμματα αναφέρονται εκμεταλλεύσεις χρυσού στην περιοχή Σκαπτή Ύλη, στο όρος Παγγαίο, στην Θάσο καθώς και στην περιοχή της πεδιάδας του ποταμού Στρυμόνα. Επίσης αρχαιολογικές έρευνες έχουν αναδείξει την περιοχή βορειοανατολικά της Καβάλας σε σημαντικό μεταλλευτικό κέντρο της εποχής (Βαβελίδης 1991).

Ο χρυσός που έβγαινε από τα μακεδονικά ορυχεία ήταν:

- α) Προσχωματικός, από κοίτες ποταμών και ρυακιών, όπως του Στρυμόνα, του Εχέδωρου (Γαλλικού) κ.α.
- β) Αυτοφυής, από διάφορες περιοχές όπως του Παγγαίου.
- γ) Ενωμένος με διάφορα μέταλλα, προπάντων άργυρο και χαλκό.

Νεότεροι συγγραφείς αναφέρονται στην παραγωγή χρυσού στον Ελλαδικό και ευρύτερο βαλκανικό χώρο, υπολογίζοντας πώς από τα προϊστορικά χρόνια ως τις μέρες μας η παραγωγή χρυσού στα Βαλκάνια έφτασε περίπου τα 1.105.000 kg, από τα οποία τα 300.000 kg στην Ελλάδα (Δρυμωνίτης 1992).

Γενικότερα στην Ελλάδα ο χρυσός εμφανίζεται κυρίως στην Μακεδονία και την Θράκη, ενώ υπάρχουν και μεμονωμένες εμφανίσεις στα νησιά Εύβοια, Σίφνο, Σάμο και Λέσβο. Οι εμφανίσεις του χρυσού στην Ελλάδα είναι συνήθως σε αυτοφυή μορφή είτε σε προσχωματικά κοιτάσματα είτε σε μεταλλεύματα του σιδήρου, του χαλκού και του αρσενικού.

Στην σύγχρονη μεταλλευτική ιστορία της Ελλάδας δεν αναφέρονται πολλές σημαντικές εκμεταλλεύσεις χρυσού, με μοναδική ίσως εξαίρεση την εκμετάλλευση του προσχωματικού κοιτάσματος του Γαλλικού ποταμού πριν από μερικές δεκαετίες. Όμως, τα τελευταία 15 χρόνια, η συνεχής αύξηση της τιμής του μετάλλου στις διεθνείς αγορές αναζωπύρωσε το ενδιαφέρον για τον εντοπισμό κοιτασμάτων χρυσού, είτε πρωτογενούς είτε προσχωματικού. Έτσι άρχισε μια μακροχρόνια προσπάθεια έρευνας για τον εντοπισμό πρώτα προσχωματικών κοιτασμάτων και κατόπιν πρωτογενών κοιτασμάτων χρυσού στον Ελλαδικό χώρο, με πρώτη επιλογή την Βόρεια Ελλάδα, όπου υπάρχουν και οι περισσότερες πληροφορίες καθώς και οι ευνοϊκότερες γεωλογικές συνθήκες σχηματισμού τους.

Ήδη από τα πρώτα στάδια των ερευνών διαπιστώθηκαν πολλές ιδιομορφίες των κοιτασμάτων προσχωματικού χρυσού της Ελλάδας, σε σχέση με τα αντίστοιχα άλλων χωρών. Τέτοιες ιδιομορφίες είναι:

- Μικρή παροχή και τροφοδοσία των προσχώσεων από χείμαρρους ή μικρούς ποταμούς, που δεν τροφοδοτούνται από ιδιαίτερα εκτεταμένο υδρογραφικό δίκτυο.
- Αρκετά μικρή έκταση των χρυσοφόρων προσχώσεων (της τάξεως των 2.000 - 4.000 στρεμμάτων) που βέβαια περιορίζει και το οικονομικό αντικείμενο της έρευνας.
- Αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα των προσχώσεων σε χρυσό, με τάξη μεγέθους κάτω από το μισό των αντίστοιχων περιεκτικότητων των κοιτασμάτων που αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία.

Συνάρτηση όλων αυτών είναι τελικά να υπάρχει μικρή ποσότητα απολήψιμου μετάλλου, και επομένως, οικονομικά ο στόχος δεν είναι ιδιαίτερα δελεαστικός (Δρυμωνίτης, 1992).

2.2 Η ΧΡΥΣΗ

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

2.2.1 + ÿ ù ÿ ü ÿ ù

Στην φύση ο χρυσός απαντάται αυτοφυής, υπό μορφή φυσικών κραμάτων και σε μια πληθώρα ορυκτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Μερικά από τα κράματα του χρυσού, όπως το ήλεκτρο, περιέχουν υψηλά ποσοστά αργύρου (15-35% Ag). Τα τελουρίδια του χρυσού απαντώνται συχνά, ενώ τα ορυκτά χρυσοκυπρίτης (Cu_3Au), χρυσοστιβίτης (AuSb_2), καθώς και τα φυσικά κράματα του χρυσού με Bi, Pd και Hg είναι πιο σπάνια. Άλλες μορφές περιλαμβάνουν χρυσό υπό μορφή στερεού διαλύματος, μοριακό χρυσό κολλοειδούς μορφής/μεγέθους και χρυσό προσροφημένο στην επιφάνεια διάφορων ορυκτών (Γραμματικόπουλος 2005). Οι μορφές αυτές συνήθως δεν είναι ορατές με το οπτικό μικροσκόπιο και ονομάζονται υπομικροσκοπικός χρυσός.

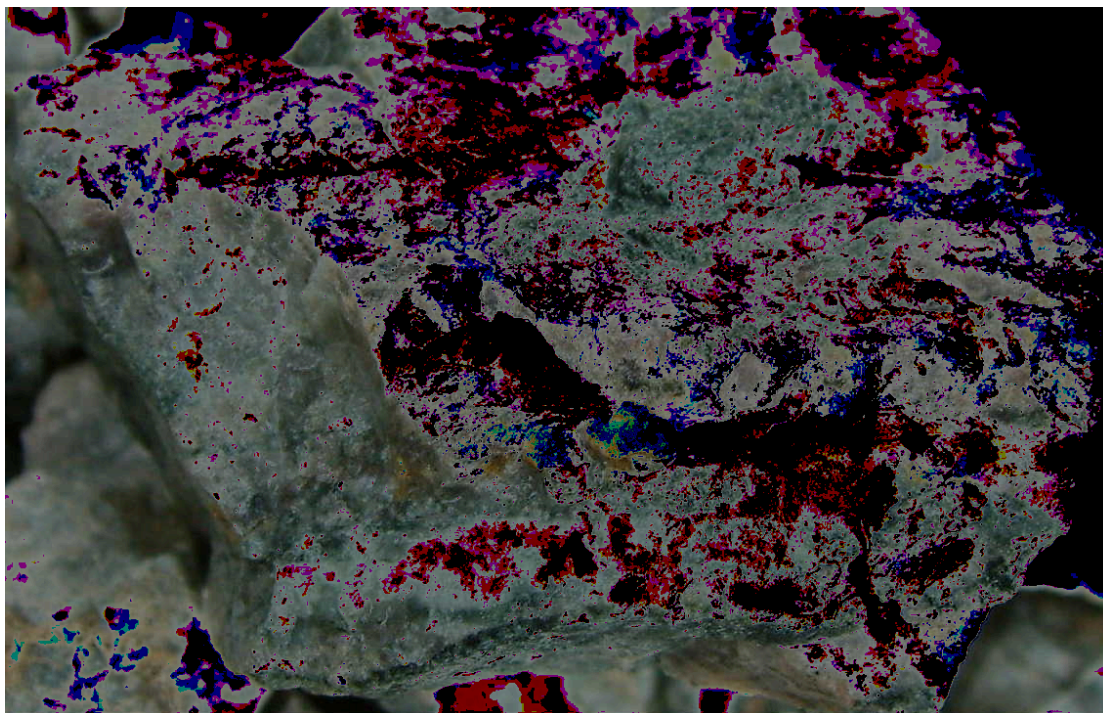
Μεταλλικός χρυσός (αυτοφυής και κράματα)	Τελουρίδια του χρυσού
Au (Au, Ag) $(\text{Au}, \text{Ag}, \text{Hg})$ $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Hg}$ $(\text{Au}, \text{Ag})_3 \text{Hg}_2$ Cu_3Au CuAu Sb_2 $\text{Au}(\text{Pb}, \text{Sb})_2$ Au_2Bi $(\text{Pb}, \text{Pt}, \text{Au})_3(\text{P}, \text{Sn})$ Au_2Pb AuSn	$(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}_4$ CuAuTe_4 AuTe_2 $(\text{Au}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$ Ag_3AuTe_2 $\text{Au}_3\text{Cu}_2\text{PbTe}_2$ $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}$ $\text{Au}_4\text{Cu}(\text{Te}, \text{Pb})$ $(\text{Au}, \text{Te}, \text{Pb})_3(\text{Cu}, \text{Fe})$ $\text{AuPb}_2\text{BiTe}_2\text{S}_3$
Σουλφίδια του χρυσού	Σεληνίδια του χρυσού
$\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{Te}_2\text{S}_6$ Ag_3AuS_2 $\text{TiAg}_2\text{Au}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$ $\text{AuPb}_2\text{BiTe}_2\text{S}_3$	Ag_3AuSe_2 $\text{AuAg}(\text{S}, \text{Se})$ $(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{Au}(\text{S}, \text{Se})_4$
Δευτερογενής χρυσός	
AuSbO_3	

2-2: !# 2 . ! μ . 2 . 2 # \$! # 1 (+ ! μ μ . 2) Ω # 2005)

2.2.1.1 ü # 2 3 # \$! # 1) "

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

Στην πλουτώνια ακολουθία υπάγονται οι παγκόσμιας εξάπλωσης και ενδιαφέρουσες από οικονομική άποψη, χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες (εικόνα 2.4). Γενικά, θεωρούνται σαν καταθερμικές κυρίως για το λόγο ότι, αρκετά συχνά, δείχνουν μεταβάσεις προς τουρμαλινικές χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες, οι οποίες σχηματίζονται κατά το πνευματολυτικό στάδιο. Αποκαλύπτονται, εξαιτίας της βαθιάς διάβρωσης, είτε σε περιοχές ορογενέσεων είτε σε περιοχές υποβάθρων με μεταμορφίτες. Το πάχος τους κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,5 - 3 m, το μήκος τους φτάνει κάποτε σε αρκετά km, ενώ το πλάτος τους είναι γενικά σημαντικό. Έχουν αποκαλυφθεί φλέβες, το μήκος των οποίων μετριέται σε δεκάδες ή ακόμη και σε εκατοντάδες χιλιόμετρα, πράγμα όμως που οφείλεται, κατά πάσα πιθανότητα, σε τεκτονικά αίτια (συστοιχίες φλεβών). Μια τέτοια περίπτωση αντιπροσωπεύει η παγκόσμια γνωστή «συστοιχία φλεβών» του Mother Lode στην Καλιφόρνια, το μήκος της οποίας ξεπερνάει τα 250 km.



ü) 2-4 : ! # 1 3) ! " \$. . 2 "

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

2.2.1.2. Au^{+1} (Au⁺)

Όπως προαναφέρθηκε ο υπομικροσκοπικός χρυσός είναι είτε σε μορφή στερεού διαλύματος, είτε μοριακός χρυσός κολλοειδούς μορφής/μεγέθους, είτε χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια διάφορων ορυκτών. Οι μορφές αυτές του χρυσού παρουσιάζονται στην συνέχεια:

- Au^{+1} (Au⁺) Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για χρυσό που εντοπίστηκε σε αρσеноπυρίτες και αναφέρεται σε χρυσό μη ορατό με το οπτικό μικροσκόπιο. Αυτή η μορφή είναι δυσδιάλυτη, επειδή ο χρυσός δεν ανακτάται εύκολα με κυάνωση από τα ορυκτά ξενιστές του, όπως είναι ο σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, εναργίτης και ο χαλκοπυρίτης (Πίνακας 2.3). Ο χρυσός εμφανίζεται κατά προτίμηση σε σημαντικές συγκεντρώσεις στον αρσеноπυρίτη, όμως ο πιο κοινός ξενιστής είναι ο σιδηροπυρίτης. Αρκετές θεωρίες έχουν προταθεί για την παρουσία του χρυσού στην κρυσταλλική δομή του αρσеноπυρίτη, αλλά έχει γίνει γενικά αποδεκτό ότι βρίσκεται ως Au^{+} . Επίσης παρατηρείται ότι, όταν ο σιδηροπυρίτης είναι πλούσιος σε αρσενικό, περιέχει αρκετό χρυσό (>1 ppm). Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι στα διάφορα μεταλλεύματα, τα οποία περιέχουν παραπάνω από έναν μορφολογικό τύπο σιδηροπυρίτη, ο χρυσός γενικά περιορίζεται στις λεπτόκοκκες ποικιλίες των θειούχων ορυκτών.

! # 2)	1 2 1 # 2 ! & 1Au (ppm)
ù ! 1 0 Æ # ! 2 " <i>FeAsS</i>	15.200
/ ! Æ # ! 2 " <i>FeS₂</i>	13.200
2 " <i>FeAs₂</i>	275
# 2 / " 0 . ! 2 " <i>Cu₃AsS₄</i>	418
0 . 2 2 " <i>Cu₉Fe²⁺₃As₄S₁₃</i>	40
0 2 ! . 0 / ! 2 " <i>Cu₉Fe²⁺₃Sb₄S₁₃</i>	72
. Æ # ! 2 " <i>CuFeS₂</i>	7,7
ú ! 2 " <i>Cu₅FeS₄</i>	<1

. . "2-3: ! # 2 3 ! 0 ' 2 # \$! # 1 * # Æ μ ! 3 1 2 0 ! 0 / * . μ . 2 " (+ ! μ μ . 2) Æ # 2005)

ο 0 / " \$! # 1) : " Με τον όρο αυτό ορίζεται ο υπομικροσκοπικός μοριακός χρυσός με μέγεθος 100-5000Å. Οι κύριοι ορυκτολογικοί φορείς του τύπου αυτού δίνονται στον Πίνακα 2.4.

! # 2)	1 2 1 # 2 ! & 1Au (ppm)
/ ! Æ # ! 2 " <i>FeS₂</i>	2.800
0 / 2 # Fe	1.200
ù ! 1 0 Æ # ! 2 " <i>FeAsS</i>	20

. . "2-4: ! # 2 3 ! 0 ' 2 # 0 / \$! # 1 (+ ! μ μ . 2) Æ # 2005)

ο ! # 1) " Æ ! 1 ! 3 μ " 1 2 0 Æ 3 0 ! # 2 + : Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτη, γραφίτη) ανιχνεύθηκε και εκφράστηκε ποσοτικά για πρώτη φορά με την μέθοδο φασματομετρίας μάζας. Μικροκρύσταλλοι σιδηροπυρίτη από έναν αριθμό μεταλλευμάτων διαφορετικών γεωλογικών περιβαλλόντων περιέχουν χρυσό στην επιφάνεια τους προφανώς προσροφημένο από γενετικά διαλύματα. Αυτή η μορφή του χρυσού μπορεί να αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό (>10%) της συνολικής περιεκτικότητας του χρυσού σε μερικά μεταλλεύματα (Γραμματικόπουλος 2005).

2.3 ü ù ü ù ù

Επειδή μέχρι μια μεταλλευτική ποσότητα που περιέχει χρυσό να θεωρηθεί κοίτασμα μπορεί να περάσουν πολλές δεκαετίες στην βιβλιογραφία είναι περισσότερες οι αναφορές σε μεταλλεύματα χρυσού. Γενικά όμως τα κοιτάσματα χρυσού, χωρίζονται, από γενετική άποψη στις εξής κατηγορίες:

- *Προσχωματικά / παλαιοπροσχωματικά*, τα οποία είναι κοιτάσματα διάβρωσης και χαρακτηρίζονται από ελεύθερους κόκκους χρυσού και υψηλό λόγο Au / Ag.
- *Μεσοθερμικά κοιτάσματα*, τα οποία συνδέονται με θειούχα ορυκτά, τελουρίδια και έχουν πολύπλοκους ιστούς.
- *Πορφυριτικά κοιτάσματα Au-Cu*, τα οποία είναι χαμηλής περιεκτικότητας (< 2 ppm) διάσπαρτου τύπου και βρίσκονται στα περιθώρια των άλω της εξαλλοίωσης πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu.
- *Επιθερμικά κοιτάσματα*, τα οποία είναι αβαθή, προέρχονται από διεργασίες υδροθερμικών διαλυμάτων και χαρακτηρίζονται από χαμηλή μέχρι υψηλή θείωση.

Από πλευράς επεξεργασίας, εμπλουτισμού και ανάκτησης του μετάλλου, τα πρωτογενή μεταλλεύματα του χρυσού κατανέμονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- *Προσχωματικά μεταλλεύματα* – Η ανάκτηση του χρυσού είναι γενικά απλή διαδικασία στα προσχωματικά μεταλλεύματα. Όμως η μεγάλη κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού, η ανομοιόμορφη κατανομή του χρυσού σε αυτό, οι δυσκολίες δειγματοληψίας και η περιορισμένη ανάκτηση με βαρυτικές μεθόδους, δημιουργούν προβλήματα ανάκτησης, καθώς το όριο μεγέθους κόκκων είναι 150μm περίπου και η φυγοκεντρική συγκέντρωση μπορεί να γίνει μέχρι τα 10μm.
- *Μεταλλεύματα ελεύθερα λειοτρίβησης* – Είναι αυτά στα οποία το 95% του χρυσού ανακτάται με κυάνωση, με χαμηλή κατανάλωση αντιδραστηρίου, ενώ απαιτείται λειοτρίβηση όχι πάνω του 80% των 74μm. Αυτά τα μεταλλεύματα απαντώνται κυρίως σε χαλαζιακές επιθερμικές φλέβες ή σε προσχωματικά κοιτάσματα.

- *Οξειδωμένα μεταλλεύματα* – Προέρχονται από ζώνες διάβρωσης θειούχων κοιτασμάτων. Η δομή των πετρωμάτων-ξενιστών είναι πορώδης, γεγονός που τα καθιστά ευκολοκατέργαστα με εκχύλιση σε σωρούς. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την οικονομική επεξεργασία μεταλλευμάτων χαμηλής περιεκτικότητας, αλλά συνήθως συνοδεύεται από υψηλή κατανάλωση κυανίου.

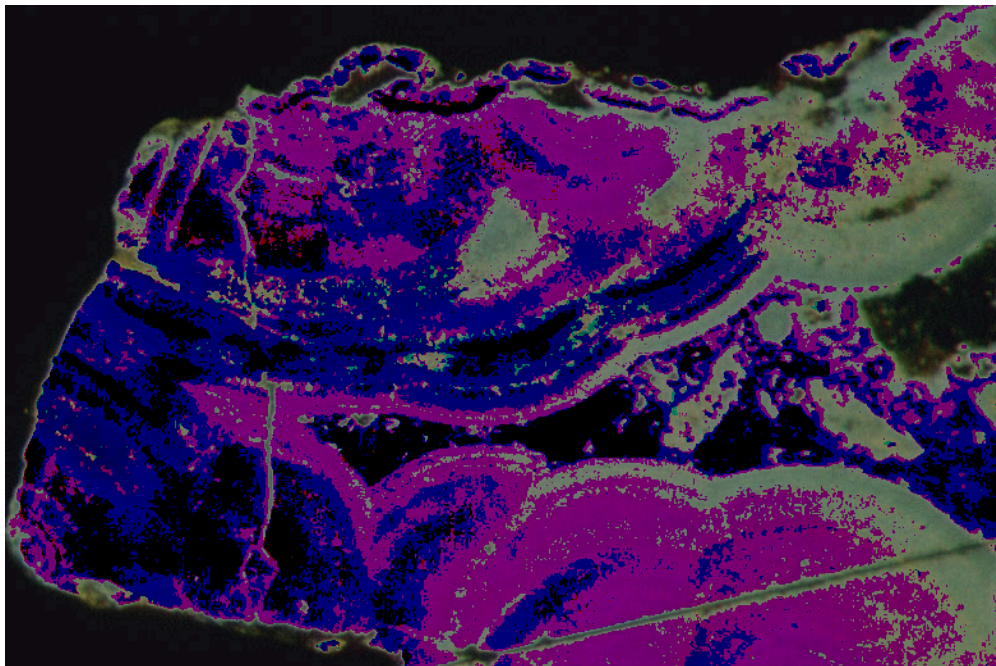
- *Μεταλλεύματα πλούσια σε άργυρο ($Ag > 10 \text{ ppm}$)* – Ο άργυρος στο ήλεκτρο παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα, καθώς το ήλεκτρο πολύ εύκολα μπορεί να περιβάλλεται από ιόντα σουλφιδίων ή οξειδίων του Fe τα οποία εμποδίζουν την ανάκτηση του χρυσού. Ο άργυρος εμφανίζεται και με την μορφή ξεχωριστών ορυκτών και μπορεί να μεταβάλει τον μηχανισμό της διάλυσης, και κατά συνέπεια το σχεδιασμό της μεθόδου ανάκτησης του χρυσού.

- *Μεταλλεύματα θειούχου σιδήρου* – Αποτελούνται από σιδηροπυρίτη, στον οποίο ο χρυσός βρίσκεται ως δυσδιάλυτο συστατικό και γι' αυτό απαιτείται εφαρμογή μιας επεξεργασίας για την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του θειούχου ορυκτού. Ο μαρκασίτης και ο μαγνητοπυρίτης δεν είναι σταθεροί κατά την κυάνωση και καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες οξυγόνου και κυανίου. Ο αρσеноπυρίτης περιέχει χρυσό μέσα στο κρυσταλλικό του πλέγμα σε περιεκτικότητα που φτάνει και τα 15kg/t (εικόνα 2.5). Το ορυκτό μπορεί να ανακτηθεί με επίπλευση αλλά απαιτείται καταστροφική διαδικασία, για την απελευθέρωση του χρυσού, όπως οξειδωτική φρύξη ή οξειδωτική εκχύλιση.

- *Μεταλλεύματα θειούχων ορυκτών του χαλκού* – Πολύ συχνά μεταλλεύματα θειούχων ορυκτών του χαλκού είναι φορείς χρυσού. Τα μεταλλεύματα αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα αλλά υψηλά αποθέματα και από αυτά προέρχεται το 5-10% της παγκόσμιας παραγωγής. Ορυκτολογικά το μέταλλευμα περιλαμβάνει κυρίως χαλκοπυρίτη, κοβελίνη, χαλκοσίνη, βορνίτη και κυπρίτη. Μεταλλεύματα χρυσού με λιγότερο από 0,3% κ.β Cu υφίστανται

αρχικά εμπλουτισμό με επίπλευση, ενώ αρκετά ορυκτά του χαλκού είναι ευδιάλυτα σε αλκαλικά διαλύματα κυανίου.

- ο *Ανθρακικά μεταλλεύματα* – Περιέχουν οργανικό άνθρακα, υδρογονάνθρακες και χουμικά οξέα. Ο κρυσταλλικός γραφίτης δεν απορροφά τα κυανιούχα σύμπλοκα του χρυσού από το διάλυμα, αλλά μπορεί να ενεργοποιηθεί ύστερα από θέρμανση (roasting).



ύ) 2-5 : ! # 1) " & " 0 μl. 1 0 . ! 1 0 ΟΕ # ! (Bibiani/ + , www.unige.ch)

2.3.1 ύ ύ ρ

Για την κατανομή του χρυσού στην λιθόσφαιρα της γης υπάρχουν διάφορα μοντέλα σχετικά με τις αποθέσεις του. Μια ομάδα μελετητών υποστηρίζει πως η προέλευση του χρυσού προέρχεται από μεγάλες μάζες πετρωμάτων μέσω αντιδράσεων μεταξύ ρευστών και πετρωμάτων στο βάθος του φλοιού της γης (Foster 1993) ενώ άλλοι μελετητές δίνουν έμφαση στην σπουδαιότητα των σχετικά περιορισμένων πετρογενετικών ομάδων στις οποίες ανήκουν τα λεγόμενα μητρικά πετρώματα που συγκεντρώνουν χρυσό πάνω από το κανονικό (Foster 1993). Είναι συνεπώς σημαντικό να γνωρίζουμε τη μέση περιεκτικότητα

σε χρυσό σε διάφορους τύπους πετρωμάτων της λιθόσφαιρας και ποιες συγκεντρώσεις είναι πιθανώς ενδεικτικές για την ύπαρξη κοιτάσματος.

Σαν 2 μ. 2. \$!# 1 *μπορεί να χαρακτηριστούν περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν συγκέντρωση σε χρυσό 10.000 φορές μεγαλύτερη από την συγκέντρωση του υπόβαθρου. Παρόλα αυτά συγκεντρώσεις χρυσού μερικών δεκάδων ppb μπορούν να υποδεικνύουν διαδικασίες σχηματισμού απόθεσης χρυσού (Foster 1993).

Γενικά για τις κύριες κατηγορίες πετρωμάτων στον φλοιό της γης ισχύουν τα εξής:

- ο *Πυριγενή πετρώματα*: σε αυτά η συγκέντρωση του χρυσού κυμαίνεται σε μια περιορισμένη περιοχή. Εμφανίζονται συγκεντρώσεις από 0,5 έως 5 ppb. Ο μέσος όρος για όλα τα φανεροζωικά πετρώματα κυμαίνεται από 1,2 ppb έως 3,5 ppb (σε βασάλτες), ενώ οι τιμές αυτές μειώνονται στα 0,5 ppb όταν εξετάζονται πλουτώνια πετρώματα.

- ο *Μεταμορφωμένα πετρώματα*: Στα μεταμορφωμένα πετρώματα το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην κινητικότητα του χρυσού σε σχέση με της αντιδράσεις που γίνονται κατά την μεταμόρφωση. Σε αρκετά πετρώματα μέσες τιμές 2 – 10 ppb φανερώνουν πως ο χρυσός δεν χάνεται στην μεταμόρφωση. Σε αντίθεση άλλα πετρώματα παρουσιάζουν συγκεντρώσεις από 1,5 έως 3,7 ppb (Foster 1993).

2.3.1.1 2. μ \$!# 1 *1 0 μ. 2 0 0 2 μ+ 2.

Από τα ιζηματογενή πετρώματα έχει παραχθεί το μεγαλύτερο ποσοστό του χρυσού παγκοσμίως με αποτέλεσμα πολλοί ερευνητές να τα θεωρούν ως την σημαντικότερη πηγή ανάκτησης χρυσού. Γενικότερα για τα ιζηματογενή πετρώματα ισχύει ότι:

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

2. Οι ιλυόλιθοι έχουν μια μέση συγκέντρωση σε χρυσό συγκρινόμενη με τα ενδιάμεσης σύστασης πυριγενή πετρώματα και πιθανώς αντιπροσωπεύουν το περιεχόμενο σε χρυσό των μητρικών πετρωμάτων

του ανώτερου φλοιού καλύτερα από άλλες κύριες τάξεις ιζηματογενών πετρωμάτων. Ωστόσο, η φύση του περιβάλλοντος απόθεσης μπορεί να επηρεάσει την συγκέντρωση σε χρυσό των ιλυολίθων.

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

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

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

Στον πίνακα 2.5 παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης του χρυσού σε διάφορα είδη ιζημάτων και ιζηματογενών πετρωμάτων.

μ / .	1 2μ 1 # 2 ! & 1 " \$! # 1 (ppb)
ÿ μ . 2 .	
ù ! μ . 2 . . " . 1 1 . "	3,0
ÿ * globigerina/ Æ # ! 2 * "	1,5
0 ! 1 . . μ . 2 , < 500m " 0 ! *	3,2
ÿ μ . 2 0 Æ 0 2 μ + 2 .	
! . Æ . , % μμ 2 0 " #) "	
ù !) " 1 \$ 1 2 "	8,1
ù ! .) " . !) " 1 \$ 1 2 "	2,3
ù ! . Æ 0 2 μ + 2 , 1 \$ 0 2 μ 0 0 . Æ ! 2 0 "	6,7
! μ ! 1 / ! * \$ 1 \$ μ . 2 μ	1,9

. . " 2-5: 1 2μ 1 # 2 ! & 1 A'u 1 0 μ . 2 . . μ . 2 0 Æ 0 2 μ + 2 . (Foster 1993)

3

3.1

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει περιγραφή και διερεύνηση των γεωλογικών παραμέτρων που σχετίζονται με την εργασία αυτή. Πιο συγκεκριμένα θα γίνει μια αναφορά στις αποθέσεις των νεογενών ιζημάτων στην Κρήτη και ειδικότερα στο Β.Δ. τμήμα του νομού Χανίων, όπου εντάσσεται και η περιοχή μελέτης. Παράλληλα, θα περιγραφούν οι σχηματισμοί των νεογενών που συναντούνται στην περιοχή αυτή. Τέλος, θα γίνει μια εκτενής αναφορά στα στρωματογραφικά μοντέλα, στα περιβάλλοντα ιζηματογένεσης και απόθεσης και τις διεργασίες που αυτά περιγράφουν.

3.2

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

Η γεωλογία της Κρήτης η οποία αποτελεί τμήμα της ηπειρωτικής λιθόσφαιρας του Αιγαίου, χαρακτηρίζεται από τη δημιουργία ιζηματογενών λεκανών στο βόρειο τμήμα της, οι οποίες μπορεί να δημιουργήθηκαν από το Ανώτερο Ολιγόκαινο μέχρι το Μειόκαινο ή και νωρίτερα.

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



\$ μ . 3-1 : \$ μ . 2) " ! 2 " 2 " ! 2 ") ΟΕ # ΟΕ 0 20 . 2 . μ 2 #
 ù ΟΕ # ΟΕ ! #1) . 2 & μ . 2 0 + 0 . + (2).

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

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

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

Η γενική εικόνα δείχνει ότι η περίοδος από το ανώτερο Τορτόνιο έως το κατώτερο Μεσσήνιο ήταν κυρίως περίοδος διαφορετικής κατακόρυφης μετακίνησης τεμαχών. Η σχετική ανύψωση του βασικού επιπέδου διαβρώσεως μπορεί να εξηγήσει την ασύμφωνη επικάλυψη κανονικών ακολουθιών που σχηματίζουν τα

ιζήματα αυτής της ηλικίας σε πολλές περιοχές. Αποδοχή αυτού του γεγονότος εξηγεί τις γενικές μεταβολές που παρατηρούνται κατά την ιζηματογένεση. Πρώτος ο Drooger (1976) έδειξε ότι τα ιζήματα του Τορτονίου είναι κυρίως λεπτομερή κλαστικά με απόθεση αργίλου κατά θέσεις καθώς επίσης και βιοκλαστικοί ασβεστόλιθοι συγκεντρώνονται κατά τόπους. Αυτού του είδους τα ιζήματα μπορεί να υπονοούν αρκετά χαμηλό ανάγλυφο. Η σχετική ανύψωση της θαλάσσιας στάθμης κατά το ανώτερο Τορτόνιο – κατώτερο Μεσσήνιο ευνόησε αυτή την κατάσταση. Η ανύψωση του βασικού επιπέδου αποθέσεως προκάλεσε την μείωση εισροής κλαστικού υλικού και την αλλαγή από κλαστική σε ανθρακική ιζηματογένεση. Αυτή την επίκλυση επακολούθησε η απόσυρση της θάλασσας κατά το Μεσσήνιο, η οποία μπορεί να οφείλεται στην ευστατική πτώση της θαλάσσιας στάθμης (Ντρίνια, 1996).

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

- Ομάδα Πρίνα: Μαύροι λατυποπαγείς και λατυποκροκαλοπαγείς ασβεστόλιθοι. Όλα τα συστατικά στοιχεία βρίσκονται καλά διαστρωμένα σε καλά λιθοποιημένη κύρια μάζα. Τα λατυποπαγή και λατυποκροκαλοπαγή έχουν εναποτεθεί σε χερσαία υφάλμυρα έως και ρηχής θάλασσας περιβάλλοντα. Η ομάδα Πρίνα αποτελεί την βάση της Νεογενούς ακολουθίας, ή αντιπροσωπεύει το πλευρικό αντίστοιχο τμήμα της υπερκείμενης ομάδας Τεφέλη. Σε ορισμένα σημεία η ομάδα Πρίνα περιέχει μεγάλες πτυχοειδείς δομές που δημιουργήθηκαν από την ολισθητική κίνηση μεγάλων διαστάσεων αλπικών πετρωμάτων (μαρμάρων, γρανιτών, ασβεστόλιθων κ.λ.π.) που ολίσθησαν στις νεογενείς λεκάνες λόγω βαρύτητας.

- Ομάδα Τεφελίου: Αποτελείται από μη συμπαγοποιημένους χερσαίους κλαστικούς σχηματισμούς οι οποίοι υπέρκεινται της ομάδας Πρίνα ή του αλπικού υποβάθρου και υπόκεινται των ανθρακικών ακολουθιών της ομάδας Βρύσες. Οι σχηματισμοί που είναι ενσωματωμένοι στην ομάδα Τεφελίου αποτελούνται κυρίως από κροκαλοπαγή, άμμο και ιλύ και αντιπροσωπεύουν απόθεση σε γλυκά, υφάλμυρα και θαλάσσια ύδατα.

- Ομάδα Βρύσες: Βιοκλαστικοί, συχνά υφαλώδεις φυκώδεις-κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι οι οποίοι αποτελούν το πλευρικό ανάλογο τμήμα εναλλαγών στρωματοποιημένων και ομογενοποιημένων μαργών ρηχής θάλασσας. Σε μερικά σημεία οι μάργες περιέχουν συγκεντρώσεις γύψου. Η ομάδα Βρύσες υπέρκειται της ομάδας Τεφελίου, του αλπικού υποβάθρου και σπανίως της ομάδας Πρίνα.

- Ομάδα Ελληνικού: Αποτελείται από ερυθρού χρώματος, χερσαία κροκαλοπαγή, ποταμο-λιμναίες, σχετικά λεπτόκοκκες, ακολουθίες και κατά τόπους υφάλμυρες αποθέσεις με λίγη γύψο. Η ομάδα Ελληνικού υπέρκειται της ομάδας Βρύσες, παλαιών Νεογενών στρωμάτων και κατά τόπους του αλπικού υποβάθρου.

- Ομάδα Φοινικιά: Όλοι οι σχηματισμοί οι οποίοι αποτελούνται από ανοιχτής θαλάσσης μάργες και ιλύες και οι οποίοι υπέρκεινται της ομάδας Ελληνικού ή της ομάδας Βρύσες ενσωματώνονται στην ομάδα Φοινικιά. Πολύ συχνά οι μάργες περιέχουν στρωματοποιημένα πυριτικά λεπτά στρώματα. Σε ορισμένα σημεία η βάση της ομάδας Φοινικιά αποτελείται από μαργαϊκά λατυποπαγή.

- Ομάδα Αγ. Γαλήνης: Αδρομερή, γενικά ερυθρού χρώματος, χερσαία κροκαλοπαγή και ψαμμίτες οι οποίοι υπέρκεινται ή αποτελούν σε ορισμένα μέρη το πλευρικό ανάλογο των ιζημάτων της ομάδας Φοινικιά. Η ομάδα Αγ. Γαλήνης αντιπροσωπεύει την υψηλότερη ενότητα Νεογενών πετρωμάτων της Κρήτης.

- Πλειστόκαινο: Δεν έχει γίνει καμία ουσιαστική υποδιαίρεση των θαλασσίων αναβαθμίδων και των ηπειρωτικών αποθέσεων του Πλειστόκαινου. Τα Πλειστοκαινικά ιζήματα υπέρκεινται ασύμφωνα των Νεογενών και αλπικών πετρωμάτων (Ντρίνια, 1996).

3.3 ü + ü ü ÿ þ ù ÿ ÿ ú.û. þ þ

Σύμφωνα με τις απόψεις του Freudenthal (1969), οι ιζηματογενείς αποθέσεις της Δυτικής Κρήτης έχουν υποδιαιρεθεί σε έντεκα σχηματισμούς (δώδεκα αν κάποιος συμπεριλάβει τα Νεογενή της Γαύδου). Τα αδρομερή λατυποπαγή που εμφανίζονται στα Τοπόλια δεν θεωρούνταν αρχικά ως Νεογενή και άρα δεν συμπεριλαμβάνονται στην εργασία του Freudenthal ούτε και σε αυτή του Meulenkamp (1969). Λίγα πρωτογενή στοιχεία δίνονται από τον Meulenkamp. Οι μεταγενέστεροι συγγραφείς ταξινομούν παρόμοια λατυποπαγή στο σύμπλεγμα

της Πρίνας του μέσου Μειόκαινου. Παρακάτω θα περιγραφούν λεπτομερώς τα γενικά χαρακτηριστικά και οι αλληλοσυσχετισμοί των οχτώ από αυτούς του. Η ηλικία τους εκτείνεται στρωματογραφικά σε ένα διάστημα από το μέσο/ανώτερο Μειόκαινο έως και το Πλειόκαινο.

