



# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

## *Διπλωματική εργασία*

***«Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη ιζημάτων  
από Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης»***

***Γκιόκα Π. Αγάπη***

### Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Βασίλειος Περδικάσης, Ομότιμος Καθηγητής

Γεώργιος Τριανταφύλλου, Δρ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Χανιά 2014



## **Ευχαριστίες**

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για τις πολύτιμες γνώσεις του και την αμέριστη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνάς μου. Παράλληλα, τον κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου για την σημαντική του καθοδήγηση και τις συμβουλές του σε αυτήν την προσπάθεια, καθώς και τον καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση, μέλος της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής μου εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το ερευνητικό προσωπικό του εργαστηρίου για τη βοήθεια και τη συνεργασία που είχα μαζί τους· και τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στον διδάκτορα κ. Δανιήλ Μωραΐτη , στον κ. Βαγγέλη Πετράκη και στην κ. Όλγα Παντελάκη για τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας.

Τέλος, θέλω να αφιερώσω την συγκεκριμένη εργασία στην οικογένειά μου, που με στηρίζει σε κάθε μου βήμα.

Χανιά, Απρίλιος 2014

Αγάπη Γκιόκα

## Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική, μελετήθηκαν δείγματα ιζηματογενών πετρωμάτων από Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης, οι οποίες περιλαμβάνουν την περιοχή Χαιρεθιανά του νομού Χανίων, την περιοχή του Αποκόρωνα του νομού Χανίων και την περιοχή της Αγίας Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ορυκτολογικά και γεωχημικά, με σκοπό τον προσδιορισμό της σύστασής τους. Έμφαση δόθηκε στο διαχωρισμό και τη μελέτη του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την λεπτομερή μελέτη των δειγμάτων είναι η μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (XRD) για την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων και η μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων - Χ φθορισμού (XRF) για την χημική ανάλυση των δειγμάτων. Ακόμα, προσδιορίστηκε το αδιάλυτο υπόλειμμα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε κατανομή του μεγέθους των κόκκων του αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα έψησης σε θερμοκρασία 900°C για χρονικό διάστημα 12 ωρών και τα προϊόντα της έψησης αξιολογήθηκαν.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα δείγματα που αναλύθηκαν περιλαμβάνουν μαργαϊκούς ασβεστολίθους, ασβεστόμαργες, ασβεστολιθικές μάργες και μάργες. Τα δείγματα που αναλύθηκαν ανήκουν στην ενότητα των Βρυσσών και το αδιάλυτο υπόλειμμα τους κυμαίνεται από 5,10 έως 44,68. Η αξιολόγηση των προϊόντων της έψησης των δειγμάτων φανέρωσαν την επίδραση του χημισμού και της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών στη δημιουργία αυτών.

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	3
Περίληψη.....	4
Πίνακας περιεχομένων .....	5
1 Εισαγωγή .....	12
1.1 Γεωλογικό Περίγραμμα της Κρήτης.....	12
1.2 Αλπικά και Προ-αλπικά Πετρώματα .....	14
1.3 Μετά-αλπικά πετρώματα.....	18
2 Ανθρακικά Πετρώματα .....	26
2.1 Εισαγωγή .....	26
2.2 Βασικά χαρακτηριστικά ανθρακικών πετρωμάτων .....	27
2.3 Κυριότερα Ανθρακικά πετρώματα .....	29
2.3.1 Κρητίδα.....	29
2.3.2 Ασβεστόλιθος .....	29
2.3.3 Μάρμαρο .....	31
2.3.4 Τραβερτίνη.....	32
2.3.5 Μάργα .....	32
2.3.5 Δολομίτες.....	34
2.4 Χρήσεις ανθρακικών πετρωμάτων .....	35
2.4.1 Οι ασβεστόλιθοι ως πρώτες ύλες για την παραγωγή συνδετικών υλών (κονιών) .....	38
2.4.2 Αερικές κονίες - Άσβεστος .....	38
2.4.3 Υδραυλικές κονίες - Τσιμέντο .....	39
2.4.4.1 Υδραυλική Άσβεστος.....	41
2.4.4.2 Πυριτικό Διασβέστιο .....	43
3.1 Γενικά .....	45

3.2.1	Δειγματοληψία .....	45
3.2.2	Περιοχή Χαιρεθιανά Νομού Χανίων .....	47
3.2.3	Περιοχή Αποκόρωνα Νομού Χανίων .....	49
3.2.4	Περιοχή Αγίας Βαρβάρας Νομού Ηρακλείου .....	52
3.3	Μέθοδοι ανάλυσης - Πειραματική διαδικασία .....	56
3.3.1	Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων -X (XRD) .....	56
3.3.2	Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων –X φθορισμού (XRF) .....	59
3.3.3	Απώλεια πύρωσης - Πειράματα έψησης .....	60
3.3.4	Μέθοδος διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος.....	61
3.3.5	Κατανομή μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser .....	62
4	Αποτελέσματα .....	65
4.1	Αποτελέσματα αναλύσεων αρχικών δειγμάτων .....	65
4.1.1	Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης αρχικών δειγμάτων (XRD) 65	
4.1.2	Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων –X φθορισμού (XRF) αρχικών δειγμάτων .....	66
4.2	Χαρακτηρισμός αδιάλυτου υπολείμματος .....	71
4.2.1	Αποτελέσματα διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος.....	71
4.2.3	Ορυκτολογική ανάλυση αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων ....	73
4.2.3	Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων –X (XRF) των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος .....	75
4.2.4	Κατανομή μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser .....	78
4.3	Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης και πειραμάτων έψησης .....	88
5	Συμπεράσματα.....	95
	Βιβλιογραφία .....	98

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	128

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Ταξινόμηση των μαργαϊκών ιζημάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου (Barth et al., 1939; Pettijohn, 1975). .....	33
Πίνακας 2. Κύριες ορυκτολογικές ενώσεις τσιμέντου .....	40
Πίνακας 3. Γεωγραφικές συντεταγμένες σε δύο συστήματα για την παρουσίαση της περιοχής της δειγματοληψίας.....	47
Πίνακας 4. Χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων των αρχικών δειγμάτων από τις περιοχές μελέτης. Τα κύρια στοιχεία είναι σε οξείδια % κ.β. ....	68
Πίνακας 5. Αποτελέσματα προσδιορισμού αδιάλυτου υπολείμματος και χαρακτηρισμός δειγμάτων.....	72
Πίνακας 6. Χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος από τις περιοχές μελέτης. Τα κύρια στοιχεία είναι σε οξείδια % κ.β. ....	76
Πίνακας 7. Αποτελέσματα $d_{10}$ , $d_{30}$ , $d_{50}$ , $d_{60}$ , $d_{90}$ , $U$ και $C_c$ . ....	80
Πίνακας 8. Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης αρχικού δείγματος.....	88
Πίνακας 9. Ποσοτικός προσδιορισμός (% κ.β.) της ορυκτολογικής σύστασης των ψημένων δειγμάτων με τη βοήθεια του λογισμικού AutoQuan. ....	93



## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. (α) Γενικευμένος γεωλογικός χάρτης της Κρήτης και (β) η θέση της σε σχέση με το Ελληνικό τόξο και τις κυριότερες τεκτονο-στρωματογραφικές δομές του (η σύγχρονη σύγκλιση των τεκτονικών πλακών-κόκκινες γραμμές, το σύγχρονο και παλαιότερο ηφαιστειακό τόξο-κόκκινα και πράσινα τρίγωνα, τα κύρια μέτωπα επωθήσεων των εξωτερικών Ελληνίδων-Ιόνια και Παξοί πράσινα Πίνδος μπλε, τις Πλειο-Τεταρτογενείς θαλάσσιες λεκάνες της κεντρικής Ελλάδας-ροζ, οι κύριες σύγχρονες θαλάσσιες λεκάνες-γκρι, οι μεγάλες επιφάνειες αποκόλλησης Μειοκαινικής ηλικίας-πράσινες γραμμές με το βέλος να δείχνει τη φορά μέγιστης κλίσης (Βασιλάκης, 2006). ....	12
Εικόνα 2. Γενικός Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης (χαρτογράφηση ΙΓΜΕ, κλίμακα 1:500000). Με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς.....	13
Εικόνα 3. Η σχετική θέση των αλπικών ενοτήτων στη Κρήτη (Papanikolaou, 1988).....	18
Εικόνα 4. Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης (τροποποιημένος από Boneau,1976). Στο υπόμνημα: 1. Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα, 2. Οφιόλιθοι, 3. Κάλλυμα Αστερουσίων, 4. Κάλλυμα Βάτου, 5. Κάλλυμα Σπηλίου και Πρέβελι, 6.Κάλλυμα Τρίπολης (b. ασβεστόλιθοι, c. φλύσχης), 7 α. Κάλλυμα Φυλλιπτών-Χαλαζιτών, 8. Κάλλυμα Πλακωδών ασβεστολίθων, 9. Κάλλυμα Τρυπαλίου. ....	19
Εικόνα 5. Παλαιογεωγραφική εξέλιξη των Νεογενών ιζημάτων στην Κρήτη (κατά Meulenkamp et al.,1979). ....	20
Εικόνα 6. Σχηματική τομή στην οποία φαίνεται η σχετική θέση των Νεογενών σχηματισμών στην περιοχή της Κρήτης (Meulenkamp, 1979). ....	21
Εικόνα 7. Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας μιας τυπικής τσιμεντοβιομηχανίας.....	41
Εικόνα 8. Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας των περιοχών Α, Β και Γ. ....	46
Εικόνα 9. Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας των δειγμάτων Α1 και Α2.	49
Εικόνα 10. Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας της περιοχής του Αποκόρωνα του νομού Χανίων (συμβολίζονται με Β1, Β2, Β3, Β4 και Β5) και της περιοχής των Χαιρεθιανών του νομού Χανίων (συμβολίζονται με Α1 και Α2). ....	50

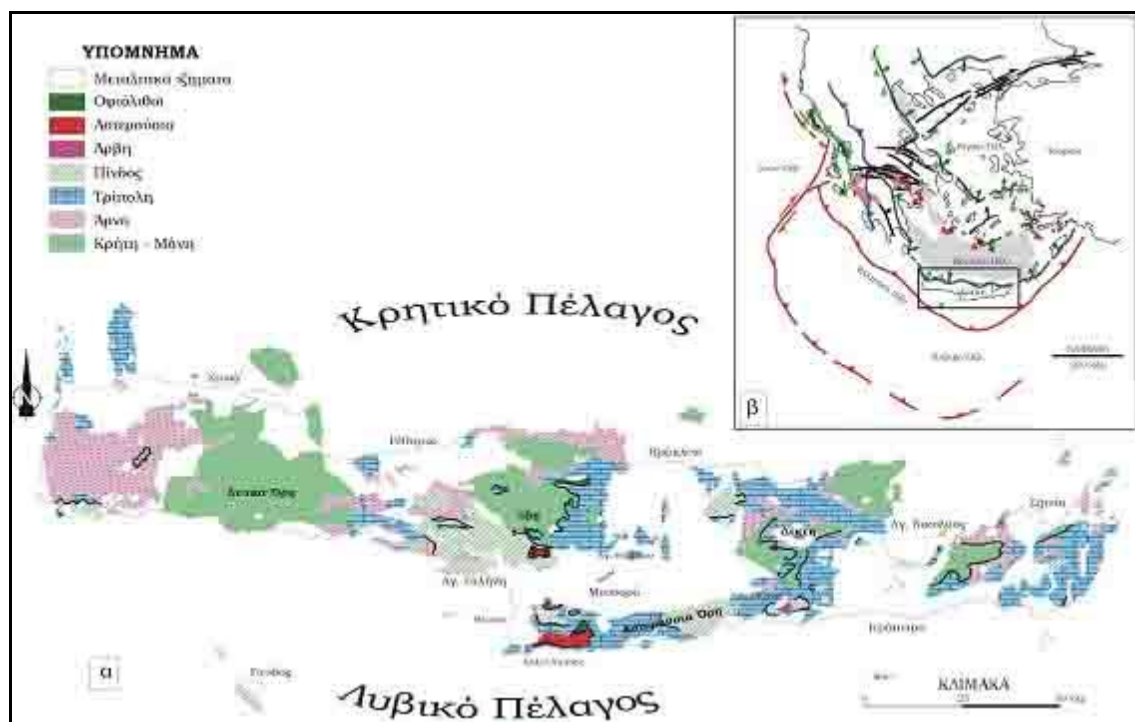
Εικόνα 11. Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας των δειγμάτων B1, B2, B3, B4 και B5.....	51
Εικόνα 12. Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου (συμβολίζονται με Γ1, Γ2, Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6). .....	53
Εικόνα 13. Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας των δειγμάτων Γ1, Γ2, Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6.....	54
Εικόνα 14. Επιλεγμένα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) των αρχικών δειγμάτων. Q= Χαλαζίας, Cc= Ασβεστίτης, Ar= Αραγονίτης, Pl= Αλβίτης, Kf= Καλιούχος άστριος K= Καολινίτης, I= Ιλλίτης, Gy= Γύψος, Pg= Παραγονίτης, Chl= Χλωρίτης, Ank= Ανκερίτης, Dol= Δολομίτης. ....	66
Εικόνα 15. Προβολή (α) του CaO ως προς το SiO <sub>2</sub> (β) του CaO ως προς το MgO , (γ) του CaO ως προς το Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (δ) του SiO <sub>2</sub> ως προς το Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> για τα δείγματα των περιοχών Α (κύκλος), Β (τετράγωνο) και Γ (τρίγωνο). Όπου Μπλε= Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, Πράσινο= Ασβεστόμαργα, Καφέ= Ασβεστολιθική μάργα, Κόκκινο= Μάργα. ....	69
Εικόνα 16. Προβολή (α) του CaO + MgO ως προς SiO <sub>2</sub> , (β) του CaO + MgO ως προς Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (γ) του K <sub>2</sub> O ως προς Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και (δ) του K <sub>2</sub> O ως προς Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> για τα δείγματα των περιοχών Α (κύκλος), Β (τετράγωνο) και Γ (τρίγωνο). Μπλε= Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, Πράσινο= Ασβεστόμαργα, Καφέ= Ασβεστολιθική μάργα, Κόκκινο= Μάργα.....	70
Εικόνα 17. Επιλεγμένα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος. Q= Χαλαζίας, Pl= Αλβίτης, Kf= Καλιούχος άστριος, K= Καολινίτης, I= Ιλλίτης, , Pg= Παραγονίτης, Chl= Χλωρίτης, Sm= Σμεκτίτης, T= Τάλκης, Ser= Σερπεντίνης. ....	74
Εικόνα 18. Χαρακτηριστικό ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ1 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας, στο οποίο φαίνεται με την διόγκωση του σμεκτίτη η παρουσία του χλωρίτη. ....	74

Εικόνα 19. Προβολή (α) του $\text{SiO}_2$ ως προς $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (β) του $\text{CaO} + \text{MgO}$ ως προς $\text{SiO}_2$ (γ) του $\text{CaO} + \text{MgO}$ ως προς $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ και (δ) του $\text{Al}_2\text{O}_3$ ως προς $\text{Fe}_2\text{O}_3$ για τα δείγματα των περιοχών Α (κύκλος), Β (τετράγωνο) και Γ (τρίγωνο). Μπλε= Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, Πράσινο= Ασβεστόμαργα, Καφέ= Ασβεστολιθική μάργα, Κόκκινο= Μάργα.....	77
Εικόνα 20. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Α. ....	81
Εικόνα 21. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Β. ....	82
Εικόνα 22. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Β(συνέχεια). ....	83
Εικόνα 23. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Β (συνέχεια). ....	84
Εικόνα 24. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Γ.....	85
Εικόνα 25. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Γ (συνέχεια). ....	86
Εικόνα 26. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Γ (συνέχεια). ....	87
Εικόνα 27. Επιλεγμένα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) των ψημένων δειγμάτων. C2S= Λαρνίτης, Q= Χαλαζίας, C= Οξείδιο ασβεστίου, CH= Πορτλανδίτης, C4AF= Μπαουνμιλλερίτης, C3A= Αργιλικό τριασβέστιο, CS= Βολλαστονίτης, C2AS= Γκελενίτης, M= Περίκλαστο, Cri= Χριστοβαλλίτης, Kf= Καλιούχος άστριος. ....	90
Εικόνα 28. Επιλεγμένο γραφήμα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan του ψημένου δείγματος B3.....	94

# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Γεωλογικό Περίγραμμα της Κρήτης

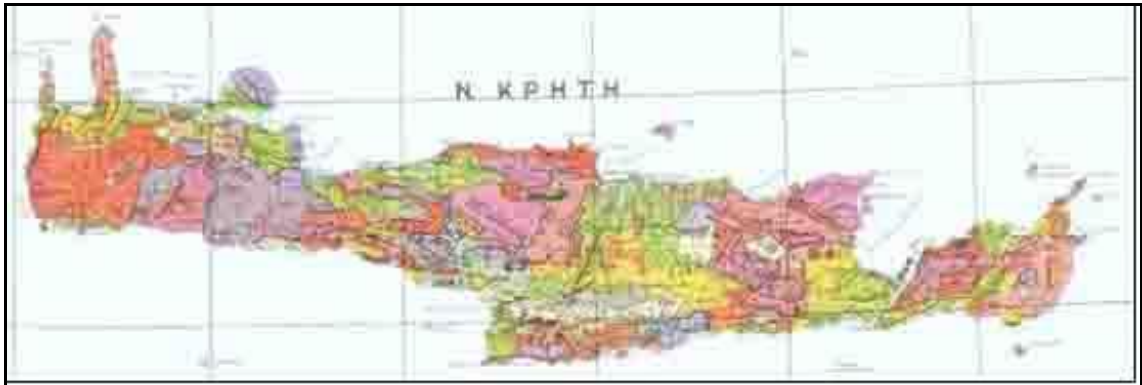
Η Κρήτη, βρίσκεται νότια του Αιγαίου πελάγους και αποτελεί το μεγαλύτερο νησί του ελλαδικού χώρου. Πρόκειται για μια επιμήκη χερσαία περιοχή με γενική διεύθυνση ανάπτυξης Α-Δ. Το νησί βρέχεται από το Κρητικό πέλαγος στο βορρά και από το Λιβυκό πέλαγος στο νότο. Η Κρήτη μαζί με τα Κύθηρα, την Κάσο, την Κάρπαθο και τη Ρόδο αποτελεί μέρος ενός τόξου το οποίο ονομάζεται «Ελληνικό τόξο» ή τόξο του Αιγαίου. Λόγω αυτής της ιδιαίτερης θέσης της χαρακτηρίζεται από μια πολύπλοκη γεωλογική δομή, που οφείλεται στην τεκτονική τοποθέτηση αλληπάλληλων καλυμμάτων από αλπικές ενότητες, σε ένα χώρο με σχετικά μικρό πλάτος αλλά και με διαρκή τεκτονική δραστηριότητα ακόμα και στη μετααλπική περίοδο.



Εικόνα 1. (α) Γενικευμένος γεωλογικός χάρτης της Κρήτης και (β) η θέση της σε σχέση με το Ελληνικό τόξο και τις κυριότερες τεκτονο-στρωματογραφικές δομές του (η σύγχρονη σύγκλιση των τεκτονικών πλακών - κόκκινες γραμμές, το σύγχρονο και παλαιότερο ηφαιστειακό τόξο - κόκκινα και πράσινα τρίγωνα, τα κύρια μέτωπα επωθήσεων των εξωτερικών Ελληνίδων-Ιόνια και Παξοί πράσινα Πίνδος μπλε, τις Πλειο-Τεταρτογενείς θαλάσσιες λεκάνες της κεντρικής Ελλάδας-ροζ, οι κύριες σύγχρονες θαλάσσιες λεκάνες-γκρι, οι μεγάλες επιφάνειες αποκόλλησης Μειοκαινικής ηλικίας-πράσινες γραμμές με το βέλος να δείχνει τη φορά μέγιστης κλίσης (Βασιλάκης, 2006).

Κατά την αναλυτική περιγραφή του παλαιογεωγραφικού τεκτονικού οικοδομήματος της Κρήτης, οι διάφοροι μελετητές διαφώνησαν σχετικά με τον αριθμό των καλυμμάτων και εισήγαγαν διαφορετική ονοματολογία για τα καλύμματα αυτά. Για παράδειγμα οι Creutzburg et al. (1977) παρουσιάζουν επτά καλύμματα πάνω από τη κατώτατη σχετικά αυτόχθονη ενότητα στο γεωλογικό χάρτη της Κρήτης, ενώ ο Φυτρολάκης (1980) καταλήγει σε πέντε τεκτονικά καλύμματα.

Ανάλογα με την τεκτονο-στρωματογραφική τους θέση και τη μεταμορφική τους ιστορία (Kilias et al., 1993; Fassoulas et al., 1994; Fassoulas, 1995), οι τεκτονικές αυτές ενότητες χωρίζονται από μια κανονική ρηξιγενή ζώνη απόσπασσης στα ανώτερα και τα κατώτερα καλύμματα. Τα κατώτερα καλύμματα, σε αντίθεση με τα ανώτερα, δέχτηκαν κατά το Άνω Ολιγόκαινο έως το Κάτω Μειόκαινο, την επίδραση μεταμόρφωσης σε συνθήκες υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας. Η εξαφάνιση ολόκληρων καλυμμάτων ή πετρολογικών σχηματισμών από το οικοδόμημα των καλυμμάτων, είναι πολύ συχνή στην κεντρική Κρήτη (Φασούλας, 2001).



Εικόνα 2. Γενικός Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης (χαρτογράφηση ΙΓΜΕ, κλίμακα 1:500000). Με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς.

Όπως φαίνεται στο χάρτη που εκδόθηκε από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών που παρατίθεται παραπάνω, το μεγαλύτερο ποσοστό πετρωμάτων προνεογενούς ηλικίας που δομούν περισσότερο από το 70% της Κρήτης ανήκουν σε μια ακολουθία μεταμορφωμένων πετρωμάτων, γνωστή ως «Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι», η παλαιογεωγραφική τοποθέτηση των οποίων παραμένει ένα ανοικτό γεωλογικό κεφάλαιο. Η ομάδα των Πλακωδών

Ασβεστολίθων κατατάσσεται στην προχώρα των Ελληνίδων και τα πετρώματα της εμφανίζονται και στην κεντρική και νότια Πελοπόννησο, στην Κάσο, στην Κάρπαθο και στη Ρόδο. Χαρακτηριστικό της ακολουθίας αυτής είναι η έντονη τεκτονική συμπίεση με έντονη πτύχωση, λεπίωση, εφιππεύσεις και συν-κινηματική μεταμόρφωση. Επιπλέον από τον ίδιο χάρτη είναι εμφανές πως το ένα τρίτο του νησιού είναι καλυμμένο από ιζήματα του Νεογενούς και του Πλειόκαινου.

## 1.2 Αλπικά και Προ-αλπικά Πετρώματα

Τα αλπικά και τα προ-αλπικά πετρώματα της Κρήτης σχηματίστηκαν πριν ή κατά τη διάρκεια της αλπικής ορογένεσης και εμφανίζονται σε διάφορα καλύμματα του νησιού. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα αλπικά και τα προ-αλπικά πετρώματα διακρίνονται στα ανώτερα και τα κατώτερα καλύμματα, με βάση τη μεταμόρφωση και την τεκτονική τους. Το κατώτερο τμήμα περιλαμβάνει τη σχετικά αυτόχθονη σειρά, τα πετρώματα της οποίας μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας, ενώ το ανώτερο τμήμα αποχωρίστηκε από τις τεκτονικά υπερκείμενες μέσω μιας επιφάνειας αποκόλλησης. Η φορά μέγιστης κλίσης αυτού του κανονικού ρήγματος μικρής κλίσης είναι προς τα βόρεια και αρκετοί συγγραφείς υποστηρίζουν ότι ευθύνεται για τη δημιουργία της ασύμμετρης τάφρου του Κρητικού πελάγους (Βασιλάκης, 2006).

Τα κατώτερα καλύμματα περιλαμβάνουν τρεις επιμέρους κατηγορίες καλυμμάτων. Το κατώτερο κάλυμμα των **Πλακωδών Ασβεστολίθων** (ή της Ίδας ή της Κρήτης-Μάνης) αποτελείται από νηριτικά και πελαγικά ιζήματα (Ertting et al., 1972; Φυτρολάκης, 1978) και δομεί πάνω από το 70% της Κρήτης, καταλαμβάνοντας κυρίως πυρήνες των μεγάλων οροσειρών. Στη βάση του καλύμματος αυτού παρουσιάζονται σχιστόλιθοι και ψαμμίτες Περμικής ηλικίας. Με στρωματογραφική ασυμφωνία ακολουθούν νηριτικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες (στρώματα Φόδελε) άνω Περμικής ηλικίας και στη συνέχεια, μέχρι το Σκύθιο, κλαστικοί δολομίτες και ασβεστόλιθοι και μετά από ένα στρωματολιθικό δολομίτη Νόριας ηλικίας. Ακολουθεί ένας σχηματισμός από αργιλικούς σχιστόλιθους, κλαστικά ιζήματα και δολομίτες, αγνώστου ηλικίας

(Creutzburg et al., 1977), το στρώμα του Γκίγκιλου, κυρίως στην περιοχή του οροπεδίου του Ομαλού Χανίων. Από το Μέσο Ιουρασικό μέχρι το Ηώκαινο, η ιζηματογένεση συνεχίζεται με την απόθεση των τυπικών πλακωδών ασβεστολίθων με πυριτικές ενστρώσεις και κονδύλους (Φασούλας, 2001) και κλείνει με την απόθεση λεπτού στρώματος ασβεστο-φυλλιτών που ονομάζεται μεταφλύσχη των πλακωδών ασβεστολίθων (Φυτρολάκης, 1978). Εμφανίσεις του μεταφλύσχη παρατηρούνται σε αρκετές περιοχές της ανατολικής, κεντρικής και δυτικής Κρήτης. Τα στρώματα μεταβαίνουν ομαλά από τους πλακώδεις ασβεστόλιθους αρχικά με ανθρακική ιζηματογένεση, προς τυπική αργιλική στο τέλος. Ολόκληρη η ενότητα είναι μεταμορφωμένη. Η απουσία χαρακτηριστικών διαγνωστικών ορυκτών, λόγω της επικράτησης των ανθρακικών πετρωμάτων καθιστά δύσκολη την κατανόηση του τύπου και του βαθμού της μεταμόρφωσης (Ρεπούσκου, 2001). Τα πετρώματα των Πλακωδών Ασβεστολίθων αποτέθηκαν αρχικά σε ένα ρηχό, νηριτικό περιβάλλον, που σταδιακά μεταβλήθηκε σε καθαρά πελαγικό, βαθιάς θάλασσας (Φυτρολάκης, 1980).

Στη δυτική Κρήτη πάνω από τους Πλακώδεις Ασβεστολίθους εμφανίζεται το κάλυμμα του Τρυπαλίου το οποίο αναπτύσσεται και σε ένα μεγάλο τμήμα των Λευκών Όρεων. Το κάλυμμα αυτό αποτελείται από μεταμορφωμένους δολομίτες, δολομιτικούς ασβεστόλιθους, λατυποπαγείς ασβεστόλιθους έως γραουβάκες, σκούρους κυψελώδεις δολομίτες, άσπρα ζαχαρόκκοκα μάρμαρα και μεμονομένες εμφανίσεις γύψου. Η γεωτεκτονική θέση και σημασία του καλύμματος αυτού παραμένει ακόμα άγνωστη (Φασούλας, 2001).

Στην ανώτερη τεκτονικά θέση των κατώτερων καλυμμάτων βρίσκεται το κάλυμμα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών. Το κάλυμμα περιλαμβάνει όλα τα μεταμορφωμένα πετρώματα που βρίσκονται τεκτονικά πάνω από την ενότητα των Πλακωδών ασβεστολίθων και του Τρυπαλίου και κάτω από τους ασβεστόλιθους της ενότητας Γαβρόβου-Τρίπολης, η οποία αποτελεί τμήμα της ανώτερης ενότητας με τα καλύμματα της Τρίπολης και Πίνδου. Αποτελείται από δύο επιμέρους τμήματα, το ανώτερο με φυλλίτες, σχιστόλιθους, χαλαζίτες, μάρμαρα και μετα-ηφαιστειακά πετρώματα και το κατώτερο με μετα-γραουβάκες, χαλαζίτες, σχιστόλιθους, δολομίτες και εβαπορίτες. Η ηλικία του καλύμματος θεωρείται Περμική έως Άνω Τριαδική (Φυτρολάκης, 1980; Krahf et al., 1983). Το κάλυμμα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών, όπως και τα υπόλοιπα

κατώτερα καλύμματα, μεταμορφώθηκε κατά το Άνω Ολιγόκαινο μέχρι το Κάτω Μειόκαινο σε συνθήκες Υψηλής Πίεσης/ Χαμηλής Θερμοκρασίας (8-10 kb, 300-400°C, Seidel et al., 1982; Theye et al., 1992). Τα τυπικά μεταμορφικά ορυκτά είναι ο γλαυκοφανής, αραγωνίτης, καρφόλιθος και χλωριτοειδές. Επιπλέον, στην περιοχή της Σητείας στην ανατολική Κρήτη, εμφανίζονται μεταμορφωμένα πετρώματα Ερκύνιας ηλικίας μέσα στους Φυλλίτες-Χαλαζίτες (Seidel et al., 1982; Theye et al., 1992). Σύμφωνα με τους Φυτρολάκη (1980) και Seidel et al (1982) τα πετρώματα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών πιθανόν αντιπροσωπεύουν ένα προ-αλπικό ηπειρωτικό τέμαχος.

Τα ανώτερα καλύμματα αποτελούνται από τεκτονικές ενότητες που μπορούν να συσχετιστούν με τις λιθοτεκτονικές ενότητες της κεντρικής Ελλάδας και των Κυκλάδων (Bonneau, 1984; Kiliass et al., 1993). Πάνω από την κύρια ζώνη απόσπασσης βρίσκονται τα μη μεταμορφωμένα αλπικά ιζήματα των καλυμμάτων της **Τρίπολης και Πίνδου** (Creutzburg et al., 1977; Boneau & Fleury, 1971; Seidel et al., 1982). Το κάλυμμα της Τρίπολης, συναντάται είτε απευθείας πάνω στους Πλακώδεις ασβεστόλιθους είτε πάνω στα υπολείμματα της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει έντονο κατακερματισμό στη βάση του. Το κάλυμμα αυτό εμφανίζεται κυρίως στην κεντρική και ανατολική Κρήτη. Αυτά τα καλύμματα αποτελούν τη συνέχεια προς νότο των αντίστοιχων καλυμμάτων των ζωνών Γαβρόβου- Τρίπολης και Πίνδου της ηπειρωτικής Ελλάδας (Φασούλας, 2001). Το κάλυμμα της Τρίπολης αποτελείται κυρίως από σχηματισμούς φλύσχη, μέσο-παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθους και δολομίτες οι οποίοι αντιστοιχούν στη γεωτεκτονική ζώνη Γαβρόβου-Τρίπολης. Παρόλο το μεγάλο πάχος που παρουσιάζουν τα ανθρακικά πετρώματα της Τρίπολης έχουν κατατμηθεί εξαιτίας των επωθήσεων και των ρηγμάτων και συναντώνται πολλές φορές ως τεκτονικά ράκη πάνω στους υποκείμενους τεκτονικά σχηματισμούς. Το κάλυμμα της Πίνδου αποτελείται από Τριαδικής έως Ιουρασικής ηλικίας, πελαγικά ιζήματα (όπως ραδιολαρίτες, κερατόλιθους, ασβεστόλιθους και αργίλους), ακολούθως από ένα Άνω Κρητιδικής ηλικίας Πρώτο φλύσχη, πελαγικούς, πλακώδεις ασβεστόλιθους Παλαιοκαινικής ηλικίας και τέλος από έναν Παλαιοκαινικό/Ηωκαινικό φλύσχη (Φασούλας, 2001). Τα πετρώματα της ενότητας αυτής, τα οποία παρουσιάζουν λιθολογικές ομοιότητες με τα αντίστοιχα πετρώματα της γεωτεκτονικής ζώνης Ωλονού-Πίνδου της

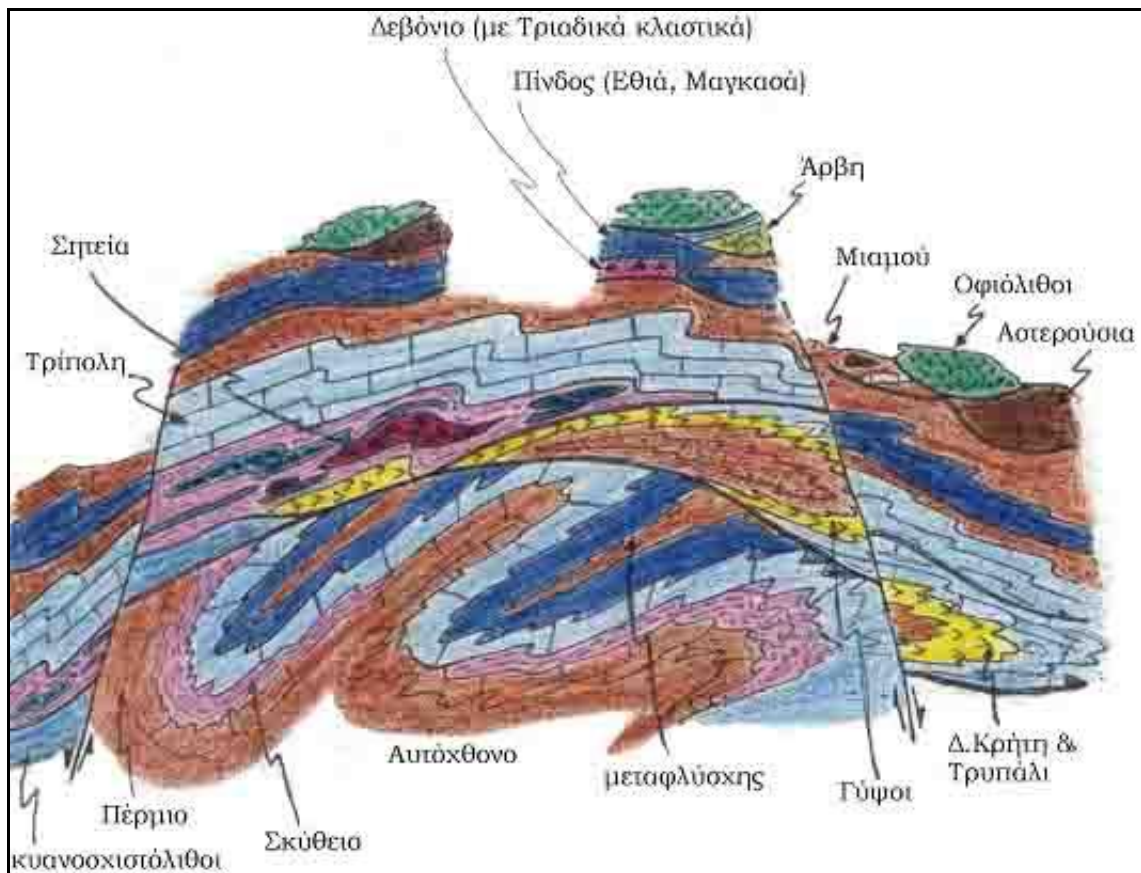


ηπειρωτικής Ελλάδας, είναι τεκτονικά τοποθετημένα πάνω στην ενότητα Γαβρόβου-Τρίπολης και μερικές φορές και στην ενότητα Φυλλιτών-Χαλαζιτών (Creutzburg et al., 1977).

Πάνω από το κάλυμμα της Πίνδου και κάτω από τα κρυσταλλικά πετρώματα του καλύμματος των Αστερουσίων βρίσκονται τεκτονικά τοποθετημένες και ανακατεμένες μεταξύ τους οι ενότητες του **Βάτου, Μιαμούς, Άρβης, Σπηλίου και Πρέβελι**, σχηματίζοντας ένα “**melange**”, δηλαδή τεκτονικό ανακάτεμα (Φασούλας, 2001). Οι ενότητες αυτές τοποθετήθηκαν πρόσφατα σε ένα τεκτονικό κάλυμμα που ονομάστηκε Τεκτονικό “melange” (Φασούλας, 1995) λόγω της εμφάνισης και της ιδιαίτερης δομής τους. Επιμέρους, οι ενότητες Βάτου, Άρβης και Μιαμού αποτελούνται από πολύ χαμηλής μεταμόρφωσης ιζήματα, ενώ η ενότητα του Σπηλίου από μεταμορφωμένα πετρώματα με το ορυκτό βαροϊσίτη, και τεκτονισμένους σερπεντινίτες (Krahl et al., 1982) που σχετίζονται με ένα παλιό οφιολιθικό κάλυμμα. Η ενότητα του Πρέβελι περιλαμβάνει σχιστόλιθους, μάρμαρα και πετρώματα μεταμορφωμένα σε συνθήκες υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας, που μεταμορφώθηκαν πιθανά κατά το Παλαιόκαινο-Ηώκαινο (Kiliass et al., 1993), ή κατά το Άνω Ιουρασικό (Seidel et al., 1977). Τα πετρώματα του Πρέβελι περικλείουν υπολειμματικές δομές που σχετίζονται με κάποια παλιά ζώνη υποβύθισης (Φασούλας, 1995).

Στην ανώτερη τεκτονικά θέση των ανώτερων καλυμμάτων της Κρήτης βρίσκονται τα καλύμματα των Αστερουσίων και των Οφιολίθων. Το κάλυμμα των **Αστερουσίων** αποτελείται κυρίως από αμφιβολίτες, χαλαζίτες, γνεύσιους και σχιστόλιθους, που μεταμορφώθηκαν, κατά το Άνω Κρητιδικό σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας/ χαμηλής πίεσης (700°C, 5 Kb) (Φασούλας, 2001). Πιθανόν τα κάλυμμα αυτό να αντιπροσωπεύει τη συνέχεια μιας μεγάλης ηπειρωτικής μάζας που εμφανίζεται ακόμη στις Κυκλάδες και τη Μικρά Ασία (Φυτρολάκης, 1980; Hall, 1987). Χαρακτηριστικά μεταμορφωμένα ορυκτά του καλύμματος των Αστερουσίων είναι ο σιλλιμανίτης, ο ανδalousίτης, ο κορδιερίτης, η κεροσίλβη, ο γρανάτης και ο βιοτίτης. Οι ανώτερες τεκτονικά ενότητες και κύρια η ενότητα των **Οφιολίθων-κρυσταλλοσχιστωδών** (Φυτρολάκης, 1980), αποτελούν ένα σύνθετο πολύμεικτο τεκτονικό κάλυμμα το οποίο αποτελείται από μια μεγάλη ποικιλία λιθολογικών σχηματισμών διαφόρου

ηλικίας. Στην ενότητα των οφιολίθων ανήκουν σερπεντινίτες, περιδοίτες και γαύροι Άνω Ιουρασικής ηλικίας, που αντιπροσωπεύουν ένα ωκεάνιο φλοιό.



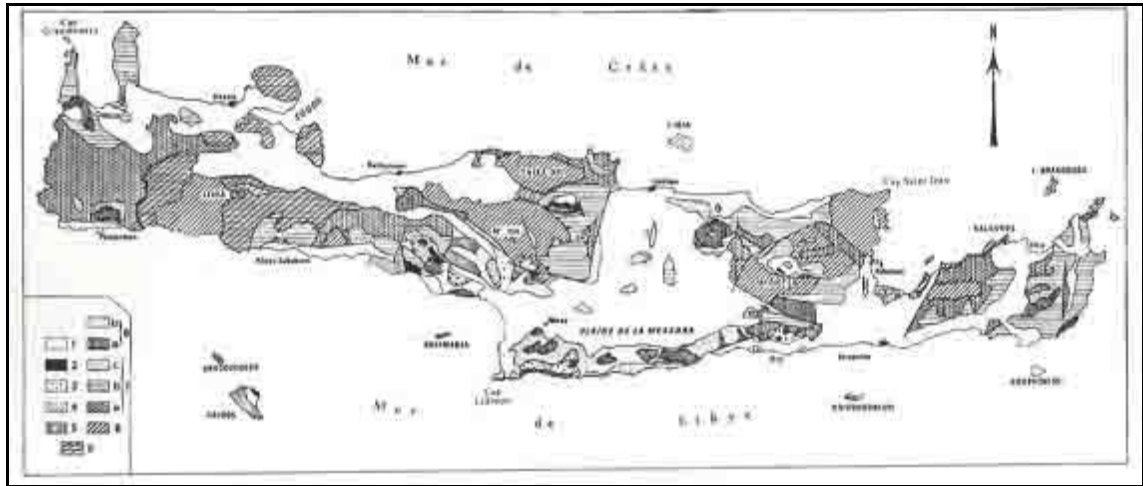
Εικόνα 3. Η σχετική θέση των αλπικών ενοτήτων στη Κρήτη (Papanikolaou, 1988)

Τέλος πάνω από τους αλπικούς σχηματισμούς βρίσκονται ιζήματα του Νεογενούς και Τεταρτογενούς που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική, τα οποία συνήθως έχουν κυμαινόμενο πάχος και εξάπλωση στις διάφορες περιοχές της Κρήτης.

### 1.3 Μετά-αλπικά πετρώματα

Τα μετά-αλπικά πετρώματα της Κρήτης περιλαμβάνουν Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα που αποτέθηκαν ασύμφωνα στα κατώτερα και ανώτερα καλύμματα, μέσα σε λεκάνες με διεύθυνση ανατολή-δύση ή βορρά-νότου. Οι μεγαλύτερες σε έκταση Νεογενείς εμφανίσεις τοποθετούνται κατά μήκος της βόρειας πλευράς του νησιού (νομοί Χανίων και Ρεθύμνου), στο βύθισμα του

νομού Ηρακλείου, ανάμεσα στον Άγιο Νικόλαο και στην Ιεράπετρα και στην περιοχή της Σητείας στην Ανατολική Κρήτη. Σε όλο το νησί απαντώνται διασκορπισμένες εμφανίσεις. Από τον χάρτη που παρατίθεται παρακάτω είναι φανερό πως τα Νεογενή και Τεταρτογενή Ιζήματα καλύπτουν περισσότερο από το ένα τρίτο του νησιού της Κρήτης.

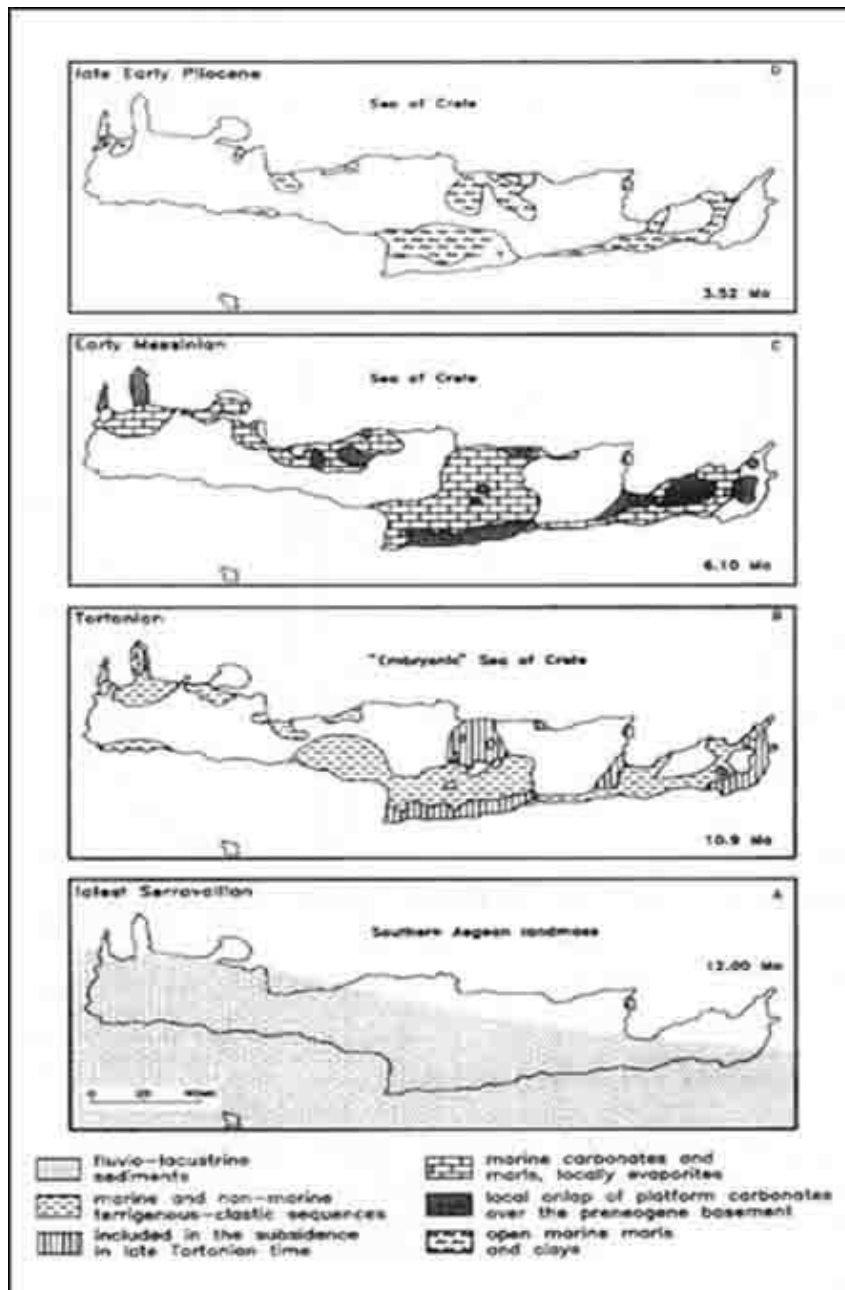


Εικόνα 4. Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης (τροποποιημένος από Boneau, 1976). Στο υπόμνημα: 1. Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα, 2. Οφιόλιθοι, 3. Κάλλυμα Αστερουσίων, 4. Κάλλυμα Βάτου, 5. Κάλλυμα Σπηλίου και Πρέβελι, 6. Κάλλυμα Τρίπολης (b. ασβεστόλιθοι, c. φλύσχης), 7 α. Κάλλυμα Φυλλιτών-Χαλαζιτών, 8. Κάλλυμα Πλακωδών ασβεστολίθων, 9. Κάλλυμα Τρυπαλίου.

Τα μεταλλικά πετρώματα είναι θαλάσσιας και ηπειρωτικής προέλευσης και πληρούν κατά κανόνα Νεογενείς λεκάνες. Τα συνηθέστερα ιζηματογενή πετρώματα του Ανώτερου Νεογενοῦς (Ανώτερο Μειόκαινο – Πλειόκαινο) είναι ασβεστόλιθοι (κυρίως οργανογενείς), δολομίτες, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, άργιλοι, άμμοι, χαλαρά και συνεκτικά κροκαλοπαγή και λατυποπαγή, εμφανίσεις εβαποριτών και γαιανθράκων συχνά με οικονομική σημασία. Με δεδομένο ότι κάποιες χερσαίες Νεογενείς αποθέσεις μπορεί να έχουν διαβρωθεί, η απουσία τους δεν αποδεικνύει απαραίτητως θαλάσσιες συνθήκες απόθεσης (Βασιλάκης, 2006). Οι Τεταρτογενείς σχηματισμοί περιλαμβάνουν μεγάλη ποικιλία θαλάσσιων και χερσαίων στην πλειοψηφία τους μη συνεκτικών αποθέσεων. Σημαντικότερες Τεταρτογενείς ηπειρωτικές αποθέσεις αποτελούν τα πλευρικά κορήματα των βουνών, τα οποία ανάλογα με το είδος των υλικών τους, το χρώμα και το βαθμό συνεκτικότητάς τους μπορούν να προσδιορίσουν τις διάφορες κλιματικές εποχές του Τεταρτογενοῦς και κατά συνέπεια να βοηθήσουν στη

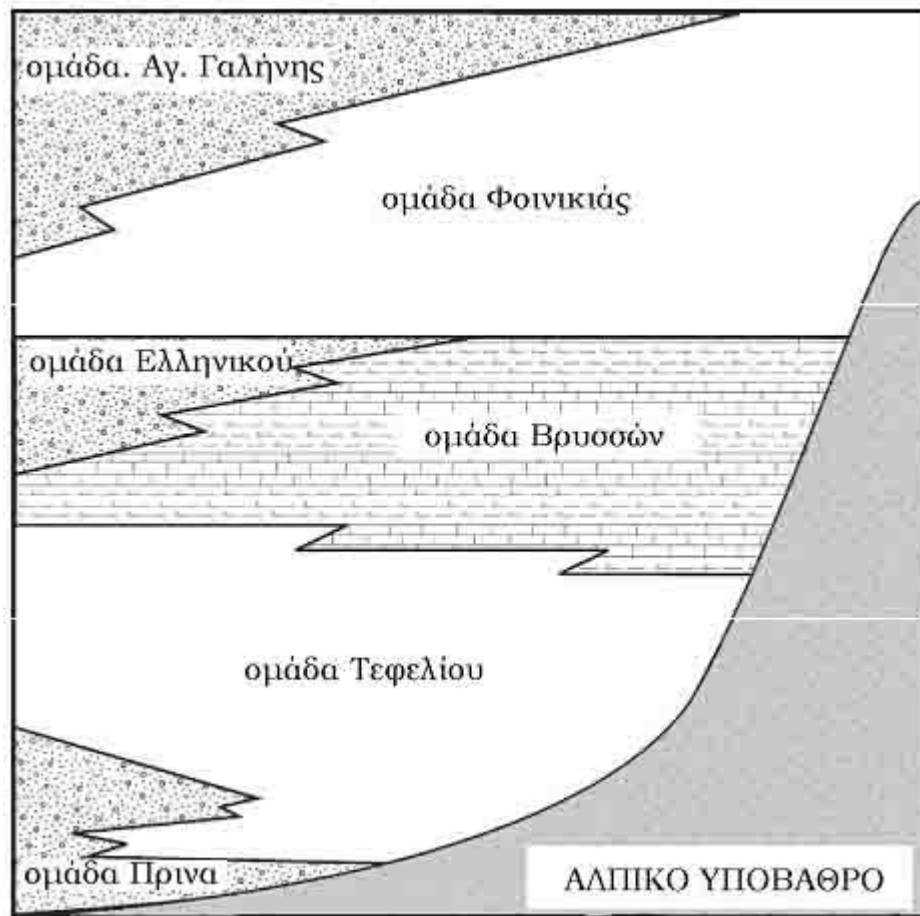
στρωματογραφική διαίρεση. Επίσης, η υψομετρική τους θέση, το μέγεθος των υλικών και ο τρόπος απόθεσής τους βοηθούν στον προσδιορισμό νεοτεκτονικών κινήσεων (Τρανός & Παυλίδης, 2008).

Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται μια σειρά από απλοποιημένους παλαιογεωγραφικούς χάρτες για τους Νεογενείς σχηματισμούς της Κρήτης.



Εικόνα 5. Παλαιογεωγραφική εξέλιξη των Νεογενών ιζημάτων στην Κρήτη (κατά Meulenkaamp et al., 1979).

Πάνω από εξήντα λιθοστρωματογραφικές ενότητες του Νεογενούς έχουν αναγνωριστεί στην Κρήτη (Dermitzakis, 1969; Freudenthal, 1969; Meulenkamp, 1969; De Bruijn et al., 1971; Sissingh, 1972; Gradstein, 1973; Zachariasse, 1975; Fortuin, 1977; Meulenkamp et al., 1979), οι οποίες ταξινομήθηκαν σε έξι ομάδες σχηματισμών και συγκεκριμένα στις ομάδες του Πρίνα, του Τεφελίου, των Βρυσσών, του Ελληνικού, της Φοινικιάς και της Αγίας Γαλήνης (Meulenkamp et al., 1979). Στην Εικόνα 6 παρουσιάζεται η διάταξη αυτών των ομάδων.



Εικόνα 6. Σχηματική τομή στην οποία φαίνεται η σχετική θέση των Νεογενών σχηματισμών στην περιοχή της Κρήτης (Meulenkamp, 1979).

1. **Ενότητα Πρίνα**: Περιλαμβάνει τα πρώτα μεταλπικά ιζήματα, που αποτέθηκαν κατά το Μέσο/Ανω Μειόκαινο (Σερραβάλλιο) σε περιβάλλον γλυκού-υφάλμυρου νερού ή ρηχής θάλασσας (Παπαπέτρου- Ζαμάνη, 1966; Αναπλιώτης, 1976). Αποτελείται από σκουρόχρωμα ασβεστολιθικά κορήματα και κροκάλες, που είναι συνήθως πολύ καλά συγκολλημένα με ασβεστιτικό υλικό. Από την ολισθητική κίνηση μεγάλων διαστάσεων αλπικών πετρωμάτων

(μαρμάρων, γρανιτών, ασβεστολίθων κλπ.) δημιουργήθηκαν σε ορισμένα σημεία μεγάλες πτυχοειδείς δομές λόγω βαρύτητας. Η ενότητα του Πρίνα τοποθετείται ασύμφωνα πάνω στα πετρώματα του υποβάθρου και συχνά αποτελεί τη βάση της στρωματογραφικής στήλης των μετα-απλικών ιζημάτων. Πολύ καλές εμφανίσεις της υπάρχουν στην περιοχή δυτικά της Τυλίσσου στη λεκάνη του Μυλοποτάμου της κεντρικής Κρήτης, βόρεια της Ιεράπετρας στην ανατολική Κρήτη και στην περιοχή Τοπολίων δυτικά από τα Χανιά (Φασούλας, 2001).

2. **Ενότητα Τεφελίου**: Στην ενότητα αυτή ανήκουν ιζήματα, τα οποία αποτέθηκαν με ασυμφωνία κατά το ανώτερο Σερραβάλλιο μέχρι το Κατώτερο Τορτόνιο και είτε υπέρκειται της ομάδας Πρίνα είτε επικάθεται ασύμφωνα απευθείας στο προ-Νεογενές υπόβαθρο. Αποτελείται από χερσογενή, κλαστικά ιζήματα, όπως κροκαλοπαγή, άμμους και αργίλους που αντιπροσωπεύουν ένα περιβάλλον απόθεσης γλυκού, υφάλμυρου ή θαλάσσιου νερού. Σύμφωνα με τους Meulenkamp et al. (1971), το σύνολο των ιζημάτων της ενότητας προήλθε από ένα χώρο βόρεια και ανατολικά του σημερινού νησιού. Η ενότητα Τεφελίου εμφανίζεται κυρίως στην κεντρική Κρήτη και στα Χανιά και αποτελείται από τους σχηματισμούς του Βιάννου, του Σκινιά και του Αμπελούζου. Πιο αναλυτικά:

**Σχηματισμός Βιάννου**: Έχει ηλικία Σερραβάλλιο και περιλαμβάνει αμμώδεις και ιλυώδεις λιμναίες αποθέσεις με μικρές ενδιαστρώσεις από πολύμικτα κροκαλοπαγή ποταμο-χειμάρρειας προέλευσης (Meulenkamp, 1979). Είναι γενικά λεπτο-κοκκώδης και στα πρώην ποτάμια κανάλια κυριαρχούν ψαμμίτες. Οι κατευθύνσεις των παλαιορευμάτων αυτών είναι γενικά προς τα ΝΔ-Δ. Κοντά στο χωριό Άνω Βιάννος παρατηρείται μια γενική μείωση του μεγέθους προς τα ανώτερα στρώματα, η οποία οφείλεται στη διαπλοκή των ρεμάτων μεταξύ τους και τον αναστομωτικό χαρακτήρα τους με την πλημμυρική κοίτη και σχετίζεται άμεσα με ρηχές, λιμναίες αποθέσεις (Willmann, 1982). Δυτικά του χωριού Βιάννος κοντά στο χωριό Κασσάνους εμφανίζονται ψαμμίτες, που δείχνουν ότι η διεύθυνση ροής των παλαιο-ρεμάτων ήταν από την ανατολή προς τη δύση, και καλύπτουν τους παλαιότερους ορίζοντες της ποταμο-λιμναίας ακολουθίας του σχηματισμού Βιάννου. Το συνολικό πάχος του σχηματισμού υπολογίζεται περίπου 400 μέτρα. Κοντά στο χωριό Γωνιά βρίσκεται η βορειότερη εμφάνιση του σχηματισμού Βιάννου και αποτελείται από ποταμο-λιμναίες άμμους και

μερικές ανθρακικές ενδιαστρώσεις. Στη λεκάνη του Ηρακλείου, ο αντίστοιχος ποταμο-λιμναίος σχηματισμός Βιάννου, είναι ο σχηματισμός Μαλέ.

**Σχηματισμός Σκινιά:** Πάνω από το σχηματισμό Βιάννου αποτέθηκε σε συμφωνία ο σχηματισμός Σκινιά, ο οποίος αποτελείται από αργίλους ηλικίας Ανώτερου Σερραβαλλίου και με πάχος περίπου 200 μέτρα (Zachariasse, 1975).

**Σχηματισμός Αμπελούζου:** Το κατώτερο τμήμα του σχηματισμού Αμπελούζου ηλικίας Κάτω Τορτονίου, αποτέθηκε πάνω από το σχηματισμό Σκινιά και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία ιζηματογενών φάσεων, κροκαλοπαγών ριπιδίων μέχρι ομογενών ψαμμιτών υφαλοκρηπίδας (De Bruijn, et al., 1971; Sissingh, 1972; Meulenkamp, et al., 1979). Αποτελείται από ποτάμιες ακολουθίες, με κροκαλοπαγή που περιέχουν κροκάλες προερχόμενες από τον υποκείμενο, ηωκαινικό φλύσχη της ενότητας Πίνδου αλλά και οφιολιθικής σύστασης. Επιπλέον, παρατηρείται μια συνολική τάση αύξησης του βάθους απόθεσης που χαρακτηρίζεται από κυκλοθέματα που αντικατοπτρίζουν εναλλαγές λεπτόκοκκων και αδρόκοκκων δελταϊκών αποθέσεων. Κατά τη διάρκεια του Τορτονίου, έλαβε χώρα μια μετάβαση από αμμώδεις παράκτιες αποθέσεις, σε μαργαϊκές αποθέσεις ανοιχτής θάλασσας, με χαρακτηριστικό γκρι-μπλε χρώμα, που εκφράζει στρωματογραφικά τη μετάβαση από το κατώτερο προς το ανώτερο τμήμα του σχηματισμού Αμπελούζου. Προς τα ανώτερα μέλη του σχηματισμού οι ποτάμιες αποθέσεις μεταβαίνουν προς παράκτιους και θαλάσσιους πηλίτες και ψαμμίτες, με χαρακτηριστικά απολιθώματα *Pecten*, *Clypeaster*, *Lithothamnium* και *Ostrea*. Ο υπερκείμενος σχηματισμός αυτός παρουσιάζει μια μετάβαση, από τους αργίλους περιοχής εκβολής ποταμού και κροκαλοπαγών, σε ψαμμίτες μικρού θαλάσσιου βάθους με άφθονα απολιθωμένα οστρακώδη.

3. **Ενότητα Βρυσσών:** Κατά τη διάρκεια του Τορτονίου- κάτω Μεσσηνίου, αποτέθηκαν βιοκλαστικοί, συχνά υφαλογενείς-κοραλλιογενείς, ασβεστόλιθοι που συνοδεύονται από εναλλαγές ταινιωτών μαργών ρηχής θάλασσας, που αποτελούν την ενότητα των Βρυσσών (Παπαπέτρου- Ζαράνη, 1966; Αναπλιώτης, 1976; Δερμιτζάκης & Γεωργιάδου-Δικαιούλια, 1979). Σε μερικές θέσεις οι μάργες περιέχουν ενδιαστρώσεις γύψου. Η ενότητα των Βρυσσών υπέρκειται των ιζημάτων του Τεφελίου, του προνεογενούς υποβάθρου και σε

μερικές περιπτώσεις της ενότητας Πρίνα. Παραδείγματα εμφανίσεων με ασυμφωνία πάνω στα πετρώματα του υποβάθρου αποτελούν, η περιοχή βόρεια της Τυλίσου και κοντά στο χωριό Βρύσες του νομού Χανίων. Χαρακτηριστικός σχηματισμός της Ομάδας Βρυσσών είναι αυτός της Αγίας Βαρβάρας στη Νεογενή λεκάνη του Ηρακλείου.

**Σχηματισμός Αγ. Βαρβάρας:** Το σύνολο της ομάδας Βρυσσών αποτελείται από το σχηματισμό της Αγ. Βαρβάρας, ο οποίος περιλαμβάνει βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους ηλικίας Ανώτερου Τορτονίου – Μεσσηνίου. Τα κατώτερα τμήματα της ακολουθίας στις βορειότερες και στις νοτιότερες περιοχές αποτελούνται από αναμιγμένα κλαστικά προϊόντα αποσάθρωσης με ανθρακικές αποθέσεις μικρού θαλάσσιου βάθους. Στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης της Μεσαράς, ο σχηματισμός Αγ. Βαρβάρας χαρακτηρίζεται από κανονικές εναλλαγές ομοιογενών και φυλλωδών μαργών, βαθέος θαλάσσιου περιβάλλοντος. Τα ανώτερα στρώματα του σχηματισμού περιέχουν κατά θέσεις γύψο, ο οποίος σχετίζεται με την κρίση αλατότητας της Μεσογείου, κατά την περίοδο του Μεσσηνίου (Κίσσας, 2013).

4. **Ενότητα Ελληνικού:** Στο τέλος του Μεσσηνίου, οι έντονες τεκτονικές ανυψώσεις και η διάβρωση είχαν ως αποτέλεσμα την απόθεση της ενότητας του Ελληνικού (Benda et al. 1974; Γεωργιάδου- Διακαιούλια, 1979). Η ενότητα αυτή αποτελείται από μη-θαλάσσια, χονδρόκοκκα κροκαλοπαγή, ποταμολιμναία και λιμνοθαλάσσια ιζήματα με σώματα εβαποριτών και γύψων. Η ομάδα Ελληνικού υπέρκειται της ομάδας Βρύσες, των παλαιών Νεογενών στρωμάτων και κατά τόπους του αλπικού υπόβαθρου.

5. **Ενότητα Φοινικιάς:** Στην ενότητα αυτή ανήκουν πετρώματα, τα οποία κατά τη διάρκεια του κάτω με μέσο Πλειόκαινου αποτέθηκαν ασύμφωνα πάνω στα Μειοκαινικά ιζήματα. Η ενότητα της Φοινικιάς αποτελείται στη βάση, από μαργαϊκά κροκαλοπαγή και ακολούθως από λευκές μάργες και αργίλους ανοικτής θάλασσας, με κατά τόπους εναλλαγές καστανόχρωμων διατομιτών (Γεωργιάδου- Δικαιούλια, 1979; Zachariasse, 1979; Φρυδάς, 1998).

6. **Ενότητα Αγ. Γαλήνης:** Την ίδια χρονική περίοδο με αυτή της ενότητας της Φοινικιάς, η περιοχή του Ηρακλείου ανυψώθηκε σημαντικά λόγω τεκτονικών κινήσεων και αποχωρίστηκε έτσι από την περιοχή της Μεσσαράς με την οποία



μέχρι τότε είχαν κοινή ιζηματογένεση (Meulenkamp et al., 1979). Η διάβρωση των πετρωμάτων της περιοχής του Ηρακλείου τροφοδότησε με ιζήματα τη λεκάνη της Μεσσαράς, σχηματίζοντας τα κοκκινωπά χερσαία κροκαλοπαγή και άμμους της ενότητας Αγ. Γαλήνης (Φασούλας, 2001). Η ενότητα εμφανίζεται χαρακτηριστικά στην περιοχή της Αγ. Γαλήνης Μεσσαράς και αποτελεί το νεότερο σχηματισμό του Πλειόκαινου για την Κρήτη (Meulenkamp et al., 1979).

Κατά το Πλειστόκαινο οι μεγάλες διακυμάνσεις της επιφάνειας της θάλασσας, είχαν ως αποτέλεσμα την απόθεση των τεταρτογενών, θαλάσσιων αναβαθμίδων και ασβεστολίθων, καθώς και χερσαίων, κοκκινωπών κροκαλοπαγών και άμμων. Τέτοιες εμφανίσεις παρατηρούνται στις νότιες και βόρειες ακτές του νησιού.

## 2 Ανθρακικά Πετρώματα

### 2.1 Εισαγωγή

Τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν το 7,9% του συνολικού όγκου των πετρωμάτων του φλοιού της γης, από τα οποία το 64,7% είναι πυριγενή και το 27,4% είναι μεταμορφωμένα, καλύπτοντας το 75% της επιφάνειας της γης. Τα ιζήματα συνήθως αποθέτονται σε στρώματα διαφορετικής πετρολογικής σύστασης και ιστού. Από τη μελέτη τους συμπεραίνουμε τις περιβαλλοντικές συνθήκες του γεωλογικού παρελθόντος, αλλά και τη γεωλογική ιστορία της γης (Τσιραμπίδης, 2008).

Η παρούσα μελέτη αφορά τα ανθρακικά ιζήματα, τα οποία αποτελούν το 25% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων και η ηλικία τους φτάνει μέχρι 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια. Έχουν ποικίλο χρώμα τεφρό, λευκό, ερυθρό, καστανό, μαύρο, υποκίανθο. Όλα τα ανθρακικά πετρώματα αναβράζουν με αραιά ή πυκνά διαλύματα οξέων.

Τα ανθρακικά πετρώματα έχουν προέλευση χημική αλλά και βιογενή. Τα χημικά ιζήματα είναι προϊόντα επενέργειας χημικών παραγόντων, ενώ στα βιοχημικά επιδρούν στο σχηματισμό τους ή και συμμετέχουν πολλές φορές στο πέτρωμα (με τη μορφή απολιθωμάτων), φυτικά υπολείμματα και ζωικοί οργανισμοί (Tucker & Wright, 1990).

Τα χαρακτηριστικότερα γνωρίσματα που παρουσιάζουν τα ανθρακικά πετρώματα είναι τα εξής:

A. Οι κόκκοι αποτελούνται από δύο μεγέθη:

- Μέγεθος άμμου έως μεσόκοκκης ιλύος.
- Μέγεθος λεπτόκοκκης ιλύος έως αργίλου.

B. Τα σκελετικά συστατικά των οργανισμών στο σχηματισμό τους.

C. Ο σχηματισμός τους σε αβαθή ύδατα (μέχρι βάθους 15 m).

D. Ο ρυθμός ιζηματογένεσης που σχηματίζει λεπτά ή παχιά στρώματα (Θεοδωρίκας, 2002).

Σύμφωνα με τον Τσιραμπίδη (2008) τα πιο διαδομένα ανθρακικά πετρώματα είναι η κρητίδα, ο ασβεστόλιθος και το μάρμαρο. Λιγότερο συνηθισμένα είναι ο τραβερτίνης που σχηματίζεται από χημική καταβύθιση σε γλυκά νερά γύρω από τα στόμια φυσικών θερμών ή ψυχρών και πλούσιων σε ασβέστιο πηγών και η μάργα που θεωρείται μίγμα ασβεστόλιθου + άργιλου και σχηματίζεται σε λίμνες έλη και θαλάσσια περιβάλλοντα. Τέλος ένα ακόμα σημαντικό ανθρακικό πέτρωμα που απαντάται στη φύση αποτελεί ο δολομίτης, ο οποίος περιέχει στο 90% ορυκτό δολομίτη.

## **2.2 Βασικά χαρακτηριστικά ανθρακικών πετρωμάτων**

Οι πιο έγκυρες ταξινομήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων είναι του Folk (1959; 1962) και του Dunham (1962). Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα σύμφωνα με τον Folk αποτελούνται από τρία συστατικά:

- Αλλόχθονα ανθρακικά συστατικά που περιλαμβάνουν τεμάχια όπως σφαιρίδια, ωόλιθους, βιοκλάστες και ενδοκλάστες.
- Μικροκρυσταλλική ασβεστιτική ύλη ή μικρίτη.
- Κρυσταλλικό ασβεστίτη ή σπαρίτη που είναι συγκολλητικό υλικό το οποίο σχηματίστηκε χημικά και γεμίζει τα διάκενα μεταξύ των κόκκων των ανθρακικών πετρωμάτων.

Τα ιζηματογενή ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται συνήθως από κόκκους ασβεστίτη μεγέθους μεταξύ άμμου (2 έως 0,063 mm) και μεσόκοκκης ιλύος (0,02 έως 0,006 mm) (Dietrich et al., 1984) και λεπτοκρυσταλλική μάζα ασβεστίτη μεγέθους κόκκων λεπτόκοκκης ιλύος (6 - 2 μm) μέχρι αργίλου (<2 μm). Ειδικότερα, η ιλύς διακρίνεται σε χονδρόκοκκη, μεσόκοκκη και λεπτόκοκκη ανάλογα αν το μέγεθος των σωματιδίων είναι από 63 έως 20 μm, 20 έως 6 μm και από 6 μm έως και 2 μm αντίστοιχα (BS EN ISO 14688-2, 2004). Ο όρος

«άργιλος ή αργιλικό κλάσμα» αναφέρεται στα σωματίδια που το μέγεθός τους είναι μικρότερο από 2  $\mu\text{m}$ , ανεξάρτητα από την ορυκτολογική τους σύσταση, και χρησιμοποιείται κυρίως για τον καθορισμό του μεγέθους των σωματιδίων της στερεής φάσης των αργιλικών ιζημάτων και εδαφών.

Με θέρμανση το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) με ταυτόχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Η θερμική διάσπαση των ασβεστολίθων είναι σημαντική ιδιότητα, γιατί παρουσιάζει σημαντικές εφαρμογές όπως στην αποθείωση των καπναερίων και στην ενυδάτωση του τσιμέντου.

Η θερμοκρασία διάσπασης του ασβεστίτη υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και σε ένα περιβάλλον με 100%  $\text{CO}_2$ , προσδιορίστηκε από τους Johnston (1910) και Mitchell (1923), έχει ταυτοποιηθεί από πολλούς ερευνητές και ανέρχεται σε 898°C. Αντίθετα, η θερμοκρασία διάσπασης του δολομίτη δεν είναι εξίσου σαφής. Η θερμική διάσπαση του  $\text{MgCO}_3$  πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται από 402°C έως 480°C, ανάλογα με την μερική πίεση του  $\text{CO}_2$ .

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική διάσπαση των ασβεστολιθικών πρώτων υλών είναι η ποιότητα του πετρώματος, ο ρυθμός θέρμανσης, η θερμοκρασία διάσπασης, ο χρόνος ασβεστοποίησης-χρόνος παραμονής, η χημική δραστηριότητα του ασβεστολίθου, η πυκνότητα, το πορώδες και η κοκκομετρία.

Το μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί τον κύριο παράγοντα διαχωρισμού των κλαστικών ιζημάτων και σχετίζεται άμεσα με τα πετρολογικά, χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων αυτών. Η ταξινόμηση αυτή αναφέρεται μόνο στα μη ανθρακικά κλαστικά ιζήματα που δεν παρουσιάζουν συγκόλληση των κόκκων. Τέτοιο υλικό είναι και το αδιάλυτο υπόλειμμα των νεογενών ανθρακικών σχηματισμών που ορυκτολογικά αποτελείται κύρια από αργιλικά ορυκτά, όπως της ομάδας του καολινίτη (καολινίτης, δικίτης, νακρίτης και αλλοϋσίτης), ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη (μοντοριλλονίτης, βείδελλίτης, νοτρονίτης, σαπωνίτης, εκτορίτης), ιλλίτης, χλωρίτης, παλυγορσκήτης, βερμικουλίτης κ.α., αλλά και μη αργιλικά ορυκτά τα πιο διαδεδομένα από τα οποία είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι και οι μαρμαρυγίες (Deer et al., 1996).

Σε Νεογενείς σχηματισμούς τα ανθρακικά ορυκτά βρίσκονται κυρίως με τη μορφή χημικού ιζήματος, κρυσταλλικών συσσωματωμάτων ή κελυφών και θραυσμάτων απολιθωμάτων (Blatt, 1982). Τα ανθρακικά συστατικά λειτουργούν κυρίως ως συγκολλητικό συστατικό των κόκκων και η απομάκρυνσή τους πρέπει να γίνεται με ήπιες διαδικασίες που δεν προσβάλουν τα υπόλοιπα ορυκτά και κυρίως τα αργιλικά. Για την αξιολόγηση του αδιάλυτου υπολείμματος είναι αναγκαία η απομάκρυνση του οργανικού υλικού που είναι τυχόν παρόν στο αρχικό δείγμα των σχηματισμών, καθώς η προέλευσή του μπορεί να είναι βιογενής.

## **2.3 Κυριότερα Ανθρακικά πετρώματα**

### **2.3.1 Κρητίδα**

Πρόκειται για λεπτομερές μικροκρυσταλλικό ιζηματογενές ανθρακικό πέτρωμα θαλάσσιας προέλευσης με μέσο μέγεθος κόκκων 3  $\mu\text{m}$ . Η κρητίδα (chalk) είναι μαλακός, εύθρυπτος, λευκός έως τεφρός ασβεστόλιθος θαλάσσιας προέλευσης. Είναι η κοινή κιμωλία. Το χαρακτηριστικό του υλικού είναι το μεγάλο πορώδες του. Αποτελείται από ασβεστίτη 90 - 99% και σχηματίζεται σε ρηχά ύδατα από συσσώρευση ασβεστιτικών κελυφών μικροοργανισμών (κυρίως τρηματοφόρων) και κονιοποιημένων υπολειμμάτων ασβεστωδών φυκών (όπως κοκκόλιθων και ραβδόλιθων), μέσα σε μια ασβεστιτική λεπτοκρυσταλλική μάζα. Η κρητίδα συχνά περιέχει λείψανα οργανισμών που διαβιούν στον πυθμένα των θαλασσών όπως αμμωνίτες, εχινόδερματα, πελεκύποδα κ.λπ. Ακόμη, μπορεί να περιέχει κονδύλους κερατόλιθου και σιδηροπυρίτη. Περισσότερο διαδομένες είναι οι παχιές αποθέσεις του Κρητιδικού.

### **2.3.2 Ασβεστόλιθος**

Οι ασβεστόλιθοι είναι ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα με κύριο ορυκτό τον ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ). Περιέχουν τουλάχιστον 90% ασβεστίτη και μέχρι 10% δολομίτη. Έχουν χρώμα συνήθως τεφρό, εμφανίζονται όμως και με ποικίλα άλλα χρώματα. Συνηθισμένα συστατικά τους σε μικρές αναλογίες είναι ο

χαλαζίας, ο χλωρίτης, ο χαλκηδόνιος, οι άστριοι, τα αργιλικά ορυκτά, οι μαρμαρυγίες, ο αιματίτης, ο λειμονίτης, ο σιδηρίτης, ο σιδηροπυρίτης κλπ καθώς και οργανικό υλικό. Στην ύπαρξη των οργανικών ουσιών οφείλεται συνήθως το τεφρό, στο λειμονίτη και το σιδηρίτη το ανοικτοκίτρινο έως καστανό, στο χλωρίτη το τεφροπράσινο και στον αιματίτη το ροδόχρουν έως κεραμέρυθρο χρώμα των ασβεστολίθων (Κωστάκης, 2003).

Οι ασβεστόλιθοι έχουν ειδικό βάρος 2,72 και σκληρότητα κατά Mohs 3. Η αντοχή τους σε θλίψη κυμαίνεται μεταξύ 200-2000 kg/cm<sup>2</sup> σε συνέπεια των ποικίλων γεωλογικών διεργασιών που έχουν επιδράσει, κατά τη διάρκεια και μετά από τη δημιουργία τους. Αναβράζουν έντονα σε ψυχρό υδροχλωρικό οξύ, σε αντίθεση με τους δολομίτες οι οποίοι αναβράζουν μόνο αν κονιοπονηθούν και τους μαγνησίτες, οι οποίοι αναβράζουν μόνο εν θερμώ.

Οι ασβεστόλιθοι σχηματίζονται από οργανικές ή ανόργανες διεργασίες και μπορεί να είναι χημικοί ή βιογενείς, κλαστικοί, κρυσταλλικοί ή ανακρυσταλλωμένοι. Αρκετοί είναι σε υψηλό βαθμό απολιθωματοφόροι. Εξαιτίας των απολιθωμάτων που περιέχουν αποτελούν έχουν ιδιαίτερη αξία για στρωματογραφικούς προσδιορισμούς. Από οικονομική άποψη είναι σημαντικοί. Το πορώδες, η διαπερατότητα και η ευκολία αντίδρασης των ανθρακικών ορυκτών, επιτρέπουν ώστε τα ασβεστολιθικά πετρώματα να χρησιμεύουν ως πετρώματα ξενιστές διαφόρων τύπων μεταλλευμάτων. Οι πόροι τους αποτελούν χώρους συγκέντρωσης πετρελαίων και φυσικών αερίων. Περίπου το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων υδρογονανθράκων βρίσκονται μέσα σε ασβεστολιθικά πετρώματα. Επιπρόσθετα, πολλές φορές αποτελούν δεξαμενές συγκέντρωσης υπεδάφινων υδάτων.

Κατηγορίες του ασβεστολίθου ανάλογα με το περιεχόμενό του σε MgCO<sub>3</sub> αποτελούν ο υψηλού Ca-ασβεστόλιθος με <5% MgCO<sub>3</sub>, ο Mg-ασβεστόλιθος με 5-35% MgCO<sub>3</sub> και ο δολομιτικός ασβεστόλιθος με 35-45% MgCO<sub>3</sub>.

Τέλος, ο ασβεστόλιθος αποτελεί συστατικό για δύο άλλους τύπους ανθρακικών πετρωμάτων:

- Μαρμάρων, από ανακρυστάλλωση ασβεστολιθικών πετρωμάτων κατά την metamorphism.

- Πυριγενών πετρωμάτων που συνδέονται με αλκαλικά μάγματα (καρμπονατίτες). Οι καρμπονατίτες χρησιμοποιούνται σε χώρες που δεν υπάρχουν ανθρακικά ιζήματα (Χρηστίδης, 1999).

### 2.3.3 Μάρμαρο

Η λέξη μάρμαρο ετυμολογείται από την αρχαιοελληνική λέξη μάρμαρος που σημαίνει «λαμπερός λίθος». Το μάρμαρο είναι πέτρωμα αποτελούμενο κατά κύριο λόγο από λεπτό μέχρι αδρόκοκκο ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη και/ή δολομίτη ασβεστίτη και είναι προϊόν ανακρυστάλλωσης ασβεστολίθων. Η σκληρότητά του κατά Mohs είναι 3-4 ανάλογα με τη σύνθεσή του και ο θραυσμός του ακανόνιστος, ενώ το ειδικό βάρος του ποικίλλει (1,8 - 2,85 περίπου). Ο ιστός του είναι γρανοβλαστικός ή σακχαροειδής που σημαίνει ότι όλοι οι κόκκοι του έχουν σχεδόν ίσο μέγεθος. Μέσα στα μάρμαρα συνυπάρχουν σε διάφορες ποσότητες χαλαζίας, άστριοι, μοσχοβίτης ή σερικίτης, χλωρίτης, επίδοτο, σερπεντίνης, γραφίτης, αργιλικά ή μεταλλικά ορυκτά, γρανάτης, διοψίδιος, τρεμολίτης κ.ά.

Ο καθαρός ασβεστίτης είναι λευκός και για τον λόγο αυτό το χρώμα των γνήσιων μαρμάρων είναι συνήθως λευκό ή λευκότεφρο. Παρόλα αυτά οι ορυκτές προσμίξεις προσθέτουν χρώμα σε τυχαία πρότυπα. Στην ολική ανάκλαση ή διάχυση του φωτός πάνω στην επιφάνεια του μαρμάρου οφείλεται το λευκό του χρώμα. Όταν το φως ανακλάται ολικά ή διαχέεται πάνω στην επιφάνεια του μαρμάρου, τότε αυτό παρουσιάζει λευκό χρώμα. Το γαλακτώδες χρώμα οφείλεται στην αδιαφάνεια του λευκού μαρμάρου, ενώ το χιονώδες στην ανάκλαση του φωτός που γίνεται σε επιφάνειες ασυνέχειας (π.χ. κρυστάλλων) που βρίσκονται σε βαθύτερα σημεία μέσα στη μάζα του μαρμάρου.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μαρμάρων επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από το μέγεθος των κόκκων, την έκταση των πόρων, την υφή, την ορυκτολογική σύσταση, τις ξένες προσμίξεις και τη παρουσία φλεβιδίων ή διακλάσεων. Το χρώμα τους όμως δεν επηρεάζει καμία από αυτές, έτσι δεν αποτελεί ενδεικτικό της ποιότητάς τους παρά μόνο της αισθητικής εμφάνισής

τους. Τέλος η καθαρότητα του γνήσιου μαρμάρου εξαρτάται κυρίως από το είδος και τη φύση της μεταμόρφωσης και από φαινόμενα μετασώματωσης.

#### **2.3.4 Τραβερίνης**

Ο τραβερίνης είναι συμπαγές ή γαιώδες και πορώδες στρωματωμένο ανθρακικό υλικό. Επιπλέον είναι σκληρός, λεπτοκρυσταλλικός και συχνά συγκριματικός ασβεστόλιθος χρώματος λευκού μέχρι καστανού. Σχηματίζεται από ταχεία απόθεση  $\text{CaCO}_3$  που είναι διαλυμένο σε επιφανειακά ή υπεδάφια νερά, γύρω από ανόργανο ή οργανικό πυρήνα. Στο σχηματισμό του τραβερίνη συμμετέχει και ο φυτικός κόσμος, ο οποίος παραλαμβάνει το  $\text{CO}_2$  που εκλύεται διευκολύνοντας έτσι την απόθεση του  $\text{CaCO}_3$ , κυρίως γύρω από τους μίσχους των φυτών. Το πέτρωμα αποκτά χαρακτηριστική πορώδη υφή. Ο τραβερίνης βρίσκεται σε ασβεστολιθικά σπήλαια με μορφή στρωματοειδών αποθέσεων. Όταν το ανθρακικό υλικό που αποθέτεται είναι πορώδες και εύθρυπτο χρησιμοποιείται ο όρος τούφα. Τα ονυχομάρμαρα ή όνυχες είναι παράλληλα στρωματωμένοι και ημιδιαφανείς τραβερίνες ικανοί για λείανση, στίλβωση και χρήση ως διακοσμητικά ή αρχιτεκτονικά υλικά. Συνήθως είναι αποθέσεις  $\text{CaCO}_3$  από ψυχρά χερσαία υδατικά διαλύματα.

#### **2.3.5 Μάργα**

Η μάργα αποτελεί ένα πολύ διαδεδομένο πέτρωμα στην Ελλάδα και είναι συνήθως Νεογενούς ηλικίας (Δάβη, 1991). Περιλαμβάνει διάφορα υλικά που βρίσκονται ως μαλακές, χαλαρές και ημιεύθρυπτες αποθέσεις. Οι μάργες είναι ιζηματογενείς σχηματισμοί οι οποίοι χημικά και ορυκτολογικά κυμαίνονται μεταξύ ασβεστόλιθου και αργίλου. Επομένως μια τυπική μάργα αποτελεί μίγμα με περιεκτικότητα σε άργιλο 35-65% και ασβεστόλιθο 65-35%. Τα δυο αυτά συστατικά των μαργών αποτελούν βασικό κριτήριο για την ταξινόμησή τους, κατά την οποία τα ακραία μέλη της κλίμακας είναι η άργιλος και ο ασβεστόλιθος.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση των Barth et al. (1939) και Pettijohn (1975) τα ιζήματα μεταξύ αργίλου και ασβεστόλιθου διακρίνονται σε: άργιλο, μαργαϊκή



άργιλο, αργιλομάργα, αργιλική μάργα, μάργα, ασβεστολιθική μάργα, ασβεστομάργα, μαργαϊκό ασβεστόλιθο και ασβεστόλιθο (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Ταξινόμηση των μαργαϊκών ιζημάτων με βάση το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου (Barth et al., 1939; Pettijohn, 1975).

Άργιλος (%)									
100	95	85	75	65	35	25	15	5	0
Άργιλος	Μαργαϊκή άργιλος	Αργιλόμαργα	Αργιλική μάργα	Μάργα	Ασβεστολιθική μάργα	Ασβεστόμαργα	Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	Ασβεστόλιθος	
0	5	15	25	35	65	75	85	95	100
Ανθρακικό ασβέστιο (%)									

Ο Jung (1969) ταξινόμησε τα μέλη του μίγματος αργίλου-ασβεστόλιθου ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής των αργιλικών ορυκτών, σε: ασβεστόλιθο (0-5% αργιλικά ορυκτά), αργιλομιγή ασβεστόλιθο (5-35%), μάργα (35-65%), ασβεστούχο άργιλο (65-95%) και άργιλο (95-100%).

Σχηματίζονται σε περιβάλλον θαλάσσιου ή γλυκού ύδατος. Το χρώμα τους είναι συνήθως τεφρό, υπάρχουν όμως και ποικιλίες με χρώμα κίτρινο, πράσινο, κυανό και μαύρο. Οι μάργες μπορεί να είναι είτε βιογενούς, είτε χημικής προέλευσης, όπως και οι ασβεστόλιθοι. Η ιζηματογένεσή τους μπορεί να λάβει χώρα σε αβαθείς ή βαθιές θάλασσες ή και λίμνες, οπότε οι μάργες μπορούν να διακριθούν αντίστοιχα σε μάργες αβαθών θαλασσών, μάργες βαθέων θαλασσών και λιμναίες μάργες. Έτσι το χρώμα των μαργών ποικίλλει ανάλογα με τις περιεχόμενες προσμίξεις και την περιοχή ιζηματογένεσης. Συνήθως οι λιμναίες μάργες και οι μάργες βαθέων θαλασσών είναι κυανές έως πρασινωπές-φαιές. Συνήθως το χρώμα πρασινωπό ή κυανό οφείλεται στην παρουσία του γλαυκονίτη (Fe-πλούσιος μαρμαρυγίας). Αντίθετα οι μάργες των

αβαθών θαλασσών είναι κίτρινες. Τέλος οι μάργες πρόσφατης ηλικίας και κυρίως οι μάργες του Νεογενούς χαρακτηρίζονται από την παρουσία απολιθωμάτων που διατηρούνται σε καλή κατάσταση.

Οι διεργασίες εξαλλοίωσης των μαργών εξαρτώνται κυρίως από τις διεργασίες διάλυσης/ανακρυστάλλωσης των ανθρακικών συστατικών τους, καθώς και από τη φύση των αργιλικών συστατικών τους. Η παρουσία αυτών των δύο συστατικών καθιστά τις μάργες ευάλωτες στην αποσάθρωση με τροποποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους με την πάροδο του χρόνου (El Amrani et al., 1998).

### 2.3.5 Δολομίτες

Ο Δολομίτης αποτελεί ανθρακικό πέτρωμα με περιεκτικότητα μέχρι και 10% ασβεστίτη, δηλαδή περιέχει σε ποσοστό τουλάχιστον 90% το ορυκτό δολομίτη. Η κατά βάρος σύσταση των δολομιτών είναι  $MgO=21,9\%$ ,  $CaO=30,4\%$  και  $CO_2=47,7\%$ . Η σύστασή του κυμαίνεται, για το Ca από 57% mole έως 50% και για το Mg από 43% mole έως 50%. (Θεοδωρίκας, 2002). Σε περίπτωση που το περιεχόμενο σε MgO υπερβαίνει το 21% ο δολομίτης θεωρείται μέταλλευμα και χρησιμοποιείται για την εξαγωγή μαγνησίου. Ο δολομίτης έχει χρώμα λευκό, διαυγές, εμφανίζει αποχρώσεις προς το ρόδινο, κίτρινο ή τεφρό χρώμα.

Ανάλογα με την αντικατάσταση του ασβεστίτη από δολομίτη έχουμε τους εξής πετρογραφικούς τύπους:

- ασβεστολίθους (0-10% δολομίτης)
- δολομιτικούς ασβεστολίθους (10-50% δολομίτης)
- ασβεστιτικούς δολομίτες : (50-90% δολομίτης)
- δολομίτες : (90-100% δολομίτης).

Η ηλικία των δολομιτών εκτείνεται από το Προκάμβιο έως το Ολόκαινο. Η δημιουργία του δολομίτη κατά κύριο λόγο γίνεται από αντικατάσταση ασβεστολίθου και σπανιότερα από απ' ευθείας καθίζηση δολομίτη. Η δολομιτίωση των ασβεστολίθων διακρίνεται σε πρώιμη και ύστερη. Η πρώτη λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την απόθεση των ασβεστολίθων και συνήθως

σχετίζεται με το περιβάλλον απόθεσης, ενώ η δεύτερη λαμβάνει χώρα πολύ μετά την απόθεση του ασβεστίτη και δε σχετίζεται με συγκεκριμένο περιβάλλον απόθεσης. Επιπλέον μικρά κοιτάσματα δολομιτών μπορούν να σχηματιστούν από αύξηση του λόγου Mg/Ca χωρίς ταυτόχρονη αύξηση της αλατότητας.

Η δολομιτίωση οδηγεί σε αύξηση πορώδους των ανθρακικών πετρωμάτων και αυτό γιατί η κυψελίδα του ορυκτού δολομίτης έχει μικρότερες διαστάσεις από την αντίστοιχη του ορυκτού ασβεστίτη, το οποίο και αντικαθίσταται. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει το δυναμικό του πετρώματος ως ταμιευτήρα πετρελαίου, δεδομένου ότι πολλοί ασβεστόλιθοι θεωρούνται μητρικά πετρώματα πετρελαίου (Χρηστίδης, 1999).

## **2.4 Χρήσεις ανθρακικών πετρωμάτων**

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούν ένα σπουδαίο κεφάλαιο του ορυκτού πλούτου της Ελλάδας και όχι μόνο, προσφέρονται άφθονα σε παγκόσμια κλίμακα και σε χαμηλές τιμές, έχοντας πολλές εφαρμογές και χρήσεις. Μπορούν να κονιοποιηθούν και χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά, λευκαντικά, επικαλυπτικά και απλωτικά υλικά σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα. Τα ανθρακικά πετρώματα συγκαταλέγονται μεταξύ των 30 σπουδαιότερων πρώτων υλών.

Οι χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων και ιδιαίτερα των ασβεστολίθων καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα. Από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ασβεστόλιθου εξαρτώνται οι δυνατότητες χρήσης του. Καθοριστικό ρόλο στη δυνατότητα χρήσεως των ασβεστολίθων παίζουν η δομή και η γεωγραφική κατανομή της βιομηχανίας και των πιθανών χώρων διάθεσής των, καθώς και η προσφορά πρώτης ύλης και η δυνατότητα υποκατάστασής των (Κωστάκης, 2003). Συχνά λόγω μεγάλων ποσοτήτων της ασβεστολιθικής πρώτης ύλης τα έξοδα μεταφοράς υπερβαίνουν το κόστος παραγωγής της.

Τη μεγαλύτερη κατανάλωση ανθρακικών πετρωμάτων κατέχουν οι κατασκευές. Βασικοί τομείς εφαρμογής είναι η οικοδομική π.χ. λίθοι δόμησης, πλάκες επίστρωσης ή επένδυσης, σκάλες, αδρανή υλικά, οδοποιία, έτοιμο σκυρόδεμα

κ.λπ. Στις χημικές βιομηχανίες τα ανθρακικά πετρώματα χρησιμοποιούνται ως πηγές της χημικής ασβέστου  $\text{CaO}$  και χημικής μαγνησίας  $\text{MgO}$ .

Το κονιοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο (GCC) χρησιμοποιείται ως πληρωτικό στην παρασκευή ασφαλικών, τσιμέντου αρμών, υποστρώματος ταπήτων, χρωμάτων (λαμπρότητα  $>80\%$ ), στεγανωτικών και συγκολλητικών υλικών. Το λεπτομερές GCC χρησιμοποιείται ως λειτουργικό πληρωτικό υλικό. Το καταβυθιζόμενο λεπτομερές ανθρακικό ασβέστιο (PCC) χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στις παραπάνω εφαρμογές.

Η βιομηχανία χάρτου είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής λεπτού και υπέρλεπτου GCC και PCC ως πληρωτικά υλικά. Το ανθρακικό ασβέστιο ενεργεί ως χρωστική στα πλαστικά και μειώνει τη ζήτηση των πολυμερών, ιδιαίτερα στα θερμοπλαστικά. Έτσι, 5-35% GCC ως πληρωτικού υλικού είναι συνηθισμένο σε ορισμένα προϊόντα PVC, με τους αδρόκοκκους τύπους να προτιμούνται σε φύλλα, σωλήνες και καλώδια και τους λεπτόκοκκους τύπους (3-5  $\mu\text{m}$ ) σε ηλεκτρικούς αγωγούς, σωλήνες πόσιμου νερού, προϊόντα αυτοκινητοβιομηχανιών και διάφορα οικιακά προϊόντα (έπιπλα κήπων, οικιακές συσκευές κ.ά.) (Τσιραμπίδης, 2008).

Το PCC είναι εξαιρετικά δημοφιλές σε φαρμακευτικές εφαρμογές (συμπληρώματα ασβεστίου, συμπληρώματα βιταμινών κ.ά.). Στην παρασκευή συμπληρωμάτων ζωοτροφών, αποξεστικών υλικών οδοντιατρικής, τροφών και ποτών χρησιμοποιούνται φωσφορικές ενώσεις του ασβεστίου (απατίτης).

Η πύρωση των ανθρακικών πετρωμάτων σε  $1.000-1.100^\circ\text{C}$  δημιουργεί την άσβεστο ( $\text{CaO}$ ). Χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητικό εδαφών, στην παρασκευή κονιαμάτων, στόκου και υδροχρωμάτων. Άσβεστος + άμμος + νερό, δημιουργούν υλικό κατάλληλο για πλίνθους υψηλής αντοχής, εξαιτίας του σχηματισμού πυριτικών ενώσεων του ασβεστίου. Άσβεστος + ιπτάμενη τέφρα + αδρανές + νερό, δημιουργούν ποζολανικά μίγματα.

Τα θρυμματισμένα ανθρακικά πετρώματα ενεργούν ως ευτηκτικά υλικά αφαιρώντας ξένες προσμίξεις όπως φωσφόρο, θείο και  $\text{SiO}_2$ , γι' αυτό χρησιμοποιούνται στην αναγωγική τήξη των σιδηρομεταλλευμάτων. Ακόμα θρυμματισμένα ανθρακικά πετρώματα ενεργούν ως ευτηκτικά, σταθεροποιητικά

και ενισχυτικά υλικά στην παρασκευή υαλοπινάκων και φιαλών, αλλά και υλικών εφυάλωσης. Το ανθρακικό ασβέστιο αποτελεί το τρίτο κυριότερο συστατικό του γυαλιού μαζί με την πυριτική άμμο και το ανθρακικό νάτριο.

Οι θρυμματισμένοι ασβεστόλιθοι και δολομίτες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά, ως συστατικά τσιμέντων, ως υπόβαθρα σιδηρογραμικών γραμμών, ως πληρωτικά κ.ά. γιατί παρέχουν μεγαλύτερη αντοχή στην αποσάθρωση των προϊόντων και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε τεχνικά έργα. Επίσης χρησιμοποιούνται ως διακοσμητικοί λίθοι εμφανίζουν ιδανικά χρώματα και αισθητική, υψηλή θλιπτική αντοχή, καθώς και υψηλή αντοχή στην τριβή, στην κηλίδωση και στην αποσάθρωση.

Θρυμματισμένος ασβεστόλιθος ή ασβέστης χρησιμοποιείται στην προεπεξεργασία του πόσιμου νερού, στον καθαρισμό αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών λυμάτων, καθώς και στη βελτίωση των εδαφών, στην παρασκευή λιπασμάτων και συμπληρωμάτων ζωοτροφών, στον εξευγενισμό της ζάχαρης, στη διατήρηση φρούτων και λαχανικών κ.ά. Επίσης, χρησιμοποιούνται στην αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων και ως ευτηκτικά ή πληρωτικά συστατικά σε υλικά στίλβωσης ή σμάλτου (κεραμικές βιομηχανίες) (Τσιραμπίδης, 2008).

Περιζήτητα ανθρακικά πετρώματα στο εμπόριο και στην τεχνική αποτελούν τα γνήσια μάρμαρα. Για τη γλυπτική καταλληλότερα είναι τα λευκά και λεπτοκοκκώδη, γιατί παρουσιάζουν ασθενέστατη σχιστότητα και είναι πολύ ανθεκτικά. Άμεση εξάρτηση στην εμπορική αξία των μαρμάρων αποτελεί ο χρωματισμός, η αντοχή και κυρίως ο βαθμός επιδεκτικότητας σε κοπή, λείανση και στίλβωση.

Οι μάργες χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στην παραγωγή τσιμέντων και άλλων υδραυλικών κονιών. Επίσης, από την αποσάθρωσή τους προέρχονται πολύ εύφορα εδάφη. Τέλος, η μάργα χρησιμοποιείται ειδικά ως λίπασμα όξινων εδαφών που είναι φτωχά σε ασβέστιο. Στην Ελλάδα οι μάργες είναι πολύ συνηθισμένα πετρώματα, συνήθως Νεογενούς ηλικίας.

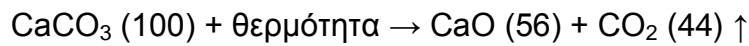
### **2.4.1 Οι ασβεστόλιθοι ως πρώτες ύλες για την παραγωγή συνδετικών υλών (κονιών)**

Κάθε υλικό που με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό και να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες ονομάζεται συνδετική ύλη ή κονία. Το υλικό αυτό στερεοποιείται βαθμιαία, ώσπου να σχηματιστεί σκληρή και συμπαγής μάζα.

