



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Ερευνητική Μονάδα Γεωλογίας

Τεκτονική, Στρωματογραφία, Γεωλογία Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***“Ανίχνευση κατανομής ιχνοστοιχείων σε λειμωνιτικές εμφανίσεις εντός
ανθρακικών σχηματισμών του Φυλλιτικού Καλύμματος στην Ανατολική Κρήτη”***



ΔΙΑΚΟΥ ΘΕΟΦΙΛΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μανούτσογλου Εμμανουήλ

Δέσποινα Πεντάρη

Καλλίθρακας – Κόντος Νίκος

Καθηγητής (επιβλέπων)

Επ. Καθηγήτρια

Καθηγητής

XANIA,2019

Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας από το Πολυτεχνείο Κρήτης, δεν σημαίνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
1. Εισαγωγή	8
2. Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης	8
2.1. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής μελέτης.....	9
2.1.1. Πλακώδεις ασβεστόλιθοι	10
2.1.2. Ενότητα Τρυπαλίου	11
2.1.3. Ενότητα Φυλλίτες-Χαλαζίτες.....	12
2.1.4. Προ-Άλπικου υπόβαθρο.....	13
2.1.5. Στρώματα Τυρού	15
2.1.6. Ενότητα Τρίπολης.....	18
2.2. Άλπικός μεταμορφισμός	19
3. Φυσικά Πάρκα	19
3.1. Σπουδαιότητα Γεωπάρκων	22
3.2. Φυσικό πάρκο Σητείας.....	23
3.3. Κόκκινα μάρμαρα.....	24
4. Ιστορική αναδρομή μετάλλων στο Ελλαδικό χώρο	26
4.1. Στάδια παραγωγής του σιδήρου στο παρελθόν	27
4.2. Γενικά περί σιδηρομεταλλευμάτων	28
4.1. Μαγνητίτης (Fe_3O_4)	31
4.2. Γκαιτίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$)	31
4.3. Αιματίτης (Fe_2O_3)	32
4.4. Σιδερίτης (FeCO_3)	32
4.5. Λειμωνίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$)	33
5. Συνθετικός σχηματισμός των οξειδίων του σιδήρου.....	33
5.1. Σύνθεση σωματιδίων οξειδίων και αιματίτη	34
5.2. Οξείδια του σιδηρού και οξυδροοξείδια από υδατικό σιδηρούχο διάλυμα	36
6. Γεωλογικές εμφανίσεις και η σχέση τους με τα οξείδια του σιδήρου	37
6.1. Ο στοιχειακός σίδηρος στη ΓΗ	38
6.2. Ορυκτολογικές μορφές των οξειδίων του σιδήρου	40
6.3. Γεωλογική εμφάνιση και συνάφεια των οξειδίων του σιδήρου	42
6.3.1. Κρυσταλλοποίηση από τήξη	42
6.3.2. Χημική εξαλλοίωση και μετασχηματισμός	44
6.4. Οξείδια του σιδήρου σε ηπειρωτικές αποθέσεις σκόνης	48
7. Χρήσεις των οξειδίων του σιδήρου για την κατασκευή χρωμάτων	51

7.1. Τρόποι δημιουργίας οξειδίων του σιδήρου	53
7.2. Σύγχρονη χρήση οξειδίων του σιδήρου στη παγκόσμια βιομηχανία.....	55
7.3. Χώρες παραγωγής οξειδίων του σιδήρου	57
8. Εισαγωγή της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)	63
8.1. Περιθλασίμετρο ακτίνων-X	63
9. Εισαγωγή της μεθόδου φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF).....	65
9.1. Αρχή λειτουργίας.....	65
9.2. Πλεονεκτήματα και εφαρμογές της μεθόδου XRF.....	66
9.3. Προετοιμασία του δείγματος.....	67
10. Παράθεση αποτελεσμάτων	68
10.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων Ανατολικής Κρήτης με τα αποτελέσματα της Δυτικής Κρήτης.....	75
11. Συμπεράσματα	81
12. Βιβλιογραφία	83
Παράρτημα I: Φωτογραφίες από την περιοχή μελέτης (φωτογραφίες Ε. Μανούτσογλου).....	85
Παράρτημα II: Φωτογραφίες δειγμάτων	87
Παράρτημα III: Ακτινοδιαγράμματα XRD	93
Παράρτημα IV: Δεδομένα αναλύσεων EDXRF	107

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας τη διπλωματική εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά καταρχήν τον καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ κυρίως για την υπομονή του, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Καλλίθρακα, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την ουσιαστική συμβολή του για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο XRF και την παρουσία του στην εξεταστική επιτροπή της παρουσίασής μου. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Δέσποινα Πεντάρη για την συμμετοχή της στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επίσης τον Δρ. Στρατάκη για την προσφορά του στην επεξεργασία των XRD δεδομένων, ακτινοδιαγραμμάτων αλλά και την μικροσκοπική ανάλυση των δειγμάτων. Τον κ. Ευάγγελο Πετράκη για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την επεξεργασία των δειγμάτων στο εργαστήριο εμπλουτισμού.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον Δρ. Σπανουδάκη Νικόλαο μέλος ΕΔΙΠ του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και να τον ευχαριστήσω για την ηθική και πολύτιμη υποστήριξη καθώς και για την προσοχή που μου έδειξε, δίνοντας συμβουλές και οδηγίες για να καταφέρω να ολοκληρώσω την διπλωματική εργασία

Τέλος να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένεια μου και ιδιαίτερα στη μητέρα μου για την ανιδιοτελή, ανυπολόγιστη και οικονομική υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι μέσω δειγματοληψίας σε λειμωνιτικές εμφανίσεις και γενικότερα σε θέσεις εμφανίσεων σιδηρομεταλλευμάτων που εντοπίζονται στη περιοχή της Ανατολικής Κρήτης εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος, βορείως της παραλίας του Βαΐ όπου παρατηρούνται κόκκινα μάρμαρα τα οποία είναι χαρακτηριστικά πετρώματα της περιοχής, να διερευνηθούν οι ορυκτολογικές φάσεις, η κατανομή των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων που βρίσκονται εντός αυτών, να αξιολογηθούν και να συγκριθούν τα αποτελέσματα από τις παρατηρήσεις και τις εργαστηριακές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με υφιστάμενα παρόμοια αποτελέσματα από παραπλήσιες δειγματοληψίες στην Δυτική Κρήτη.

Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρούμε πως η πλειονότητα των δειγμάτων είναι πλούσια σε οξείδια σιδήρου, στα οποία πρωταγωνιστικό ρόλο έχει ο γκαιτίτης ενώ ο αιματίτης εμφανίζεται σε χαμηλότερα ποσοστά. Εντός των σιδηρούχων αυτών δειγμάτων συναντάμε ευρεία κατανομή ιχνοστοιχείων όπως αρσενικό, χλώριο, θείο, μόλυβδο, βάριο, χαλκό, νικέλιο, ζirkόνιο, στρόντιο και ψευδάργυρος. Κύριο συνοδευτικό ορυκτό αποτελεί ο χαλαζίας καθώς επίσης φυλλοπυριτικά και ανθρακικά ορυκτά.

Συγκριτικά τα αποτελέσματα από τις εργαστηριακές μεθόδους των δειγμάτων από την Ανατολική Κρήτη παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες με τα αποτελέσματα δειγμάτων σιδηρομεταλλευμάτων από τη Δυτική Κρήτη. Οι ουσιαστικές διαφορές είναι η εμφάνιση μαγγανίου στα δείγματα της Δυτικής Κρήτης σε αντίθεση με την έλλειψη στην Ανατολική Κρήτη και οι υψηλές συγκεντρώσεις σε ψευδάργυρο, χαλκό, νικέλιο και ιδιαίτερα σε αρσενικό στην Ανατολική Κρήτη σε σχέση με τη Δυτικής Κρήτης. Στο σύνολό τους τα συνοδά στοιχεία των μικτών θειούχων μεταλλευμάτων είναι στο σύνολό τους αυξημένα. Όλα τα ανωτέρω και σε συνδυασμό με την ύπαρξη περμοτριάδικής ηλικίας ηφαιστειακών πετρωμάτων στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Κρήτης συνηγορούν υδροθερμικής προέλευσης των εμφανίσεων αυτών των σιδηρομεταλλευμάτων.

Abstract

The purpose of this thesis is through sampling in limonite deposits and in places of occurrences of iron ores which are located in the area of Eastern Crete within the Phyllites-Quartz unit, north of the beach of Vai there are observed red marbles which are characteristic of this area, to investigate the mineralogical phases, the distribution of the main elements and the trace elements contained in them, to evaluate and compare the results from the observations and laboratory studies carried out with existing similar results from similar sampling in Western Crete.

From the results of the laboratory methods, we observe that the majority of the samples are rich in iron oxides, in which the goethite has a leading role while the hematite appears in lower percentages. Within these ferrous samples we find a wide distribution of trace elements such as arsenic, chlorine, sulfur, lead, barium, copper, nickel, zirconium, strontium and zinc. The main accompanying mineral is quartz as well as phyllo-silicate and carbonate minerals.

Comparatively, the results from the laboratory methods of the samples from Eastern Crete appear great similarities with the results of the samples of iron ores from Western Crete. The essential differences are the appearance of manganese in the samples of Western Crete in contrast to the lack in Eastern Crete and the high concentrations of zinc, copper, nickel and especially arsenic in Eastern Crete compared to Western Crete. On the whole the accompanying elements of the mixed sulfide ores are on the whole increased. All of the above and in combination with the existence of Permo-Triassic volcanic rocks in the wider region of Eastern Crete support the hydrothermal origin of the occurrences of these iron ores.

1. Εισαγωγή

Στην Ανατολική Κρήτη εμφανίζονται αλπικές ενότητες, εκ των οποίων οι κύριες είναι η «Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (Plattenkalk)» που αποτελεί τη κατώτερη τεκτονική ενότητα του νησιού, η ενότητα Φυλλίτες-Χαλαζίτες και την ενότητα Τρίπολης. Πολλοί ερευνητές κατά την διάρκεια των χρόνων προσπάθησαν να περιγράψουν το σύνολο των μεταμορφωμένων πετρωμάτων που παρεμβάλλονται μεταξύ των καλυμμάτων. Το μεγαλύτερο μέρος της Ανατολικής Κρήτης δομείται από μεταμορφωμένα και ηφαιστειακά πετρώματα. Στην περιοχή μελέτης κοντά στο φοινικόδασος Βαϊ το οποίο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα οικοσυστήματα της Κρήτης, εμφανίζει πλούσια βιοποικιλότητα, πανίδα καθώς και χαρακτηριστικές γεωλογικές δομές. Βορείως της γνωστής περιοχής αλλά μέχρι και στην θέση Βαϊ εμφανίζονται κλαστικά ιζηματογενή μεταμορφωμένα κόκκινα μάρμαρα εντός του «Φυλλιτικού Καλύμματος». Πέραν αυτών, στην ευρύτερη περιοχή μελέτης μέχρι και γύρω από το Βαϊ, την περιοχή δομούν φυλλίτες, χαλαζίτες και σχιστόλιθοι.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αναγνώριση και ποσοτικοποίηση εντός μικρής ποσότητας δειγμάτων, κυρίως σιδηρομεταλλευμάτων, που πάρθηκαν από την θέση Κόκκινα Μάρμαρα των κύριων ορυκτολογικών φάσεων, των κύριων οξειδίων και των ιχνοστοιχείων. Σύμφωνα με τα στοιχεία αυτά επιχειρείται η κατανόηση της γενετικής προέλευσης των σιδηρομεταλλευμάτων εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος της Ανατολικής Κρήτης και η σύγκριση τους με αυτά της Δυτικής Κρήτης.

2. Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, οι γνώσεις για την γεωλογική δομή της Κρήτης έχουν αυξηθεί σημαντικά. Τα αποτελέσματα των ερευνών στα πλαίσια μεγάλου αριθμού προγραμμάτων ευρωπαϊκών και εθνικών ερευνητικών ιδρυμάτων αλλά και μεμονωμένων ερευνητών, οδήγησαν στην έκδοση του πρώτου συνοπτικού γεωλογικού χάρτη της Κρήτης το 1977 σε κλίμακα 1/200.000 (Creutzburg et al., 1977). Όπως φαίνεται στον χάρτη αυτόν αλλά και στους επόμενους που εκδόθηκαν από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας κλίμακας 1:500.000), εικόνα 1 το μεγαλύτερο ποσοστό προνεογενούς ηλικίας πετρωμάτων που δομούν και εμφανίζονται στην Κρήτη, ανήκουν σε

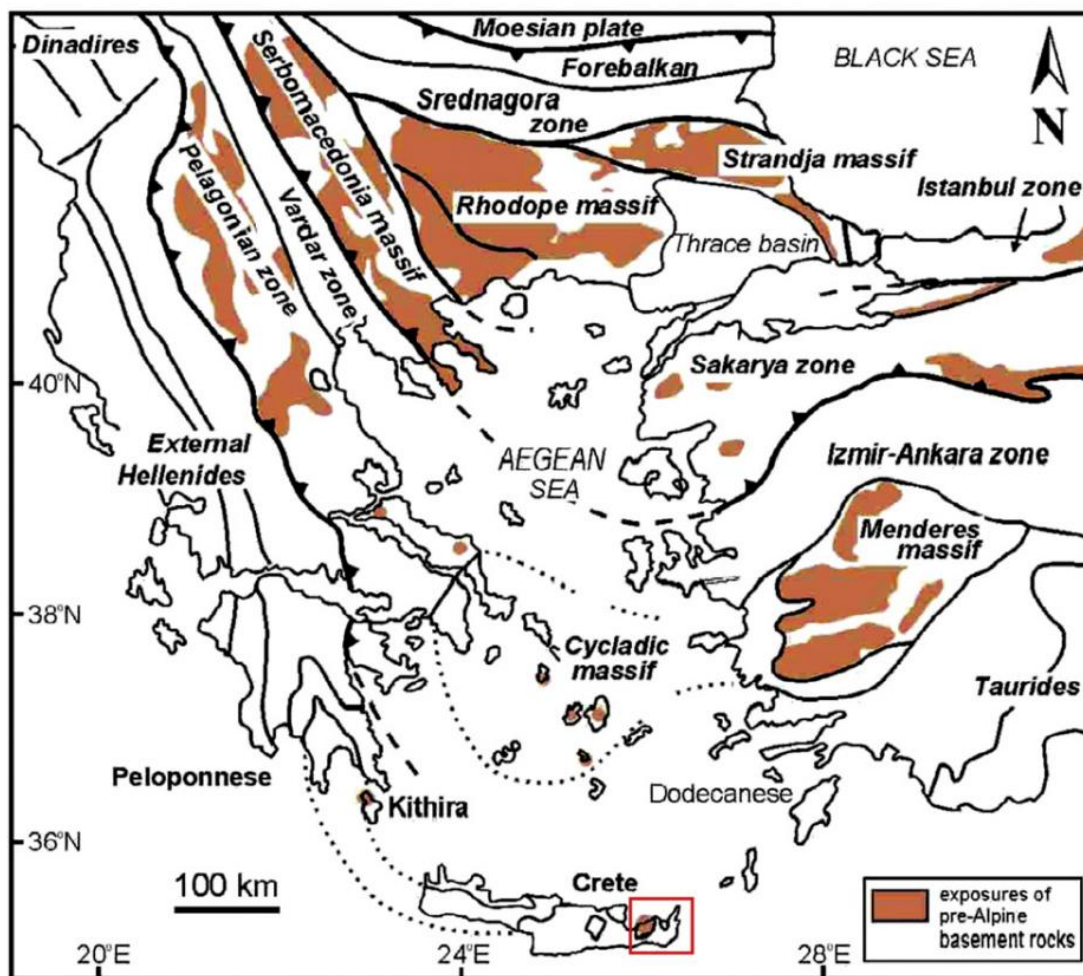
ακολουθίες μεταμορφωμένων πετρωμάτων των οποίων η παλαιογεωγραφική τοποθέτηση, η τεκτονική τους θέση αλλά ακόμη και οι ηλικίες τους παραμένει ένα ανοικτό γεωλογικό κεφάλαιο (Μανούτσογλου *E.* 2010).



Εικόνα 1: Απεικόνιση της Κρήτης ως απόσπασμα του γεωλογικού χάρτη της Ελλάδας σε κλίμακα 1:500.000. Με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις απεικονίζονται οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς (Μπορνόβας, Ροντογιάννη –Τσιάμπλου *et al.*, 1983)

2.1. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής μελέτης

Η κατανομή των καλυμμάτων όπως αυτά αποκαλύπτονται στην ανατολική Κρήτη, απεικονίζεται στην Εικόνα 3. Η ηλικία και η τεκτονοστρωματογραφική θέση αυτών των καλυμμάτων, όπως εκτίθενται στην ανατολική, κεντρική και δυτική Κρήτη, φαίνονται στο Εικόνα 4 (Zulauf *et al.*, 2015).



Εικόνα 2: Χάρτης κατανομής διαφορετικών γεωτεκτονικών ομάδων και του προ-αλπικού υποβάθρου στην ανατολική Μεσόγειο (από Zulauf et al., (2015)

2.1.1. Πλακώδεις ασβεστόλιθοι

Το όνομα Plattenkalk (Πλακώδεις ασβεστόλιθοι) δόθηκε για πρώτη φορά από τον L. Chalikopoulos το 1903 σε μια σειρά μαρμάρων μεγάλου πάχους που μελέτησε στην Ανατολική Κρήτη, τα οποία είναι λεπτостρωματώδη και φέρουν συνήθως λεπτές διαστρώσεις πυριτόλιθων. Η σειρά των πλακωδών αυτών μαρμάρων αποτελεί την κατώτερη τεκτονική ενότητα του νησιού, απαντάται και σε πολλές άλλες περιοχές του νησιού, όπως στα Λασηθιωτικά Όρη, στην περιοχή του Αγ. Νικολάου, στην Τύδη, στα Λευκά Όρη κ. α. Εκτός της Κρήτης εμφανίζεται στις περιοχές του Ταΰγετου, Πάρνωνα (νότια Πελοπόννησο), στα Κύθηρα, στην Κάσο και στην Ρόδο.

Πρόκειται για σχιστόλιθους, χαλαζίτες και κλαστικά μετα-ιζήματα κατώτερου μέσου Πέρμιου ηλικίας (Koenig & Kuss 1980). Πάνω από αυτά, σε στρωματογραφική

συμφωνία εμφανίζονται βιτουμενιούχοι δολομίτες και ασβεστόλιθοι ηλικίας Ανώτερου Πέρμιου (*Epting et al. 1972*). Ακολουθούν κλαστικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες, καθώς και σερικιτικά μάρμαρα με ηλικία που κυμαίνεται από το Ανώτερο Πέρμιο έως το Σκύθιο-Νόριο (*Epting et al. 1972, Kuss & Thorbecke 1974*). Πάνω από αυτά και με επικλυσιογενή ασυμφωνία αποτέθηκαν οι στρωματολιθικοί δολομίτες (*Epting et al. 1972*) Νόριου-Μέσου Λάσιου ηλικίας.