3.3.1 $\beta \rightarrow \gamma$ $\gamma \rightarrow \beta$

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

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

3.3.2 $\beta \rightarrow \gamma$ $\gamma \rightarrow \beta$

Ο σχηματισμός Μεσονήσι έχει πολύ περιορισμένες εμφανίσεις. Συνίσταται κυρίως από διασταυρούμενες στρώσεις κόκκινων κροκαλοπαγών και λιγότερο από ενδιάμεσες στρώσεις κίτρινων ή γκρι μαργών, που υπέρκειται ανομοιογενώς των προνεογενών στρώσεων. Είναι ομοιόμορφα επικαλυμμένος από τον σχηματισμό της Ρόκας (που περιγράφεται παρακάτω). Θεωρείται ότι το περιβάλλον απόθεσης γι' αυτόν τον σχηματισμό είναι ποτάμιο (Freudenthal, 1969).

3.3.3 $\beta \rightarrow \gamma$ \rightarrow

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

3.3.4 $\beta \rightarrow \gamma$ \rightarrow

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

3.3.5 $\beta \rightarrow \gamma$ $\gamma \rightarrow \beta$

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

3.3.6 $\beta \rightarrow \gamma$ $\gamma \rightarrow \beta, \gamma \rightarrow \beta$

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

3.3.7 $\beta \rightarrow \gamma$ $\rightarrow \gamma$

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

3.3.8 $\beta \rightarrow \gamma$ $\rightarrow \beta$

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

τους σχηματισμούς του Ακρωτήρι και Κισσάμου. Εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή των Μουρνιών.

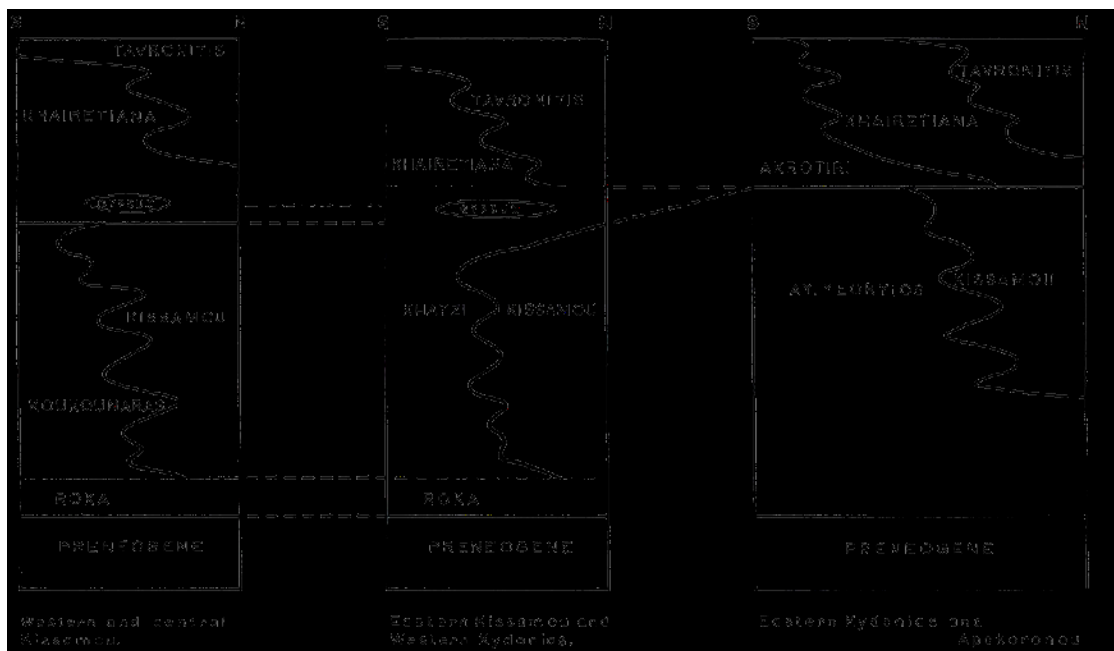
- *Σχηματισμός Ακρωτήρι*: αποτελείται κυρίως από βιογενείς ασβεστόλιθους και κροκαλοπαγή με ψαμμίτες. Υπέρκειται τοπικά των σχηματισμών Κισσάμου και Αγ. Γεωργίου ή των προνεογενών ενώ δεν υπερκαλύπτεται από κανένα άλλον σχηματισμό. Στην περιοχή του Αποκόρωνα βαθμιαία υπεισέρχεται στον σχηματισμό Χαιρεθιανά. Ο σχηματισμός Ακρωτήρι περιορίζεται στην περιοχή του Αποκόρωνα και στο ανατολικό τμήμα της Κυδωνίας.

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

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

3.3.10 \ddot{y} , \ddot{u} + \ddot{u} - \ddot{y} \ddot{y} \ddot{u} \ddot{y} \ddot{y}

Στις περιγραφές των σχηματισμών του Νεογενούς της Β.Δ. Κρήτης έγιναν περιστασιακές αναφορές στους συσχετισμούς και τις πλευρικές μεταβάσεις μεταξύ τους. Οι σημαντικότεροι εξ αυτών των συσχετισμών φαίνονται στο σχήμα 3.3 και περιγράφονται λεπτομερέστερα στην συνέχεια.



\$ \mu_{.3-3}: 2! \& .2 !.3 1 \# 1 \\$ 0 \rho 1 0 0 * (Freudenthal 1969)

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

Ο σχηματισμός Ρόκα υπόκειται δύο θαλάσσιων σχηματισμών, του Κουκουναρά και του Κίσσαμου, οι οποίοι είναι, έστω και μερικώς, πλευρικά αντίστοιχα. Ανάμεσα στους δύο σχηματισμούς οι δυνατότητες συσχετισμού είναι περιορισμένες. Περιστασιακά τα έντονα βαθμονομημένα στρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συσχετισμούς σε μεγάλες αποστάσεις (έως 2.5 km), αλλά γενικά το πάχος τους μειώνεται απότομα σε κατεύθυνση προς τον βορρά με αποτέλεσμα να μειώνει την χρησιμότητά τους στους συσχετισμούς (Freudenthal 1969).

Σε πιο πλήρεις ενότητες, όπου η μετάβαση στους υπερκείμενους σχηματισμούς είναι περισσότερο εμφανής, όπως κοντά στο Καστέλλι Κισσάμου ή την Επισκοπή Κισσάμου, οι άμορφες άργιλοι εξακολουθούν να υπερκαλύπτουν τα ανώτατα βαθμονομημένα στρώματα. Στην κορυφή του σχηματισμού Κισσάμου, οι άμορφες άργιλοι μετατρέπονται σε στρωματοποιημένες αργίλους, οι

οποίες δύσκολα μπορούν να διαφοροποιηθούν από τις στρωματοποιημένες και αμμούχες αργίλους της βάσης του σχηματισμού Χαιρεθιανά, ο οποίος και υπέρκειται του σχηματισμού Κισσάμου. Το όριο των σχηματισμών εκεί θεωρείται αυθαίρετα και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αξιόπιστους περεταίρω λιθοστρωματογραφικούς συσχετισμούς. Το όριο γίνεται εμφανές όταν εμφανίζονται οι μάργες του σχηματισμού Χαιρεθιανά όπου και υπάρχει έντονη διαφοροποίηση σε σχέση με τις άμορφες αργίλους του σχηματισμού Κισσάμου (Freudenthal 1969) .

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

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

Στο ανατολικότερο τμήμα της περιοχής οι συσχετισμοί βασίζονται κυρίως σε μεμονωμένες εμφανίσεις του σχηματισμού Κισσάμου κοντά στον Σταλό, τις Βρύσες και τις Μουρνιές Κυδωνίας, οι οποίες θεωρούνται όλες ότι ανήκουν στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού όπως εμφανίζεται δυτικότερα στην περιοχή Κισσάμου. Κοντά στις Μουρνιές ο σχηματισμός Κισσάμου, υπερκαλύπτεται από

τον σχηματισμό Ακρωτήρι, ο οποίος στην βάση του είναι πλούσιος σε οργανικό υλικό. Το επίπεδο αυτό συσχετίζεται με τους βιογενείς ασβεστόλιθους που εμφανίζονται κατά τόπους στα ανώτερα τμήματα του σχηματισμού Χάτζι. Στον σχηματισμό Ακρωτήρι τα πλούσια σε οργανικά υλικά στρώματα είναι το μόνο αξιόπιστο επίπεδο συσχετισμού (Freudenthal 1969).

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

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

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

3.4 $\bar{u} + \bar{u} - \bar{y} \bar{u} \quad \bar{u} \bar{u}$

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

3.4.1 $\bar{u} \bar{u} \bar{y} \bar{y} \bar{p} \bar{u} + \bar{u} \bar{u} \bar{p}$

Τα ιζηματογενή αποθεματικά περιβάλλοντα μπορούμε να τα κατατάξουμε σε τρεις μεγάλες κατηγορίες. Τα ηπειρωτικά, που βρίσκονται στο χώρο της ξηράς, τα θαλάσσια, που βρίσκονται στο χώρο των θαλασσών και ωκεανών και τα μεταβατικά, που βρίσκονται στην οριακή ζώνη ξηράς-θάλασσας και μπορούν να επηρεάζονται από τις συνθήκες που επικρατούν στην ξηρά και από τις συνθήκες

ρεύματα και τις παλίρροιες, ενώ ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζει η ίδια η ακτή και η μορφολογία της. Σε περίπτωση που η ακτή είναι ιδιαίτερα απότομη οι τοπικές επικρατούσες συνθήκες παίζουν τόσο σημαντικό ρόλο ώστε κάθε ακτή να αποτελεί μια ξεχωριστή περίπτωση. Αντίθετα το μοντέλο χαμηλής ακτής είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο αφού στις χαμηλές ακτές οι γενικότερες συνθήκες καθορίζουν ένα συγκεκριμένο μορφολογικό τύπο στο χώρο του οποίου συμβαίνουν επίσης ορισμένα γενικά φαινόμενα (έξοδος ποταμών, επίδραση παλίρροιας κλπ.). Το μοντέλο αυτό παρουσιάζεται με δύο κύριους χαρακτήρες ιζηματογένεσης, κλαστικής και μη κλαστικής (η οποία ανάλογα με το κλίμα μπορεί να είναι ανθρακική ή εβαποριτική).

Γενικό χαρακτηριστικό γνώρισμα του μοντέλου χαμηλής ακτής κλαστικής ιζηματογένεσης, είναι η απόθεση κλαστικών ιζημάτων, που μεταφέρονται από την ξηρά με τα ποτάμια, από τη θάλασσα με τα ρεύματα, τα κύματα και τις παλίρροιες, ή με τον άνεμο από κοντινές και μακρινές αποστάσεις. Ο ρόλος που παίζουν οι βιογενείς παράγοντες, φυτά και ζώα, καθώς επίσης και οι φυσικοχημικές διεργασίες στο χώρο των ακτών αυτών έχει δευτερεύοντα χαρακτήρα όσο αφορά την ιζηματογένεση. Οι χαμηλές ακτές κλαστικού τύπου συνήθως αποτελούν προέκταση παράκτιων πεδιάδων προς την ανοιχτή θάλασσα και επηρεάζονται από τις παλίρροιες και τα κύματα σε σημαντικό βαθμό.

3.4.2.1 Δέλτα ποταμών

Τα δέλτα είναι γλωσσοειδείς ή ριπιοειδείς αποθέσεις υλικού που μεταφέρεται από τα ποτάμια και αποτίθεται μπροστά στους χώρους των εκβολών, στα ρηχά υδάτινων λεκανών (λιμνών/θαλασσών). Πατέρας του όρου «Δέλτα» ήταν ο Ηρόδοτος που περιέγραψε το εντυπωσιακό δέλτα του Νείλου στις Αιγυπτιακές ακτές. Τα δέλτα μοιάζουν στο σχήμα με τα ριπίδια είτε τα αλλουβιακά (χερσαία) είτε τα υποθαλάσσια, αλλά διαφέρουν σημαντικά από αυτά στα υλικά, στις δυναμικές συνθήκες και στις εξελικτικές διεργασίες.

Τα δέλτα αποτελούν αποθέσεις κατά κανόνα κλαστικών υλικών που γίνονται είτε σε χερσαίο περιβάλλον (έξω από το νερό) είτε σε υδάτινο-ρηχό περιβάλλον (μέσα στο νερό) και για το λόγο αυτό οι παράγοντες που επηρεάζουν το

σχηματισμό τους και οι δυναμικές συνθήκες που καθορίζουν την εξέλιξη τους είναι πολυσύνθετες.

- Η συμπεριφορά των ποταμών και οι τοπικές συνθήκες της λεκάνης απορροής τους παίζουν κυρίαρχο ρόλο. Αν οι ποταμοί πλημμυρίζουν, τότε η μεταφορά υλικού σε μορφή στρώματος και σε αιώρηση καθώς επίσης και το μέγεθος του υλικού αυξάνουν σημαντικά. Το αντίθετο συμβαίνει όταν το νερό στους ποταμούς λιγοστεύει.
- Το είδος των πετρωμάτων, η τεκτονική τους καταπόνηση και το επιφανειακό ανάγλυφο στο χώρο της λεκάνης απορροής καθορίζουν το είδος, το μέγεθος, την ποσότητα και τη μορφή του υλικού που ξεκινάει από τη μητρική πηγή και κατευθύνεται στις εκβολές.
- Η γενική τεκτονική κατάσταση της περιοχής δραστηριότητας των ποταμών και του χώρου που εκβάλλουν καθορίζουν και την ανάπτυξη των δέλτα. Σε τεκτονικά σταθερές περιοχές (κρατονικές) τα δέλτα αναπτύσσονται προς τα εμπρός, σε περιοχές που παρουσιάζουν αργή βύθιση τα δέλτα αναπτύσσονται κατακόρυφα (τα νέα καλύπτουν τα παλιά) και σε περιοχές που παρουσιάζουν ανύψωση τα δέλτα καταστρέφονται και νέα δέλτα δημιουργούνται. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δέλτα και στην περίπτωση ευστατικών κινήσεων (άνοδος ή πτώση της στάθμης της θάλασσας). Πάντως σε περιοχές μεγάλης τεκτονικής αστάθειας συνήθως δεν σχηματίζονται δέλτα.
- Το κλίμα επιδρά έμμεσα στο σχηματισμό και στην εξέλιξη των δέλτα με τις βροχοπτώσεις, τους ανέμους, τη βλάστηση, τη θερμοκρασία και άλλους επί μέρους παράγοντες. Σε κλίματα υγρά-θερμά αναπτύσσεται βλάστηση στη λεκάνη απορροής που προστατεύει από τη διάβρωση και δεν αφήνει τα υλικά να μεταφερθούν από τα ποτάμια, άρα δεν ευνοεί την ανάπτυξη των δέλτα (χωρίς αυτό να σημαίνει ότι σ' αυτές τις περιοχές δεν σχηματίζονται δέλτα). Σε κλίματα υγρά και ψυχρά ή δροσερά με εποχιακό χαρακτήρα βροχοπτώσεων τα ποτάμια είναι σε θέση να μεταφέρουν υλικά και φυτά, αφού η βλάστηση έχει κι αυτή εποχιακό χαρακτήρα. Άρα στην περίπτωση αυτή ευνοείται ο σχηματισμός δέλτα (χωρίς αυτό να σημαίνει ότι σ' αυτά τα κλίματα σχηματίζονται πάντοτε δέλτα). Σε ξηρά κλίματα είτε θερμά, είτε ψυχρά, η βλάστηση είναι σποραδική, η διάβρωση έντονη, οι βροχές λίγες, εποχιακές και απότομες και η μεταφορά των υλικών μεγάλη κατά τις περιόδους των πλημμυρών. Οι καταστάσεις αυτές ευνοούν το

σχηματισμό δέλτα. Τέλος ο άνεμος παίζει σημαντικό ρόλο γιατί επηρεάζει τη δράση των κυμάτων στο χώρο των εκβολών.

- Οι παράκτιες συνθήκες και δραστηριότητες παίζουν αποφασιστικό ρόλο στην ανάπτυξη των δέλτα. Το βάθος του νερού πρέπει να είναι μικρό. Τα κύματα πρέπει να είναι χαμηλής ενέργειας, γιατί διαφορετικά δημιουργούν στροβιλώδεις ροές, δεν αφήνουν το υλικό να καθίσει στον πυθμένα ή το διαβρώνουν αν έχει καθίσει και το απομακρύνουν προς τα έξω ή μέσα στη θάλασσα. Τα ρεύματα δεν πρέπει να είναι ισχυρά, γιατί διαφορετικά σηκώνουν και απομακρύνουν τα υλικά κατά μήκος της ακτής ή προς τα εσωτερικά βαθύτερα τμήματα του πυθμένα. Οι παλίρροιες δεν πρέπει να είναι υψηλές, γιατί διαφορετικά ενισχύουν τη δραστηριότητα των κυμάτων και ρευμάτων και σκορπίζουν το υλικό σ' ολόκληρη την παλιρροϊκή ζώνη. Με άλλα λόγια για να σχηματιστεί ένα δέλτα χρειάζεται να συνυπάρχουν ποτάμια τροφοδοσία σε υλικά, όχι γρήγορες μεταβολές στην τεκτονική κατάσταση, με ρηχή και ήσυχη παράκτια ζώνη. Οι προϋποθέσεις αυτές δεν είναι απαραίτητες για το σχηματισμό λιμναίων Δέλτα.

Ανάλογα με τις επιφανειακές διεργασίες που κυριαρχούν στο χώρο των εκβολών τα δέλτα αποκτούν τους χαρακτήρες και τη μορφή τους (σχήμα 3.4). Αν η επίδραση της ποτάμιας μεταφοράς υλικού κυριαρχεί και οι άλλοι παράγοντες παίζουν μικρότερο ρόλο, τότε τα δέλτα σχηματίζονται σε περιβάλλον υψηλής ενέργειας. Στις λίμνες η είσοδος της ποτάμιας και πυκνής στροβιλώδους ροής αναγκάζει το νερό και τα υλικά να κινηθούν μέσα στα ρηχά και η απόθεση χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων υλικών αποκτά μια γλωσσοειδή – ζωνώδη διάταξη. Η ροή ρυθμίζεται στην περίπτωση αυτή από δυνάμεις αδράνειας και τριβής, ενώ το σχήμα του δέλτα αποκτά τη μορφή ενός τόξου ή ενός λοβού. Στη θάλασσα με τις ίδιες συνθήκες ποτάμιας συμπεριφοράς, σχηματίζονται δυο φυσικά φράγματα στις άκρες κάθε όχθης και ένας κώνος από υλικά με μορφή φράγματος μπροστά από το στόμιο. Τα χονδρόκοκκα υλικά μένουν στην κορυφή του φράγματος και τα λεπτόκοκκα υλικά προχωρούν στη βάση του. Το σχήμα του δέλτα στην περίπτωση αυτή μπορεί να πάρει τη μορφή πέλματος πτηνού ή να αποκτήσει ένα ακτινωτό-πολύπλοκο σχήμα. Αν η επίδραση της θαλάσσιας συμπεριφοράς-κυμάτων, ρευμάτων, παλίρροιας -κυριαρχούν και οι άλλοι παράγοντες παίζουν μικρότερο ρόλο, τότε τα δέλτα σχηματίζονται σε χαμηλής ενέργειας περιβάλλον. Στην περίπτωση που τα κύματα παίζουν κύριο ρόλο στη

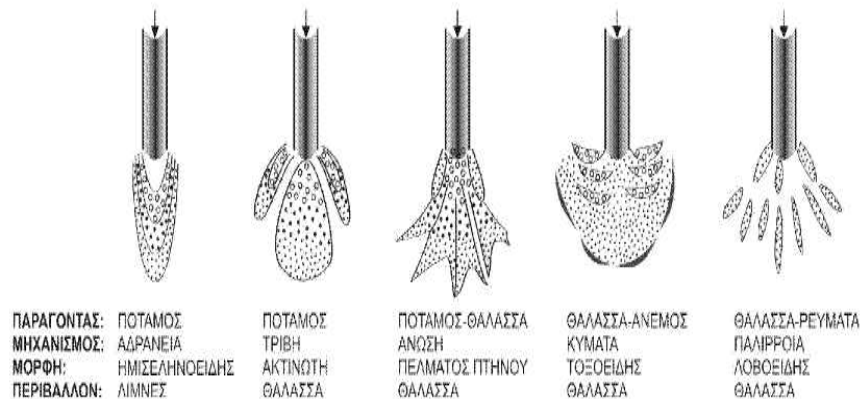
διασπορά και απόθεση του υλικού, τότε σχηματίζονται τα κλασσικά τοξοειδή δέλτα (τύπου Νείλου) με μεγάλους πλευρικούς λοβούς και μετωπικά εγκάρσια φράγματα άμμου (λουρονησίδες). Στην περίπτωση που η παλίρροια παίζει κύριο ρόλο στη διασπορά και απόθεση του υλικού, τότε σχηματίζονται φακοειδούς μορφής φράγματα ακτινωτά από την εκβολή προς τη θάλασσα και το δέλτα έχει μια λοβοειδή μορφή (τύπου Γάγγη-Βραματούτρα). Στην περίπτωση που τα κύματα και οι παλίρροιες δεν είναι ισχυροί παράγοντες για τη διασπορά και απόθεση του υλικού, τότε το δέλτα παίρνει το σχήμα πέλματος πτηνού (τύπου Μισσιισιπή) με κοίτες που αλλάζουν πορεία.

Οι μορφές λοιπόν των δέλτα είναι αποτέλεσμα των δυναμικών παραγόντων (ποταμού-θάλασσας) και παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία (απλές-σύνθετες μορφές). Ανάλογη ποικιλία παρουσιάζουν και τα επί μέρους περιβάλλοντα των δέλτα και οι αντίστοιχες δελταϊκές αποθέσεις.

Από περιβαλλοντική άποψη ένα δέλτα χωρίζεται σε μια περιοχή (υποπεριβάλλον) που βρίσκεται έξω από το νερό και μια περιοχή που βρίσκεται μέσα-κάτω από το νερό όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5.

Στην περιοχή που βρίσκεται έξω από το νερό σχηματίζονται πολλές κοίτες διασποράς (εκβολής) με διακλαδώσεις και πολύπλοκα σχήματα που διαρκώς μεταβάλλονται. Ανάμεσα από αυτές τις κοίτες δημιουργούνται μικρές κοιλότητες που γεμίζουν με νερό και σχηματίζουν έλη ή λίμνες. Κοντά στο μέτωπο του δέλτα σχηματίζονται επίσης λιμνοθάλασσες που δέχονται και γλυκό και αλμυρό νερό. Συνήθως υπάρχουν μια ή δυο μεγάλες κοίτες διασποράς σε κάθε δέλτα με πλευρικά φυσικά φράγματα, φράγματα κοίτης και φράγματα όχθης, όπως σε κάθε κανονική κοίτη ποταμού. Ολόκληρη αυτή η περιοχή του δέλτα ονομάζεται δελταϊκή πλατφόρμα και χαρακτηρίζεται από πολύπλοκη ποτάμια δραστηριότητα και απόθεση υλικού.

Στην περιοχή που βρίσκεται μέσα στο νερό υπάρχουν ορισμένες ζώνες όπου σχηματίζονται φράγματα παράλληλα ή κάθετα προς την πορεία ροής νερού και υλικών. Τα φράγματα αυτά είτε υψώνονται επάνω από τη στάθμη του νερού, είτε παραμένουν κάτω από αυτή και χωρίζονται μεταξύ τους από αυλακοειδείς σχηματισμούς. Επίσης μπροστά από το στόμιο-εκβολή του ποταμού και κάτω από το νερό σχηματίζεται ένας κώνος από υλικά με κλίση και άνοιγμα προς τα βαθύτερα. Ολόκληρη αυτή η περιοχή του δέλτα ονομάζεται δελταϊκό μέτωπο ή δελταϊκή κατωφέρεια.



\$ μ . 3-4 : * ΟΕ , μ ! 3 " . μ \$. ρ / μ # ! . / 2 .

Στην περιοχή που βρίσκεται κάτω από το νερό και μπροστά από το δελταϊκό μέτωπο υπάρχει μια περιθωριακή ζώνη με ήπιο ανάγλυφο και ήρεμες συνθήκες που είναι γνωστή με τον όρο προδελταϊκή πλατφόρμα.

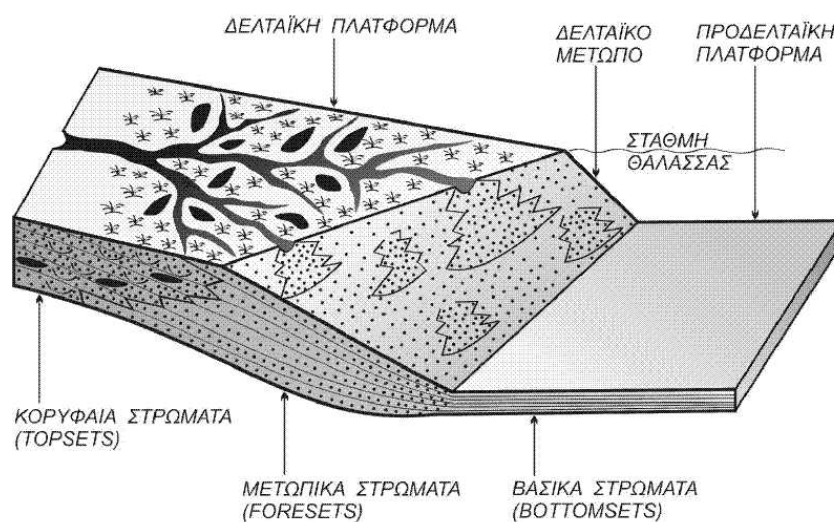
Οι ιζηματογενείς αποθέσεις των δέλτα σχηματίζονται στα παραπάνω περιβάλλοντα και υποπεριβάλλοντα κάτω από πολύπλοκες δυναμικές συνθήκες και χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Κορυφαία στρώματα (topsets): Περιλαμβάνουν αποθέσεις χονδρόκοκκου υλικού σε κοίτες - φράγματα με φακοειδή ή επιμήκη μορφή, σταυρωτές στρώσεις και διαβαθμισμένα στρώματα. Οι αποθέσεις αυτές συνδέονται πλευρικά ή κατακόρυφα με αποθέσεις ελών από μαύρο λεπτόκοκκο (ιλύς-αργίλλος) υλικό σε οριζόντιες παράλληλες ή κυματοειδείς στρώσεις, ή με αποθέσεις υπερχείλισης και από άμμο-ιλύ και αργίλλο σε σταυρωτές, κυματοειδείς και παράλληλες στρώσεις. Γλωσσοειδείς παρεμβολές άμμου σε οριζόντιες στρώσεις ιλύος-αργίλλου και παρεμβολές οργανικών κόκκων/κομματιών όπως φύλλων, κλαδιών, δέντρων κλπ., είναι χαρακτηριστικές σε περιπτώσεις πλημμυρών στη δελταϊκή πλατφόρμα. Επίσης αποθέσεις στρωμάτων λεπτόκοκκης άμμου και αργίλλου σε εναλλασσόμενα λεπτά στρώματα μέσα στις λιμνοθάλασσες με αντίστοιχη ζωική και φυτική δραστηριότητα. Τα φυτά που φυτρώνουν σε έλη-λίμνες-λαγκούνες και αυτά που μεταφέρονται από τη λεκάνη απορροής αποτελούν τα μελλοντικά κοιτάσματα τύρφης, λιγνιτών, ανθράκων, υδρογονανθράκων και φυσικού αερίου γιατί καλύπτονται γρήγορα από άλλα υλικά, απομονώνονται από τον αέρα και

η αποσύνθεση τους γίνεται σε αναερόβιο περιβάλλον. Όλα σχεδόν τα κορυφαία στρώματα έχουν μια ελαφρά κλίση προς την πλευρά της θάλασσας.

- Μετωπικά στρώματα (foresets ή κεκλιμένα): Περιλαμβάνουν αποθέσεις άμμου με παρεμβολές φακών από κροκάλες. Η άμμος μικραίνει σε μέγεθος όσο απομακρυνόμαστε από το στόμιο (εκβολή) του ποταμού και αναμειγνύεται με ιλύ. Οι αποθέσεις αυτές αποτελούνται από στρώμα-κεκλιμένα ($10-30^\circ$) προς την πλευρά της θάλασσας σε στρώσεις με σταυρωτή διάταξη. Τα λεπτόκοκκα υλικά παρουσιάζουν φυλλώσεις. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία μεγάλων στρωμάτων ή ομάδων που αποτελούνται από μικρότερα στρώματα και στρώσεις με την ίδια διάταξη.

- Βασικά στρώματα (bottomsets ή προδελταϊκά): Περιλαμβάνουν αποθέσεις λεπτόκοκκης άμμου, ιλύος και αργίλλου σε σχεδόν οριζόντιες παράλληλες-λεπτές στρώσεις στα βαθύτερα τμήματα του πυθμένα. Τα υλικά αυτά κατακάθονται, μετά από αιώρησή τους μέσα στο νερό, σε ήρεμο περιβάλλον και σχηματίζουν τις προδελταϊκές αργιλικές στρώσεις (φυλλώσεις). Ορισμένες φορές η απόσταση τους από το χώρο εκβολής των δέλτα είναι πολύ μεγάλη και η απόθεση παρουσιάζει εναλλαγές με αργιλικά ιζήματα της θάλασσας.



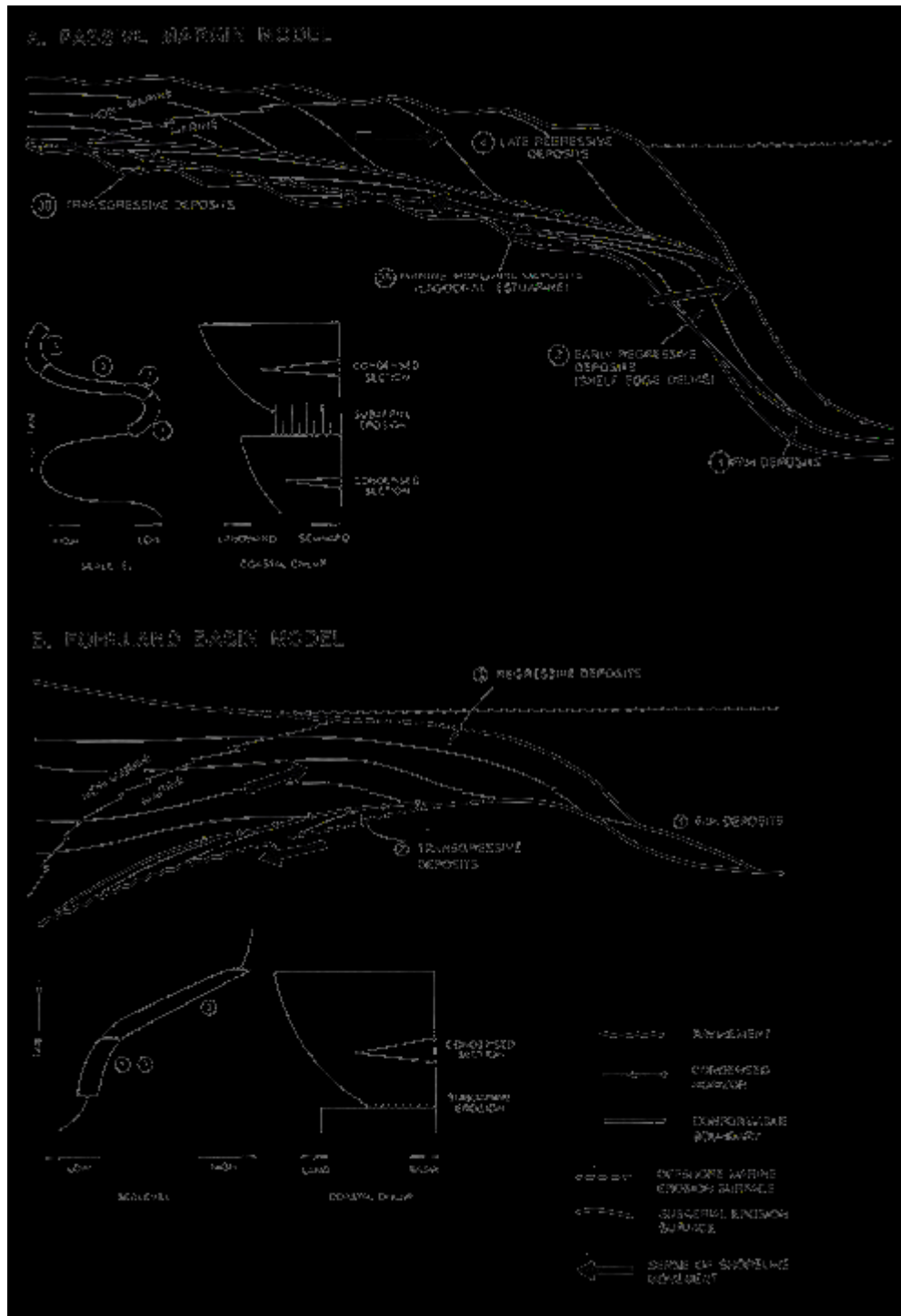
§ μ . 3-5 : ύ 0 2 . ' μ) 2 μ . 2 0 1 "

3.4.3 $\dot{u} + \dot{u} - \ddot{u} \dot{u}$, \ddot{y}

Η στρωματογραφία ακολουθιών είναι μια έννοια που εντάσσει στα ήδη υπάρχοντα μοντέλα ιζηματογένεσης και απόθεσης ιζημάτων όπως τα δελταϊκά που προαναφέρθηκαν, την παράμετρο της μεταβολής της στάθμης της θάλασσας και του ρυθμού βύθισης της λεκάνης. Η στρωματογραφία ακολουθιών, είναι ένας ειδικός τύπος της στρωματογραφίας γεγονότων. Ο τελευταίος όρος χρησιμοποιείται όταν η λεκάνη πλήρωσης κύρια ελέγχεται από επιδράσεις ενός ή περισσότερων πλατιά διαδεδομένων στρωματογραφικών γεγονότων, τέτοιων όπως μια κύρια καταιγίδα ή μια βαρυτική ροή ιζημάτων. Οι αλλαγές του επιπέδου της στάθμης της θάλασσας είναι επίσης γεγονότα, αν και περιφερειακές αλλαγές παίρνουν τουλάχιστον μερικές χιλιάδες χρόνια και αυτά δεν είναι ακαριαία. Τέτοια γεγονότα μπορούν να έχουν σήμαντική χρονοστρωματογραφική σπουδαιότητα και μπορούν έτσι να δημιουργήσουν τη βάση για την στρωματογραφική υποδιαίρεση της λεκάνης (Ζεληλίδης 2005).

Διάφορα μοντέλα ακολουθιών με λεπτές διαφορές έχουν αναπτυχθεί από διάφορες ομάδες περιφερειακών στρωματογράφων. Η ιδέα της σεισμικής στρωματογραφικής ομάδας της Exxon έγινε πολύ σημαντική και πολύ πρόσφατα εκφράστηκε με μία σειρά θεωρητικών μοντέλων της στρωματογραφίας των ηπειρωτικών περιθωρίων. Αυτοί πρότειναν ότι το σχήμα της καμπύλης της σχετικής αλλαγής στο επίπεδο της στάθμης της θάλασσας με το χρόνο προσεγγίζει αυτή ενός κύματος, και παρουσίασαν μια σειρά στρωματογραφικών μοντέλων για να παρουσιάσουν τις ερμηνείες τους για τα αποθετικά καλούπια σε κάθε στάδιο ανύψωσης και πτώσης. Οι Swift κ.α. (1987) απέδειξαν ότι το μοντέλο της Exxon αναπτύχθηκε κύρια για λεκάνες που υφίστανται αργή, σταθερή διαφορική βύθιση η οποία αυξάνει σε ρυθμό προς το κέντρο της λεκάνης, τέτοια όπως τα αποκλίνοντα ηπειρωτικά περιθώρια. Για λεκάνες στις οποίες αυξάνεται ο ρυθμός βύθισης προς τα περιθώρια απαιτείται ένα διαφορετικό μοντέλο ακολουθίας. Αυτοί πρότειναν ένα μοντέλο βασισμένο στις έρευνες τους σε λεκάνες προχώρας, όπου η βύθιση είναι παλμική και σχετικά γρήγορη. Τα δύο μοντέλα συγκρίνονται στο σχήμα 3.6. Οι ποικιλομορφίες στα στρωματογραφικά καλούπια από αυτά τα βασικά μοντέλα εξαρτώνται απ'τους σχετικούς ρυθμούς της βύθισης και της ιζηματογένεσης και απ'το πλάτος και την κλίση της υφαλοκρηπίδας και του παράκτιου πεδίου. Τα

μοντέλα ακολουθιών δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμη για άλλους τύπους λεκανών (Ζεληλίδης 2005).