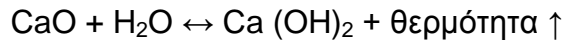
Ανάλογα με τον τρόπο που στερεοποιούνται οι κονίες χαρακτηρίζονται ως αερικές και υδραυλικές. Οι αερικές κονίες στερεοποιούνται ερχόμενες σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα ενώ οι υδραυλικές μέσα στο νερό. Η ιδιότητα αυτή των κονιών να στερεοποιούνται μέσα στο νερό καλείται υδραυλικότητα και οφείλεται στην ειδική χημική σύστασή τους. Ως αερικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι υδραυλικές κονίες μετά την ανάμιξή τους με νερό, οπότε σχηματίζεται ο πολτός. Μπορούν δηλαδή, να πήξουν και στον ατμοσφαιρικό αέρα.

### **2.4.2 Αερικές κονίες - Άσβεστος**

Ο όρος άσβεστος ή ασβέστης περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές μορφές των διαφόρων ποιοτήτων με τις οποίες το οξείδιο ή/και το υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου μπορούν να εμφανισθούν. Αποτελεί συμβατική ονομασία των προϊόντων της πύρωσης και της μετέπειτα κατεργασίας ανθρακικών πετρωμάτων. Η αερική (ή δομική) άσβεστος στερεοποιείται μόνο μετά από δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Η άνυδρη άσβεστος ( $\text{CaO}$ ) που προκύπτει από τη θερμική διάσπαση σε θερμοκρασίες πάνω από τους  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ανθρακικών πετρωμάτων, υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (συνήθως πάνω από 97%). Σε αυτό το χαρακτηριστικό στηρίζεται η βιομηχανία της άσβεστου, χρησιμοποιώντας τη διεργασία που γενικά είναι γνωστή ως «ασβεστοποίηση». Καθορισμένη χημικά με μοριακά βάρη η αντίδραση ασβεστοποίησης, για ανθρακικά πετρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο δίνεται παρακάτω (Boynton, 1980):



Η άσβεστος αντιδρά ραγδαία με το νερό, απελευθερώνοντας θερμότητα και δίνει υδράσβεστο,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  με εξώθερμη αντίδραση που περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση:



### 2.4.3 Υδραυλικές κονίες - Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι ένα λεπτότατα αλεσμένο υδραυλικό συνδετικό υλικό, το οποίο, όταν αναμιχθεί με νερό, σχηματίζει ένα πολτό που πήζει και σκληραίνει δια μέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης. Μετά τη σκλήρυνση, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμα και μέσα στο νερό .

Ένα τσιμέντο όταν αναμιχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, το οποίο επιτυγχάνει καθορισμένα επίπεδα αντοχής και έχει μακρόχρονη σταθερότητα όγκου.

Η υδραυλική σκλήρυνση του τσιμέντου οφείλεται στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων που περιέχει. Στο μηχανισμό της σκλήρυνσης μπορούν να συμμετάσχουν και άλλες χημικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα οι αργλικές ενώσεις. Το άθροισμα των περιεκτικοτήτων του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) και του δραστικού διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) στο τσιμέντο πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% κατά βάρος.

Το τσιμέντο αποτελείται από 4 ορυκτολογικές ενώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2 που ακολουθεί.

Πίνακας 2. Κύριες ορυκτολογικές ενώσεις τσιμέντου

Ενώσεις	Τύπος	Συμβολισμός	Ονομασία
Πυριτικό τριασβέστιο	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	Αλίτης
Πυριτικό διασβέστιο	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	Βελίτης
Αργιλικό τριασβέστιο	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	Αργιλική φάση
Σιδηραργιλικό τε- τρασβέστιο	$2\text{CaO} \cdot \text{pAl}_2\text{O}_3 \cdot (1$ $- \text{p})\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{A}_\text{p}\text{F}_{1-\text{p}}$ ή $\text{C}_4\text{AF}$	Φάση φερρίτη

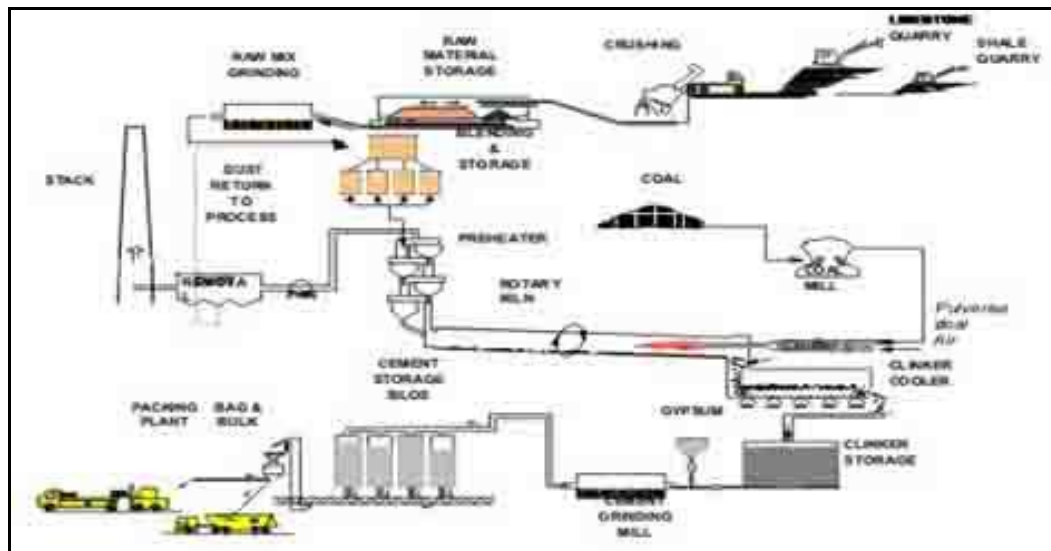
Επίσης υπάρχει παρουσία μικρών ποσοστών  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  και αλκαλίων ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) μη συνδεδεμένων ορυκτολογικά και παρουσία άλλων στοιχείων σε πάρα πολύ μικρά ποσοστά ή ίχνη. Τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά  $\text{C}_3\text{S}$  και  $\text{C}_2\text{S}$  αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις και υδροξείδιο του ασβεστίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες και ταχείες. Για τον έλεγχο του χρόνου των αντιδράσεων προστίθεται στην άλεση του τσιμέντου γύψος, ως ρυθμιστής.

Το ασβέστιο, το πυρίτιο, το αργίλιο, και ο σίδηρος αποτελούν τα βασικά στοιχεία που αποτελούν το τσιμέντο. Τα στοιχεία αυτά λαμβάνονται από μη μεταλλικές ορυκτές ύλες, όπως ο ασβεστόλιθος, οι ασβεστολιθικές μάργες, οι σχιστόλιθοι, οι άργιλοι κ.α. Για την βελτίωση της ποιότητας και της οικονομικότητας της παραγωγικής διαδικασίας χρησιμοποιούνται και άλλες ύλες όπως βωξίτης, πυριτική άμμος, καολίνη και αποφρύγματα σιδηροπυρίτη.

Τα μίγματα ασβεστούχων και αργιλοπυριτικών πετρωμάτων που ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες ( $1450^\circ\text{C}$ ) σχηματίζουν το ενδιάμεσο προϊόν κλίνκερ. Το κλίνκερ αλέθεται μαζί με γύψο και σε καθορισμένες αναλογίες και λεπτότητες χρησιμοποιείται για την παραγωγή διαφόρων τύπων και κατηγοριών τσιμέντου τύπου Portland. Το πρώτο στάδιο της παραγωγής του τσιμέντου αποτελεί η προετοιμασία του μίγματος των πρώτων υλών. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και τέλος άλεση του τσιμέντου. Η παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου διακρίνεται στις διεργασίες που προηγούνται της κυρίως διεργασίας μετασχηματισμού των πρώτων υλών σε προϊόν, που είναι η έψηση και στις διεργασίες που έπονται και που προσδίδουν



στο προϊόν επιμέρους ιδιότητες. Παρακάτω παρατίθενται διάγραμμα ροής μιας τυπικής τσιμεντοβιομηχανίας (Εικόνα 7).



Εικόνα 7. Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας μιας τυπικής τσιμεντοβιομηχανίας.

Μεγάλη σημασία για την ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου έχουν η ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ και ειδικότερα η περιεκτικότητα στα 4 βασικά συστατικά του,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ . Μέχρι χρόνου 28 ημερών διαμορφώνουν αντοχές οι ταχέως ενυδατούμενες φάσεις ( $C_3S$ ). Αντίθετα για αντοχές σε μεγαλύτερους χρόνους χρησιμοποιούνται τα  $C_2S$  (κυρίως) και τα  $C_4AF$ . Σε βάθος χρόνου το πυριτικό διασβέστιο θεωρείται ότι συμβάλει περισσότερο στις αντοχές του τσιμέντου και από το πυριτικό τριασβέστιο.

#### 2.4.4.1 Υδραυλική Άσβεστος

Η χρήση υδραυλικής ασβέστου για την παρασκευή κονιαμάτων είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Πλεονέκτημα των κονιών της υδραυλικής ασβέστου, σε σύγκριση με την αερική ασβέστο, αποτελεί η ενυδάτωση και στερεοποίηση παρουσία νερού. Λειτουργεί σαν «φυσικό τσιμέντο».

Οι υδραυλικές κονίες όταν ανακατευτούν με το νερό μπορούν να πήξουν και να σκληρυνθούν τόσο στον αέρα όσο και μέσα στο νερό. Για το λόγο αυτό τα κονιάματα και τα σκυροδέματα που παρασκευάζονται με υδραυλικές κονίες έχουν πολύ μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στις χρόνιες επιδράσεις του περιβάλλοντος.

Η υδραυλική ασβέστος μπορεί να ταξινομηθεί χημικά σαν κάτι ενδιάμεσο μεταξύ της αερικής ασβέστου και του φυσικού τσιμέντου ή του τσιμέντου Portland. Το ποσοστό του αργιλικού ή/και του πυριτικού υλικού που ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της έψησης και δεσμεύεται από το οξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις, καθορίζει και το βαθμό της υδραυλικότητας της κονίας. Την ίδια στιγμή και σε αντίθεση με το τσιμέντο περιέχει αξιόλογο ποσοστό ελεύθερης ασβέστου (ή  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ), έτσι ώστε το προϊόν να ενυδατώνεται παρουσία νερού (Μαρκόπουλος κ.ά., 2006).

Από έψηση μαργαϊκών ασβεστόλιθων με 5-20% άργιλο προέρχεται η φυσική υδραυλική ασβέστος. Η έψηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 900 - 1200°C, μικρότερες από αυτές του τσιμέντου. Έπειτα, το προϊόν της έψησης ενυδατώνεται και μετατρέπεται σε σκόνη με ή χωρίς λειοτρίβηση. Μία από τις βασικές διαφορές στην παραγωγή μιας υδραυλικής ασβέστου και του τσιμέντου Portland είναι η θερμοκρασία έψησης (Callebaut, 2001). Η διαδικασία έψησης που είναι γνωστή και με τον όρο «ασβεστοποίηση», χαρακτηρίζεται ως ήπια όταν οι θερμοκρασίες που πραγματοποιείται δεν ξεπερνούν κατά πολύ τις ανώτερες απαιτούμενες θερμοκρασίες αποσύνθεσης (μέγιστη ~ 900 – 950°C) των ανθρακικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται ένα πέτρωμα και η διάρκειά της είναι η ελάχιστη απαιτούμενη για σχεδόν πλήρη ασβεστοποίηση (αδιάσπαστο  $\text{CaCO}_3$  <4%, Oates, 1998). Θερμοκρασίες ασβεστοποίησης μεγαλύτερες από 1300°C και παρατεταμένη παραμονή σε αυτές οδηγούν σε έντονες ή σφοδρές συνθήκες ασβεστοποίησης με αρνητική επίδραση στην ποιότητα της παραγόμενης ασβέστου (συστολή και ελάττωση της δραστηριότητας) (Τριανταφύλλου, 2003).

Για την καταλληλότητα ενός ασβεστόλιθου, που προορίζεται για την παραγωγή υδραυλικής κονίας, απαραίτητες προϋποθέσεις αποτελούν η σχετική του καθαρότητα (δηλ. τα μικρά ποσοστά σε οξείδια σιδήρου, γύψο και αλκάλια)

καθώς και η επιθυμητή περιεκτικότητά του σε διοξείδιο του πυριτίου (15% – 35%), το οποίο είναι ιδιαίτερα ενεργό σε άμορφη κατάσταση ή σε μορφή αργιλικών ορυκτών πλούσιων σε  $\text{SiO}_2$ . Σε νεογενείς ασβεστόλιθους μπορεί να εμπεριέχεται άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, είτε σαν γη διατόμων είτε σε μορφή πυριτιόσπογγων (Μαρκόπουλος & Περδικάτσης, 2003; Μαρκόπουλος κ.ά., 2004).

Σε εύρος θερμοκρασιών από 400 έως 600°C κατά την έψηση ενός ασβεστόλιθου που περιέχει αργίλους ή άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, οι αργίλοι καταστρέφονται. Σε θερμοκρασίες 850 - 1250°C δημιουργούνται με το οξείδιο του ασβεστίου, ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργιλικές φάσεις. Από έψηση ασβεστολίθων και αργιλικών προσμίξεων σε θερμοκρασίες πάνω από 1400°C παράγεται το τσιμέντο Portland, όταν κατά την περίτηξη δημιουργείται το κλίνκερ. Οι υδραυλικές φάσεις των ανωτέρω δυο προϊόντων διαφέρουν, δεδομένου ότι το πυριτικό διασβέστιο ή βελίτης ( $\text{C}_2\text{S}$ ) είναι η κύρια φάση ενός φυσικού τσιμέντου, ενώ στο βιομηχανικό τσιμέντο η κύρια φάση είναι ο αλίτης ( $\text{C}_3\text{S}$ ) (Lea, 1976). Τέλος, σε μια υδραυλική άσβεστο υπάρχει περίσσεια οξειδίου του ασβεστίου το οποίο μετατρέπεται σε πορτλανδίτη,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### **2.4.4.2 Πυριτικό Διασβέστιο**

Από τις υπάρχουσες μορφές του πυριτικού διασβεστίου ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ή  $\text{C}_2\text{S}$ ), το  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  είναι η πιο σημαντική και βρίσκεται στο κλίνκερ ενός τσιμέντου. Η σταθεροποίηση της μορφής αυτής, που είναι μετασταθής σε όλες τις θερμοκρασίες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πραγματοποιείται με την είσοδο ξένων ιόντων στο πλέγμα. Η δραστηριότητα του  $\text{C}_2\text{S}$  εξαρτάται από το είδος των σταθεροποιητών, τη συγκέντρωση των σταθεροποιητών, τη θερμοκρασία έψησης, το χρόνο έψησης, τη λεπτότητα, τη θερμοκρασία ενυδάτωσης και το λόγο νερού προς τσιμέντου. Γενικά, το  $\text{C}_2\text{S}$  μπορεί να χαρακτηριστεί δραστικότερο σε σχέση με το  $\text{C}_3\text{S}$ .

Πέντε διαφορετικές αλλοτροπικές μορφές του πυριτικού διασβεστίου ( $\text{C}_2\text{S}$ ), είναι γνωστές και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία έψησης. Διακρίνονται στις γ, β, α',

$\alpha_H$  και  $\alpha$ , με σημεία τροποποίησης, τους 500, 690, 1160 και 1425 °C αντίστοιχα (Muller, 2006; Taylor, 1990).

Το πυριτικό διασβεστίο  $C_2S$ , έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του πυριτικού τριασβεστίου  $C_3S$  και συγκεκριμένα υψηλότερη ανθεκτικότητα (durability) στην προσβολή από θειικά και άλλα οξέα, που οφείλεται στη μικρότερη ποσότητα του σε πορτλανδίτη που παράγεται κατά την ενυδάτωσή. Επιπλέον, η χαμηλότερη θερμότητα της ενυδάτωσης, αποτρέπει προβλήματα συρρίκνωσης (Αποστολάκη, 2011).

## **3 Δειγματοληψία - Εργαστηριακοί μέθοδοι ανάλυσης**

### **3.1 Γενικά**

Στην παρούσα εργασία, αξιολογήθηκαν δεκατρία δείγματα νεογενών ιζημάτων από περιοχές της Κρήτης διαφορετικής ηλικίας, στρωματογραφικής θέσης και διαφορετικής λιθολογίας και αποτελούν σχηματισμούς ιζημάτων του Νεογενούς. Τα δείγματα αυτά αξιολογήθηκαν ως προς την ορυκτολογία και το χημισμό τους. Στη συνέχεια, παρατίθενται αναλυτικά η δειγματοληψία καθώς και οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

#### **3.2.1 Δειγματοληψία**

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε τρεις περιοχές της Κρήτης και είχε ως στόχο τη συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από τους σχηματισμούς ενδιαφέροντος. Δύο δείγματα προέρχονται από την περιοχή Χαιρεθιανά του νομού Χανίων, πέντε δείγματα από τον Αποκόρωνα του νομού Χανίων και τα υπόλοιπα έξι από την ευρύτερη περιοχή της Αγίας Βαρβάρας Ηρακλείου. Όλα τα δείγματα βάση των χαρτών ανήκουν στην ενότητα των Βρυσσών αλλά σε διαφορετικούς σχηματισμούς. Τα δείγματα της περιοχής των Χαιρεθιανών ανήκουν στον σχηματισμό των Χαιρεθιανών, του Αποκόρωνα στο σχηματισμό του Μυλοποτάμου και της Αγίας Βαρβάρας στο σχηματισμό της Αγίας Βαρβάρας.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3) παρουσιάζονται οι γεωγραφικές συντεταγμένες των δειγμάτων σε δύο διαφορετικά συστήματα, σε Εγκάρσια Μερκατορική ΕΓΣΑ87 (σε m) που μέτρησε το GPS κατά τη δειγματοληψία και σε WGS84 (φ, λ) που χρησιμοποιήθηκε για την τοποθέτηση των σημείων στο GIS. Οι παραπάνω περιοχές δειγματοληψίας συμβολίζονται με Α για την περιοχή Χαιρεθιανά του νομού Χανίων, με Β για την περιοχή του Αποκόρωνα του νομού Χανίων και με Γ για την περιοχή της Αγίας Βαρβάρας.



Εικόνα 8. Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας των περιοχών Α, Β και Γ.

Πίνακας 3. Γεωγραφικές συντεταγμένες σε δύο συστήματα για την παρουσίαση της περιοχής της δειγματοληψίας.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΜΕΡΚΑΤΟΡΙΚΗ ΕΓΣΑ87 (σε m)		WGS84 (φ,λ)	
		A	B	λ	φ
<b>A</b>	A1,A2	-	-	23°34'	35°23'15"
<b>B</b>	B1 , B2,B3, B4	005-15-725	039-16-777	24° 10' 29" 29397	35°23'48"59451
	B5	005-17-299	039-15-691	24° 11' 31" 60901	35°23'13"24775
<b>Γ</b>	Γ1	005-91-056	038-92-432	25° 00' 05" 6984	35°10'23"87613
	Γ2	005-90-391	038-92-999	24° 59' 39" 63586	35°10'42"49573
	Γ3	005-90-467	038-87-786	24° 59' 40" 58038	35°07'53"27291
	Γ4,Γ5	005-90-556	038-88-004	24° 59' 44" 18277	35°08'00"31968
	Γ6	005-91-033	038-88-991	25° 00' 03" 42089	35°08'32" 19950

### 3.2.2 Περιοχή Χαιρεθιανά Νομού Χανίων

Η περιοχή Χαιρεθιανών της επαρχίας Κισσάμου του νομού Χανίων βρίσκεται στο βορειοδυτικό τμήμα του νομού Χανίων. Η περιοχή αυτή ανήκει στη Νεογενή λεκάνη του Καστελίου δυτικής Κρήτης, που περιέχει εναλλαγές θαλάσσιων ιζηματογενών πετρωμάτων, όπως υποκίτρινες μάργες, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι,

ψαμμίτες και ψαμμιτικές μάργες, τα οποία και σχηματίζουν πάγκους πάχους δεκάδων εκατοστών έως μερικών μέτρων.

Τα ιζηματογενή πετρώματα της ακολουθίας αυτής με μέγιστο πάχος 80 μέτρα έχουν χρονολογηθεί με τη βοήθεια νανοαπολιθωμάτων. Η ηλικία που προσδιορίστηκε είναι Ανώτερο Τορτόνιο – Κατώτερο Μεσσήνιο. Παρά τη Μεσσήνια ηλικία στο μεγαλύτερο τμήμα της ακολουθίας, λείπουν εμφανίσεις γύψου. Συγκρίσεις με βιο- και λιθοστρωματογραφικές στήλες επιτρέπουν την τοποθέτηση των ασβεστολιθικών οριζόντων στο Κατώτερο Μεσσήνιο. Λιθοστρωματογραφικά εμφανίζονται ως τμήμα της «μεταβατικής φάσης απόθεσης» κλείνοντας ιζηματολογικούς κύκλους απόθεσης κρηπίδας, με περιοδική ταπείνωση της στάθμης της θάλασσας (Keupp et al., 2000).

Σύμφωνα με το Γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας του Ι.Γ.Μ.Ε κλίμακας 1:50.000, φύλλο Καστέλλι (Καραγεωργίου, 1970), οι Νεογενείς σχηματισμοί που συναντώνται στην ευρύτερη περιοχή, την οποία καλύπτουν τα όρια του χάρτη είναι:

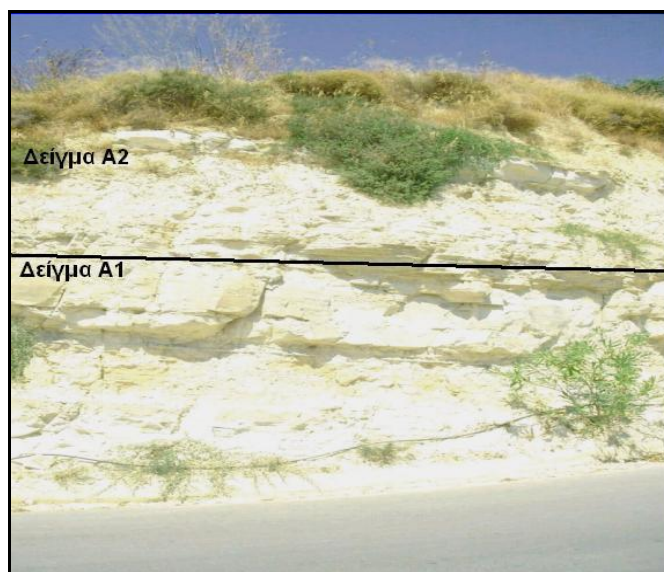
### **ΜΕΣΟ ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ**

**Μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι (Mi-mk):** συμπαγείς, υπόφαιοι έως υποκίτρινοι της σειράς Clypeaster (Φύλλο Πλατανιάς).

**Μάργες (Mi-m):** λευκές, υποκίτρινες και στα βαθύτερα στρώματα πρασινόφαιες με εναλλαγές μαργαϊκών ψαμμιτών και τραπεζών μαργαϊκών ασβεστολίθων. Γύψος (G).

**Κροκαλοπαγές (Mic):** συμπαγείς κροκάλες κυρίως μεσοζωϊκών ασβεστολίθων, κερατολίθων και κρυσταλλικών πετρωμάτων (σχιστολίθων, χαλαζιτών κλπ.) μαζί με μαργαϊκή φαιοκίτρινη συνδετική ύλη.





Εικόνα 9. Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας των δειγμάτων A1 και A2.

### 3.2.3 Περιοχή Αποκόρωνα Νομού Χανίων

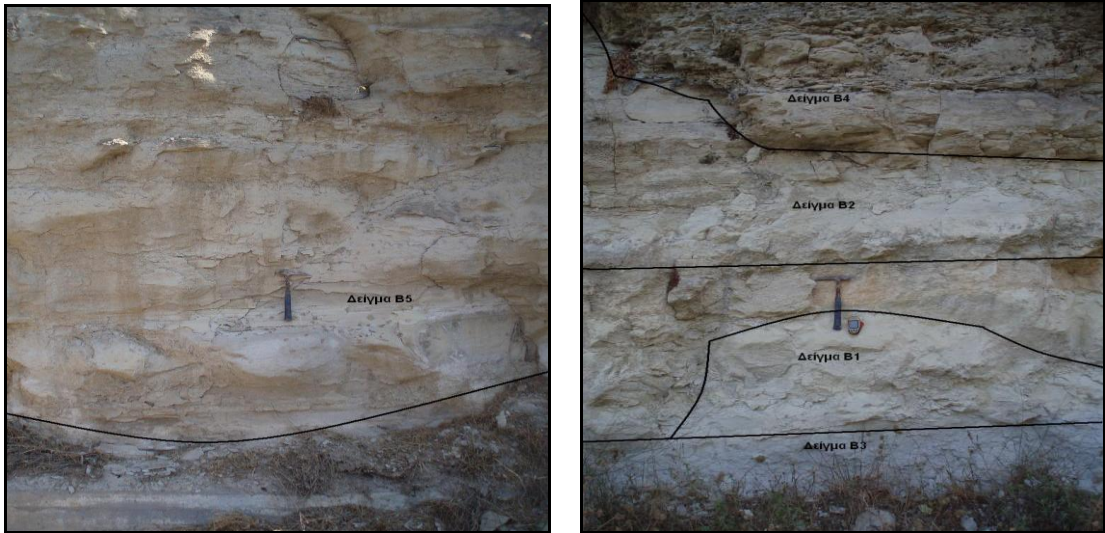
Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στην περιοχή της επαρχίας του Αποκόρωνα του νομού Χανίων που βρίσκεται βορειοδυτικά του χωριού Βρύσες και σε σημείο πλησίον της εθνικής οδού Χανίων - Ρεθύμνης, κοντά στο χωριό Φρες.

Σημαντικές εμφανίσεις νεογενών σχηματισμών βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή που περικλείει την περιφέρεια του Ρεθύμνου και τις γειτονικές ανατολικές επαρχίες της περιφέρειας των Χανίων (Αποκορώνου και Σφακίων).

Τα νεογενή ιζήματα βρίσκονται εκτεθειμένα σχεδόν χωρίς καμία διακοπή κατά μήκος της βόρειας ακτής του νησιού σε μια τοπογραφία με λόφους και ύψος που φτάνει μέχρι 600 μέτρα. Στη Νεογενή ακολουθία, η οποία περιλαμβάνει αποθέσεις θαλάσσιες, υφάλμυρες και γλυκού νερού, έχουν αναγνωριστεί οκτώ λιθοστρωματογραφικές ενότητες (σχηματισμοί): της Παντάνασσας, των Αποστόλων, του Ρεθύμνου, του Γάλλου, του Μυλοποτάμου, της Δράμιας, του Αστερίου και του Φραγκοκάστελλου (Meulenkamp, 1969).



Εικόνα 10. Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας της περιοχής του Αποκόρωνα του νομού Χανίων (συμβολίζονται με B1, B2, B3, B4 και B5) και της περιοχής των Χαιρεθιανών του νομού Χανίων (συμβολίζονται με A1 και A2).



Εικόνα 11. Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας των δειγμάτων B1, B2, B3, B4 και B5.

Σύμφωνα με το Γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας του Ι.Γ.Μ.Ε κλίμακας 1:50.000, φύλλο Χανιά (Καραγεωργίου & Τσαϊλά-Μονόπωλη, 1971), οι νεογενείς σχηματισμοί που συναντώνται στην ευρύτερη περιοχή, την οποία καλύπτουν τα όρια του χάρτη είναι:

#### **ΠΛΕΙΟΚΑΙΝΟ:**

**Μαργαϊκός ψαμμίτης (PI):** σαθρός που περιέχει θαλάσσια απολιθώματα μαλακίων.

#### **ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ:**

**Μάργες (Mim):** κιτρινόφαιες έως λευκοκίτρινες, πολλάκις σε εναλλασσόμενα στρώματα μαργαϊκών ψαμμιτών και πλακωδών μαργαϊκών ασβεστολίθων, που εγκλείουν απολιθώματα θαλασσίων μαλακίων.

**Μαργαϊκός ασβεστόλιθος (Mik):** συμπαγής λευκοκίτρινος έως λευκότεφρος, που εγκλείει θαλάσσια απολιθώματα, ελασματοβραχίων, εχινόδεσμων, βρυοζώνων, εχίνων, θραύσματα οστρακοδεσμων και μικροπανίδα.

**Ψαμμιτομαργαϊκόν κροκαλοπαγές (Mic):** συμπαγές, εγκλείον κροκάλες κυρίως μεσοζωϊκών ασβεστολίθων, πυριτολίθων και κρυσταλλικών πετρωμάτων (σχιστολίθων, χαλαζιτών κλπ.).

### **3.2.4 Περιοχή Αγίας Βαρβάρας Νομού Ηρακλείου**

Η περιοχή της Αγίας Βαρβάρας βρίσκεται στους νοτιοανατολικούς πρόποδες του όρους Ίδη.

Η περιοχή της λεκάνης του Ηρακλείου στην οποία ανήκει η περιοχή της δειγματοληψίας αποτελεί την μεγαλύτερη σε έκταση και αποθέματα εμφάνιση νεογενών ιζηματογενών σχηματισμών στην Κρήτη μαζί με τη λεκάνη της Μεσσαράς. Η λεκάνη οριοθετείται από τις οροσειρές του Ψηλορείτη και των Λασιθιώτικων Όρεων και περιλαμβάνει ιζήματα του Νεογενούς και του Πλειστοκαίνου. Στην περιοχή δειγματοληψίας κυριαρχεί ο σχηματισμός της Αγίας Βαρβάρας, ο οποίος ανήκει στην Ομάδα των Βρυσσών και υπέρκειται ασύμφωνα του σχηματισμού του Αμπελούζου.

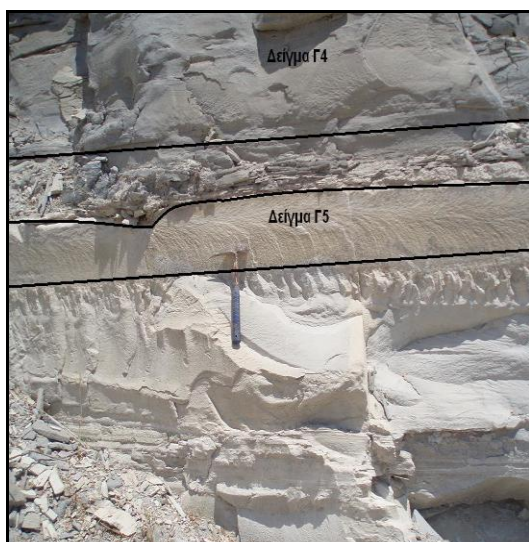
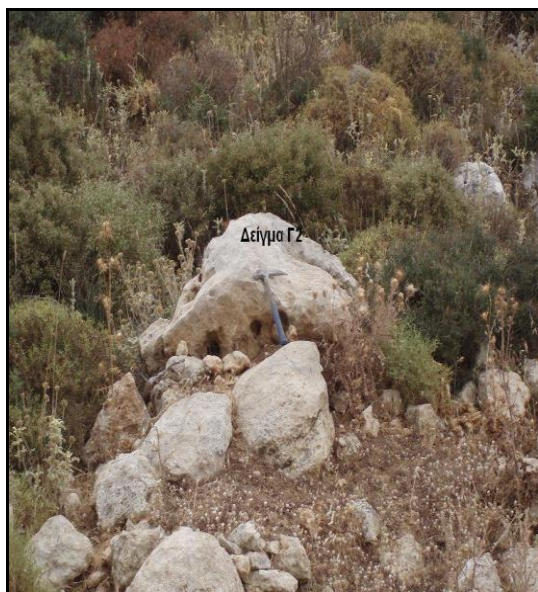
Η περιοχή μελέτης της Αγίας Βαρβάρας βρίσκεται στην ένωση των γεωλογικών χαρτών κλίμακας 1:50.000, φύλλο Τυμπάκιον (Bonneau et al., 1984) και φύλλο Επάνω Αρχάναι (Βιδάκης κ.ά., 1994) του Ι.Γ.Μ.Ε. Τα όρια των δυο χαρτών συμφωνούν ως προς τους αλπικούς σχηματισμούς, ενώ υπάρχουν διαφοροποιήσεις ως προς τους μεταλπικούς, λιγότερο στις ηλικίες και την περιγραφή και περισσότερο όσον αφορά την ονοματολογία, ειδικά στα Μειοκαινικά ιζήματα.





Εικόνα 12. Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου (συμβολίζονται με Γ1, Γ2, Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6).





Εικόνα 13. Γενική άποψη της θέσης δειγματοληψίας των δειγμάτων Γ1, Γ2, Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6.

Οι νεογενείς σχηματισμοί που συναντώνται στην περιοχή σύμφωνα με το γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας, φύλλο Επάνω Αρχάναι, είναι:

#### **ΑΝΩΤΕΡΟ ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ:**

##### ***ΑΝΩΤΕΡΟ ΤΟΡΤΟΝΙΟ-ΜΕΣΣΗΝΙΟ:***

**Σχηματισμός Αγίας Βαρβάρας:** ασβεστόλιθοι ( $M_{5-6.k}$ ) βιοκλαστικοί, κατά θέσεις κροκαλοπαγείς, υφαλώδεις ασβεστόλιθοι και ολισθημένοι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, εναλλαγές φυλλωδών και ομοιογενών συχνά ασβεστολιθικών μαργών ή μαργαϊκών ασβεστολίθων ( $M_{5-6.m}$ ) και γύψοι (g) παρεμβλλόμενοι στη σειρά των φυλλωδών-ομοιογενών μαργών. Στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού κοντά στην Άνω Άκρια, απαντούν ασβεστιτικοί ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Εντός του σχηματισμού παρεμβάλλονται βιοκλαστικοί και υφαλογενείς ασβεστόλιθοι.

##### ***ΤΟΡΤΟΝΙΟ:***

**Σχηματισμός Αμπελούζου ( $M_{5.st,m}$ ):** ακανόνιστες εναλλαγές από θαλάσσια, υφάλμυρα και ποτάμια κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, ιλυόλιθους, τεφροκύανες μάργες, ιλυώδεις αργίλους και λιγνίτες. Στα κατώτερα ή μεσαία μέλη του σχηματισμού εμφανίζονται θραύσματα υφάλων ( $M_{5.r}$ ) με κοράλλια, φύκη και υδρόζωα.

Οι νεογενείς σχηματισμοί που συναντώνται στην περιοχή ενδιαφέροντος της Αγίας Βαρβάρας σύμφωνα με το Γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας, φύλλο Τυμπάκιον, είναι:

#### **ΑΝΩΤΕΡΟ ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ:**

##### ***ΜΕΣΣΗΝΙΟ:***

**Μάργες ( $M_4-m$ ):** εναλλαγές ομογενών μαργών και φυλλωδών μαργών. Οι μάργες βρίσκονται υπεράνω και πλευρικά των ασβεστολίθων.

**Γύψοι (g):** σελενιτικές, σε λεπτές σαν ελάσματα στρώσεις τύπου «balatino» και κροκαλοπαγή γύψου. Οι γύψοι είναι ενδιαστρωμένες μέσα στις εναλλαγές των ομοιογενών και φυλλωδών μαργών.

**Ασβεστόλιθοι (M<sub>4</sub>-k):** υφαλογενείς, κλαστικοί, τοπικά κροκαλοπαγείς ή λατυποπαγείς.

#### **ΤΟΡΤΟΝΙΟ:**

**Αποθέσεις θαλάσσιες, υφάλμυρες ή γλυκού νερού:** Αποτελούνται από ανώμαλες εναλλαγές κροκαλοπαγών, ψαμμιτών, άμμων και μαργών ή αργίλων. Τοπικά λιγνίτες και λιμναίοι ασβεστόλιθοι (M<sub>3.c</sub>). Υφαλογενείς ή κλαστικοί ασβεστόλιθοι, μερικές φορές κροκαλοπαγείς, βρίσκονται ενδιαστωμένοι στα μεσαία κυρίως μέλη των ακολουθιών (M<sub>3.k</sub>).

#### **ΜΕΣΟ-ΑΝΩΤΕΡΟ ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ:**

**Λατυποπαγή και κροκαλοπαγή λατυποπαγούς προέλευσης:** καλά συγκολλημένα, που αποτελούνται από ασβεστολιθικές κροκάλες προνεογενούς προέλευσης (M<sub>m-s</sub>).

#### **ΜΕΣΟ-ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ:**

**Κανονικές εναλλαγές γκρίζων-πρασινωπών λιμναίων αργίλων και καστανών άμμων:** καλά ταξινομημένοι με μερικές παρεμβολές ασβεστολίθων ή λιγνιτών. Οι άμμοι και τα κροκαλοπαγή επικρατούν στα ανώτερα τμήματα του σχηματισμού (M<sub>m</sub>).

### **3.3 Μέθοδοι ανάλυσης - Πειραματική διαδικασία**

#### **3.3.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων -X (XRD)**

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων -X (XRD) έχει ως σκοπό τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης και της δομής των δειγμάτων, τα οποία μπορούν να περιέχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές φάσεις, με χρήση αντιπροσωπευτικού κονιοποιημένου αρχικού δείγματος.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων και έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-X. Η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδάζει ακτίνες-X είναι ανάλογη του αριθμού των ηλεκτρονίων



του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-Χ με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, τα ηλεκτρόνια ωθούνται σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ίδιας συχνότητας, όπως της πρωτογενούς ακτινοβολίας και μικρότερης συχνότητας σε σχέση με την πρωτογενή ακτινοβολία, ως συνεπακόλουθο της μετάπτωσής τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες.

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους ερμηνεύεται ως σκέδαση των ακτίνων-Χ οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου. Θεωρείται 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  $d$ . Η σκέδαση στην προκειμένη περίπτωση διαφέρει από την ανάκλαση του ορατού φωτός, στο ότι λόγω της μεγάλης ικανότητας διείσδυσης η προσπίπτουσα στον κρύσταλλο δέσμη των ακτίνων-Χ διαπερνά ένα πολύ μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων πριν απορροφηθεί (Κωστάκης, 2005).

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών  $\text{cm}^2$  και προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1g, η οποία κατανέμεται με τέτοιο τρόπο στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια (Κωστάκης, 2005).

Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι:

1. Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
2. Λυχνία ακτίνων-Χ
3. Γωνιόμετρο
4. Απαριθμητής ακτίνων-Χ
5. Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
6. Μονάδα μικροϋπολογιστή καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης δεδομένων

Οι προσπίπτουσες ακτίνες-Χ διαπερνούν ένα μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων και με αυτόν τον τρόπο λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτίνων. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτίνων είναι ανάλογη της απόστασης  $d$  μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας ανάκλασης  $\theta$ . Αν  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η εξίσωση του Bragg.

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

όπου  $n$  είναι ακέραιος θετικός αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $\theta$  η γωνία σκέδασης και  $d$  η πλεγματική απόσταση των επιπέδων σκέδασης του κρυστάλλου.

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των σκεδαζόμενων ακτίνων για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών. Το ακτινογράφημα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι χαρακτηριστικό και μοναδικό, κατά συνέπεια αποτελεί ένα είδος ταυτότητας βάσει της οποίας μπορούμε να προσδιορίσουμε την ουσία αυτή. Η εικόνα που προκύπτει είναι ανάλογη εκείνης που απεικονίζεται σε ένα φιλμ (Κωστάκης, 2005).

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου D8-Advance της Bruker AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα παρασκευάσματα τοποθετήθηκαν στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε θέση τέτοια έτσι ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που σχηματίζει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ. Ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2 \theta/\text{min}$  ενώ το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα  $\theta/\text{min}$ . Αυτό συμβαίνει διότι με τη σύγχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και τη περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, όπως και με το σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας χαλκού (Cu), με μήκος κύματος  $\approx 1,5418 \text{ \AA}$ , φίλτρο νικελίου, τάση λυχνίας  $U=35 \text{ kV}$  και ένταση ρεύματος  $I=35 \text{ mA}$ .

Με τη βοήθεια του γραφικού προγράμματος PLOT3D σε υπολογιστή, αναπαριστώνται οι τιμές σχετικής έντασης  $I$  που δίνει το υλικό στις αντίστοιχες γωνίες ανάκλασης  $2\theta$  και τις αντίστοιχες ισαποστάσεις  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων.

### 3.3.2 Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων –X φθορισμού (XRF)

Η μέθοδος της φασματομετρίας ακτίνων-Χ φθορισμού χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-Χ κατά το «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες-Χ.

Παρασκευάστηκαν υάλινα δισκία με σύντιξη δείγματος και τετραβορικού λιθίου. Για την υαλοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1,5 γραμμάριο ξηρού και καλά λειοτριβημένου δείγματος, το οποίο αναμίχθηκε με τη βοήθεια αχάτη με 7,5 γραμμάρια συντηκτικού τετραβορικού λιθίου. Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας, στο οποίο προστέθηκαν τρεις σταγόνες βρωμιούχου λιθίου, για να αυξηθεί η ικανότητα του μίγματος να ρέει.

Έπειτα από την παρασκευή των υάλινων δισκίων των δειγμάτων με τη συσκευή M4 Gas Fusion πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων-Χ φθορισμού με φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker AXS του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τομέα Ανίχνευσης και Εντοπισμού Ορυκτών του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση λυχνίας Παλλαδίου (Pd). Ο προσδιορισμός έγινε με το σύστημα διαχωρισμού της ενέργειας (EDS).

Το σύστημα φασματομετρίας ακτίνων-Χ φθορισμού αποτελείται από τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας Χ (X-ray tube), τον δειγματοφορέα, το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας, τον ευθυγραμμιστή, τον ανιχνευτή, τον πολυδιάυλο αναλυτή καθώς και το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής.

Το φασματοφωτόμετρο XRF έχει ως αρχή λειτουργίας τις πρωτογενείς ακτίνες Χ1 που εκπέμπονται από την πηγή προκαλώντας εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων Χ από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες

είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X1, εξαρτώνται όμως από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Το φάσμα των δευτερογενών ακτίνων X αναλύεται.

### 3.3.3 Απώλεια πύρωσης - Πειράματα έψησης

Η απώλεια πύρωσης προσδιορίζει το ποσοστό του CO<sub>2</sub> που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης των ανθρακικών και πυριτικών ορυκτών και του οργανικού υλικού.

Για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης ζυγίστηκαν περίπου 5 γραμμάρια ξηρού δείγματος, τα οποία τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένη κάψα πορσελάνης και θερμάνθηκαν σε ηλεκτρικό κλίβανο της εταιρίας Nabertherm, Model D-2804 του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης για 3 ώρες και σε θερμοκρασία 980°C. Έπειτα το δείγμα μαζί με την κάψα απομακρύνθηκε από το φούρνο, τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα υπό κενό για να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και επαναζυγίστηκε.

Η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει από τον τύπο:

$$\%ΑΠ = \frac{A-T}{A} \cdot 100$$

όπου A το αρχικό βάρος του ξηρού δείγματος (gr) και T το τελικό βάρος του δείγματος μετά την πύρωση(gr).

Για την πειραματική- εργαστηριακή αξιολόγηση των δειγμάτων, ως προς τη δυνατότητα παραγωγής υδραυλικών και άλλων κονιών και την αξιολόγηση της επίδρασης της γεωχημικής τους σύστασης πάνω σε αυτή, πραγματοποιήθηκαν πειράματα έψησης σε θερμοκρασία 900°C για χρονικό διάστημα 12 ωρών σε λειοτριβημένη ποσότητα 5 γραμμαρίων από τα αρχικά δείγματα. Ανάλογες συνθήκες έχουν χρησιμοποιηθεί και από άλλους ερευνητές, οι οποίοι έχουν αξιολογήσει νεογενείς σχηματισμούς της Κρήτης για παραγωγή υδραυλικών κονιών (Αποστολάκη, 2011; Τριανταφύλλου, 2011). Στα προϊόντα της έψησης

πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση του λογισμικού AutoQuan.

### **3.3.4 Μέθοδος διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος**

Η μέθοδος διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος αποτελεί μια ήπια διαδικασία απομάκρυνσης των ανθρακικών συστατικών η οποία δεν προσβάλλει τα υπόλοιπα ορυκτά και ιδιαίτερα τα αργιλικά.

Η διαδικασία αυτή κρίνεται απαραίτητη στην ανάλυση των λεπτομερών κλασμάτων νεογενών ασβεστολιθικών σχηματισμών (Πεχλιβάνογλου, 1995), γιατί πραγματοποιείται αποσυσσωμάτωση των κόκκων των ορυκτών που βρίσκονται συγκολλημένοι με συνδετικό υλικό ασβεστιτικής ή και οργανικής σύστασης. Επιπλέον, μειώνει όσο είναι δυνατόν την αλλοίωση της έντασης των ανακλάσεων των ορυκτών, εξαιτίας της σύμφυσης ή συγκάλυψης των κρυστάλλων από ασβεστιτικό υλικό και οξείδια μετάλλων. Τέλος, η μέθοδος χρησιμοποιείται για να μειωθούν όσο είναι δυνατόν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κόκκων των ορυκτών, λόγω της παρουσίας οργανικού υλικού, που έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των κόκκων.

Αντιπροσωπευτική ποσότητα από το αρχικό δείγμα των υλικών της παρούσας μελέτης θρυμματίστηκε με σφυρί και έπειτα πέρασε από τα κόσκινα 3.35mm και 2.36mm. Στη διαδικασία προσδιορισμού του αδιάλυτου υπολείμματος χρησιμοποιήθηκε το υλικό που παρέμεινε ανάμεσα στα δύο κόσκινα.

Για ήπια διαλυτοποίηση των δειγμάτων δημιουργήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα 0,5N οξικού οξέος ( $C_2H_4O_2$ ) με προσθήκη 60,6-61 ml οξικού οξέος σε φιάλη των 2000ml και συμπληρώνοντας το υπόλοιπο της φιάλης με απιονισμένο νερό.

Αφού τα δείγματα ζυγίστηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 2000ml, προστέθηκαν 400ml από το διάλυμα του οξικού οξέος και τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο. Στη συνέχεια, ανά διαστήματα προστέθηκε όπου ήταν αναγκαίο διάλυμα οξικού οξέος μέχρι τα δείγματά να πάρουν τη μορφή ιλύος. Μετά το πέρας της διαλυτοποίησης διηθήθηκαν με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού και χωνιού. Αφού πρώτα ξεπλύθηκαν δύο φορές με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τα

άλατα που δημιουργήθηκαν από την αντίδραση του οξικού οξέος με το δείγμα, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για μια ημέρα και στη συνέχεια σε ξηραντήρα υπό κενό μέχρι να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να ζυγιστούν. Το ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος προκύπτει από τη διαφορά του αρχικού βάρους και του κατεργασμένου υλικού εκφρασμένη επί τοις εκατό (%).

### **3.3.5 Κατανομή μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser**

Η μέθοδος της κατανομής μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με χρήση ακτίνων Laser, έχει ως σκοπό την κοκκομετρική ανάλυση του αδιάλυτου υπολείμματος μετρώντας την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (dv). Οι προϋποθέσεις για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους ενός ιζήματος με τη μέθοδο της σκέδασης με ακτίνες Laser (Konert & Vandenberghe, 1997) αποτελούν: α) πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν το συνολικό εύρος του μεγέθους των κόκκων με σκοπό την αποφυγή της παραμόρφωσης από μεγαλύτερα και μικρότερα σωματίδια και β) το ίζημα να μην έχει υποστεί κροκίδωση και να έχουν απομακρυνθεί τα ανθρακικά συστατικά και η περιεχόμενη οργανική ύλη.

Το εύρος μέτρησης της μεθόδου είναι 0,05  $\mu\text{m}$  έως 1000  $\mu\text{m}$  και αναφέρεται σε πολύ λεπτά σωματίδια τα οποία δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Στη γνωστή μέθοδο της απλής κοσκίνισης το εύρος μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί κυμαίνεται μεταξύ 500 nm και 45  $\mu\text{m}$  (Σταμπολιάδης, 2001). Αρχή λειτουργίας της μεθόδου αποτελεί η σκέδαση των ακτίνων σε αιωρούμενα σωματίδια. Όταν η δέσμη Laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα σκεδάζεται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος και την πυκνότητα των σωματιδίων των δειγμάτων προς εξέταση.

Η μέθοδος πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του οργάνου ανάλυσης Mastersizer S της Malvern του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ένα από τα κυριότερα τμήματα του οργάνου Mastersizer S της Malvern αποτελεί η πηγή Laser, η

οποία είναι τύπου He-Ne ( $\lambda=0,63 \mu\text{m}$ ) και προσφέρει ακρίβεια και μικρότερο σήμα θορύβου από ότι οι ακτίνες Laser μεγαλύτερου μήκους κύματος. Επίσης, ο ανιχνευτής αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα τμήματα του οργάνου, συνήθως περιέχει ένα κομμάτι από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με έναν αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Επίσης υπάρχει και ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι ο μεγάλος τους αριθμός παρέχει την καλύτερη ανάλυση.