Ακολουθούν προς τα πάνω οι τυπικοί πλακώδεις ασβεστόλιθοι, από τους οποίους και πήρε το όνομα της η ενότητα. Η πλήρης στρωματογραφική τους ανάπτυξη παρατηρείται στα Λευκά Όρη, στον Ψηλορείτη, στα όρη Δίκτη, Σητείας καθώς και στην περιοχή της Ελούντας. Η ενότητα περιλαμβάνει λεπτο-μεσοστρωματώδεις κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους με διαστρώσεις ή και βολβούς πυριτόλιθων. Μεταξύ των ασβεστόλιθων παρεμβάλλονται λεπτές στρώσεις σερικιτικών φυλλίτων, κυρίως στα μεσαία τμήματα της ενότητας. Η ηλικία τους κυμαίνεται από το Δογγέριο έως το Ανώτερο Ηώκαινο (*Bizon & Thiebault 1974*). Στα ανώτερα τμήματα της ενότητας εμφανίζονται εναλλασσόμενα στρώματα ασβεστιτικών σχιστόλιθων και ασβεστοφυλλιτών, τεφρο-πράσινου ή βυσσινί χρώματος που πιστεύεται ότι αποτελούν τα στρώματα μετάβασης προς τον φλύσχη (*Zulauf et al., 2015*).

2.1.2. Ενότητα Τρυπαλίου

Η ενότητα αυτή αποσφηνώνεται μεταξύ της κατώτερης ενότητας των Πλακωδών Ασβεστόλιθων (ΠΛΚ) και της υπερκείμενης Φυλλιτικής Χαλαζιακής Σειράς (ΦΧΣ). Αποτελείται κυρίως από ανακρυσταλλωμένους δολομίτες και ανθρακικά λατυποπαγή στα οποία βρέθηκαν απολιθώματα που υποδηλώνουν φάση ρηχής θάλασσας Λάσιου ηλικίας (*Kopp & Ott, 1977*). Η παλαιογεωγραφική θέση της ενότητας αυτής παραμένει ασαφής. Αρχικά θεωρήθηκε ότι ανήκει στην ΦΧΣ (*Creutzburg & Seidel 1975*), ενώ στη συνέχεια ότι αποτελούσε ένα ύβωμα μεταξύ της ενότητας των ΠΛΚ και της ΦΧΣ (*Φυτρολάκης 1980*). Σύμφωνα με τον *Bonneau (1984)*, οι σχηματισμοί της ενότητας Τρυπαλίου αποτελούν το κατακλαστικό υλικό της τεκτονικής επαφής μεταξύ των ΠΛΚ και της ΦΧΣ, ενώ οι *Hall et al. (1984)* θεωρούν ότι ο σχηματισμός αυτός είναι ανάλογος του σχηματισμού των λατυποπαγών που βρίσκονται στην οροφή των ΠΛΚ

και έχει προέλθει από την απόθεση πλευρικών κορημάτων, στο Άνω Ιουρασικό, κατά μήκος ενός μεγάλου ρήγματος (Zulauf *et al.*, 2015).

2.1.3. Ενότητα Φυλλίτες-Χαλαζίτες

Το προ-αλπικό υπόβαθρο ωθήθηκε πάνω στην ενότητα φυλλίτες-χαλαζίτες, η ενότητα Φυλλίτες-χαλαζίτες στη βάση της αποτελείται από:

- μετα-ηφαιστειακά
- ιώδεις σχιστόλιθους
- μετα-ιλυολιθικούς σχίστες και
- χαλαζίτες

Ενώ στην κορυφή της ενότητας εμφανίζονται:

- φυλλιτικές ενδιαστρώσεις
- μαρμάρινες ενδιαστρώσεις

όπως φαίνονται και στις Εικόνες 4 και 5. Στις λεπτές στρώσεις μαρμάρων στο ανώτερο μέρος των ιωδών σχιστόλιθων βρέθηκαν απολιθώματα πελαγικής πανίδας του μέσου Πέρμιου (κωνόδοντα και ραδιολαρία, Kozur and Krahf, 1987). Η ενότητα Φυλλίτες-Χαλαζίτες αποκάλυψαν απολιθώματα κωνοδόκτων του κατώτερου Ολενίκιου (Krahf *et al.*, 1986). Καθώς τα πετρώματα αμφιβολιτών φάσεων του υποβάθρου έχουν απωθηθεί πάνω στα μεταμορφωμένα πετρώματα της ομάδας φυλλίτων-χαλαζιτών, προκύπτει ότι η επώθηση εμφανίστηκε κάτω από τις συνθήκες θραυστιγενούς ημι-παραμόρφωσης (Zulauf *et al.*, 2015).

Τα πετρώματα μεταξύ πλακωδών ασβεστόλιθων και της ενότητας φυλλίτες-χαλαζίτες, αποτελούνται από γύψους, δολομίτες και γραούβακες, αναφέρονται ως ενότητα Τρυπαλίου (Εικόνα 3, Zulauf *et al.*, 2008). Τα οστρακόνια που βρέθηκαν στους δολομίτες υποδεικνύουν Κάρνια-Νώρια ηλικία (Krahf *et al.*, 1986).

Η πρώτη λεπτομερής έρευνα για την μεταμορφική πετρολογία της ΦΧΣ στην Κρήτη έγινε από τον Seidel (1978). Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έδειξαν μια αύξηση των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας από ανατολικά προς τα δυτικά. Για παράδειγμα, οι μετα-ηφαιστίτες στην Ανατολική Κρήτη περιέχουν μαγνήσιο-ριβεκίτη

και αιγιρίνη-αυγίτη. Μια συχνή παραγένεση στους μεταπηλίτες της Ανατολικής Κρήτης είναι πυροφυλλίτης + χλωρίτης (Λιτοσελίτη Α., 2010). Οι μεταμορφικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που έχουν προσδιοριστεί σε γενικότερη κλίμακα για τη ΦΧΣ (Theye & Seidel, 1991) είναι:

- Ανατολική Κρήτη **300±50°C, 8±3kbar**
- Κεντρική Κρήτη **350±50°C, 9±3kbar**
- Δυτική Κρήτη **400 ± 50 °C, 10 ± 3 kbar**

2.1.4. Προ-Άλπικου υπόβαθρο

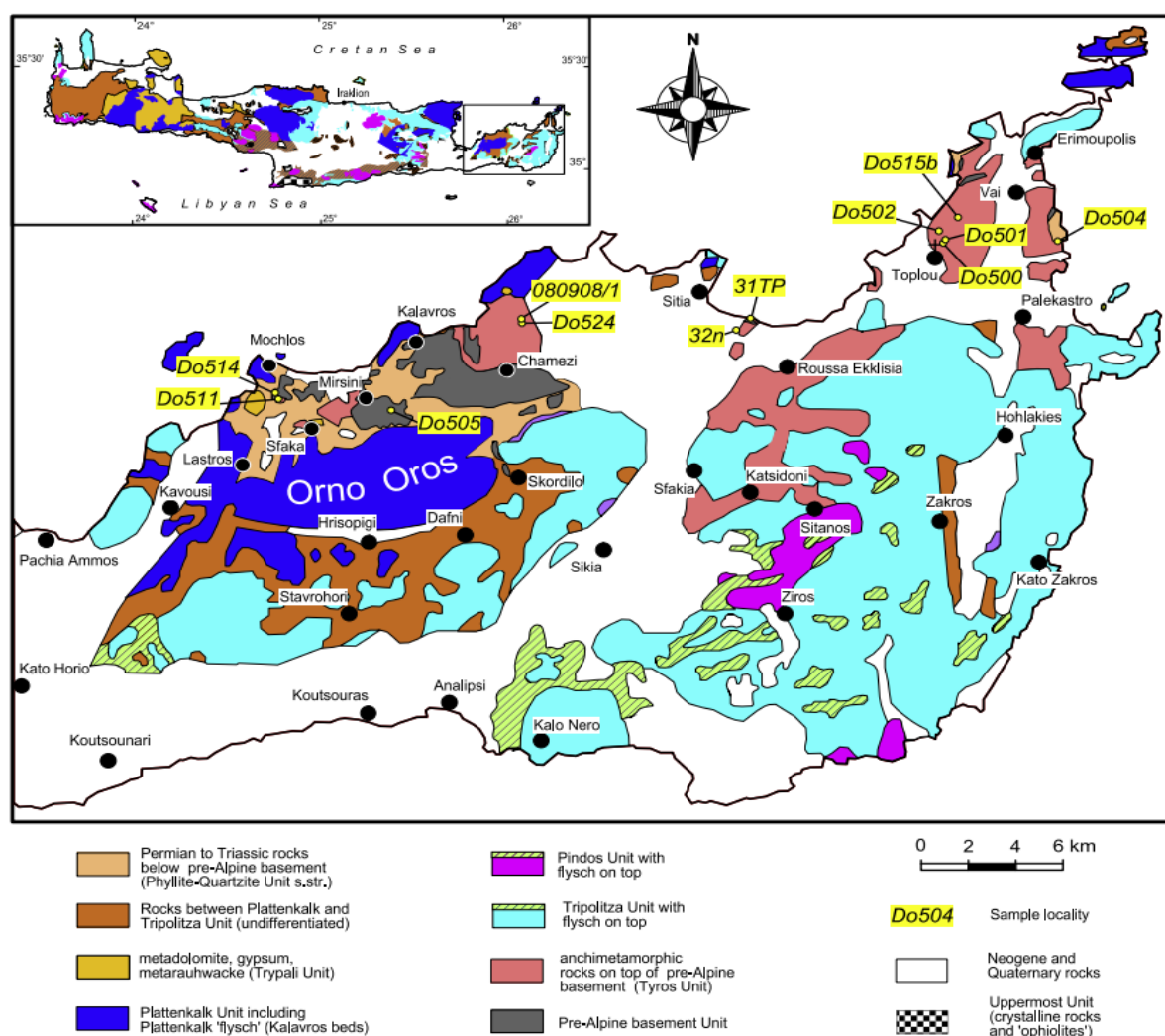
Τα παλαιότερα πετρώματα υπάρχουν στην ομάδα του Προ-Άλπικου υπόβαθρου, η οποία αποτελείται από τέσσερεις υπο-ομάδες.

- Σύμπλεγμα Βάϊ
- Σύμπλεγμα Χαμεζίου
- Σύμπλεγμα Μυρσίνης
- Σύμπλεγμα Καλαβρύτων

Τα τελευταία διαφέρουν σε σχέση με την ηλικία σχηματισμού του ορθογέσιου, την ηλικία και τον τύπο της μεταμόρφωσης και το χρονικό της ψύξης του ύστερο-μεταμορφισμού (Romano et al., 2006). Το κατώτατο κρυσταλλικό σύμπλεγμα των Καλαβρύτων (KCC) υπέστη αμφιβολιτική μεταμόρφωση κατά το Πέρμιο (270 Ma), η οποία σχετίζεται με τη Βορειοανατολικής διεύθυνση διάτμησης. Το κρυσταλλικό σύμπλεγμα των Καλαβρύτων (KCC) υπέρκειται από το κρυσταλλικό σύμπλεγμα Μυρσίνη (MCC), το οποίο υπέστη αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωση τόσο κατά το Λιθανθρακοφόρο (περίπου 330 Ma.) όσο και το Πέρμιο και σχετίζεται με βόρειας διεύθυνσης διάτμηση. Η αργή ψύξη του κρυσταλλικό σύμπλεγμα Μυρσίνη MCC κατά το Ιουρασικό (154 Ma) τεκμηριώνεται από τα ίχνη σχάσης του ζirkονίου (154±14Ma, Romano et al., 2006). Το κρυσταλλικό σύμπλεγμα (CCC) του Χαμεζίου υπέστη ανώτερη πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση κατά το Λιθανθρακοφόρο που σχετίζεται με τη διάτμηση προς τα βόρεια. Μια άγνωστη θέση μέσα στο υπόβαθρο εκθέτει το κρυσταλλικό σύμπλεγμα Βάϊ (Haude, 1989), το οποίο χαρακτηρίζεται από

αμφιβολιτικής μεταμόρφωση Βορειοδυτικής διεύθυνσης διάτμηση κατά το Ιουρασικό και το οποίο βρέθηκε από μετρήσεις σχάσεων του ζirkονίου (184 ± 11 Ma, *Romano et al.*, 2006).

Η εναπόθεση αυτών των διαφορετικών κρυσταλλικών συμπλεγμάτων αποδίδεται στην προς τα νότια υποβύθιση (*Romano et al.*, 2006, *Xypolias et al.*, 2006, *Zulauf et al.*, 2008), σύγκρουση ηπειρωτικών τεμαχίων και την γωνιώδη προσαύξηση των κρυσταλλικών συμπλεγμάτων στο βόρειο όριο της Γκοντβάνα (*Zulauf et al.*, 2015).



Εικόνα 3: Γεωλογικός χάρτης της ανατολικής Κρήτης (*Zulauf et al.*, 2008; για την θέση της περιοχής μελέτης συγκρ. Εικόνα 2). Με κίτρινο χρώμα εμφανίζονται τοποθεσίες δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην ανωτέρω εγγρασία.

2.1.5. Στρώματα Τυρού

Αν και δεν είναι αποδεκτή από όλους (πχ, Robertson, 2012), η ηφαιστειο-ιζηματογενής ακολουθία πάνω από το προ-Άλπικο υπόβαθρο αναφέρεται ως Στρώματα Τύρου λόγω της εντυπωσιακής της ομοιότητας με τα στρώματα της Τυρού της Πελοποννήσου (*Dornsiepen and Manutsoglu, 1994; Zulauf et al, 2008, 2013*). Ο όρος στρώμα της Τύρου επινοήθηκε από τον Χτένα (1924) για να περιγράψει την ποικιλόχρωμη σειρά πετρωμάτων μεταξύ της ενότητας Φυλλίτες-χαλαζίτες και των ανθρακικών της Τρίπολης της Πελοποννήσου. Τα στρώματα Τύρου στη Πελοπόννησο αποτελούνται από ηφαιστειο-ιζηματογενείς ακολουθίες του Λιθανθρακοφόρου έως ανώτερου Τριασικού, τα οποία παρουσιάζουν χαμηλότερο βαθμό μεταμόρφωσης από τους φυλλίτες και τους χαλαζίτες που είναι τοποθετημένοι κάτω από αυτούς (*Fytrolakis, 1971, Lys and Thiebault, 1971, Panagos et al., 1979, Thiebault and Kozur, 1979, Brauer et al., 1980, Doer et al., 1985*). Οι λιθοστρωματογραφικές στήλες υποδηλώνουν ένα στρωματογραφικό κενό κατά το Λαδίνιο μεταξύ των στρωμάτων του Τυρού της Πελοποννήσου και αυτών της Κρήτης (*Haude, 1989, Dornsiepen and Manutsoglu, 1994, Gerolymatos, 1994*). Τα πετρώματα που αναφέρονται ως στρώματα Τυρού εμφανίζονται επίσης στα Κύθηρα (*Danamos, 1991*) και στη Ρόδο (*Lekkas et al., 2002*). Στην ανατολική Κρήτη αυτή η ποικιλόχρωμη ακολουθία αποτελείται από μετα-ανδεσίτες, μετα-κροκαλοπαγή, μετα-ψαμμίτες, χαλαζίτες, σχιστόλιθους και μάρμαρα (*Zulauf et al., 2015*). Οι παρακάτω σχηματισμοί μπορούν να διακριθούν στην εικόνα 7 από τα κατώτερα προς τα ανώτερα (*Haude, 1989, Robertson, 2008, Zulauf et al., 2008, 2013*).

2.1.5.1. Στρώματα Χαμεζίου-Τρυποκεφάλας

Οι μετα-ανδεσίτες, τα μετα-κροκαλοπαγή, οι μετα-ψαμμίτες και τα μάρμαρα, τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω στο προ-άλπικό υπόβαθρο, αναφέρονται ως στρώματα Χαμεζίου (*Krahl et al., 1986*). Τα πετρώματα του στρώματος του Χαμεζίου εμφανίζουν τον υψηλότερο βαθμό αλπικού μεταμορφισμού (αγκιζώνη/επιζώνη μετάβαση, *Zulauf et al., 2002*). Πάνω από τα στρώματα Χαμεζίου υπάρχει μια περαιτέρω μεταμορφωμένη ακολουθία που αποτελείται από μετα-κροκαλοπαγή, ιώδεις σχιστόλιθους, μετα-ηφαιστειακά και χαλαζίτη, και αναφέρονται ως στρώμα της

Τρυποκεφάλας (*Krahl et al., 1986*). Τα στρώματα Χαμεζίου και Τρυποκεφάλας εκτιμώνται ότι είναι αντίστοιχα του μετα-ανδρεϊτικού σχηματισμού που χαρτογραφήθηκε στο Βάϊ και το Παλαιόκαστρο (*Haude, 1989*) (Εικόνα 4). Συνδυάζοντας δεδομένα από τη χρονολόγηση απολιθωμάτων (*Krahl et al., 1986* και *Haude, 1989*), προέκυψε ότι το ανώτερο τμήμα των ασβεστοαλκαλικών μετα-ηφαιστειακών πετρωμάτων, ενσωματώνονται στα θαλάσσια ιζήματα του κατώτερου Ολενίκιου έως το Αιγαιακό (κατώτερο Ανίσιο), που απαντώνται ειδικά στην ευρύτερη περιοχή Τόπλου και Βάϊ (*Zulauf et al., 2015*).