\$ μ . 3-6: 2 . 1 2 ! 8 . 2 ! . 3 . " . # + (ý 0 / 2005)

3.4.4

ù + ù - ÿ ù

Η κυκλοστρωματογραφία είναι μια θεωρία η οποία υπολογίζει στρωματογραφικά «μοτίβα», συνδυάζοντας την κλιματική και τεκτονική ιστορία σε παγκόσμια και τοπική κλίμακα. Οι μακροπρόθεσμες και βραχυπρόθεσμες κλιματικές αλλαγές, η τοπογραφία, ο ρυθμός ανύψωσης ή βύθισης της λεκάνης, η προέλευση των ιζημάτων και η στάθμη της θάλασσας ή της λίμνης, συνυπολογίζονται όλα σε ένα μοντέλο. Η γενικότερη στρωματογραφία της λεκάνης προκύπτει καθορίζοντας την επίδραση των παραγόντων αυτών στην ροή των ιζημάτων και τον χώρο απόθεσης τους .

Οι στρωματογραφικοί κύκλοι προβλέπονται συνδυάζοντας τις τοπικές συνθήκες και διεργασίες που επηρεάζουν την ροή των ιζημάτων σε μια λεκάνη απόθεσης, και αυτές που επηρεάζουν την κατανομή, την απόθεση και την διατήρηση των ιζημάτων στα όρια της λεκάνης. Οι συνθήκες και οι διεργασίες εντός της λεκάνης, υπόκεινται σε περιορισμούς από γεωλογικές και κλιματικές παραμέτρους που επιδρούν σε παγκόσμια και τοπική έκταση σε κλιμακούμενα χρονικά πλαίσια. Οι ευρύτερες αυτές παράμετροι χωρίζονται σε μεγάλου (τα αποτελέσματα είναι ορατά για περισσότερο από ένα εκατομμύριο χρόνια) ή μικρού χρονικού ορίζοντα (τα αποτελέσματα είναι ορατά για χιλιάδες έως εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια) (Perlmutter 1992).

Οι παράμετροι μεγάλου χρονικού ορίζοντα που επηρεάζουν τις αποθετικές διεργασίες περιλαμβάνουν:

- i. Το γενικότερο παγκόσμιο κλίμα για μεγάλες γεωλογικές περιόδους
- ii. Τις τεκτονικές συνθήκες που επηρεάζουν τις ηπειρωτικές κινήσεις, την εξάπλωση του πυθμένα, την τοπογραφία, την βαθυμετρία, την ύπαρξη ασυνεχειών, τους ρυθμούς ανύψωσης και βύθισης, και κάποιες ευστατικές αλλαγές
- iii. Την πετρολογία των περιοχών προέλευσης των ιζημάτων

Αντίστοιχα οι παράμετροι που επηρεάζουν σε μικρό χρονικό ορίζοντα την ιζηματογένεση μπορούν να περιλαμβάνουν τις κλιματικές αλλαγές που οφείλονται σε ταλαντώσεις της τροχιάς της Γης και του άξονα περιστροφής της (κύκλοι Milankovitch).

Με την κατηγοριοποίηση αυτή οι παράμετροι μεγάλου χρονικού ορίζοντα, παρέχουν ένα σταθερό πλαίσιο εργασίας πάνω στο οποίο γίνεται υπέρθεση των παραμέτρων μικρού χρονικού ορίζοντα.

Το κλίμα έχει άμεση επίδραση στην εν δυνάμει παραγωγή ιζημάτων και την μεταφορά τους. Αλλαγές στην ποσότητα την υφή και την ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων μπορούν να υπολογιστούν υπερθέτοντας τις κλιματικές αλλαγές στο τοπογραφικό ανάγλυφο της συγκεκριμένης περιοχής. Η ύπαρξη και η κατανομή περιβαλλόντων απόθεσης και η διατήρησή τους εντός της λεκάνης είναι αποτελέσματα της ροής ιζημάτων (που επηρεάζεται από παραμέτρους μικρού χρονικού ορίζοντα) και της δημιουργίας κατάλληλων χώρων (που επηρεάζεται από μακρόχρονες τεκτονικές αλλαγές). Συνεπώς το στρωματογραφικό ιστορικό μιας λεκάνης μπορεί να υπολογιστεί συνδυάζοντας το τεκτονικό και κλιματικό της παρελθόν (Perlmutter 1992)..

3.4.4.1 Η εν δυνάμει παροχή ιζημάτων σε μια λεκάνη είναι ένας σύνθετος και μη γραμμικός συνδυασμός παραμέτρων που περιλαμβάνουν το κλίμα, την κλίση, το υψόμετρο, την βλάστηση και τον τύπο του πετρώματος. Συνήθως οι παράμετροι αυτές και τα αποτελέσματά τους απλοποιούνται και θεωρούνται γραμμικές και σταθερές. Αντίθετα τα κυκλοστρωματογραφικά μοντέλα τοποθετούν τις παραμέτρους αυτές σε ένα χρονικό, μη γραμμικό πλαίσιο με αποτέλεσμα να μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα των ιζημάτων συναρτήσει του κλίματος. Αυτό επιτρέπει μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση της στρωματογραφίας.

Η εν δυνάμει παροχή ιζημάτων σε μια λεκάνη είναι ένας σύνθετος και μη γραμμικός συνδυασμός παραμέτρων που περιλαμβάνουν το κλίμα, την κλίση, το υψόμετρο, την βλάστηση και τον τύπο του πετρώματος. Συνήθως οι παράμετροι αυτές και τα αποτελέσματά τους απλοποιούνται και θεωρούνται γραμμικές και σταθερές. Αντίθετα τα κυκλοστρωματογραφικά μοντέλα τοποθετούν τις παραμέτρους αυτές σε ένα χρονικό, μη γραμμικό πλαίσιο με αποτέλεσμα να μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα των ιζημάτων συναρτήσει του κλίματος. Αυτό επιτρέπει μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση της στρωματογραφίας.

Ο ρυθμός παραγωγής ιζημάτων από το μητρικό πέτρωμα επηρεάζεται από τον ρυθμό αποσάθρωσης και τον βαθμό έκθεσης του μητρικού πετρώματος σε αυτήν. Ο ρυθμός αποσάθρωσης αλλά και τα χαρακτηριστικά των παραγομένων ιζημάτων προσδιορίζεται κυρίως από την επίδραση του κλίματος στο μητρικό πέτρωμα. Η επίδραση αυτή επηρεάζει επίσης την βλάστηση η οποία εν συνεχεία προσδιορίζει και επιταχύνει τις κλιματικές αλλαγές. Ο βαθμός διάβρωσης της αρχικής περιοχής είναι συνάρτηση της ενέργειας του φέροντος μέσου (νερό, αέρας ή πάγος) και προσδιορίζεται από την αλληλεπίδραση του κλίματος με την κλίση της περιοχής. Η βλάστηση επηρεάζει την διάβρωση διαμέσου των ριζών και της μεταβολής των επιδράσεων της βροχής. Ο βαθμός διάβρωσης επηρεάζει τον βαθμό έκθεσης του μητρικού πετρώματος σε αποσάθρωση. Η επιρροή του υψομέτρου στην ιζηματογένεση προκύπτει από την άμεση επίδρασή του στην κλίση της περιοχής αλλά και την σχέση του με το κλίμα λόγω της μεταβολής της

ατμοσφαιρικής πίεσης η οποία μπορεί να ευνοήσει την ροή ή εξάτμιση του μετεωρικού νερού (Perlmutter 1992)..

Οι περισσότερες μελέτες σχετικά με την αποσάθρωση και μεταφορά των ιζημάτων αναφέρονται σε σύντομα χρονικά διαστήματα κατά την διάρκεια των οποίων παρά τις μεταβολές του καιρού, το κλίμα παραμένει σταθερό, θεωρώντας συνεπώς ότι η παραγωγή και μεταφορά των ιζημάτων από την μητρική περιοχή είναι σε ισορροπία. Αντίθετα, τα κυκλοστρωματογραφικά μοντέλα θεωρούν ότι οι κλιματικές αλλαγές μικρής χρονικής έκτασης μπορούν να διαταράξουν την ισορροπία αυτή, δημιουργώντας έλλειψη ή πλεόνασμα ιζημάτων.

Η κυκλοστρωματογραφία δεν θεωρεί ότι η παραγωγή και η μεταφορά των ιζημάτων βρίσκονται πάντα σε ισορροπία. Η θεώρηση αυτή εκτείνεται και στο γεγονός ότι τα ιζήματα που μεταφέρονται όταν η απομάκρυνση είναι ταχύτερη της παραγωγής θα είναι και πιο χονδρόκοκκα καθώς επίσης και λιγότερο επηρεασμένα από χημικές εξαλλοιώσεις. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει συσσώρευση χονδρόκοκκου, μη εξαλλοιωμένου υλικού κοντά στην μητρική περιοχή ή στα όρια της λεκάνης απόθεσης. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται έως το σημείο που οι κλιματικές αλλαγές θα επιφέρουν ταχύτερη ιζηματογένεση και πιο αργή μεταφορά των ιζημάτων, με αποτέλεσμα τα ιζήματα να είναι πιο λεπτόκοκκα και περισσότερο εξαλλοιωμένα. Η αλλαγή αυτή είναι δυνατόν να επιφέρει επίσης την καταρροή των ήδη δημιουργημένων ιζημάτων στην λεκάνη απόθεσης.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συνήθως σε περιοχές όπου το κλίμα εναλλάσσεται από μια άνυδρη φάση (απουσία νερού) σε μία ξερή(απουσία νερού και υγρασίας) ή με μερική υγρασία καθώς επίσης και σε περιοχές που υφίστανται την επίδραση των παγετώνων.

Η επανάληψη των φάσεων συσσώρευσης και καταρροής έχει σαν αποτέλεσμα η ροή των ιζημάτων να είναι «κυκλική». Συνεπώς η συσχέτιση της ροής των ιζημάτων και των κλιματικών φάσεων είναι κρίσιμη για την εκτίμηση των ποτάμιων συστημάτων και των παράκτιων περιοχών (Perlmutter 1992).

4.1.1

4.1.1

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται η περιγραφή της διαδικασίας που εφαρμόζεται για την ανάλυση πιθανώς χρυσοφόρων δειγμάτων και ανάκτησης του περιεχομένου στο δείγμα χρυσού καθώς και των δειγματοληψιών που διενεργήθηκαν. Ταυτόχρονα για κάθε διεργασία που ακολουθήθηκε παρατίθενται και τα σχετικά αποτελέσματα.

Για να αποφευχθεί η πραγματοποίηση της διαδικασίας σε πολλά δείγματα χωρίς την ύπαρξη ενδείξεων σχετικά με την περιεκτικότητά τους σε χρυσό, προτιμήθηκε να γίνει ένας αρχικός έλεγχος σε περιορισμένο αριθμό δειγμάτων ώστε να αποκτηθούν στοιχεία και να είναι δυνατή στην συνέχεια η εκτίμηση σχετικά με το εάν θα έπρεπε να γίνει διεξοδικότερη διερεύνηση της περιοχής.

Έτσι το κεφάλαιο χωρίζεται σε τρεις κύριες ενότητες. Στην πρώτη περιγράφονται εν συντομία τα βήματα της διαδικασίας και παρέχεται το τεχνικό υπόβαθρο των μεθόδων που εφαρμόστηκαν, ενώ στην δεύτερη και την τρίτη περιγράφεται η εφαρμογή των μεθόδων στα συγκεκριμένα δείγματα που ελήφθησαν στις δύο δειγματοληψίες που έγιναν και ταυτόχρονα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα κάθε βήματος.

4.2

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

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

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

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

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

Διαλυτοποίηση των χαντρών με χρήση νιτρικού οξέος.

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

Η ανάλυση των δειγμάτων όσον αφορά την περιεκτικότητά σε χρυσό έγινε με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης. Κατά τον δεύτερο κύκλο μετρήσεων εκτός από την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης επιχειρήθηκε και η διερεύνηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε χρυσό με την μέθοδο της φασματομετρίας ακτίνων x (XRF). Η μέθοδος XRF χρησιμοποιήθηκε επίσης και για αρχική ανάλυση των δειγμάτων της πρώτης δειγματοληψίας με σκοπό όμως την απόκτηση γνώσης σχετικά με την χημική σύσταση των δειγμάτων, και έχοντας υπ' όψη ότι για τέτοιου είδους ανάλυση η διακριτική ικανότητα του οργάνου δεν ξεπερνάει τα 200 ppm και άρα δεν ήταν αναμενόμενη η εμφάνιση χρυσού. Ακόμη στα δείγματα της δεύτερης και κύριας δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων x (XRD).

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

4.2.1 Η μέθοδος XRF (X-ray fluorescence)

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

Μικρή σχετικά προετοιμασία των δειγμάτων, υγρών και στερεών

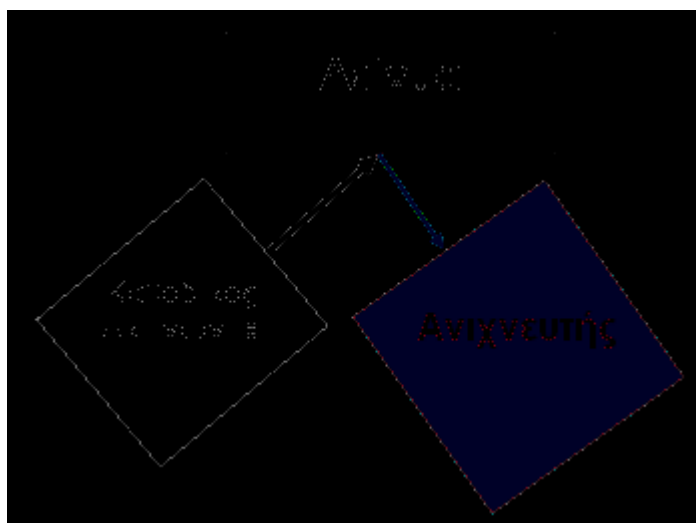
Η ανάλυση δεν είναι καταστροφική για το δείγμα

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

Μπορεί να εξετάσει μεγάλο εύρος στοιχείων (από το Be μέχρι το U)

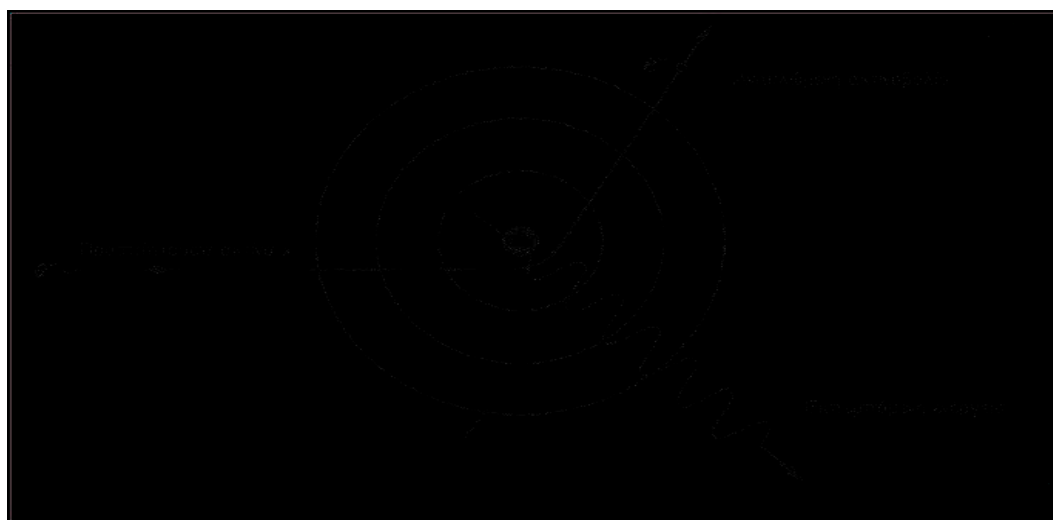
Η ανάλυση που παρέχεται είναι ποιοτική αλλά και ποσοτική

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



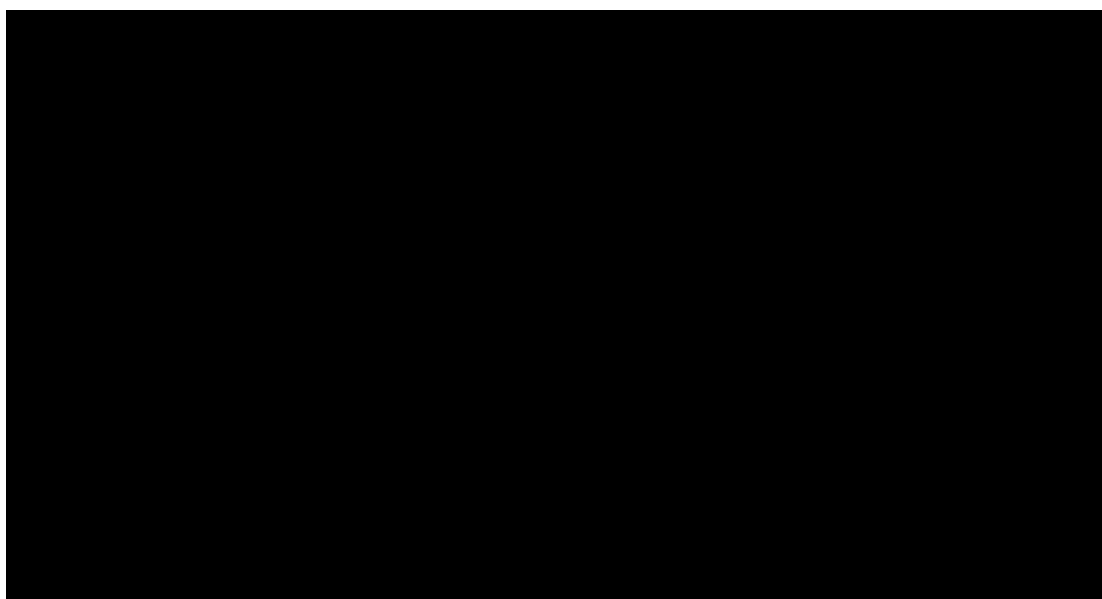
Σχ. 4-1: Διάταξη EDX-XRF

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



Σχ. 4-2: Εκπομπή ακτινοβολίας

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



Σχ. 4-3: Μειωμένη ενεργειακή στάθμη του ατόμου μετά την αποβολή ενός ηλεκτρονίου (XRF)

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

4.2.2 - Η μέθοδος της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ)

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ) βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται είτε με φλόγα (οπότε έχουμε την φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, ΦΦΑΑ), είτε με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (οπότε έχουμε την άφλογη φασματοφωτομετρία

ατομικής απορρόφησης, ΑΦΑΑ). Η διέγερση των ατόμων γίνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μία εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα από το νέφος των ατόμων. Η ενέργεια που παρέχεται αντιστοιχεί σε αυτή που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η θερμοκρασία της φλόγας πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατό χαμηλή σε τέτοιο επίπεδο, ώστε η ενέργεια της φλόγας να επαρκεί για την ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Στην ΦΑΑ ενδιαφέρει ο αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των ατόμων μέσα στη φλόγα. Στην τεχνική αυτή ο νόμος του Beer διατυπώνεται με την σχέση:

$$A = \log(P_0/P) = 0.434 k \nu L = \lambda_1 N_0 L = \lambda_2 C$$

Όπου Α= Απορρόφηση , P_0 = η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων, P = η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά την δίοδο από το νέφος, $k \nu$ = συντελεστής ατομικής απορρόφησης, ο οποίος είναι ανάλογος προς τον αριθμό των ατόμων που απορροφούν την ακτινοβολία συχνότητας ν , άρα και της συγκέντρωσης του διαλύματος, λ_1 , λ_2 = σταθερές αναλογίας που σχετίζονται με τον συντελεστή ατομικής απορρόφησης και εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες, L = το μήκος της διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο νέφος των ατόμων, N_0 = ο αριθμός των ατόμων που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση ανά μονάδα όγκου του νέφους, C = η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο εισαγόμενο διάλυμα.

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

4.2.3 $\ddot{u} \ddot{y}$, $\ddot{u} \ddot{y} \ddot{u} \ddot{y} \ddot{u} \ddot{y}$ (XRD)

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

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τις ακτίνες- x για κρυσταλλογραφική ανάλυση ήταν ο Bragg, το 1913. Η περίθλαση των ακτίνων- x στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν αυτές προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα

του κρυστάλλου. Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση d , τότε σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

Όπου : $n \rightarrow$ τάξη ανάκλασης,

$\lambda \rightarrow$ μήκος κύματος

$d \rightarrow$ πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

$\theta \rightarrow$ γωνία πρόσπτωσης

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

4.2.4 Κυάνωση

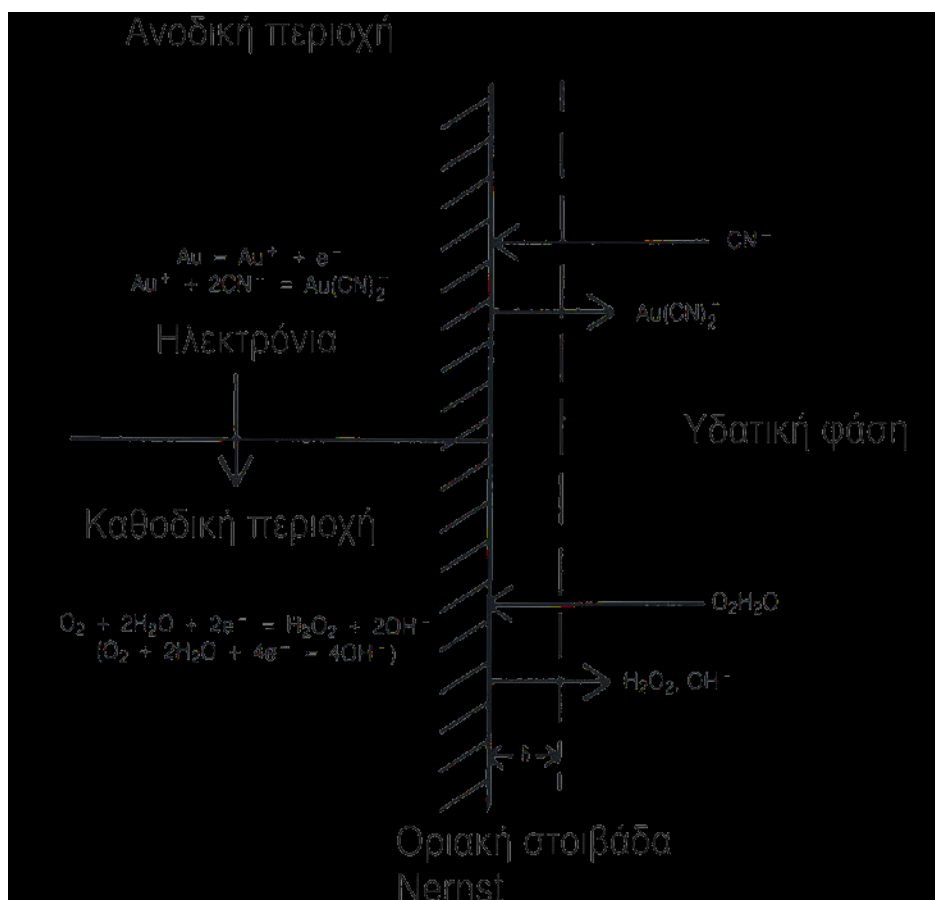
Η κυάνωση θεωρείται πως ακολουθεί την στοιχειομετρία της παρακάτω αντίδρασης, η οποία συχνά αποκαλείται και εξίσωση του Elsner αν και δεν έχει δημοσιευθεί από αυτόν:



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



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



Σχ. 4-4-4: Ηλεκτροχημικές διεργασίες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Γιαννόπουλος, 1990)

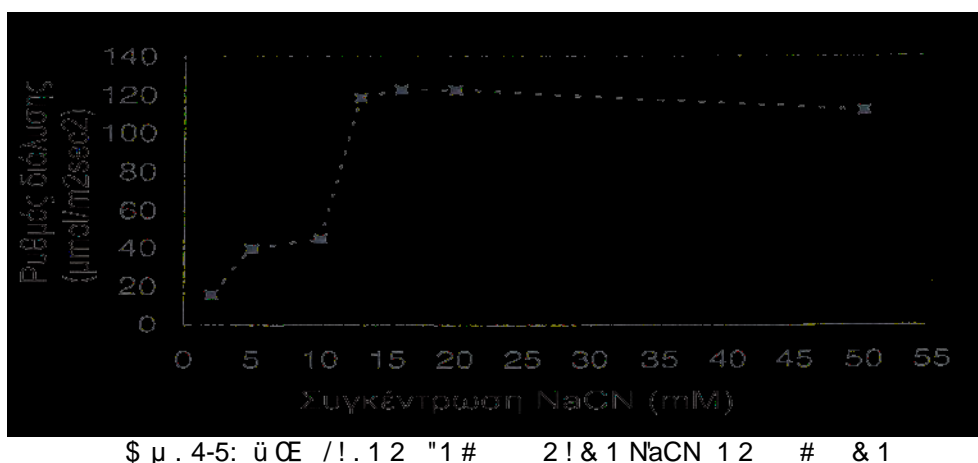
- Προσρόφηση οξυγόνου στο διάλυμα εκχύλισης
- Μεταφορά των διαλυμένων ιόντων κυανίου και οξυγόνου στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού
- Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια των στερεών
- Ηλεκτροχημική αντίδραση
- Εκρόφηση των διαλυτών συμπλόκων χρυσού – κυανίου και άλλων προϊόντων της αντίδρασης από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

4.2.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την κυάνωση

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

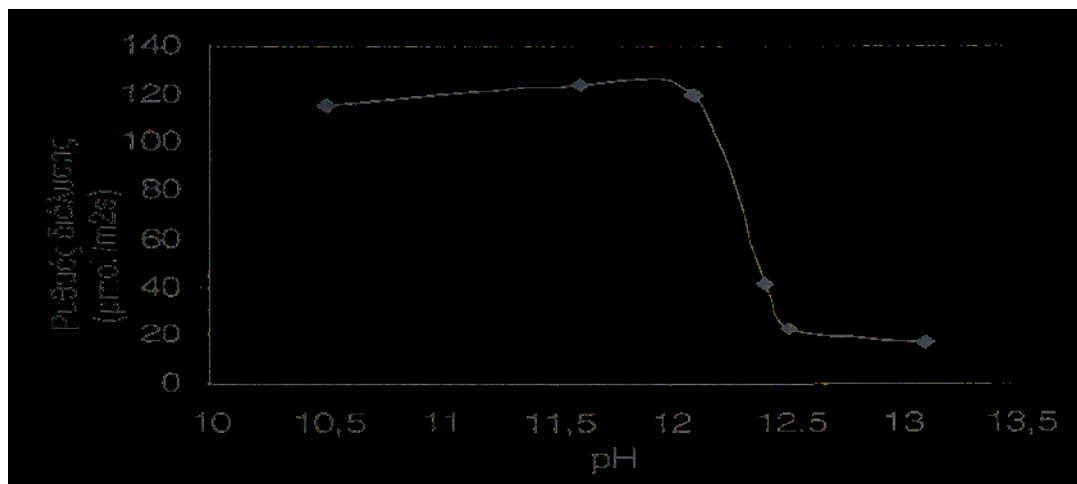
Οξυγόνο: Σε εκχυλίσεις χρυσού με κυάνιο σε ατμοσφαιρική πίεση, με παροχή ατμοσφαιρικού αέρα και σε πυκνότητες πολφού μέχρι 30% δεν έχουν παρατηρηθεί σημαντικές μεταβολές στους ρυθμούς εκχύλισης σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Σε πολφούς κυάνωσης με υψηλές συγκεντρώσεις στερεών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

Συγκέντρωση κυανίου: Η επίδραση της συγκέντρωσης κυανίου στους ρυθμούς εκχύλισης φαίνεται στο σχήμα 4.5. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ο ρυθμός εκχύλισης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του κυανίου. Όταν η συγκέντρωση αυτή φτάσει την τιμή 0,012M, ο ρυθμός της κυάνωσης αυξάνεται μέχρι να αποκτήσει την σχετικά σταθερή τιμή των 121,5 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, για μια συγκέντρωση 0,0125M NaCN. Η αλλαγή στον ρυθμό κυάνωσης μπορεί να εξηγηθεί από την αλλαγή του μηχανισμού, καθώς το κυάνιο συμμετέχει και στο στάδιο της προσρόφησης και στην συμπλοκοποίηση του χρυσού για να οδηγήσει τελικά στο διαλυμένο $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Γιαννόπουλος, 1990)



Σχ. 4-5: Η επίδραση της συγκέντρωσης του κυανίου στον ρυθμό εκχύλισης του χρυσού.

pH: Η επίδραση του pH στην κινητική της κυάνωσης σε ατμοσφαιρική πίεση φαίνεται στο σχήμα 4.6. Ο ρυθμός εκχύλισης του χρυσού αυξάνει ελάχιστα μέχρι τιμές pH γύρω στο 12 στη συνέχεια επέρχεται μια απότομη μείωση στο ρυθμό εκχύλισης, που οφείλεται πιθανώς σε αλλαγή του μηχανισμού της διαδικασίας. Οι συνήθεις κυανιώσεις πραγματοποιούνται σε τιμές pH ανάμεσα 10 και 12, όπου έχει παρατηρηθεί μια μέση τιμή του ρυθμού εκχύλισης του χρυσού 120 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Γιαννόπουλος, 1990).



Σχ. 4-6: Η επίδραση του pH στην επίλυση του χρυσού.

4.2.4.2 Επίδραση της επίλυσης του χρυσού

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

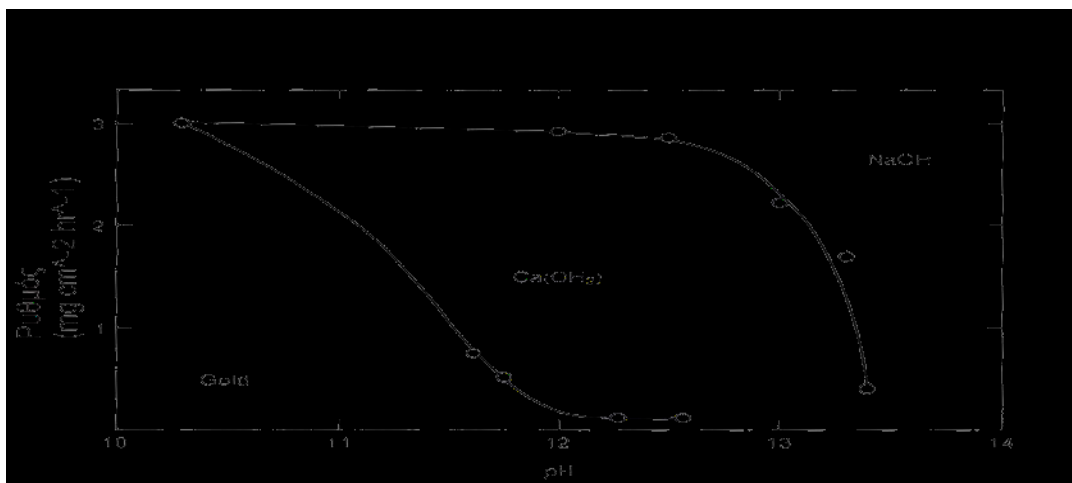
- Ρύθμιση του pH σε επιθυμητά επίπεδα
- Αποφυγή απώλειας κυανίου λόγω υδρόλυσης σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$$
- Αποφυγή απώλειας κυανίου λόγω δράσης του CO_2 του αέρα σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCN} + \text{HCO}_3^-$$
- Διάσπαση των δισανθρακικών ριζών του παρεχόμενου κατά την κυάνωση νερού
- Εξουδετέρωση όξινων αλάτων
- Διευκόλυνση της καθίζησης των λεπτομερών τεμαχιδίων του μεταλλεύματος έτσι ώστε να γίνεται ευκολότερα ο διαχωρισμός του διαλύματος από τον πολφό της κυάνωσης.

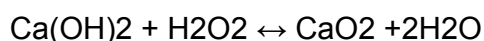
Αν και η χρήση των αλκαλικών ουσιών είναι συνήθεις στην κυάνωση, πολλοί ερευνητές έχουν εκφράσει την γνώμη ότι αλκάλια όπως το NaOH και το Ca(OH)_2 καθυστερούν την διάλυση του χρυσού στα κυανιούχα διαλύματα. Ο Barsky (1934) διερεύνησε την επίδραση των NaOH και Ca(OH)_2 στον βαθμό διάλυσης του χρυσού. Βρέθηκε ότι όταν χρησιμοποιήθηκε Ca(OH)_2 ο βαθμός διάλυσης

μειωνόταν σε τιμές pH κοντά στο 11 και η διάλυση πρακτικά μηδενίζεται σε pH 12,2. Η επίδραση του NaOH ήταν αρκετά διαφορετική (σχήμα 4.7) .



Σχ. 4-7: Η επίδραση του NaOH στην εκχύλιση χρυσού.

Ο ρυθμός εκχύλισης αρχίζει να μειώνεται σε pH πάνω από 12,5. Η μείωση μείωση του ρυθμού συμπλοκοποίησης του χρυσού σε διαλύματα εκχύλισης με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, έχει αποδοθεί στον σχηματισμό υπεροξειδίου του ασβεστίου στην επιφάνεια των στερεών, σύμφωνα με την αντίδραση (Γιαννόπουλος, 1990):



4.2.4.3 Η επίδραση του άνθρακα

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

Το 1934, στο πανεπιστήμιο της Αριζόνα, ο Chapman ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον άνθρακα κατευθείαν μέσα στον πολφό εκχύλισης, σαν πρώτο στάδιο για την ανάπτυξη της διαδικασίας CIP "carbon in pulp". Το 1973 ένα πιλοτικό πρόγραμμα με δυναμικότητα λειτουργίας πάνω από 2000 τόνους την

ημέρα άλλαξε ριζικά την εικόνα της διαδικασίας CIP από μια μικρής κλίμακας πειραματική διαδικασία σε μια βιώσιμη υψηλής δυναμικότητας διαδικασία.

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

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

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

4.2.5 $\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Zn}$

Οι κατεργασίες που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση του ανακτώμενου χρυσού από το μετάλλευμα είναι πυρομεταλλουργικές. Οι σημαντικότερες από τις πυρομεταλλουργικές κατεργασίες είναι:

Ξήρανση: ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία απομακρύνεται το μηχανικά ενωμένο νερό από το στερεό μετάλλευμα με την διαδικασία της εξάτμισης.

Πύρωση: ονομάζεται η κατεργασία κατά την οποία προκαλείται αλλαγή της ουσίας, που οφείλεται σε αλλοτροπική μεταβολή ή διάσπαση των σύνθετων σωμάτων που περιέχει. Συγκεκριμένα όταν πρόκειται για μεταλλεύματα, με την

πύρωση επιτυγχάνεται η διάσπαση των ανθρακικών, θειικών ή και πυριτικών ενώσεων αλλά και η μεταβολή των οξειδίων ή των θειούχων ενώσεων που περιέχουν.

Φρύξη: είναι η διαδικασία κατά την οποία το μέταλλευμα θερμαίνεται με κάποια ξένη ουσία έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί κάποια αντίδραση ένωσης ή αντικατάστασης. Ανάλογα με τη φύση του μεταλλεύματος καθώς και της ξένης ουσίας η φρύξη διακρίνεται σε οξειδωτική, θειωτική, αναγωγική και χλωριωτική.

Απόσταξη: είναι η κατεργασία αυτή κατά την οποία η ουσία μεταβαίνει στην αέρια φάση και λαμβάνεται σαν υγρό με συμπύκνωση. Κατά την διαδικασία της εξαχνώσεως η αέρια φάση που έχει δημιουργηθεί λαμβάνεται σε στερεά μορφή. (Μούσουλος, 1969)

Τήξη: η οποία είναι και η σημαντικότερη από τις πυρομεταλλουργικές κατεργασίες καθώς χρησιμοποιείται για την παρασκευή κραμάτων, την εξαγωγή μετάλλων καθώς και τον καθαρισμό των μετάλλων. Ανάλογα με τις επικρατούσες κάθε φορά αντιδράσεις η τήξη διακρίνεται σε απλή, οξειδωτική, πυριτική, ουδέτερη και αναγωγική. Προϊόν της τήξης είναι ένα αργό μέταλλο ή κράμα.