Η παρουσία συσσωματωμάτων παρατηρείται συχνά σε ιζήματα πλούσια σε αργιλικά ορυκτά. Η αποσυσσωμάτωση των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση διασπορέα πολυφωσφορικού νατρίου ( $\text{NaPO}_3$ ). Η ποσότητα περίπου  $10^{-3}$  με  $10^{-4}$  M είναι κατάλληλη και για ένα αιώρημα των 200 ml και αυτή αντιστοιχεί σε 20 έως 30 mg αντιδραστηρίου (Moore & Reynolds, 1997). Μετά την προσθήκη του διασπορέα και πριν την ανάλυση των δειγμάτων, όπου η παρουσία των συσσωματωμάτων ήταν ιδιαίτερα έντονη, χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερήχων, αλλά σε χαμηλές συχνότητες και για πολύ μικρό χρονικό διάστημα για την αποφυγή μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων των αργιλικών ορυκτών και κατά συνέπεια την αλλοίωση των αποτελεσμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης (Donghuai et al., 2002).

Η κατανομή μεγέθους των κόκκων των δειγμάτων παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης ως προς το μέγεθος του κόκκου (σε λογαριθμική κλίμακα). Από διαγράμματα αυτού του τύπου μπορούν να προσδιορισθούν ποσοτικά μεγέθη, όπως το εύρος των διαμέτρων των κόκκων του υλικού και το ποσοστό (κατά βάρος) του υλικού που είναι μικρότερο από κάποια συγκεκριμένη διάμετρο. Επιπρόσθετα μπορούν να υπολογιστούν οι διάμετροι  $d_{10}$ ,  $d_{30}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{60}$  και  $d_{90}$  του δείγματος.

Η ομοιομορφία ενός υλικού καθορίζεται από την κλίση της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας μεταξύ των διαμέτρων  $d_{60}$  και  $d_{10}$  και εκφράζεται αριθμητικά ως ο συντελεστής ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας U (uniformity coefficient) που προκύπτει από την αναλογία  $d_{60}/d_{10}$  του Hazen,  $d_{60}$  και  $d_{10}$  είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% του βάρους πάνω στην αθροιστική καμπύλη συχνότητας. Επίσης, από την

αθροιστική καμπύλη συχνότητας μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό ή συντελεστή διαβάθμισης  $C_c$  ενός υλικού με τον τύπο (ASTM D2487, 2000):

$$C_c = \frac{d_{30}^2}{d_{60} \cdot d_{10}}$$

όπου  $d_{60}$  και  $d_{10}$  είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% και  $d_{30}$  είναι η διάμετρος των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 30%. Ο συντελεστής  $C_c$  χαρακτηρίζει το βαθμό διαβάθμισης του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων, ανάμεσα στις διαμέτρους  $d_{10}$  και  $d_{60}$  σε σχέση με τη διάμετρο  $d_{30}$ .



## 4 Αποτελέσματα

### 4.1 Αποτελέσματα αναλύσεων αρχικών δειγμάτων

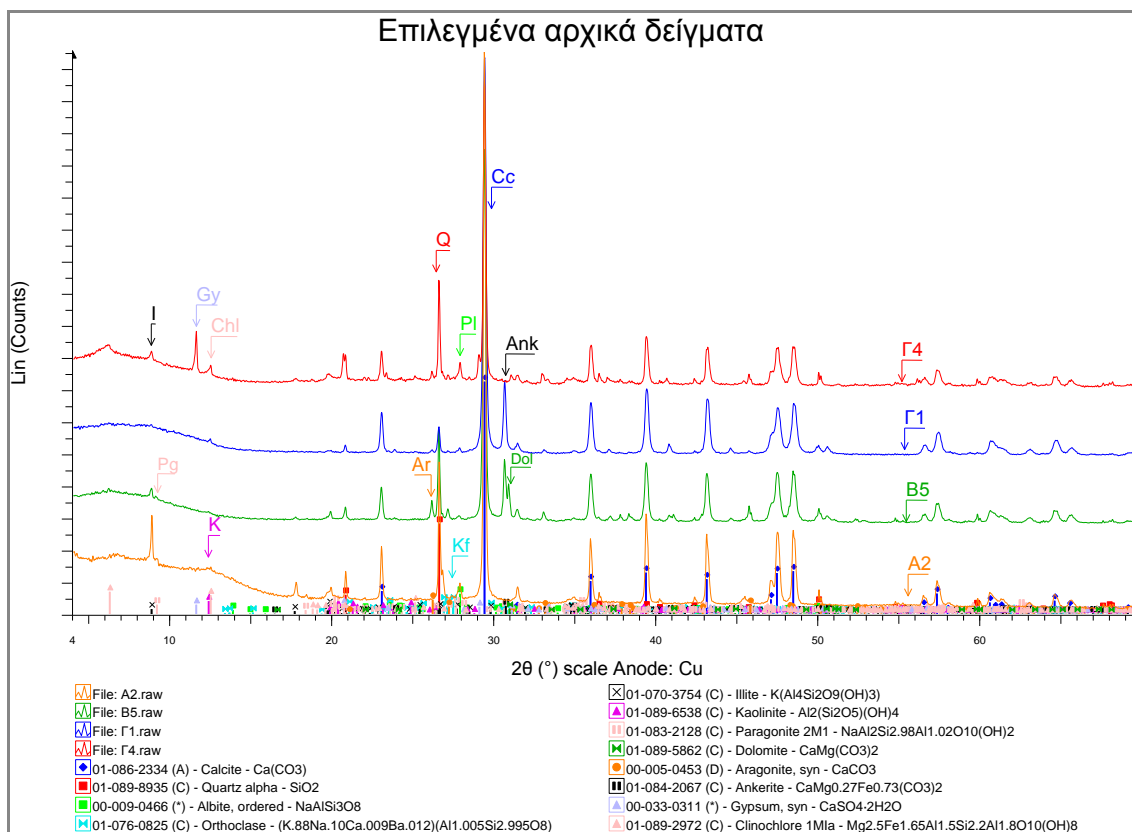
Στα αρχικά δείγματα πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στη συνέχεια.

#### 4.1.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης αρχικών δειγμάτων (XRD)

Τα ανθρακικά ιζήματα είναι κυρίως, θαλάσσιας προέλευσης. Τα ανθρακικά ορυκτά που ανιχνεύτηκαν στα αρχικά δείγματα είναι ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), ο αραγονίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) και ο ανκερίτης  $\{\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2\}$ . Τα δύο πρώτα ορυκτά εντοπίζονται σε ιζήματα νεότερης ηλικίας όπως οι Νεογενείς ασβεστολιθικοί σχηματισμοί. Σε παλαιότερα ανθρακικά ιζήματα ο αραγονίτης απουσιάζει, γιατί κάτω από τις επικρατούσες στα ιζήματα συνθήκες είναι μετασταθής και μετατρέπεται σε ασβεστίτη, όταν το πέτρωμα εκτεθεί στην επίδραση μετεωρικών νερών. Η ύπαρξη των ανθρακικών αυτών ιζημάτων επιβεβαιώνει ότι τα δείγματά μας ανήκουν στην ενότητα των Βρυσσών.

Ο ασβεστίτης αποτελεί τη συνηθέστερη μορφή του κρυσταλλικού ανθρακικού ασβεστίου σε συνήθεις θερμοκρασίες και είναι το κύριο ανθρακικό ορυκτό όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Ο αραγονίτης ανιχνεύθηκε στα δείγματα B2, B3, B4, B5, Γ1, Γ3, Γ4 και Γ5, ενώ ο ανκερίτης υπήρχε στα δείγματα B5 και Γ1. Καλιούχος άστριος προσδιορίστηκε στα δείγματα A1, A2, B1, B3, B4, Γ4, Γ5 και Γ6 ενώ χαλαζίας και αλβίτης απαντούν σε όλα τα δείγματα.

Τα κύρια αργιλικά ορυκτά που προσδιορίστηκαν είναι ο σμεκτίτης στα δείγματα Γ3, Γ4 και Γ6, ο ιλλίτης σε όλα τα δείγματα εκτός από το Γ1 και ο καολινίτης σε όλα τα δείγματα εκτός από το Γ5 και το Γ6. Σερπεντίνη προσδιορίστηκε μόνο στο δείγμα Γ2. Επιπλέον, χλωρίτης ανιχνεύτηκε στα δείγματα Γ2, Γ4 και Γ5. Επίσης, στα δείγματα της περιοχής των Χαιρεθιανών και του Αποκόρωνα εκτός από το δείγμα B1 ανιχνεύτηκε παραγονίτης. Τέλος, στο δείγμα B5 ανιχνεύτηκε δολομίτης και στο δείγμα Γ4 γύψος.



Εικόνα 14. Επιλεγμένα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) των αρχικών δειγμάτων. Q= Χαλαζίας, Cc= Ασβεστίτης, Ar= Αραγονίτης, Pl= Αλβίτης, Kf= Καλιούχος άστριος K= Καολινίτης, I= Ιλλίτης, Gy= Γύψος, Prg= Παραγονίτης, Chl= Χλωρίτης, Ank= Ανκερίτης, Dol= Δολομίτης.

#### 4.1.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων -X φθορισμού (XRF) αρχικών δειγμάτων

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής των Χαιρεθιανών των αρχικών δειγμάτων A1 και A2 παρουσιάζεται στον Πίνακα 4. Οι περιεκτικότητες του οξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) είναι 36.32% και 32.29% αντίστοιχα, του διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) είναι 17.25% και 21.40%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια απαντούν σε μικρότερα ποσοστά. Στο δείγμα A2 παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές σε  $\text{MnO}$  και  $\text{K}_2\text{O}$  συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, με τιμές 0.25% και 1.96% αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων B1, B2, B3, B4 και B5 από την περιοχή του Αποκόρωνα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Οι περιεκτικότητες του  $\text{CaO}$  είναι 33.57%, 36.12%, 42.84%, 33.42% και 41.86%

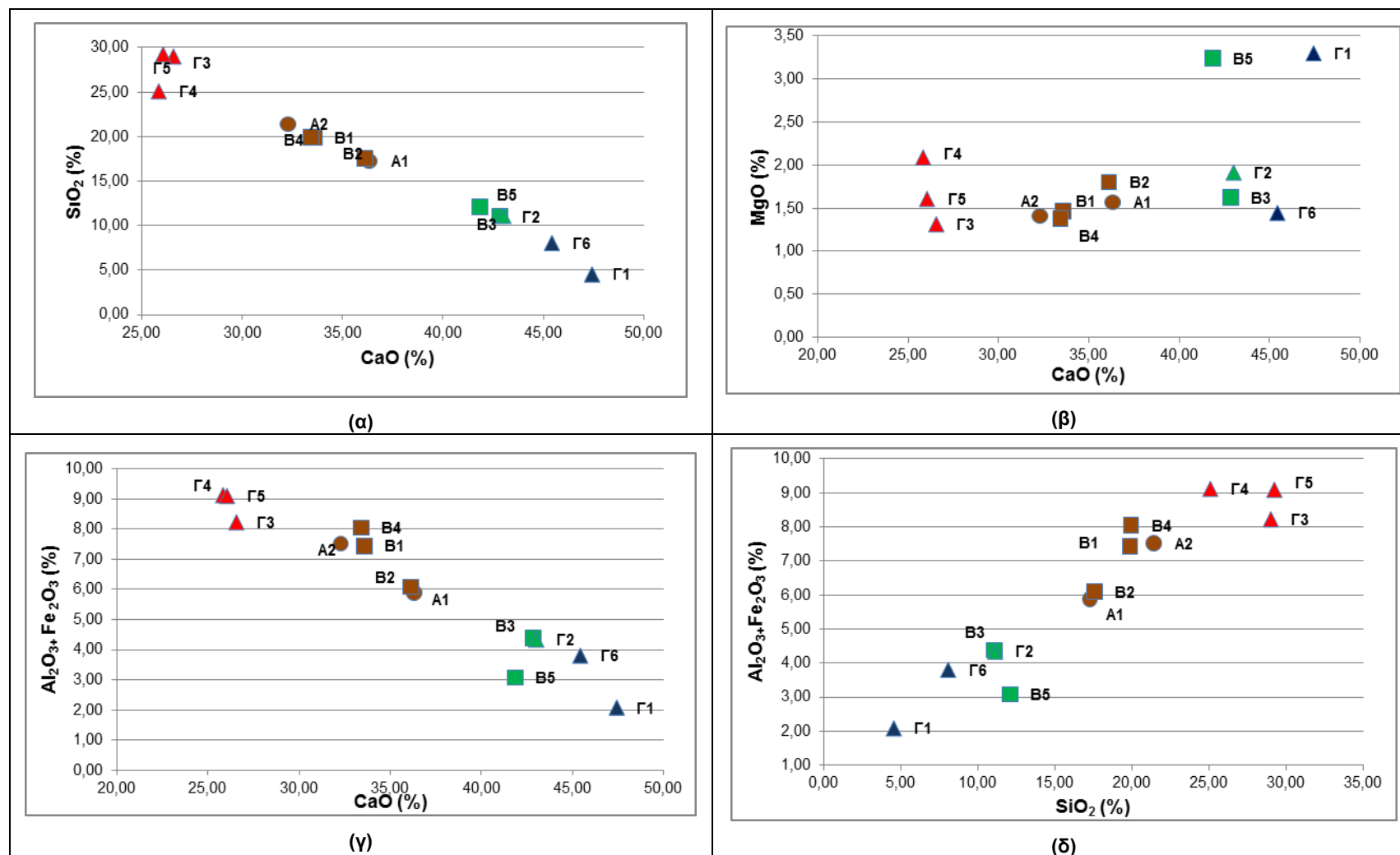
αντίστοιχα, του  $\text{SiO}_2$  19.87%, 17.56%, 11.08%, 19.93% και 12.08%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά. Στο δείγμα B2 παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές σε διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα (0.42%).

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας των αρχικών δειγμάτων Γ1, Γ2, Γ3, Γ4 και Γ5 παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Οι περιεκτικότητες του  $\text{CaO}$  είναι 47.43%, 43.01%, 26.56%, 25.83%, 26.05% και 45.43% αντίστοιχα, του  $\text{SiO}_2$  είναι 4.53%, 11.11%, 29.01%, 25.08%, 29.24% και 8.06%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια απαντούν σε μικρότερα ποσοστά. Στο δείγμα Γ1 παρατηρείται η υψηλότερη τιμή σε οξείδιο του μαγνησίου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα (3.30%). Η υψηλότερη τιμή σε πεντοξείδιο του φωσφόρου (0.55%) παρατηρείται στο δείγμα Γ3. Επιπλέον, στο δείγμα Γ4 παρατηρείται η υψηλότερη τιμή σε οξείδιο του σιδήρου και σε τριοξείδιο του θείου με τιμές 4.88% και 6.20% αντίστοιχα. Ακόμα, το δείγμα Γ5 εμφανίζει την υψηλότερη τιμή σε οξείδιο του αργιλίου με ποσοστό 6.20%. Τέλος, η υψηλότερη τιμή σε οξείδιο του νατρίου με ποσοστό 1.13% παρατηρείται στο δείγμα Γ6.

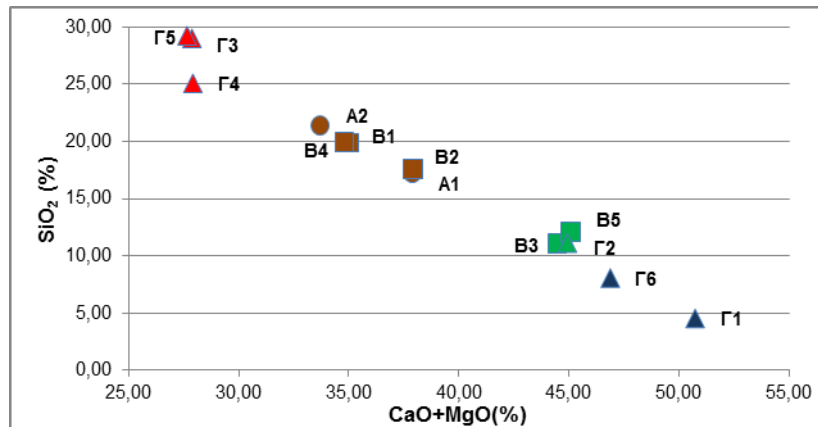
Στην επόμενη ενότητα έγινε χαρακτηρισμός των δειγμάτων, σύμφωνα με την ταξινόμηση των Barth et al. (1939) και Pettijohn (1975). Στην Εικόνα 15 (α) επιβεβαιώνεται η αρνητική γραμμική συσχέτιση του  $\text{SiO}_2$  με το  $\text{CaO}$ . Οι μικρότερες τιμές του  $\text{SiO}_2$  παρατηρούνται στους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, ακολουθεί με λίγο υψηλότερη συγκέντρωση η ασβεστόμαργα, έπειτα η ασβεστολιθική μάργα ενώ η μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρείται στη μάργα. Στα αρχικά δείγματα των μαργών παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Στην Εικόνα 15 (β) που παρουσιάζεται η σχέση  $\text{MgO}$  με  $\text{CaO}$  τα δείγματα ομαδοποιούνται με βάση την περιοχή δειγματοληψίας. Στην Εικόνα 15 (γ) φαίνεται η γραμμική σχέση του αθροίσματος  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  με το  $\text{CaO}$ . Ακόμη, στην Εικόνα 15 (δ) φαίνεται ότι σημαντικό μέρος του  $\text{SiO}_2$  συνδέεται με τα αργιλικά συστατικά όπως προκύπτει από σύγκριση με την Εικόνα 15 (γ), γεγονός που επισημαίνει την αντίστροφη σχέση του  $\text{SiO}_2$  με το  $\text{CaO}$ .

Πίνακας 4. Χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων των αρχικών δειγμάτων από τις περιοχές μελέτης. Τα κύρια στοιχεία είναι σε οξείδια % κ.β.

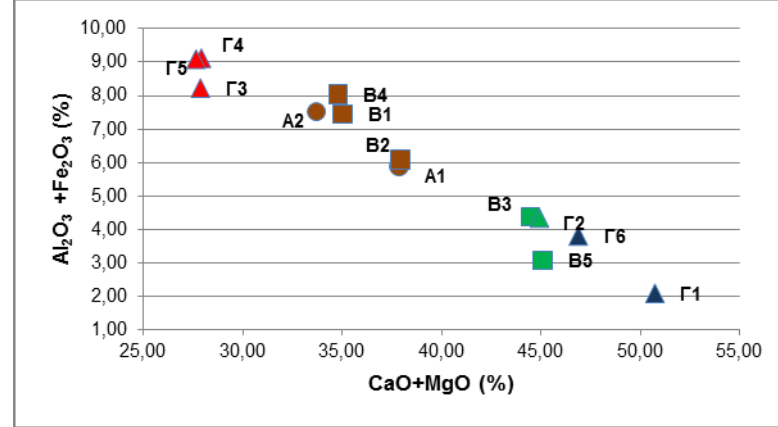
ΔΕΙΓΜΑ	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	% ΑΠ. ΠΥΡΩΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ
A1	17.25	4.13	1.75	36.32	1.57	0.14	0.75	1.54	0.16	0.44	0.23	35.07	99.34
A2	21.40	5.26	2.26	32.29	1.41	0.25	0.70	1.96	0.19	0.41	0.20	32.74	99.07
B1	19.87	5.51	1.93	33.57	1.47	0.02	0.61	1.82	0.25	0.41	0.21	33.93	99.60
B2	17.56	4.08	2.01	36.12	1.80	0.03	0.92	1.40	0.42	0.44	0.22	35.48	100.48
B3	11.08	3.16	1.22	42.84	1.62	0.01	1.08	1.22	0.12	0.50	1.13	37.42	101.40
B4	19.93	5.96	2.09	33.42	1.38	0.01	0.62	1.44	0.22	0.42	0.46	33.40	99.36
B5	12.08	2.11	0.96	41.86	3.24	0.01	0.87	0.90	0.09	0.50	0.41	37.91	100.94
Γ1	4.53	1.32	0.76	47.43	3.30	0.01	1.09	0.51	0.04	0.53	0.37	41.46	101.34
Γ2	11.11	3.02	1.31	43.01	1.92	0.02	1.11	1.25	0.12	0.50	0.35	37.19	100.91
Γ3	29.01	5.17	3.05	26.56	1.31	0.07	0.34	1.44	0.22	0.55	0.50	30.88	99.11
Γ4	25.08	5.86	3.26	25.83	2.09	0.06	0.21	1.73	0.28	0.27	4.88	29.78	99.33
Γ5	29.24	6.20	2.89	26.05	1.61	0.07	0.37	1.80	0.30	0.34	0.55	29.75	99.18
Γ6	8.06	2.66	1.15	45.43	1.45	0.04	1.13	1.07	0.10	0.52	0.47	38.95	101.02



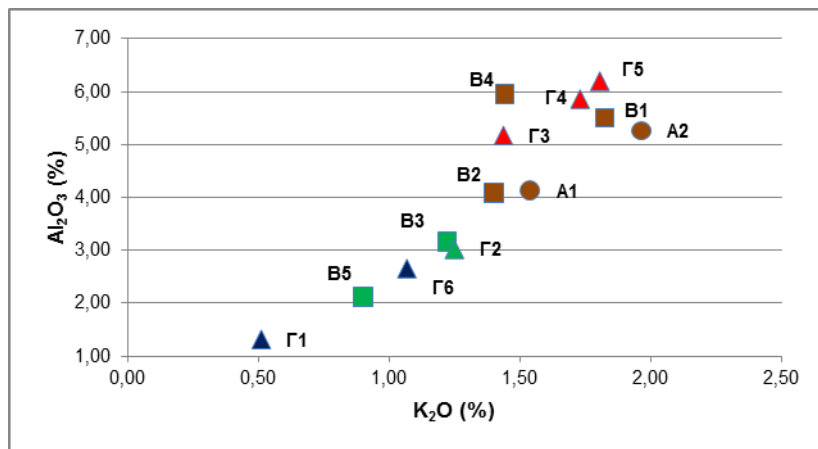
Εικόνα 15. Προβολή (α) του CaO ως προς το SiO<sub>2</sub> (β) του CaO ως προς το MgO, (γ) του CaO ως προς το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δ) του SiO<sub>2</sub> ως προς το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για τα δείγματα των περιοχών Α (κύκλος), Β (τετράγωνο) και Γ (τρίγωνο). Όπου Μπλε= Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, Πράσινο= Ασβεστόμαργα, Καφέ= Ασβεστολιθική μάργα, Κόκκινο= Μάργα.



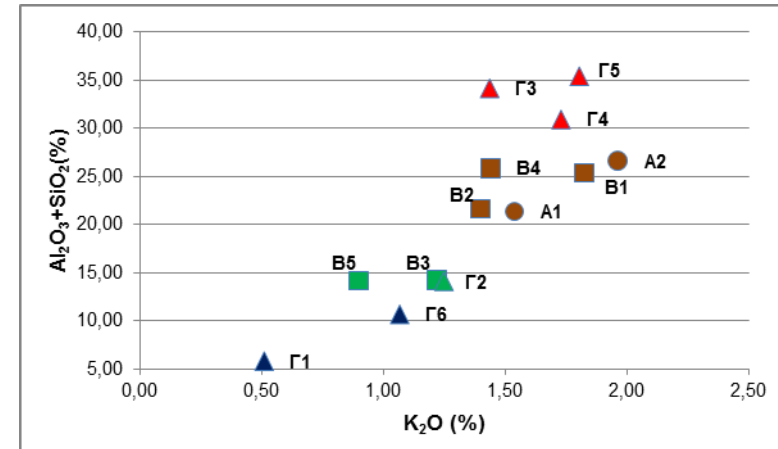
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 16. Προβολή (α) του CaO + MgO ως προς SiO<sub>2</sub>, (β) του CaO + MgO ως προς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (γ) του K<sub>2</sub>O ως προς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και (δ) του K<sub>2</sub>O ως προς Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> για τα δείγματα των περιοχών Α (κύκλος), Β (τετράγωνο) και Γ (τρίγωνο). Μπλε= Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, Πράσινο= Ασβεστόμαργα, Καφέ= Ασβεστολιθική μάργα, Κόκκινο= Μάργα.

## **4.2 Χαρακτηρισμός αδιάλυτου υπολείμματος**

Για τον καλύτερο χαρακτηρισμό των δειγμάτων και την ανίχνευση φάσεων που δεν είναι ορατές στο αρχικό δείγμα, πραγματοποιήθηκε ήπια διαλυτοποίηση με τη βοήθεια ρυθμιστικού διαλύματος οξικού οξέος-οξικού νατρίου 0,5N. Με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής είναι δυνατό να προσδιοριστούν τα αργιλικά ορυκτά των δειγμάτων, τα οποία δεν είναι ορατά στο αρχικό δείγμα λόγω της μεγάλης ποσότητας του ασβεστίτη. Στο αδιάλυτο υπόλειμμα που δημιουργήθηκε πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση ως έχει και μετά από κορεσμό με αιθυλενογλυκόλη. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση και κοκκομετρική ανάλυση με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser.

### **4.2.1 Αποτελέσματα διαχωρισμού αδιάλυτου υπολείμματος**

Με τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος στα αρχικά μας δείγματα απομακρύνθηκαν τα ανθρακικά συστατικά τους. Το ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων αποτελεί σημαντικό στοιχείο για τον χαρακτηρισμό τους (Πίνακας 5). Ο χαρακτηρισμός αυτός γίνεται σύμφωνα με την ταξινόμηση των Barth et al. (1939) και Pettijohn (1975) η οποία παρατίθεται στο δεύτερο κεφάλαιο στο υποκεφάλαιο των μαργών.

Τα υψηλότερα ποσοστά αδιάλυτου υπολείμματος περιέχονται στα δείγματα Γ4, Γ3 και Γ5 με 44.68%, 43.05% και 42.51% αντίστοιχα, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως μάργες. Ακολουθούν τα δείγματα Β4, Β1, Β2, Α2 και Α1 με 34.46%, 32.66%, 27.36%, 27.22% και 25.27% αντίστοιχα, που χαρακτηρίζονται ως ασβεστολιθικές μάργες. Έπειτα τα δείγματα Γ2, Β3 και Β5 με ποσοστά 18.21%, 18.08% και 17.97%, χαρακτηρίζονται ως ασβεστόμαργες. Τέλος τα υπολείμματα των δειγμάτων Γ6 και Γ1 ανέρχονται σε 14.28% και 5.10% αντίστοιχα χαρακτηρίζονται ως μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι. Για την πραγματοποίηση του συνόλου των εργαστηριακών δοκιμών αξιολόγησης του αδιάλυτου υπολείμματος (ορυκτολογική και χημική ανάλυση, κατανομή μεγέθους κόκκων) ήταν αναγκαίο ο διαχωρισμός να πραγματοποιηθεί αρκετές φορές, ιδιαίτερα στα δείγματα με χαμηλό ποσοστό.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα προσδιορισμού αδιάλυτου υπολείμματος και χαρακτηρισμός δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΒΑΡΟΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΟΥ	ΔΕΙΓΜΑ& ΔΙΗΘΗΤΙΚΟ ΜΕΤΑ	ΤΕΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	% ΑΔΙΑΛΥΤΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ*
A1	29.88	2.65	10.20	7.55	25.27	Ασβεστολιθική Μάργα
A2	15.04	2.63	6.72	4.09	27.22	Ασβεστολιθική Μάργα
B1	15.04	2.50	7.42	4.91	32.66	Ασβεστολιθική Μάργα
B2	15.03	2.60	6.71	4.11	27.36	Ασβεστολιθική Μάργα
B3	15.07	2.48	5.20	2.72	18.08	Ασβεστόμαργα
B4	15.01	2.53	7.70	5.17	34.46	Ασβεστολιθική Μάργα
B5	15.04	2.50	5.20	2.70	17.97	Ασβεστόμαργα
Γ1	15.03	2.62	3.38	0.77	5.10	Μαργαϊκός ασβεστόλιθος
Γ2	29.92	2.48	7.93	5.45	18.21	Ασβεστόμαργα
Γ3	15.04	2.60	9.08	6.47	43.05	Μάργα
Γ4	15.01	2.64	9.35	6.71	44.68	Μάργα
Γ5	30.59	2.57	15.58	13.01	42.51	Μάργα
Γ6	30.69	2.61	6.99	4.38	14.28	Μαργαϊκός ασβεστόλιθος

\*Σύμφωνα με την ταξινόμηση των Barth et al. (1939) και Pettijohn (1975).



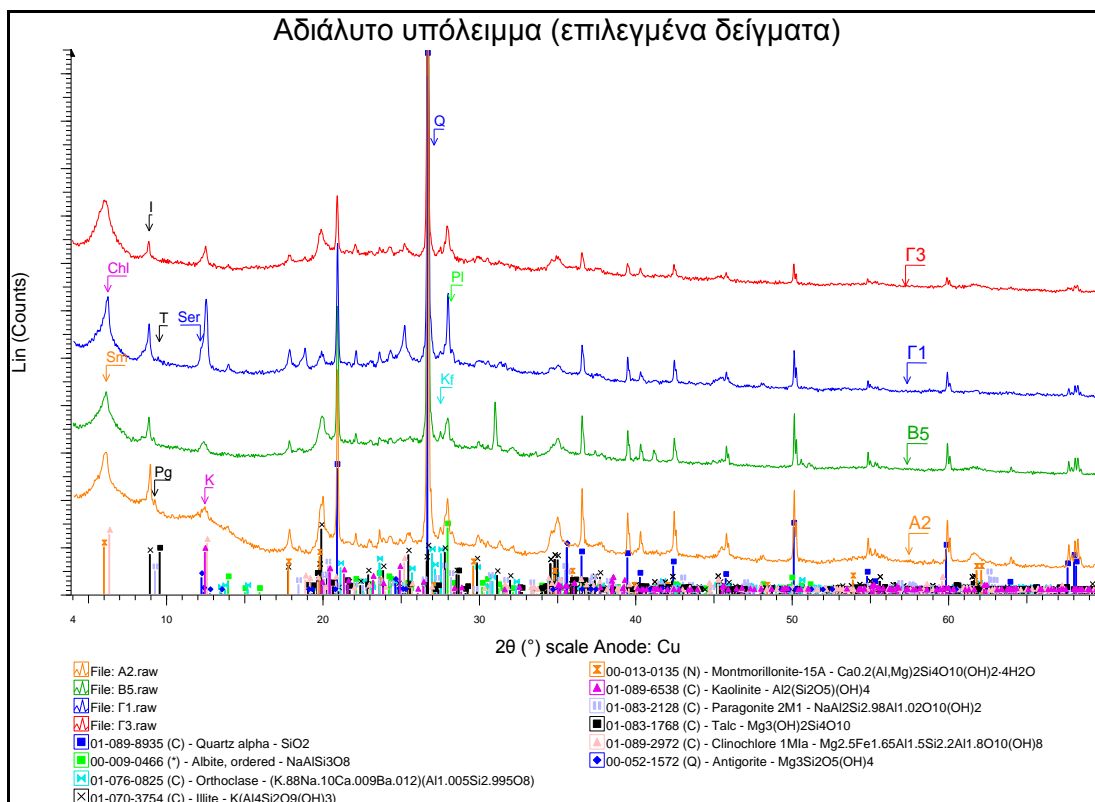
#### **4.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων**

Μετά τη διαλυτοποίηση του ασβεστίτη με επίδραση οξικού οξέος 0,5N, οι αιχμές των αργιλικών ορυκτών είναι πλέον διακριτές, κάτι που δεν συνέβαινε με την παρουσία του ασβεστίτη. Επιπλέον από την μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων XRD του αδιάλυτου υπολείμματος, διαπιστώθηκε η παρουσία ορυκτολογικών φάσεων οι οποίες δεν είχαν ανιχνευτεί κατά τη διάρκεια της ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων. Οι σμεκτίτες διογκώνονται κατά την προσρόφηση διπολικών υγρών, όπως για παράδειγμα η αιθυλενογλυκόλη, με συνέπεια τη μετατόπιση των βασικών ανακλάσεων σε υψηλότερες τιμές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το αδιάλυτο υπόλειμμα και μετά από κορεσμό με αιθυλενογλυκόλη. Με τη βοήθεια της ιδιότητας αυτής προσδιορίστηκε χλωρίτης (π.χ.Εικόνα 18).

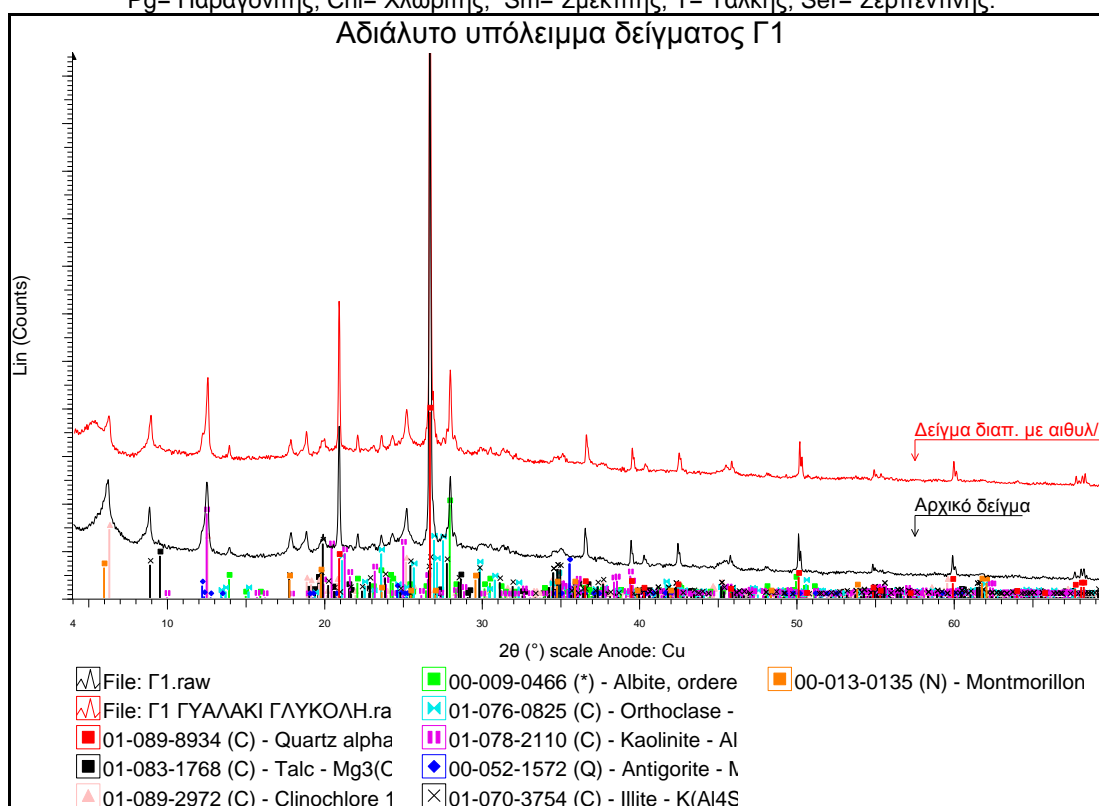
Σε όλα τα δείγματα του αδιάλυτου υπολείμματος απαντά χαλαζίας, αλβίτης και καλιούχος άστριος. Ακόμα, σε όλα τα δείγματα τα αργιλικά ορυκτά που ανιχνεύτηκαν είναι ο σμεκτίτης και ο ιλλίτης. Επιπλέον, προσδιορίστηκε καολινίτης σε όλα τα δείγματα εκτός από το Γ6. Παραγονίτης παρατηρήθηκε στα δείγματα των Χαιρεθιανών και του Αποκόρωνα. Η παρουσία του παραγονίτη στα δείγματα του νομού Χανίων (Χαιρεθιανά και Αποκόρωνα) μας δείχνει την συνεισφορά της συνιστώσας των φυλλιτών- χαλαζιτών, η οποία δεν παρατηρείται στα δείγματα της Αγίας Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου.

Στο αδιάλυτο υπόλειμμα της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας ανιχνεύθηκε σερπεντίνη στα δείγματα Γ1, Γ2 και Γ6, τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ήδη ως μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι. Στο δείγμα του αδιάλυτου υπολείμματος του Γ1 προσδιορίστηκε τάλκης. Η παρουσία σερπεντίνη και τάλκη στο αδιάλυτο υπόλειμμα του δείγματος Γ1 της περιοχής Αγίας Βαρβάρας (υφαλογενείς κλαστικοί ασβεστόλιθοι), είναι σε συμφωνία με τα υπερβασικά πετρώματα που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή (π.χ., σερπεντινιωμένοι περιδοίτες από το οφιολιθικό σύμπλεγμα). Η παρουσία χλωρίτη και σερπεντίνη στα δείγματα Γ1 και Γ2 επίσης φανερώνει την συνεισφορά από οφιολιθικά συμπλέγματα.

Με τη βοήθεια της αιθυλενογλυκόλης στα δείγματα Β3, Β4, Γ1, Γ2, Γ4 και Γ5 προσδιορίστηκε ο χλωρίτης. Τέλος, στο δείγμα Β3 ανιχνεύθηκε σιδηροπυρίτης.



Εικόνα 17. Επιλεγμένα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος. Q= Χαλαζίας, Pl= Αλβίτης, Kf= Καλιούχος άστριος, K= Καολινίτης, I= Ιλλίτης, Pg= Παραγονίτης, Chl= Χλωρίτης, Sm= Σμεκτίτης, T= Τάλκης, Ser= Σερπεντίνης.



Εικόνα 18. Χαρακτηριστικό ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ1 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.

#### **4.2.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων $-X$ (XRF) των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος**

Οι χημικές αναλύσεις του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων A1 και A2 της περιοχής των Χαιρεθιανών, (Πίνακας 6), έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες του  $\text{SiO}_2$  είναι 58.09% και 59.87% αντίστοιχα, του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι 14.29% και 14.56%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια απαντούν σε μικρότερα ποσοστά. Στο δείγμα A2 παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές σε  $\text{MnO}$  και  $\text{K}_2\text{O}$  συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα, με τιμές 0.33% και 2.42% αντίστοιχα.

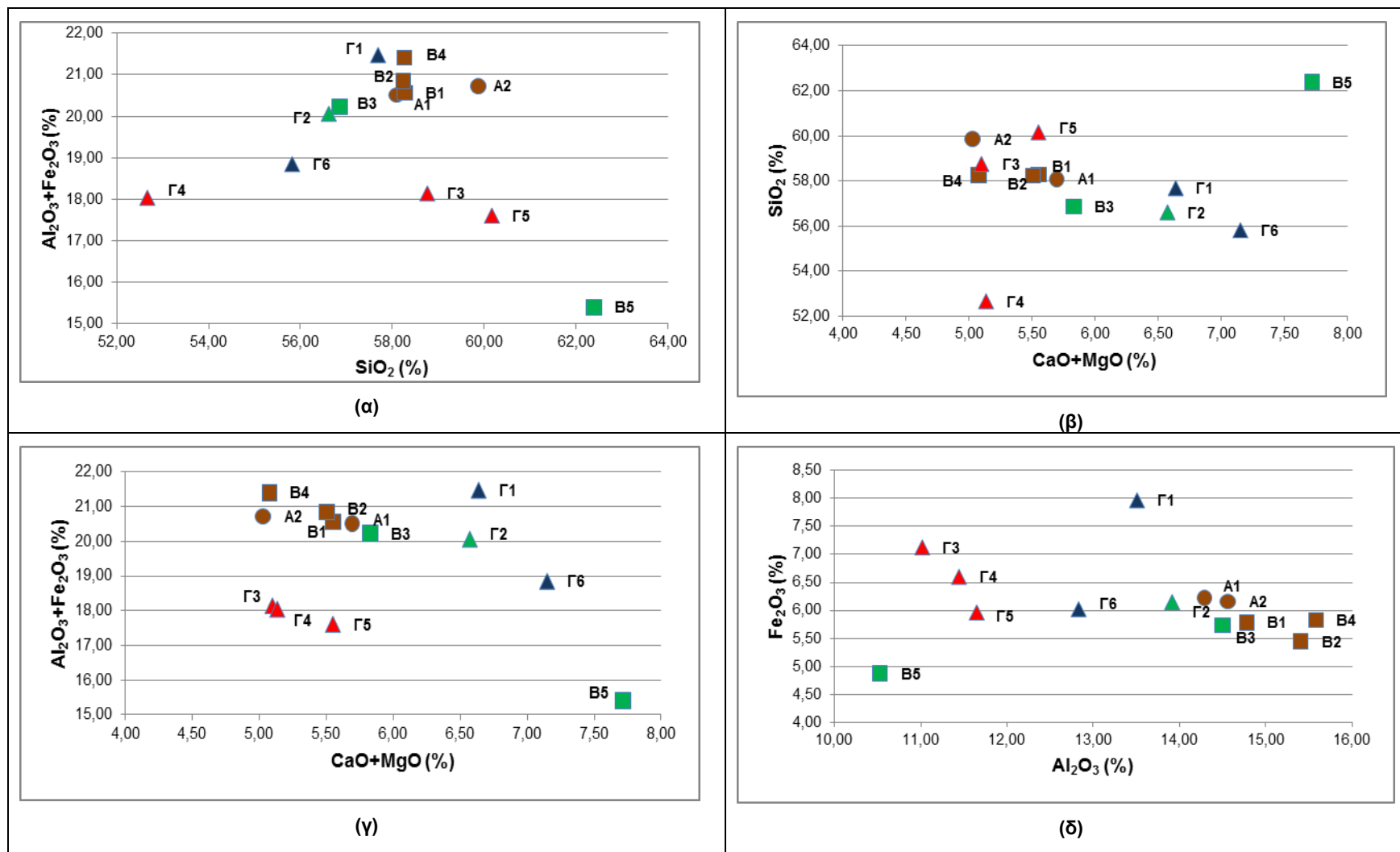
Οι χημικές αναλύσεις του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων B1, B2, B3, B4 και B5 από την περιοχή του Αποκόρωνα (Πίνακας 6), έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες σε  $\text{SiO}_2$  είναι 58.28%, 58.24%, 56.86%, 58.26% και 62.38% αντίστοιχα, του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι 14.78%, 15.41%, 14.50%, 15.58% και 10.53%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά. Στο δείγμα B2 παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές σε  $\text{TiO}_2$  συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα με ποσοστό 0.93%. Ακόμη το δείγμα B5 έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε  $\text{CaO}$  που έχει παραμείνει στα δείγματα (2.57%) καθώς και την υψηλότερη τιμή σε  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.49%).

Οι χημικές αναλύσεις του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων Γ1, Γ2, Γ3, Γ4 και Γ5 από την περιοχή της Αγίας Βαρβάρας (Πίνακας 6), έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες του  $\text{SiO}_2$  είναι 57.69%, 56.62%, 58.76%, 52.67%, 60.16% και 55.82% αντίστοιχα, του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι 13.51%, 13.91%, 11.02%, 11.44%, 11.65% και 12.83%, ενώ τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε μικρότερα ποσοστά. Στο δείγμα Γ1 παρατηρούνται οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε  $\text{MgO}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, με τιμές 5.77% και 7.97% αντίστοιχα. Τέλος, στο δείγμα Γ6 παρατηρείται η υψηλότερη τιμή σε  $\text{Na}_2\text{O}$  με ποσοστό 2.18%.

Στα γραφήματα της Εικόνα 19 δεν παρατηρείται η γραμμικότητα που υπήρχε στα αποτελέσματα των αρχικών δειγμάτων, αλλά μια σχετική ομαδοποίηση ανάλογα με το χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα B5 σε όλα τα γραφήματα και το Γ4 στα γραφήματα α και β.

Πίνακας 6. Χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων των δειγμάτων του αδιάλυτου υπολείμματος από τις περιοχές μελέτης. Τα κύρια στοιχεία είναι σε οξείδια % κ.β

ΔΕΙΓΜΑ	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	% ΑΠ. ΠΥΡΩΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ
A1	58.09	14.29	6.22	1.08	4.61	0.07	1.72	2.29	0.79	0.01	12.29	101.48
A2	59.87	14.56	6.16	0.89	4.14	0.33	1.23	2.42	0.80	<0.001	11.19	101.59
B1	58.28	14.78	5.78	1.12	4.43	0.03	<0.9	2.30	0.93	<0.001	13.87	101.52
B2	58.24	15.41	5.44	1.12	4.39	0.02	0.22	2.31	0.86	0.06	12.59	100.65
B3	56.86	14.50	5.73	0.96	4.87	0.04	1.12	2.20	0.87	<0.001	14.31	101.45
B4	58.26	15.58	5.82	0.81	4.27	0.03	0.30	2.19	0.87	<0.001	12.99	101.13
B5	62.38	10.53	4.87	2.57	5.14	0.02	0.55	1.52	0.67	0.49	12.45	101.20
Γ1	57.69	13.51	7.97	0.87	5.77	0.05	0.19	2.07	0.84	<0.001	10.61	99.57
Γ2	56.62	13.91	6.15	1.04	5.53	0.04	0.44	2.40	0.87	<0.001	12.97	99.96
Γ3	58.76	11.02	7.13	1.18	3.92	0.12	0.35	1.60	0.72	0.00	14.93	99.71
Γ4	52.67	11.44	6.60	0.86	4.27	0.08	1.25	1.61	0.75		21.63	101.16
Γ5	60.16	11.65	5.96	1.28	4.26	0.09	1.48	1.60	0.79	0.02	14.00	101.30
Γ6	55.82	12.83	6.02	1.76	5.39	0.04	2.18	1.98	0.78	0.17	14.81	101.78



Εικόνα 19. Προβολή (α) του  $\text{SiO}_2$  ως προς  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (β) του  $\text{CaO} + \text{MgO}$  ως προς  $\text{SiO}_2$  (γ) του  $\text{CaO} + \text{MgO}$  ως προς  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  και (δ) του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ως προς  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  για τα δείγματα των περιοχών Α (κύκλος), Β (τετράγωνο) και Γ (τρίγωνο). Μπλε= Μαργαϊκός ασβεστόλιθος, Πράσινο= Ασβεστόμαργα, Καφέ= Ασβεστολιθική μάργα, Κόκκινο= Μάργα.

#### **4.2.4 Κατανομή μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser**

Η κατανομή μεγέθους των κόκκων του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser, προέκυψε από διαγράμματα αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης ως προς το μέγεθος του κόκκου (σε λογαριθμική κλίμακα), τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια. Από διαγράμματα αυτού του τύπου προσδιορίζεται το εύρος της κατανομής των διαμέτρων των κόκκων και υπολογίζονται οι διάμετροι  $d_{10}$ ,  $d_{30}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{60}$  και  $d_{90}$  (Πίνακας 7). Ακόμα, από το διάγραμμα της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας προσδιορίστηκε ο συντελεστής ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας  $U$  που προκύπτει από την αναλογία  $d_{60}/d_{10}$  του Hazen. Τέλος, από την αθροιστική καμπύλη συχνότητας υπολογίστηκε ο βαθμός ή συντελεστής διαβάθμισης  $C_c$  ενός υλικού, ο τύπος με τον οποίο υπολογίστηκε παρατίθεται στο τρίτο κεφάλαιο στο υποκεφάλαιο της κατανομής μεγέθους κόκκων αδιάλυτου υπολείμματος με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser. Στις Εικόνες Εικόνα 20, Εικόνα 21, Εικόνα 22, Εικόνα 23, Εικόνα 24, Εικόνα 25 και Εικόνα 26 παρουσιάζονται οι καμπύλες συχνότητας καθώς και οι αθροιστικές καμπύλες κατανομής μεγέθους των κόκκων του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων.

Όπως προκύπτει από τη μελέτη των διαγραμμάτων της περιοχής των Χαιρεθιανών η κατανομή κόκκων του των δειγμάτων A1 και A2 είναι διπληθυσμιακή. Ο πρώτος πληθυσμός έχει μέγεθος  $\sim 3 \mu\text{m}$  και στα δύο δείγματα, ενώ ο δεύτερος πληθυσμός έχει μέγεθος  $7 \mu\text{m}$  στο δείγμα A1 και  $8 \mu\text{m}$  στο δείγμα A2. Η τιμή  $d_{90}$ , που αντιπροσωπεύει τη διάμετρο των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 90%, υπολογίζεται  $22.69 \mu\text{m}$  και  $16.57 \mu\text{m}$  στα δείγματα A1 και A2 αντίστοιχα.

Οι καμπύλες συχνότητας των δειγμάτων B1, B3, B4 και B5, για την περιοχή του Αποκόρωνα, είναι επίσης διπληθυσμιακές. Στα δείγματα B1, B3 και B4 ο πρώτος πληθυσμός έχει μέγεθος  $2 \mu\text{m}$  και στο B5  $9 \mu\text{m}$ . Ο δεύτερος πληθυσμός στα δείγματα B1 και B3 έχει μέγεθος  $9 \mu\text{m}$ , στο B4  $10 \mu\text{m}$  και στο B5  $70 \mu\text{m}$ . Η τιμή  $d_{90}$  από τις αθροιστικές καμπύλες συχνότητας των δειγμάτων B1, B3, B4 και B5 υπολογίζεται σε  $25.20 \mu\text{m}$ ,  $21.78 \mu\text{m}$ ,  $25.20 \mu\text{m}$  και  $35.50 \mu\text{m}$  αντίστοιχα. Η κοκκομετρική καμπύλη του δείγματος B2 είναι μονοπληθυσμιακή

με την πλειοψηφία των κόκκων να έχουν μέγεθος μεταξύ 9 και 10  $\mu\text{m}$  και την τιμή  $d_{90}$  του δείγματος να υπολογίζεται σε 19.57  $\mu\text{m}$ .