	Western Crete	Central Crete (Talea Ori)	Eastern Crete (Mirsini-Skopi-Sitia)	Eastern Crete (Toplou-Vai)
Tripolitza Unit	marble-limestone		marble-limestone	marble-limestone <i>Ladinian-Carnian</i> ⁴
Tyros Unit	Ravdoucha slate, sandstone, marble <i>Carnian-Norian</i> ⁷		Toplou Formation marble, quartzite, violet slates with Fe-pisoids, dolomite <i>Carnian - Norian</i> ^{4,8,11,14}	
	Mana metaconglomerate with Fe- pisoids, marble, limy phyllite <i>Lower Carnian</i> ¹	Metavolcanics Vasilikon marble Phyllite, Quartzite <i>Skythian</i> ¹³	Tripokefala and Chamezi Beds metaandesite, marble, metaconglomerate, quartzite <i>Lower Anisian-</i> <i>Upper Skythian</i> ²	Metaandesit Formation metaandesite, marble, quartzite <i>Lower Anisian-</i> <i>Upper Skythian</i> ⁴
Pre-Alpine basement Unit			Chamezi basement ^{5,6} Mirsini basement ^{5,6} Kalavros basement ⁶	Vai basement ^{4,6}
Phyllite- Quartzite Unit	Sfinari Slates phyllite, quartzite, marble <i>Carboniferous-</i> <i>Lower Permian</i> ¹ Rambi Seli Slates phyllite, marble, metavolcanics <i>Upper Permian-</i> <i>Lower Skythian</i> ^{1,12} Kalamos Limy Phyllite <i>Upper Skythian-</i> <i>Upper Anisian/Carnian</i> ¹		Agrilos Beds marble, limy phyllite <i>Lower Olenekian</i> ² Armos Violet Slates <i>Lower-Middle Permian</i> ³	Middle Phyllite phyllite, quartzite, marble Lower Quartzite Etagé-Mixte-Formation ⁴
Trypali Unit	Trypali dolomite, limestone, rauhwacke <i>Carnian-Lower Jurassic</i> ¹		Sfaka Beds dolomite, gypsum, rauhwacke <i>Carnian-Norian</i> ²	
Plattenkalk Unit	Kalavros Beds limy flysch <i>Eocene/Oligocene</i> ^{8,9}		Kalavros Beds limy flysch <i>Eocene/Oligocene</i> ^{8,9}	

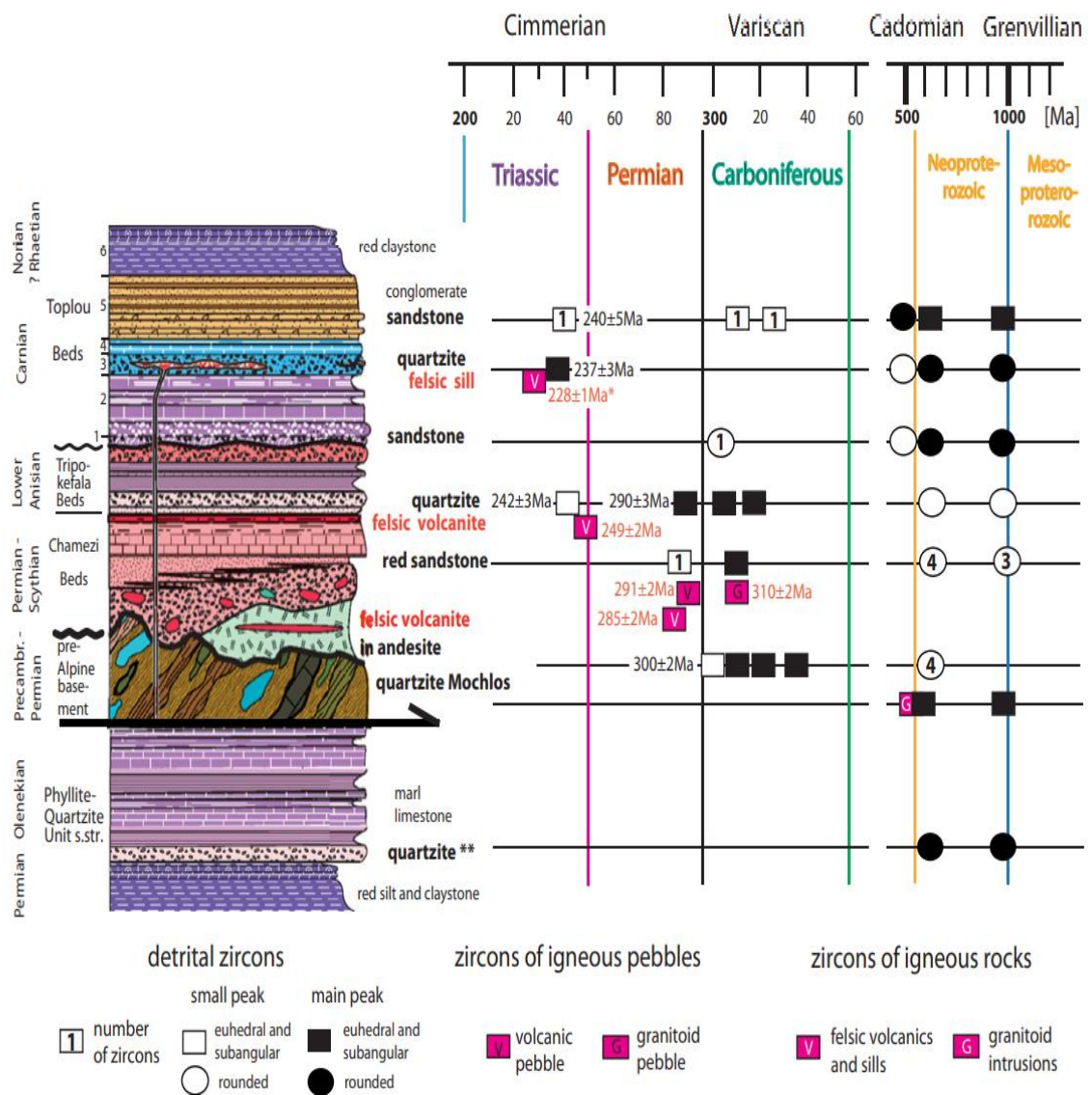
Εικόνα 4: Τεκτονοστρωματογραφικές ομάδες της Κρήτης που εμφανίζονται μεταξύ πλακώδους Ασβεστόλιθου και της ενότητας Τύρου (από Zulauf et al., 2008).

2.1.5.2. Στρώμα Τόπλου και οι υποδιαιρέσεις

Στην Κρήτη δεν έχει ακόμα παρατηρηθεί η συνεχής μετάβαση από τα στρώματα της Τρυποκεφάλας προς τα στρώματα της Τρίπολης. Η επαλληλία μεταξύ των στρωμάτων της Τρυποκεφάλας και της ομάδας της Τρίπολης αναφέρεται ως στρώμα Τόπλου (*Haude, 1989, Zulauf et al., 2013*). Τα πετρώματα των στρωμάτων του Τόπλου εκτίθενται κοντά στη Εκκλησία Ρούσα, το Τόπλου και το Βαΐ. Ο Haude (1989) υποδιείρεσε τα στρώματα του Τόπλου σε έξι στρώματα (από τα κατώτερα προς τα ανώτερα, Εικόνα 5) τα οποία είναι:

- χαλαζίτης (T1)
- μάρμαρο, αγκεριτικός δολομίτης και μετακλαστικά πετρώματα (T2)
- μετακλαστικά και μετα-ηφαιστειακά πετρώματα (T3)
- μάρμαρο με αγκεριτικό δολομίτη (T4)
- μετακλαστικά πετρώματα (T5)
- ιώδεις σχιστόλιθους και ιλυολιθικοί σχίστες με παρεμβολές χαλαζίτη (T6)

Στα πετρώματα των στρωμάτων T1 έως T5 βρέθηκαν απολιθώματα του ύστερου Κάρνιου (τρηματοφόρα, δίθυρα, γαστροπόδα, βρυόζωα, ασβεστούχα σφουγγάρια, κλπ (*Φυτρολάκης, 1967, Haude, 1989*). Οι αναλύσεις U-Pb TIMS (φασματομετρία μάζας θερμικού ιονισμού U-Pb) των ζirkονίων, που βρέθηκαν στον μετα-ρυόλιθο του στρώματος T3 (Εικόνα 5), υπέδειξαν σύμφωνες ηλικίες στα $361,2 \pm 1,2$, $307,4 \pm 1,2$ και $228 \pm 1,7$ Ma (*Zulauf et al., 2013*). Η νεώτερη ηλικία ερμηνεύεται ώστε να αντικατοπτρίζει το ιστορικό της τοποθέτησης του τήγματος κατά το Κάρνιο. Οι παλαιότερες ηλικίες υπολογίστηκαν από ζirkόνια που προέρχονται από το κρυσταλλικό υπόβαθρο μέσω του οποίου αναδύθηκε το τήγμα του ρυόλιθου. Τα πτεριδόπτερα στους μαύρους σχιστόλιθους της στρώσης T5 πιθανότατα αποτέθηκαν σε λιμναίο περιβάλλον. Στις λεπτές στρώσεις του κίτρινου θρυμματισμένου δολομίτη εντός των ιωδών σχιστόλιθων της στρώσης T6, βρέθηκε θαλάσσια πανίδα του Νώριου έως Ραΐτιου (*Zulauf et al., 2013*). Οι ιώδεις σχιστόλιθοι της στρώσης T6 παρουσιάζουν επίσης το χαμηλότερο βαθμό μεταμόρφωσης στη ενότητα Τυρού (διαγένεση/ αγχιζώνη μετάβαση, *Zulauf et al., 2002, Klein et al., 2008, 2013*).



Εικόνα 5: Στρωματογραφικό τμήμα της ενότητας Τύρου της Ανατολικής Κρήτης χωρίς την Αλπική επικάλυψη (από Zulauf et al., 2013). Εμφανίζονται νέες ηλικίες των μαγματικών ζirkονίων και των κλαστικών ζirkονίων.

2.1.6. Ενότητα Τρίπολης

Η ενότητα Τυρού επικαλύπτεται από τη ενότητα Τρίπολης (Εικόνα 4), η οποία σχηματίζει ένα τεκτονικό κάλυμμα που αποτελείται από ανθρακικά πετρώματα Λαδίνιου/Κάρνιου έως Ηώκαινου και φλύσχης του Ηώκαινου (Haude, 1989). Τα

ανθρακικά της ενότητας Τρίπολης έχουν υποστεί πολύ χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης (Feldhoff et al., 1991, Rahl et al., 2005, Klein et al., 2008, 2013).

Η ενότητα αυτή αποτελεί μια Μεσοζωική ανθρακική ακολουθία που αναπτύσσεται επάνω σε ένα σχηματισμό αποτελούμενο από ένα σύνολο πετρωμάτων χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης και Νέο Παλαιοζωικής/Τριαδικής ηλικίας (στρώματα Τυρού). Ο σχηματισμός αυτός παρουσιάζει γενικά μια στρωματογραφική συνέχεια με την βάση των ανθρακικών ιζημάτων (Zulauf et al., 2015).

2.2. Αλπικός μεταμορφισμός

Εκτός από το ανώτατο τμήμα της ενότητας Τυρού, όλα τα πετρώματα, από τους πλακώδες ασβεστόλιθους έως το φλύσχη της Τρίπολης, υποβυθίστηκαν κατά το Ολιγόκαινο – Μειόκαινο και σχετίζονται με υψηλής πίεσης / χαμηλής θερμοκρασίας μεταμορφισμό (Seidel κ.ά., 1982; Feldhoff et al., 1992; Zulauf et al., 2002; Klein et al., 2008; 2013). Οι συνθήκες του Αλπικού μεταμορφισμού στην ανατολική Κρήτη είναι της τάξης των 4,5-6,0 kbar και 250-310 °C (Seidel et al., 1982; Franz et al., 2005). Καθώς η θερμοκρασία είναι κατώτερη από αυτή που προκύπτει από τη χρονολόγηση ισότοπων των ζirkονίων, τότε οι ηλικίες σχάσεις των ζirkονίων δεν αντικατοπτρίζουν την Αλπική επικάλυψη, αλλά την ψύξη του μητρικού πετρώματος των μετα-ιζημάτων (Brix et al., 2002). Οι ηλικίες που προκύπτουν από τη χρονολόγηση των κλαστικών ζirkονίων των χαλαζιτών της ενότητας Τύρου αποδόθηκαν κατά Δεβόνιο (Brix et al., 2002), υποδεικνύοντας ότι αυτά τα ζirkόνια και το μητρικό πέτρωμα δεν υπέστησαν σημαντική μεταμόρφωση κατά το Ερκύνιο, το Κιμμέριο ή το Αλπικό κύκλο. Οι έρευνες σχετικά με τη δομή των πετρωμάτων του Λιθανθρακοφόρου έως του Τριαδικού, τεκμηρίωσαν πολλά στάδια παραμόρφωσης στην ανατολική Κρήτη, που σχετίζονται με την αλπική υποβύθιση και την μεταγενέστερη εκταφή (Zulauf et al., 2015).

3. Φυσικά Πάρκα

Φυσικά πάρκα ονομάζονται οι χερσαίες ή υδάτινες περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της βιοποικιλότητας, των οικολογικών, των γεωλογικών και γεωμορφολογικών αισθητικών. Τα φυσικά πάρκα διακρίνονται σε εθνικά και

περιφερειακά ανάλογα με την έκταση της περιοχής ή της θέσης τους (Παπαθανάσογλου Α. Δ., 2015).

Γεώτοποι: οι γεωλογικές, οι γεωμορφολογικές δομές που συνιστούν φυσικούς σχηματισμούς και αντιπροσωπεύουν σημαντικές στιγμές της γεωλογικής ιστορίας της γης, είναι σημαντικοί μάρτυρες της μακράς εξέλιξής της ή δείχνουν σύγχρονες φυσικές, γεωλογικές διεργασίες που συνεχίζουν να εξελίσσονται στην επιφάνεια της Γης. Σύμφωνα με την Εφημερίδα της Κυβέρνησης της Ελληνικής Δημοκρατίας, 31 Μαρτίου 2011, Τεύχος πρώτο, Αριθμός Φύλλου 60.

Βιοποικιλότητα: η ποικιλία των ζώντων οργανισμών πάσης προελεύσεως, περιλαμβανομένων, μεταξύ άλλων, των χερσαίων, θαλασσίων και άλλων υδατικών οικοσυστημάτων και οικολογικών συμπλεγμάτων, των οποίων αποτελούν μέρος. Επίσης, περιλαμβάνεται η ποικιλότητα εντός των ειδών, μεταξύ ειδών και οικοσυστημάτων.

Σύμφωνα με την Εφημερίδα της Κυβέρνησης της Ελληνικής Δημοκρατίας, 31 Μαρτίου 2011, Τεύχος πρώτο, Αριθμός Φύλλου 60.

Σκοπός των φυσικών πάρκων είναι η αειφορική διαχείριση των περιοχών ώστε να διατηρούνται και να προστατεύονται η χλωρίδα, η πανίδα καθώς και η ισορροπία των οικοσυστημάτων και η ποικιλομορφία της κάθε περιοχής. Αντικείμενο προστασίας των φυσικών πάρκων είναι ακόμα οι γεωλογικές και οι γεωμορφολογικές δομές, οι οποίες φανερώνουν την εξέλιξη της Γης καθώς και σημαντικές στιγμές κατά την διάρκεια εκατομμυρίων χρόνων.

Οι περιοχές του φυσικού πάρκου που καταλαμβάνουν σημαντικούς και ικανό αριθμό γεωτόπων που χρησιμεύουν για πολλούς σκοπούς (ερευνητικούς, εκπαιδευτικούς κ.α.) ονομάζονται γεωπάρκα, αναλόγως με τις περιοχές που καταλαμβάνει ένα φυσικό πάρκο ονομάζονται και διαφορετικά. Γεώτοποι αποτελούν τα τμήματα των φυσικών τοπίων και περιέχουν χρήσιμα στοιχεία για την κατανόηση της λειτουργίας και της εξέλιξης τους (Sturm, 1994). Παγκοσμίως υπάρχουν 141 γεωπάρκα σε 37 χώρες, στην Ευρώπη βρίσκονται 75 γεωπάρκα σε 26 χώρες. Στην Ελλάδα βρίσκονται 5 από αυτά:

- Το Γεωπάρκο Λέσβου που περιλαμβάνει ολόκληρη τη νήσο Λέσβο

- Το Εθνικό Πάρκο Βίκου-Αώου βρίσκεται στο Ν. Ιωαννίνων ανάμεσα στους ορεινούς όγκους της Τραπεζίτσας, του Σμόλικα, της Τύμφης και του Μιτσικελίου
- Το Εθνικό Πάρκο Χελμού – Βουραϊκού, στην Πελοπόννησο
- Η περιοχή του Ψηλορείτη και
- Η περιοχή της Σητείας, στην Κρήτη



Εικόνα 6: Τοποθεσίες Γεωπάρκων σύμφωνα με το πρόγραμμα των Παγκόσμιων Γεωπάρκων της UNESCO.

Στην παραπάνω εικόνα φαίνονται οι τοποθεσίες όλων των γεωπάρκων που βρίσκονται παγκοσμίως σύμφωνα με το πρόγραμμα ‘Παγκόσμιων Γεωπάρκων’ της UNESCO.

Στα φυσικά πάρκα μπορούν να επιτραπούν οι μεταλλευτικές και οι λατομικές δραστηριότητες, χωρίς να υποβιβάζουν το περιβάλλον και εφόσον συνεισφέρουν στην τοπική οικονομία. Για την προστασία των φυσικών πάρκων λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα για την αποφυγή της υποβάθμισης των περιοχών είτε από φυσικά αίτια είτε από ανθρώπινες ενέργειες. Οι εθνικοί δρυμοί και οι υγρότοποι χαρακτηρίζονται πλέον ως εθνικά πάρκα.

3.1. Σπουδαιότητα Γεωπάρκων

Το γεωπάρκο είναι μία σύνθετη λέξη που αποτελείται από την «Γαία» και το «πάρκο», είναι δηλαδή ένα πάρκο της Γης. Το οποίο περιέχει όλα τα απαραίτητα στοιχεία για την ιστορία και την εξέλιξη της. Οι περιοχές που περιέχουν τα γεωπάρκα είναι ιδιαίτερης γεωλογικής σημασίας λόγω της σπανιότητας και της ομορφιάς. Εκτός από τα τις χαρακτηριστικές γεωλογικές εμφανίσεις παρουσιάζουν και άλλα στοιχεία όπως η πανίδα, αρχαιολογικούς χώρους κ.α. Σκοπός της ίδρυσης των γεωπάρκων είναι η διατήρηση της γεωκληρονομιάς, την διαχείριση, την προστασία των γεωτόπων και την ανάδειξη του συνόλου του στοιχείων της Γης. Γενικότερα, είναι κοινώς αποδεκτό ότι τα γεωπάρκα παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον γιατί:

1. Πληροφορούν για την γεωιστορία και το παλαιό περιβάλλον των περιοχών
2. Δεν αναπληρώνονται αν καταστραφούν
3. Αποτελούν αντικείμενα επιστημονικής μελέτης και ενίοτε ψυχαγωγίας του κοινού
4. Λειτουργούν ως αναπτυξιακοί πόλοι μέσω του τουρισμού, αλλά και της εκμετάλλευσής τους με άλλους τρόπους
5. Αποτελούν τοπόσημα και συνδέονται με την μυθολογία, ιστορία και λαογραφία του τόπου
6. Μπορούν να αποτελέσουν εκπαιδευτικά εργαλεία της γεωλογίας,, γεωδιατήρησης και γεωοικολογίας
7. Είναι αξιοθέατα

Τα γεωπάρκα δεν συνθέτουν μια καινούργια μορφή προστατευόμενων τοπίων και μπορεί να εμφανίζουν διαφορετική αντιμετώπιση προστασίας σε σχέση με τα Εθνικά Πάρκα, ενώ δεν σημαίνει ότι απαιτείται οποιαδήποτε μεταβολή του θεσμικού πλαισίου των υφιστάμενων χρήσεων γης. Εντούτοις, οι τοπικές αρχές είναι υποχρεωμένες να αναλαμβάνουν την προστασία τους σύμφωνα με το εθνικό του δίκαιο, ενώ ο βαθμός προστασίας των γεωπάρκων βρίσκεται στη διακριτική ευχέρεια κάθε χώρας. Σαν γενική προσέγγιση αναφέρεται ότι κάθε γεωπάρκο οφείλει να συνεισφέρει στα αξιόλογα γεωλογικά χαρακτηριστικά, μεταξύ των οποίων ανήκουν οι αντιπροσωπευτικές βραχομορφές, οι θέσεις ορυκτών πόρων, τα απολιθώματα, οι γεωμορφές και τα τοπία.

Προκειμένου να ενταχθεί ένας γεώτοπος στο προστατευτικό πλαίσιο των γεωπάρκων πρέπει να είναι αρκετά μεγάλης έκτασης, ώστε να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τοπική ανάπτυξη, να περιλαμβάνει αξιοθέατα που μπορούν να συνδεθούν με τη γεωλογική ιστορία και παρουσιάζουν τόσο επιστημονικό ενδιαφέρον όσο και εκπαιδευτικό ή αισθητικό. Ωστόσο, σε καμία περίπτωση τα γεωπάρκα δεν πρέπει να περιλαμβάνουν μόνο γεωλογικούς σχηματισμούς, αλλά αποτελούν περιοχές όπου η γεωλογική κληρονομία είναι απλά ένα κομμάτι μιας συνολικής προσέγγισης προστασίας, εκπαίδευσης και βιώσιμης ανάπτυξης. Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικό να αναδεικνύεται η συνέργεια και αλληλεξάρτηση της γεωποικιλότητας με τη βιοποικιλότητα και τον πολιτισμό, ιδιαίτερα όταν αυτό μπορεί να παρουσιαστεί ολοκληρωμένα στους επισκέπτες. Τα γεωπάρκα ενδείκνυται να περιλαμβάνουν οικολογικά, αρχαιολογικά, ιστορικά και πολιτισμικά στοιχεία ανάδειξης (Λαμιανός *E. et al.*, 2010).