4.2.5.1 ù . & 2

Η αναγωγική τήξη είναι η κατεργασία που χρησιμοποιείται για να εξαχθούν τα μέταλλα από τα οξείδια τους και τις άλλες ενώσεις τους. Το μέταλλευμα ανάγεται και τήκεται μέσα σε κατάλληλη συσκευή, όπου και διαχωρίζεται η μεταλλική φάση που προκύπτει από την σκωρία που επιπλέει πάνω της.

Ως μέσα αναγωγής χρησιμοποιούνται κυρίως ο στερεός άνθρακας (C) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), αλλά μερικές φορές γίνεται χρήση ορισμένων μετάλλων (όπως Al, Mg, Fe) ή αμέταλλων (όπως Si, P, S, H₂), ενώ άλλες πάλι φορές χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες ή κυάνιο (CN).

Η αναγωγική τήξη ανάλογα με το πόσο έντονες είναι οι αναγωγικές συνθήκες χωρίζεται σε:

Ελαφρώς αναγωγική τήξη, με θερμοκρασίες περίπου 300 °C, χαμηλή περιεκτικότητα CO στα καυσαέρια (10-20%) και υψηλή περιεκτικότητα του FeO στη σκωρία (30-40%)

Μετρίως αναγωγική τήξη, με θερμοκρασίες 300 – 350 οC, περιεκτικότητα CO στα καυσάεiria (15-25%) και περιεκτικότητα του FeO στη σκωρία (10 - 20%)

Λίαν αναγωγική τήξη, κατά την οποία οι θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 700 – 900 οC, η περιεκτικότητα στα καυσάεiria είναι μεγαλύτερη (20-35%), ενώ η περιεκτικότητα του FeO στην σκωρία μικρότερη (1-2%)

Έντονα αναγωγική τήξη, κατά την οποία η θερμοκρασία είναι ακόμα υψηλότερη, τα καυσάεiria αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από CO, ενώ στην σκωρία υπάρχουν μόνο ίχνη από FeO.

4.3 ù ù þ ù ù ÿ + ù 1

Στην ενότητα αυτή θα εξεταστεί αναλυτικά η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε κατά την πρώτη δοκιμαστική διερεύνηση που έγινε για την ύπαρξη χρυσού στην περιοχή. Για τον λόγο αυτό τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν λίγα αλλά τα βήματα της διαδικασίας έγιναν με ιδιαίτερη σχολαστικότητα ώστε να μην προκύψουν εσφαλμένα συμπεράσματα. Τα βήματα αυτά παρουσιάζονται στην συνέχεια και ταυτόχρονα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων κάθε βήματος.

4.3.1 ù ù ÿ + ù þ ÿ ù

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε απόσταση 12 km από την πόλη των Χανίων επί της εθνικής οδού Χανίων – Κισσάμου στην περιοχή του Άνω Σταλού. Δείγματα συλλέχθηκαν από δύο διαφορετικές θέσεις που απέιχαν 100 περίπου μέτρα μεταξύ τους. Οι θέσεις αυτές στην πραγματικότητα είναι δύο πρανή που σχηματίστηκαν τεχνητά κατά την διάνοιξη του δρόμου.

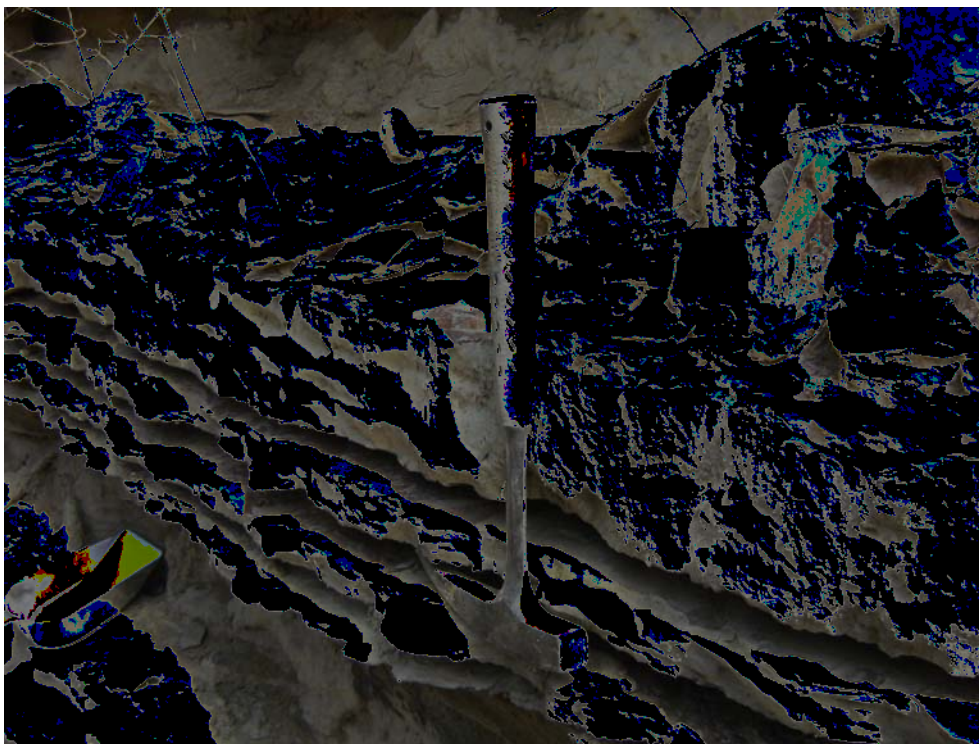
A) Θέση 1η :

Στο πρώτο σημείο παρατηρείται μια αλληλουχία τεφρόχρωμου ψαμμίτη και κροκαλοπαγούς μεταξύ των οποίων εμφανίζεται ένα λεπτό στρώμα (κρούστα) συμπαγοποιημένου ορίζοντα σιδηρούχας σύστασης. Δείγματα συλλέχθηκαν από τον ψαμμίτη και από την κρούστα μαζί με το κροκαλοπαγές.

B) Θέση 2η :

Στο δεύτερο σημείο από το οποίο συλλέχθηκαν δείγματα (100 περίπου μέτρα μακριά στην κατεύθυνση προς Κίσσαμο) δεν υπήρχε η εμφάνιση των κροκαλοπαγών που εντοπίστηκε προηγουμένως όμως παρατηρήθηκαν τρεις

στρώσεις σιδηρούχας κρούστας σε αποστάσεις μεταξύ τους της τάξεως των 5 cm οι οποίες περιβάλλονταν από καστανόχρωμο ψαμμίτη. Από το σημείο αυτό συλλέχθηκαν δείγματα από τον ψαμμίτη και από τις κρούστες. Επειδή οι σιδηρούχες κρούστες σε αυτό το δεύτερο σημείο ήταν σαφώς περισσότερες συγκεντρώθηκαν και περισσότερα, συνολικά τρία, δείγματα.



ü) 4-1: / ! * \$ 0 " ! * 1 2 0 1 2 2 Æ ! 3

4.3.2 ü ÿ þ ü ÿ ü ÿ ü ü ÿ + ü

Για λόγους ευχρηστίας τα δείγματα αφού χωρίστηκαν ονοματίστηκαν ως εξής: τα δείγματα από κρούστες από το πρώτο σημείο θα αποκαλούνται δείγματα 1 ενώ τα αντίστοιχα δείγματα από το δεύτερο σημείο θα αποκαλούνται αντίστοιχα δείγματα 2Α, 2Γ, και 2Β.

Επειδή κάποια από τα δείγματα είχαν ενδιαφέρουσες δομές έγινε φωτογράφιση των δειγμάτων έτσι ώστε να είναι εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση και την γένεσή τους αλλά και να υπάρχει οπτική σύνδεση των τελικών αποτελεσμάτων με την αρχική κατάσταση των δειγμάτων. Η φωτογράφιση έγινε δύο φορές πριν και μετά από πλύσιμο χρησιμοποιώντας έναν χάρακα για να υπάρχει μέτρο σύγκρισης όσο αφορά τις διαστάσεις κάθε κομματιού.

4.3.3 Η μέθοδος XRF

Για να αποκτήσουμε γνώση σχετικά με την σύσταση των δειγμάτων επιλέχθηκε η ανάλυση με την μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων x (XRF) η οποία έχει περιγραφεί στην παράγραφο 4.2.1. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εντοπίσει μόνο ενώσεις που βρίσκονται σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 0,02% στο δείγμα που αντιστοιχεί σε 200 ppm δηλαδή 200 gr ανά τόνο μεταλλεύματος. Η περιεκτικότητα αυτή είναι υπερβολικά μεγάλη για χρυσό και γι' αυτό σκοπός της ανάλυσης XRF δεν είναι να εντοπιστεί χρυσός αλλά να αποκτηθεί μια πρώτη ιδέα για την δομή και την σύσταση του δείγματος. Αφού επιλέχθηκαν από το σύνολο των δειγμάτων κάποια αντιπροσωπευτικά κομμάτια για κάθε δείγμα με συνολικό βάρος για κάθε δείγμα περίπου 800 gr έπρεπε αυτά να αποκτήσουν πολύ χαμηλή κοκκομετρία ώστε να μπορούν να μπουν σε φούρνο και να υαλοποιηθούν. Επειδή η ποσότητα του δείγματος 2B δεν ήταν αρκετή, δεν κρίθηκε σκόπιμο να καταστραφεί μεγάλη ποσότητα από αυτό για να περάσει από εξέταση XRF αφού ούτως ή άλλως τα δείγματα 2A και 2Γ προέρχονται από ακριβώς το ίδιο σημείο. Έτσι τελικά για την διαδικασία του XRF χρησιμοποιήθηκαν 3 δείγματα από σιδηρούχες κρούστες. Τα εναπομείναντα δείγματα 1, 2A και 2Γ πέρασαν από τον σιαγωγινό θραυστήρα για να μειωθεί αρχικά η κοκκομετρία τους.

Στην συνέχεια με διαδοχική χρήση του διαχωριστή Jones απομονώθηκε το ¼ από κάθε δείγμα και τοποθετήθηκε στον πλανητικό σφαιρόμυλο.

Τελικά πάρθηκαν περίπου 200 gr από κάθε ένα από τα τρία δείγματα. Κάθε ένα από αυτά αλέστηκε σε γουδί με την προσθήκη ποσότητας συντηκτικού υλικού ώστε να παρασκευαστεί ένα μίγμα που να λιώνει εύκολα και ομογενώς (να μην δημιουργεί σβώλους). Τα τρία μίγματα οδηγήθηκαν στον επαγωγικό φούρνο όπου και έλιωσαν και χυτεύθηκαν σε κατάλληλα καλούπια δημιουργώντας τρία υαλώδη πλακίδια. Τα πλακίδια αυτά έχουν τέτοια μορφή ώστε να ταιριάζουν στην υποδοχή του δειγματοφορέα του οργάνου.

4.3.4 Η ανάλυση XRF

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση XRF (πίνακας 4.1) παρουσιάζονται στην συνέχεια αφού προηγουμένως έχει γίνει διόρθωση των αρχικών τιμών η οποία ήταν απαραίτητη αφού η αναγωγή των αποτελεσμάτων

δεν πρέπει να γίνεται στο αρχικό βάρος κάθε δείγματος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των πλακιδίων αλλά στο βάρος που αποκτά κάθε πλακίδιο μετά την πύρωσή του το οποίο και είναι μειωμένο. Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας

Όξείδια	0,2 μm (%)	0,1 μm (%)	0,2 μm + (%)
Al ₂ O ₃	5,9	6,80	6,42
BaO	0,0	0,0	0,0
CaO	9,4	14,83	19,03
CeO ₂	0,0	0,0	0,03
Cl	0,2	0,43	0,34
Co	0,0	0,0	0,00
Cr	0,2	0,12	0,11
Cu	0,03	0,07	0,04
Fe ₂ O ₃	37,30	19,77	25,24
K ₂ O	6,884	7,91	6,81
MgO	4,64	4,42	4,92
MnO	0,58	0,58	0,53
Mo	0,0	0,03	0,0
Na ₂ O	0,0	0,00	0,0
Nb	0,0	0,04	0,0
Ni	0,0	0,00	0,0
P	1,53	0,00	0,0
PbO	0,0	0,00	0,0
Rb	0,10	0,07	0,18
Sb ₂ O ₃	0,0	0,00	0,0
SiO ₂	24,70	36,06	28,84
SO ₃	3,95	3,81	3,05
SrO	0,01	0,05	0,02
TiO ₂	1,90	1,43	1,26
V	0,15	0,11	0,09
ZnO	0,04	0,07	0,05
ZrO ₂	0,13	0,30	0,17
LOI	2,34	3,07	2,91
Σύνολο	99,98	99,96	100,05

Επίπεδο 4-1 : 0,2 μm XRF

4.3.5 Διαδικασία ανάλυσης

Επειδή ο σκοπός του πρώτου κύκλου μετρήσεων δεν ήταν η ακριβής γνώση για την περιεκτικότητα των εδαφών της περιοχής σε χρυσό αλλά η απόκτηση ενδείξεων σχετικά με αυτό, για την εκτίμηση του περιεχομένου χρυσού, χωρίστηκαν τα δείγματα με διαφορετικό τρόπο από αυτόν με τον οποίο είχαν χωριστεί για την ανάλυση με XRF.

Έτσι για αυτή την ανάλυση τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες, δηλαδή σε δείγματα σιδηρούχας κρούστας, και σε δείγματα περιβάλλοντος χώρου (ιλυόλιθου, ψαμμίτη, κροκαλοπαγούς). Στην συνέχεια αναμίχθηκαν και

τελικά προέκυψαν δύο τελικά δείγματα που κρίθηκαν αντιπροσωπευτικά του συνόλου των δύο προφίλ από τα οποία και πάρθηκαν.

Τελικά αφού ακολουθήθηκε όλη η διαδικασία που προαναφέρθηκε, προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 4.2. Όπως αναλύεται στην παράγραφο 4.2.4 όταν παρουσιάζεται η περιεκτικότητα του άνθρακα σε χρυσό στην πραγματικότητα αναφέρεται στον χρυσό που υπάρχει στο δείγμα και είναι ανακτήσιμος, ενώ αντίστοιχα η περιεκτικότητα του απορρίμματος αναφέρεται στον χρυσό που ανιχνεύεται στο δείγμα αλλά δεν είναι ανακτήσιμος με την συγκεκριμένη διαδικασία.

0 μ .	0 ! 0 2) 2 120. Au(ppb)	* (ppb)
Περιβάλλον (Άνθρακας)	90	310
Περιβάλλον (Απόρριμμα)	230	
Κρούστα (Άνθρακας)	80	300
Κρούστα (Απόρριμμα)	220	

. . " 4-2: ù Œ 2 0 μ .12 .1 # * #μ 0 2 ! 1 0 &

4.4 ù ù þ ù ù ÿ + ù 2

Τα αποτελέσματα του πρώτου κύκλου μετρήσεων έδειξαν μία μέση περιεκτικότητα του εδάφους σε χρυσό αρκετά υψηλή, και γι' αυτό κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί περεταίρω η περιοχή. Για τον σκοπό αυτό ήταν απαραίτητη μια δεύτερη δειγματοληψία με σκοπό να προσδιοριστεί η ακριβής περιεκτικότητα του κάθε στρωματογραφικού ορίζοντα σε χρυσό καθώς και να γίνει εκτίμηση για μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής.

4.4.1 ù ù ù þ ù ù ÿ + ù þ ÿ ù

Όπως και η πρώτη δειγματοληψία έτσι και αυτή διενεργήθηκε στην περιοχή του Άνω Σταλού, στο 12ο χιλιόμετρο της εθνικής οδού Χανίων-Κισσάμου. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από τέσσερα διαδοχικά πρανή εκ των οποίων το δεύτερο και το τρίτο ήταν αυτά από τα οποία είχε γίνει και η πρώτη δειγματοληψία. Για τον ακριβή προσδιορισμό της κατάστασης τα δείγματα έπρεπε να επιλεχθούν έτσι ώστε το κάθε ένα από αυτά να αντιστοιχεί σε έναν στρωματογραφικό ορίζοντα και να είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερο του. Ταυτόχρονα στο δεύτερο πρανές κρίθηκε σκόπιμο να συγκεντρωθεί ένα δείγμα κάθετα στην στρωματογραφία, το οποίο έτεμνε όλους τους ορίζοντες του προφίλ (τραβέρσα). Τα δείγματα ονοματίστηκαν με την σειρά που συλλέχθηκαν, ως ΣΤ1, ΣΤ2 κλπ.

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται οι ακριβείς αντιστοιχίσεις των δειγμάτων με την γεωλογία του καθενός.

ΠΡΟΦΙΛ 1ο (Κάτω από την κεραία)

- ΣΤ 1 : Ορίζοντας ιλυόλιθου με πάχος περίπου 1,5 m (τεφροκίτρινος)
- ΣΤ 2 : Κροκαλοπαγές με μέγιστο πάχος 50 περίπου cm
- ΣΤ 3 : Ιλυόλιθος υπερκείμενος του κροκαλοπαγούς ορίζοντα (τεφροκίτρινος)
- ΣΤ 4 : Ιλυόλιθος (μπλε)

ΠΡΟΦΙΛ 2ο

- ΣΤ 5: Ιλυόλιθος (μπλε)
- ΣΤ 6 : Ιλυόλιθος (κοκκινότεφρος) υπερκείμενος του μπλε ιλυολίθου
- ΣΤ 7 : Τραβέρσα (κάθετη, περιέχει και ψαμμίτες)
- ΣΤ 8: Κρούστες

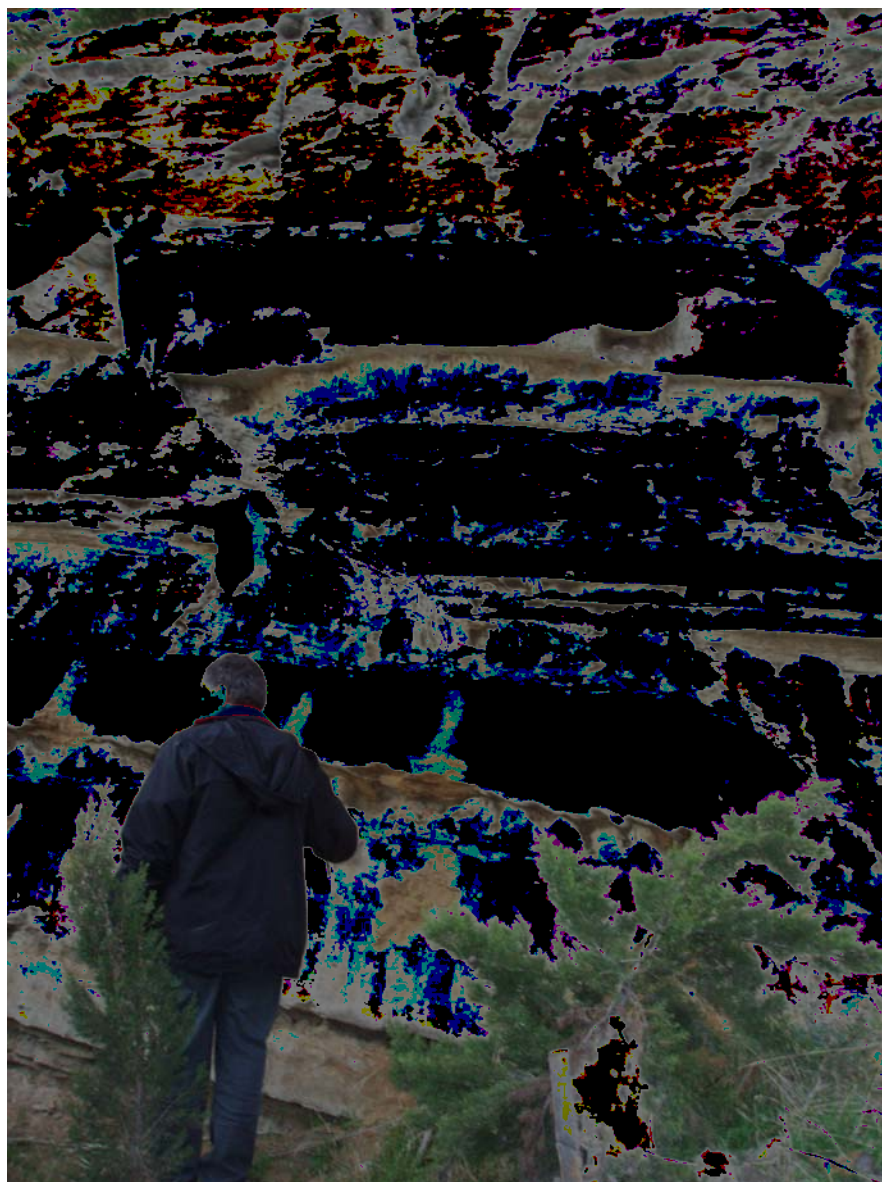
ΠΡΟΦΙΛ 3ο

- ΣΤ 9 : 1ος πάγκος ψαμμίτη
- ΣΤ 10 : 2ος πάγκος ψαμμίτη
- ΣΤ 11 : 3ος πάγκος ψαμμίτη
- ΣΤ 12 : Ιλυόλιθος και ψαμμίτες υπερκείμενοι του 3ου πάγκου ψαμμίτη
- ΣΤ 13 : Μπλε ιλυόλιθος υπερκείμενος του 3ου πάγκου ψαμμίτη (ΣΤ 11)
- ΣΤ 14 : Κρούστες

ΠΡΟΦΙΛ 4ο

- ΣΤ 15 : 1ος πάγκος ψαμμίτη
- ΣΤ 16 : Μπλε ιλυόλιθος υπερκείμενος του 1ου πάγκου ψαμμίτη (ΣΤ 15)
- ΣΤ 17 : Κρούστες

. . "4-3: + 0 & ΟΕ 0 ! !. 3/ 0 μ 2 &



ü) 4-2:3 œ! 3 / 0 μ.2 % ."

Τα δείγματα κρούστας που συλλέχθηκαν θεωρούνται ότι είναι πλήρως οξειδωμένα καθώς οι διεργασίες δημιουργίας των σιδηρούχων αυτών κρουστών απαιτούν πλήρη οξείδωση. Για τον ίδιο λόγο θεωρούνται οξειδωμένα και τα υπόλοιπα δείγματα καθώς στις κρούστες παρατηρούνται έντονα φαινόμενα βιοαναμόχλευσης (bioturbation), που υποδηλώνουν την παρουσία έμβιων οργανισμών κατά την δημιουργία των κρουστών, γεγονός που απαιτεί καθώς και παρέχει επαρκή οξυγόνωση στα στρώματα που υπόκεινται αυτών. Εξάιρεση αποτελούν τα δείγματα μπλε ιλυόλιθου, τα οποία υποδηλώνουν ανοξικό περιβάλλον.

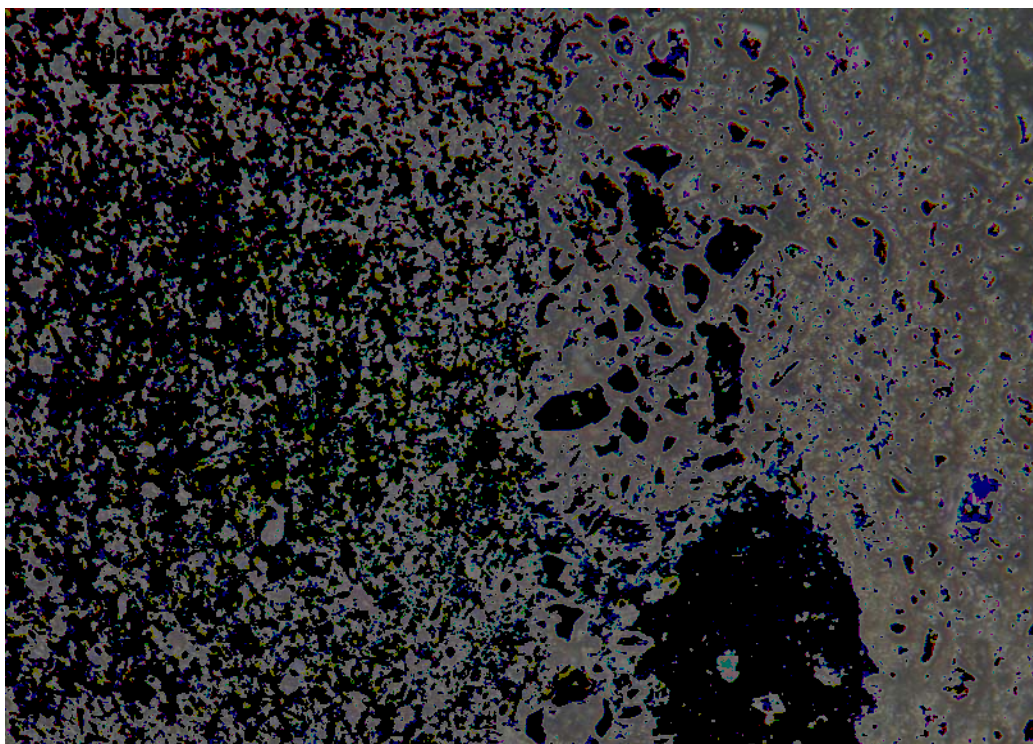
4.4.2. + ÿ þ û ÿ ü ü þ þ

Για να σχηματιστεί μια πληρέστερη εικόνα σχετικά με την δομή των δειγμάτων καθώς και για την επιβεβαίωση της οπτικής εκτίμησης που δίνεται στον πίνακα 4.3 κρίθηκε χρήσιμο να υποβληθούν τα δείγματα σε μια ορυκτολογική ανάλυση.

4.4.2.1 ! 1 ΟΕ .

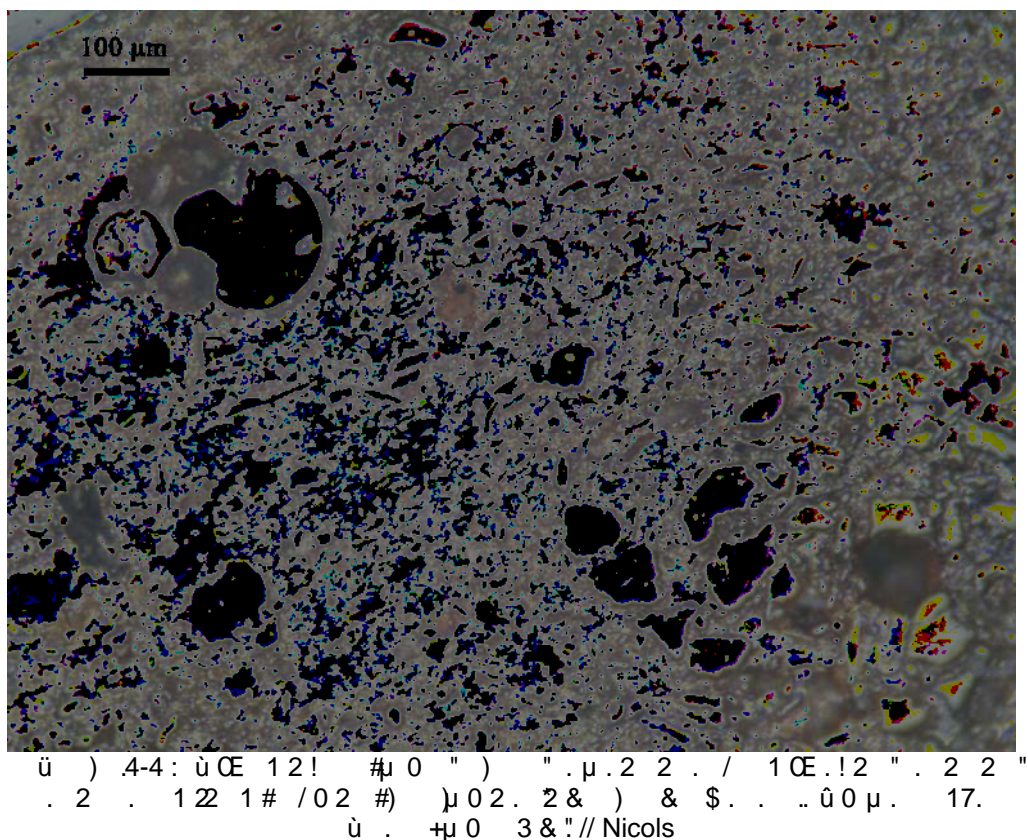
Το πρώτο βήμα για την διαπίστωση της ορυκτολογικής σύστασης των κοκκινότεφρων σιδηρούχων επικαλύψεων (κρούστες) των κλαστικών ιζημάτων που παρατηρούνται σε εναλλαγή στις διάφορες θέσεις δειγματοληψίας (εικόνα 4.2) ήταν η κατασκευή στιλπνών τομών.

Όπως φαίνεται στις εικόνες 4.3, 4.4 οι οποίες είναι μικροφωτογραφίες που τραβήχτηκαν από τις στιλπνές τομές δειγμάτων κρούστας οι δύο σιδηρούχες φάσεις είναι ο γκαιπίτης και ο αιματίτης. Το γεγονός ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων οι σιδηρούχες αυτές κρούστες αναπτύσσονται πάνω από ψαμμικούς ορίζοντες, συνηγορούν στην άποψη ότι πρόκειται για χημικά υπέρκορα σιδηρούχα διαλύματα, τα οποία λόγω εξάτμισης δημιούργησαν τις σιδηρούχες κρούστες σαν δομές ξήρανσης.



ü) .4-3: + . 2 2 " ΟΕ "1 2./ . . 2 . 1 2. 2 ΟΕ). μ . 2 2) & . 3 #/ 2 & 1. "û 0 μ . 14. ù . +μ 0 3 & " // Nicol

Οι επαναλήψεις της εμφάνισης των διαφορετικών λιθοφάσεων ψαμμίτης – σιδηρούχα κρούστα ή και ιλυόλιθος – κρούστα συνηγορεί στην ύπαρξη των κυκλοστρωματογραφικών ακολουθιών.



4.4.2.2 ü 3 . μ μ 0) / #XRD

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

Για τις ανάγκες της εργασίας αναλύθηκαν όλα τα δείγματα εκτός από το δείγμα ΣΤ 2 το οποίο λόγω ανομοιογενούς σύστασης (πίνακας 4.3) δεν θα έδινε αξιόπιστα αποτελέσματα. Η τελική επεξεργασία των δεδομένων και η ταυτοποίηση των ορυκτών έγινε με την χρήση του λογισμικού EVA. Η ορυκτολογική σύσταση που προέκυψε παρουσιάζεται στον πίνακα 4.4. Σε αυτή παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα έχουν την ίδια βασική σύσταση, δηλαδή χαλαζία, ασβεστίτη, μοσχοβίτη και παραγωνίτη, ενώ τα περισσότερα εξ' αυτών περιέχουν επίσης χλωρίτη, δολομίτη και αλίτη. Ακόμη σε κάποια ιλυολιθικά δείγματα (ΣΤ13, ΣΤ16) υπάρχει και παρουσία γύψου. Σημαντικότερη όμως

παρατήρηση είναι ότι επιβεβαιώνεται η σύσταση των κρουστών που είχε υποτεθεί αρχικά και είχε στην συνέχεια εντοπιστεί και στο μικροσκόπιο, δηλαδή ότι αυτές περιέχουν σιδηρούχα ορυκτά όπως ο γκαϊτίτης και ο αιματίτης. Τέλος παρατηρήθηκε η παρουσία αμφιβόλου στο δείγμα ΣΤ17 που όμως δεν μπορεί να αναγνωριστεί με ακρίβεια καθώς η παρουσία του είναι μικρή και μη επαναλαμβανόμενη σε άλλα δείγματα.

ΣΤ	Υπόμνημα	Χαλαζίας	Ασβεστίτης	Δολομίτης	Μοσχοβίτης	Χλωρίτης	Παραγωνίτης	Αλίτης	Γκαϊτίτης	Αιματίτης
ΣΤ 1	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	43.7%	14.9%	4.5%	16.4%	3.8%	9.3 %	7.3%		
ΣΤ 3	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	47.3%	13.4%	6%	13.3%	2.7%	10.6 %	6.8%		
ΣΤ 4	Ιλυόλιθος (μπλε)	37.3%	16.7%	4.7%	16.2%	4.5%	11%	9.7%		
ΣΤ 5	Ιλυόλιθος (μπλε)	36.7%	15.3%	3.2%	18.8%	5%	11.5 %	9.5%		
ΣΤ 6	Ιλυόλιθος (κόκκινος)	46.8%	14.4%		17.5%	4.9%	11.9 %	4.4%		
ΣΤ 7	Ιλυόλιθος και ψαμμίτης	46.8%	9%	5.8%	14.6%	4.2%	12.7 %	6.9%		
ΣΤ 8	Κρούστα	18.8%	2.6%	1.9%	7.9%	0.8%	6.3 %		60.8%	0.8%
ΣΤ 9	Ψαμμίτης	46.1%	7.3%	8.2%	13%	3.1%	13.5 %	8.8%		
ΣΤ 10	Ψαμμίτης	66.1%	6.9%	3.9%	8.9%		9.5 %	4.7		
ΣΤ 11	Ψαμμίτης	57.9%	15.6%	3.2%	13.6%	2.2%	7.4 %			
ΣΤ 12	Ιλυόλιθος και ψαμμίτης	47.9%	20.8%	10.1%	11.7%	1%	5.4 %	3%		
ΣΤ 13	Ιλυόλιθος (μπλε)	34.9%	21.1%	6.7%	16.7%	6.9%	6.7 %	6.4%	0.6%	
ΣΤ 14	Κρούστα	12.8%	2.9%	1.7%	10.3%	1.3%	5.4 %		65.3%	0.3%
ΣΤ 15	Ψαμμίτης	49.9%	21.4%	8.2%	11.7%	2.2%	3.7 %	2.9%		
ΣΤ 16	Ιλυόλιθος (μπλε)	32.1%	22.6%	5.8%	17.2%	6.3%	7.2%	8.1%	0.6%	
ΣΤ 17	Κρούστα	12.8%	6.5%	6%	9.8%	4.5 %	2%	Ριεβεκίτης (αμφίβολος) 2,9%	54.9%	0.6%

... 4-4: 2 0 μ .12 . . # 1 "XRD

4.4.3 $\ddot{u} \quad \ddot{y} \quad \ddot{u} \quad \ddot{y} \quad \ddot{u} \quad \ddot{y} + \ddot{u} \quad + \ddot{y} \quad \ddot{u} \quad \ddot{u} \quad \beta$

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.3 που παρατίθεται πιο πάνω, τα περισσότερα από τα δείγματα είναι μπλε ιλυόλιθοι, ψαμμίτες και σιδηρούχες κρούστες. Για την επεξεργασία των δειγμάτων με την διαδικασία της κυάνωσης, είναι απαραίτητο τα δείγματα να τηρούν δύο προϋποθέσεις: α) τα δείγματα να είναι απολύτως στεγνά, ώστε το βάρος που υπολογίζεται για την κυάνωση να είναι καθαρό και να μην περιέχει υγρασία και β) η κοκκομετρία των δειγμάτων, για πρακτικούς λόγους που θα αναλυθούν σε επόμενη παράγραφο, θα πρέπει να είναι μικρότερη από μία συγκεκριμένη και σταθερή για όλα τα δείγματα τιμή η οποία για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας ορίστηκε στα 560 μm .

Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων και λόγω της έντονα διαφορετικής υφής των δειγμάτων χρειάστηκε να ακολουθηθεί διαφορετική μεθοδολογία για κάθε δείγμα, η οποία για πρακτικούς λόγους εφαρμόστηκε σε μικρή ποσότητα από το καθένα. Για τον σκοπό αυτό ανεξάρτητα από την αρχική ποσότητα του κάθε δείγματος η οποία κυμαινόταν από 5 έως και 15 περίπου κιλά, με την βοήθεια του διαχωριστή Jones, απομονώθηκαν 2 kg περίπου από το κάθε δείγμα τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια. Όλες οι διεργασίες επεξεργασίας, εμπλουτισμού και πυρομεταλλουργίας των δειγμάτων που περιγράφονται στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.4.3.1 $! \quad 0 \quad 2 \quad \mu \quad . \quad 1 \quad . / 0 \quad \mu \quad 2 \quad \& \quad \# \quad) \quad \#$

Τα δείγματα ΣΤ1, ΣΤ3, ΣΤ4, ΣΤ5, ΣΤ6, ΣΤ13 και ΣΤ16 αποτελούνται από ιλυόλιθο. Αν και η κοκκομετρία των δειγμάτων αυτών είναι εξαιρετικά χαμηλή, εντούτοις έπρεπε να αποκλειστεί η περίπτωση να υπάρχει κοκκομετρικό κλάσμα +560 μm στα δείγματα αυτά ακόμα και με την μορφή τυχαίων εγκλεισμάτων. Για τον λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη η υγρή κοσκίνηση των δειγμάτων. Έτσι τμήμα του αρχικού δείγματος βάρους περίπου 2kg τοποθετήθηκε σε κουβά και αφέθηκε να αναδεύεται σε ειδικό αναδευτήρα για περίπου 15 min. Σκοπός της ανάδευσης είναι να διαλύσει τα συσσωματώματα του ιλυόλιθου τα οποία δημιουργούν εσφαλμένη εκτίμηση σχετικά με την κοκκομετρία του κατά την κοσκίνηση.