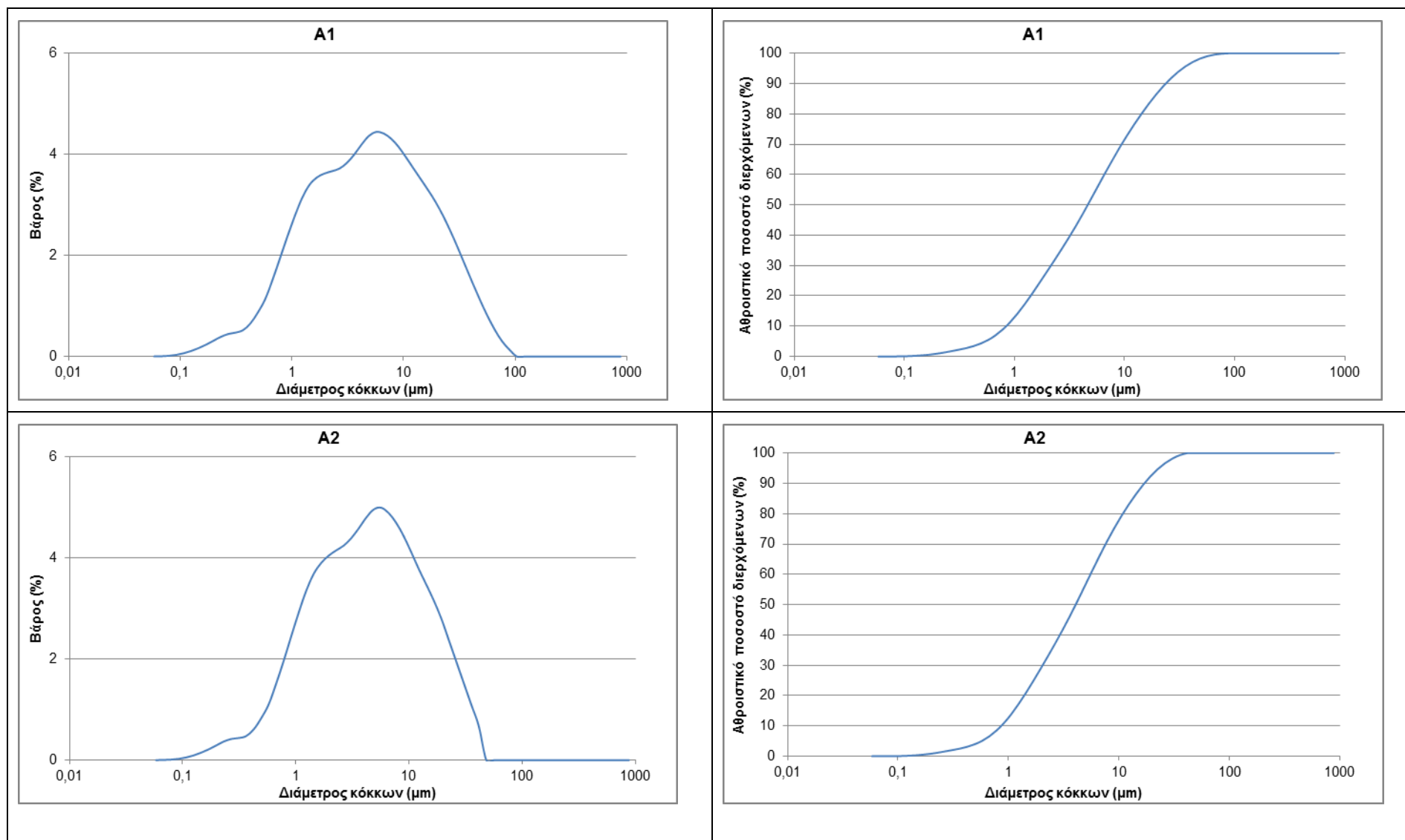
Οι καμπύλες συχνότητας των δειγμάτων Γ1, Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6, για την περιοχή της Αγίας Βαρβάρας, είναι επίσης διπληθυσμιακές. Στο δείγμα Γ1 ο πρώτος πληθυσμός έχει μέγεθος περίπου 2.5  $\mu\text{m}$  και στα δείγματα Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6 2  $\mu\text{m}$ . Στο δείγμα Γ6 ο δεύτερος πληθυσμός έχει μέγεθος 8  $\mu\text{m}$ , στο Γ1 9  $\mu\text{m}$ , στο Γ5 30  $\mu\text{m}$  και στα δείγματα Γ3 και Γ4 45  $\mu\text{m}$  (μέγεθος που αντιπροσωπεύει κυρίως τους κόκκους χαλαζία). Η μικρή καμπύλη που παρατηρείται στα διαγράμματα των καμπυλών συχνότητας για μέγεθος κόκκου μεγαλύτερο από 100  $\mu\text{m}$  στα δείγματα Γ1 και Γ5, αποδίδεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων και στην παρουσία ποσότητας αδρόκοκκου χαλαζία. Η τιμή  $d_{90}$  από τις αθροιστικές καμπύλες συχνότητας των δειγμάτων Γ1, Γ3, Γ4, Γ5 και Γ6 υπολογίζεται σε 30.53  $\mu\text{m}$ , 30.53  $\mu\text{m}$ , 35.50  $\mu\text{m}$ , 30.53  $\mu\text{m}$  και 25.20  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα. Τέλος, η καμπύλη συχνότητάς του δείγματος Γ2 της ίδιας περιοχής είναι τριπληθυσμιακή. Ο πρώτος πληθυσμός των κόκκων υπολογίζεται σε 3  $\mu\text{m}$ , ο δεύτερος σε 9  $\mu\text{m}$ , ενώ ο τρίτος σε 90  $\mu\text{m}$ . Η τιμή  $d_{90}$  υπολογίζεται σε 35.50  $\mu\text{m}$ .

Ο βαθμός ομοιομορφίας των δειγμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές του συντελεστή ομοιομορφίας  $U$ . Αν  $U < 5$  το υλικό είναι ομοιόμορφο ενώ αν  $U > 15$  το υλικό είναι ανομοιόμορφο. Το δείγμα B2 παρουσιάζει ομοιομορφία ( $U = 4.98$ ) και ακολουθούν τα B3 και B4 με 5.34 και 5.85 αντίστοιχα. Λιγότερη ομοιομορφία παρουσιάζουν τα δείγματα B5, Γ3, Γ6, A2, Γ4, Γ5, Γ1 και Γ2 με συντελεστή ομοιομορφίας 6.51, 6.70, 6.74, 6.80, 6.83, 7.29, 7.75 και 7.75 αντίστοιχα. Τα δείγματα A1 και B1 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανομοιομορφία με τιμές  $U$  8.17 και 8.25.

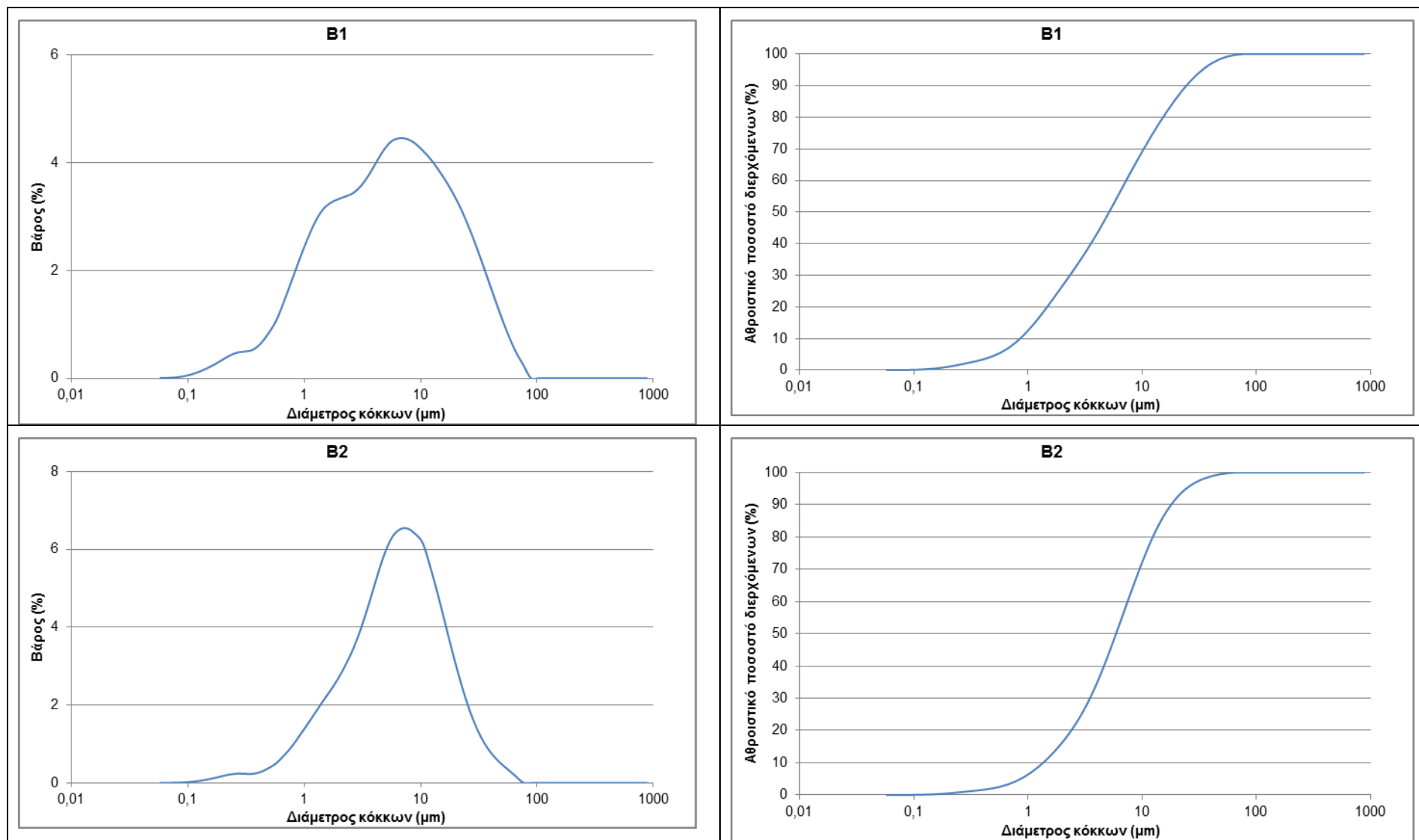
Πίνακας 7. Αποτελέσματα  $d_{10}$ ,  $d_{30}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{60}$ ,  $d_{90}$ ,  $U$  και  $C_c$ .

Δείγμα	$d_{10}$ (μm)	$d_{30}$ (μm)	$d_{50}$ (μm)	$d_{60}$ (μm)	$d_{90}$ (μm)	$U$	$C_c$
A1	0.81	2.07	4.08	6.62	22.69	8.17	0.80
A2	0.82	2.05	4.09	5.58	16.57	6.80	0.92
B1	0.91	2.28	5.02	7.51	25.20	8.25	0.76
B2	1.43	3.59	5.98	7.12	19.57	4.98	1.27
B3	1.61	3.98	6.63	8.59	21.78	5.34	1.15
B4	1.62	4.29	7.75	9.48	25.20	5.85	1.20
B5	1.67	4.29	7.92	10.88	35.50	6.51	1.01
Γ1	1.06	3.08	5.71	8.22	30.53	7.75	1.09
Γ2	1.16	3.27	6.52	8.99	35.50	7.75	1.03
Γ3	2.27	6.62	11.21	15.22	30.53	6.70	1.27
Γ4	2.28	6.93	12.27	15.57	35.50	6.83	1.35
Γ5	1.95	6.61	10.48	14.22	30.53	7.29	1.58
Γ6	1.13	2.97	5.55	7.62	25.20	6.74	1.02

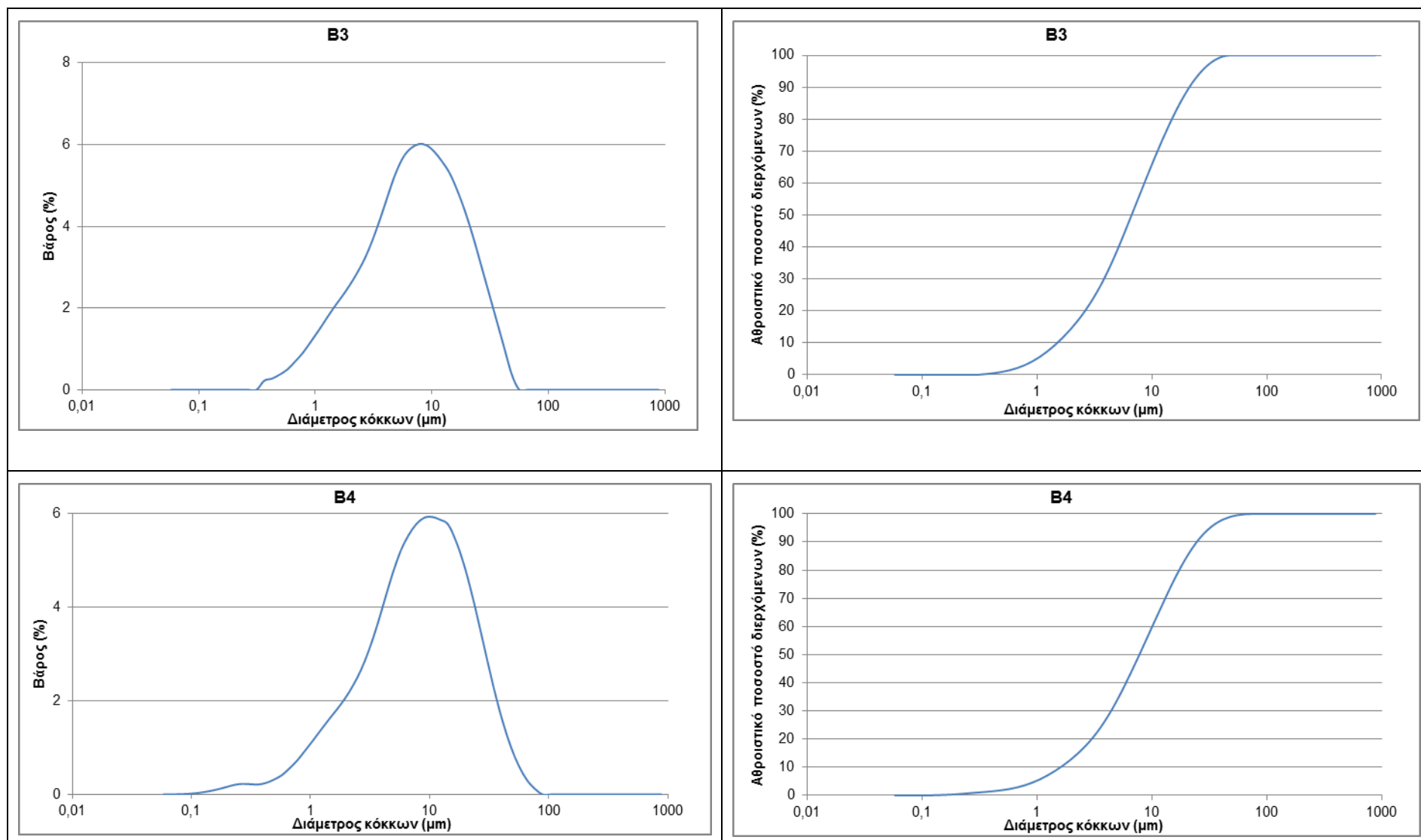




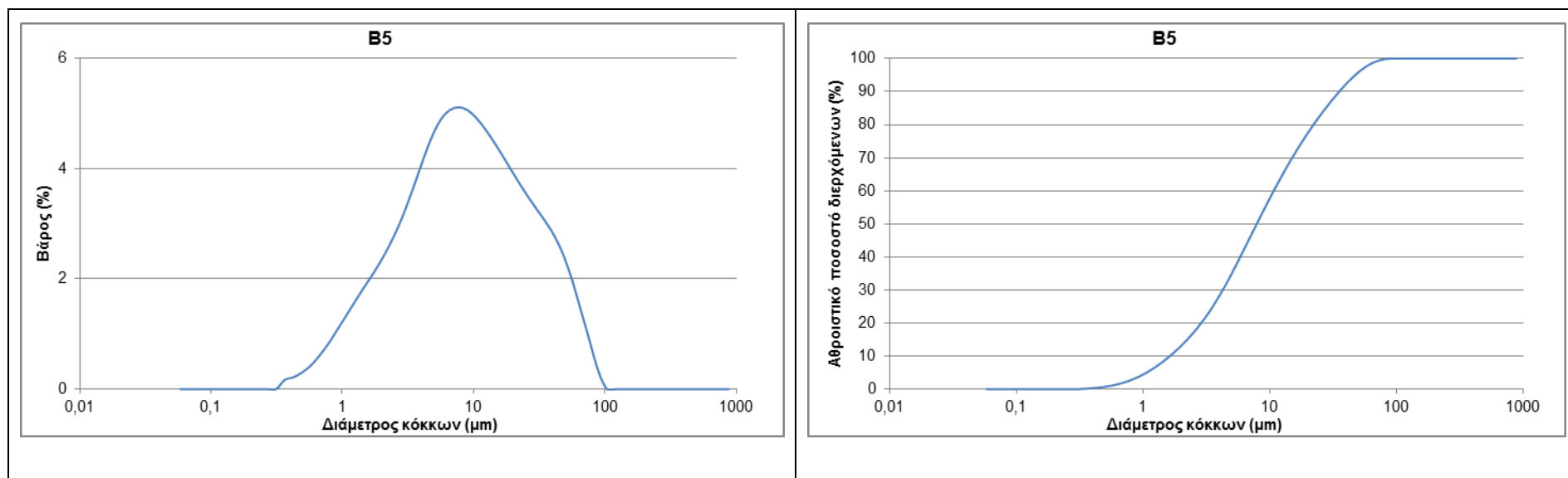
Εικόνα 20. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Α.



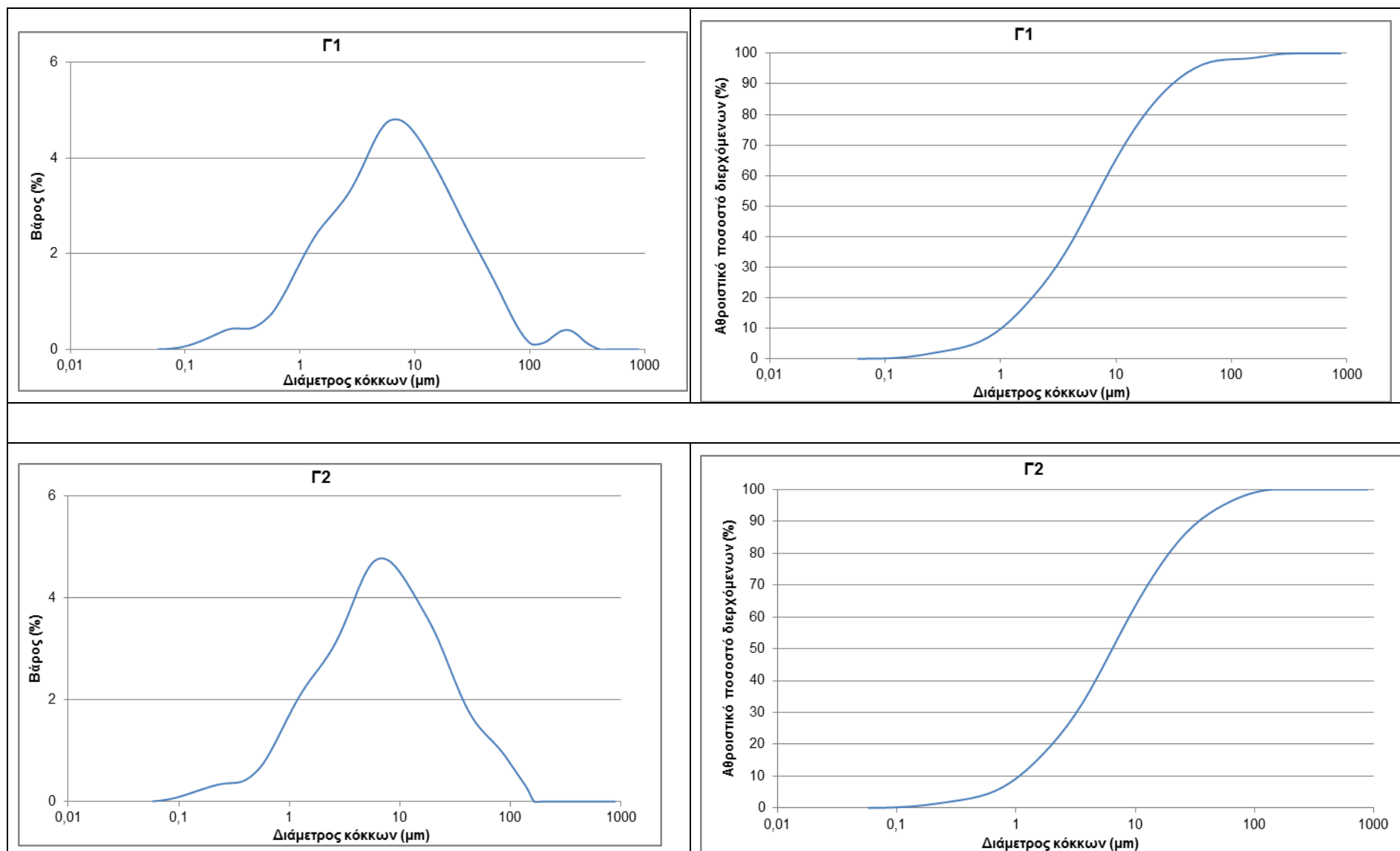
Εικόνα 21. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Β.



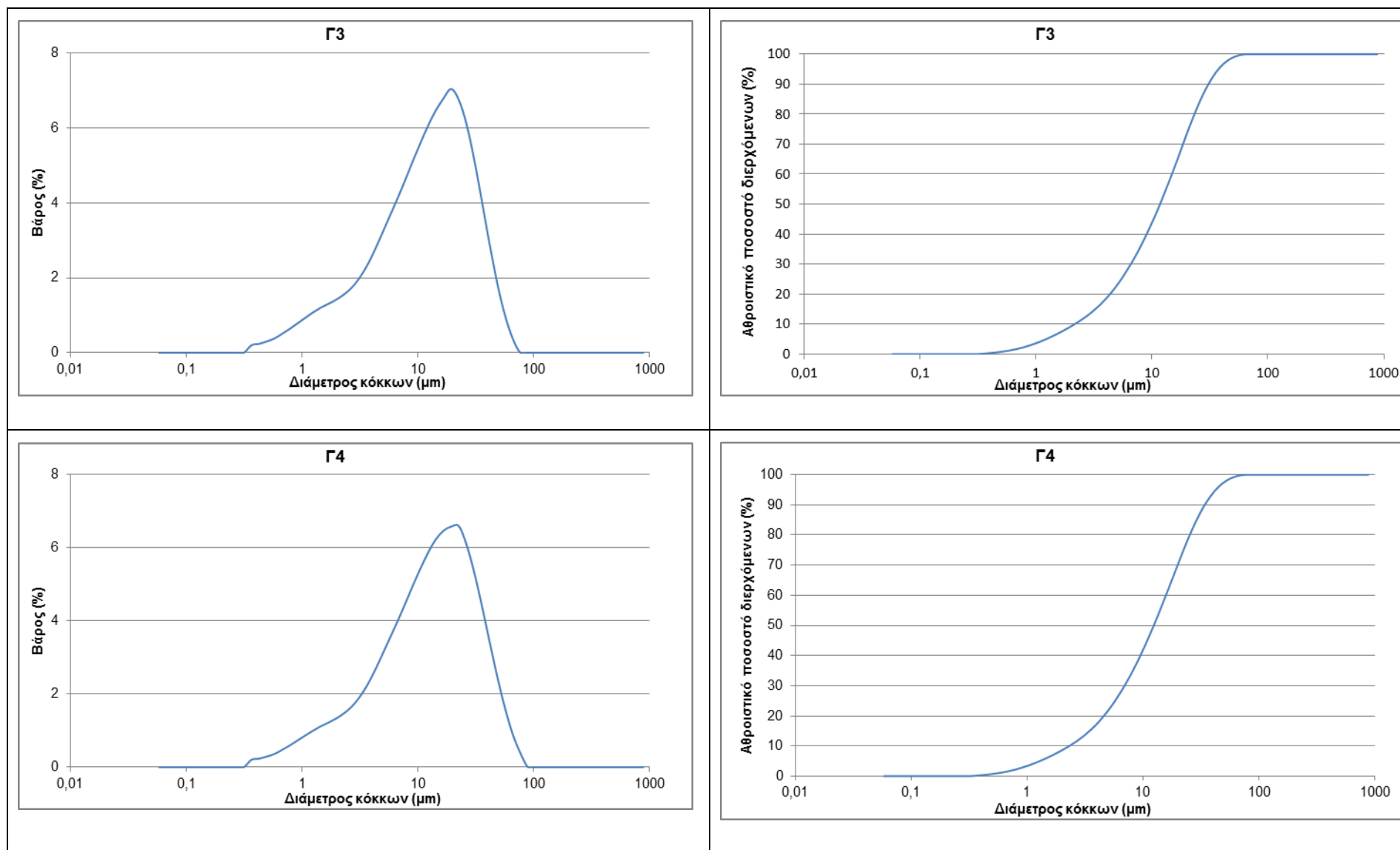
Εικόνα 22. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Β(συνέχεια).



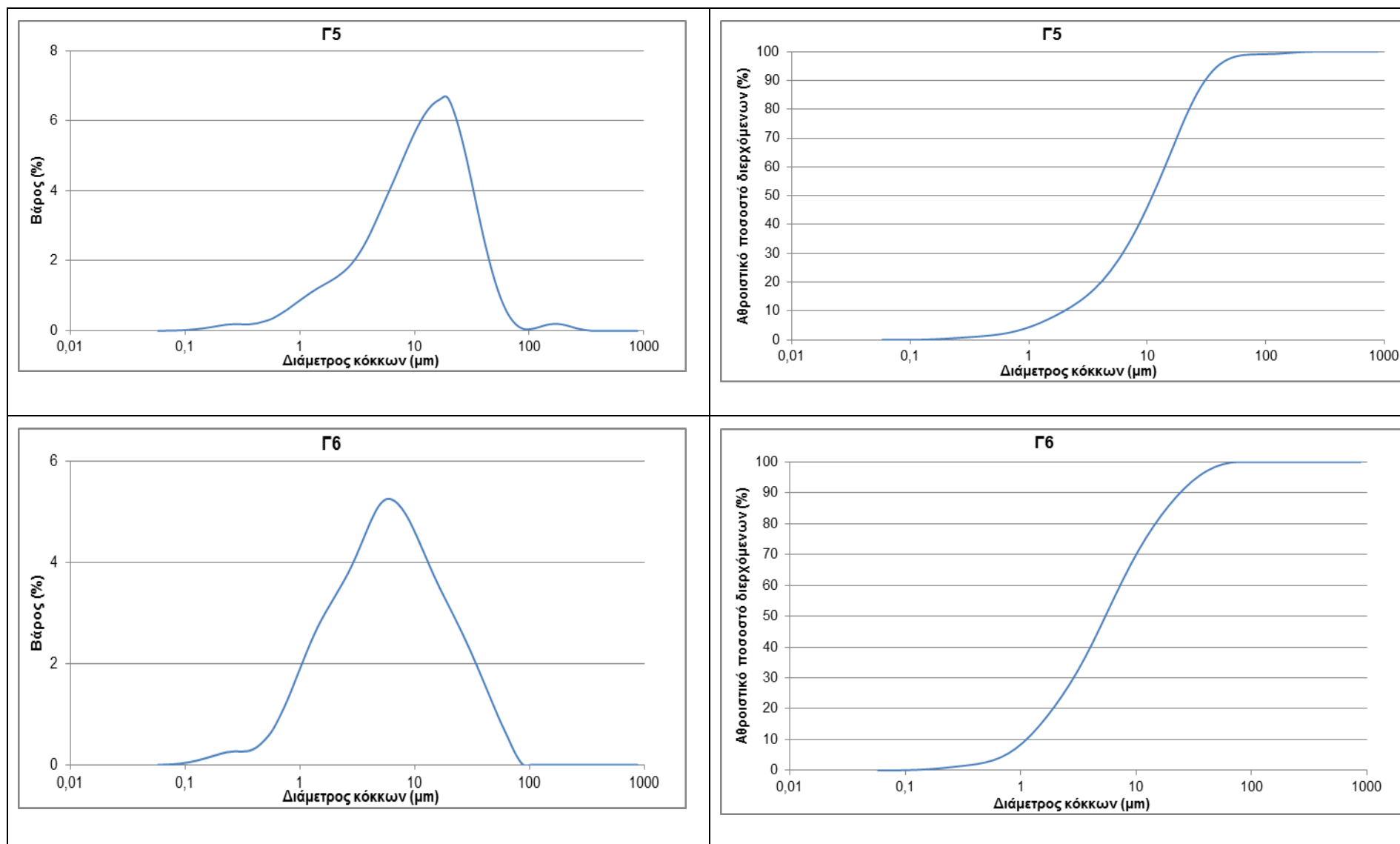
Εικόνα 23. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Β (συνέχεια).



Εικόνα 24. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Γ.



Εικόνα 25. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Γ (συνέχεια).



Εικόνα 26. Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης αδιάλυτου υπολείμματος περιοχής Γ (συνέχεια).

### 4.3 Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης και πειραμάτων έψησης

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού του CO<sub>2</sub> που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης των ανθρακικών και πυριτικών ορυκτών και του οργανικού υλικού, πραγματοποιείται απώλεια πύρωσης. Παρακάτω παρατίθεται η απώλεια πύρωσης που προσδιορίστηκε στο αρχικό δείγμα και χρησιμοποιήθηκε στα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα απώλειας πύρωσης αρχικού δείγματος

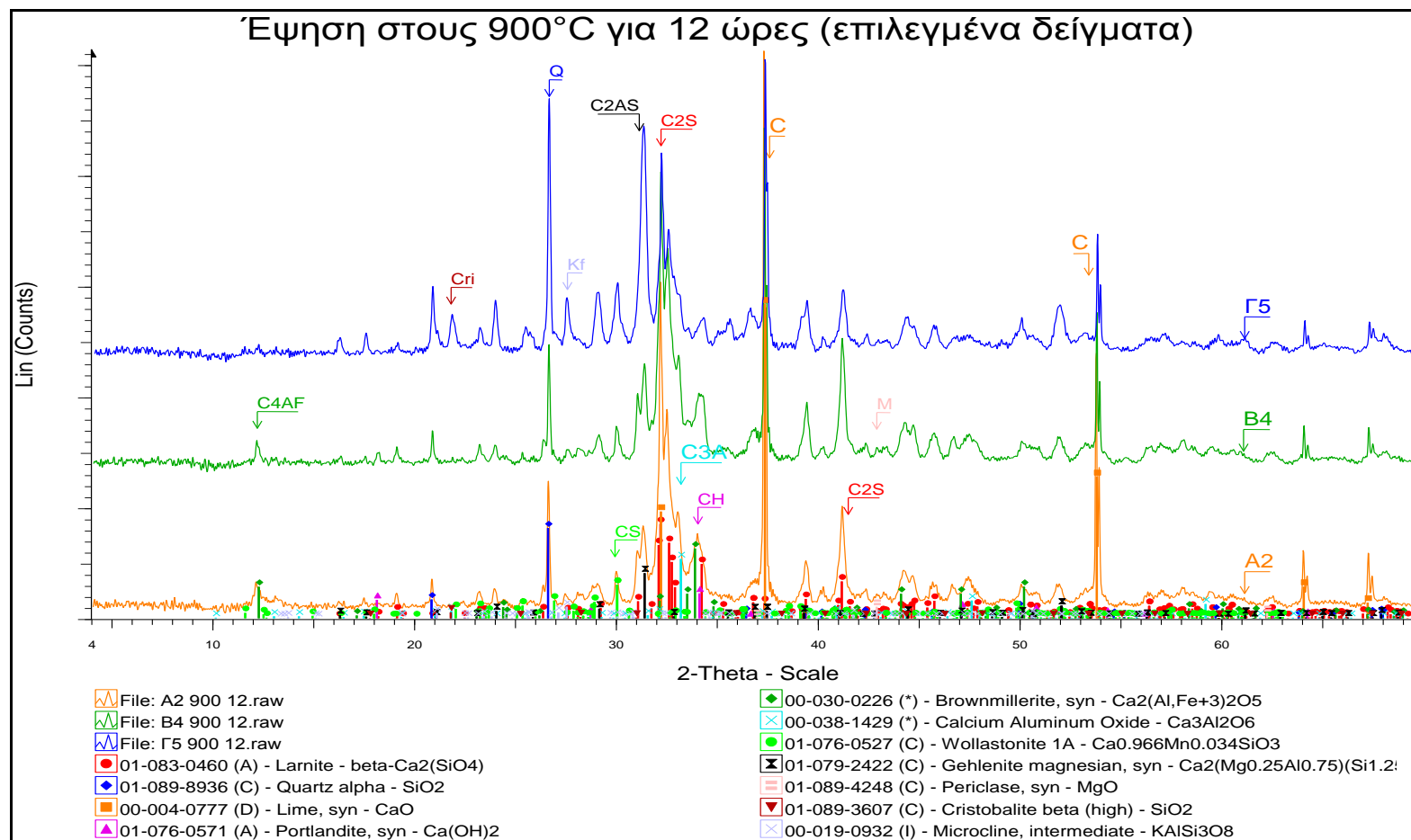
ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΒΑΡΟΣ ΚΑΨΑΣ + ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑ	% ΑΠ. ΠΥΡΩΣΗΣ
A1	33.15	5.00	36.40	35.07
A2	34.40	5.02	37.78	32.74
B1	34.25	5.03	37.57	33.93
B2	33.74	5.03	36.99	35.48
B3	31.10	5.00	34.23	37.42
B4	35.54	5.02	38.88	33.40
B5	33.55	5.02	36.67	37.91
Γ1	33.14	5.01	36.07	41.46
Γ2	35.33	5.00	38.47	37.19
Γ3	35.35	5.01	38.82	30.88
Γ4	34.40	5.00	37.92	29.78
Γ5	31.11	5.04	34.65	29.75
Γ6	34.05	5.21	37.23	38.95

Κατά την έψηση της πρώτης ύλης στους 900°C για 12 ώρες το οξείδιο του ασβεστίου αντέδρασε με το διοξείδιο του πυριτίου που προϋπήρχε στην πρώτη ύλη. Κατά την αντίδραση αυτή δημιουργούνται πρώτα οι ασβεστοαργιλικές



φάσεις (όπως για παράδειγμα το αργιλικό τριασβέστιο) και αργότερα οι ασβεστοπυριτικές φάσεις (όπως για παράδειγμα ο λαρνίτης). Στο τελικό προϊόν σχηματίζονται φάσεις οξειδίων  $\text{Ca} - \text{Al} - \text{Fe}$ , όπως ο μπραουνμιλλερίτης και το αργιλικό τριασβέστιο, το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί μόνο από τη θερμική διάσπαση αργιλοπυριτικών ορυκτών από το αρχικό δείγμα, με απελευθέρωση τριοξειδίου του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ).

Σε όλα τα δείγματά ανιχνεύθηκε λαρνίτης, χαλαζίας, οξείδιο ασβεστίου, μπραουνμιλλερίτης, αργιλικό τριασβέστιο και βολλαστονίτης. Γκελενίτης παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα εκτός από τα B3 και Γ1. Ακόμη, περίκλαστο ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα εκτός από το Γ3, το Γ4 και το Γ6. Επιπλέον, καλιούχος άστριος και χριστοβαλλίτης παρατηρήθηκαν μόνο στα δείγματα Γ3, Γ4 και Γ5 που έχουν χαρακτηριστεί ως μάργες. Τέλος, ο πορτλανδίτης ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα εκτός από το Γ4 και το οποίο αποτελεί το μοναδικό δείγμα στο οποίο προσδιορίστηκε ανυδρίτης, και το οποίο στην αρχική ορυκτολογική ανάλυση του είχε γύψο.



Εικόνα 27. Επιλεγμένα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD), των δειγμάτων μετά την έψηση. C<sub>2</sub>S= Λαρνίτης, Q= Χαλαζίας, C= Οξείδιο ασβεστίου, CH= Πορτλανδίτης, C<sub>4</sub>AF= Μπραουνμιλλερίτης, C<sub>3</sub>A= Αργιλικό τριασβέστιο, CS= Βολλαστονίτης, C<sub>2</sub>AS= Γκελενίτης, M= Περίκλαστο, Cri= Χριστοβαλλίτης, Kf= Καλιούχος άστριος.

Με τη βοήθεια του λογισμικού AutoQuan πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση της ορυκτολογικής σύστασης των ψημένων δειγμάτων τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 9).

Τα δείγματα A1, A2, B1, B2 και B4, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ασβεστολιθικές μάργες, έχουν μεγαλύτερο ποσοστό σε λαρνίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το B4 (είναι πολύ κοντά η τιμή του αδιάλυτου υπολείμματος στη μάργα) έχει το υψηλότερο ποσοστό λαρνίτη από τις ασβεστολιθικές μάργες και αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη τιμή σε πυρίτιο σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αναφορικά με τα δείγματα A1 και A2, που συλλέχθηκαν από την ίδια περιοχή, το A1 περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό λαρνίτη, ενώ το A2 έχει περισσότερο αδιάλυτο υπόλειμμα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας γκελενίτη στο A2 σε σχέση με το A1. Επιπλέον, στις ασβεστολιθικές μάργες τα δείγματα B1 και B2 έχουν περισσότερο γκελενίτη και λιγότερο CaO σε σχέση με τις υπόλοιπες.

Τα δείγματα B3, B5 και Γ2 έχουν χαρακτηριστεί ως ασβεστόμαργες και έχουν παραπλήσια τιμή αδιάλυτου υπολείμματος. Παρόλα αυτά στο B3 δημιουργήθηκε περισσότερος λαρνίτης. Από τα διαγράμματα της κοκκομετρίας του αδιάλυτου υπολείμματος (Κεφάλαιο 4.2.4) παρατηρούμε πως το B5 είναι το πιο χονδρόκοκκο από τα τρία και το Γ2 πιο χονδρόκοκκο από το B3. Το γεγονός αυτό εξηγεί τη διαφορετική ποσότητα παραγωγής του λαρνίτη καθώς οι μεγαλύτεροι κόκκοι χαλαζία αντιδρούν πιο αργά με το CaO. Το δείγμα B5 έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε περίκλαστο σε σχέση με τα B3 και Γ2, λόγω της παρουσίας δολομίτη στο αρχικό δείγμα B5. Τα δείγματα B5 και Γ2 με πιο χονδρόκοκκο υλικό περιέχουν γκελενίτη, όμως το δείγμα Γ2 που έχει μεγαλύτερη τιμή σε αδιάλυτο υπόλειμμα από το B5 έχει μεγαλύτερη ποσότητα.

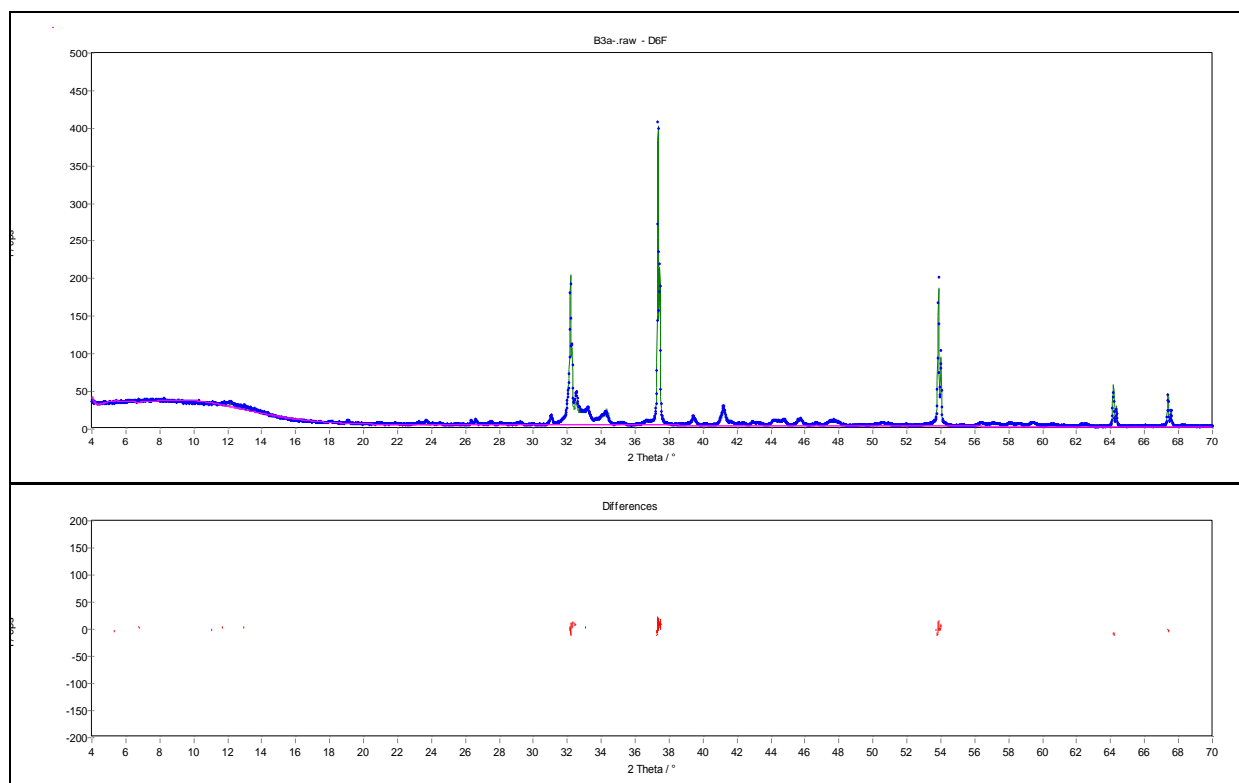
Μεταξύ των δειγμάτων Γ1 και Γ6, τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ως μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα λαρνίτη στο δείγμα Γ6. Από τα διαγράμματα της κοκκομετρίας του αδιάλυτου υπολείμματος (Κεφάλαιο 4.2.4), προκύπτει πως το Γ1 είναι πιο χονδρόκοκκο από το Γ6. Το γεγονός αυτό εξηγεί τη διαφορετική ποσότητα παραγωγής του λαρνίτη καθώς οι μεγαλύτεροι κόκκοι χαλαζία του Γ1 δεν αντιδρούν εύκολα με το CaO. Αυτό στηρίζεται και από τη μεγάλη ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου που παρέμεινε μετά την έψηση.

Γκελενίτης παρατηρήθηκε μόνο στο δείγμα Γ6 με το μεγαλύτερο αδιάλυτο υπόλειμμα, αφού η παραγωγή του γκελενίτη επηρεάζεται περισσότερο από τις αργίλοπυριτικές προσμίξεις κατά την έψηση.

Στα δείγματα Γ3, Γ4 και Γ5, που έχουν χαρακτηριστεί ως μάργες, παρατηρείται η δημιουργία χριστοβαλλίτη και καλιούχου αστρίου. Από την έψηση της μάργας δημιουργούνται αυτές οι δύο δευτερογενείς φάσεις και η παρουσία τους οφείλεται στο διοξείδιο του πυριτίου των αργιλικών ορυκτών και όχι από στο χαλαζία. Έπιλέον, στα δείγματα αυτά παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό γκελενίτη. Η παραγωγή του γκελενίτη επηρεάζεται περισσότερο από το αργίλιο και το πυρίτιο κατά την έψηση. Στην περίπτωση των μαργών που έχουμε μεγάλη ποσότητα αδιάλυτου υπολείμματος, άρα και περισσότερο αργιλικό υλικό, δημιουργείται περισσότερος γκελενίτης. Αυτό φαίνεται και από την μεγάλη παραγωγή του γκελενίτη στο δείγμα Γ4, το οποίο έχει το μεγαλύτερο ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος. Παρατηρήθηκε πως στις μάργες έχουμε το λιγότερο παραμένον  $\text{CaO}$  και τη μεγαλύτερη παραγωγή βολλαστονίτη. Στα δείγματα των μαργών παρατηρείται η μικρότερη δημιουργία σε λαρνίτη καθώς παρέμεινε μεγάλη ποσότητα του πυριτίου που δεν αντέδρασε. Εάν η έψηση γινόταν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και για περισσότερο χρονικό διάστημα, θα αντιδρούσε το  $\text{SiO}_2$  με το  $\text{CaO}$  και το  $\text{Ca(OH)}_2$  που έχει παραμείνει και θα είχαμε μεγαλύτερη παραγωγή σε λαρνίτη.

Πίνακας 9. Ποσοτικός προσδιορισμός (% κ.β.) της ορυκτολογικής σύστασης των ψημένων δειγμάτων με τη βοήθεια του λογισμικού AutoQuan.

Δείγματα	Χαλαζίας (SiO <sub>2</sub> )	Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	Πορτλανδίτης (Ca(OH) <sub>2</sub> )	Περίκλαστο (MgO)	Λαρνίτης (β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	Βολλαστονίτης (CaSiO <sub>3</sub> )	Γκελενίτης {Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0.25</sub> Al <sub>0.75</sub> )(AlSi)O <sub>7</sub> }	Αργιλικό τρισσέστιο (Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Μπραουνμυλλερίτης {Ca <sub>2</sub> (Al,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> }	Χριστοβαλλίτης (SiO <sub>2</sub> )	Καλ. Άστριος (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Ανυδρίτης (CaSO <sub>4</sub> )	Σύνολο
A1	4,00	17,47	1,80	1,96	42,99	3,04	8,43	4,47	15,84	-	-	-	100,00
A2	4,65	15,04	1,86	1,35	40,20	3,68	13,47	4,02	15,74	-	-	-	100,01
B1	4,02	10,75	1,17	1,61	43,12	3,77	20,92	2,06	12,57	-	-	-	99,99
B2	5,62	6,84	1,43	1,06	42,16	3,71	20,54	3,35	15,29	-	-	-	100,00
B3	0,91	37,67	0,23	1,65	41,52	0,24	-	9,54	8,23	-	-	-	99,99
B4	4,03	7,38	1,25	1,80	52,04	3,63	12,21	3,44	14,21	-	-	-	99,99
B5	5,64	41,72	1,01	4,73	28,75	1,04	2,73	4,17	10,21	-	-	-	100,00
Γ1	2,41	68,17	0,38	5,58	13,55	0,35	-	2,65	6,91	-	-	-	100,00
Γ2	2,70	40,41	0,73	1,71	31,83	1,40	4,89	4,88	11,45	-	-	-	100,00
Γ3	6,91	7,99	0,00	-	33,61	11,36	23,39	2,98	2,66	3,93	7,17	-	100,00
Γ4	9,87	4,07	-	-	17,20	9,22	28,14	1,37	7,09	3,33	7,86	11,86	100,01
Γ5	9,18	5,36	0,22	1,16	28,25	8,60	29,61	1,05	4,84	2,90	8,83	-	100,00
Γ6	2,63	48,74	0,51	-	27,55	1,01	5,44	4,03	10,08	-	-	-	99,99



Εικόνα 28. Επιλεγμένο γραφήμα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan του ψημένου δείγματος B3.

## 5 Συμπεράσματα

Στα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων - X (XRD) και χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων - X φθορισμού (XRF) καθώς και απώλεια πύρωσης των πρώτων υλών. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ήπια διαλυτοποίηση με τη βοήθεια διαλύματος οξικού οξέος για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στο αδιάλυτο υπόλειμμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) ως έχει αλλά και με κορεσμό με αιθυλενογλυκόλη. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων- Χ φθορισμού (XRF) και κοκκομετρική ανάλυση με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων laser. Τα προϊόντα της έψησης των πρώτων υλών εξετάστηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων -X (XRD) για προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων που δημιουργούνται μετά την έψηση καθώς και πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασής τους με το λογισμικό AutoQuan.

Τα ιζημάτα από τις Νεογενείς λεκάνες της Κρήτης, καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος των ανθρακικών πετρωμάτων και σύμφωνα με το σύνολο των εργαστηριακών αποτελεσμάτων περιλαμβάνουν μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, ασβεστόμαργες, ασβεστολιθικές μάργες και μάργες.

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής και γεωχημικής μελέτης των δειγμάτων, εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα και παρατηρήσεις.