3.2. Φυσικό πάρκο Σητείας

Το φυσικό πάρκο της Σητείας καταλαμβάνει το ανατολικό άκρο της Κρήτης, από το Κάβο Σίδερο βόρεια μέχρι την Αγία Ειρήνη νότια και τις παρυφές της Σητείας στα δυτικά ως το Κάτω Ζάκρο ανατολικά.



Εικόνα 7: Περιοχή Γεωπάρκου του Σητείας στην Ανατολική Κρήτη.

Στο νοτιοδυτικό τμήμα του πάρκου εμφανίζονται κυρίως ασβεστολιθικά πετρώματα. Λόγω της διάβρωσης των ασβεστολιθικών πετρωμάτων εμφανίζονται στο τμήμα αυτό οροπέδια, σπήλαια και καταβόθρες. Τα φαράγγια και τα σπήλαια αναπτύσσονται μέσα σε πετρώματα ανθρακικής σύστασης όπως ασβεστόλιθοι, δολομίτες και μάρμαρα. Δημιουργούνται από καρστικές διαβρώσεις που προκαλούνται από το νερό, το οποίο σκάβει τα πετρώματα σε βάθος με την πάροδο του χρόνου. Το ανάγλυφο αυτού του τμήματος χαρακτηρίζεται ως ορεινό, φιλοξενώντας τις 3 υψηλότερες κορυφές. Στο βόρειο τμήμα του πάρκου εμφανίζονται νεότερα ιζηματογενή και αλπικά πετρώματα. Το ανάγλυφο της περιοχή αυτής χαρακτηρίζεται πεδινό έως λοφώδες.

Τα κυρίως πετρώματα που εμφανίζονται στο Φυσικό Πάρκο της Σητείας είναι ασβεστόλιθοι, μάρμαρα, μωβ φυλλίτες και σχιστόλιθοι. Οι κύριες βασικές ενότητες από την κατώτερη στην ανώτερη είναι οι εξής: Πλακώδεις ασβεστόλιθοι (πλακώδη μάρμαρα), Φυλλίτες-Χαλαζίτες (φυλλίτες και σχιστόλιθους) και Τρίπολης (ασβεστόλιθοι, δολομίτες, ψαμμίτες, αργίλους και κροκαλοπαγή).

Στο φυσικό πάρκο της Σητείας εκτός από τα χαρακτηριστικά πετρώματα και τις γεωλογικές δομές περιέχει υδροτόπους (πηγές Φλέγα), φαράγγια (κάτω Ζάρκος, Αγίας ειρήνης κ.α.), απολιθώματα θαλάσσιων οργανισμών και θηλαστικών από τη περίοδο Μειόκαινου (δεινοθήριου κ.α.), σπήλαια που αποτελούν ζωντανά μνημεία της γεωλογικής κληρονομίας, αρχαία λατομεία (Πελεκητά), ιστορικά και πολιτιστικά στοιχεία κατά τα βυζαντινά χρόνια και τη βενετσιάνικη κυριαρχία, καθώς και οικοσυστήματα με πλούσια πανίδα με πλήθος θαλάσσιων πτηνών, μεταναστευτικών και παράκτιων ειδών (μαυροπετρίτης), ασπόνδυλα και σπονδυλωτά κρητικά είδη (αγρίμι κ.α.) και πολλά έντομα, επιπλέον και πλούσια χλωρίδα περίπου 1800 είδη φυτών (φοίνικας του Θεόφραστου, αστοιβίδα, θρύμπη, γαλαστοιβή, χαρουπιές κ.α.).

3.3. Κόκκινα μάρμαρα



Εικόνα 8: Η θέση του Γεωτόπου Κόκκινα Μάρμαρα, εντός του Γεωπάρκου Σητείας (φωτογραφία Ε. Μανούτσογλου)

Νότια της περιοχής του Βαΐ εμφανίζεται μια ισοκλινής πτυχή από πολύχρωμα μεταμορφωμένα πετρώματα της ενότητας των Φυλλίτων-Χαλαζιτών. Στην ευρύτερη περιοχή της Ερημούπολης βόρεια του Βαΐ παρατηρούνται κόκκινα μάρμαρα, τα οποία ανήκουν στην ενότητα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών.

Φυλλίτες-Χαλαζίτες περιέχει μεταμορφωμένα σχιστολιθικά πετρώματα, τα οποία με την βοήθεια ρηγμάτων τοποθετήθηκαν πάνω από την ενότητα Πλακωδών Ασβεστόλιθων. Εκτός από σχιστόλιθους εμφανίζονται μάρμαρα, χαλαζίτες και ηφαιστειακά πετρώματα. Νότια της παραλίας του Βαΐ βρίσκονται τα πιο χαρακτηριστικά πετρώματα, όπως τα κόκκινα μάρμαρα και οι μωβ φυλλίτες. Λόγω των υψηλών πιέσεων και της αναθέρμανσης εμφανίζονται εντός ρηγμάτων πετρώματα όπως λειμωνίτης, χαλαζία και ασβεστίτη.

Ενότητα Τρίπολης υπέρκειται της ενότητας των Φυλλιτών-Χαλαζιτών. Τα πετρώματα που κυριαρχούν είναι ασβεστόλιθοι (ανθρακικό ασβέστιο) και δολομίτες (μαγνήσιο) και φλύσχη (αργίλους και κροκαλοπαγή) τα οποία μεταφέρθηκαν σε ανώτερη θέση με ρήγματα και σχηματίστηκαν κατά τη αλπική ορογένεση. Εξαιτίας της σύστασής τους εμφανίζουν καρστικές διαβρώσεις που οφείλονται στην διαλυτική δράση του νερού της βροχής. Στην περιοχή Τόπλου εμφανίζονται ασβεστόλιθοι με λεπτούς δολομίτες αναμειγμένοι με σχιστόλιθους και αργιλικά ιζήματα.

4. Ιστορική αναδρομή μετάλλων στο Ελλαδικό χώρο

Τα μέταλλα έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των κοινωνιών της Εποχής του Χαλκού και συμμετείχαν ενεργά στις αλλαγές που συντελέστηκαν στο Αιγαίο κατά τη 3η χιλιετία π.Χ. . Ο σίδηρος, που η χρήση του γενικεύεται γύρω στο 1200 π.Χ αντικαθιστά τον ορείχαλκο στην παραγωγή εργαλείων και όπλων λόγω της μεγαλύτερης σκληρότητάς του. Ο άνθρωπος, με τη σταδιακή γνώση της ενανθράκωσης του σιδήρου, θέτει τις βάσεις μιας νέας περιόδου, της Εποχής του Σιδήρου.

Οι τρεις σημαντικές μεταλλοφόρες ζώνες της Ροδόπης και του Σερβομακεδονικού γεωτεκτονικού συστήματος, που αποτελούν την Ανατολική Μακεδονία, έχουν προσδιοριστεί και έχουν ερευνηθεί λεπτομερώς κατά τη διάρκεια ερευνών του ΙΓΜΕ (*Μαράτος και Ανδρονόπουλος 1966*). Η πρώτη εντοπίζεται υπό μορφή κοιτασμάτων σιδήρου-μαγγανίου στην οροσειρά της Λεκάνης και στην ευρύτερη περιοχή της Παλαιάς Καβάλας. Η δεύτερη αποτελείται από το γρανοδιορίτη της Βρόντους και τη μεταλλοφορία μικτών θειούχων ορυκτών του Αγκίστρου, και η τρίτη περιέχει τους αρσеноπυρίτες που συνδέονται με τη μεταλλοφορία χρυσού και αργύρου του Παγγαίου. Η σύνθετη μεταλλοφορία της Θάσου αποτέλεσε διαρκή πηγή εκμετάλλευσης από τους αρχαίους χρόνους, και περιλαμβάνει λειμωνίτη, αιματίτη, ανθρακικά άλατα χαλκού, όπως μαλαχίτη και αζουρίτη, σμιθσονίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε βαρίτη, καθώς επίσης χρυσό και άργυρο.

Οι πρώτες μαρτυρίες για την Σκαπτή Ύλη βρίσκονται στον Ηρόδοτο, που αναφέρει ότι τα εισοδήματα των Θασίων προέρχονταν από τα μεταλλεία της απέναντι από τη Θάσο ξηράς και ανέρχονταν σε 80 τάλαντα χρυσού ετησίως. Ο Θουκυδίδης τον 5ο αιώνα π.Χ γράφει (4.105.1) ότι εκμεταλλευόταν ο ίδιος ένα από τα πολλά μεταλλεία της Σκαπτής Ύλης. Σύγχρονοι ερευνητές όπως ο Casson, ο Quiring και ο Perdritzet, διατύπωσαν την άποψη ότι η Σκαπτή Ύλη θα πρέπει να αναζητηθεί στο Παγγαίο, αν και σε καμία αρχαία πηγή δεν υπάρχει τέτοια ταύτιση. Σύμφωνα με τον Ηρόδοτο τα μέταλλα του Παγγαίου νέμονταν την εποχή των Μηδικών πολέμων οι Θράκες. Με δεδομένο ότι οι Θάσιοι δεν είχαν διεισδύσει στην ενδοχώρα του Παγγαίου, πρέπει να αναζητήσουμε τα μεταλλεία της Σκαπτής Ύλης βορειότερα των παράκτιων θασιακών

εμπορίων, αλλά, πάντως, σε οπτική επαφή με τη Θάσο, ώστε η θέση τους να συμφωνεί με την περιγραφή του Στέφανου Βυζάντιου (*Παπαδόπουλος και Νερατζής, 2016*).

4.1. Στάδια παραγωγής του σιδήρου στο παρελθόν

Τα κοιτάσματα σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αρχαιότητα, ήταν, κυρίως, τα οξειδωμένα και ανθρακικά, όπως ο μαγνητίτης, ο αιματίτης και ο λειμωνίτης. Τα μεταλλεία από όπου εξαγόταν το μετάλλευμα εισχωρούσαν βαθύτερα από τον υδροφόρο ορίζοντα, και αναπτύσσονταν για εκατοντάδες μέτρα υπογείως, καθώς η αποστράγγιση των υδάτων είχε προηγηθεί με τη χρήση κατάλληλων τεχνικών μέσων. Η κύρια μέθοδος εξόρυξης ήταν το κάθετο σύστημα προσπέλασης με φρέατα και με πολύπλοκες στοές που διανοίγονταν με συγκεκριμένες διευθύνσεις, καθώς οι μεταλλωρύχοι ακολουθούσαν το μετάλλευμα. Σε διάφορα σημεία χρησιμοποιούσαν ξυλοδεσιές για τη στήριξη των τοιχωμάτων και «κολώνες» ανέπαφου μεταλλεύματος για τη στήριξη της οροφής. Για την εξόρυξη χρησιμοποιούσαν αξίνες, σφυριά και σμίλες από σίδηρο, η σκληρότητα του οποίου αύξανε την αποδοτικότητα σε σχέση με τα λίθινα εργαλεία εξόρυξης της προϊστορίας.

Το πρώτο στάδιο κατεργασίας απέβλεπε στην αναγωγή του μεταλλεύματος για την απόληψη σιδήρου σε ένα σπογγώδες μείγμα με σκωρία. Αυτός ο πρώιμος σίδηρος παραγόταν σε στερεά κατάσταση, εφόσον οι αρχαίοι τεχνίτες δεν είχαν τη δυνατότητα να πετύχουν υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των 1540°C που είναι το σημείο τήξης του σιδήρου. Η σπογγώδης μάζα που αποκαλείται σύντηγμα και παραγόταν στο εσωτερικό της καμίνου, περιείχε τον εγκλωβισμένο σίδηρο σε μορφή σφαιριδίων μαζί με σκωρία. Κατόπιν, με συνεχή θέρμανση και σφυρηλάτηση, η σκωρία απομακρυνόταν, ώστε να διαμορφωθεί συμπαγής μάζα σιδήρου. Σ' αυτό το δεύτερο στάδιο η σφυρηλάτηση γινόταν σε υψηλή θερμοκρασία, γύρω στους 1200°C, και το μαλακό κομμάτι σιδήρου αποκτούσε, στη συνέχεια, το επιθυμητό σχήμα για την κατασκευή των εργαλείων.

Η διαδικασία της τήξης πραγματοποιούνταν στη μεταλλουργική κάμινο, στο εσωτερικό της οποίας το ορυκτό μετάλλευμα τοποθετούνταν αναμεμειγμένο με την καύσιμη ύλη. Για την παραγωγή σιδήρου κατά την αρχαιότητα χρησιμοποιήθηκαν

δύο τύποι κλιβάνων: α) οι κάμινοι χαμηλής εστίας και β) οι φρεατοειδείς κάμινοι. Οι κάμινοι χαμηλής εστίας αποτελούνταν από έναν απλό λάκκο σκαμμένο στο χώμα. Πρόκειται ουσιαστικά για πρωτόγονες καμίνους τήξης μεταλλευμάτων τα οποία, μετά τον εμπλουτισμό τους, τοποθετούνταν σε μικρές ποσότητες μαζί με ξυλάνθρακα στο δάπεδο της κατασκευής. Το μέταλλο συγκεντρωνόταν σε κατάλληλα διαμορφωμένη κοιλότητα στον πυθμένα και διαχωριζόταν από την ελαφρύτερη σκωρία. Οι φρεατοειδείς κάμινοι αποτελούνταν από ένα κυλινδρικό κτίσμα κατασκευασμένο εν μέρει σε όρυγμα του εδάφους για καλύτερη μόνωση του θαλάμου. Τα τοιχώματα χτίζονταν με λίθους και επιχρίονταν εσωτερικά με πυρίμαχο πηλοκονίαμα. Το μέταλλευμα και η καύσιμη ύλη, κυρίως ξυλάνθρακας, τοποθετούνταν από την οροφή της καμίνου, ενώ το λειωμένο μέταλλο και η σκωρία συγκεντρώνονταν στον πυθμένα και είτε απέρρεαν από οπή είτε αντλούνταν με μηχανικά μέσα. Τέτοια καμίνια έχουν εντοπιστεί στη Θάσο στην περιοχή Πρίνου (Παπαδόπουλος και Νερατζής, 2016).

4.2. Γενικά περί σιδηρομεταλλευμάτων

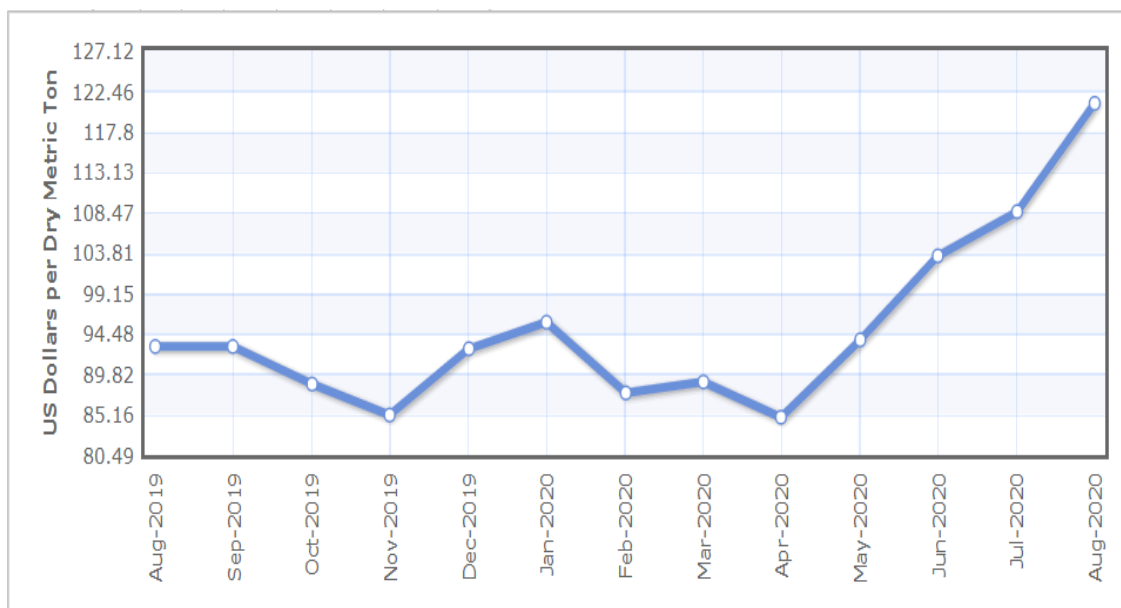
Ο σίδηρος αποτελεί την κορωνίδα των μετάλλων του σύγχρονου πολιτισμού. Από την εποχή της ανακάλυψης και της χρήσης του έως σήμερα, η παραγωγή του σιδήρου παρουσιάζει παράλληλη ανοδική πορεία με την ανάπτυξη της τεχνολογίας. Παρά τον ανταγωνισμό και την αντικατάστασή του από νέες πρώτες ύλες, εξακολουθεί να παραμένει αναντικατάστατος στις περισσότερες εφαρμογές του (Χαραλαμπίδης 2005).

Τα σιδηρομεταλλεύματα είναι η κύρια πρώτη ύλη από την οποία εξάγεται ο μεταλλικός σίδηρος για να μπορεί να παραχθεί χάλυβας. Για να ανταποκριθεί στην ταχεία αύξηση της παραγωγής ακατέργαστου χάλυβα, την τελευταία δεκαετία έχουν γίνει σημαντικές επεκτάσεις στην παγκόσμια παραγωγή σιδηρομεταλλεύματος. Η παγκόσμια παραγωγή σιδηρομεταλλεύματος εκτιμάται ότι θα αυξηθεί από 3 δισεκατομμύρια τόνους (φέτος) σε 3,7 δισεκατομμύρια τόνους έως το 2029. Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή σιδηρομεταλλεύματος για το έτος 2019 σύμφωνα με στοιχεία του United States Geological Survey (USGS)

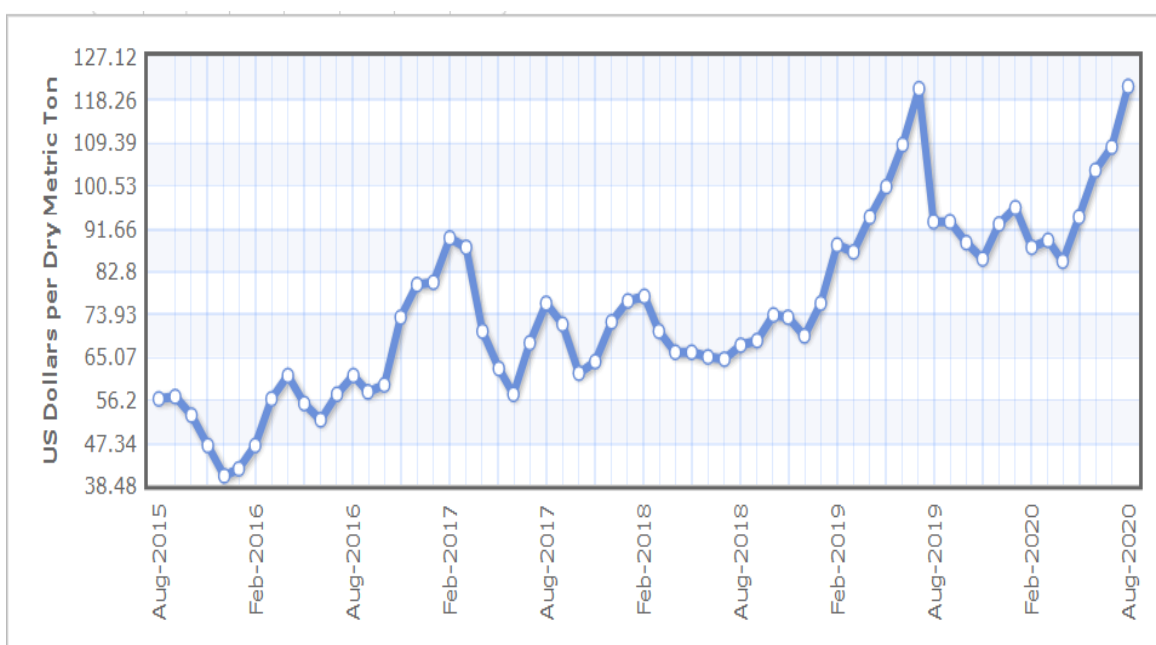
Πίνακας 1: Οι κυριότερες χώρες παραγωγής σιδηρομεταλλευμάτων σύμφωνα με USGS για το έτος 2019. [1]

	Ωφέλιμο μετάλλευμα (m.t.)	Περιεκτικότητα σε σίδηρο (m.t.)
Αυστραλία	930,000	580,000
Βραζιλία	480,000	260,000
Κίνα	350,000	220,000
Ινδία	210,000	130,000
Ρωσία	99,000	59,000
Νότια Αφρική	77,000	49,000
Ουκρανία	62,000	39,000
Καναδάς	54,000	33,000
Αμερική	48,000	31,000

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω πίνακα η Αυστραλία είναι με διαφορά η χώρα με την μεγαλύτερη εξόρυξη σιδηρομεταλλεύματος καθώς και ο μεγαλύτερος προμηθευτής στο κόσμο. Το 90% των αποθεμάτων σιδηρομεταλλευμάτων βρίσκεται στη Δυτική Αυστραλία. Η δεύτερη μεγαλύτερη χώρα παραγωγής σιδηρομεταλλεύματος είναι Βραζιλία, η παράγωγή της αυξάνεται συνεχώς κάθε χρόνο. Παρόλο το θανατηφόρο ατύχημα με τον θάνατο εκατοντάδων ανθρώπων τον Ιανουάριο του 2019 στη περιοχή Córrego do Feijão. Τα ορυχεία της εταιρείας Vale στην περιοχή Carajás θεωρείται ότι έχουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο (67%) στο πλανήτη. Η Κίνα αν και βρίσκεται στην 3^η θέση της παραγωγής σιδηρομεταλλεύματος κατέχει την πρώτη θέση σαν ο μεγαλύτερος καταναλωτής του κόσμου, τα σιδηρομεταλλεύματα που παράγει είναι συνήθως χαμηλής ποιότητας. Η Κίνα εισάγει σιδηρομεταλλεύματα από την Αυστραλία.