Στην συνέχεια το δείγμα έπρεπε να διέρθει από το κόσκινο των 560 μm . Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων δεν εμφανίστηκε ιλυολιθικό δείγμα το οποίο μετά την ανάδευση να είχε κλάσμα +560 μm . Σε αντίθετη περίπτωση θα έπρεπε να

απομονωθεί το κλάσμα αυτό και μετά από λειοτρίβηση να επανενωθεί με το υπόλοιπο δείγμα.

Το διερχόμενο από το κόσκινο δείγμα έπρεπε να αποξηρανθεί, και για τον σκοπό αυτό ο κουβάς στον οποίο συλλεγόταν το διερχόμενο κλάσμα αφηνόταν σε πλήρη ηρεμία ώστε να καθιζάνει το υλικό και εν συνεχεία με υπερχειλίση αφαιρούταν η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού. Τέλος το υλικό μεταφερόταν σε μεγάλα μεταλλικά ταψιά, όπου εάν χρειαζόταν επαναλαμβανόταν η διαδικασία καθίζησης-υπερχειλίσης, τα οποία και τοποθετιόντουσαν στον φούρνο ξήρανσης του εργαστηρίου.

Το χρονικό διάστημα της ξήρανσης εξαρτάται από το είδος του υλικού και την ποσότητα νερού που περιέχει. Τα ιλυολιθικά δείγματα που επεξεργάστηκαν εδώ χρειάστηκαν κατά μέσο όρο 18 ώρες ξήρανσης.

4.4.3.2 ! 0 2 μ . 1 . % μμ 2 + / 0 μ 2 &

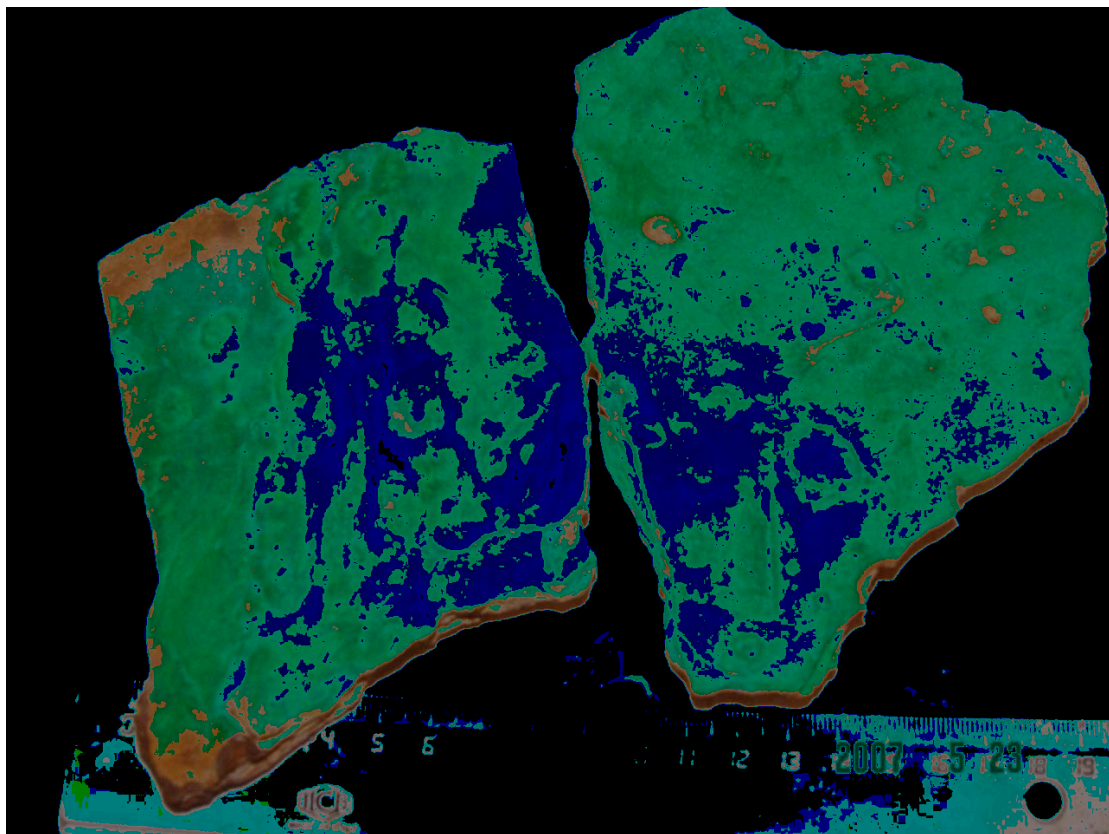
Ψαμμιτικά δείγματα είναι τα ΣΤ9, ΣΤ10, ΣΤ11, ΣΤ12, ΣΤ15 όμως με τον ίδιο ακριβώς τρόπο έγινε και η προετοιμασία του δείγματος ΣΤ7 το οποίο είχε παρεμφερή σύσταση όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.3. Όπως και στις άλλες περιπτώσεις επιλέχθηκε ποσότητα από το αρχικό δείγμα βάρους περίπου 2 kg. Επειδή τα δείγματα από ψαμμίτες ήταν αρκετά στεγνά και τα συσσωματώματα διαλυόντουσαν αρκετά εύκολα δεν κρίθηκε απαραίτητη η ανάδευση των δειγμάτων αυτών. Αντίθετα, για τα ψαμμιτικά δείγματα ήταν αρκετή η χρήση του σιαγονωτού σπαστήρα. Για να είναι αρκετά αποτελεσματικός ο σπαστήρας προτιμήθηκε η χρήση του σε δύο στάδια. Αρχικά το δείγμα περνούσε από τον σπαστήρα στο μέγιστο άνοιγμα του, και στην συνέχεια ξαναπερνούσε στο ελάχιστο δυνατό άνοιγμα.

Για να ελεγχθεί η κοκκομετρία του, μετά το πέρασμα από τον σιαγονωτό σπαστήρα, το δείγμα έπρεπε να περαστεί και από το κόσκινο των 560μm σε υγρή κοσκίνιση, και στην συνέχεια να αφεθεί σε ηρεμία για να καθιζάνει, να υπερχειλιστεί και να ξηρανθεί ακριβώς όπως και στα ιλυολιθικά δείγματα με την διαφορά πως λόγω της φύσης του υλικού ο μέσος απαιτούμενος χρόνος ξήρανσης ήταν κατά πολύ μικρότερος, περίπου 8 ώρες.

4.4.3.3 ! 0 2 μ . 1 . 1 / ! * \$ & / 0 μ 2 &

Τα δείγματα από σιδηρούχες κρούστες ήταν τα δείγματα ΣΤ8, ΣΤ14 και ΣΤ17. Η ιδιαιτερότητά τους έγκειται στο γεγονός ότι τα δείγματα αυτά δεν ήταν χαλαρά ιζήματα αλλά είχαν μεγάλη πυκνότητα και σκληρότητα σε σχέση με τους ψαμμίτες και τους ιλυόλιθους, όπως επίσης και μηδενική σχεδόν υγρασία. Επειδή τις ίδιες ιδιαιτερότητες είχε και το δείγμα ΣΤ2, το οποίο αποτελούνταν από κροκάλες μεγέθους από 10-50mm, αντιμετωπίστηκε και αυτό με τον ίδιο τρόπο.

Αρχικά έπρεπε να επιλεγεί ένα μικρό τμήμα του δείγματος της τάξης των 2kg, όπως προαναφέρθηκε, όμως η έντονη ανομοιογένεια των δειγμάτων καθιστούσε αδύνατη την χρήση του διαχωριστή Jones χωρίς την πρότερη ομογενοποίηση τους. Έτσι τα δείγματα αυτά έπρεπε πρώτα να περαστούν από τον σιαγονωτό σπαστήρα, στο μέγιστο άνοιγμά του, στο σύνολό τους, και εν συνεχεία, αφού ανακατευόταν το δείγμα, με την βοήθεια του διαχωριστή να αποσπαστεί το απαιτούμενο τμήμα του δείγματος.



ü) 4-5: ü 0 μ . 14

Τα 2kg του δείγματος που είχαν επιλεγεί έπρεπε να έχουν μέγιστο μέγεθος κόκκων 560μm. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιήθηκε ξανά ο σιαγονωτός σπαστήρας, αυτή την φορά στο ελάχιστο δυνατό άνοιγμα. Επειδή ακόμα και μετά

το πέρασμα από τον σπαστήρα η κοκκομετρία των δειγμάτων δεν ήταν μικρότερη από 560 μ m, ήταν απαραίτητη η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κόκκων.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε μετά τον σιαγονωτό σπαστήρα και ο σπαστήρας περιστρεφόμενων δίσκων. Στην συνέχεια το δείγμα συλλέχθηκε και κοσκινίστηκε με απλή κοσκίνιση στο κόσκινο των 560 μ m. Το συγκρατούμενο κλάσμα του δείγματος απομονώθηκε για να ελαττωθεί κι άλλο η κοκκομετρία του, όμως αυτό δεν ήταν δυνατό να γίνει με σπαστήρα και για τον λόγο αυτό έπρεπε να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος λειοτρίβισης. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ποσότητα του χονδρόκοκκου υλικού ήταν σχετικά μικρή για κάθε δείγμα, αφού μετά τους σπαστήρες το συγκρατούμενο κλάσμα ήταν τις τάξης των 200g για τα 2kg δείγματος, έτσι καταλληλότερη μέθοδος κρίθηκε αυτή της λειοτρίβισης στον πλανητικό μύλο η οποία είναι εξαιρετικά γρήγορη, αλλά μπορεί να λειοτριβεί μόνο μικρές ποσότητες κάθε φορά. Σε περίπτωση που το συγκρατούμενο κλάσμα ήταν αρκετά μεγαλύτερο θα ήταν απαραίτητη η χρήση ραβδόμυλου.

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

4.4.4 $\bar{u} - \bar{u} + p \quad \bar{u} \quad p$

Κατά την πειραματική διαδικασία της κυάνωσης, εφαρμόστηκε μια μέθοδος παρόμοια με την διαδικασία CIP, με την διαφορά ότι δεν υπάρχει η ανάγκη για επαναχρησιμοποίηση του άνθρακα, άρα και δεν επανενεργοποιείται, και επιπλέον τα στάδια της εκχύλισης και της προσρόφησης του χρυσού γίνονται ταυτόχρονα. Συγκεκριμένα επιλέχθηκε από τα ήδη προετοιμασμένα δείγματα, τμήμα βάρους ενός κιλού, το οποίο προστέθηκε σε 3lt νερού (πυκνότητα πολφού 33%). Στον πολφό που δημιουργήθηκε προστέθηκαν 7,5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για την ρύθμιση του pH σε επιθυμητό επίπεδο, (pH =12). Μετά την ρύθμιση του pH προστέθηκε στον πολφό 4,5gr NaCN, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 1500 ppm NaCN στο διάλυμα εκχύλισης και σε 4,5 Kg NaCN ανά τόνο μεταλλεύματος. Σκοπός της αυξημένης αρχικής συγκέντρωσης κυανιούχου νατρίου στους πολφούς κυάνωσης ήταν η αποφυγή ελλείμματος κυανίου εφόσον δεν είχε σχεδιαστεί ο περιοδικός έλεγχος της κατανάλωσης του και πιθανή προσθήκη απαιτούμενης ποσότητας. Στον πολφό προστέθηκαν ακόμη 50 gr ενεργού άνθρακα (κοκκομετρίας +1 mm), για την προσρόφηση του εκχυλισθέντος χρυσού. Στο στάδιο των δοκιμών αυτών θεωρήθηκε ότι πραγματοποιείται πλήρης εκχύλιση του περιεχόμενου στο δείγμα ελεύθερου χρυσού, καθώς και ταυτόχρονη

πλήρης προσρόφηση του εκχυλισθέντος στο διάλυμα χρυσού από τον ενεργό άνθρακα. Ο πολφός τοποθετήθηκε σε κυλινδρική φιάλη η οποία παρέμεινε χωρίς ανάδευση για χρονικό διάστημα 24 ωρών και στη συνέχεια η φιάλη περιστρέφονταν για άλλες 24 ώρες περίπου.

Μετά το πέρας της διαδικασίας της κυάνωσης, και για την συλλογή των δειγμάτων, οι φιάλες ανοίγονταν με προσοχή και προστίθονταν περίπου 50ml υποχλωριώδους νατρίου με σκοπό την εξουδετέρωση τυχόν ιόντων κυανίου και την αποφυγή δημιουργίας υδροκυανίου.

Στην συνέχεια ο πολφός διερχόταν από το κόσκινο των 800μm. Έτσι ο ενεργός άνθρακας που είχε αρχική κοκκομετρία +1mm έμενε στο συγκρατούμενο κλάσμα σε αντίθεση με το απόρριμμα της κυάνωσης το οποίο είχε κοκκομετρία - 560μm και άρα ήταν το διερχόμενο κλάσμα. Αυτός είναι και ο πρακτικός λόγος για τον οποίο κρίθηκε απαραίτητη η προετοιμασία των δειγμάτων με σκοπό τον έλεγχο της κοκκομετρίας τους.

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

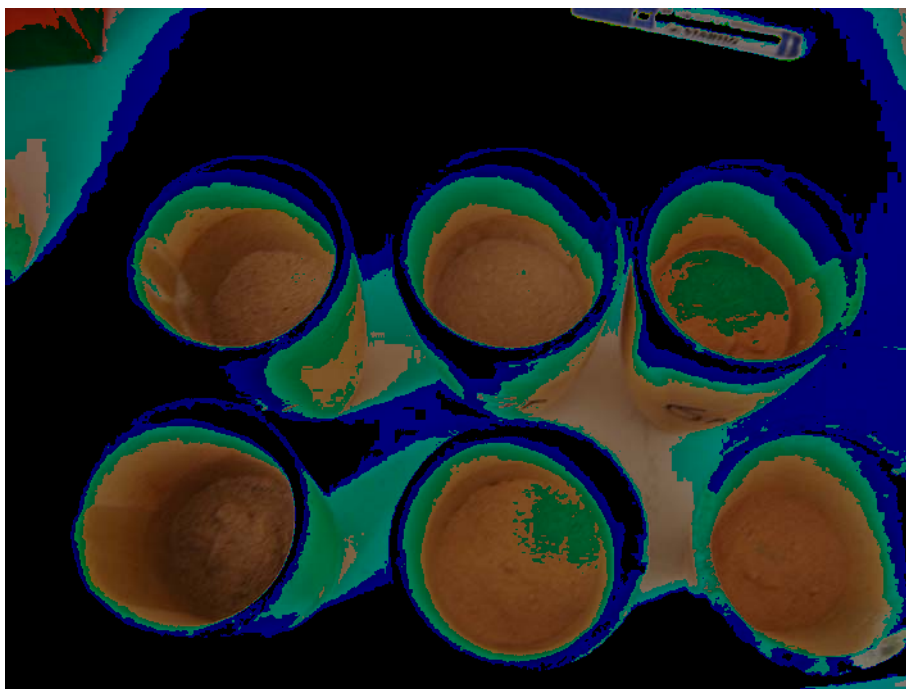
4.4.5 $\ddot{u} - \ddot{u} + \beta \quad \ddot{u} \quad \ddot{u} + \ddot{y} \quad \ddot{u} \ddot{y} \ddot{u} + \ddot{u} \quad \ddot{y}$

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

- Ανθρακικό Νάτριο (Na_2CO_3), με αποκλειστικό σκοπό την ρύθμιση της ευτηκτότητας της σκωρίας, σε βάρος ίσο με το δείγμα του μεταλλεύματος.
- Λιθάργυρος (PbO), με σκοπό την αύξηση της ρευστότητας της σκωρίας αλλά και την δημιουργία της απαραίτητης μεταλλικής φάσης (χελώνα).

- Ανθρακικό Ασβέστιο (Ca_2CO_3), απαραίτητο για την εξουδετέρωση του βασικού οξειδίου του αργιλίου που τυχόν περιέχει το μέταλλευμα.
- Πυρίτιο (SiO_2), απαραίτητο για την εξουδετέρωση των όξινων οξειδίων που περιέχει τόσο το μέταλλευμα όσο και τα προσθετικά.
- Βόρακας ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), σε αναλογία ίση με το ένα τρίτο του απαιτούμενου πυριτίου με σκοπό την αύξηση της ευτηκτότητας.
- Αλεύρι (μαγειρικό), σαν αναγωγικό μέσο, απαραίτητο για την δημιουργία μεταλλικής φάσης στα δείγματα που δεν περιείχαν άνθρακα.
- Silver alloy, το οποίο είναι μίγμα αργύρου (Ag), αποτελούμενο από 10% w/w, νιτρικό άργυρο (AgNO_3) σε ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3). Ο άργυρος είναι απαραίτητος ώστε να δημιουργηθεί ικανοποιητική σε ποσότητα μεταλλική φάση ευγενών μετάλλων χρυσού και αργύρου (χάντρα), μετά την οξείδωση του περιεχομένου στην «χελώνα» μολύβδου.
- Νιτρικό Κάλιο (KNO_3), σαν οξειδωτικό μέσο, το οποίο προστέθηκε μόνο στα δείγματα του ενεργού άνθρακα, λόγω του ότι ο άνθρακας είναι έντονα αναγωγικός.

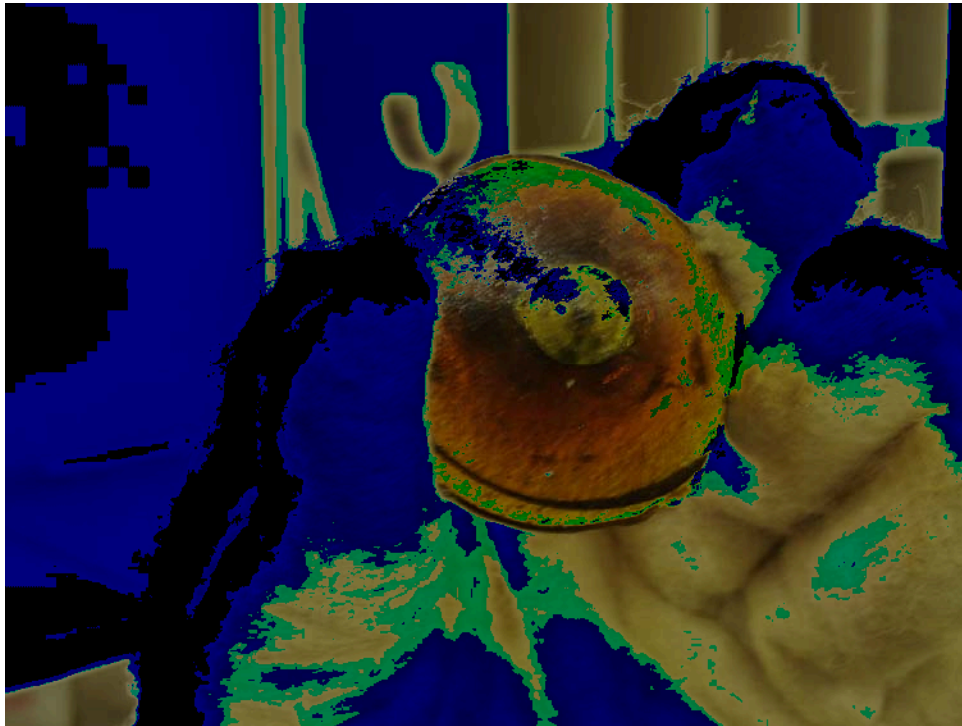
Αναλυτικότερα, τα δείγματα αναμίχθηκαν με τα κατάλληλα συλλιπάσματα και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στα κατάλληλα πυρίμαχα κύπελλα (εικόνα 4.6). Για την αναγωγική τήξη χρησιμοποιήθηκαν 30g από κάθε δείγμα απορρίμματος της κυάνωσης, και 4g από κάθε δείγμα άνθρακα. Έτσι τα δείγματα άνθρακα αναμιγνύονταν με: 120g βασικού φορτίου, 14.5g λειοτριβημένου πυριτίου, 13.5g νιτρικού καλίου και 1g silver alloy. Για την παρασκευή του βασικού φορτίου απαιτούνται 440g λιθάργυρου, 150g ανθρακικού νατρίου (σόδας), 70g βόρακα και 70g λειοτριβημένου πυριτίου. Αντίστοιχα, τα δείγματα από τα απορρίμματα της κυάνωσης που προέρχονταν από δείγματα σιδηρούχας κρούστας αναμιγνύονταν με: 30g σόδας, 45g λιθάργυρο, 70g βόρακα, 3g αλεύρι και 1g silver alloy. Τέλος τα υπόλοιπα δείγματα απορριμμάτων αναμιγνύονταν με: 30g σόδας, 45g λιθάργυρο, 5.5g ανθρακικού ασβεστίου, 30g βόρακα, 3g αλεύρι και 1g silver alloy.



Εικόνα 4-6: Δείγματα των κυπέλλων με την σειρά τους τοποθετημένα στον φούρνο σύντηξης, στην θερμοκρασία των 950 °C (έντονα αναγωγική τήξη).

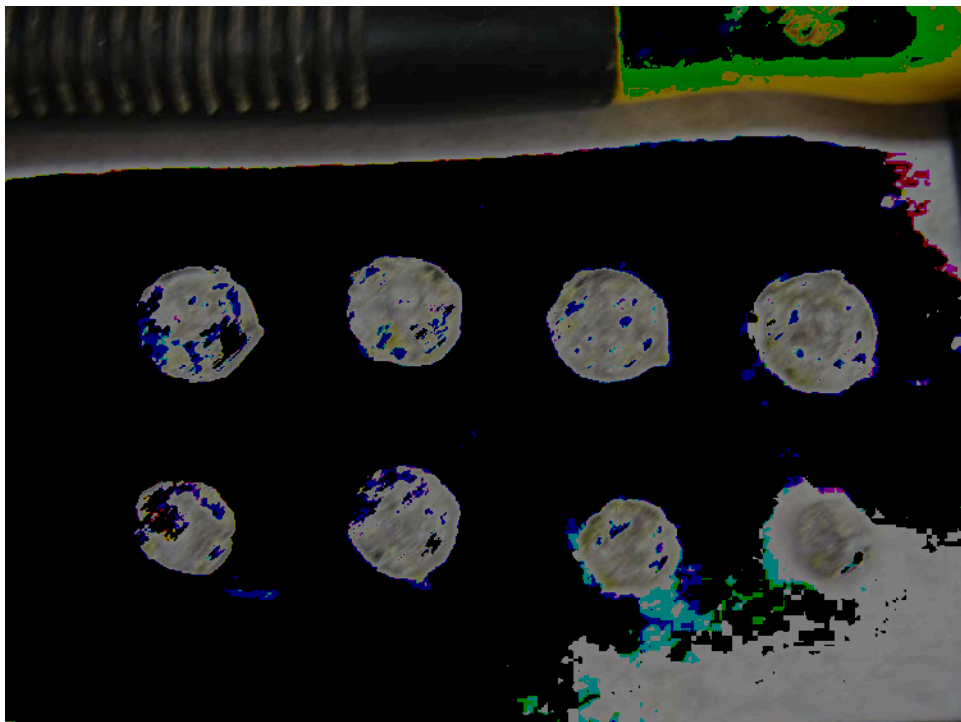
Για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος, πριν την ανάμιξη των δειγμάτων του ενεργού άνθρακα, ήταν αναγκαία η λειοτρίβησή τους, η οποία και έγινε στον πλανητικό σφαιρόμυλο. Τα κύπελλα με την σειρά τους τοποθετήθηκαν στον φούρνο σύντηξης, στην θερμοκρασία των 950 °C (έντονα αναγωγική τήξη). Για να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

Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου, ο φούρνος ανοιγόταν για κάθε κύπελλο δείγματος το οποίο με την χρήση ειδικής μονωτικής λαβίδας μεγάλου μήκους, χυτευόταν σε ειδικά μεταλλικά καλούπια κωνικού σχήματος. Με τον τρόπο αυτό μετά την πήξη του μίγματος και λόγω της διαφοράς πυκνότητας των υλικών, στο κάτω μέρος του κώνου μαζευόταν η μεταλλική φάση (χελώνα), η οποία περιείχε πια μόνο μόλυβδο (Pb), χρυσό (Au), και άργυρο (Ag), ενώ πάνω από αυτήν στερεοποιούνταν η σκωρία (εικόνα 4.7).



ü) .4-7: û . \$ & ! μ1) " 1 & ! .". œ μ 0 2 . 3 1 .

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



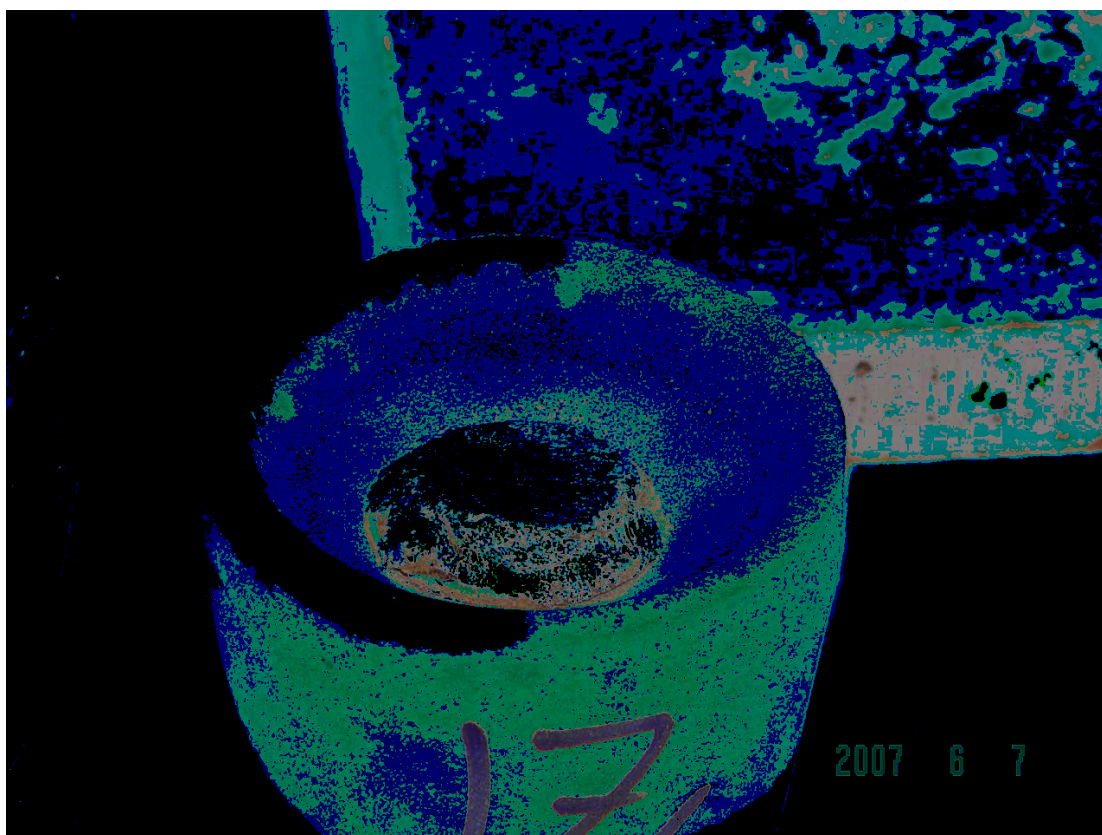
ü) .4-8: 0 2 . 3 1 (\$ 0 + Ø."

4.4.5.1 0 / & 1) # /

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

Για να αφαιρεθεί ο μόλυβδος, οι «χελώνες» που συλλέχθηκαν, με την χρήση μικρού σφυριού, διαπλατύνθηκαν, ώστε να έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε πυρίμαχα προσροφητικά κύπελλα και επανατοποθετήθηκαν στον φούρνο σύντηξης, για μια περίπου ώρα ακόμα στους 950 °C (εικόνα 4.9). Με τον τρόπο αυτό ο μόλυβδος οξειδώθηκε και απομακρύνθηκε από το υπόλοιπο δείγμα είτε με την μορφή ατμού μέσω του απαγωγού του φούρνου, είτε με την μορφή ρευστού όπου και προσροφάται από το ίδιο το κύπελλο.

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



ü) 4-9: 0 / & 1 μ * / #

4.4.6 $\ddot{u} \ddot{y} \ddot{u} \ddot{u} \text{ } \rho \ddot{u} \ddot{y} 2 \quad \ddot{u} \ddot{u} \ddot{y} + \ddot{u} \text{ } \rho \ddot{y} \ddot{u}$

Τελικός σκοπός της εργασίας ήταν η ανάλυση των δειγμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε χρυσό. Για να μπορεί να γίνει η ανάλυση, βασική προϋπόθεση είναι τα δείγματα να είναι σε μορφή διαλύματος. Έτσι, οι χάντρες που δημιουργήθηκαν κατά την πυρομεταλλουργική κατεργασία έπρεπε να διαλυτοποιηθούν. Στην συνέχεια, επιλέχθηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι ανάλυσης των δειγμάτων. Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανάλυσης των δειγμάτων με σκοπό την εύρεση της περιεκτικότητας σε χρυσό, είναι αυτή της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, η οποία και ακολουθήθηκε. Ταυτόχρονα δοκιμάστηκε και η εναλλακτική λύση της φασματομετρίας ακτίνων x. Και οι δύο διαδικασίες περιγράφηκαν στην παράγραφο 4.2

4.4.6.1 $\ddot{u} \text{ } . \# 2 \text{ } \text{OE} \quad \$. 2 ! +$

Η διαλυτοποίηση των χαντρών, έγινε με την χρήση πυκνού νιτρικού οξέος. Αναλυτικότερα, η κάθε χάντρα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 5ml στην οποία προστέθηκαν 0,4 ml νιτρικού οξέως (50%). Οι ογκομετρικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 100 oC. Σε χρονικό διάστημα, το οποίο εξαρτάται από την περιεκτικότητα των χαντρών σε χρυσό και μπορεί να κυμαίνεται από 10 min έως και αρκετές ώρες, η χάντρα οξειδώνεται και αρχίζει και διαλύεται έως ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως. Στην συνέχεια οι ογκομετρικές φιάλες απομακρύνονται από το υδατόλουτρο, και προστίθενται σε αυτές 0,6 ml υδροχλωρικού οξέος (37%). Το υδροχλωρικό οξύ επιτυγχάνει την συμπλοκοποίηση του χρυσού και του αργύρου, και προκαλεί την δημιουργία λευκού ιζήματος στον πυθμένα της ογκομετρικής φιάλης. Μετά την καθίζηση του ιζήματος, λόγω έλλειψης ικανής ποσότητας ογκομετρικών φιαλών, ήταν αναγκαία η μεταφορά των διαλυμάτων, σε πλαστικά φιαλίδια έως την στιγμή της μέτρησης.

4.4.6.2 $\ddot{u} 3 . \mu \quad . \mu 0 2 ! \text{ } 1 0 - " 1 \mu . 2 \text{ } 3 \& \mu 0 2 ! \text{ } . \ddot{u} 2 \mu \quad "$ $\ddot{u} \text{OE } !!) 3 \text{ } 1 \text{ } "$

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς που απαιτείται (παράγραφος 4.2.2) χρησιμοποιήθηκε αρχικό διάλυμα χρυσού συγκέντρωσης 500 ppm, από το οποίο με διαδοχικές αραιώσεις χρησιμοποιώντας την σχέση: $C1 \cdot V1 = C2 \cdot V2$, όπου C1,2 είναι η αρχική και η τελική συγκέντρωση αντίστοιχα,

και V1,2 ο αρχικός και τελικός όγκος, παρήχθησαν διαλύματα των 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 5.0 και 10 ppm.

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

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

Στον πίνακα 4.5 παρατίθενται τα αποτελέσματα της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, σε τιμές περιεκτικότητας επί του διαλύματος, περιεκτικότητας επί της μεταλλικής χάντρας και τελικά επί του αρχικού δείγματος για τα δείγματα του άνθρακα, όπου φαίνεται και η περιεκτικότητα σε ανακτήσιμο χρυσό, ενώ αντίστοιχα στον πίνακα 4.6 βλέπουμε τα αποτελέσματα των δειγμάτων από τα απορρίμματα.

4-5: 20 μg / 0,2 μg & 1 μg				
0 μg	0! 1.3 / 0 μ.2 "	0! 0 2)2 / . μ.2 " (ppb)	2. 0! 0 2)2 2!." 10Au (mg)	0! 0 2)2 2. / 0 μ.2 "(ppb)
1	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	241.00	0.00121	15
2	Κροκαλοπαγές	229.00	0.00115	14
3	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	188.00	0.00094	12
4	Ιλυόλιθος (μπλε)	234.00	0.00117	15
5	Ιλυόλιθος (μπλε)	154.00	0.00077	10
6	Ιλυόλιθος (κόκκινος)	264.00	0.00132	17
7	Ιλυόλιθος, ψαμμίτης	216.00	0.00108	14
8	Κρούστα	189.00	0.000945	12
9	Ψαμμίτης	118.00	0.00059	7
10	Ψαμμίτης	178.00	0.00089	11
11	Ψαμμίτης	404.00	0.00202	25
12	Ιλυόλιθος, ψαμμίτης	68.00	0.00034	4
13	Ιλυόλιθος (μπλε)	445.00	0.00223	28
14	Κρούστα	32.00	0.00016	2
15	Ψαμμίτης	40.00	0.0002	3
16	Ιλυόλιθος (μπλε)	29.00	0.000145	2
17	Κρούστα	215.00	0.00108	13
4-5: 20 μg / 0,2 μg & 1 μg				M.O = 12 S ² = 7.3

4-6: 20 μg / 0,2 μg & 1 μg				
0 μg	0! 1.3 / 0 μ.2 "	0! 0 2)2 / . μ.2 " (ppb)	2. 0! 0 2)2 2!." 10Au (mg)	0! 0 2)2 2. / 0 μ.2 "(ppb)
1	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	154.00	0.00077	26
2	Κροκαλοπαγές	199.00	0.000995	33
3	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	158.00	0.00079	26
4	Ιλυόλιθος (μπλε)	178.00	0.00089	30
5	Ιλυόλιθος (μπλε)	40.00	0.0002	7
6	Ιλυόλιθος (κόκκινος)	151.00	0.000755	25
7	Ιλυόλιθος, ψαμμίτης	90.00	0.00045	15
8	Κρούστα	150.00	0.00075	25
9	Ψαμμίτης	110.00	0.00055	18
10	Ψαμμίτης	200.00	0.001	33
11	Ψαμμίτης	235.00	0.00118	39
12	Ιλυόλιθος, ψαμμίτης	28.00	0.00014	5
13	Ιλυόλιθος (μπλε)	49.00	0.000245	8.
14	Κρούστα	24.00	0.00012	4
15	Ψαμμίτης	28.00	0.00014	5
16	Ιλυόλιθος (μπλε)	22.00	0.00011	4
17	Κρούστα	37.00	0.000185	6
4-6: 20 μg / 0,2 μg & 1 μg				M.O = 18 S ² = 12.3

Επειδή ο ολικός περιεχόμενος χρυσός σε κάθε δείγμα είναι το άθροισμα του χρυσού που περιέχεται στον άνθρακα του δείγματος (ανακτήσιμος) και του χρυσού που περιέχεται στο απόρριμμα της κυάνωσης, στον πίνακα 4.7, παρατίθενται τα αθροιστικά αποτελέσματα καθώς και το ποσοστό που θεωρείται ανακτήσιμο από κάθε δείγμα. Ταυτόχρονα, στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων των μετρήσεων ταξινομημένες κατά είδος δείγματος.

Δείγμα	* Au (ppb)	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17
1	41	36.9
2	47	30.1
3	38	30.9
4	44	33.0
5	16	59.1
6	42	39.6
7	29	47.4
8	37	32.1
9	26	28.7
10	44	25.0
11	64	39.2
12	9	47.7
13	36	77.3
14	6	33.3
15	7	34.9
16	5	33.1
17	20	68.5

Πίνακας 4-7: Μέσες τιμές Au (ppb) σε δείγματα

Είδος δείγματος	Μέση τιμή Au (ppb)
Ιλυόλιθος	29
Ψαμμίτης	35
Κρούστα	21

Πίνακας 4-8: Μέσες τιμές Au (ppb) σε δείγματα

4.4.6.3 Μέθοδος 1 OXRF

Η αρχή της μεθόδου φασματομετρίας ακτίνων x έχει περιγραφεί στη παράγραφο 4.2.1 Για την ανάλυση των τελικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο του εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας το οποίο επιτρέπει την φασματομετρία ολικής ανάκλασης ακτίνων x.