- Για τον ακριβή χαρακτηρισμό των ιζημάτων, κρίνεται αναγκαία η πραγματοποίηση και η αξιολόγηση τόσο των ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων, όσο και η λεπτομερής μελέτη του αδιάλυτου υπολείμματός τους.
- Με τη βοήθεια της μεθόδου της ήπιας διαλυτοποίησης, είναι δυνατός ο πλήρης ορυκτολογικός και χημικός προσδιορισμός των δειγμάτων.
- Το ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος των ιζημάτων που εξετάστηκαν, κυμαίνεται από 5,10 έως 44,68%.

- Η αξιολόγηση των προϊόντων της έψησης των δειγμάτων, φανέρωσε την επίδραση του χημισμού και της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών, όπως και της κοκκομετρικής κατανομής του αδ. υπολείμματος, στη δημιουργία αυτών.
- Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων και η ορυκτολογική ανάλυση ταυτίζεται με το γεωλογικό υπόβαθρο των περιοχών μελέτης, που αναφέρονται στα υποκεφάλαια της δειγματοληψίας του 3<sup>ου</sup> κεφαλαίου (3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 και 3.2.4).
- Η παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών φάσεων στη σύσταση του αδιάλυτου υπολείμματος, παρέχει πληροφορίες για την προέλευση και το γεωλογικό υπόβαθρό της περιοχής δειγματοληψίας των δειγμάτων. Συγκεκριμένα η παρουσία παραγονίτη στα δείγματα του νομού Χανίων (Χαιρεθιανά και Αποκόρωνα) μας δείχνει την συνεισφορά της ενότητας των φυλλιτών- χαλαζιτών. Η συνεισφορά αυτή δεν παρουσιάζεται στα δείγματα της Αγίας Βαρβάρας του νομού Ηρακλείου. Ενώ η παρουσία σερπεντίνη και τάλκη στο αδιάλυτο υπόλειμμα του δείγματος Γ1 (Αγία Βαρβάρα) είναι σε συμφωνία με τα υπερβασικά πετρώματα που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή (οφιολιθικό σύμπλεγμα). Η παρουσία χλωρίτη και σερπεντίνη στα δείγματα Γ1 και Γ2 επίσης φανερώνει την συνεισφορά από το οφιολιθικό σύμπλεγμα.
- Η κοκκομετρική κατανομή του αδιάλυτου υπολείμματος επηρέασε σε σημαντικό βαθμό τη δημιουργία φάσεων κατά την έψηση. Με τη βοήθεια της, ταυτοποιήθηκε ποιοτικά το μέρος του διοξειδίου του πυριτίου που προέρχεται από ποσότητες χαλαζία των πρώτων υλών και όχι από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά.
- Η κατηγοριοποίηση ενός Νεογενούς ιζήματος και μόνο, δεν αποτελεί ένδειξη για την δυνατότητα χρήσης του ως πρώτης ύλης για την παραγωγή συγκεκριμένου τύπου υδραυλικών κονιών. Η παρατήρηση αυτή, σχετίζεται με τα παραγόμενα μετά την έψηση ποσοστά σε πυριτικό διασβέστιο ( $C_2S$ ).
- Στην περίπτωση των μαργών που έχουμε μεγάλη ποσότητα αδιάλυτου υπολείμματος, άρα και περισσότερο αργιλικό υλικό, έχουμε τη μεγαλύτερη παραγωγή σε γκελενίτη, στις συγκεκριμένες συνθήκες έψησης.



- Η ύπαρξη ποσοτήτων χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) και οξειδίου/υδροξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO} - \text{Ca(OH)}_2$ ) στη σύσταση των δειγμάτων μετά την έψηση, αποτελεί ένδειξη πως οι συνθήκες έψησης δεν ήταν ικανές για την πλήρη αντίδραση των αντίστοιχων οξειδίων και την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων ασβεστοπυριτικών φάσεων.
- Εκτιμάται, πως η διεξαγωγή πειραμάτων έψησης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και χρόνους, θα οδηγήσει σε παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων της φάσης του λαρνίτη.
- Τα μεγαλύτερα ποσοστά μπραουνμिल्लेरίτη, παρατηρήθηκαν στα δείγματα των ασβεστολιθικών μαργών.
- Η παραγωγή βολλαστονίτη ευνοήθηκε στα δείγματα των μαργών, στα οποία παρουσιάζεται και η μεγαλύτερη ποσότητα της φάσης αυτής μετά την έψηση.
- Η μεγαλύτερη παραγωγή σε αργιλικό τριασβέστιο (ασβεστοαργιλική φάση –  $\text{C}_3\text{A}$ ) παρατηρήθηκε στο δείγμα B3, το οποίο έχει χαρακτηριστεί ως ασβεστόμαργα και στο οποίο δεν ανιχνεύθηκε γκελενίτης.

Προτείνεται η συνέχιση της έρευνας με τη πραγματοποίηση ενός πιο διευρυμένου σετ πειραμάτων έψησης. Επίσης, ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων των αρχικών δειγμάτων καθώς και η μελέτη του αργιλικού κλάσματος του αδιάλυτου υπολείμματος.

## **Βιβλιογραφία**

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

1. Αποστολάκη Χ., (2011). Σύνθεση και έλεγχος συμβατότητας φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων με δομικά υλικά κατασκευής ιστορικών κτιρίων και μνημείων. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
2. Βασιλάκης Ε.Μ., (2006). Μελέτη της τεκτονικής δομής της λεκάνης της Μεσσαράς, Κεντρικής Κρήτης με τη βοήθεια τεχνικών τηλεπισκόπησης και συστημάτων γεωγραφικών πληροφοριών. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα.
3. Βιδάκης Μ., A. Jonkers, & Meulenkamp J.E., (1994), Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας 1:50.000, Φύλλο Επάνω Αρχάναι, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
4. Δάβη Ε., (1991). Πετρολογία. Ανωτ. Γεωπονική σχολή Αθηνών, Αθήνα.
5. Θεοδωρίκας Σ., (2002). Ορυκτολογία Πετρολογία. Πανεπιστημίο Θεσσαλίας, Θεσσαλονίκη.
6. Κίσσας Β., (2013). Ανίχνευση Πιθανών ρηγμάτων με χρήση τρισδιάστατης γεωλογικής μοντελοποίησης. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
7. Καραγεωργίου, (1970). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας 1:50.000, Φύλλο Καστέλι, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
8. Καραγεωργίου, Ε.Δ. & Τσαϊλά Μονόπωλη, Σ., (1971). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας 1:50.000, Φύλλο Χανιά, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
9. Κωστάκης Γ., (2003). Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών. Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
10. Κωστάκης Γ., (2005). Γενική Ορυκτολογία. Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

- 11.Λαμπροπούλου Ε., (2013). Διερεύνηση των ορυκτολογικών και πετρογραφικών χαρακτηριστικών οπτοπλίνθων δόμησης από το Μεσαιωνικό Κάστρο της Άρτας. Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 12.Μαρκόπουλος Θ. & Περδικάσης Β., (2003). Ειδικά κονιάματα – σκυροδέματα με «φυσικό τσιμέντο». 14ο Συνέδριο Σκυροδέματος. Βιβλίο Εισηγήσεων Τόμος β', 67-77.
- 13.Μαρκόπουλος Θ., Ρεπούσκου Ε., Ροτόντο Π., Τριανταφύλλου Γ., Αποστολάκη Χ., (2004). Σύνθεση και ποιοτικός έλεγχος δομικών κονιαμάτων από ασβεστολιθικές πρώτες ύλες της Κρήτης. Χανιά.
- 14.Νικηφοράκη Κ., (2008). Καταλληλότητα ασβεστολιθικών πρώτων υλών περιοχών Κρήτης για παραγωγή υδραυλικών κονιών και τεχνολογία παρασκευής τους . Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 15.Παπαπέτρου- Ζαμάνη Α., (1966). Συμβολή στη γνώση του Νεογενούς της περιοχής Ηρακλείου, Κρήτη. Ann. Geol. Pays Hellen., 16: 207-232.
- 16.Πεχλιβάνογλου, (1995). Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των ιζημάτων του κόλπου της Αλεξανδρούπολης. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.
- 17.Ρεπούσκου Ε.Γ., (2001). Αξιολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων Κρήτης για εφαρμογές ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 18.Σταμπολιάδης Η., (2001). Μηχανική των Τεμαχιδίων. Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 19.Τριανταφύλλου Γ., (2003). Υδραυλική άσβεστος και ποζολανικά παράγωγα. Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

- 20.Τριανταφύλλου Γ., (2011). Αξιολόγηση νεογενών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κρήτης για τη διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- 21.Τρανός, Μ. & Παυλίδης Σ., (2008). Νεοτεκτονική. Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωλογίας,Θεσσαλονίκη.
- 22.Τσιραμπίδης Α., (2008). Ιζηματογενή Πετρώματα. Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.
- 23.Φασουλάς Χ., (1995). Κινηματική παραμόρφωση των καλυμμάτων της κεντρικής Κρήτης. Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη. 259 σελ.
- 24.Φασουλάς Χ., (2001). Οδηγός υπαίθρου για γεωλογία της Κρήτης. Μουσείο Φυσικής Ιστορίας Πανεπιστημίου Κρήτης, Ηράκλειο.
- 25.Φυτρολάκης Ν., (1978). Συμβολή στη Γεωλογική έρευνα της Κρήτης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Ετ., XIII/2, 101- 116.
- 26.Φυτρολάκης Ν., (1980). Η Γεωλογική δομή της Κρήτης-Προβλήματα, παρατηρήσεις και συμπεράσματα. Διατριβή Υφηγεσίας. Εκδ. Έδρας Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας-Γεωλογίας, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 143σ., 147 σ.
- 27.Χρηστίδης Γ., (1999). Κοιτασματολογία II (Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα). Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

### **Ξένη Βιβλιογραφία**

1. Anapliotis C., (1976). Contribution a la connaissance du Neogene d'Hiraklion (region Chersonissos). Ann. Geol. Pays Hellen., 27: 96-109.
2. ASTM D2487, (2000). Standard classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System). Soil and Rock (I), vol. 04.08, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 12p.

3. Barth, T.F., Correns, C.V. & Eskola P., (1939). Die Entstehung der Gesteine. Berlin. Julius Springer. 422 pp.
4. Benda, L., Meulenkamp, J.E., and Zachariasse, W.J., (1974). Biostratigraphic correlations in the eastern Mediterranean Neogene. 1. Correlation between planktonic foraminiferal, uvigerinid, sporomorph and mammal zonations of the Cretan and Italian Neogene. Newsl. Stratigr., 3:205-217.
5. Blatt H., (1982). Sedimentary Petrology, pp. 564. W.H. Freeman & Co., San Francisco.
6. Bonneau, M. & Fleury, J.-J., (1971). Precisions sur la serie d' Ethia (Crete, Grece): existence d'un premier flysch mesocretace. C.r. Seances Acad. Sci. Paris, 272, 1840-1842.
7. Bonneau M., (1976), Esquisse structurale de la Crete alpine, Bull. Soc. geol. France, 7, 351-353.
8. Bonneau M., (1984). Correlation of the Hellenides nappes in the south-east Aegean and their tectonic reconstruction. Geol. Soc. London, sp. publ., 17: 517-527.
9. Bonneau, M., A. Jonkers, & Meulenkamp, J.E., (1984). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας 1:50.000, Φύλλο Τυμπάκιον, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
10. Boynton S.R., (1980). Chemistry and Technology of Limestone, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley & Sons, New York, 577p.
11. BS EN 14688-2, (2004). Geotechnical investigation and testing. Identification and classification of soil. Principles for a classification. ISBN 0580475085, 22p.
12. Callebaut K., Elsen J., Balen K., Viaene W., (2001). Nineteenth century restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement? Cement and Concrete Research 31: pp. 397-403.

13. Creutzburg N., Drooger C.W., Meulenkamp J.E., Papastamatiou J., Sannemann W., Seidel E. & Tataris A., (1977). General geological map of Greece, Crete island, scale 1:200.000, Inst. Of Geological and mining Research. IGME. Athens.
14. De Bruijn H. & Meulenkamp J.E., (1971). Late Miocene rodents from the Pandanassa formation (pov. Rethymnon), Crete, Greece. Proc. Koninklijke nederlandse Akademie van Wetenschappen, North-Holland publishing Company edit., Amsterdam, ser. B, vol. 75, 54-60.
15. De Bruijn, H., P. Y. Sondaar, & W. J. Zachariasse (1971), Mammalia and Foraminifera from the Neogene of Kastellios Hill (Crete), a correlation of continental and marine biozones, paper presented at Koninkl. Nederl. Akad. Weten., Amsterdam.
16. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., (1996). An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2<sup>nd</sup> ed. Longman, England, 694 pp.
17. Dermitzakis M.D. and Georgiadou- Dikaoulia E., (1979). Stratigraphy and fauna of the Upper Miocene deposits of Almiri Panagia (Iraklion province, Crete). Proc. VIIth Intern. Congr. Mediterr. Neogene. Athens.
18. Dermitzakis M.D., (1969). Geological investigations on the Neogene in the Ierapetra district, Crete. Ann. Geol. Des Pays Hell., 21, 342-484.
19. Donghuai, Sun, Blomendal, J., Rea, D.K., Vandenberghe, J., Jiang, F., Zhisheng, An, Ruixia Su., (2002). Grain-size distribution functions of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments and numerical partitioning of the sedimentary components. Sedimentary Geology 152 pp. 263-277.
20. Dunham R.J., (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Mem. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1, pp. 108-121.
21. El Amrani Paaza, N., Lamas, F., Irigaray, C. & Chacon, J., (1988). Engineering geological characterization of Neogene marls in the Southeastern Basin, Spain. Eng. Geol. 50, pp. 165-175.

22. Epting, M., H., Kudrass, and A., Sshafter, (1972). Stratigraphie et position des series metamorphiques aux Talea ori. Z. dt.Geol. Ges., 123, 365-370.
23. Fassoulas C., Kiliass A. & Mountrakis D., (1994). Post-nappe stacking extension and exhumation of the HP/LT rocks in the island of Crete, Greece. Tectonics, 13, 127-138.
24. Freudenthal T., (1969). Stratigraphy of Neogene deposits in the Khandia province, Crete, with special reference to foraminifera of the family Planorbulinellidae and the genus Heterostegina. Utrecht micropaleontological bull., 1, 208p.
25. Folk R.L., (1959). Practical petrographical classification of limestones. Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull., 43, 1-38.
26. Folk R.L., (1962). Spectral subdivision of limestone types. In: Ham, W.E. (ed.): Classification of carbonate rocks. A symposium. Amer. Ass. Petrol. Geol. Mem., 1, pp. 33-61.
27. Fortuin A.R., (1977). Stratigraphy and sedimentary history of the Neogene deposits in the Ierapetra region, Eastern Crete. GUA papers of Geology, Amsterdam, ser. 1, n° 8, 164p.
28. Frydas D., (1998). Upper Pliocene diatoms and silicoflagellates from section Fortessa, central Crete, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, XXXII/2: 93-100.
29. Gradstein F.M., (1973). The Neogene and Quaternary deposits in the Sitia district of Eastern Crete. Ann. Geol. Des Pays Hell., 24, 527-572.
30. Hall R., (1987). Basement and cover rock history in the western Tethys: HT/LP metamorphism associated with extensional rifting of Gondwana. In Audley-Charles, M. & Hallam, A. (eds), Gondwana and Tethys, Geol. Soc. London, spec. Publ., 37, 41-50.
31. Johnston J., (1910). J. Am. Chem. Soc., 32, 938.
32. Jung J., (1969). Précis de Petrographie. Masson, Paris.

33. Keupp H., Bellas S., Frydas D. & Bartholdy J. (2000). Neogene development of the sedimentary basins of NW Crete island, Chania Prefecture, South Aegean Arc System (Greece). *Berliner geowiss. Abh.*, 3 – 117.
34. Kiliass A., Fassoulas C. & Mountrakis D., (1993). Tertiary extension of continental crust and uplift of the Psiloritis metamorphic core complex, at the central of the Hellenic arc, *Bull. Geol. Soc. Greece*, vXXII, 221-248.
35. Konert M. & Vandenberghe J., (1997). Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. *Sedimentology* 44, 523 – 535.
36. Krahel J., Herbart H. & Katzenberger S., (1982). Subdivision of the allocthonous Ophiolites- bearing formation upon the Pindos group, south-western part of central Crete, Greece. In H.E.A.T., proc., v.1, 324-342., Athens.
37. Krahel J., Kaufmann G., Kozur H., Richter D., Foster O. & Heinritzi F., (1983). Neue Daten zur Biostratigraphie und zur tektonischen Lagerung der Phyllit- Gruppe und der Trypali- Gruppe auf der Insel Kreta (Griechenland). *Geol. Rundsch.*, v72, 1147-1166.
38. Lea F., (1976): «The Chemistry of Cement and Concrete» London: Edward Arnold.
39. Meulenkamp J.E., (1969). Stratigraphy of Neogene deposits in the Rethymnon Province, Crete, with special reference to the phylogeny of universal uvigerina from the Mediterranean region. Scotanus & Jens Inc. Utrecht – The Netherlands.
40. Meulenkamp J.E., (1971). The Neogene in the south Aegean area. In A. Strid. (ed), *Evolution in the Aegean. Opera Botanica*, 30:5-12.
41. Meulenkamp, J. E., B. W. M. Driever, A. Jonkers, P. Spaak, W. J. Zachariasse, & G.J. van der Zwann, (1979), Late Miocene-Pliocene climatic fluctuations and marine "cyclic" sedimentation, *Ann. Geol. Pays Hell.*, Tome hors serie, 831- 842.



42. Meulenkamp J.E., in collaboration with Dermitzakis M., Georgiadou-Dikeoulia E., Jonkers H.A., and Boger H., (1979). Field Guide to the Neogene of Crete. Publ. of Depart. Of Geol. And Paleont., University of Athens, Series A.
43. Meulenkamp J.E., Jonkers A. & Spank P., (1979). Late Miocene to Early Pliocene development of Crete, Proceedings of the VI colloquium on the Geology of the Aegean Region, Athens, p 137-149.
44. Mitchell J., (1923). J. Am. Chem. Soc., 123, 1055.
45. Moore, D.M. & Reynolds, R.C., Jr., (1997). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2<sup>nd</sup> ed. Oxford Univ. Press, New York, 384 pp.
46. Muller I., (2006). Influence of Cellulose Ethers on the kinetics of Early Portland Cement Hydration. Universitätsverlad Karlsruhe, ISSN: 1618-2677.
47. Oates J.A.H., (1998). Lime and Limestone - Chemistry and Technology, production and Uses, Weinem, Germany, Wiley – VCH, 1- 10pp, 455pp.
48. Papanikolaou D., (1988). Introduction to the geology of Crete, 36 pp., Chania.
49. Pettijohn F.J., (1975). Sedimentary rocks, 3<sup>nd</sup> ed. Harper & Row, New York, 526 pp.
50. Seidel E., Schiestedt M., Kreuzer H. & Harre W., (1977). Metamorphic rocks of Late Jurassic age as components of the ophiolitic melange on Gavdos and Crete (Greece). Geol. Jb., B 28, 3-21.
51. Seidel E., Kreuzer H. & Harre W., (1982). A Late Oligocene/ Early Miocene High Pressure Belt in the external Hellenides. Geol. Jb., E23, 165-206.
52. Sissingh W., (1972). Late Cenozoic Ostracoda of the South Aegean island arc, Utrecht Micropal. Bull., 6, 187.

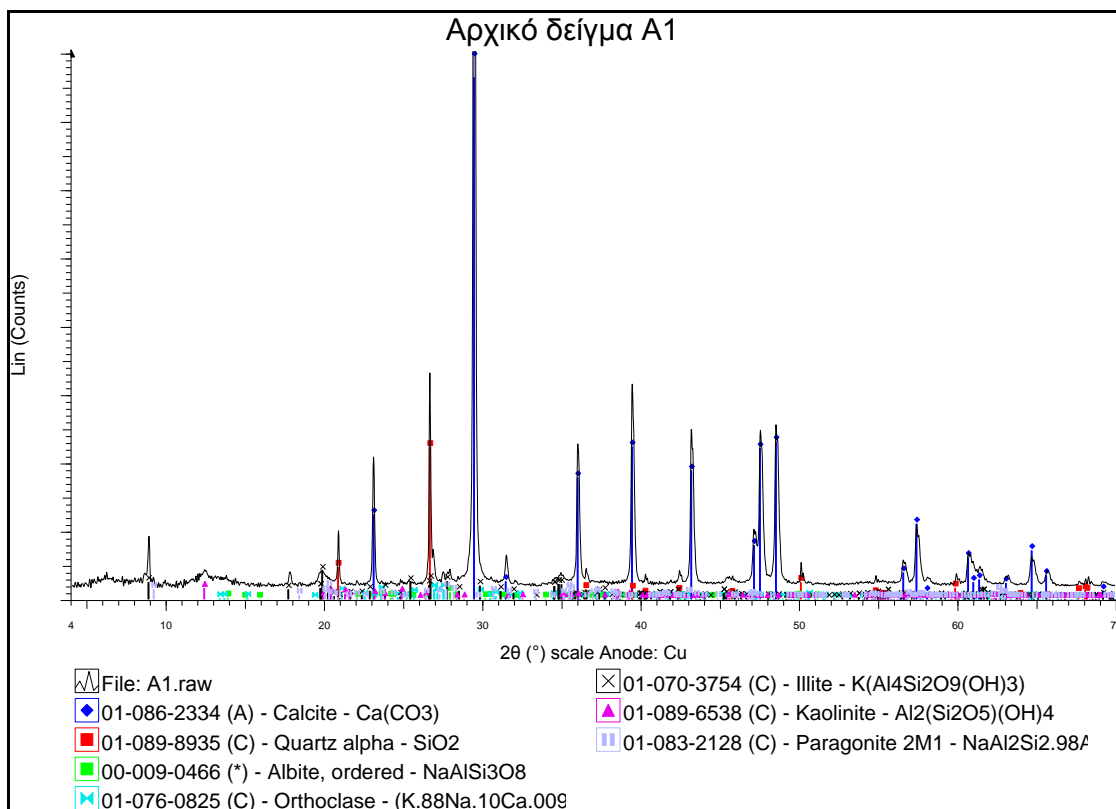
53. Taylor H.F.W., (1990). Cement Chemistry. Academic press limited. ISBN: 0-12-683900-X, Suffolk.
54. Theye, T. Seidel, E. & Vidal, O., (1992). Carphollite, sudoite and chloritoid in low high-pressure metapelites from Crete and the Peloponneses, Greece. Eur. J. Mineral., 4, 487-507.
55. Tucker M.E. and Wright P.V., (1990). Carbonate Sedimentology, Blackwell Science, p. 482.
56. Willmann R., (1982). Biostratigraphisch wichtige Susswassergastropoden (Prosobranchia, Hydrobiidae) aus dem Neogen des Agaiscs-Raumes, N. Jb. Geol. Palaont. Abh., 162, 304-331.
57. Zachariasse W.J., (1975). Planktonic foraminiferal biostratigraphy of the late Neogene of Crete (Greece). Utrecht micropaleontological bull.
58. Zachariasse W.J., 1979. The origin of Globorotalia conomiozea in the Mediterranean and the value of its entry level in biostratigraphic correlations. Proc. VIIth Intern. Congr. Mediterr. Neogene. Athens.

Πηγή από διαδίκτυο:

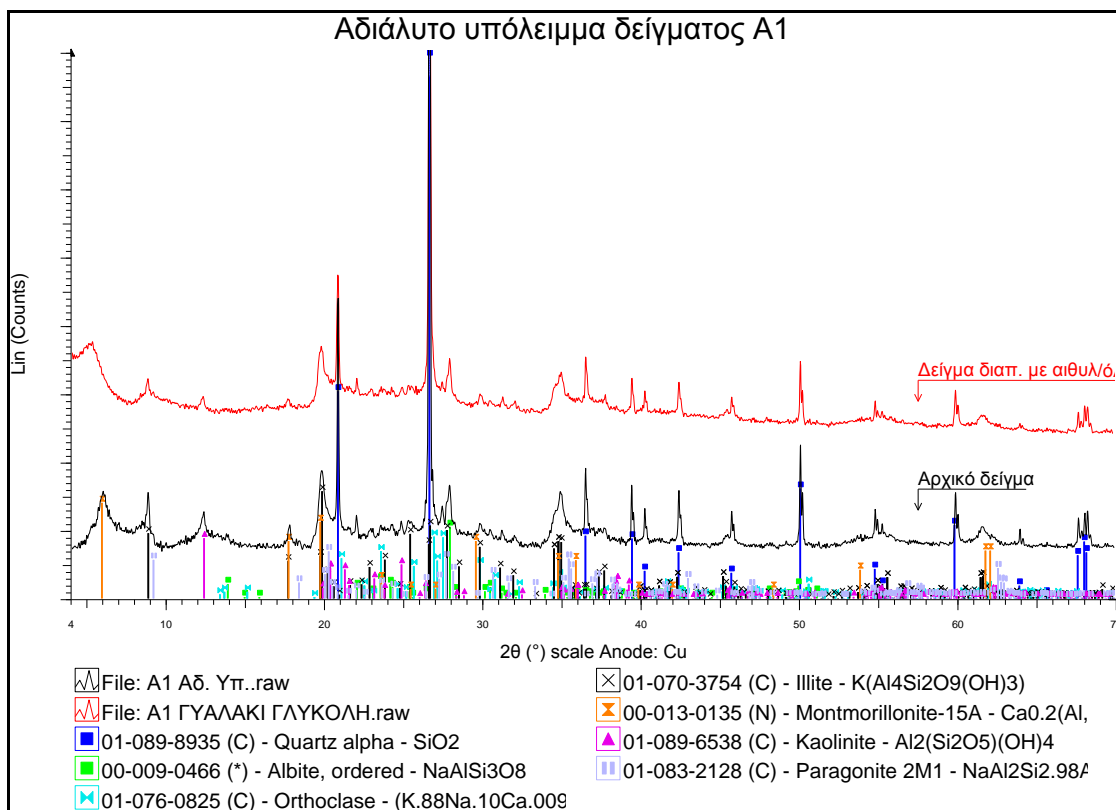
<http://geolib.geo.auth.gr/digeo/index.php/bqsg/article/viewFile/1486/1332>

# **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1**

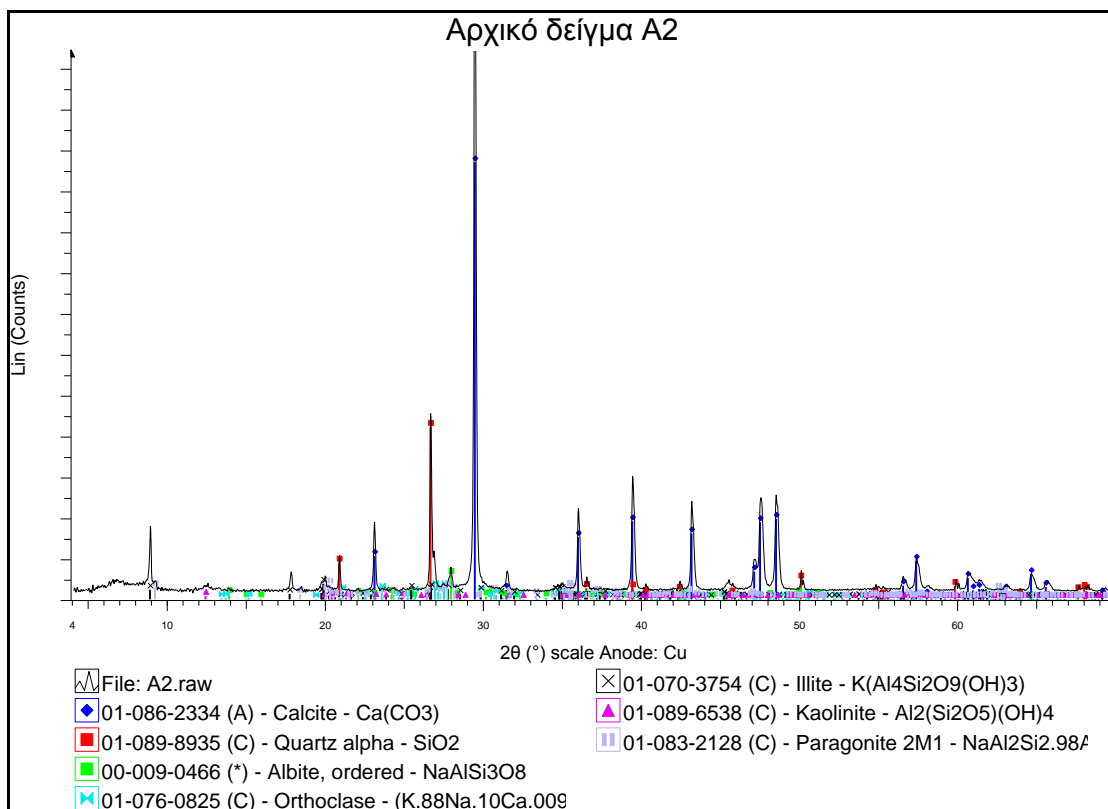
**Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD)**



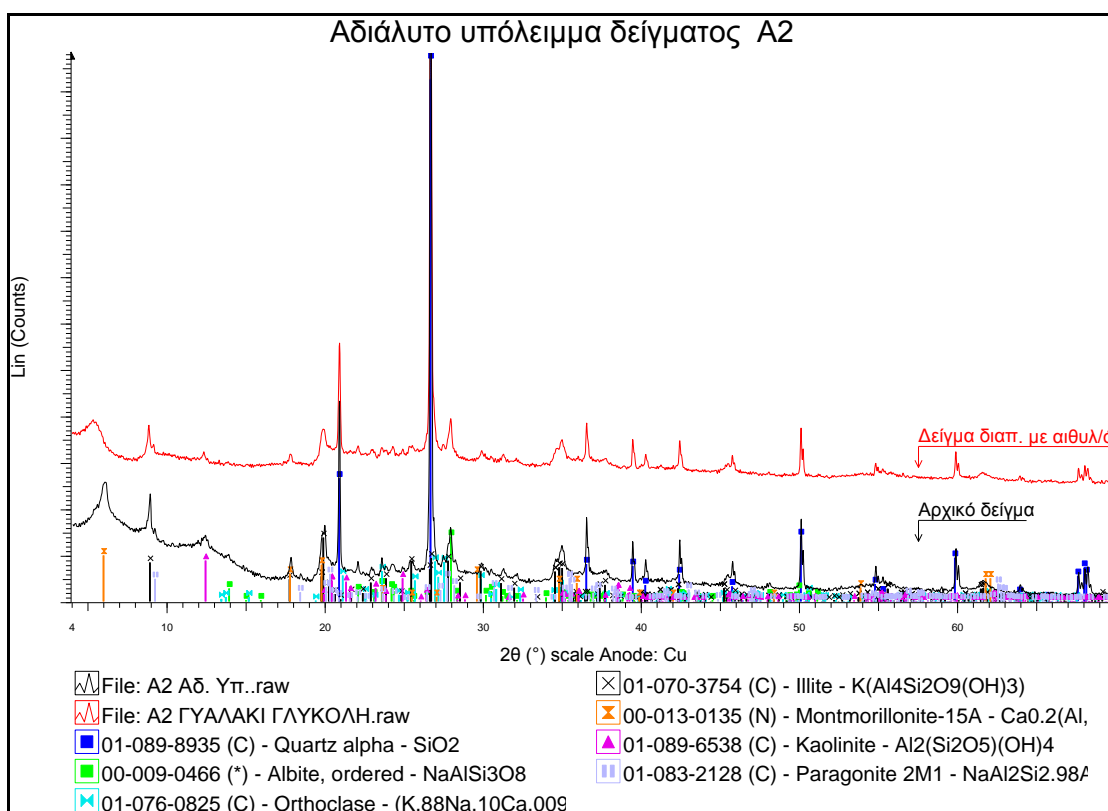
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος A1 της περιοχής δειγματοληψίας των Χαιρεθιανών.



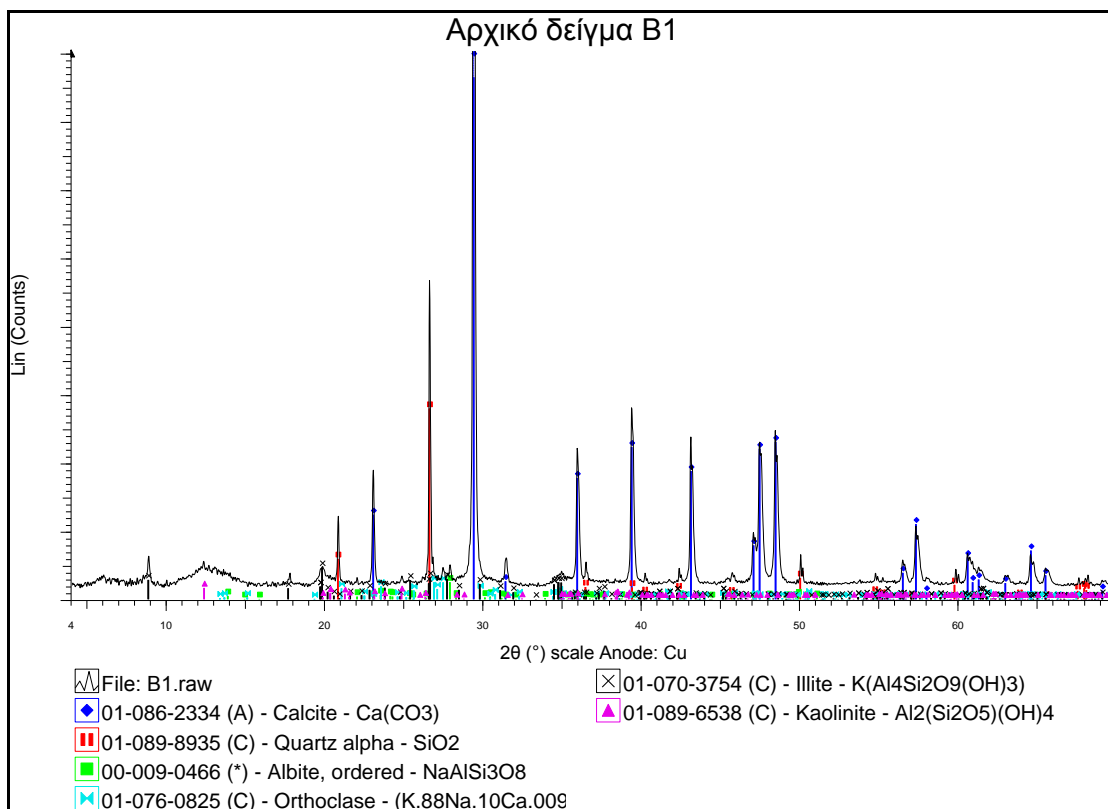
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος A1 της περιοχής δειγματοληψίας των Χαιρεθιανών.



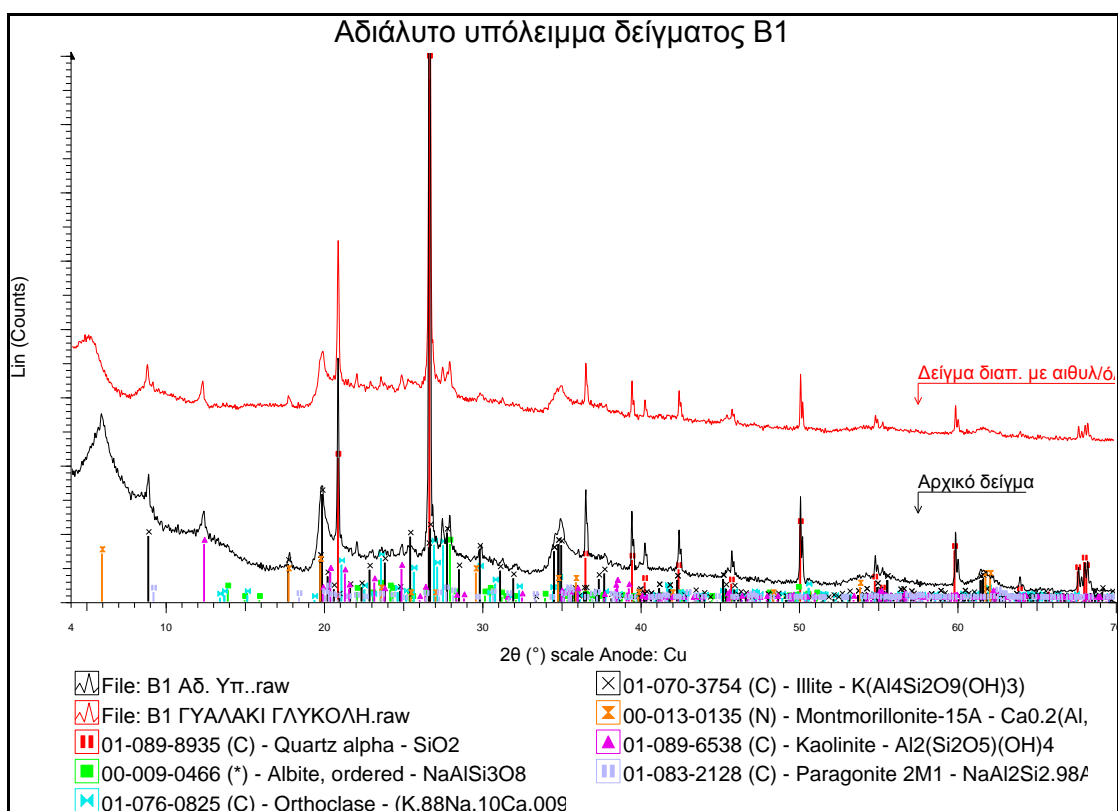
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος A2 της περιοχής δειγματοληψίας των Χαιρεθιανών.



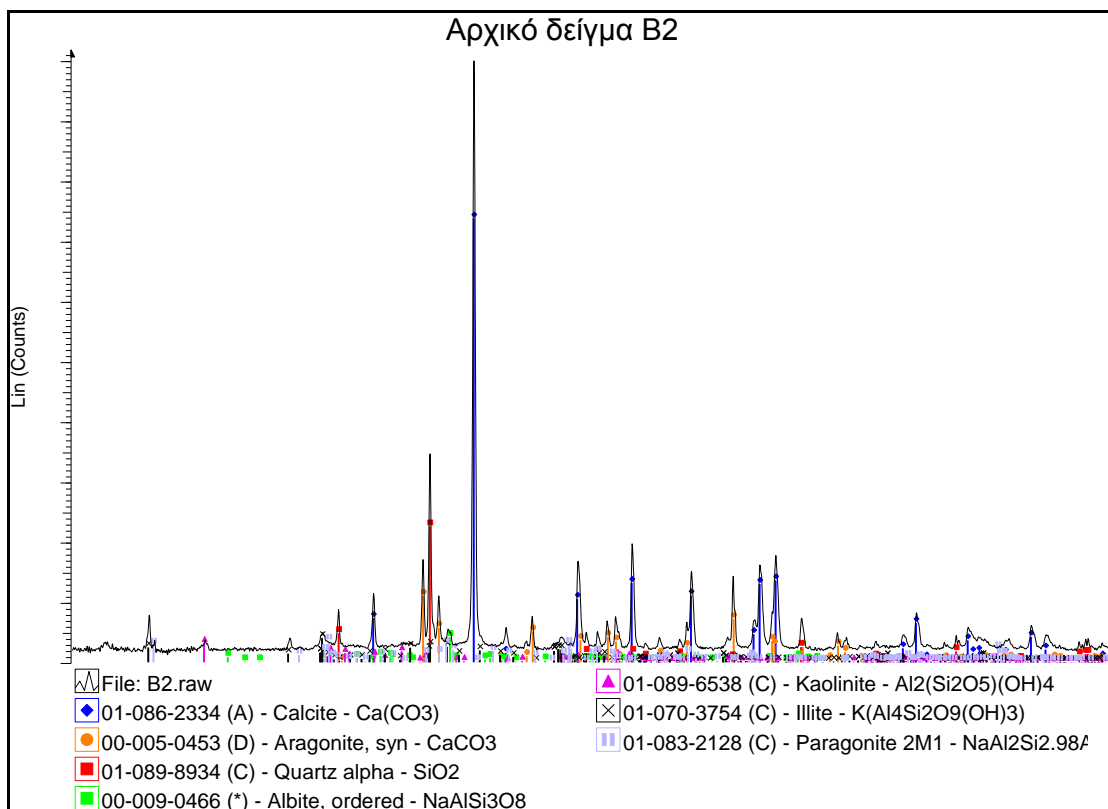
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος A2 της περιοχής δειγματοληψίας των Χαιρεθιανών.



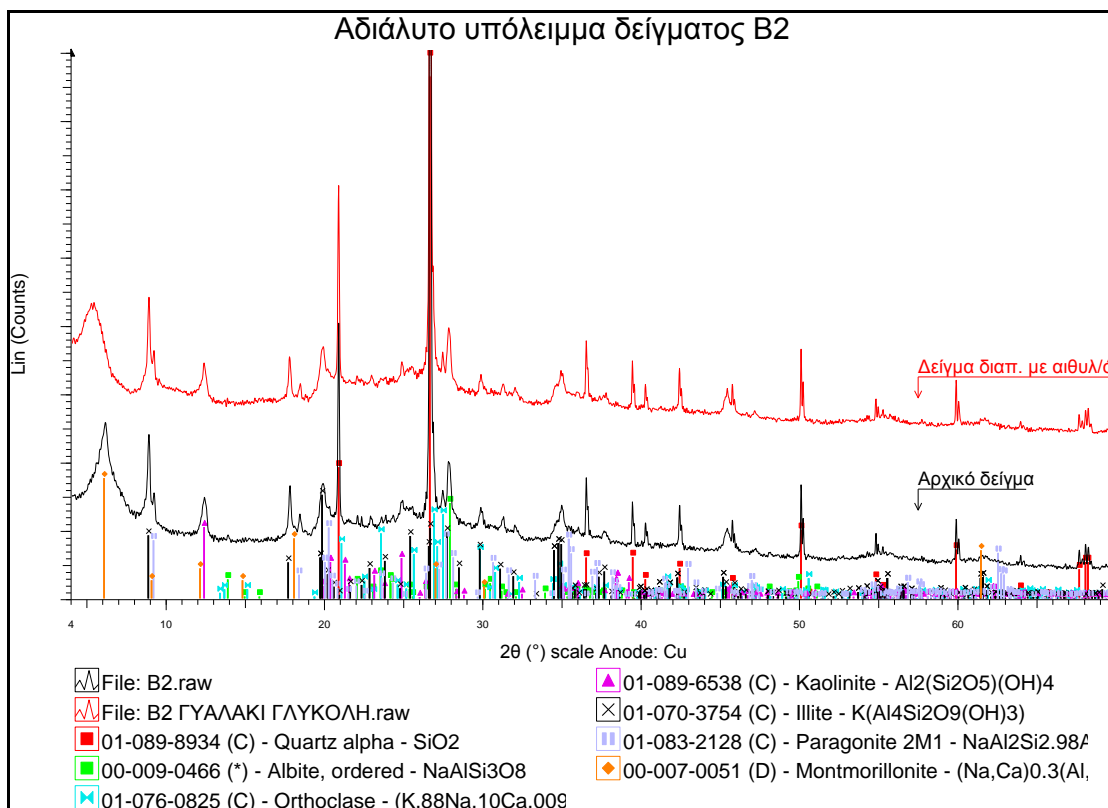
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος B1 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



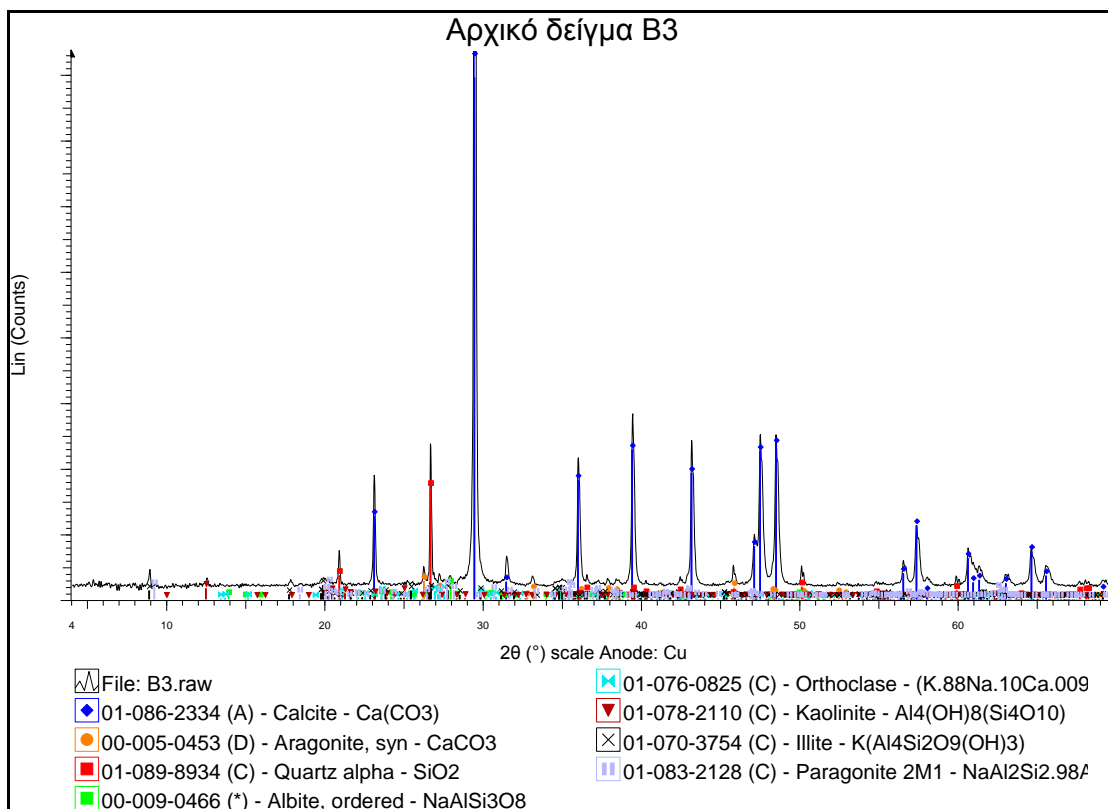
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος B1 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



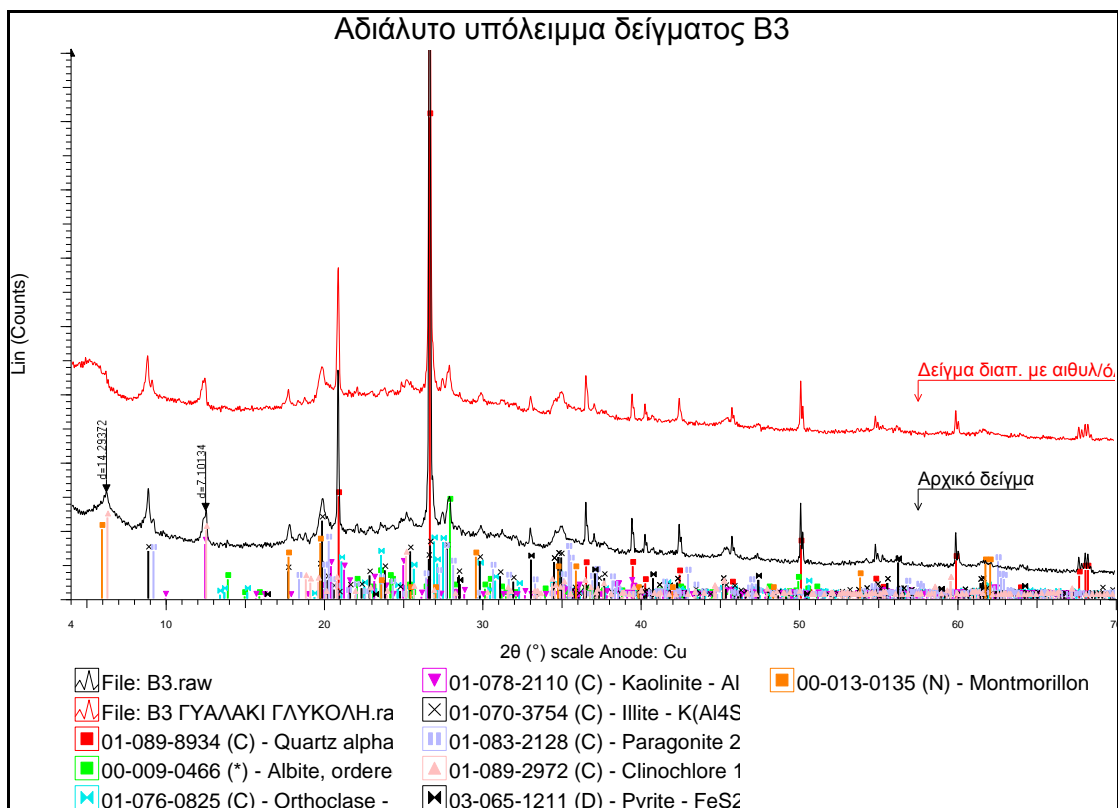
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος B2 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος B2 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.