Διάγραμμα 1: Διακύμανση διεθνών τιμών σιδηρομεταλλεύματος από τον Αύγουστο του 2019 έως τον Αύγουστο του 2020. [2]



Διάγραμμα 2: Διακύμανση διεθνών τιμών σιδηρομεταλλεύματος από τον Αύγουστο του 2015 έως τον Αύγουστο του 2020. [3]

Οι διεθνές τιμές σιδηρομεταλλεύματος το τελευταίο χρόνο τριπλασιάστηκαν σε σχέση με τον Ιανουάριο του 2016, όπου ήταν και οι χαμηλότερες της εικοσαετίας με τιμές ίδιες με αυτές του 2000 περίπου \$30/τόνο.

Δεν υπάρχει κάποια επίσημη ταξινόμηση για τα σιδηρομεταλλεύματα. Αυτό που προτείνεται είναι ότι αν έχει 15% Fe και πάνω τότε μπορούμε να το πούμε σιδηρομετάλλευμα. Τα πιο κοινά ορυκτά που περιέχουν σχετικά μεγάλες περιεκτικότητες σιδήρου είναι: ο μαγνητίτης, ο αιματίτης, ο γκαιτίτης, ο σιδηρίτης και ο λειμωνίτης (Μανδυλάρης, 2017).

4.1. Μαγνητίτης (Fe_3O_4)

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) είναι ένα κοινό ορυκτό του σιδήρου σε κοιτάσματα μετα-ιζηματογενής και μαγματικής προέλευσης. Ο μαγνητίτης έχει μια δομή αντίστροφη του σπινελίου και εν μέρει μεταβάλλεται σε περιβάλλοντα πλησίον του αιματίτη ή κενό μαγνητίτη (Waychunas, 1991). Ο αιματίτης κοινώς πιστεύεται ότι σχηματίζεται από την οξείδωση του μαγνητίτη σε σημεία κοντά στην επιφάνεια αν και ο Ohmoto (2003) απέδειξε ότι η μετατροπή του μαγνητίτη σε αιματίτη ή το αντίστροφο μπορεί επίσης να επιτευχθεί μέσω της μεταβολής του pH χωρίς αντίδραση οξειδοαναγωγής. Τα κοιτάσματα μαγνητίτη βρίσκονται σε περιοχές μαγματικού διαχωρισμού, ως δευτερέων ορυκτό σε πυριγενή πετρώματα, σε μεταμορφωμένα κοιτάσματα σε ασβεστόλιθους, σε χλωριτικούς σχιστόλιθους με σιδηροπυρίτη και σε φλεβικά κοιτάσματα σουλφιδίων (Μανδυλάρης, 2017).

4.2. Γκαιτίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$)

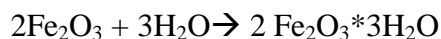
Ο γκαιτίτης πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή και συγγραφέα Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Ο γκαιτίτης είναι υδροξείδιο του σιδήρου ($\alpha\text{-FeOOH}$), και πιστεύεται ότι είναι το πιο κοινό σιδηρομετάλλευμα σε ιζηματογενή και σε μετα-ιζηματογενή κοιτάσματα που εξαλλοιώθηκαν κοντά στην επιφάνεια. Οι τρεις πιο κοινές μορφές γκαιτίτη είναι καφέ, κίτρινη ώχρα, και σκούρο καφέ υαλοειδές. Πολλοί τύποι μεταλλεύματος είναι μείγματα σκληρού καφέ γκαιτίτη και κίτρινης ώχρας γκαιτίτη με αιματίτη. Η κίτρινη ώχρα στο γκαιτίτη συχνά αναφέρεται ως "λειμωνίτης." Η κίτρινη ώχρα στο γκαιτίτη συχνά περιέχει άμορφα συστατικά και υψηλή πηκτικότητα σε Al_2O_3 και SiO_2 (2-9%), αν και υπάρχει κάποια συζήτηση σχετικά με το αν τα δύο τελευταία οξείδια είναι παρόντα ως εγκλείσματα τάξης μικρών μολυσματικών ορυκτών (submicron inclusions of contaminant minerals) ή

απλά υποκατεστημένα σαν στοιχεία Al και Si στο κρυσταλλικό πλέγμα (Μανδυλάρης, 2017).

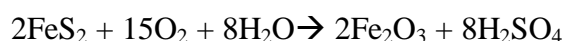
4.3. Αιματίτης (Fe_2O_3)

Ο αιματίτης είναι ένα οξείδιο του σιδήρου, όπως είναι φανερό η ονομασία του προήλθε από την λέξη «αίμα» λόγω του χρώματος της γραμμής κόνεως του που είναι κόκκινη. Ο αιματίτης είναι από τα πιο σημαντικά ορυκτά του σιδήρου. Ο αιματίτης απαντάται συχνά σε ιζηματογενή κοιτάσματα σιδηρομεταλλευμάτων καθώς και σε πυριγενή, ηφαιστειακά, υδροθερμικά, μεταμορφικά περιβάλλοντα και περιβάλλοντα αποσάθρωσης. Ο αιματίτης, κατά την χημική αποσάθρωση η οποία προκαλεί μεταβολή της χημικής σύστασης μπορεί να μετατραπεί σε λειμωνίτη μέσω της διεργασίας της ενυδάτωσης. Επίσης μέσω της διεργασίας της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη μπορεί να προκύψει αιματίτης (Μανούτσογλου Ε., 2010).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της διεργασίας Ενυδάτωσης:



Οξείδωση σιδηροπυρίτη:



4.4. Σιδερίτης (FeCO_3)

Ο σιδερίτης όπως είναι φανερό, έλαβε το όνομα του από την ελληνική λέξη σίδηρος. Ο σιδερίτης είναι ανθρακικό ορυκτό του σιδήρου, απαντάται κυρίως σε ιζηματογενείς σιδηρούχες αποθέσεις και σε μεταμορφωμένους σχηματισμούς. Οι κρύσταλλοι του εμφανίζονται πρισματικοί ή ρομβοεδρικοί με καμπυλωμένες έδρες. Μέσω της αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών, σχηματίζεται ο σιδερίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο μαγνητίτης, ο οποίος συνδέεται συνήθως με αιματίτη, πυρολουσίτη, μαγγανίτη, ασβεστίτη, χαλάζια, λεπιδοκροκίτη και αργίλικα ορυκτά (Μανδυλάρης, 2017).

4.5. Λειμωνίτης (FeO(OH))

Ο λειμωνίτης είναι ένα αναξιόπιστο όνομα ορυκτών, σύμφωνα με την επιτροπή νέων ορυκτών και ονόματα ορυκτών της Διεθνούς Ορυκτολογικής Ένωσης (Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association, *Nickel & Nichols, 1991*) και η χρήση του θα πρέπει να αποθαρρύνεται (*Lu, 2015* και βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού). Σε αντίθεση με την ανωτέρω πρόταση της επιτροπής δεν μπορεί να παραγνωριστεί ότι όντως ο λειμωνίτης δεν είναι ένα αυτοτελές ορυκτό αλλά μία μίξη λεπτόκοκκων οξειδίων του σιδήρου, γενικά αποτελούμενος στο μεγαλύτερο μέρος του από γκαιτίτη αλλά και πιθανότατα από αιματίτη, λεπιδοκροτίτη και άλλα ορυκτά. Οι διαφορές γκαιτίτη και λειμωνίτη μπορεί να είναι δυσδιάκριτες. Ο λειμωνίτης απαντάται κυρίως μέσα ή δίπλα σε οξειδωμένα ορυκτά σιδήρου, αλλά και σε άλλου είδους αποθέσεις σιδηρομεταλλευμάτων καθώς και σε ιζηματογενείς αποθέσεις. Πρόκειται για ένα χρήσιμο όρο πεδίου ο οποίος συναντάται συχνά στην βιβλιογραφία (*Σταμπολιάδης et al, 2004*). Άλλα οξείδια του σιδήρου σχηματίζονται ως προϊόντα αποσάθρωσης των ορυκτών του σιδήρου. Ένα παράδειγμα είναι ο λειμωνίτης, ο οποίος συμπεριλαμβάνει τον γκαιτίτη, τον υδρογκαιτίτη και τον λεπιδοκροκίτη.

5. Συνθετικός σχηματισμός των οξειδίων του σιδήρου

Τα οξείδια του σιδήρου θεωρούνται κρίσιμα στοιχεία για την ανάπτυξη της τεχνολογίας. Η χημεία του σιδήρου είναι ευπροσάρμοστη, οι πολυάριθμες κρυσταλλικές φάσεις του παρουσιάζουν διάφορες και ασυνήθιστες μορφολογίες, που επικρατούν μέσω ποικίλων πειραματικών συνθηκών. Η ποικιλομορφία της δομής οφείλεται κυρίως στην ισχυρή δραστηριότητα των σιδηρούχων ιόντων και τα σιδηρικά ιόντα σε σχέση με τη χημική δραστηριότητα τους σε όξινο ή βασικό μέσο και στην ικανότητα δημιουργίας συμπλοκών στην επιφάνεια. Επιπλέον, φαινόμενα οξειδοαναγωγής μπορούν επίσης να παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ορισμένων οξειδίων και οξυ-υδροξειδίων όπως ο μαγνητίτης, ο μαγκαιμίτης και ο λεπιδοκροκίτης. Κατά την τελευταία δεκαετία, τα οξείδια του σιδήρου συνέχισαν να είναι το επίκεντρο για την ανάπτυξη των νανοεπιστημών και της νανοτεχνολογίας. Ο

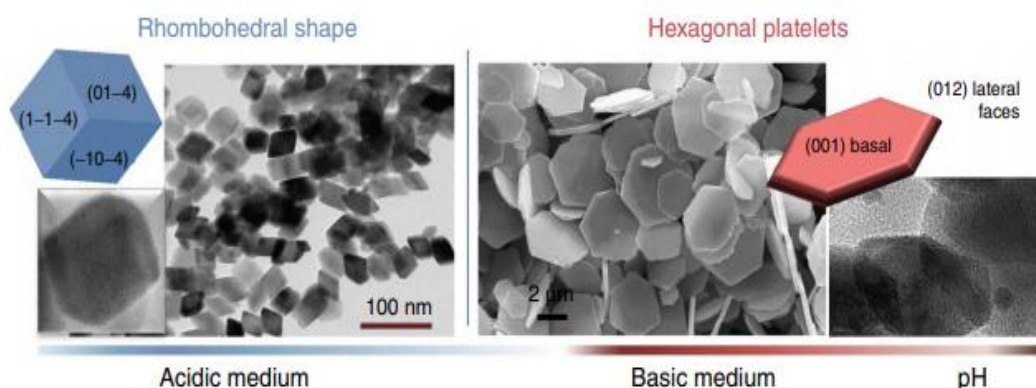
αιματίτης είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα των εφαρμογών της διάσπασης του νερού και της κατάλυσης, ο νανομαγκαιμίτης στη νανοϊατρική και στη διάγνωση, ή ως φτηνό φίλτρο του νερού στο περιβάλλον.

Η συμπεριφορά των σιδηρικών ειδών σε διάλυμα δείχνει την πολυπλοκότητα της χημικής δομής του. Η υδροξυλίωση των σιδηρικών ιόντων σε διάλυμα με τη προσθήκη βάσης σε θερμοκρασία δωματίου ($pH=3$) οδηγεί στιγμιαία σε μια έντονα ενυδατωμένη φάση που ονομάζεται φερριδρίτης δύο γραμμών. Λόγω της κακής οργάνωσής της δομής του, ο φερριδρίτης είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Μετασχηματίζεται σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις μέσω διαφορετικών οδών ανάλογα με την οξύτητα του μέσου. Σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών, λαμβάνεται αιματίτης, ενώ ο σχηματισμός οξυ-υδροξειδίων, όπως ο γκαιτίτης και ο ακαγανίτης, είναι πιο περιορισμένος από θερμοδυναμικής άποψης (Faivre and Frankel, 2016).

5.1. Σύνθεση σωματιδίων οξειδίων και αιματίτη

Λόγω της θερμοδυναμικής σταθερότητάς του ($-742,7 \text{ kJmol}^{-1}$ σε 298 K), ο αιματίτης κυρίως κρυσταλλώνεται σε υδατικό διάλυμα με καθίζηση του διαλύματος FeCl_3 . Σε κάθε περίπτωση, αρχικά σχηματίζεται ασταθής φερριδρίτης, ο οποίος στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε αιματίτη κατά τη διάρκεια ενός σταδίου θερμόλυσης. Τα σωματίδια ρομβοεδρικής μορφής σχηματίζονται σε όξινο μέσο, ενώ τα εξαγωνικά πλακοειδή φυλλάρια αποτελούν τη θερμοδυναμική μορφολογία σε βασικό μέσο (Εικόνα 9). Πράγματι, η θερμόλυση ενός όξινου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ($[\text{Fe}^{III}] = 0,5 \text{ mol}^{-1}$, τελικό $pH = 2,0$) στους 95°C για 7 ημέρες χωρίς ανάδευση και χωρίς άλλα πρόσθετα στοιχεία, οδηγεί σε μονοδιάσπαρτα ρομβοειδή σωματίδια αιματίτη, φανερώνοντας έτσι τις έδρες του. Η μορφολογία των σωματιδίων, προσδιορίζεται με το συνδυασμό της μελέτης μετάδοσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM: transmission electron microscopy) και της μελέτης μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM: atomic force microscopy), μπορεί να εξηγηθεί, εξαιτίας στις ενεργειακές και δομικές μελέτες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η στενή σύνδεση της ανάπτυξης των σωματιδίων, και συνεπώς του μεγέθους τους, με την οξύτητα του διαλύματος. Όσο υψηλότερη είναι η οξύτητα, μεταξύ pH 3 και 1,8, τόσο μεγαλύτερα είναι τα σωματίδια, τα οποία κυμαίνονται από 20 έως 100 nm. Σε πολύ όξινο περιβάλλον, η υδροξυλίωση και η δημιουργία πυρήνων καθίστανται δυσκολότερες και εννοείται η διαδικασία

διαλυτοποίησης-κρυστάλλωσης που οδηγεί στην αύξηση των σωματιδίων. Όταν το pH είναι μεγαλύτερο από 3, σχηματίζονται τόσο αιματίτης όσο και γκαιτίτης.



Εικόνα 9: Απεικόνιση των δύο κύριων μορφολογιών των σωματιδίων του αιματίτη που λαμβάνονται από υδατικό διάλυμα FeCl_3 τόσο σε όξινα όσο και βασικά μέσα με υδροθερμική επεξεργασία και καθίζηση ανθρακικού νατρίου, αντίστοιχα (Faivre and Frankel, 2016).

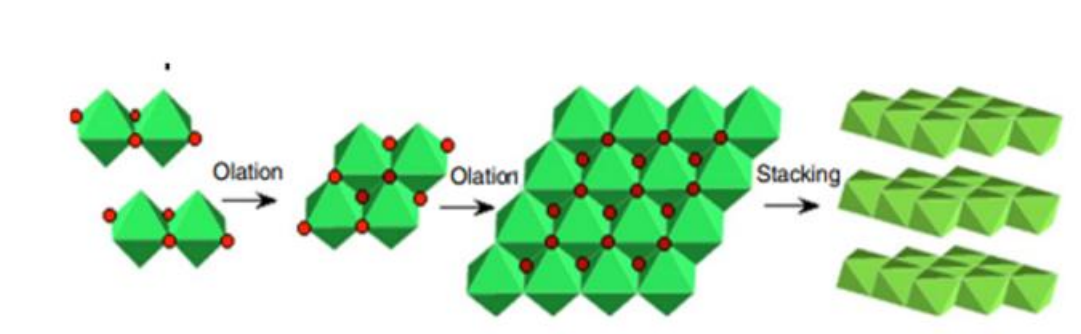
Αντιθέτως, η καθίζηση ενός διαλύματος FeCl_3 (1 mol l^{-1}) σε βασικό διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό φερριδρίτη που εξελίχθηκε σε πλακοειδή φυλλάρια αιματίτη κατά τη διάρκεια θέρμανση, στους 150°C σε αυτόκλειστο. Παρατηρούνται ομοιόμορφα λεπτά εξαγωνικά πλακοειδή φυλλάρια αιματίτη όταν η αναλογία $\text{OH}^- / \text{Fe}^{\text{III}}$ είναι κοντά στα 8-10. Όπως απεικονίζεται στην εικόνα 13 τα εξαγωνικά σωματίδια 2D, σχηματίζονται με (001) βασικό επίπεδο και (012) πλευρικά επίπεδα σύμφωνα με εξαγωνική κλειστή δομή (hcp). Για χαμηλή ποσότητα OH^- , οι ρυθμοί ανάπτυξης των επιπέδων (001) και (012) δεν ελέγχονται αποτελεσματικά με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ακανόνιστων σωματιδίων. Το πάχος από τα πλακοειδή φυλλάρια σχετίζεται με την ποσότητα OH^- . Όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα OH^- , οι έδρες {012} φαίνεται να σταθεροποιούνται σε σύγκριση με τις {001}, ενώ το μήκος από τα πλακοειδή φυλλάρια δεν αλλάζει, παρόλο που είναι παχύτερα.