Η ολική ανάκλαση της αρχικής δέσμης των ακτίνων-Χ σε επίπεδη και ομαλή επιφάνεια ενός ανακλαστήρα μειώνει σημαντικά την ακτινοβολία υποβάθρου (θόρυβο). Παίρνοντας τον ανακλαστήρα ως υπόστρωμα, μόνο ένα εξαιρετικά λεπτό στρώμα του ανακλαστήρα (20–70 nm) ενεργεί ως σκεδαστής των αρχικών φωτονίων. Η γεωμετρία επιτρέπει την αποδοτική διέγερση του δείγματος και τη βέλτιστη ανίχνευση του φθορισμού σήματος δεδομένου ότι ο ανιχνευτής μπορεί να τοποθετηθεί κοντά στο δείγμα. Δείγματα λεπτών ταινιών τοποθετούνται πάνω στον ανακλαστήρα-υπόστρωμα. Ο όγκος δειγμάτων μπορεί να είναι μόνο μερικά μL . Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να ανιχνευτούν είναι στο επίπεδο των ppb. Φασματομετρία ακτίνων-Χ ολικής ανάκλασης είναι μια μέθοδος ανίχνευσης χαμηλών συγκεντρώσεων σε μικρό όγκο δείγματος.

Για την σωστή βαθμονόμηση του οργάνου πριν τις μετρήσεις των δειγμάτων, παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν πρότυπα διαλύματα των 31.25, 62.5, 125, 250, 500 και 1000 ppb με τα οποία παρασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη στην οποία ανήχθησαν τα αποτελέσματα. Στην συνέχεια με μία πιπέτα ακριβείας μεταφερόταν μια ποσότητα 5 μL δείγματος πάνω σε έναν γυάλινο δειγματοφορέα ο οποίος και τοποθετούταν στην κατάλληλη υποδοχή του οργάνου, αφού πρώτα είχε αφεθεί κάτω από λάμπα ξήρανσης, με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη.

Όπως και στα αποτελέσματα των μετρήσεων από την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, έτσι και σε αυτή την περίπτωση ήταν απαραίτητη η αναγωγή των αποτελεσμάτων στις αρχικές ποσότητες, και τελικά στο δείγμα. Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετά το σύνολο των αναγωγών στα δείγματα του άνθρακα, αλλά και σε αυτά των απορριμμάτων, ενώ αντίστοιχα στον πίνακα 4.10 παρατηρούμε τις μέσες περιεκτικότητες που μετρήθηκαν ταξινομημένες κατά είδος δείγματος.

0 μ .	0 ! ! . 3 / 0 μ . 2 "	Au 1 2 ñ ! . . (ppb)	Au 1 2 ù OE) ! μμ . (ppb)	*	ù . 2 μ " Au %
1	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	5	12	17	29
2	Κροκαλοπαγές	4	17	21	19
3	Ιλυόλιθος (κίτρινος)	5	9	14	36
4	Ιλυόλιθος (μπλε)	5	13	18	28
5	Ιλυόλιθος (μπλε)	4	8	12	33
6	Ιλυόλιθος (κόκκινος)	6	7	13	46
7	Ιλυόλιθος, ψαμμίτης	6	7	13	46
8	Κρούστα	4	9	13	31
9	Ψαμμίτης	5	7	12	42
10	Ψαμμίτης	5	23	28	18
11	Ψαμμίτης	8	9	17	47
12	Ιλυόλιθος, ψαμμίτης	2	5	7	29
13	Ιλυόλιθος (μπλε)	8	4	12	67
14	Κρούστα	1	4	5	20
15	Ψαμμίτης	0	2	2	0
16	Ιλυόλιθος (μπλε)	2	1	3	67
17	Κρούστα	4	3	7	57
		M.O=4, S ² =2.2	M.O=7.9, S ² =5.6		

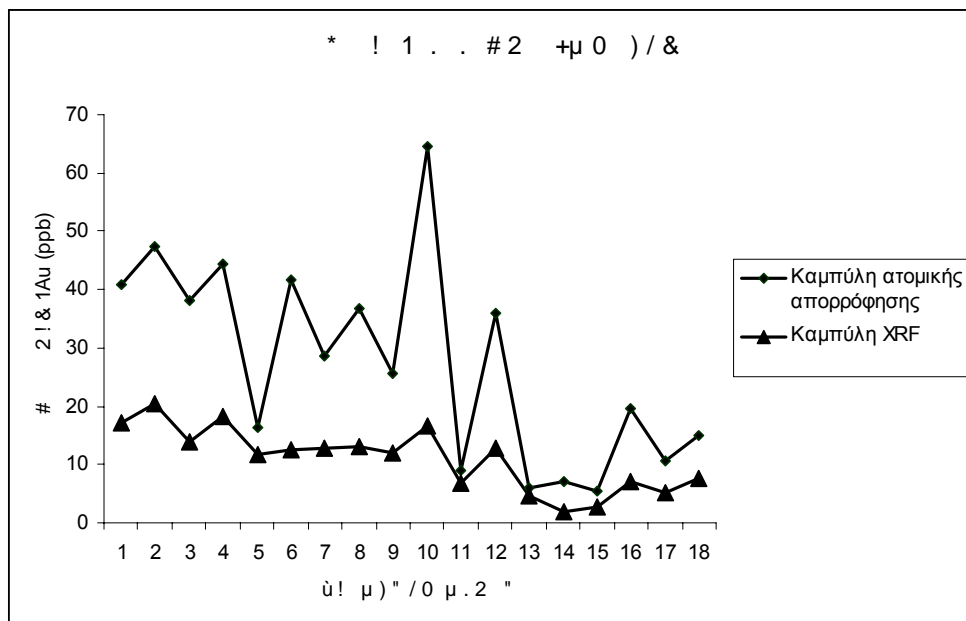
. . " 4-9: ù OE 2 0 μ .12 .XRF

ü / " / 0 μ . 2 "	1 2μ 1 #	Au 1 2 . / 0 μ . 2 . (ppb)
Ιλυόλιθος		12
Ψαμμίτης		15
Κρούστα		8

. . " 4-10: ù OE 2 0 μ .12 .XRF . 2 0 / "

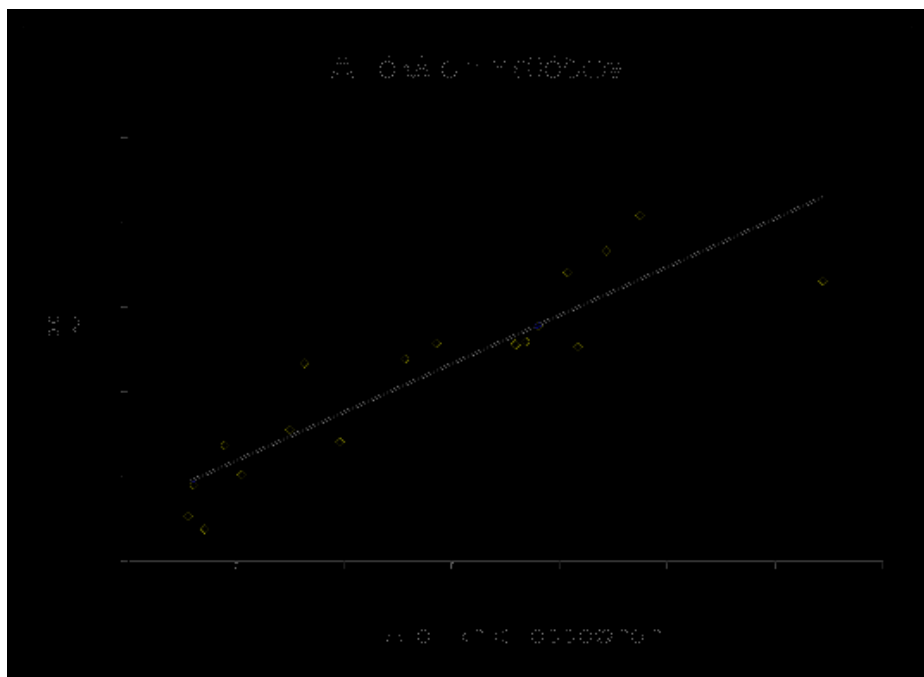
4.4.7 + ÿ þ ù ù ÿ ü , û

Από την σύγκριση των πινάκων 4.7 και 4.9 φαίνεται μία πολύ μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις δύο διαφορετικές αναλυτικές μεθόδους, στα ίδια δείγματα, η οποία φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 4.8



\$ μ . 4-8 : * ! 1 XRF-ù 2μ " . œ !!) 3 1 "

Είναι προφανές ότι η ανάλυση με XRF δίνει πολύ χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας, και μάλιστα η απόκλιση φαίνεται να είναι γραμμική όπως δείχνει το σχήμα 4.9.



\$ μ . 4-9 : ù œ) 1μ 0) / &

5 - 5 5

5.1 + 5 + 5 5 5 5 5

Όπως έχει ήδη αναφερθεί μετά το πέρας της τελευταίας Αλπικής παροξυσμικής φάσης και την ανύψωση του κύριου όγκου του Αλπικού Ορογενούς των Ελληνίδων Οροσειρών, ακοθούθησε μια περίοδος 10 περίπου εκατομμυρίων ετών με έντονες ανακατατάξεις και δημιουργία νέων περιοχών ιζηματογένεσης. Οι νέες αυτές ιζηματογενείς λεκάνες δέχθηκαν κλαστικά ιζήματα από την διάβρωση του νέου Ορογενούς. Με άλλα λόγια οι Νεογενείς αποθέσεις επηρεάστηκαν από την λιθολογία των πετρωμάτων της Αλπικής Ορογένεσης.

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

Αυτή η σταδιακή αλλαγή στο είδος της ιζηματογένεσης είναι εμφανής στην στενή περιοχή έρευνας. Ιλυόλιθοι εναλλάσσονται κυκλικά με κροκαλοπαγή - ψαμμίτες και οριοθετούνται από δομές ξήρανσης, που είναι οι σιδηρούχες κρούστες. Αυτή η εναλλαγή είναι ένα τυπικό παράδειγμα κυκλοστωματογραφικής ακολουθίας που εμπεριέχει στοιχεία τεκτονικής και κλιματικής διαφοροποίησης, με επίδραση στην ιζηματογένεση. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4-4 η

ορυκτολογική σύσταση των λεπτόκοκκων (ιλυόλιθοι) και των χονδρόκοκκων (ψαμμίτες) ιζημάτων είναι σχεδόν παραπλήσια, που σημαίνει ότι δεν αλλάζει η πηγή τροφοδοσίας, που δεν είναι άλλη από το μεταμορφωμένο αλπικό υπόβαθρο που υπάρχει και σήμερα στην περιοχή. Ο συνδυασμός των αργιλικών κλασμάτων της Φυλλιτικής Χαλαζιακής Σειράς με τους ανθρακικούς σχηματισμούς των Πλακωδών Ασβεστολίθων, της Ενότητας του Τρυπαλίου και των υπερκείμενων ανθρακικών της Ζώνης της Τρίπολης τροφοδότησαν τα κλαστικά ιζήματα του Νεογενούς στην περιοχή, που είναι ομόλογα του σχηματισμού Κισσάμου σύμφωνα με τον Freudenthal (1969). Η ύπαρξη αλίτη, γύψου και γκαϊτίτη σε εναλλαγή με ιλυόλιθους, κροκαλοπαγή και ψαμμίτες μαρτυρούν την εναλλαγή του κλίματος. Όσο το κλίμα είναι ψυχρό και υγρό υπερτερούν τα κλαστικά ιζήματα, όταν το κλίμα γίνεται θερμό και ξηρό υπερτερούν τα χημικά ιζήματα. Χρονικά αυτή η εναλλαγή συμπίπτει με το χρονικό διάστημα μεταξύ 7,5 – 6 εκατομμύρια χρόνια μέχρι την εμφάνιση των μεγάλου πάχους αποθέσεων γύψου που είναι ευρέως διαδεδομένοι στους Νεογενείς σχηματισμούς του Μεσσηνίου της Κρήτης.

Η κυκλική αυτή ρυθμική ιζηματογένεση επηρέασε και τις φυσικές διεργασίες εμπλουτισμού σε ίχνη προσχωματικού χρυσού στην περιοχή. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι προσχωματικός χρυσός εμπλουτίζεται σε παγετώδεις και ποτάμιες αποθέσεις. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις τα υλικά που μεταφέρονται και από τους παγετώνες και από τους ποταμούς είναι διαφορετικής κοκκομετρίας και σύστασης. Η μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα των κόκκων που φέρουν χρυσό, κατά την κίνηση τους σε μεγάλες αποστάσεις, οδηγεί σε εγκλωβισμό και φυσικό εμπλουτισμό τους κατά θέσεις. Αυτές οι φυσικές παγίδες οδηγούν στην δημιουργία των προσχωματικών κοιτασμάτων χρυσού. Για να δημιουργηθούν οι φυσικές παγίδες προϋποθέσεις είναι να υπάρχει χρυσός που διαβρώνεται από τα μητρικά πετρώματα και επανάληψη διεργασιών μεταφοράς του. Αυτές όμως οι διεργασίες μπορούν να παρατηρηθούν σε κυκλοστρωματογραφικές ακολουθίες. Το εύρος κίνησης σε ποτάμιες αποθέσεις μπορεί να αντικατοπτριστεί στο εύρος της κυκλοστρωματογραφικής ακολουθίας. Στην περίπτωση της στενής περιοχής μελέτης τα μητρικά πετρώματα της Φυλλιτικής Χαλαζιακής Σειράς εμπεριέχουν ηφαιστειακά πετρώματα βασικής σύστασης και ταυτόχρονα χαλαζιακές φλέβες που περιέχουν χρυσό της τάξης των ppm.

6 - 6

6.1 - 6

Στα πλαίσια των διαφόρων σταδίων της ολοκλήρωσης της εργασίας αυτής προέκυψαν παρατηρήσεις και συμπεράσματα που αφορούν διαφορετικές πτυχές του θέματος.

- Η περιοχή δειγματοληψίας βρίσκεται στον Άνω Σταλό Χανίων και σύμφωνα με τον Freudenthal (1969), στην περιοχή αυτή εμφανίζονται οι σχηματισμοί Κισσάμου και Ταυρωνίτη κάτω από τους οποίους βρίσκονται μόνο τα προνεογενή πετρώματα. Από την όψη των προφίλ δειγματοληψίας όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.1 παρατηρείται μια επαναληπτική εμφάνιση των στρωμάτων και ιδιαίτερα των σιδηρούχων κρουστών. Η δημιουργία σιδηρούχας κρούστας απαιτεί την διακοπή απόθεσης ιζημάτων για μακρά χρονικά διαστήματα, και η επανάληψη του γεγονότος αυτού επιβεβαιώνει το κυκλοστρωματογραφικό μοντέλο που περιγράφεται στο 3^ο κεφάλαιο και εξηγεί την διακοπή στην παροχή ιζημάτων και την απότομη αύξηση της παροχής αυτής στην συνέχεια ως επαναλαμβανόμενες διαδικασίες με μεγάλες περιόδους.



ü) .6-1 : üœ . . μ .)μ 0 .12!μ .2.1 / ! *\$. " ! *12. "

- Για την τελική ανάλυση των δειγμάτων με σκοπό την μέτρηση της περιεκτικότητάς τους σε χρυσό χρησιμοποιείται συνήθως η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής επιχειρήθηκε παράλληλα, η ανάλυση των δειγμάτων και με την μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων x (XRF). Τα αποτελέσματα της ατομικής απορρόφησης ήταν σαφώς υψηλότερα και πιο αξιόπιστα από αυτά του XRF, το οποίο είχε πολύ μεγάλα σφάλματα μέτρησης. Η αιτία των σφαλμάτων αυτών, είναι κυρίως δύο.

1. Οι μετρούμενες τιμές ήταν στα όρια της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.
2. Παρά την οξείδωση του μολύβδου που είχε προστεθεί στα δείγματα κατά την πυρομεταλλουργική διαδικασία, στα δείγματα παρέμεναν ίχνη μολύβδου, ο οποίος έχει παρόμοια ενεργειακή στάθμη με τον χρυσό και άρα περιόριζε την ικανότητα διαχωρισμού των δύο στοιχείων από το όργανο.

Συμπερασματικά, η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, αποδείχθηκε καταλληλότερη μέθοδος για την ανάλυση των δειγμάτων, αν και

τα αποτελέσματα του XRF φαίνεται να παρουσιάζουν γραμμική σχέση με αυτά της ατομικής απορρόφησης. Παρόλα αυτά η σχέση αυτή παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση και δεν θεωρείται αξιόπιστη.

- Τα τελικά αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται περιγραφικά στο διάγραμμα 6.1. Σε αυτό διακρίνονται με κίτρινο χρώμα τα ψαμμιτικά δείγματα, με κόκκινο τα δείγματα σιδηρούχων κρουστών και με έντονο μπλε τα δείγματα ιλυόλιθου. Παρατηρείται μια αυξημένη περιεκτικότητα των δειγμάτων τα οποία βρίσκονται ανατολικότερα, στο 1^ο προφίλ (δείγματα 1-4) όπως επίσης και των ψαμμιτικών δειγμάτων, ενώ η περιεκτικότητα σε Au μειώνεται σημαντικά στα δυτικότερα προφίλ (δείγματα 12-17), όπως φαίνεται πιο καθαρά στο σχήμα 6.2 όπου παρουσιάζονται οι μέσες περιεκτικότητες κάθε προφίλ. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο 1^ο προφίλ υπάρχει στρώμα κροκαλοπαγούς το οποίο και υποδεικνύει και το όριο της λεκάνης ιζηματογένεσης, όπως επίσης και το γεγονός ότι σε τέτοιου είδους ιζήματα παγκοσμίως η μέση περιεκτικότητα σε Au δεν ξεπερνάει τα 3 ppb όπως σημειώνεται στο 2^ο κεφάλαιο (Foster 1993). Οι παρατηρήσεις αυτές είναι πιθανό να χρήζουν περισσότερης έρευνας σχετικά με την περιεκτικότητα των ιζημάτων σε περιοχές που βρίσκονται νοτιότερα.

Επιπρόσθετα μπορούν να ειπωθούν τα ακόλουθα:

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της πρώτης και δεύτερης δειγματοληψίας υπάρχει μια εμφανής διαφορά στις τιμές που μετρήθηκαν. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο «φαινόμενο του κόκκου» (nugget effect). Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε παρόμοια πετρώματα τα δείγματα πρέπει να είναι μεγάλου βάρους (> 25 κιλά).

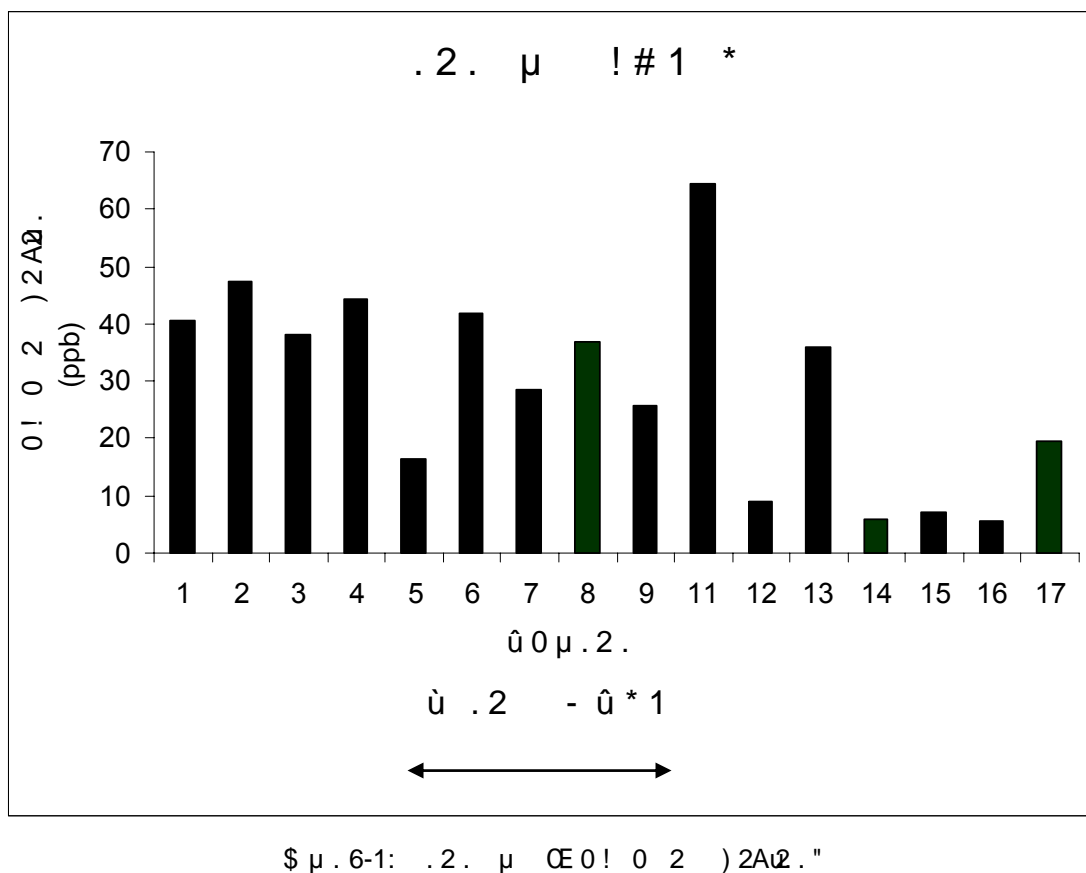
Εάν συγκριθούν οι τιμές της πρώτης δειγματοληψίας με τον μέσο όρο περιεκτικότητας χρυσού αντίστοιχων πετρωμάτων (περίπου 3 ppb) τότε προκύπτει στα πετρώματα της περιοχής μελέτης συντελεστής φυσικού εμπλουτισμού 100, αλλά και στην περίπτωση της δεύτερης δειγματοληψίας συντελεστής φυσικού εμπλουτισμού 10.

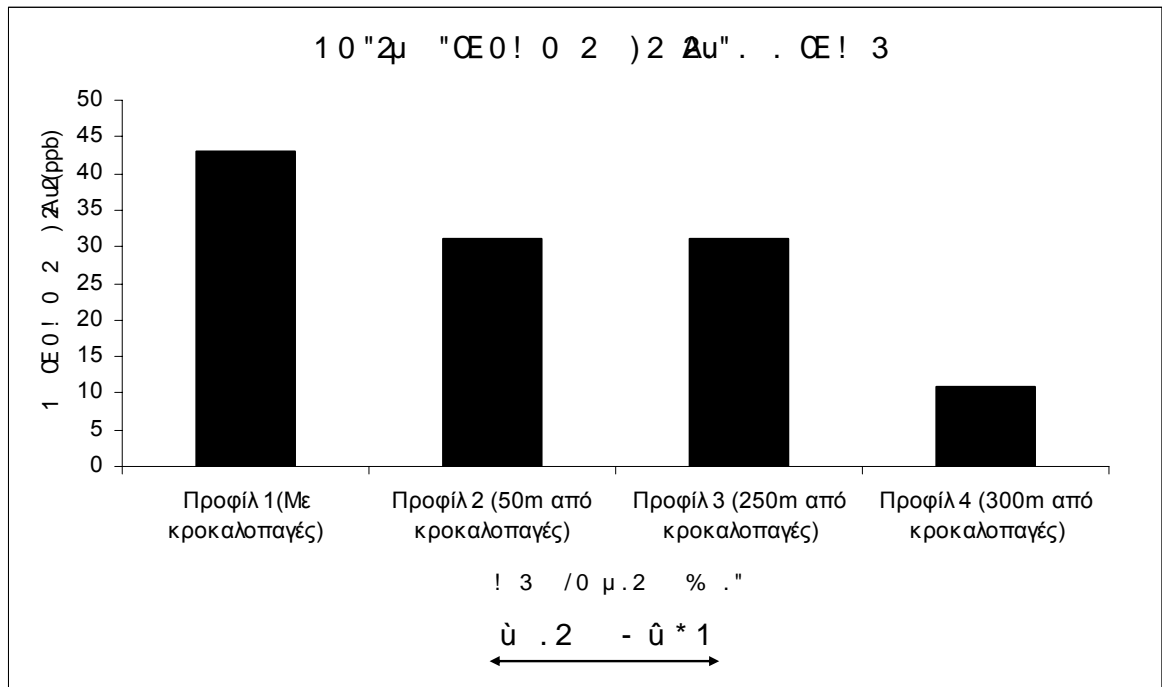
Οι σιδηρούχες κρούστες σε σύγκριση με τα άλλα πετρώματα περιέχουν την μικρότερη ποσότητα χρυσού αλλά είναι πολύ σημαντικές, γιατί αφενός μεν

αποτελούν καθοδηγητικούς ορίζοντες μέσα στα κλαστικά Νεογενή πετρώματα που έχουν παραπλήσια λιθολογία αφετέρου υποδηλώνουν ότι η συγκέντρωση χρυσού συνδέεται όχι με χημικές διεργασίες μεταφοράς κολλοειδών αλλά είναι συνδεδεμένος πιθανότατα στους κόκκους του χαλαζία.

Οι σιδηρούχες κρούστες σε σύγκριση με τα άλλα πετρώματα περιέχουν την μικρότερη ποσότητα χρυσού αλλά είναι πολύ σημαντικές, γιατί αποτελούν καθοδηγητικούς ορίζοντες μέσα στα κλαστικά Νεογενή πετρώματα που έχουν παραπλήσια λιθολογία.

Εάν δεχθούμε ότι «συγκεντρώσεις χρυσού μερικών δεκάδων ppb μπορούν να υποδεικνύουν διαδικασίες σχηματισμού απόθεσης χρυσού» (Foster 1993), τότε σε συγκεκριμένες περιπτώσεις όπως στην περιοχή μελέτης οι κυκλοστρωματογραφικές ακολουθίες αποτελούν περιοχές για περαιτέρω έρευνα.





\$ μ. 6-2: 10⁻² μg/l (0.2 μg/l) 2^ο 2^ο 3^ο

ύ ύ ύ ÿ + ù - ÿ ù

ü

Βαβελίδης Μ.(1991): *Αρχαίος χρυσός στην Ανατολική Μακεδονία*, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Γραμματικόπουλος Α., κ.α.(2005): *Συμβολή της εφαρμοσμένης ορυκτολογίας στις μεταλλουργικές διεργασίες χρυσού*.- Μεταλλειολογικά και Μεταλλουργικά χρονικά.

Δρυμωνίτης Δ.(1992): *Αριστοποίηση των ερευνητικών μεταλλευτικών έργων στην έρευνα προσχωματικού χρυσού*.- Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Ζεληλίδης Α.(2005): *Στρωματογραφία ακολουθιών – Σημειώσεις Μαθήματος*, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα

Καζελίδου Α. (2005): *Ανάκτηση προσχωματικού χρυσού με βαρυτομετρική μέθοδο*.- Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

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

Ντρίνια Χ. (1996): *Κλαστική ιζηματογένεση στο ανώτερο Καινοζωικό της Δυτικής Κρήτης – Η λεκάνη των Αποστόλων – Διδακτορική διατριβή*, Τμήμα Γεωλογίας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα

Παντελάκη Ο. (2001): *Ανάκτηση χρυσού από τον φλύσχη της Ιονίου ζώνης με φιλικές προς το περιβάλλον βαρυτομετρικές μεθόδους* – Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Foster R. P. (1993): *Gold Metallogeny and Exploration*. – Chapman & Hall (London – Madras)

Freudenthal, T (1969): *Stratigraphy of Neogene deposits in the Kania province, Crete, with special reference to foraminera of the family Planorbulinidae and the genus Heterostegina* – Utrecht Micropaleontological Bulletins, 1,208 p.

Meulenkamp, J.E. (1969): *Stratigraphy of the Neogene deposits in the Rethymnon Province, Crete, with special reference to the phylogeny of uniserial Uvigerina from the Mediterranean region* - Utrecht Micropaleontological Bulletins, 2,172 p.

Nekrasov I. Y. (1996): *Geochemistry, Mineralogy and Genesis of Gold Deposits*. – A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield

Perlmutter M.A. et al (1992): *Global Cyclostratigraphy*, Texaco Exploration and Production Department, Encyclopedia of Earth System Science

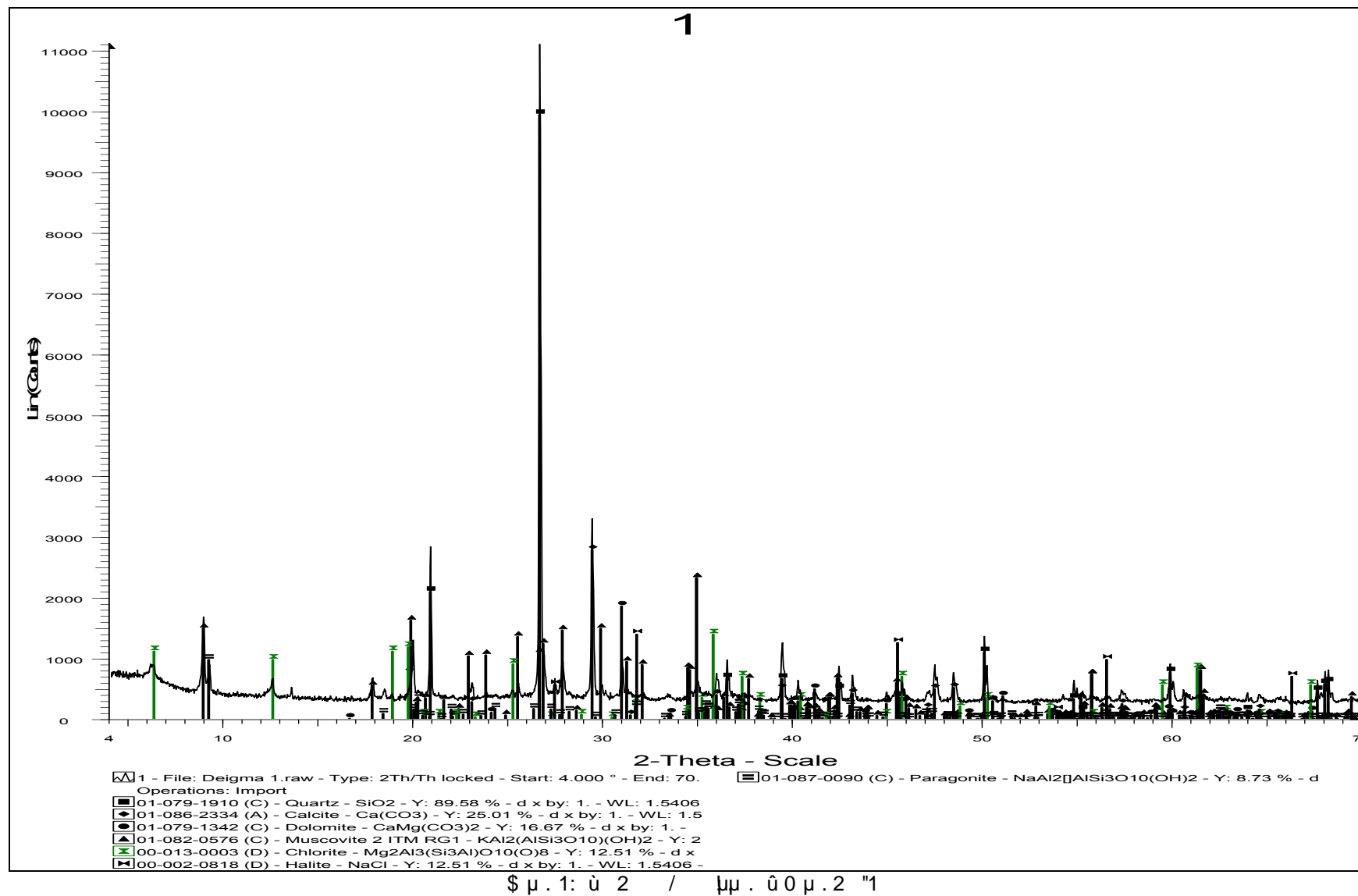
Yannopoulos, J. C. (1990): *The extractive metallurgy of gold*.- Van Nostrand Reinhold, New York

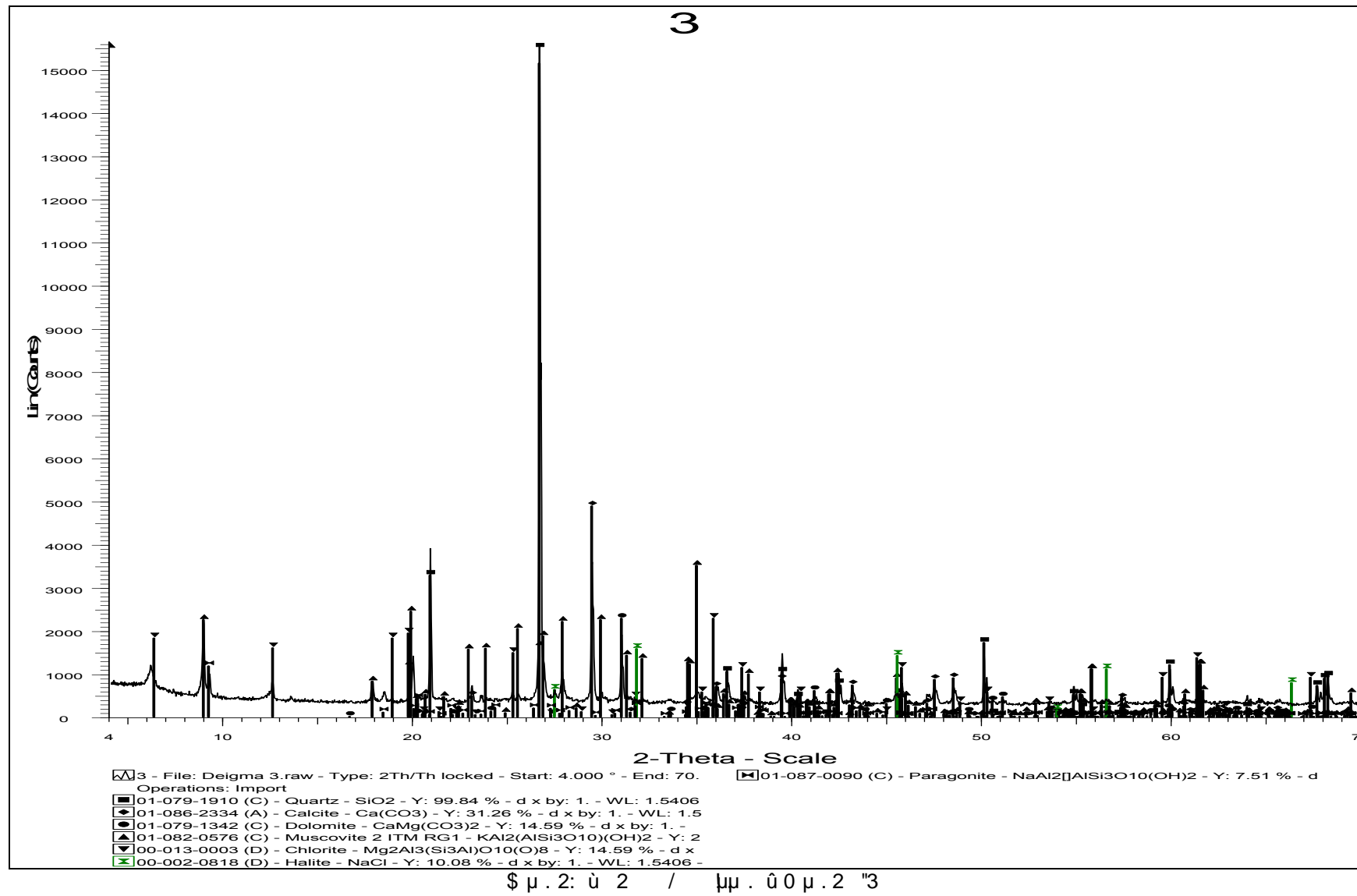
û . / 2 #

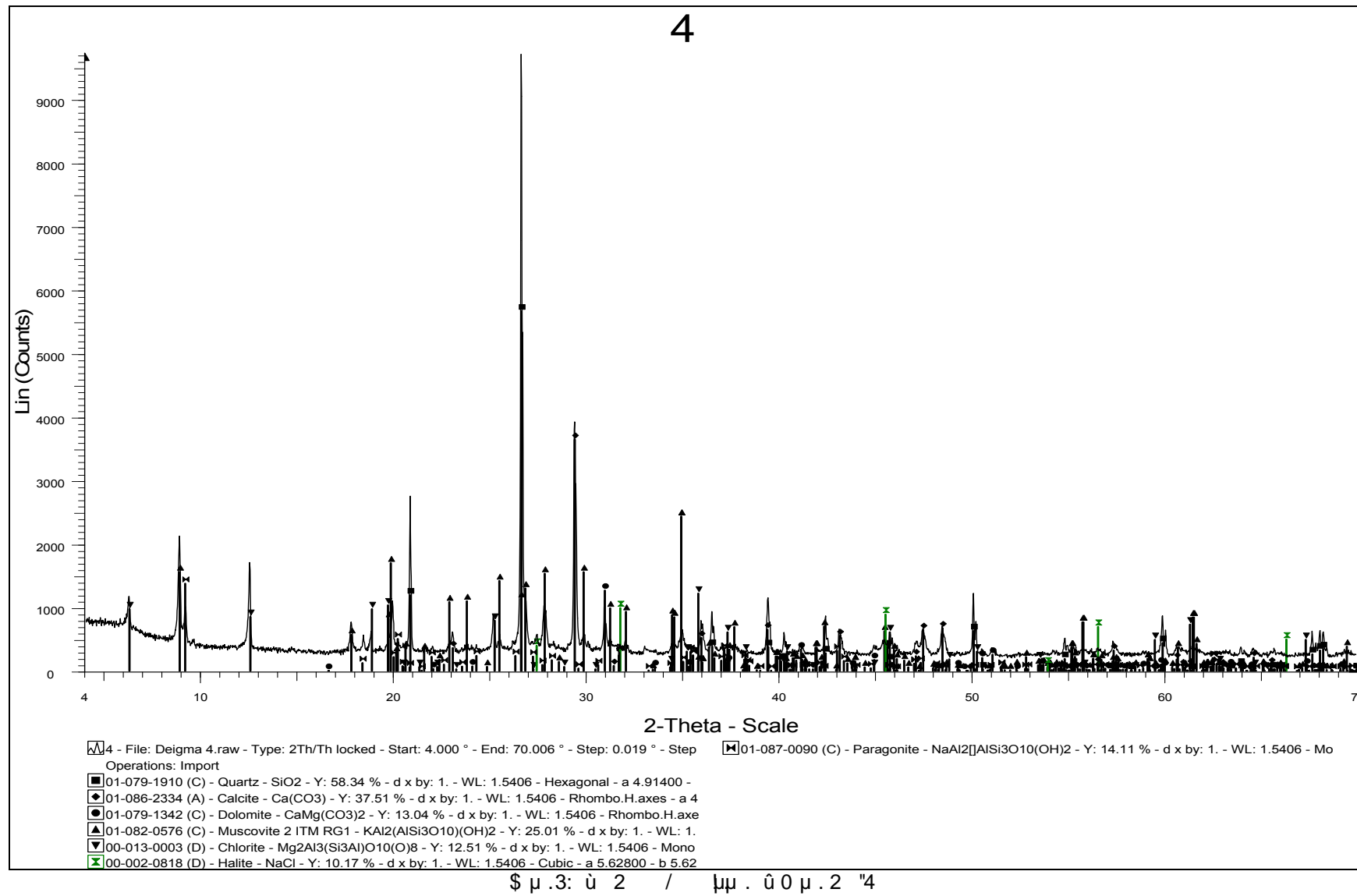
www.unige.ch
www.nhm.ac.uk
www.kitco.com