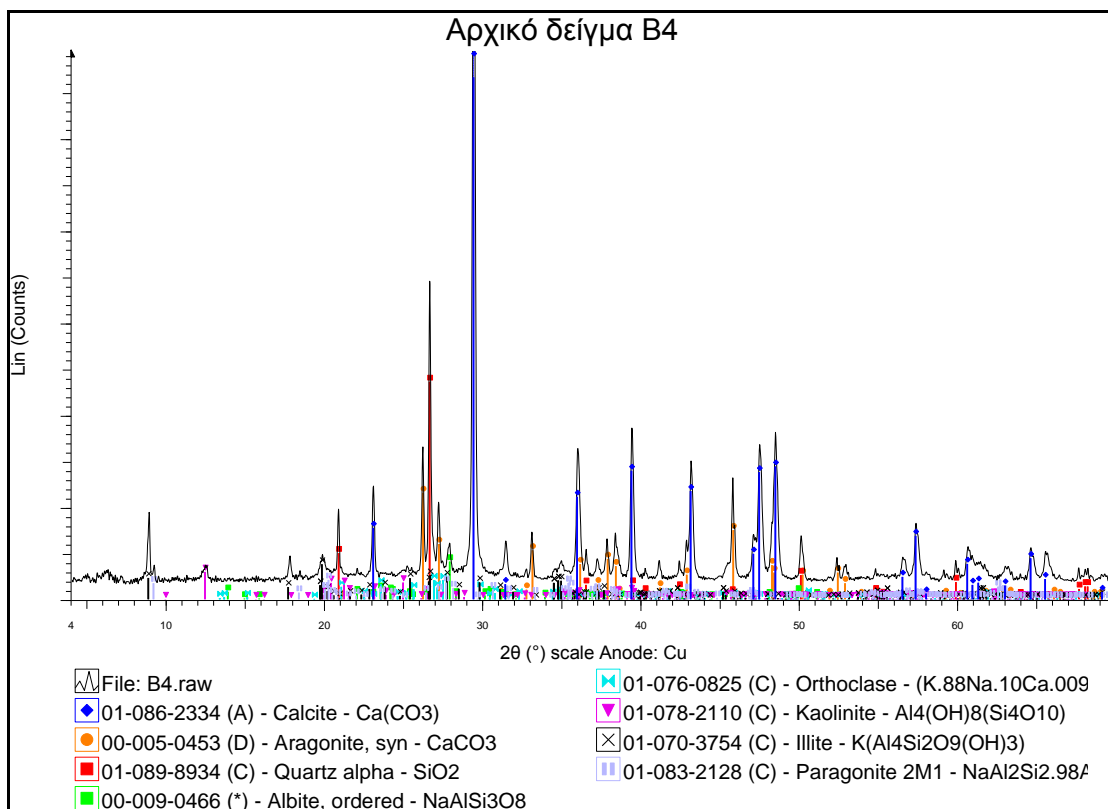


Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος B3 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.

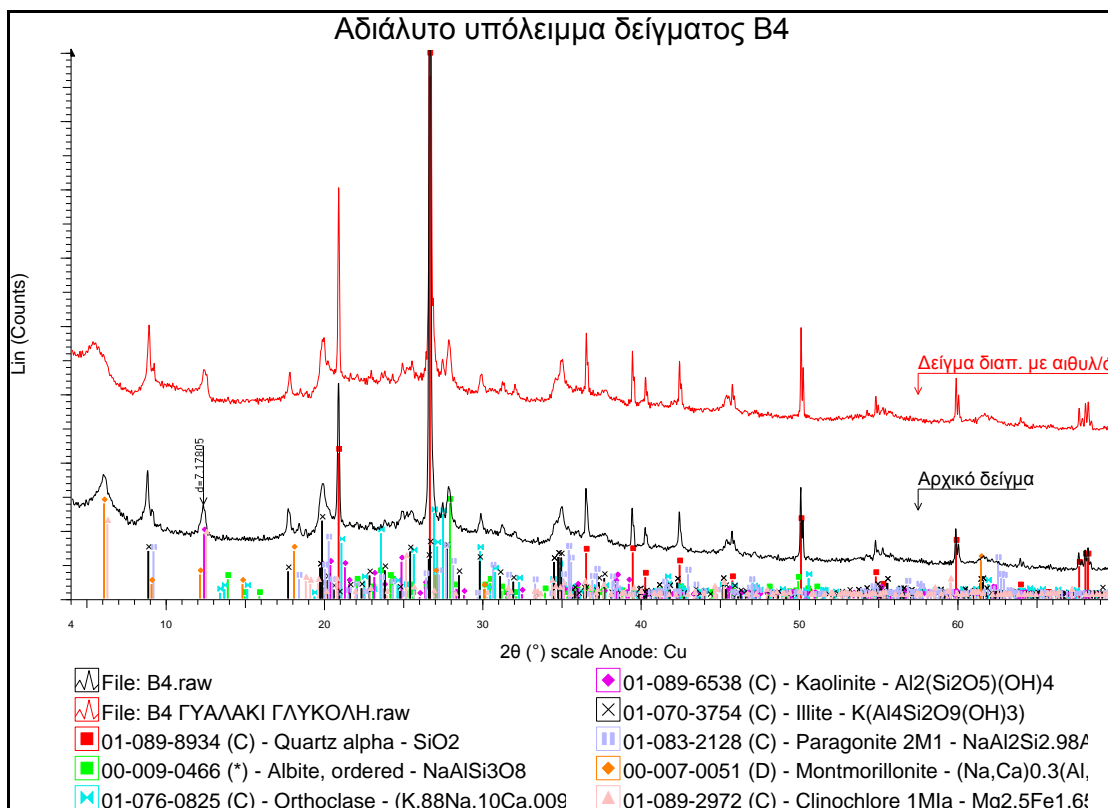


Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος B3 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.

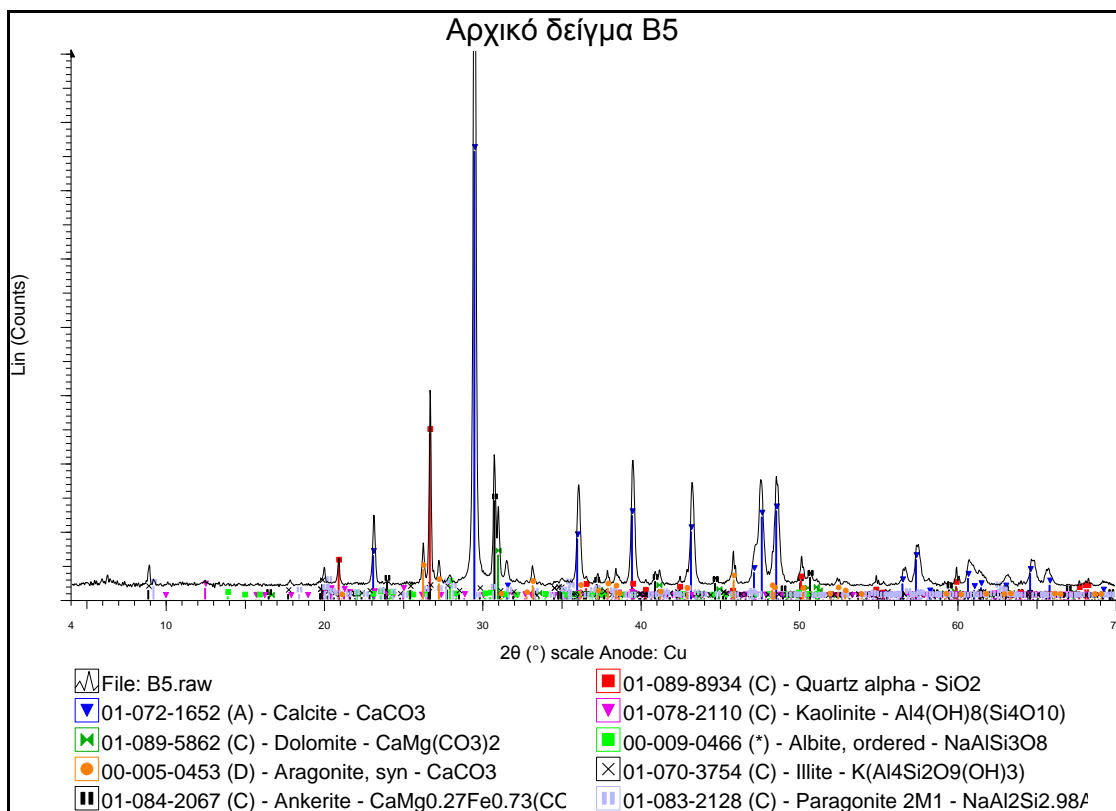




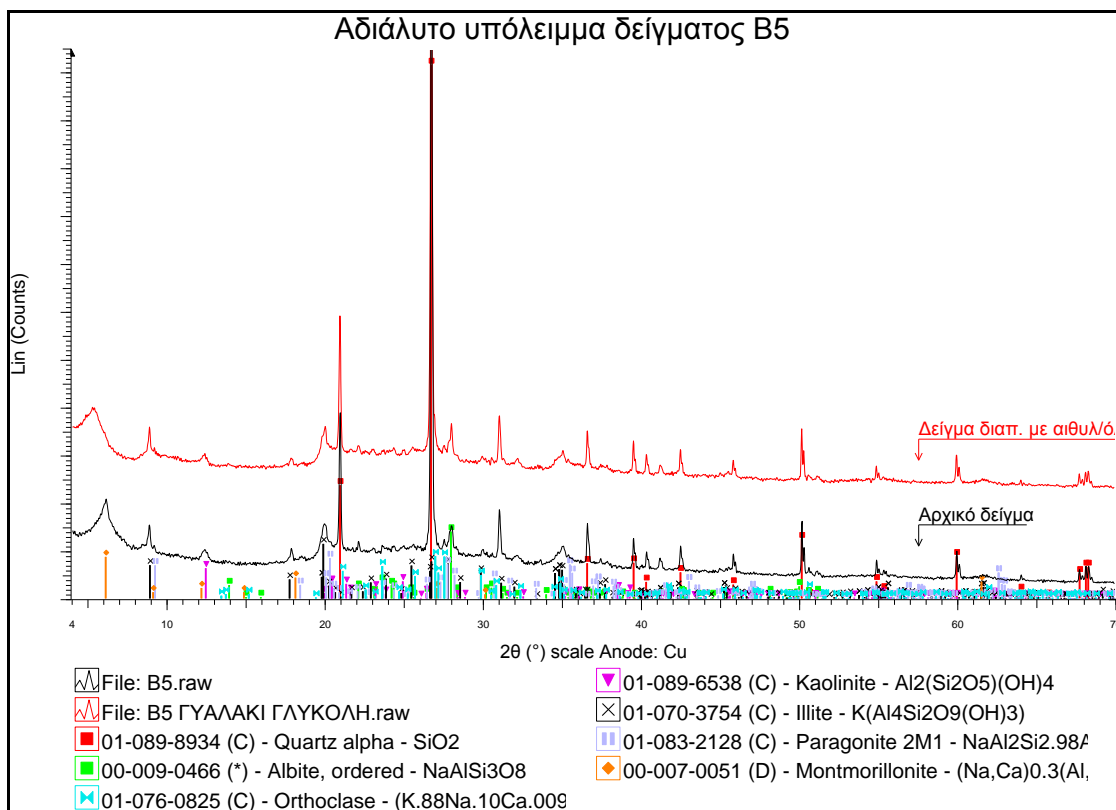
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος B4 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



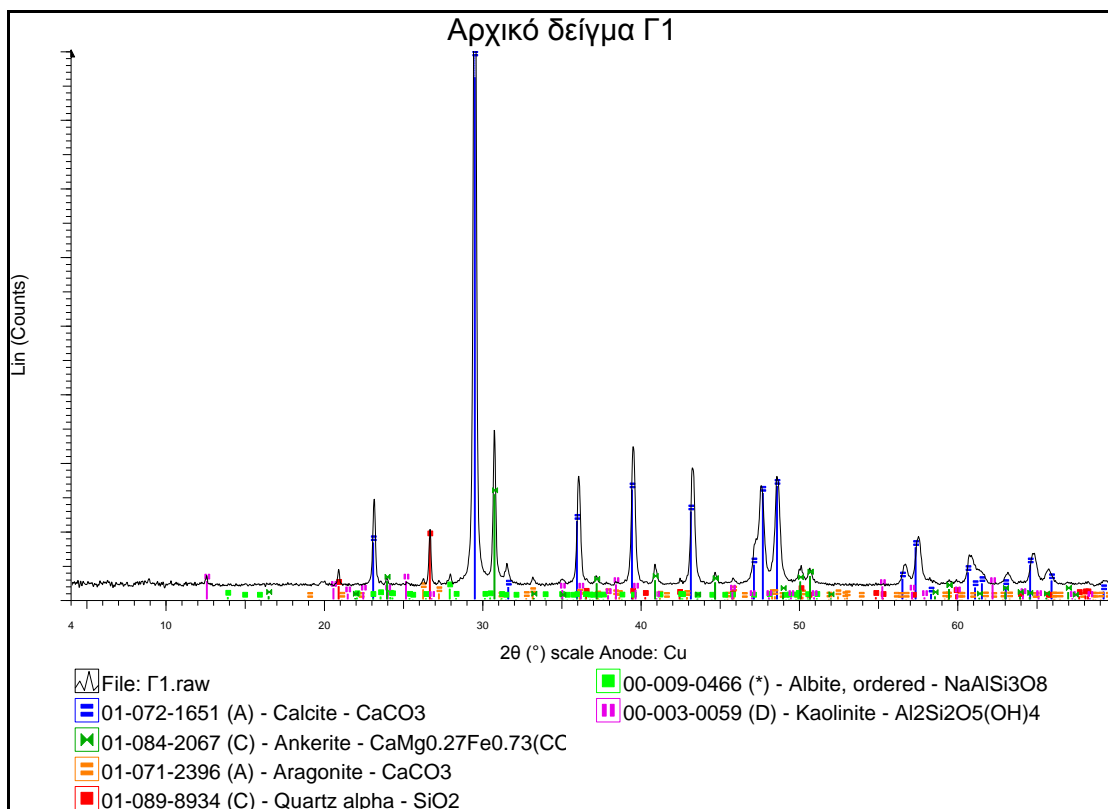
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος B4 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



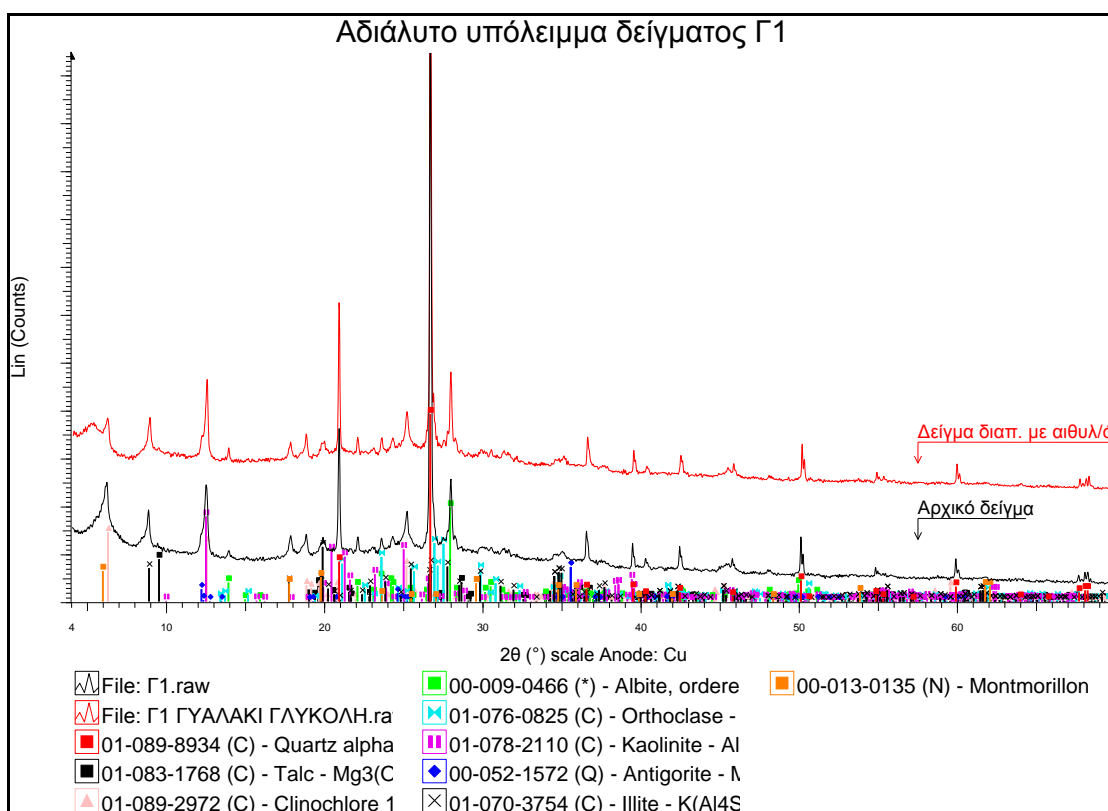
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος B5 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



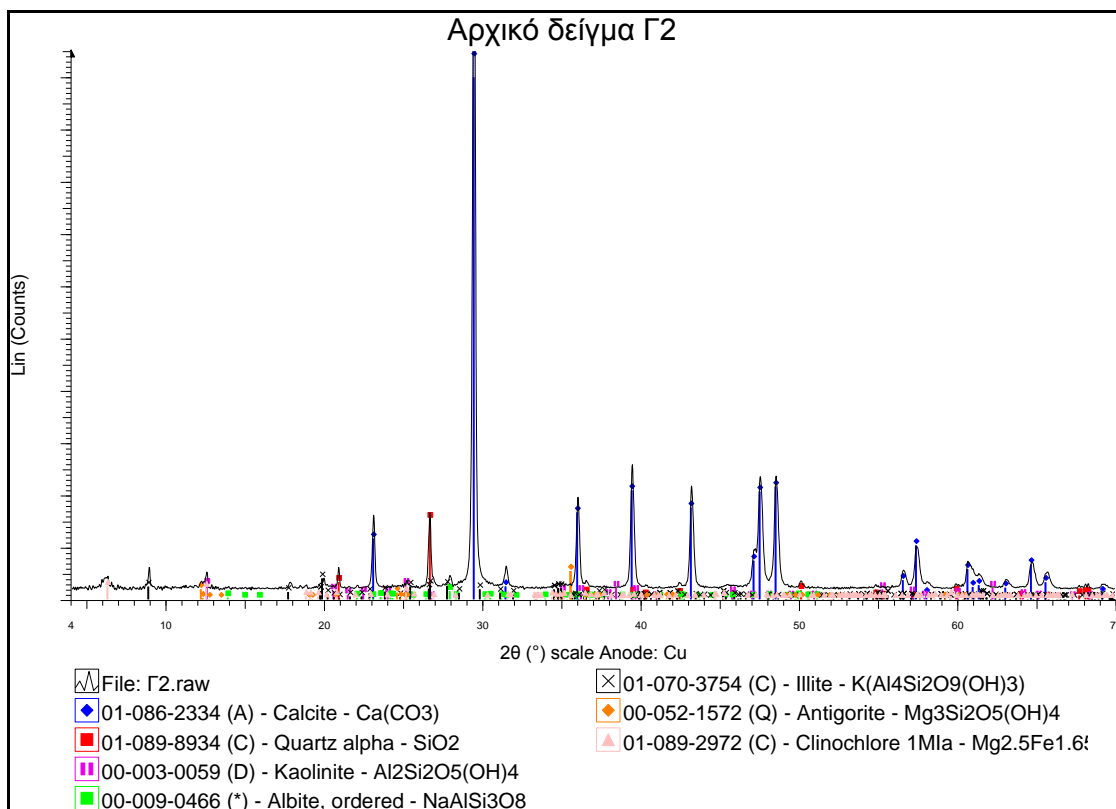
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος B5 της περιοχής δειγματοληψίας του Αποκόρωνα.



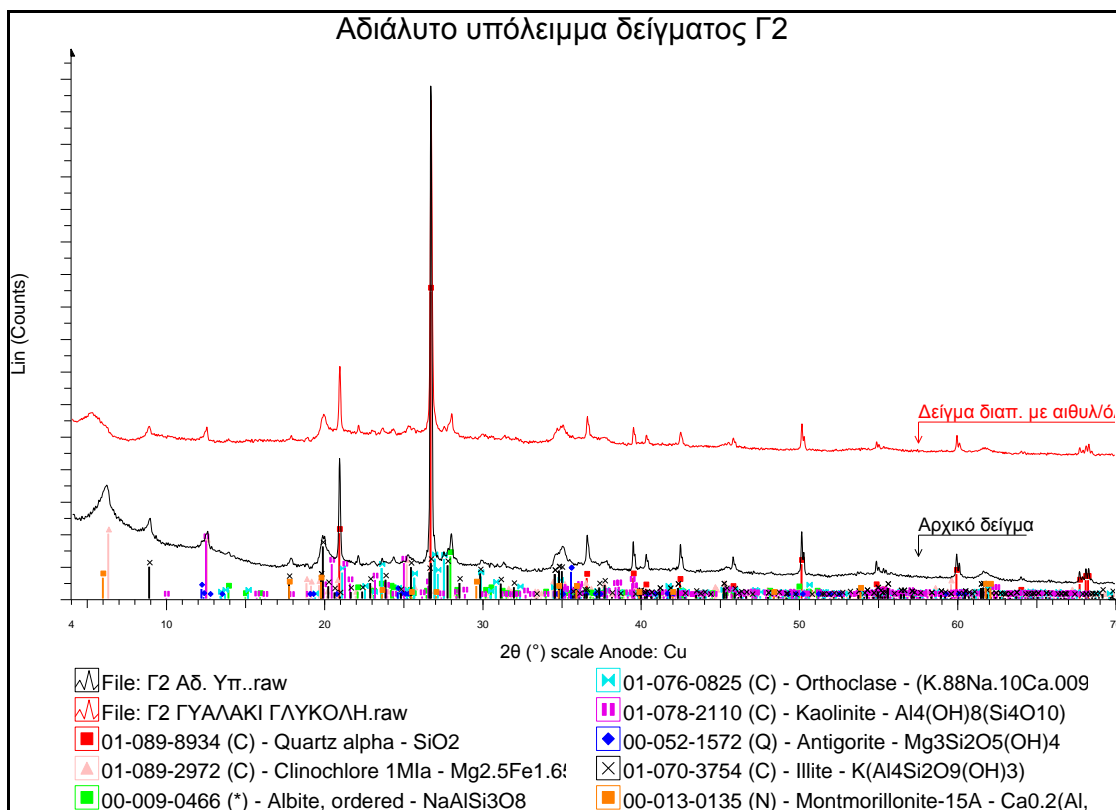
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος Γ1 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



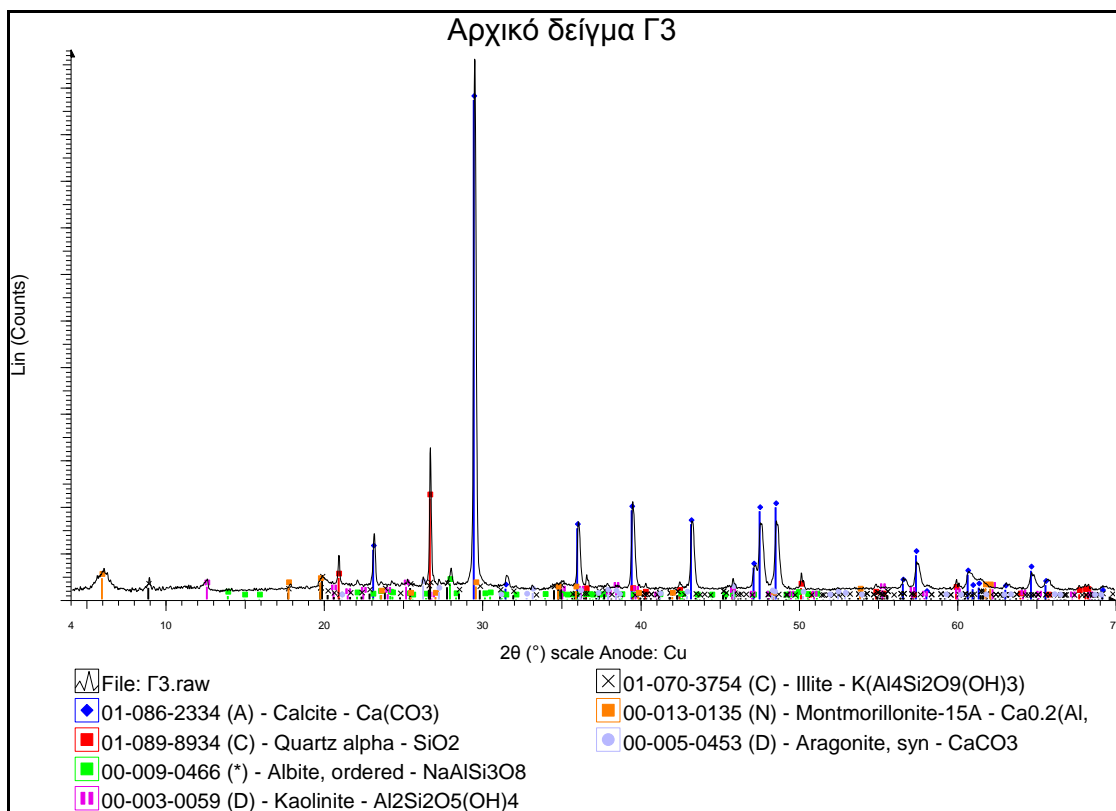
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ1 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



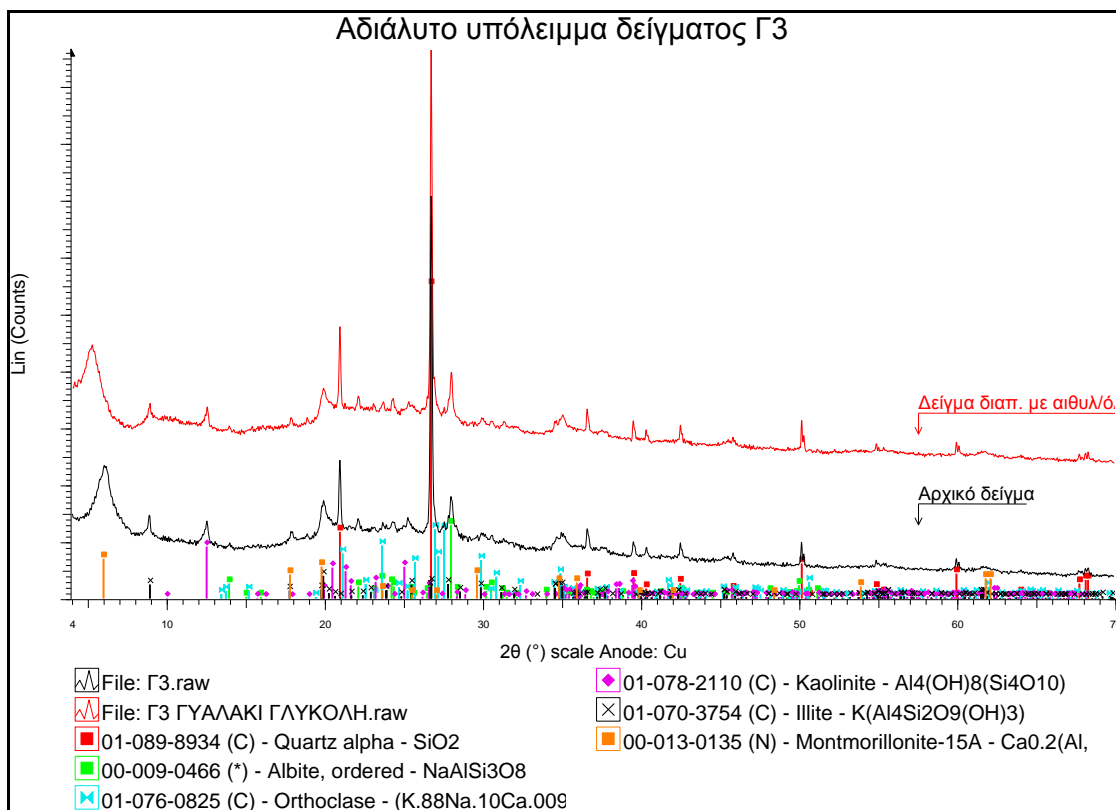
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος Γ2 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



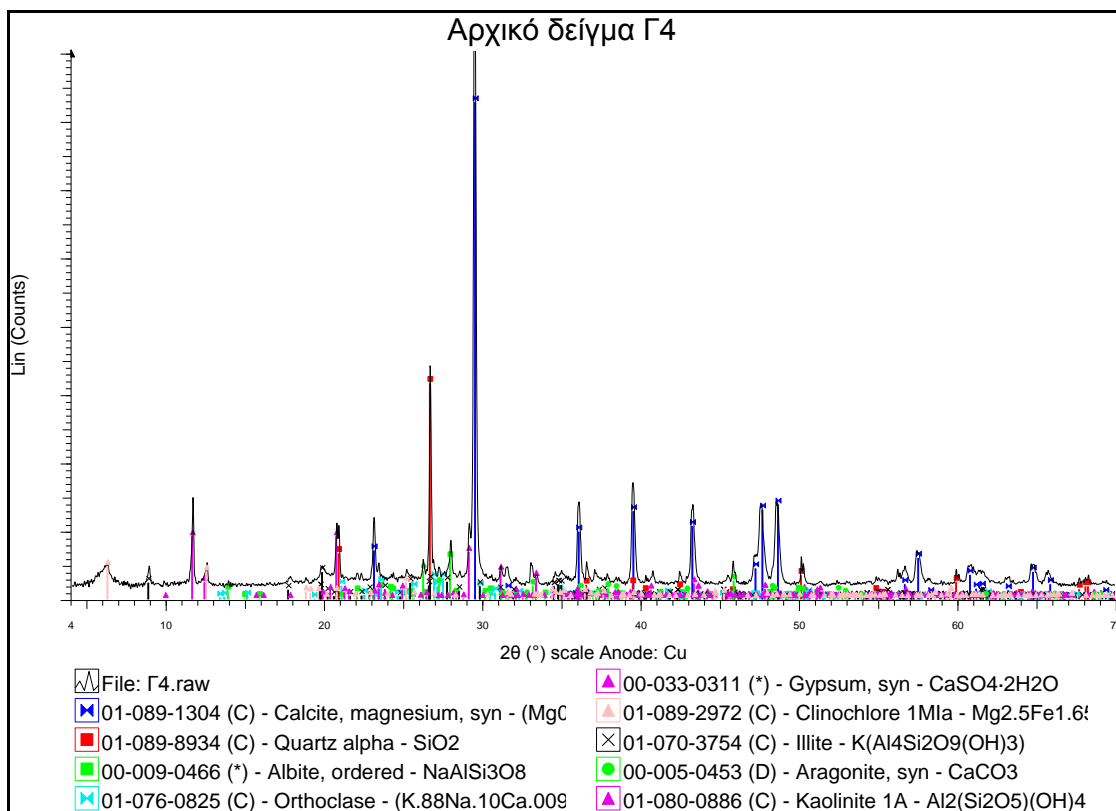
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ2 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



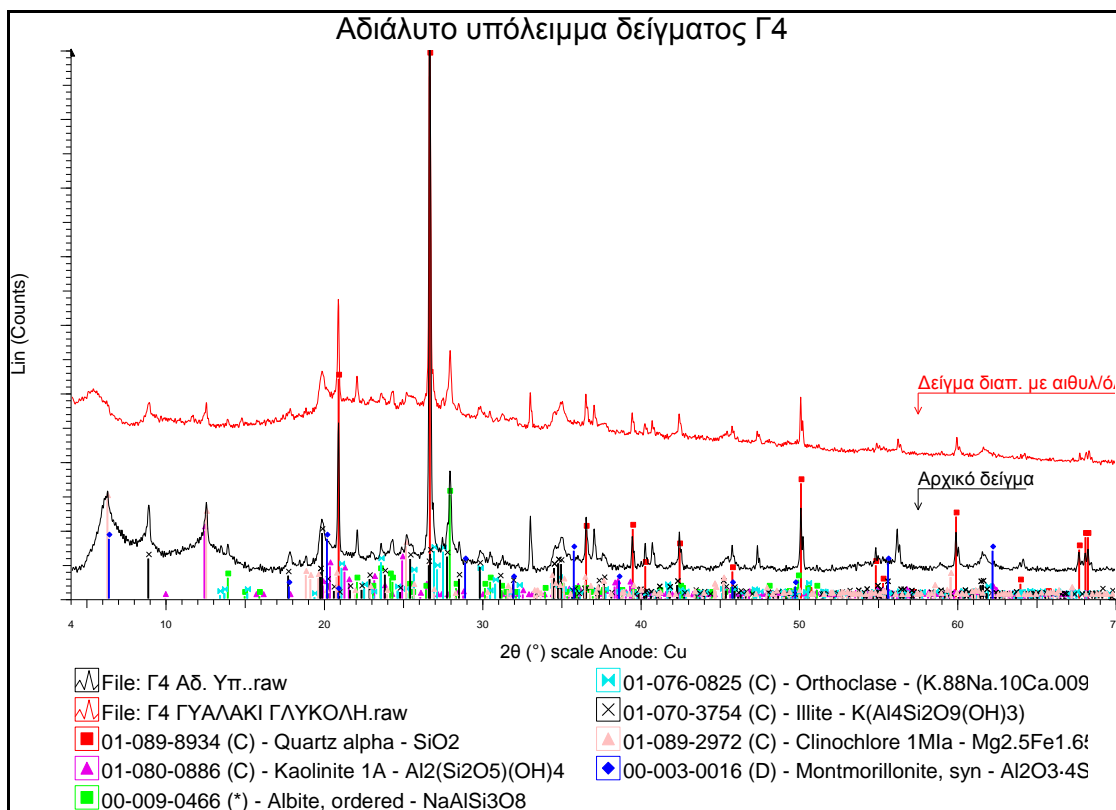
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος Γ3 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



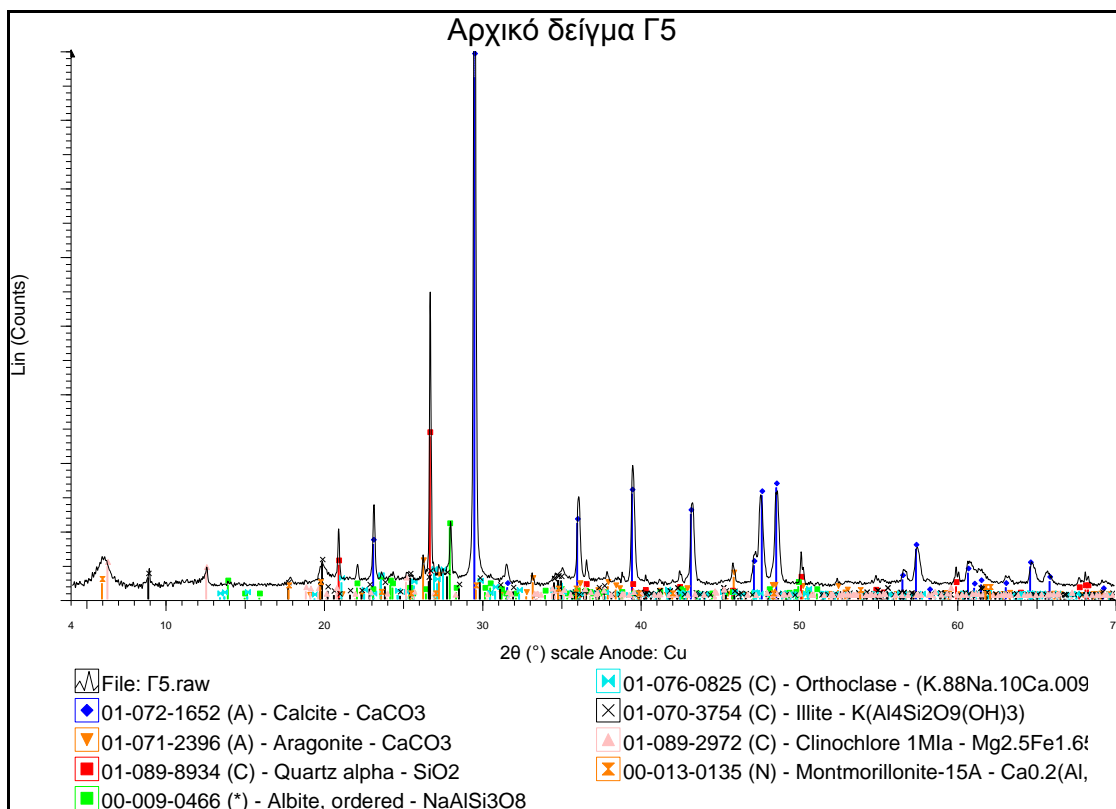
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ3 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



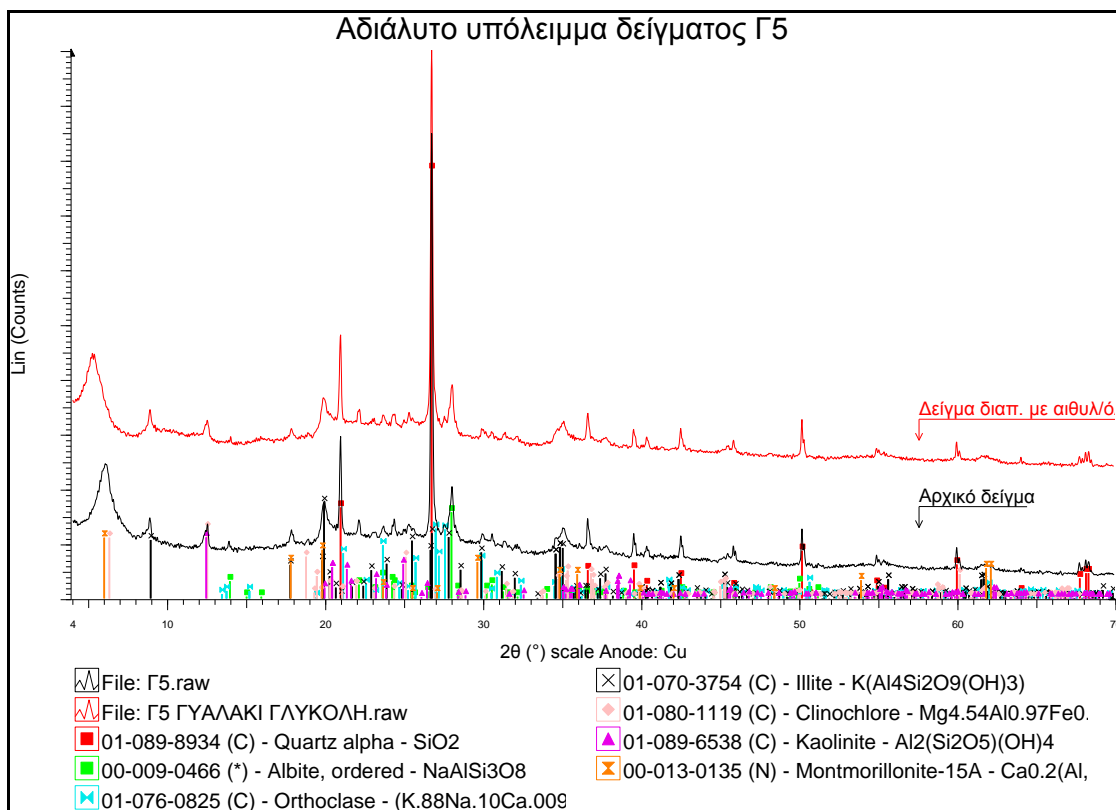
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος Γ4 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



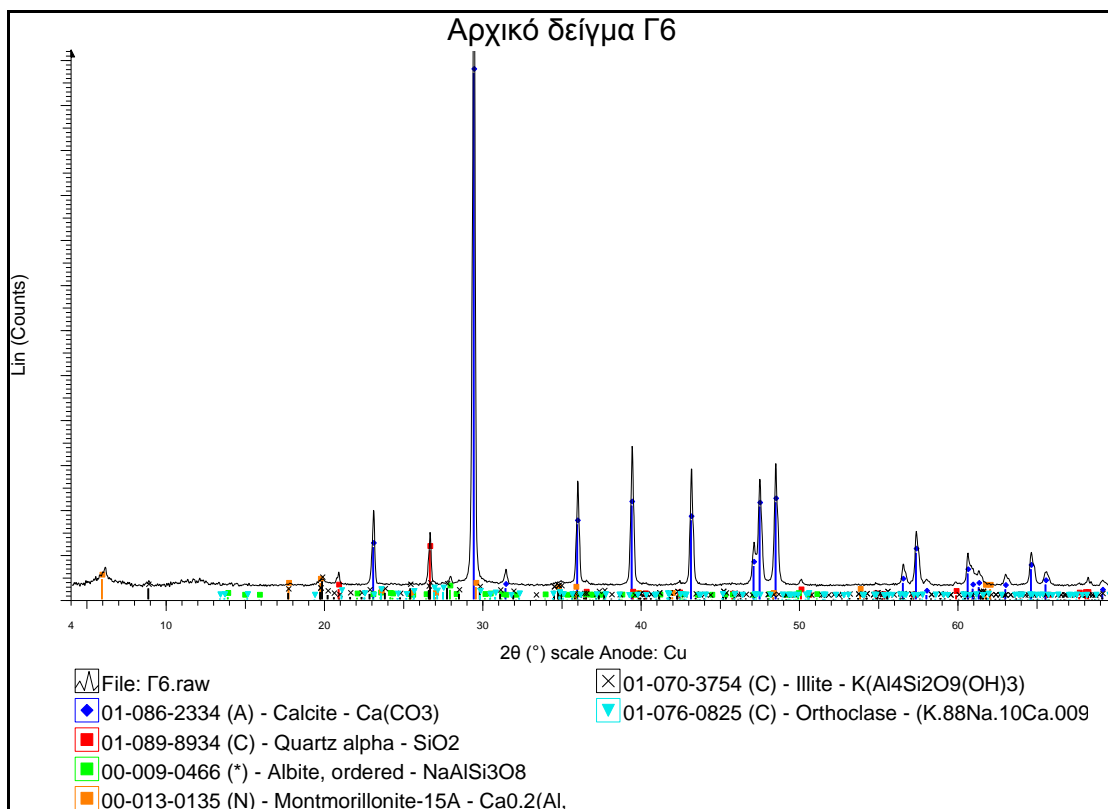
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ4 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



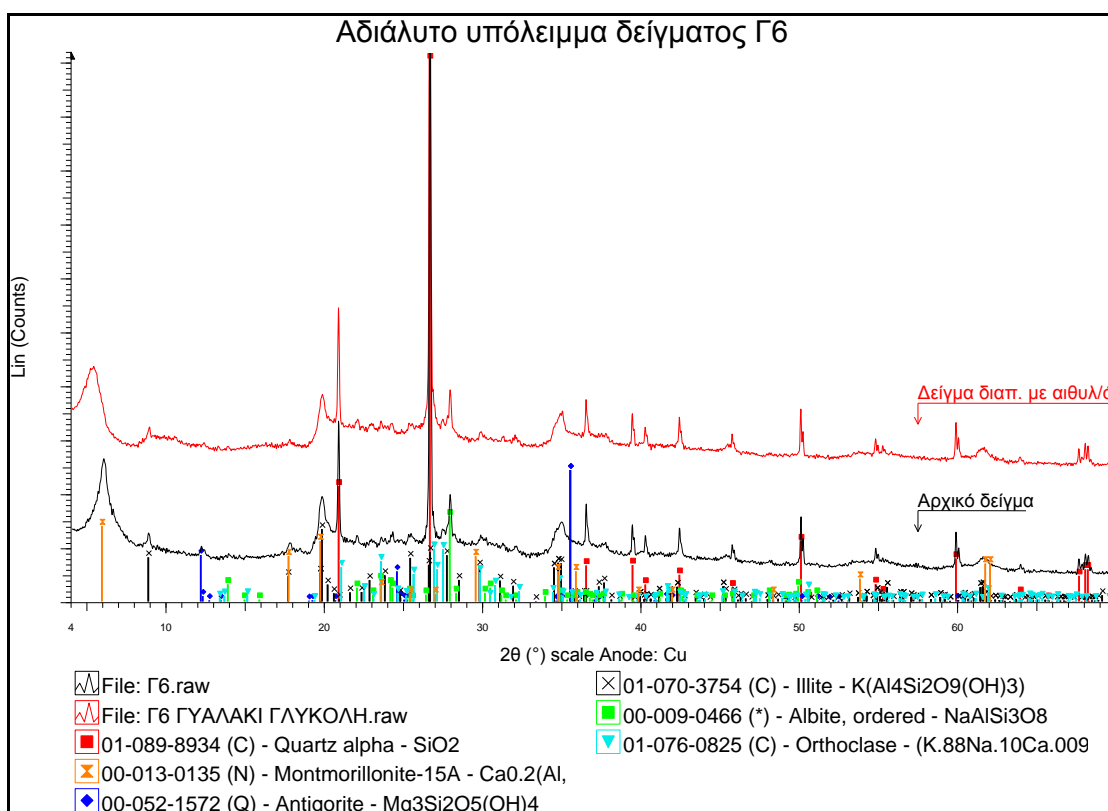
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος Γ5 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.



Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ5 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.

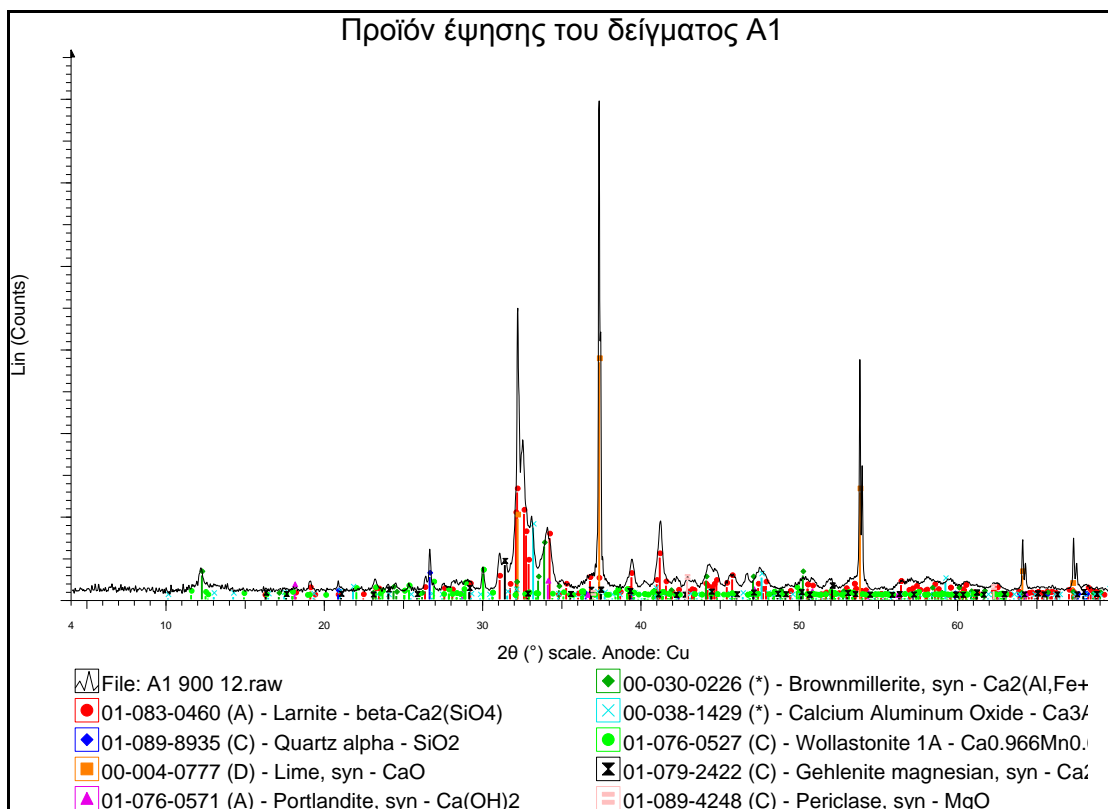


Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αρχικού δείγματος Γ6 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.