Η παρουσία των διάφορων συμπλοκών μέσα στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης σωματιδίων οξειδίου και ιδιαίτερα του αιματίτη έχει σημαντική επίδραση στη μορφολογία, η μορφολογία ενός κρυστάλλου εξαρτάται από τους ρυθμούς ανάπτυξης των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Τα επίπεδα με μεγάλη ενέργεια αναπτύσσονται πολύ πιο γρήγορα, σε σχέση με τα επίπεδα που έχουν λιγότερη ενέργεια. Συνεπώς, η μορφολογία στη θερμοδυναμική ισορροπία είναι εκείνη που ελαχιστοποιεί

την ολική ενέργεια στην ελεύθερη επιφάνεια του κρυστάλλου σε σταθερό όγκο και θερμοκρασία και κατά συνέπεια εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Faivre and Frankel, 2016).

5.2. Οξείδια του σιδηρού και οξυδροξείδια από υδατικό σιδηρούχο διάλυμα

Τα υδατικά σιδηρικά σύμπλοκα είναι πολύ πιο όξινα από τα σιδηρούχα σύμπλοκα. Συνεπώς η υδροξυλίωση των κατιόντων συμβαίνει σε διαφορετικό εύρος pH: η υδροξυλίωση κατιόν $Fe(II)$ συμβαίνει σε θερμοκρασία δωματίου μεταξύ τιμών pH 7-9, ενώ για το κατιόν του $Fe(III)$ από pH 1 έως pH 4-5. Η υδροξυλίωση των σιδηρούχων ιόντων που οδηγεί σε $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^0$ υπό αναερόβιες συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση των σιδηρούχων υδροξειδίων, (Εικόνα 10) ένα συμπαγή μπλε-πράσινο χρώμα. Όπως πολλά υδροξείδια που σχηματίζονται από δισθενή κατιόντα, έτσι και το $Fe(OH)_2$ έχει μια δομή τύπου βρουσίτη, ελασματοειδής δομή που αποτελείται από στρώματα οκτάεδρων " $Fe(OH)_6$ " δεσμευμένα στα άκρα.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού σιδηρούχου υδροξειδίου (από Faivre D., 2016)

Σε υδατικό αιώρημα καθώς και σε στερεά κατάσταση, τα σιδηρούχα ιόντα είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση. Έτσι, από το υδροξείδιο $Fe(OH)_2$, είναι δυνατόν να σχηματιστούν μεικτά ($Fe(II)$, $Fe(III)$) ή πλήρως οξειδωμένα ($Fe(III)$) οξυδροξείδια όπως πράσινες σκουριές, γκαιτίτη, λεπιδοκροκίτη, feroxyhyte και μαγνητίτη ανάλογα με την οξείδωση της κινητικής αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, ο μόνος τρόπος λήψη του λεπιδοκροκίτη γ- $FeOOH$ είναι οξείδωση του $Fe(OH)_2$ στον αέρα σε pH 7. Η σύνθεση του λεπιδοκροκίτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια σύμφωνα με το πρωτόκολλο που

περιγράφεται: υδρόλυση άλας σιδήρου (II) και στη συνέχεια οξείδωση του ιζήματος. Οι συνθήκες οξείδωσης (pH, ρυθμός οξείδωσης) πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για να ληφθεί λεπιδοκροκίτης. Η ταχεία οξείδωση μεταξύ 5 και 7,5 ευνοεί τον σχηματισμό λεπιδοκροκίτη από ότι του μαγνητίτη ή του γκαιτίτη. Χρησιμοποιώντας μια έντονη διαδικασία οξείδωσης με υπεροξείδια όπως το H_2O_2 σε υψηλό pH, λαμβάνεται *feroxyhyte* δ -FeOOH, ενώ μειωμένος ρυθμός οξείδωσης οδηγεί σε μαγνητίτη.

Ο μαγνητίτης Fe_3O_4 , με δομή σπινελίου, αποκτάται εύκολα με συγκαθίζηση ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} με λόγο $Fe^{III} / (Fe^{II} + Fe^{III})$ ίσο με 0,66. Η κρυστάλλωση είναι σχεδόν άμεση σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} που παίζει θεμελιώδη ρόλο στη διαδικασία. Η υδρόλυση των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} μπορεί να προκληθεί από διάλυμα NH_4OH ή $NaOH$. Χρησιμοποιώντας διάλυμα NH_4OH , ο έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων είναι περιορισμένος λόγω των κινητικών παραγόντων που ελέγχουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Χρησιμοποιώντας $NaOH$, λαμβάνονται σωματίδια σφαιροειδούς μαγνητίτη και το μέσο μέγεθος μπορεί να ρυθμιστεί σε εύρος μεταξύ 2 και 12 nm χωρίς να προσφύγει στην προσθήκη επιφανειακά ενεργών ουσιών, ελέγχοντας απλώς το pH του μέσου καθίζησης και την ιοντική ισχύ.

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση και μετασχηματίζονται σε μαγκαιμίτη ($[Fe^{3+}]_{Td}[Fe^{3+}_5 / _3V_{1 / 3}]_{Oh}O_4$). Οξείδωση με χρήση αερίου δεν είναι ο μόνος τρόπος για να ληφθεί ο μαγκαιμίτης, καθώς διαφορετικές μεταφορές ιοντικών διεπιφανειών και / ή ηλεκτρονίων ανάλογα με το pH του εναιωρήματος μπορούν επίσης να εμπλέκονται στο μετασχηματισμό. Στο βασικό μέσο, η οξείδωση του μαγνητίτη συνεχίζεται με τη μείωση του οξυγόνου στην επιφάνεια των σωματιδίων (μόνο μεταφορά ηλεκτρονίων) και τον συντονισμό των ιόντων οξειδίου, ενώ σε όξινο περιβάλλον και αναερόβιες συνθήκες, τα επιφανειακά ιόντα Fe^{2+} απορροφώνται ως έξι μόρια νερού που περιβάλλουν ένα άτομο μετάλλου σε ένα σύμπλοκο ιόν σε διάλυμα (μεταφορά ηλεκτρονίων και ιόντων) (Faivre and Frankel, 2016).

6. Γεωλογικές εμφανίσεις και η σχέση τους με τα οξείδια του σιδήρου

Τα ορυκτά οξειδία σιδήρου αποτέλεσαν το επίκεντρο πολλών ερευνών εξαιτίας της ευρείας εμφάνισής τους στη Γη σε ένα εκτεταμένο εύρος θερμοδυναμικών και βιογεωχημικών συνθηκών. Η περιβαλλοντική εξάρτηση του σχηματισμού οξειδίου του σιδήρου, από μόνη της, ενισχύει τη σημασία της μελέτης των οξειδίων του σιδήρου ως δείκτες των τωρινών και παρελθοντικών συνθηκών (π.χ. θερμοκρασία, υγρασία, pH και οξειδοαναγωγικές συνθήκες). Παρακάτω επιχειρείται να δοθούν συνοπτικά οι βασικές πτυχές για το σχηματισμό και τη μετατροπή των ορυκτών του οξειδίου σιδήρου, και τη σχέση τους με τις γεωλογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες.

6.1. Ο στοιχειακός σίδηρος στη ΓΗ

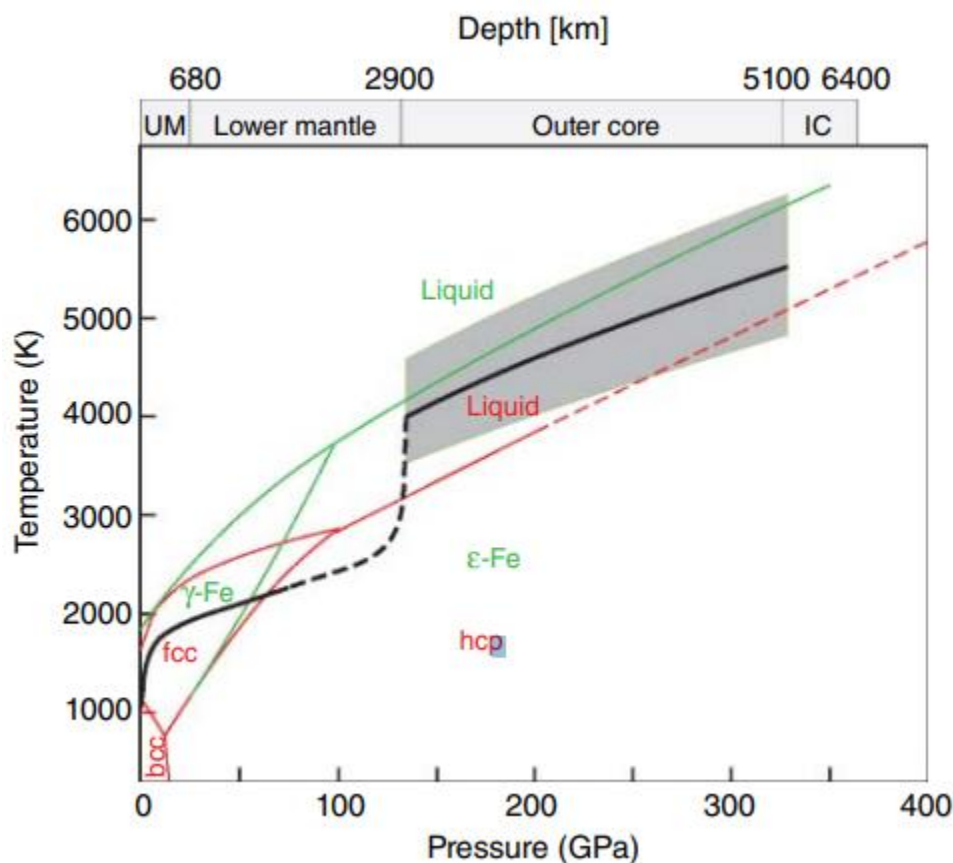
Τα περισσότερα από τα στοιχεία του σιδήρου και τα σιδηρόφυλλα στοιχεία της Γης είναι ταξινομημένα στον πυρήνα, λόγω κάποιας ετερογενούς αρχικής συσσώρευσης, μαζί με μία ή περισσότερων αντιδράσεων πλανητικής χημικής διαφοροποίησης με βάση την πυκνότητα. Ο εσωτερικός πυρήνας αποτελείται κυρίως από σίδηρο, μαζί με Ni και μερικά ελαφρύτερα αλλά και βαρύτερα στοιχεία, σε μια αρκετά στερεή κατάσταση (Εικόνα 9) για να μεταδίδει εγκάρσια σεισμικά κύμα, αλλά ταυτόχρονα να είναι και σεισμικά ανισότροπα. Ο ρευστός εξωτερικός πυρήνας αποτελείται από κράμα σιδήρου με 10-20% ελαφρύτερα στοιχεία όπως S, O, K ή άλλα. Η κλασματική κρυσταλλοποίηση στην κορυφή του εσωτερικού πυρήνα καθώς παγώνει, παράγει επιπλέον υγρό πλούσιο σε ελαφρά στοιχεία, το οποίο βοηθά στη μεταφορά στον εξωτερικό πυρήνα και ενισχύει το γεωμαγνητικό δυναμικό.

Ο πλούσιος σε σίδηρο πυρήνας της Γης αντιπροσωπεύει σχεδόν το ένα τρίτο της μάζας της και περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου. Ωστόσο, ο σίδηρος παραμένει ένα σημαντικό συστατικό τόσο του πυριτικού μανδύα όσο και του φλοιού. Μετά τον σχηματισμό πυρήνα, ο "αρχέγονος μανδύας" είχε ατομικές αναλογίες κατά προσέγγιση $Mg : Fe : Si \sim 8:1:8$. Περαιτέρω διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στον σχηματισμό του φλοιού, ο οποίος εμπλουτίστηκε έντονα με λιθόφυλλα στοιχεία, όπως Si, Al, Ca, Na, και K. Ο Wedepohl τοποθετεί το σίδηρο τέταρτο μεταξύ των οκτώ βασικών στοιχείων του φλοιού, όπου το καθένα από αυτά αποτελεί τουλάχιστον το 1% της μάζας του. Τα οποία φαίνονται παρακάτω:

1. Οξυγόνο: O (47,2%)
2. Πυρίτιο: Si (28,8%)
3. Αλουμίνιο: Al (7,96%)
4. Σίδηρος: Fe (4,32%)
5. Ασβέστιο: Ca (3,85%)
6. Νάτριο: Na (2,36%)
7. Μαγνήσιο: Mg (2,20%) και
8. Κάλιο: K (2,14%).

Από ένα τέτοιο σύνολο συστατικών, γίνεται αντιληπτό ότι τα πυριτικά άλατα και τα οξείδια των Al, Fe και άλλων μετάλλων είναι τα πιο άφθονα και σημαντικά ορυκτά στο φλοιό.

Η κατανομή ηλεκτρονίων του σιδήρου είναι της μορφής: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2$ και σχηματίζει εύκολα κατιόντα χάνοντας είτε δύο ηλεκτρόνια από 4s (σιδηρούχο, Fe^{2+}) είτε μαζί με αυτά και ένα ηλεκτρόνιο από 3d (σιδηρικό, Fe^{3+}). Υπάρχουν και άλλες πιθανές καταστάσεις σθένους, αλλά είναι λιγότερο συχνές. Η αφθονία του σιδήρου και η μεταβλητή κατάσταση σθένους του εξασφαλίζουν την ενσωμάτωσή του σε μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών, συμπεριλαμβανομένων σουλφιδίων, θεικών και ανθρακικών ενώσεων, καθώς επίσης οξειδίων και πυριτικών ορυκτών (από Faivre D., 2016).



Εικόνα 11: Διαγράμματα φάσεων του Fe: η κόκκινη καμπύλη από Tateno et al. και η πράσινη καμπύλη από τους Anzellini et al., και τα δύο βασίζονται σε πειράματα στατικής πίεσης με διαμάντι-άκμονα και περιθλασομετρίας ακτίνων-X γρήγορου συγχρονισμού. Anzellini et al. επαναδιατύπωσε τα όρια στερεού-υγρού των Tateno et al. ως αρχή της γρήγορης ανακρυστάλλωσης και όχι της τήξης. Η μαύρη καμπύλη είναι η γεωθερμία των Anzellini et al. [28], ενώ η γκριζα περιοχή παρουσιάζει την αβεβαιότητα. Άνω μανδύας UM (Uppermantle), εσωτερικός πυρήνας IC (innercore), ο κυβικός κεντρικός (άλφα) σίδηρος bcc (body-centered cubic), κυβικό (gamma) σίδηρο fcc (face-centered cubic), εξαγωνική κλειστή δέσμη (έψιλον) σιδήρου hcp (hexagonal close-packed) (Faivre D., 2016)

6.2. Ορυκτολογικές μορφές των οξειδίων του σιδήρου

Είναι γνωστό ότι τα οξείδια του σιδήρου περιέχουν μόνο Fe και O, όπου το Fe υπάρχει σε δισθενή (σιδηρούχο) κατάσταση, τρισθενή (σιδηρικό) κατάσταση ή σε κατάσταση μικτού σθένους. Επί του παρόντος, υπάρχουν μόνο τέσσερα γνωστά φυσικά ορυκτά οξειδίου του σιδήρου (Πίνακας 2) . Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) περιέχει τόσο Fe^{2+} όσο και Fe^{3+} , με στοιχειομετρική αναλογία 1: 2. Ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και

ο λεπιδοκροκίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) έχουν αμφότερα τρισθενή σίδηρο, ενώ ο βουστίτης (FeO) αποτελείται αποκλειστικά από δισθενή σίδηρο. Αξίζει να αναφερθεί η πρόσφατη ανακάλυψη μιας υψηλής πίεσης φάση Fe_4O_5 που πιθανόν να εγκαθίσταται στον ανώτερο μανδύα. Παρόλο που δεν έχει ακόμη εντοπιστεί στο φυσικό περιβάλλον, ο σχηματισμός του από τη διάσπαση του μαγνητίτη, που είναι γνωστό ότι υπάρχει στον ανώτερο μανδύα, και η γνωστή ανάκτησή του σε συνθήκες περιβάλλοντος οδηγούν στο συμπέρασμα ότι είναι μόνο θέμα χρόνου το Fe_4O_5 να αναγνωριστεί σε δείγμα φυσικού πετρώματος.

Πίνακας 2: Φυσικά ορυκτά οξειδίου του σιδήρου (s.l.) (Faivre and Frankel, 2016).

Ορυκτά	Χημικοί τύποι	Κρυσταλλική συμμετρία
Βουστίτης	FeO	Ισομετρική- Εξαοκταεδρική
Μαγνητίτης	Fe_3O_4	Κυβικό σπινέλιο
Χωρίς ονομασία φάση υψηλής πίεσης	Fe_4O_5	
Αιματίτης	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ρομβοεδρική
Μαγκαιμίτης	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Κυβικό σπινέλιο
Γκαιτίτης	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ορθορομβικό
Ακαγκαινίτης	$\beta\text{-FeOOH}$	Μονοκλινικό
Λεπιδοκροκίτης	$\gamma\text{-FeOOH}$	Ορθορομβικό
Feroxyhyte	$\delta'\text{-FeOOH}$	Εξαγωνική
Φερριδρίτης	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ή $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Εξαγωνική
Schwertmannite	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Τετραγωνική
Πράσινη σκουριά	$\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_y(\text{OH})_{3x+2y-x}(\text{A}^-)_x$ Όπου A^- είναι Cl^- ή 0.5SO_4^{2-}	Ρομβοεδρική Εξαγωνική
Μπερναλίτης	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Ορθορομβικό

Τέλος, οι υποκαταστάσεις κατιόντων στα οξείδια του σιδήρου είναι συνηθισμένες και έχουν ως αποτέλεσμα μια σειρά στερεών διαλυμάτων όπως αυτών του μαγνητίτη-ulvospinel ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ όπου το x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του ulvospinel, $(0 \leq x \leq 1)$ και του αιματίτη-ιμενίτη ($\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ όπου το y είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του ιμενίτη, $0 \leq y \leq 1$), όπου το τιτάνιο υποκαθιστά τον τρισθενή σίδηρο

($\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$). Αυτοί είναι βασικοί γεωλογικοί δείκτες της πετρολογικής προέλευσης των πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Όλες οι παραπάνω συνθέσεις θα αναφέρονται ως οξειδία του σιδήρου.