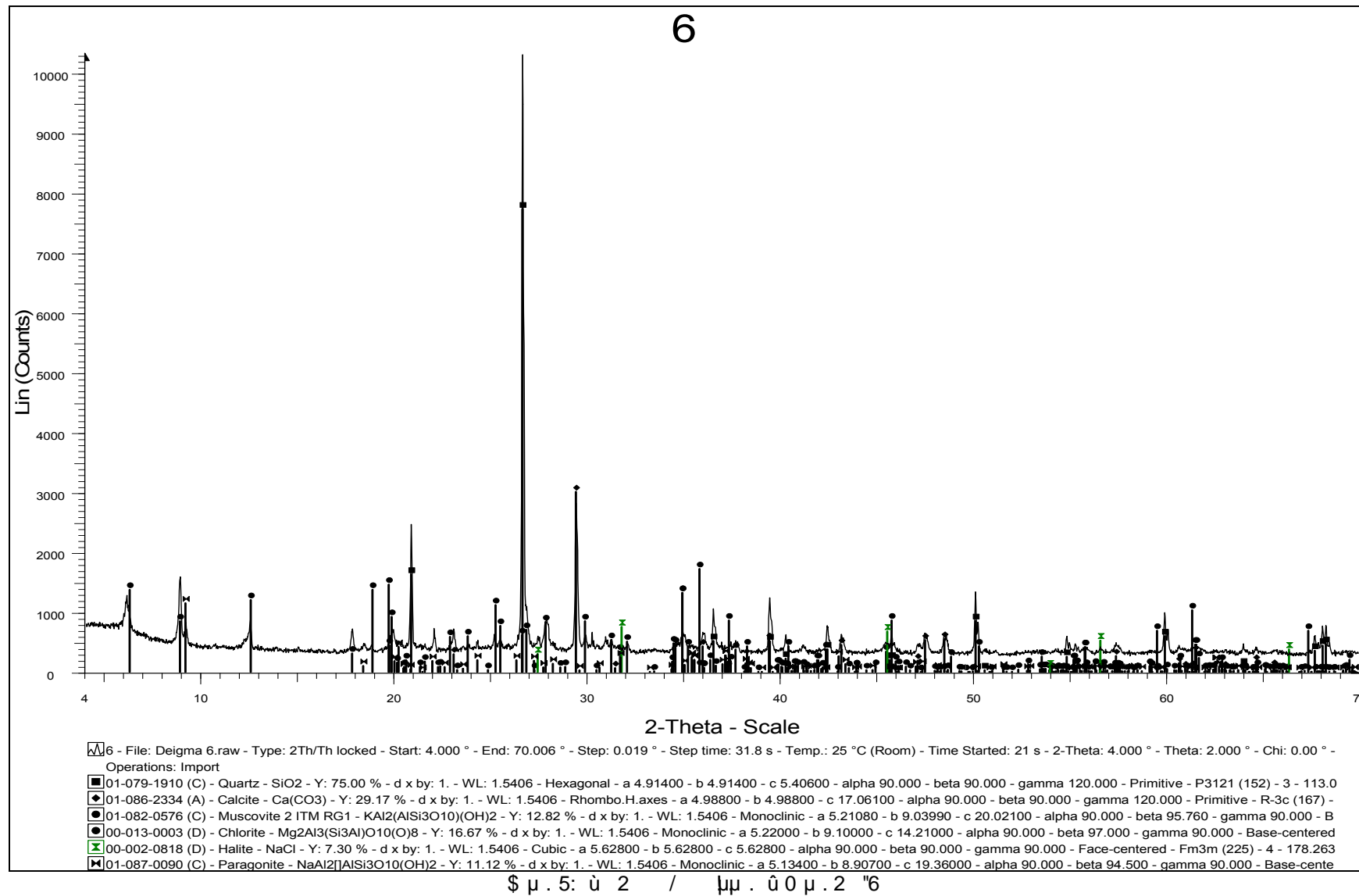
ù ù þ ù

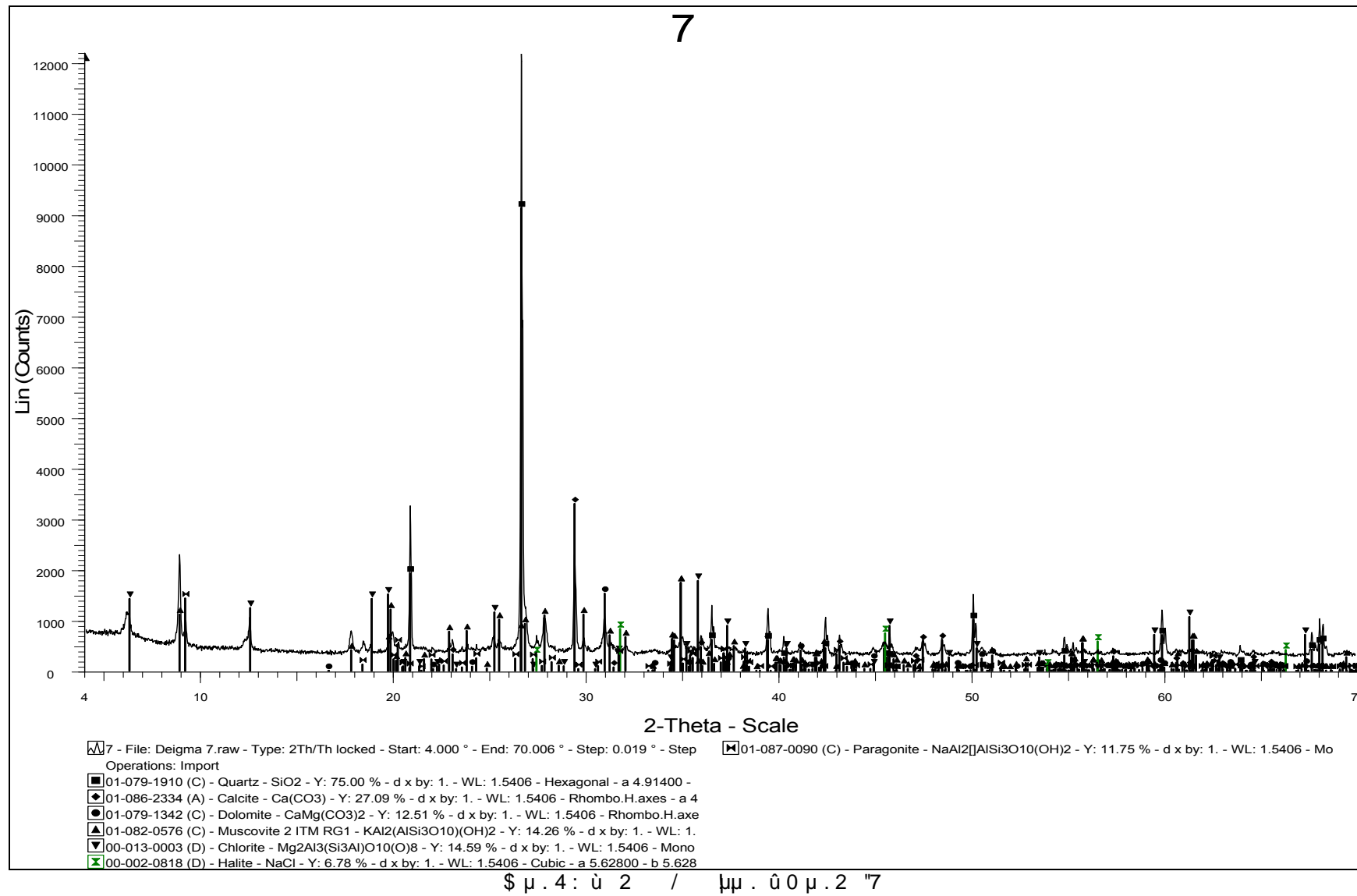
Παρακάτω παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων x που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση στην παρούσα εργασία καθώς και χαρακτηριστικές φωτογραφίες των σιδηρούχων κρουστών που λήφθηκαν πριν από την επεξεργασία τους.