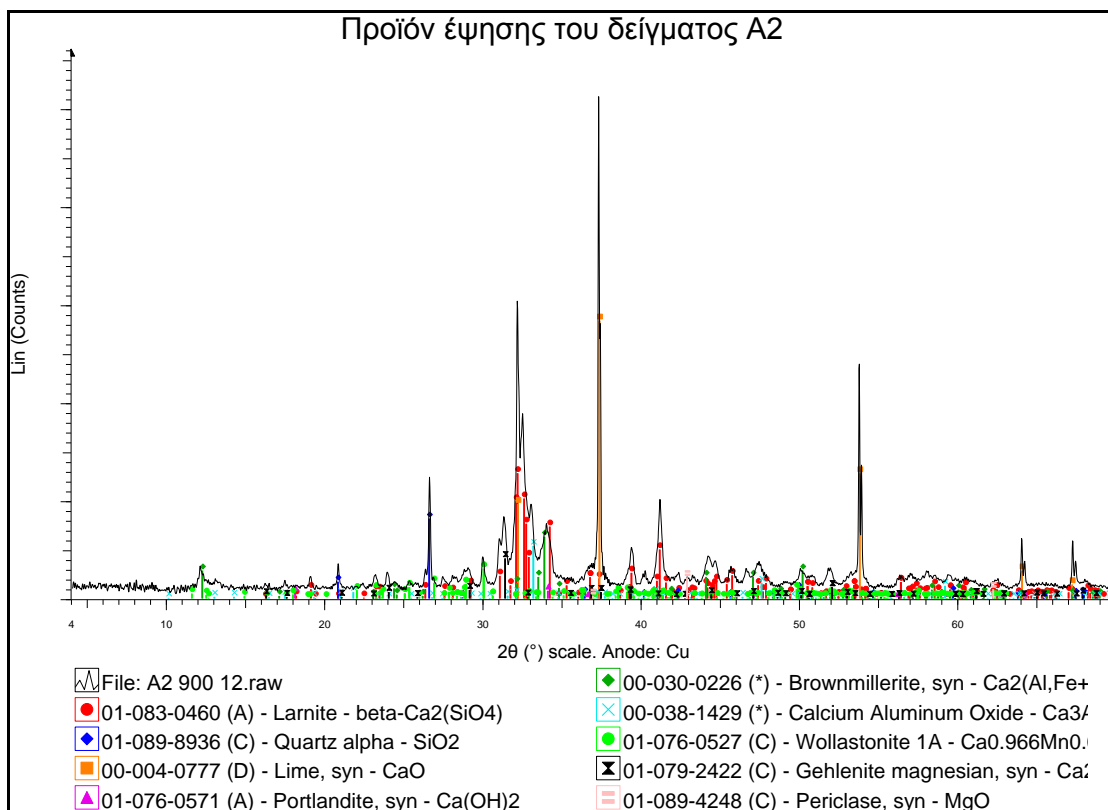


Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) αδιάλυτου υπολείμματος ως έχει και διαποτισμένου με αιθυλενογλυκόλη του δείγματος Γ6 της περιοχής δειγματοληψίας της Αγίας Βαρβάρας.

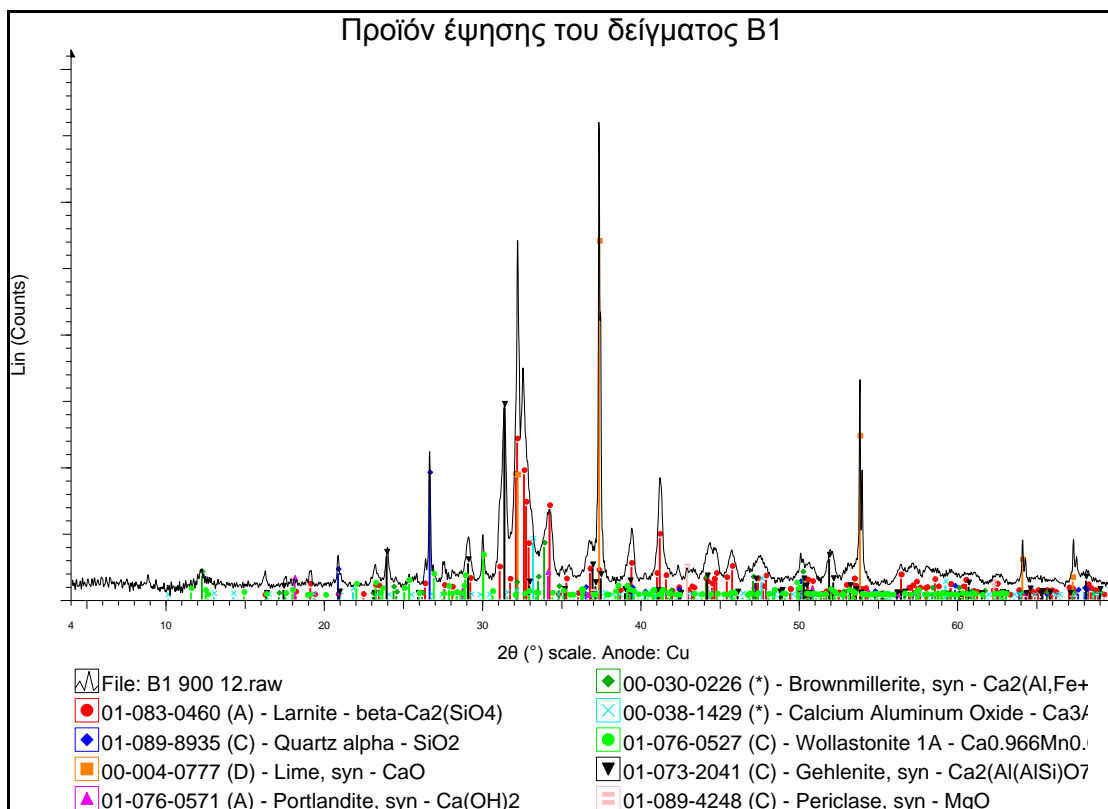




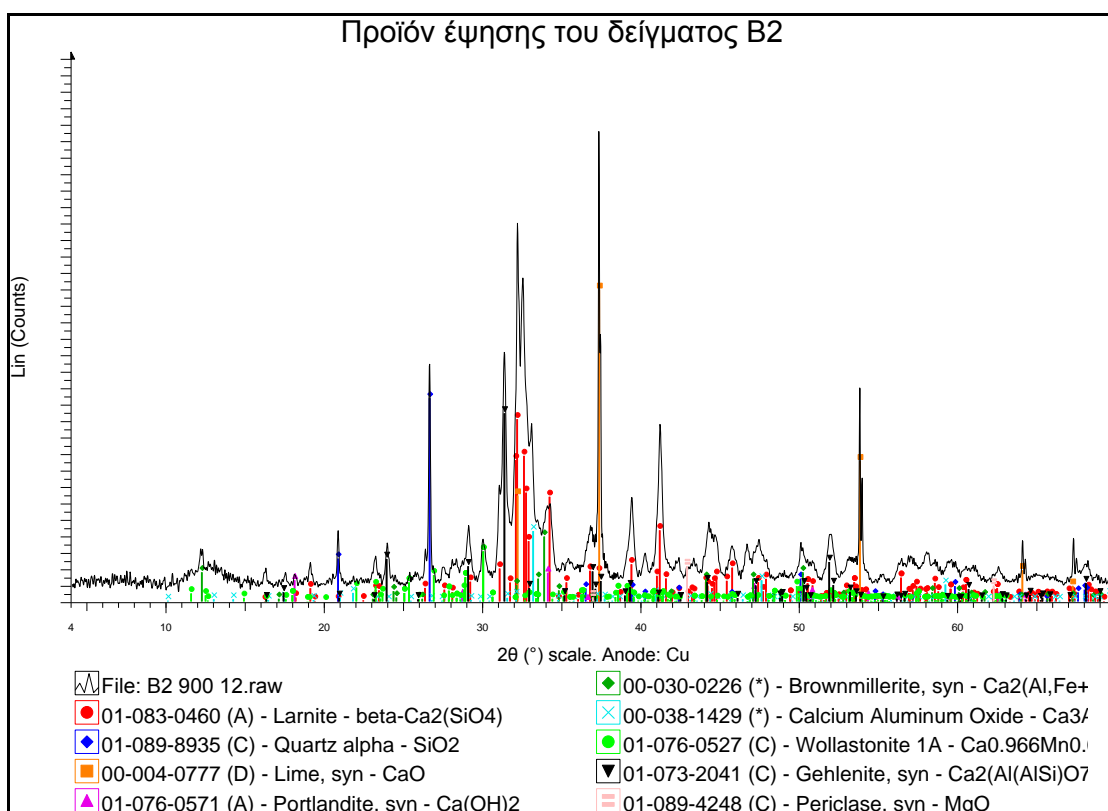
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος A1 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής των Χαιρεθιανών.



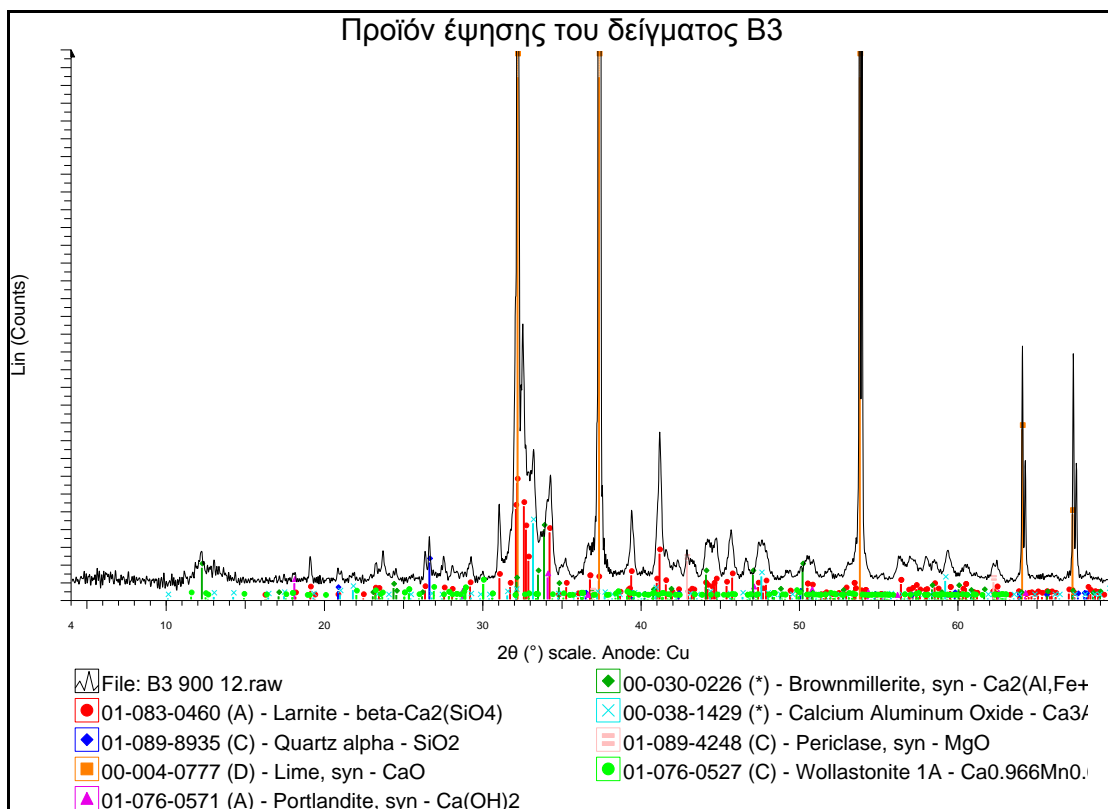
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος A2 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής των Χαιρεθιανών.



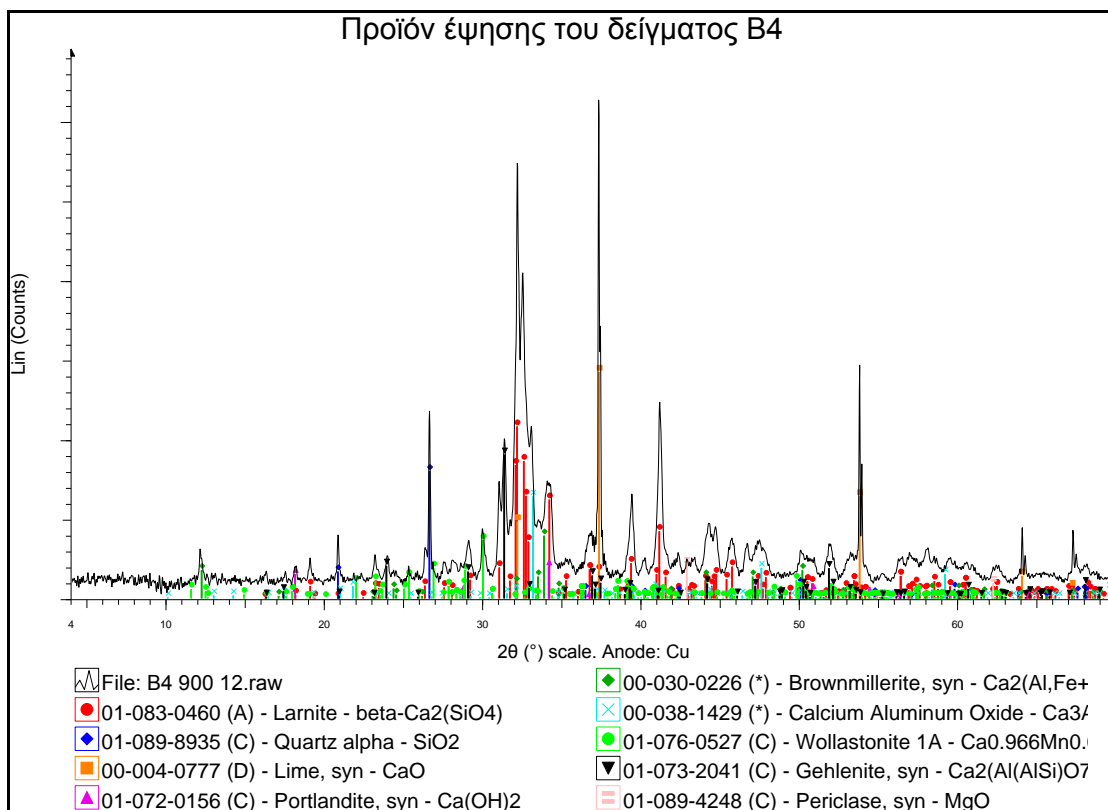
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος B1 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής του Αποκόρωνα.



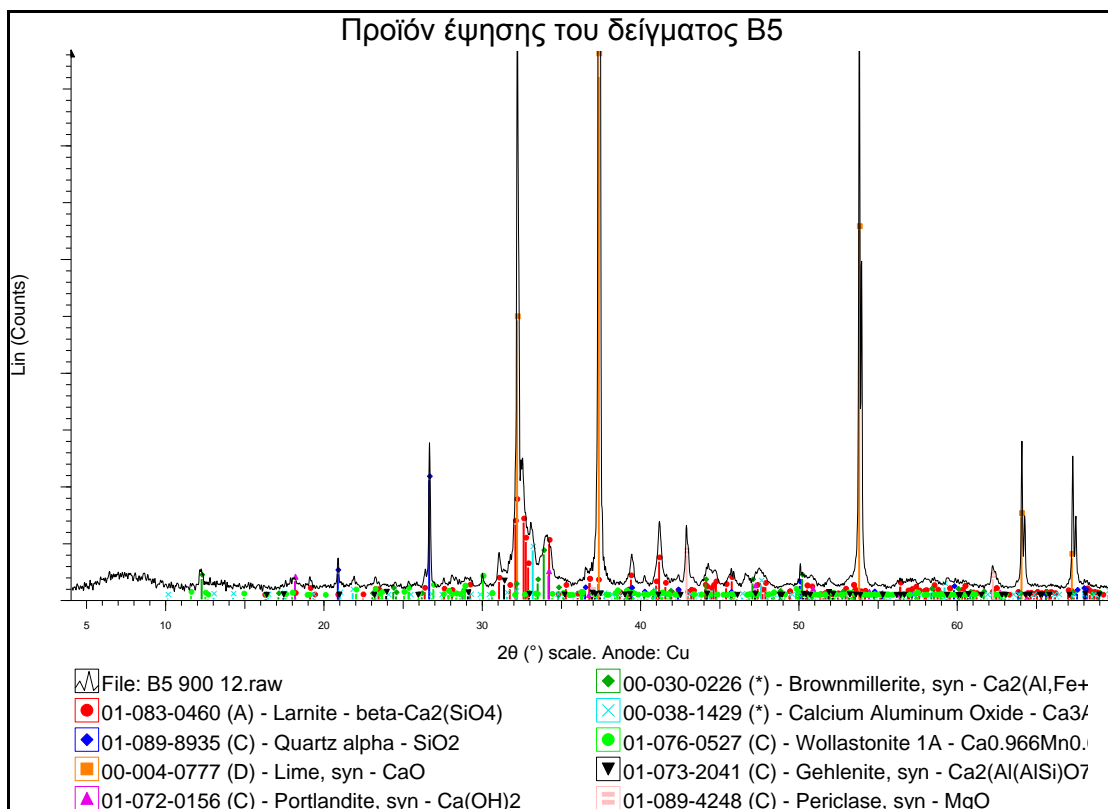
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος B2 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής του Αποκόρωνα.



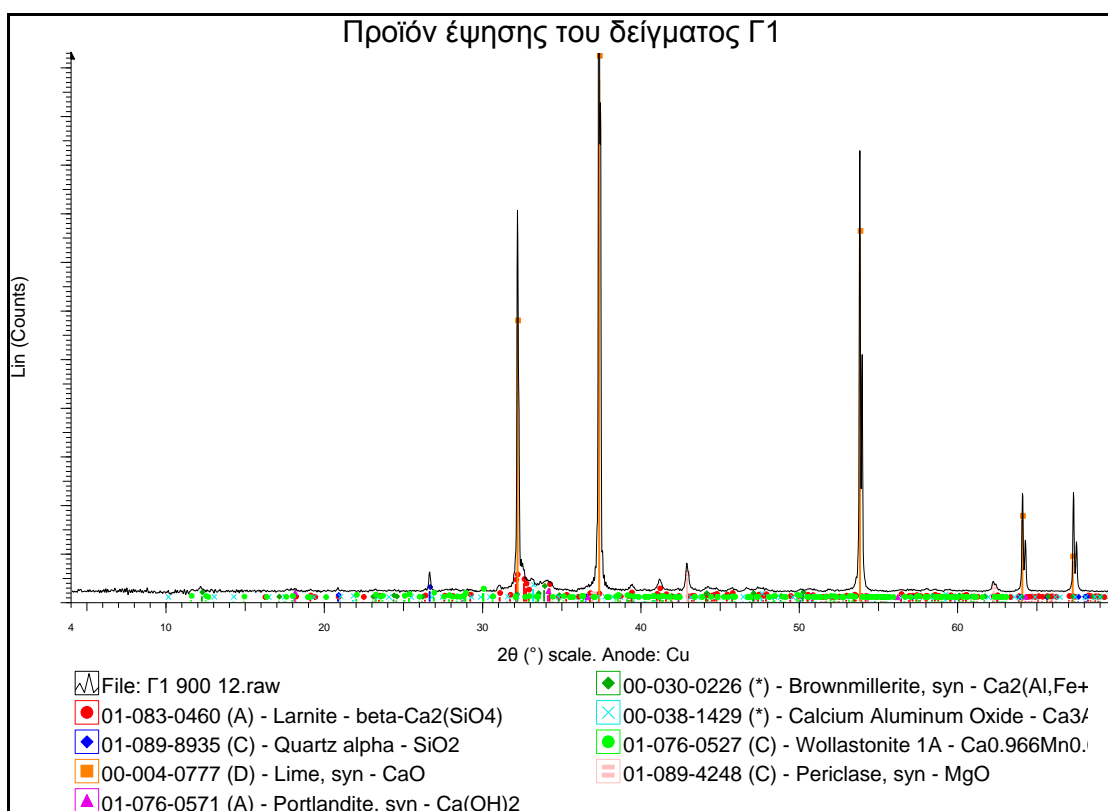
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος B3 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής του Αποκόρωνα.



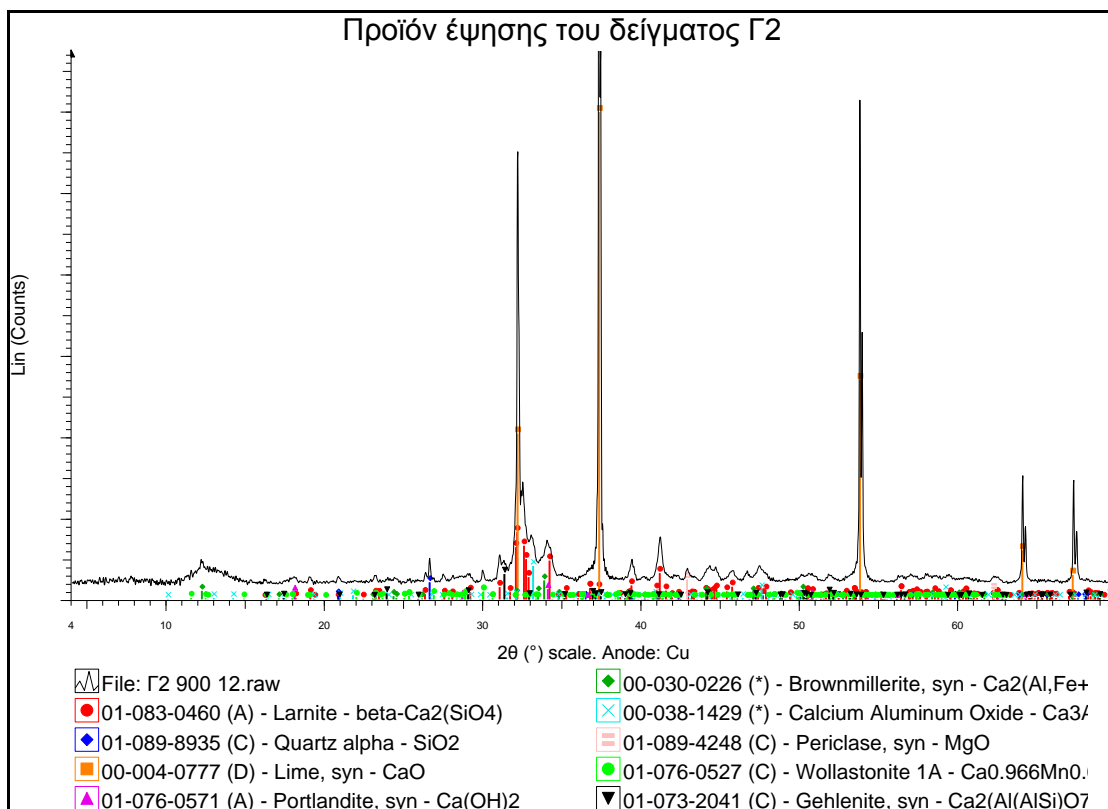
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος B4 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής του Αποκόρωνα.



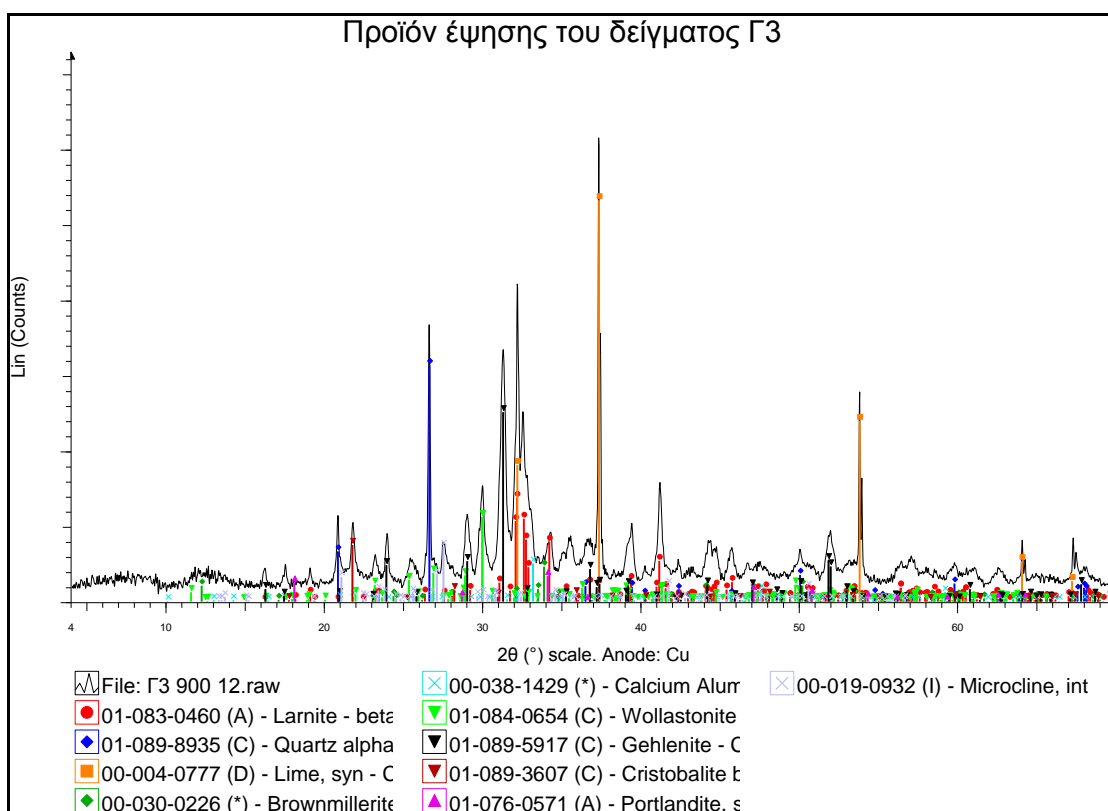
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος B5 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής του Αποκόρωνα.



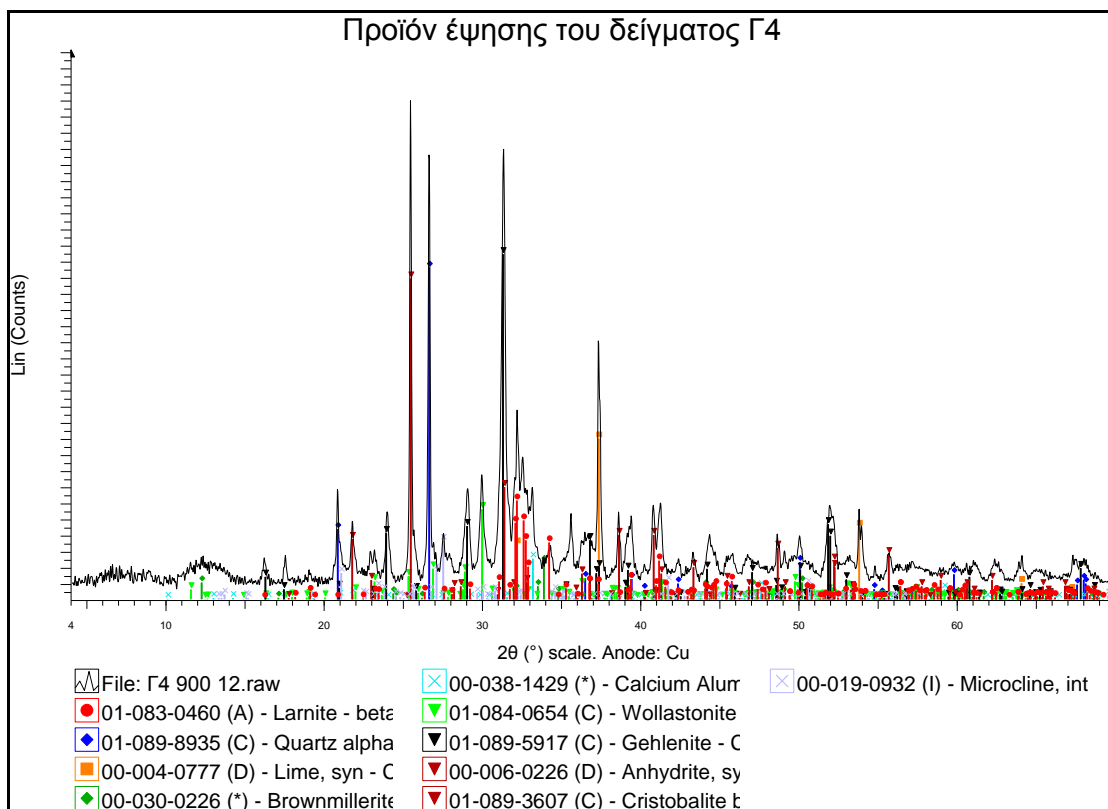
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος Γ1 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας.



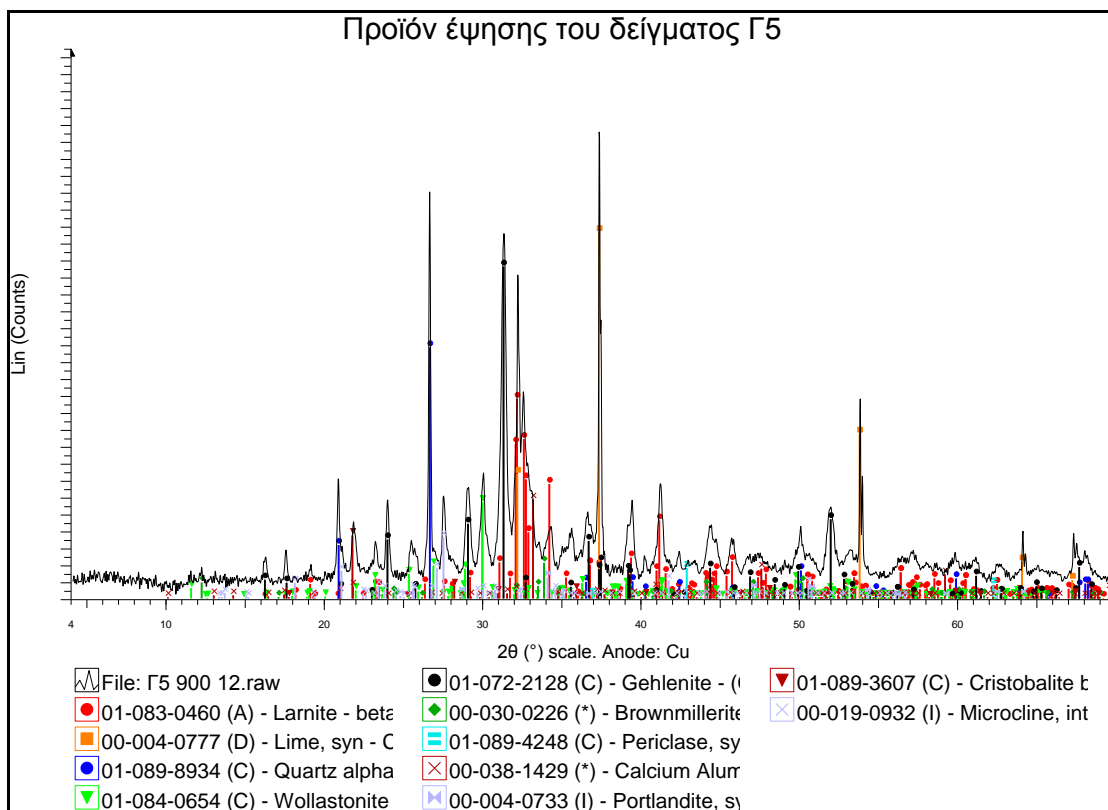
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος Γ2 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας.



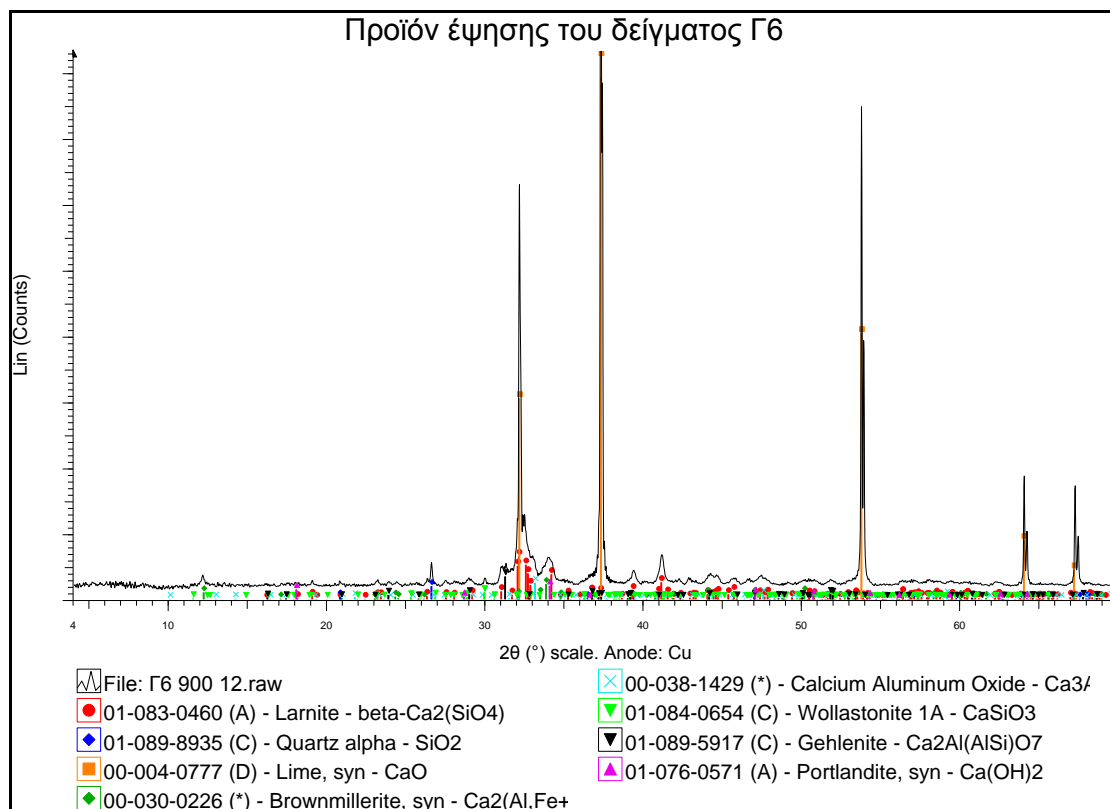
Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος Γ3 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας.



Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος Γ4 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας.



Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος Γ5 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας.

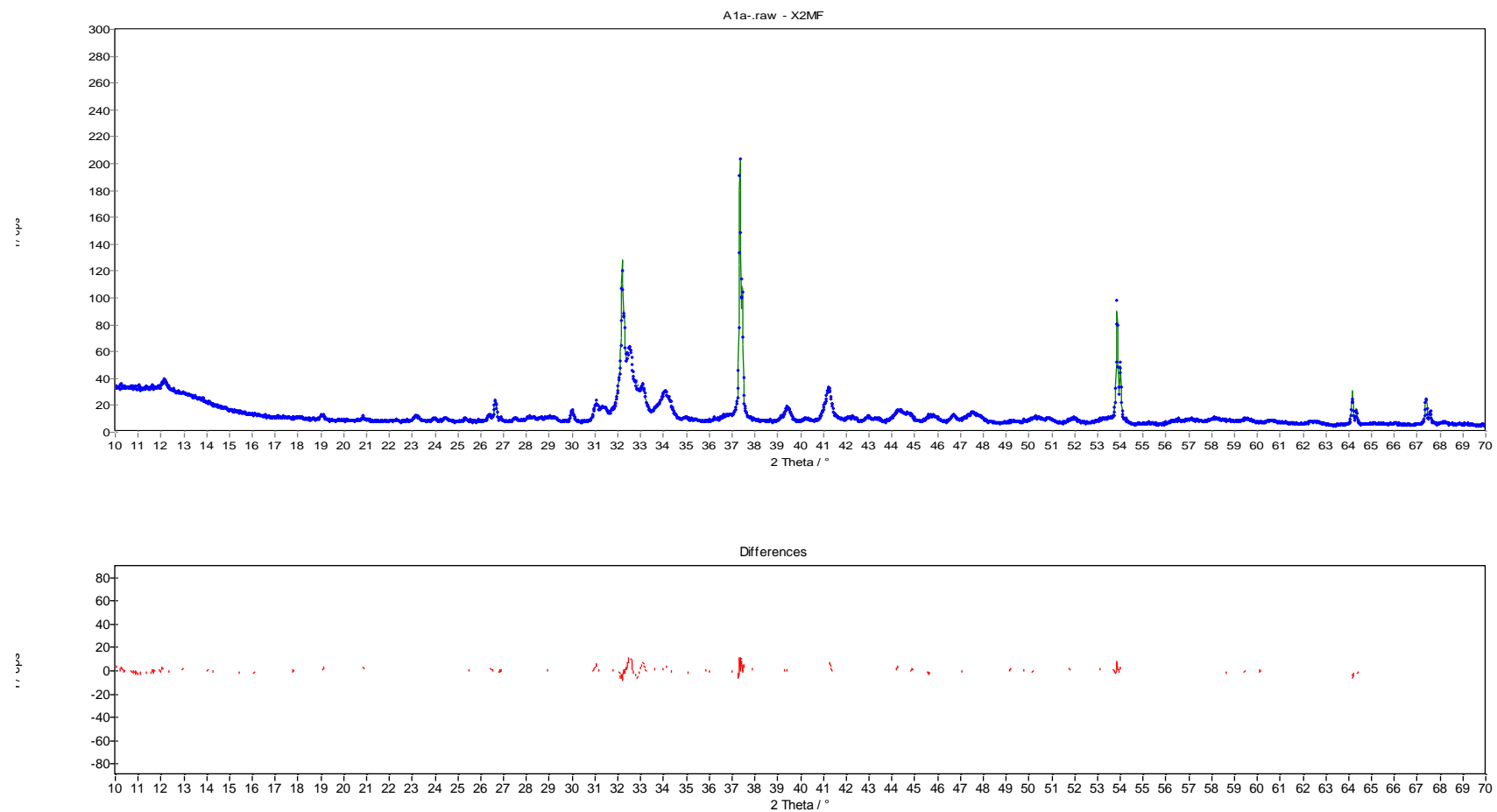


Ακτινοδιαγράμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (XRD) ψημένου δείγματος Γ6 στους 900<sup>0</sup> C και 12 ώρες της περιοχής της Αγίας Βρβάρας.

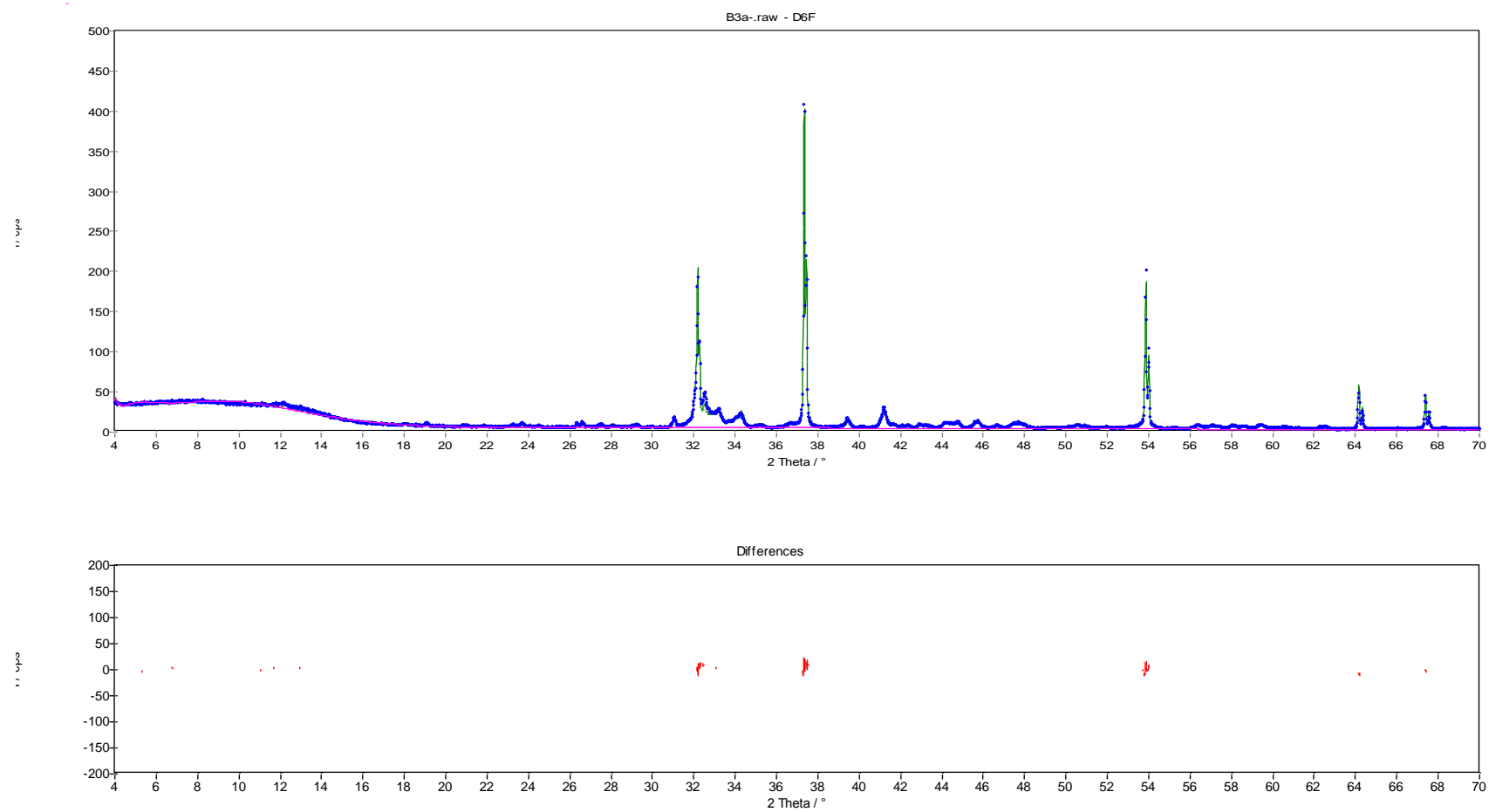
## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2**

**Γραφήματα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan των ψημένων δειγμάτων**

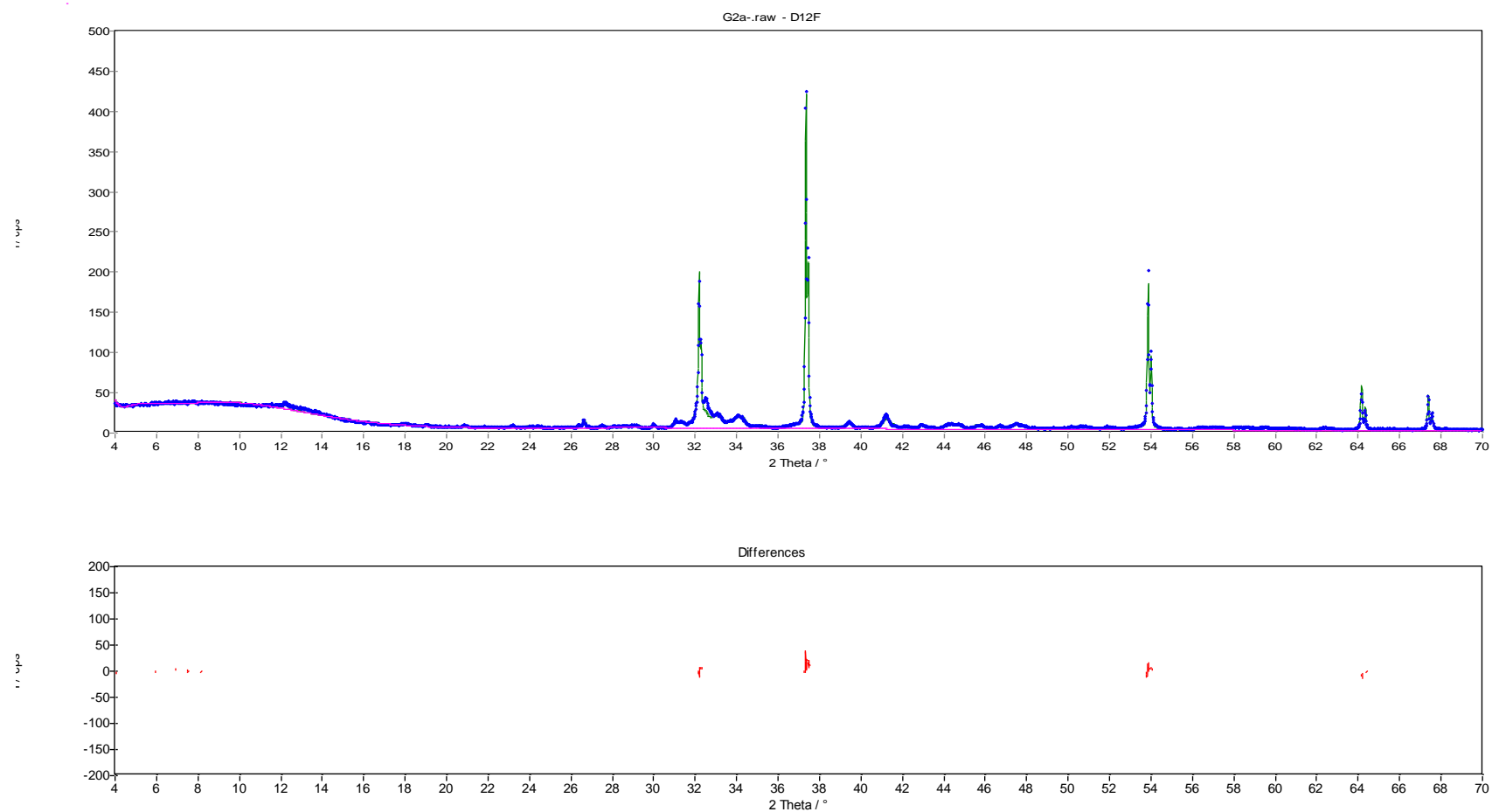




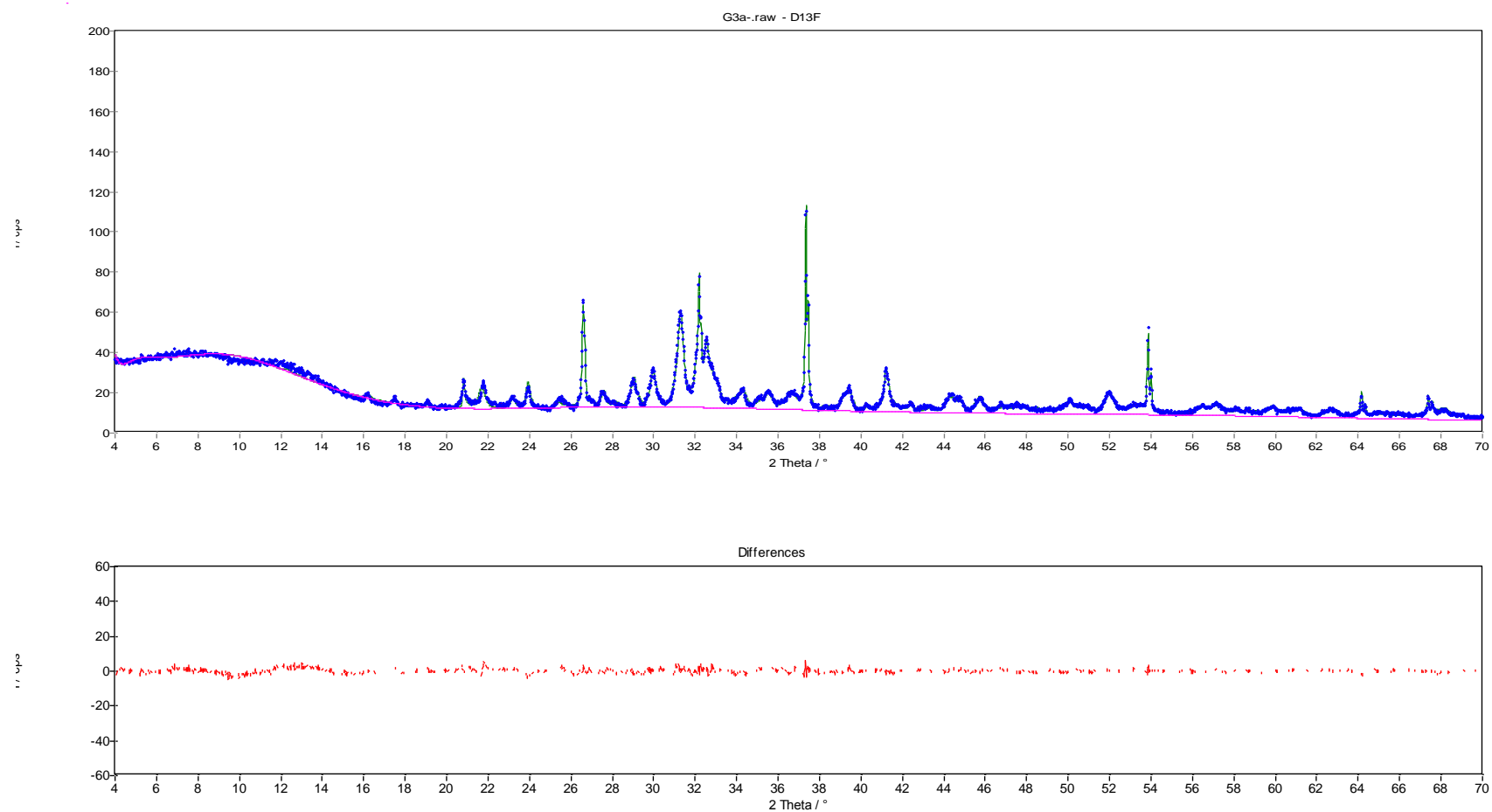
Γραφήματα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan του ψημένου δείγματος A1.



Γραφήματα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan του ψημένου δείγματος B3.



Γραφήματα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan του ψημένου δείγματος Γ2.



Γραφήματα από επεξεργασία αποτελεσμάτων με το λογισμικό AutoQuan του ψημένου δείγματος Γ3.