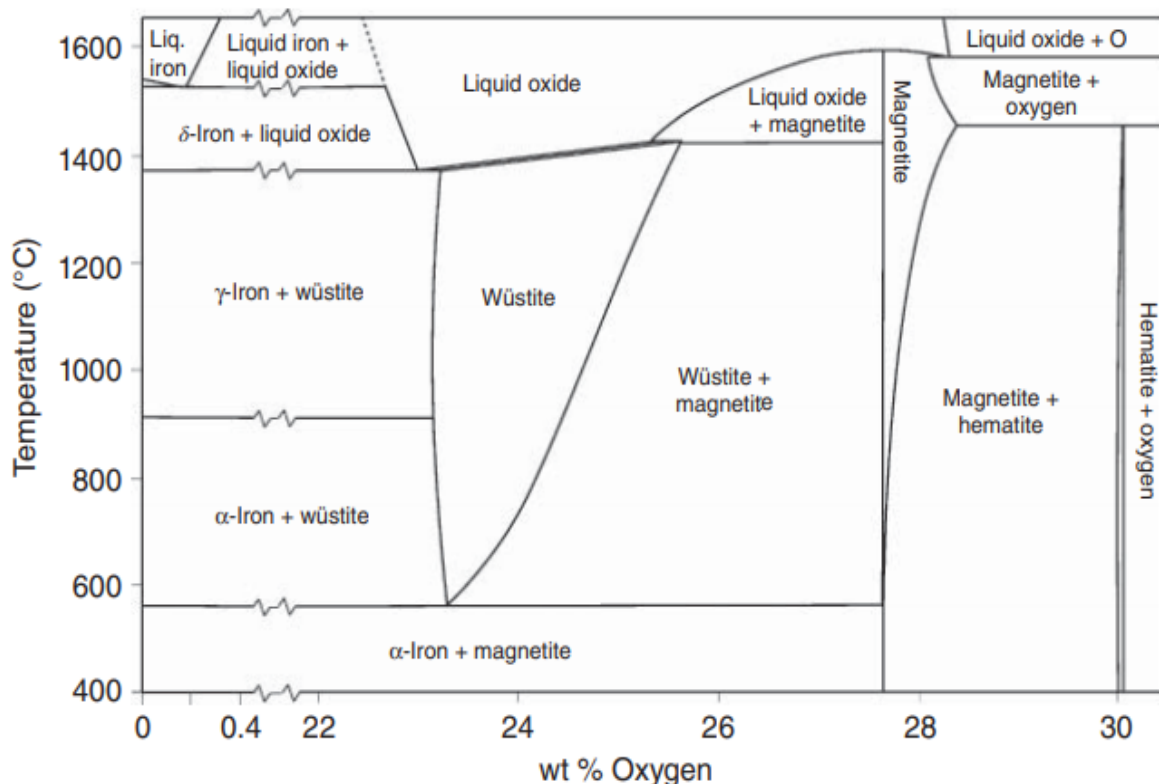
6.3. Γεωλογική εμφάνιση και συνάφεια των οξειδίων του σιδήρου

Η γεωλογική εμφάνιση των οξειδίων του σιδήρου ξεκινά είτε με την κρυσταλλοποίηση ενός τήγματος, την καθίζηση από ένα διάλυμα, τη εξαλλοίωση μιας προϋπάρχουσας ορυκτής φάσης, ή με μεταφορά ως κλαστικά συστατικά. Οι πρώτες τρεις διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου διέπονται από τη θερμοδυναμική και τη βιογεωχημεία: η θέση του σχηματισμού των ορυκτών και εκείνη της συνθήκης είναι μια και είναι η ίδια, ως εκ τούτου η γεωλογική συνάφεια αυτών των οξειδίων του σιδήρου, σε πρώτη φάση, αποκαλύπτει τις «τοπικές» συνθήκες γένεσής τους. Η γεωλογική σχέση των οξειδίων του σιδήρου που εμφανίζονται ως κλαστικά συστατικά μπορεί, για παράδειγμα, να δώσει στοιχεία για τη δράση της διάβρωσης και της μεταφοράς από τοπικές σε παγκόσμιες μεταβλητές κλίμακες (από Faivre D., 2016).

6.3.1. Κρυσταλλοποίηση από τήξη

Η θερμοκρασία, η πίεση αλλά κυρίως η πτητικότητα του οξυγόνου, όπως και η σύνθεση του τήγματος καθορίζουν τη φάση ή τις φάσεις των οξειδίων του σιδήρου που πρόκειται να κρυσταλλωθούν. Οι συνθήκες της ανάπτυξης των κρυστάλλων των οξειδίων του σιδήρου από ένα τήγμα μπορούν να προβλεφθούν από πειραματικά διαγράμματα που καθορίζουν τις περιοχές σταθερότητας των φάσεων. Το διάγραμμα φάσης, θερμοκρασίας-σύστασης, του συστήματος FeO σε 1 atm (Εικόνα 12) δείχνει το ευρύ φάσμα των συνθηκών υπό τις οποίες μπορεί να κρυσταλλωθεί ο μαγνητίτης και εξηγεί την παρουσία του μαγνητίτη στις γεωλογικές έρευνες. Επιπλέον, όταν εξετάζονται υψηλότερες πιέσεις, είναι γνωστό ότι ο μαγνητίτης είναι ανθεκτικός έως τα ~25 GPa, σε θερμοκρασία δωματίου, πριν μετασχηματιστεί σε πυκνότερη πολυμορφική φάση. Σε αυξημένες θερμοκρασίες ο μετασχηματισμός επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες πιέσεις, συγκεκριμένα στους 1000 K το όριο είναι περίπου 15 GPa. Από τη θεμελιώδη θεωρία πυκνότητας, προκύπτει ότι η μετάβαση του μαγνητίτη, σε υψηλές πιέσεις, γίνεται σταδιακά μέχρι τα ~ 60GPa, παρατείνοντας έτσι την πιθανή

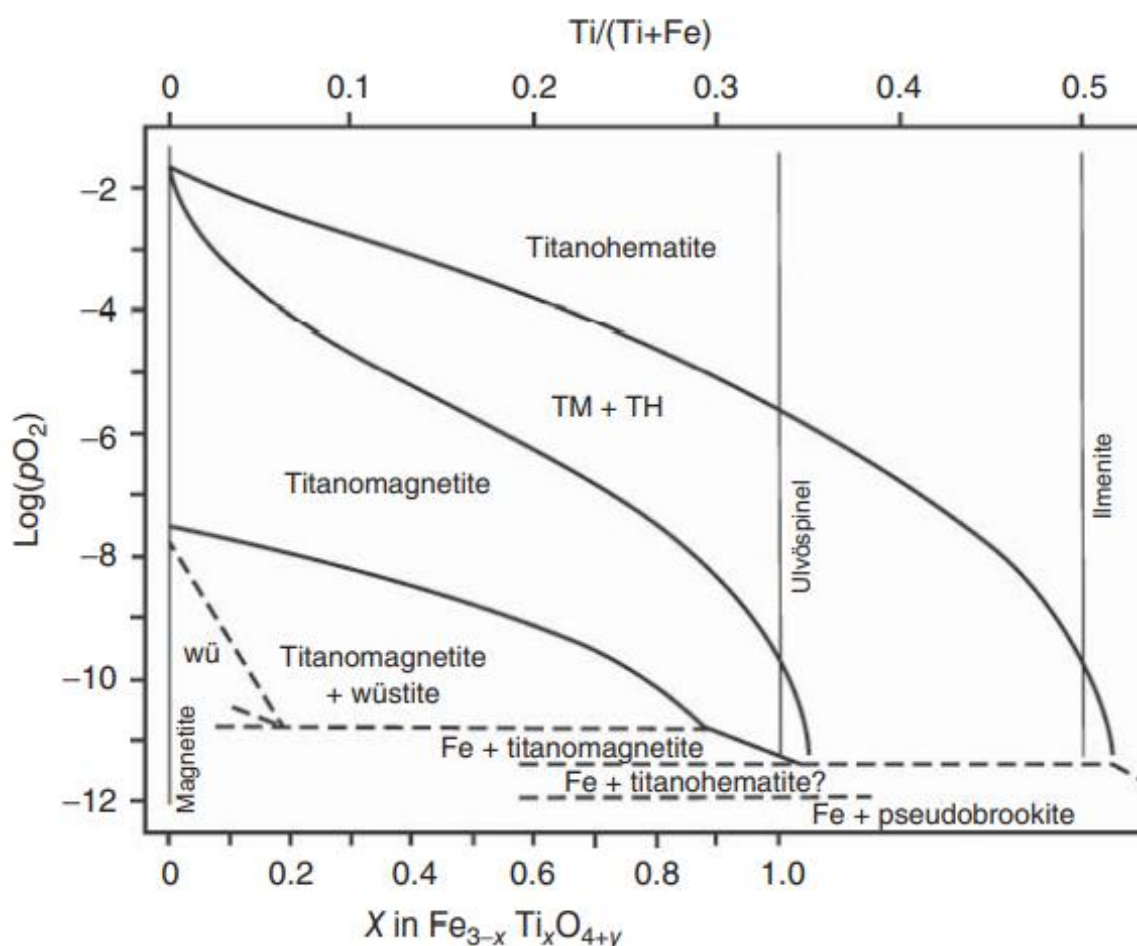
εμφάνιση μαγνητίτη σε υψηλής πίεσης μορφή στον κατώτερο μανδύα. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, ο μαγνητίτης μπορεί επίσης να αποσυντεθεί και σε ~ 9,5-11 GPa (95-110 kbar) και 973-1673K (700-1400 ° C) σε αιματίτη και Fe_4O_5 .



Εικόνα 12: Διάγραμμα φάσης θερμοκρασίας-σύστασης του συστήματος σιδήρου-οξυγόνου σε συνολική πίεση 1 atm (Faivre and Frankel, 2016).

Είναι γνωστό ότι από τους συνυπάρχοντες ρομβοεδρικούς και κυβικούς φαινοκρυστάλλους των οξειδίων τιτανίου και σιδήρου (Εικόνα 13), μπορούν να εκτιμηθούν η πτητικότητα του οξυγόνου και η θερμοκρασία του τήγματος κρυστάλλωσης εάν θεωρηθεί ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Επομένως, τα οξείδια του σιδήρου πέρα από το ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταγραφείς του γεωμαγνητικού πεδίου, δρουν και σαν γεωθερμο-οξυβαρόμετρα. Η παρουσία του μαγνητίτη στο γήινο φλοιό σε σχέση με τα άλλα οξείδια του σιδήρου, προκύπτει από την πτητικότητα του οξυγόνου στο τήγμα, η οποία σπανίως εμφανίζει χαμηλές τιμές ώστε να σχηματιστεί βουσίτης (παραδείγματα εξαιρέσεων: ζώνες υποβύθισης όπου η ανάμιξη ανθρακικών ιζημάτων με τήγμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία

αναγωγικών συνθηκών (σερπεντινίωση περιδοτιτών), ούτε είναι αρκετά υψηλή, ώστε να ευνοηθεί ο σχηματισμός αιματίτη (παραδείγματα εξαιρέσεων: φουμαρόλες, λίμνες ψυχρής λάβας, δηλαδή κοντά σε επιφανειακές συνθήκες). Ωστόσο, στο μανδύα, η πτητικότητα του οξυγόνου fO_2 είναι κατά πέντε λογαριθμικές μονάδες μικρότερη από την αντίστοιχη πτητικότητα φαιαλίτη-μαγνητίτη-χαλαζία (FMQ), καθιστώντας έτσι δυνατή τη δημιουργία του βουσίτη (Faivre D., 2016).



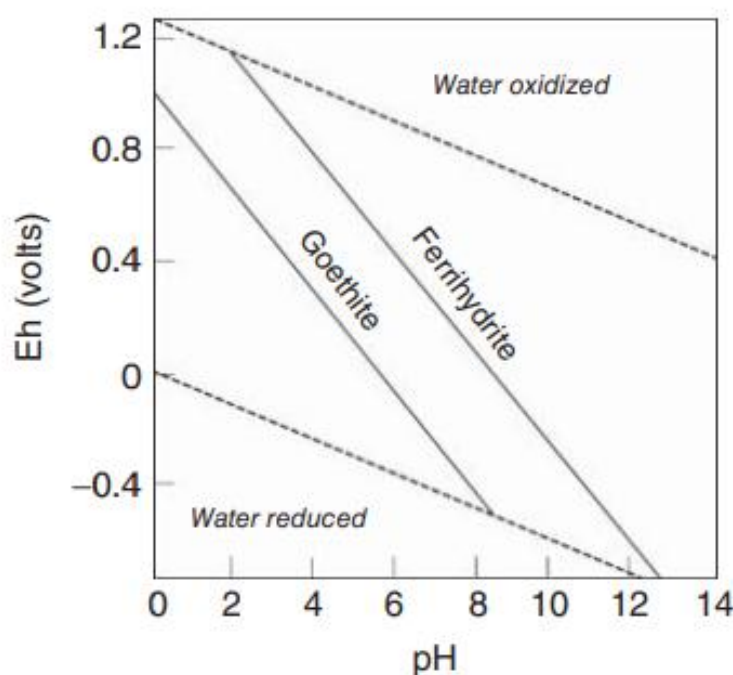
Εικόνα 13: Διάγραμμα φάσης Fe-Ti-O σε 1300° C. TH: ρομβοεδρικά στερεά διαλύματα (αιματίτη- Κλημεντίνη) TM: στερεά διαλύματα σπινελίου (μαγνητίτη- ulvospinel) wü: φάση Fe_{1-x}O βουσίτη, Fe: μεταλλική φάση Fe. Οι κατακόρυφες γραμμές αντιπροσωπεύουν $\text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Fe})$ τεμαχίων μαγνητίτη, ουλβοσπινέλιο και ιλλιμενίτη (Senderov et al. 1993)

6.3.2. Χημική εξαλλοίωση και μετασχηματισμός

Σε περιβάλλον κοντά στην επιφάνεια, τα οξειδία σιδήρου μπορούν να σχηματιστούν από την καθίζηση από διάλυμα που περιέχει δισθενές ή τρισθενές σίδηρο ή με την εξαλλοίωση μιας πρόδρομης ορυκτής φάσης μέσω διάλυσης και επανακαθίζησης, είτε μέσω τοποτακτικού ή ψευδομορφικού μετασχηματισμού στερεάς κατάστασης. Η χαμηλή έως πολύ χαμηλή διαλυτότητα των οξειδίων του σιδήρου σε συνδυασμό με ότι ο περισσότερος σίδηρος απαντάται ως τρισθενή οξειδία του σιδήρου, θα πρέπει να οδηγήσει σε έλλειψη της κινητικότητας του σιδήρου στη φύση. Ωστόσο, γεωλογικές εμφανίσεις, όπως αυτές του συμπαγούς σιδήρου στα εδάφη και της ανάπτυξης εναποθέσεων σιδηρομεταλλεύματος είναι δύο παραδείγματα που δείχνουν ότι στην πραγματικότητα ο σίδηρος είναι διαλυτός και 'εύελικτος'. Σε θερμοκρασίες και πιέσεις περιβάλλοντος, το pH και το Eh είναι οι κύριοι δείκτες οι οποίοι υποδεικνύουν θερμοδυναμική σταθερότητα και συνεπώς την ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου. Από εργαστηριακά πειράματα παρατηρήθηκε ότι παράγοντες όπως η σχετική υγρασία, ο ρυθμός οξείδωσης του Fe^{2+} , η συγκέντρωση άλλων ανιόντων (π.χ. χλωρίου, φωσφορικών), κατιόντων (αργίλιο, διοξείδιο του πυριτίου) ή οργανικά σύμπλοκα, καθώς επίσης και το μέγεθος των σωματιδίων (ή της επιφάνειας) ελέγχουν την ορυκτολογία του κατακρημνίσματος ή το τελικό προϊόν της εξαλλοίωσης. Ο τρόπος με τον οποίο οι εργαστηριακές παρατηρήσεις μεταφράζονται στη φύση δεν είναι απλή. Η εικόνα 14 παρουσιάζει την υψηλή σταθερότητα του γκαιτίτη σε σχέση με τον φερριδρίτη σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH, ωστόσο ο φερριδρίτης βρίσκεται συνήθως στη φύση, παρέχοντας ενδείξεις για αντιδράσεις που δεν έχουν έλθει σε ισορροπία.

Ο φερριδρίτης είναι μια κρυσταλλική, αμετάβλητη, εξαγωνική σιδηρική ένωση με τάξη μεγέθους το νανόμετρο, ενώ είναι συνήθως το πρώτο προϊόν της διαγένεσης του σιδήρου στα ιζήματα. Όντας δομικά ασταθής κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος, μπορεί να θεωρηθεί ως η πρόδρομος ορισμένων από τα πιο σταθερά οξειδία σιδήρου, στα εδάφη. Η δομή αποτελείται από ανιόντα εξαγωνικής κλειστής δέσμης hcp (hexagonal close packing) (O και OH). Έχει επίσης υποστηριχθεί ότι υπάρχει μια διατεταγμένη έκδοση φερριδρίτης δύο γραμμών, αλλά, μέχρι στιγμής δεν έχει επιβεβαιωθεί από άλλες πηγές. Ο φερριδρίτης αποβάλλει τα προσκολλημένα σε αυτόν μόρια νερού για να μετατραπεί (εντός διαλύματος) είτε σε γκαιτίτη είτε σε αιματίτη. Και οι δύο παραπάνω περιπτώσεις φερριδριτών και υδρομαγκαιτίτη έχουν προταθεί ως πιθανές αιτίες του μαγνητικού κόκκινου εδάφους στην Ανδαλουσία της

Ισπανίας. Μια άλλη πηγή μπορεί να είναι τα νανοσωματίδια του μαγκκαιμίτη όταν παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα (Εικόνα 15) .



Εικόνα 14: Σχέση Eh-pH για γκαιτίτη και φερριδρίτης σε Fe^{2+} , δραστηριότητας 10^{-4} M και στα 100 kPa και 25 ° C. (Schwertmann 2003)

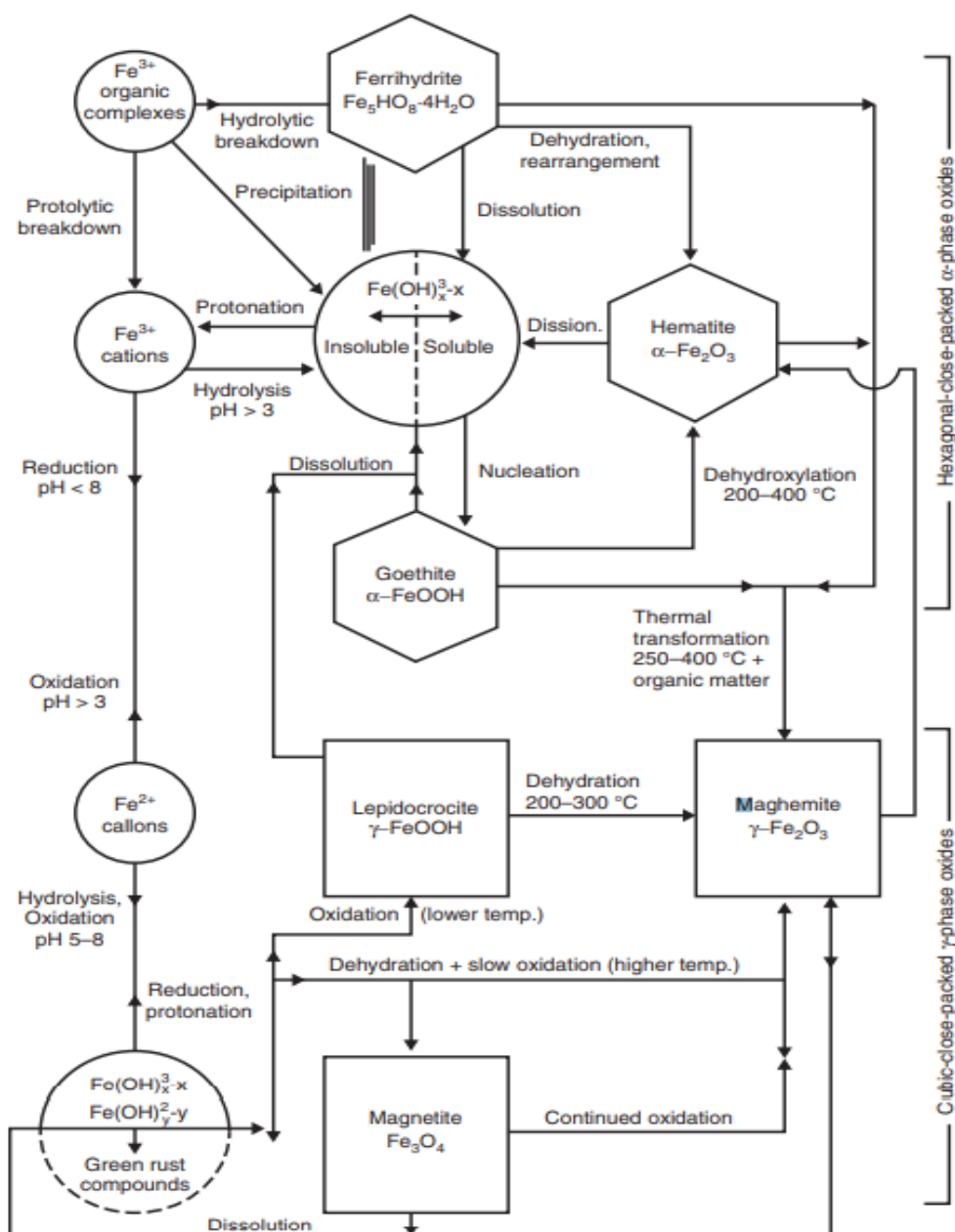
Όπως έδειξε ο Navrotsky, ο νανοφασικός μαγκκαιμίτης μπορεί να είναι πιο σταθερός από τον αιματίτη και θεωρείται ότι μπορεί να είναι η πηγή των κόκκινων μαγνητικών εδαφών, το χρώμα των οποίων αντικατοπτρίζει την παρουσία αιματίτη μαζί με μαγκκαιμίτη νανοφάσης.