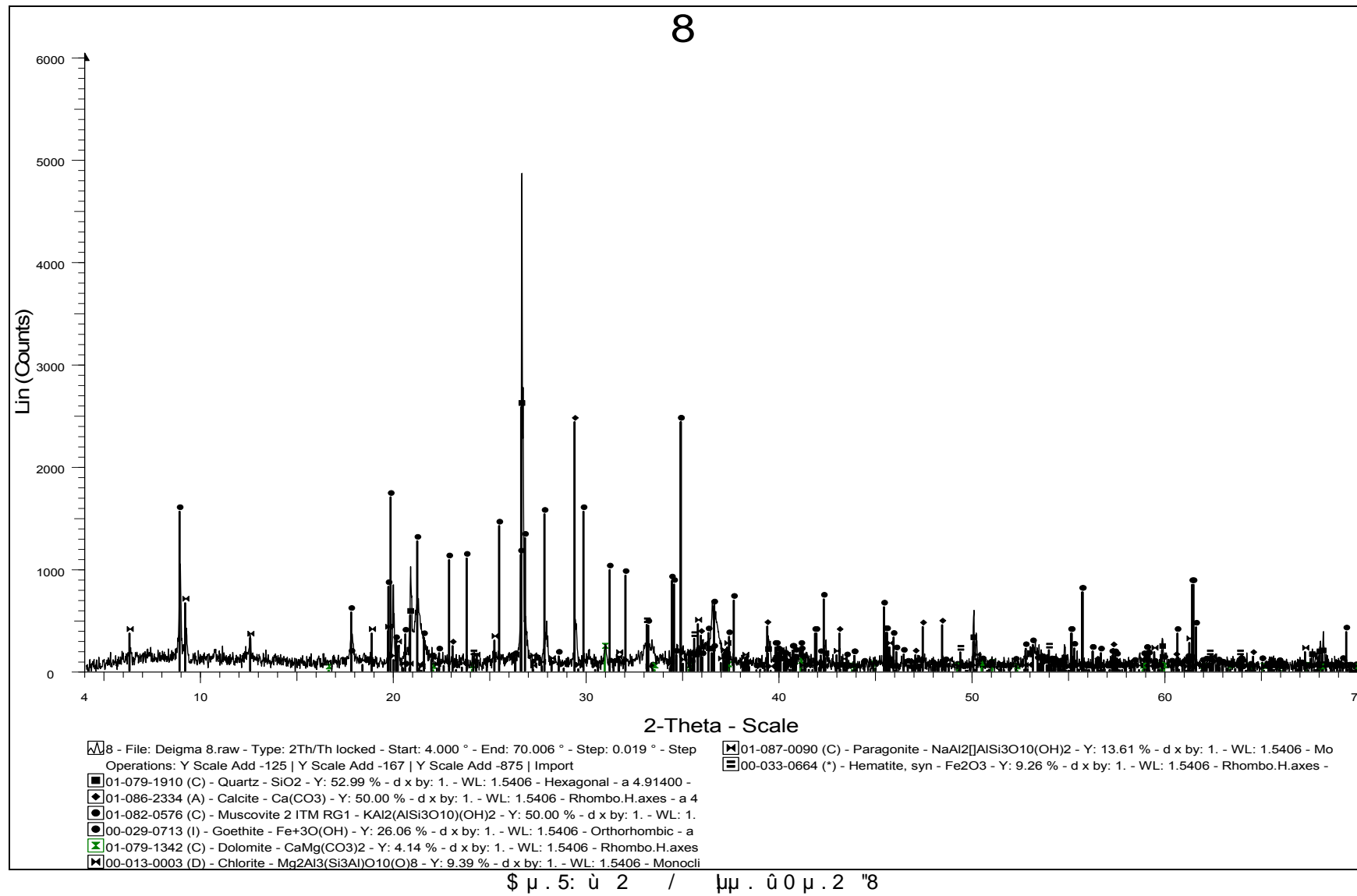


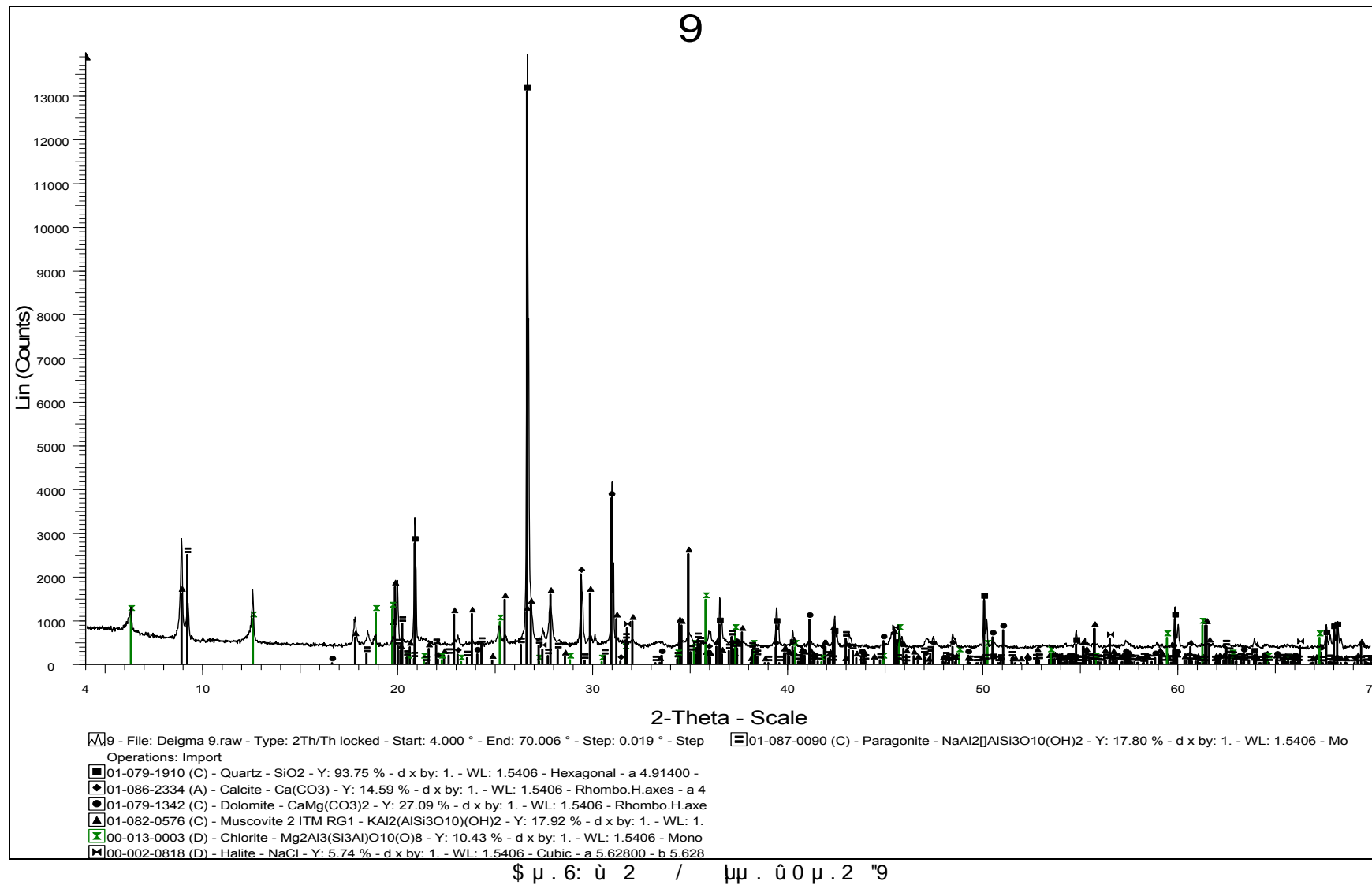


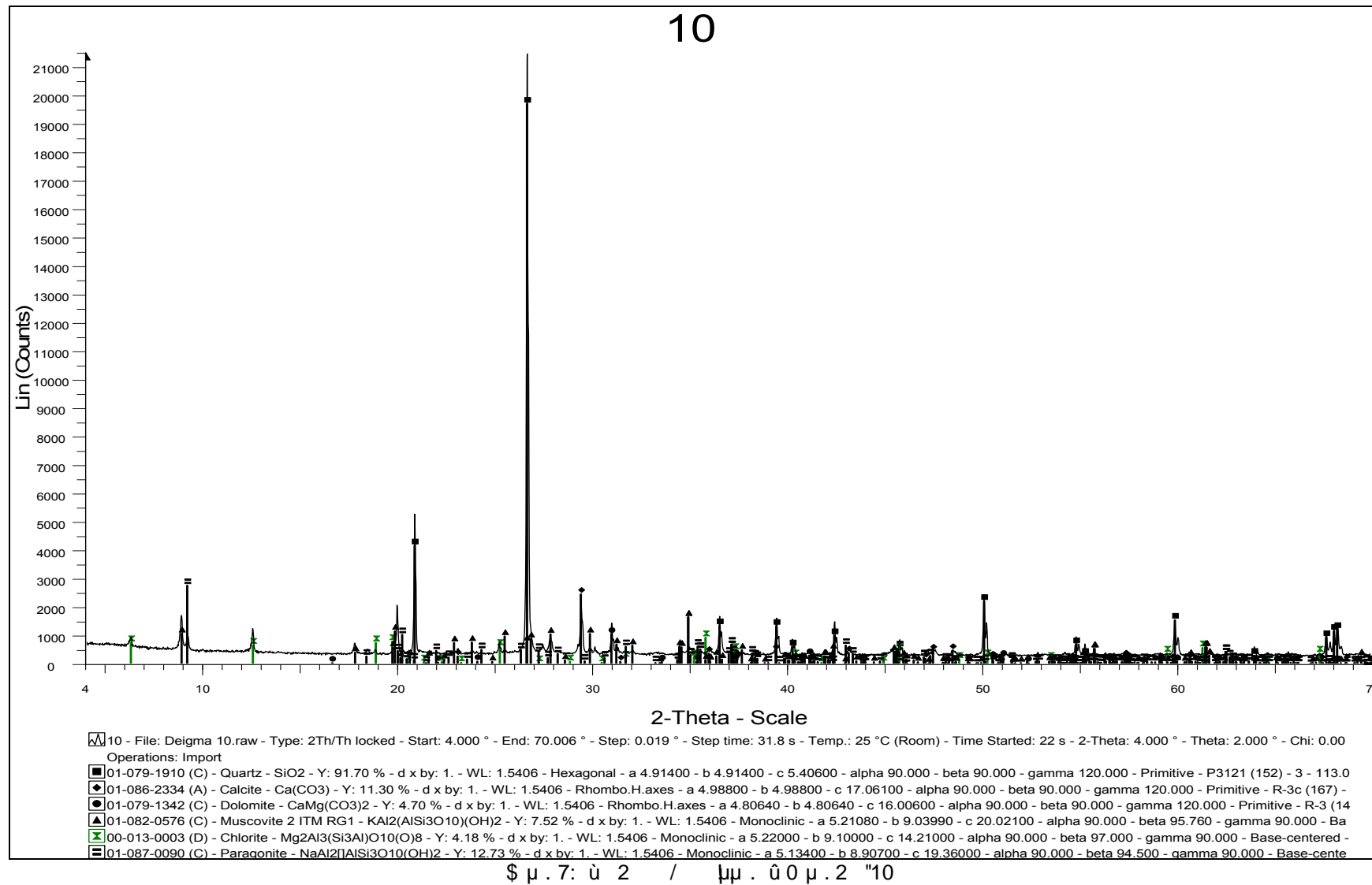


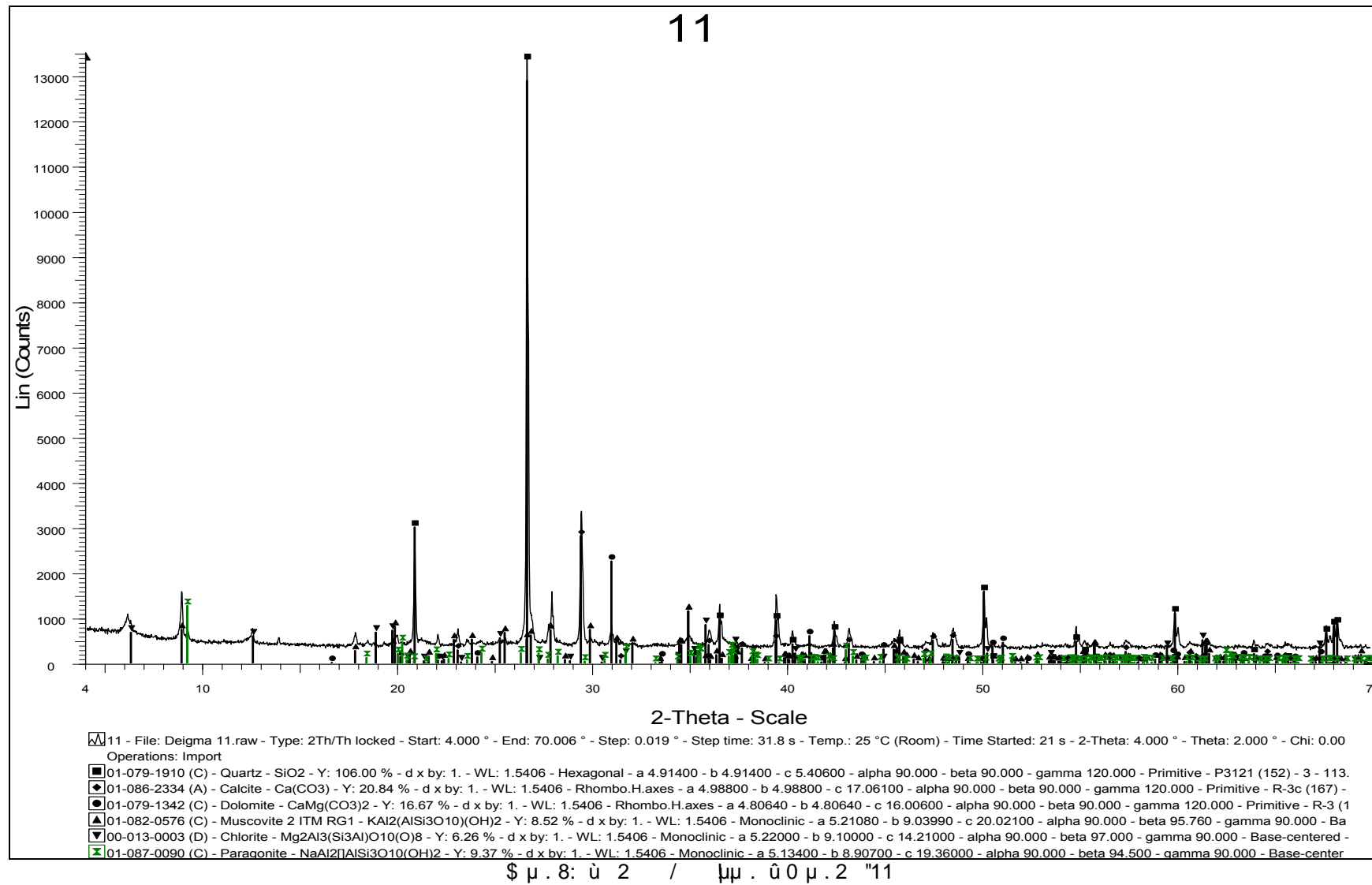


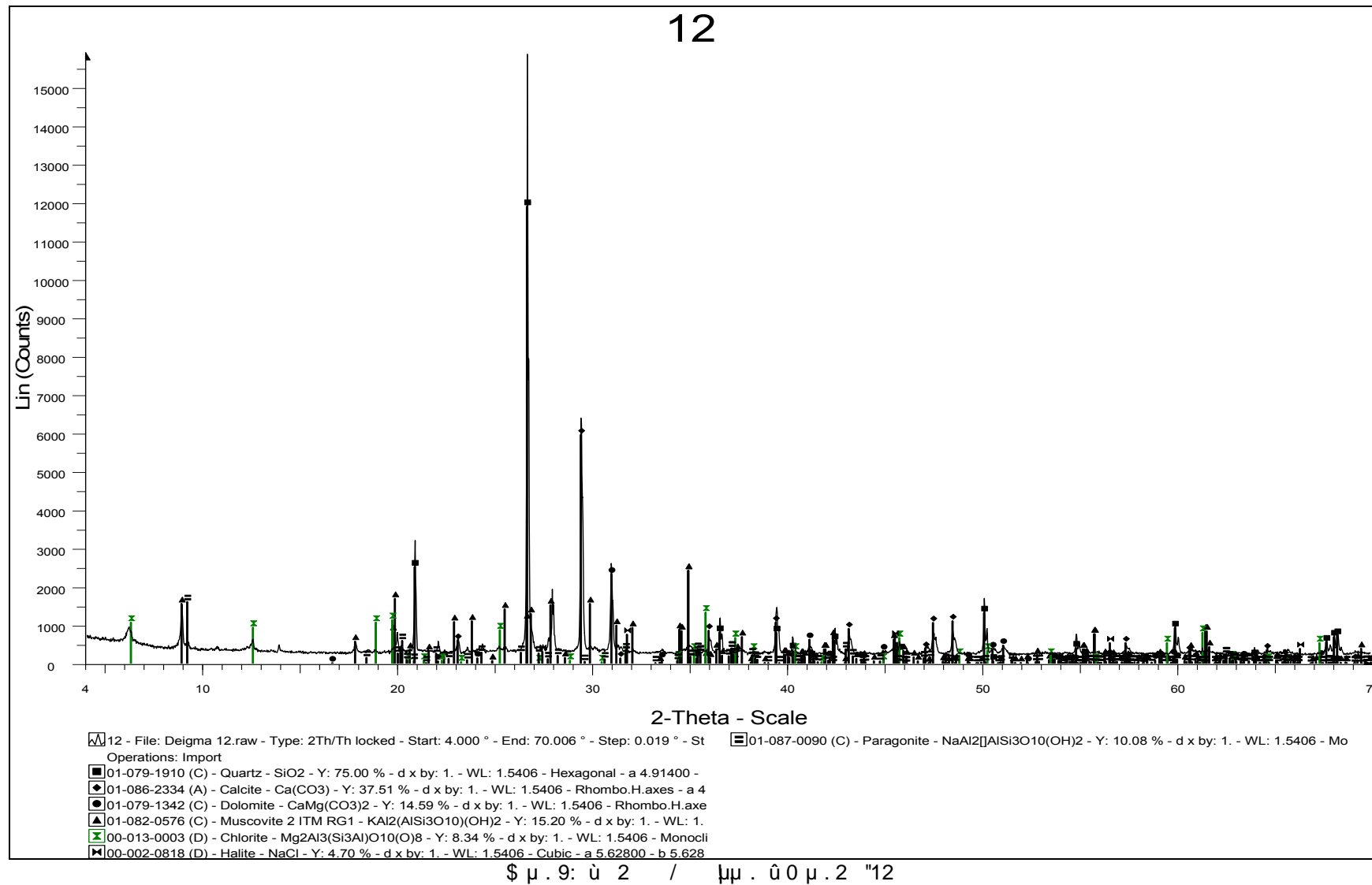




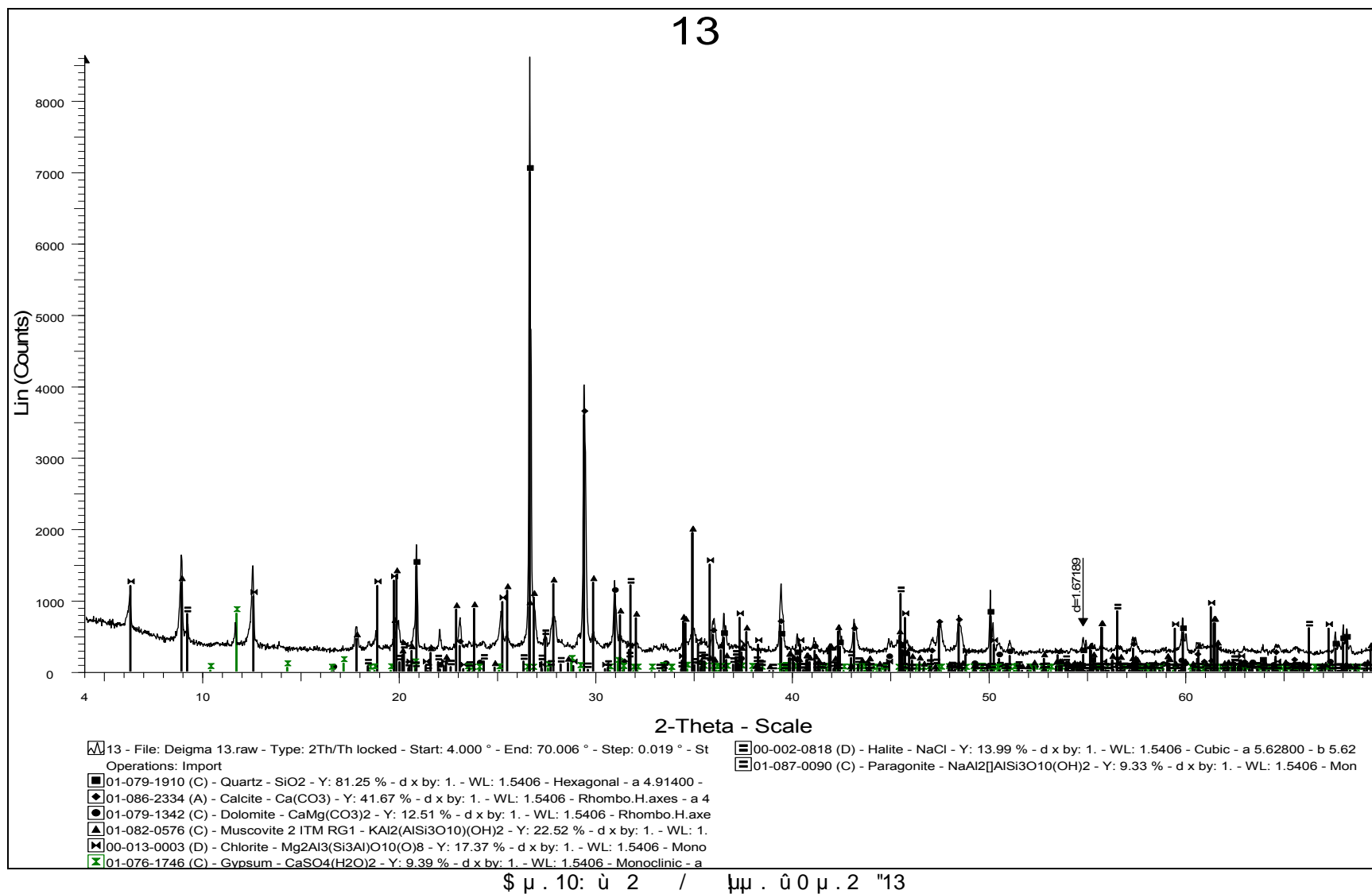


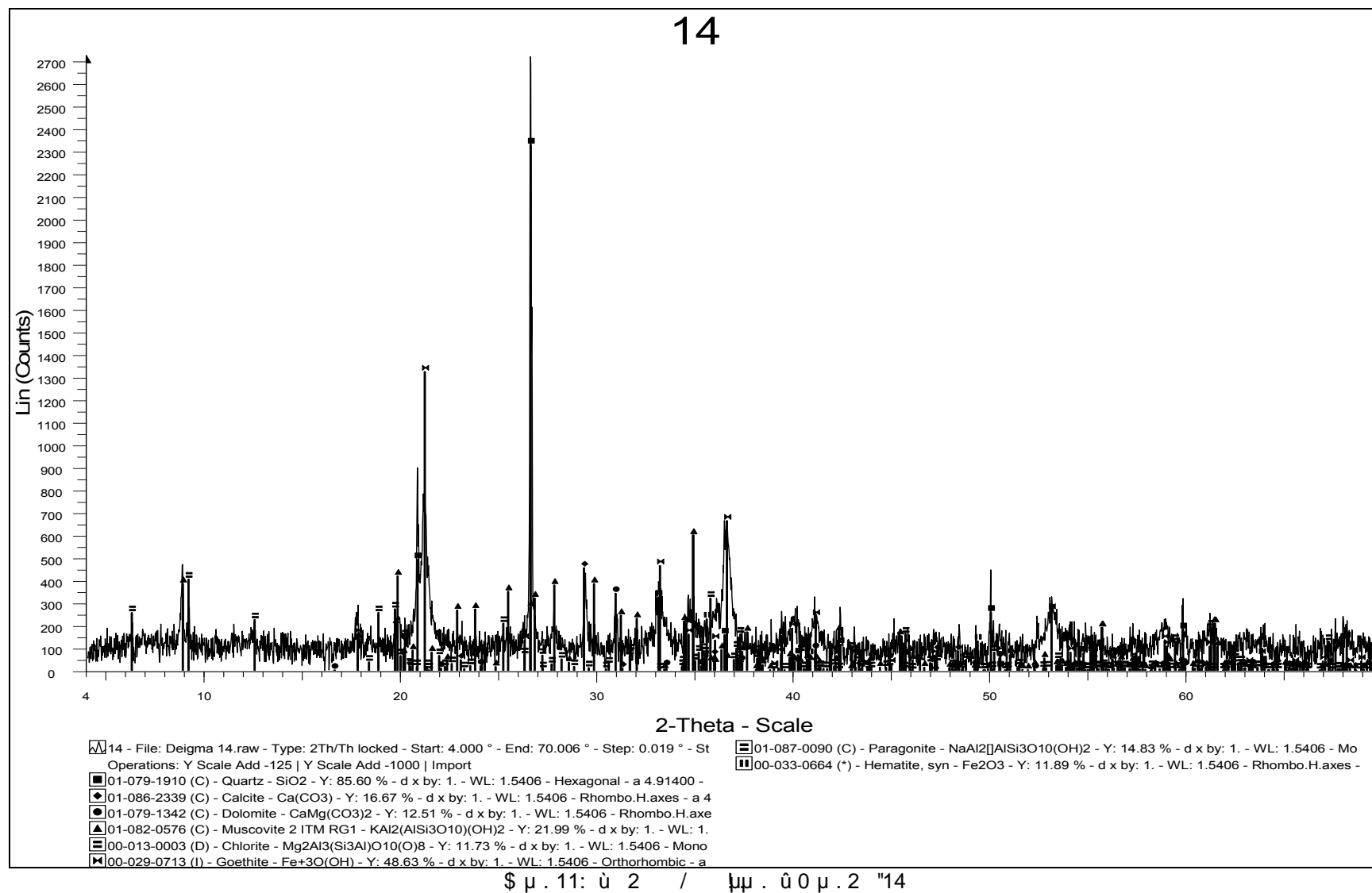


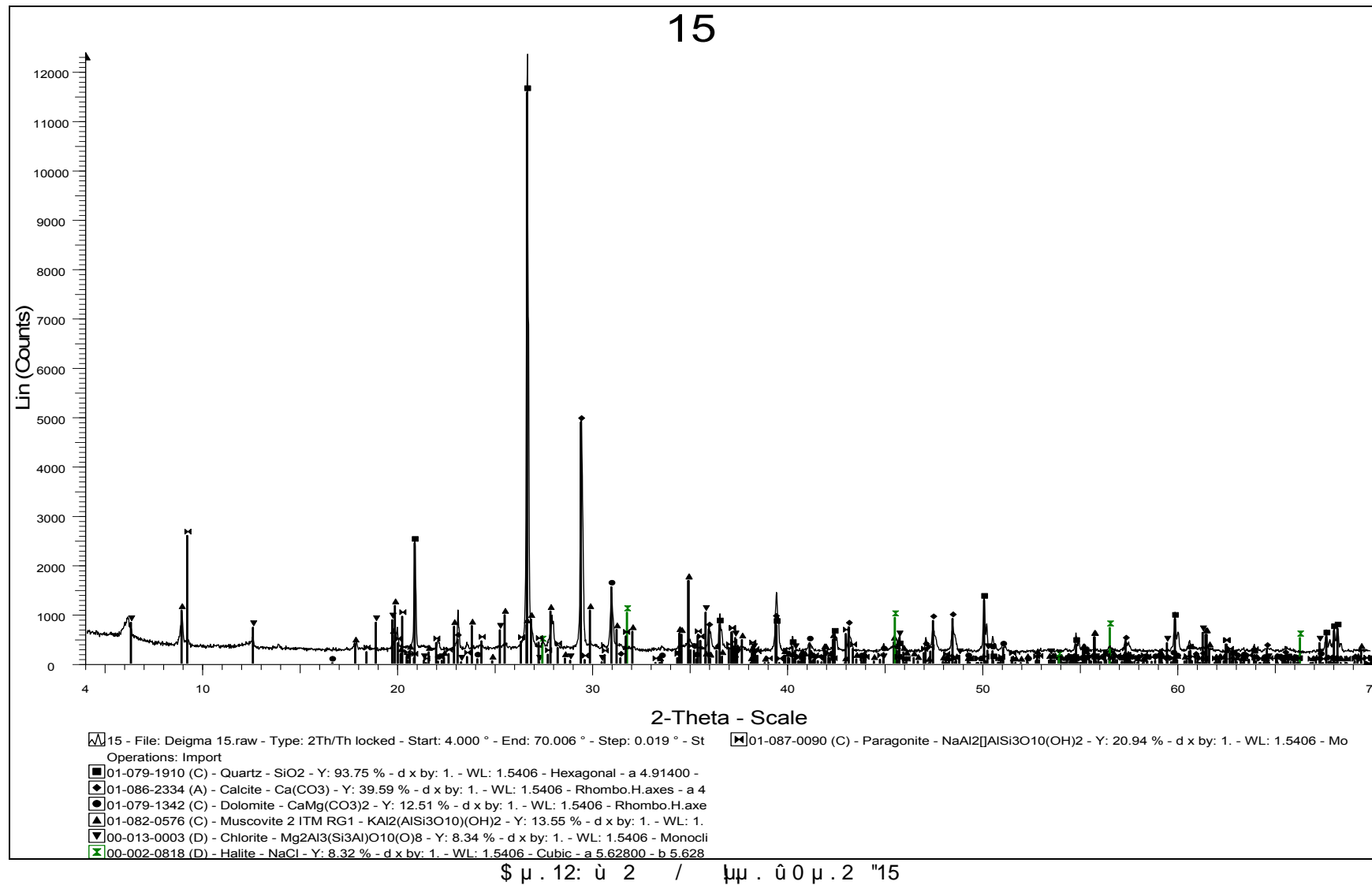


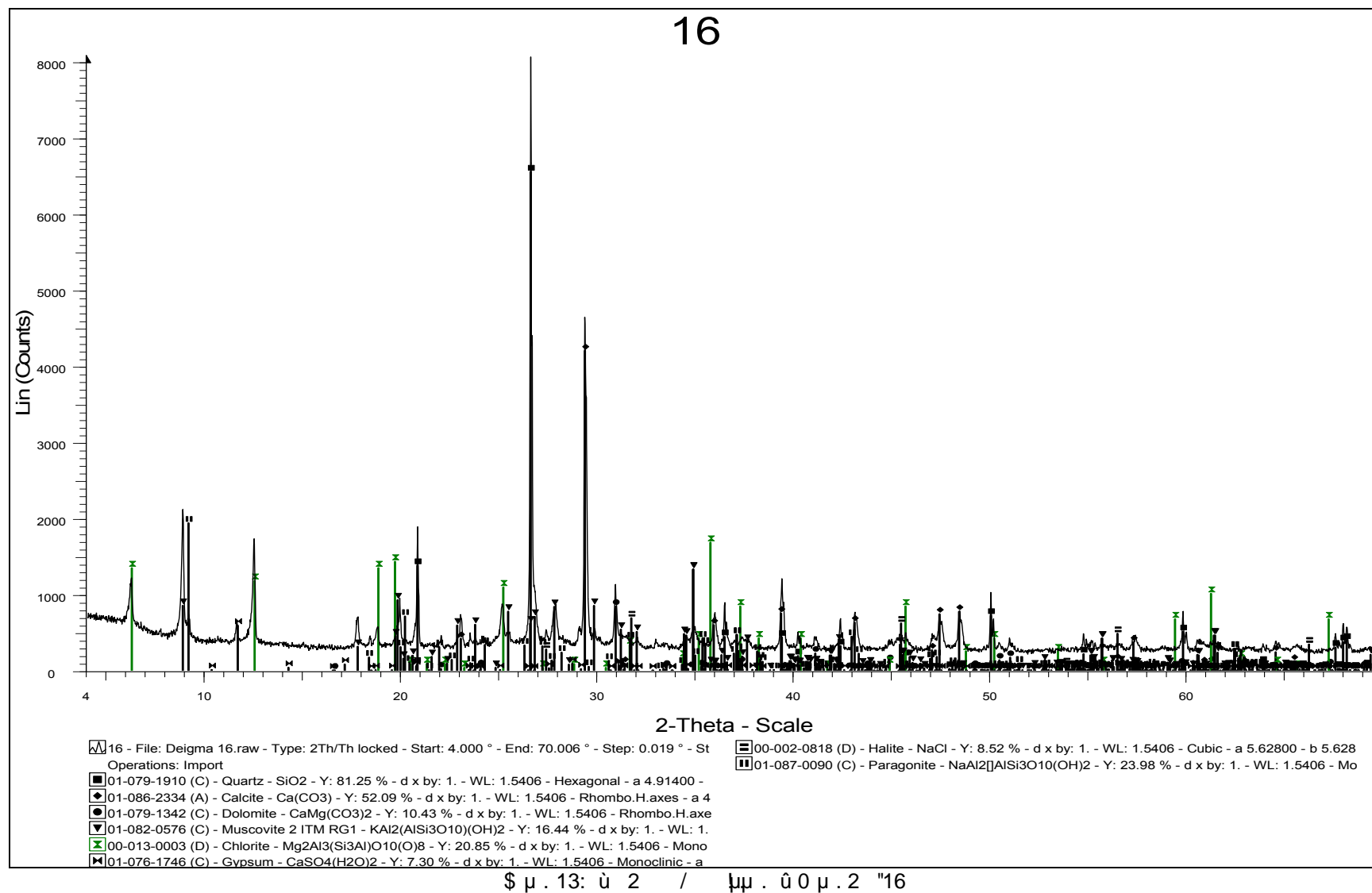


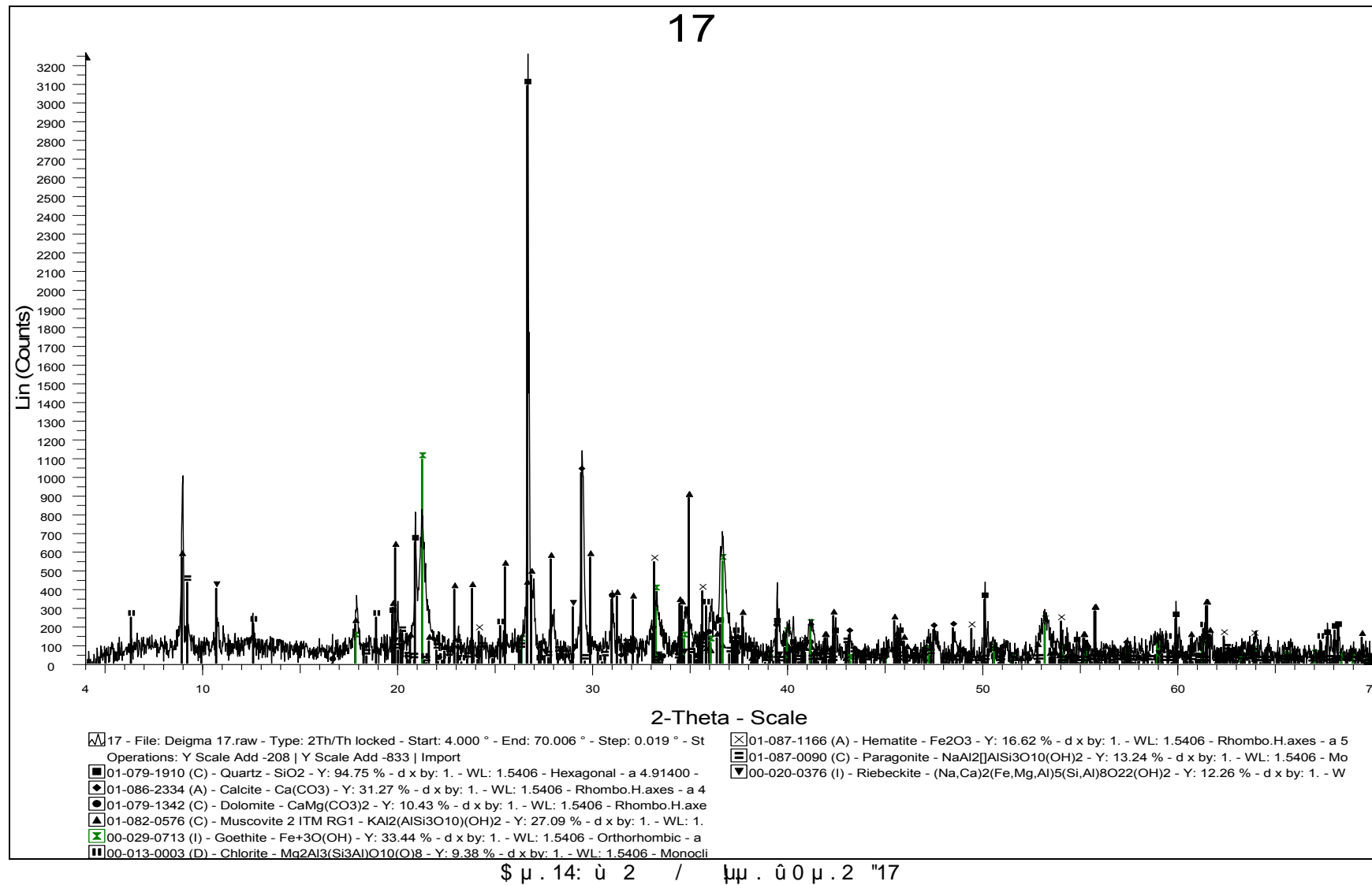
13

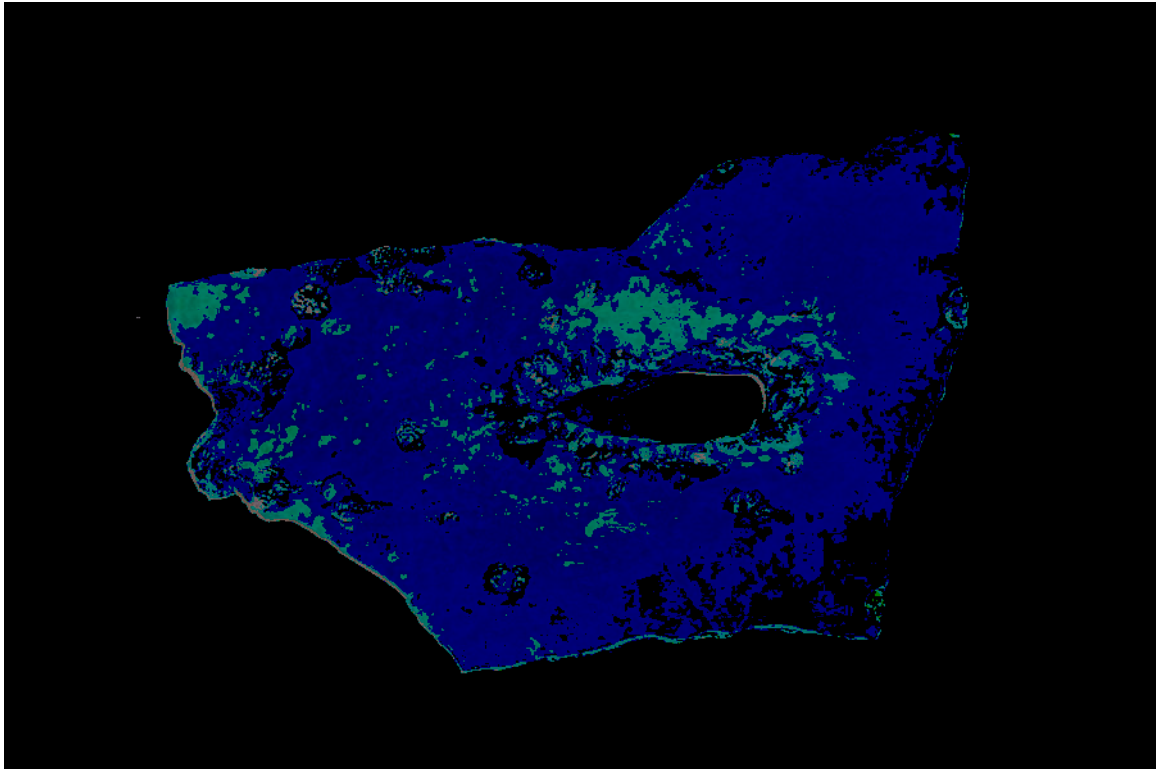




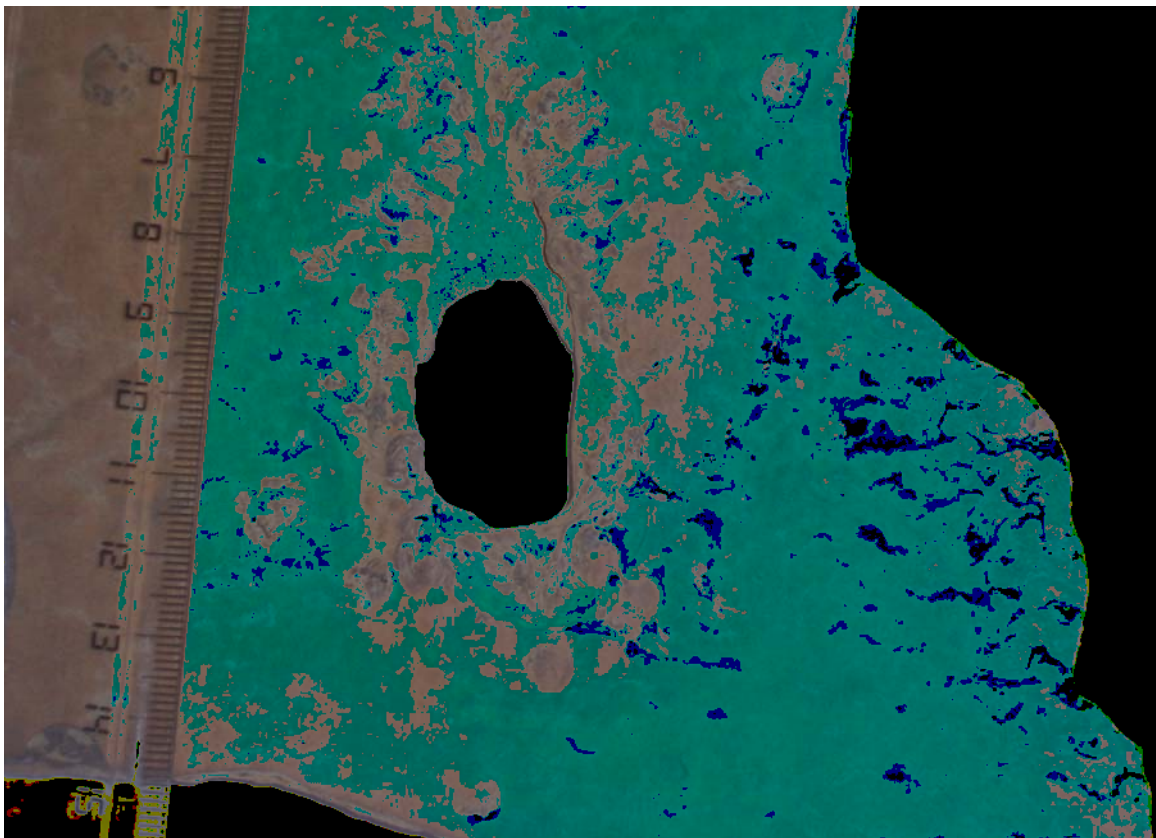




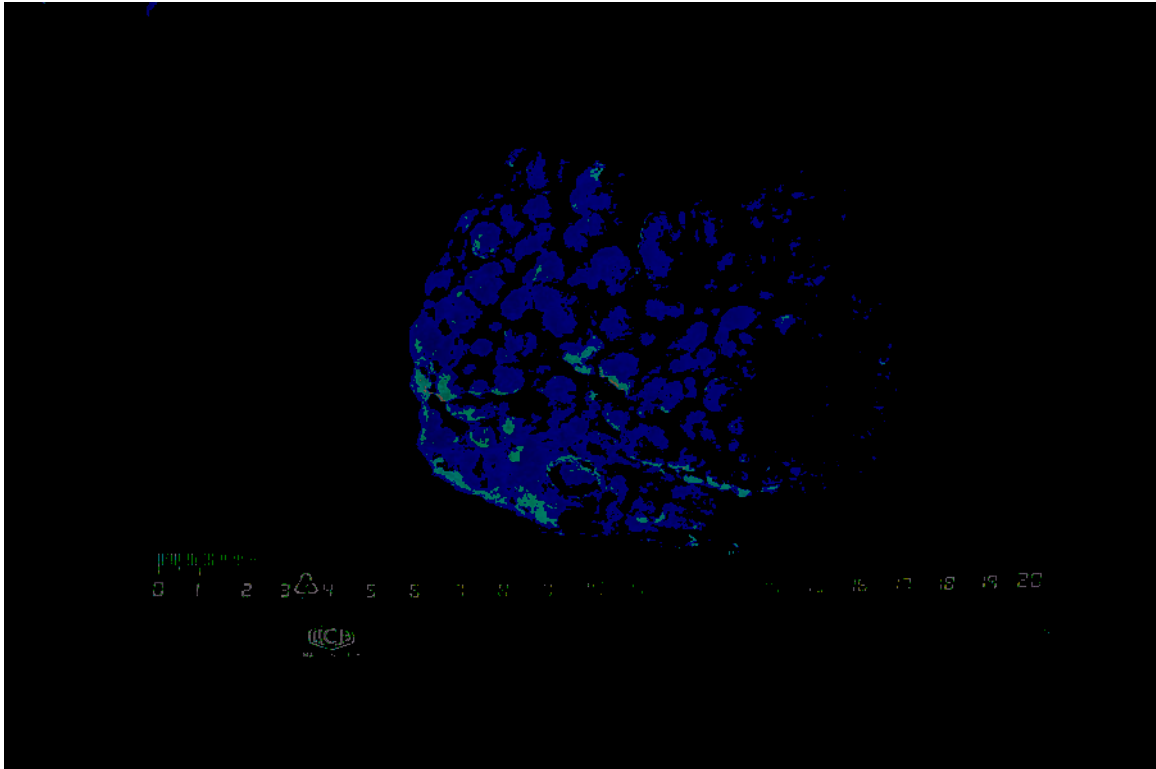




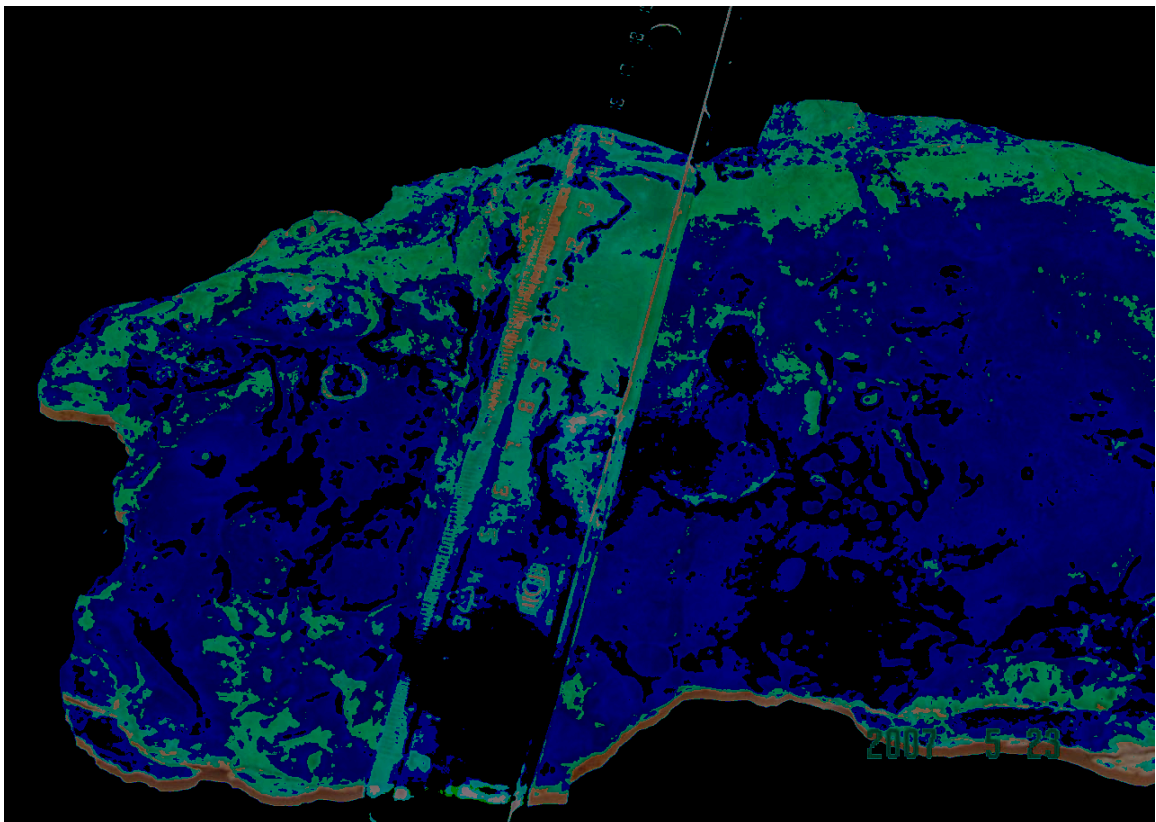
ü) .1: .! . 2 ! 12 / μ / 0 μ . 2 " ! * 12 . "



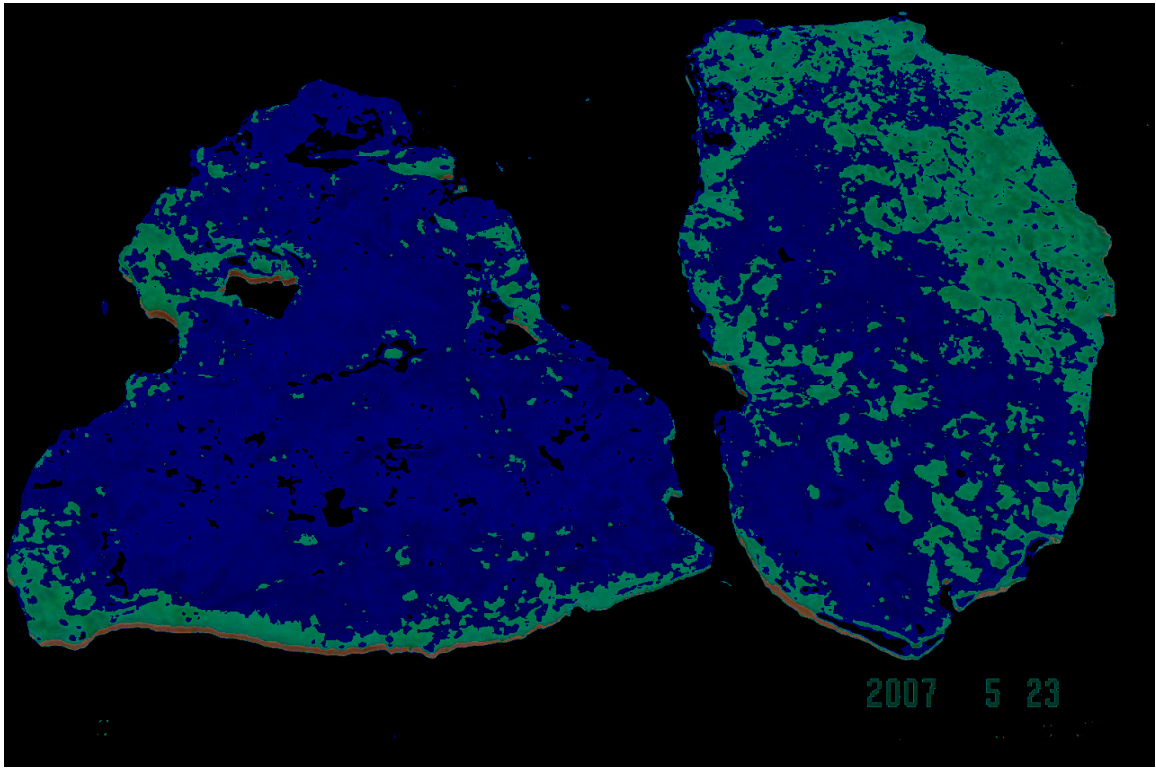
ü) 2: û μ Bioturbation 1 0 / 0 μ . ! * 12 . "



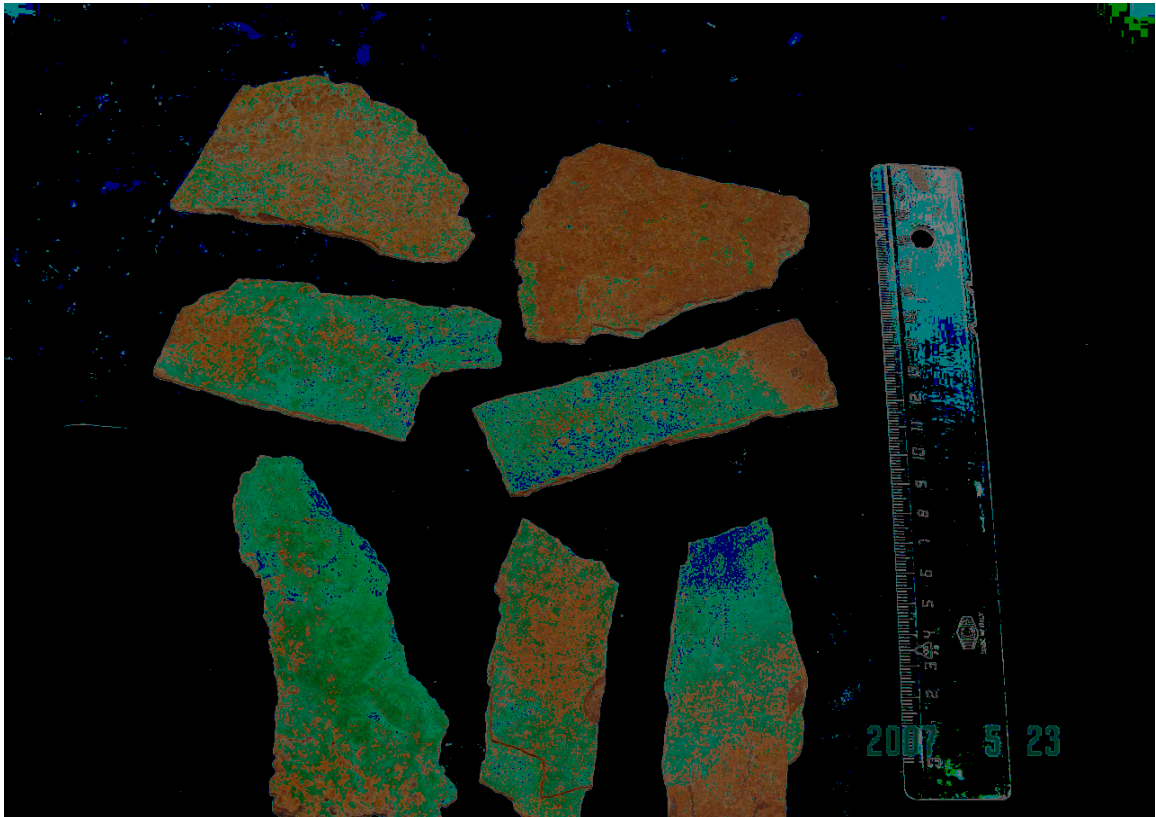
ü) .3: / ! *\$. ! *12.œ!+2 /0 µ.2 % ."



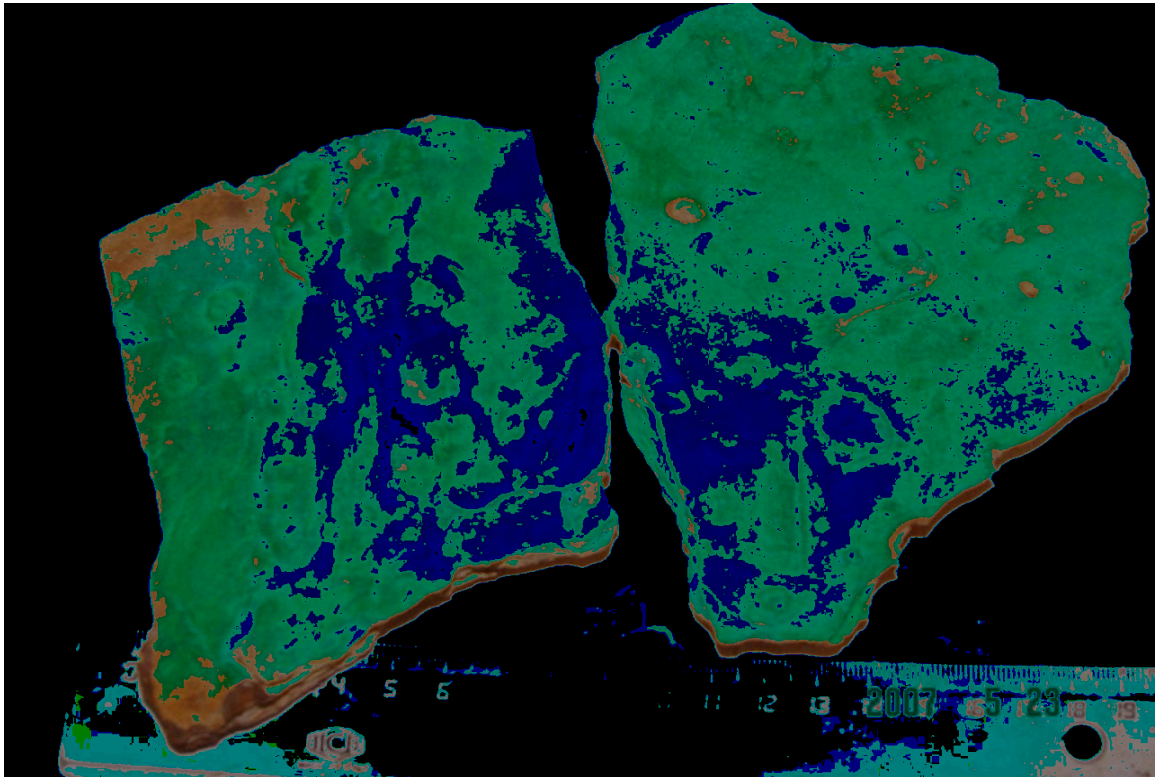
ü) .4: ! *12..œ)2 17



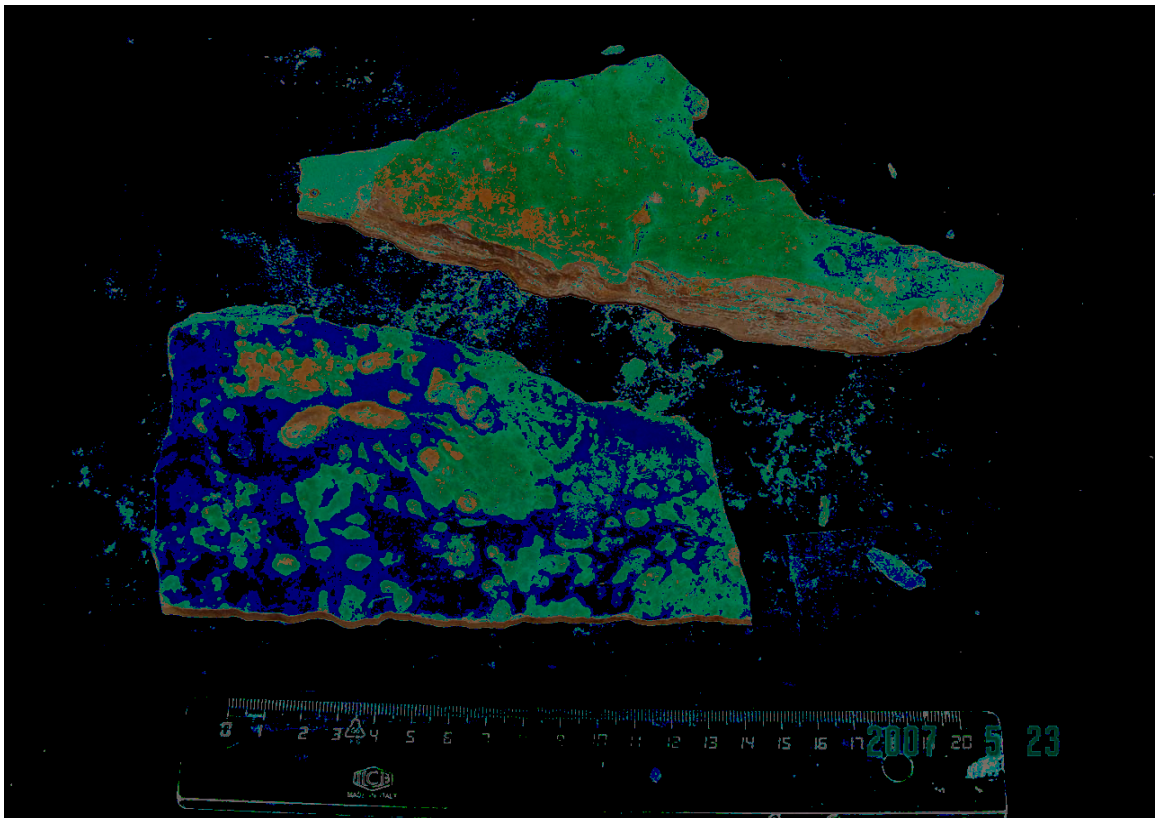
ü) .5: û µ "12"! *1202 # 17



ü) .6: / ! *\$0"! *1202 # 8



ü) .7: / ! * \$ 0 " ! * 1 2 0 " œ) 2 14



ü) .8: . ! . 2 ! 1 2 " ! * 1 2 0 2 # 14