Ένα ολοκληρωμένο διάγραμμα σχηματισμού και μετατροπής των οξειδίων του σιδήρου δίνεται από τον Schwertmann (2003) (Εικόνα 15). Οι μηχανισμοί αυτών των διόδων περιλαμβάνουν:

- (i) υδρόλυση διαλυμάτων αλάτων με τρισθενή σίδηρου ή οξειδωμένα διαλύματα αλάτων με δισθενή σίδηρου
- (ii) θερμική αποσύνθεση της στερεής φάσης σε ξηρή κατάσταση ή μέσω διαλύματος (π.χ. υδροθερμική ρύθμιση)
- (iii) πλήρη διάλυση και επανακατακρήμνιση.

Γενικά, οι αντιδράσεις αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσης εμφανίζονται μεταξύ δύο ορυκτών της ίδιας κρυσταλλικής συμμετρίας (φερριδρίτης προς αιματίτη ή γκαιτίτης

προς αιματίτη), ενώ απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία ή διάλυση και επανακατακρήμνιση για να επέλθει η εξαλλοίωση μιας εξαγωνικής ένωσης σε κυβική (π.χ. γκαιτίτης σε μαγκαιμίτη) και αντίστροφα (μαγκαιμίτης σε αιματίτη). Ο ρόλος των βακτηρίων που ανάγουν το σίδηρο κατά το σχηματισμό οξειδίου του σιδήρου σε υδατικά και εδαφικά περιβάλλοντα δεν είναι αμελητέος, παρόλο που στη φύση η διάβρωση αβιοτικών στοιχείων από βιολογικές ενδιάμεσες διόδους μπορεί να είναι δύσκολη αλλά ενδεχομένως δυνατή. Οι ανόργανοι παραγόμενοι νανοκρύσταλλοι του μαγνητίτη παρουσίασαν μια πορώδη νανοδομή, ενώ οι βιογενώς επαγόμενοι κρύσταλλοι ήταν εξαιρετικά κρυσταλλικοί και εύεδροι/ιδιόμορφοι, λειτουργώντας έτσι σαν ένα μέσο αναγνώρισης των διόδων αβιοτικού έναντι βιοτικού σχηματισμού στη φύση. Μια διαφορά που αντιμετωπίζει ο μαγνητίτης σε νανοφάση στη φύση είναι η σταθερότητα σε ένα ανοιχτό σύστημα, όπως το έδαφος, όπου η μετατόπιση, η οξείδωση και η αναγωγή μπορεί να ποικίλουν σε αντίστοιχα μικροσκοπικά περιβάλλοντα.



Εικόνα 15: Κοινές δίοδοι σχηματισμού και μετασχηματισμού οξειδίου του σιδήρου. (Schwertmann, 2000)

6.4. Οξείδια του σιδήρου σε ηπειρωτικές αποθέσεις σκόνης

Κλαστικά οξειδίου του σιδήρου σε ιζήματα έχουν χαρακτηριστικά που προκαλούνται από τις συνθήκες της αρχικής τους κρυστάλλωσης ή καθίζησης, καθώς και χαρακτηριστικά που λόγω των επακόλουθων διεργασιών αποσάρθρωσης, διάβρωσης, μεταφοράς, εναπόθεσης και την πιθανή αποθετική χημική εξαλλοίωση. Έτσι, περιέχουν πολύπλοκες πληροφορίες σχετικά με το μητρικό πέτρωμα και το

περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ παρέχουν μια βάση για την ανακατασκευή τοπικών, περιφερειακών και μερικές φορές παγκόσμιων φαινομένων.

Οι πηγές της ηπειρωτικής σκόνης είναι ευρέως διαδεδομένες όχι μόνο σε ερήμους όπως η Σαχάρα αλλά και στις επίπεδες, ευρείες λεκάνες που έχουν χαραχθεί από παγετώνες του Τεταρτογενούς, οι οποίες περιέχουν πλέον αμμώδη και λασπώδη κατάλοιπα παγετώνων γνωστά ως “moraines”. Εδώ δίνεται έμφαση στην τελευταία περίπτωση, επειδή περιέχουν μια ποικιλία από οξειδία του σιδήρου που όταν ενσωματώνονται σε αιολικές αποθέσεις σκόνης και παρέχουν πληροφορίες για τις περιβαλλοντικές και κλιματικές αλλαγές στις ηπείρους κατά το Τεταρτογενές. Πρόσθετες πηγές σκόνης είναι οι λίμνες παγεωτικών στρωμάτων, καθώς όλο το νερό εξατμίστηκε κατά τη διάρκεια ζεστού και ξηρού κλίματος και έτσι συνεισφέρουν σκόνη μέσω του αέρα. Εάν αυτές οι περιοχές βρίσκονται σε διόδους εποχιακών ανέμων που ελέγχονται από αεροχείμαρρους υψηλών επιπέδων, η σκόνη ανυψώνεται και μεταφέρεται σε αποστάσεις εκατοντάδων χιλιομέτρων ή και περισσότερο. Οι μεγάλες λίμνες ή οι λεκάνες απορροής ποταμών μπορούν να βυθίσουν μέρος της σκόνης, αλλά οι λεπτότερες σκόνες (υπομικρόμετρο έως δεκάδες μικρόμετρα) μπορούν να διασχίσουν αποστάσεις τόσο μεγάλες όσο ο Ειρηνικός ή ο Ατλαντικός ωκεανός. Η εναπόθεση σκόνης λαμβάνει χώρα όταν οι ταχύτητες του ανέμου μειώνονται αργά ή ξαφνικά όταν ο άνεμος που περιέχει σκόνη συναντά λόφους ή βουνά. Οι επαναλαμβανόμενες εναποθέσεις μπορούν να οδηγήσουν σε αποθέσεις σκόνης πάχους εκατοντάδων μέτρων όπως έχει παρατηρηθεί στην Κίνα και την κεντρική Ευρασία ή δεκάδες μέτρα όπως στην Αλάσκα, τις Κεντρικές Ηνωμένες Πολιτείες, τη Νότια Αμερική και τη Δυτική Ευρώπη. Οι πρώτοι γερμανόφωνοι γεωλόγοι χαρακτήρισαν την εναποτιθέμενη σκόνη σαν loess ή loose αποθέσεις. Οι επαναλαμβανόμενες κλιματικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της τελευταίας περίπου χιλιετίας βοήθησαν στην ανάπτυξη εδαφών πάνω από τις χαλαρές αυτές αποθέσεις, όπως στην Κίνα, με τη βοήθεια αυξημένης θερμοκρασίας και βροχοπτώσεων. Όταν τέτοια στρώματα εδάφους καλύπτονται από νέες χαλαρές αποθέσεις κατά τη διάρκεια ψυχρότερων και ξηρότερων κλιμάτων, τότε τα θαμμένα αυτά στρώματα ορίζονται ως paleosols. Οι ογκώδεις Loessaποθέσεις (με παρεμβαλλόμενα paleosols στρώματα) σχηματίστηκαν ακόμα και αρκετά εκατομμύρια χρόνια πριν, όπως αυτά στην Κίνα, και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές και κλιματικές μεταβολές για μεγάλα χρονικά διαστήματα, τα όρια αυτών των περιόδων μπορεί να οριστούν με

ακρίβεια. Το πρώτο πρόβλημα με την ακρίβεια προκύπτει από τη δυσκολία απόλυτης χρονολόγησης της ηλικίας των Loess/paleosols στρώματων επειδή δεν είναι φυσικοχημικά "κλειστά" συστήματα. Η φυσική απώλεια υλικού, η διαγένεση και η εδαφογένεση, καθώς και η έλλειψη άνθρακα στα στρώματα loess, εντείνουν το πρόβλημα της χρονολόγησης ακόμα περισσότερο.

Αν και είναι απίθανο τα μεμονωμένα σωματίδια αιματίτη ή γκαιτίτη να υπάρχουν στις περιοχές, θεωρείται πιθανό τα ορυκτά αυτά να είναι παρόντα ως μικρά τμήματα ή "κηλίδες" σε πυριτικά ορυκτά φτωχά σε σίδηρο κατά τη διάρκεια της **αναπήδησης** τους και εφόσον έχουν υποστεί περιστασιακές βροχοπτώσεις, όπως συμβαίνει σε ξηρά εδάφη. Η εξαλλοίωση τέτοιου φτωχού κρυσταλλικού αιματίτη ή γκαιτίτη (κατά τη διάρκεια της ξηρής φάσης μετά από τις βροχοπτώσεις μουσώνων) στο Κινέζικο οροπέδιο Loess, Chinese Loess Plateau (CLP) για την παραγωγή μαγνητίτη με τάξη μεγέθους από υπομικρόμετρο έως νανόμετρο ή οξειδωμένου μαγνητίτη στα παλαιοεδαφικά στρώματα δεν έχει ακόμη μελετηθεί διεξοδικά. Οι ογκώδεις χαλαρές αποθέσεις (χωρίς μαγνητικό διαχωρισμό) που σχηματίστηκαν από ωκεάνια ιζήματα κοντά στα όρια της Βόρειας και Νότιας Αμερικής παρουσιάζουν μια διτροπική κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων με ανώτατο όριο μεγέθους κοντά στα 30 μm και με κατώτατο, ασύμμετρα κοντά στα 10 μm , καθώς έχουν εντοπιστεί και μικροί κόκκοι μεγέθους σημαντικά μικρότερου από 2 μm . Τα μαγνητικά οξείδια σιδήρου όπως μαγνητίτης, οξειδωμένος μαγνητίτης (δηλαδή συνθέσεις που αντιστοιχούν σε ένα στερεό διάλυμα μεταξύ μαγνητίτη και μαγκαιμίτη), γκαιτίτης και αιματίτης –έχουν μέγεθος κόκκου κοντά στα $\sim 10 \mu\text{m}$.

Παρόλο που είναι δυνατόν να αποδειχθεί ότι η μετατροπή του φερριδρίτη σε αιματίτη μπορεί να συμβεί μέσω αφυδροξυλίωσης της στερεή φάση, οι Schwertmann et al έχουν υποστηρίξει ότι στη φύση πρέπει να υπάρχει νερό κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας αντίδρασης και ανακρυστάλλωσης σε αιματίτη. Αν αληθεύει η παραπάνω απαίτηση ύπαρξης νερού στο έδαφος κατά την ανακρυστάλλωση του αιματίτη, τότε αποδυναμώνεται η άποψη ότι η αναλογία του γκαιτίτη προς τον αιματίτη στον ορίζοντα B οποιουδήποτε δεδομένου εδάφους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της καθίζησης (ή της καθίζησης εκτός της εξάτμισης). Οι Kampf και Schwertmann έχουν υποστηρίξει στο παρελθόν ότι η αναλογία του γκαιτίτη προς τον αιματίτη στις εύκρατες περιοχές της Ευρώπης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για θερμές, υγρές συνθήκες. Εντούτοις, από το 1990, ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων

θεωρούσε έντονα το σιδηρομαγνητικό μαγνητίτη ή / και τον μαγκαιμίτη, ή ένα στερεό διάλυμα αυτών των δύο, ως κύριο δείκτη για τις βροχοπτώσεις της σύγχρονης και Τεταρτογενούς περιόδου. Η παραδοχή αυτή πλέον αλλάζει, καθώς κάποιες παλαιότερες και κάποιες νέες παρατηρήσεις σχετικά με τη σχέση μεταξύ καθίζησης και παραγωγής αντι-σιδηρομαγνητικού αιματίτη και γκαιτίτη έχουν έρθει στο προσκήνιο.

Από πολλούς παρατηρήθηκε ότι ο νέο διαμορφωμένος μαγνητίτης υπήρχε στους εδαφικούς ορίζοντες A και B κατακρίθηκε αρχικά, λόγω της έλλειψης διαδρομής για τον σχηματισμό κυβικού μαγνητίτη από φερριδρίτη hcp (hexagonal close packing), αλλά επανειλημμένες παρατηρήσεις στο μαγνητίτη και στο μαγκαιμίτη νανοφάσης σε επιφανειακά εδάφη στο Ηνωμένο Βασίλειο και τις Ηνωμένες Πολιτείες έγειραν το ερώτημα της προέλευσης του νέου διαμορφωμένου μαγνητίτη. Η οργανική παραγωγή νανοφασικού μαγνητίτη και αργότερα η παρατήρηση των βιογενών σωματιδίων μαγνητίτη στα βακτήρια του ελώδες εδάφους, οδήγησε σε μια γενική υπόθεση ότι μαζί με τον φερριδρίτη, τον γκαιτίτη και τον αιματίτη, το μαγνητίτη (και ο οξειδωμένος μαγνητίτης ή ο μαγκαιμίτης) φέρνουν και αυτά σιδηρούχα ορυκτά στη επιφάνεια του έδαφος. Επιπροσθέτως, οι Lovley και Sparks et al. έχουν αποδείξει διεξοδικά την παραγωγή νανοφασικού έξω κυτταρικού μαγνητίτη σε καθαρές καλλιέργειες βακτηρίων που ανάγουν το σίδηρο. Ωστόσο, η διατήρηση αυτού του έξω κυτταρικού μαγνητίτη είναι ένα ζήτημα που δεν έχει ακόμη απαντηθεί ικανοποιητικά.

7. Χρήσεις των οξειδίων του σιδήρου για την κατασκευή χρωμάτων

Η σκουριά μπορεί να είναι όμορφη. Το ίδιο οξείδιο του σιδήρου που μπορεί να καταστρέψει ένα αυτοκίνητο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη διακόσμηση και τη ζωγραφική. Για παράδειγμα οι τοιχογραφίες των σπηλαίων αποτελούν ένα παραστατικό αρχείο της ανθρωπότητας για σχεδόν χίλιες γενιές. Τα σπουδαιότερα ευρήματα βρέθηκαν στη Γαλλία και στη Βόρεια Ισπανία, ενώ πιο πρόσφατα, το 1994, ανακαλύφθηκαν εντυπωσιακές τοιχογραφίες στο σπήλαιο Chauvet. Σύμφωνα με τις μετρήσεις χρονολόγησης ραδιενεργού άνθρακα, είναι ηλικίας 30.000 ετών, και είναι οι παλαιότερες που έχουν βρεθεί. Σήμερα, τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή χρωμάτων. Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να

έχουν οι χρωστικές ουσίες είναι το χρώμα, η καλή ικανότητα επίστρωσης, η ικανότητα να απορροφούν ελαία, το ουδέτερο pH όταν αιωρείται στο νερό, η απουσία άλλων υδροδιαλυτών αλάτων, η σταθερότητα στο έντονο φως και το χαμηλό κόστος.

Τα οξείδια του σιδήρου απαντώνται σε μια ποικιλία χρωμάτων και αυτά μπορεί να αναμιχθούν για να δημιουργηθούν νέα χρώματα: ο αιματίτης προσδίδει κόκκινο χρώμα, ο λειμωνίτης κίτρινο και μαγνητίτης καφέ έως μαύρο. Στη φύση, το μαγγάνιο συχνά συνδέεται με αυτά τα ορυκτά και ανάλογα με την περιεκτικότητά του επηρεάζει το χρώμα. Εμπορικά, υπάρχει μια διαβάθμιση των αποχρώσεων από το κόκκινο και το κίτρινο που είναι πλούσιες σε σίδηρο και φτωχές σε μαγγάνιο (ώχρα) έως το πορτοκαλί της σιέννα και το σκούρο καφέ της όμπρας, η οποία είναι πλούσια σε σίδηρο και μαγγάνιο (Πίνακες 3 και 4).

Πίνακας 3: Ταξινόμηση φυσικών οξειδίων του σιδήρου (Harben and Kuzvart, 1996)

Ταξινόμηση φυσικών οξειδίων του σιδήρου			
Κίτρινο	Κόκκινο	Καφέ	Μαύρο
Γκαιτίτης	Αιματίτης	Όμπρα	Μαγνητίτης
Λεπιδοκροκίτης	Σιδερίτης*	Λειμωνίτης	Σχιστόλιθος
Όχρα	Σιδηροπυρίτης*	Σιδερίτης*	
Σιέννα		Γκαιτίτης*	
Λειμωνίτης			
* ένυδρος/πυρωμένος			

Δεδομένου ότι η κίτρινη ώχρα και η σιέννα περιέχουν σημαντική ποσότητα λειμωνίτη, έχουν παρόμοια απόχρωση. Οι ιδιότητές τους μπορεί να βελτιωθούν με καύση η οποία σκουραίνει το χρώμα και αυξάνει τη σταθερότητα. Για παράδειγμα, η πορτοκαλί χροιά της σιέννα μετατρέπεται μέσω πύρωσης σε φλογερό κόκκινο για να παράγει "κεκαυμένη σιέννα". Άλλα υλικά, όπως για παράδειγμα οι άργιλοι και άλλες οργανικές ουσίες, όπως οι χούμοι, μπορούν να χρωματίζουν τις χρωστικές ουσίες. Ο σπεκουλαρίτης, μαρμαρυγιακό οξείδιο του σιδήρου, είναι μια κρυσταλλική μορφή του αιματίτη με νιφάδες όπως οι μαρμαρυγίες, είναι χρήσιμος λόγω της φυλλοειδούς

και αντιδιαβρωτικής φύσης του και όχι τόσο για το χρώμα του (Harben and Kuzvart, 1996).

Πίνακας 4: Οξειδία του σιδήρου, ορυκτά, χημικοί τύποι, χρώμα, κρυσταλλικά συστήματα (Harben and Kuzvart, 1996)

Οξειδία του σιδήρου						
Ορυκτά	Χημικός τύπος	Χρώμα	SG	H	Κρυσταλλικό σύστημα	Εμφάνιση
Γκαιτίτης	$a^*Fe^3+O(OH)$	μαύρες καστανές, κοκκινωπές ή κιτρινωπές καφέ συμπαγείς ποικιλίες, καστανόχρωμες κίτρινες έως ώχρες γήινες ποικιλίες	3.3-4.3	5-5.	ορθορομβικά, πρισματικά κατά μήκος του c- άξονα, κάθετα ραβδωτά ή πεπλατυσμένα λεπτά δισκίδια.	προϊόν μετατροπής από το πυρίτη, μαγνητίτη, χαλκοπυρίτη, σιδερίτη, συνδυάζεται με αιματίτη και οξειδία μαγγανίου segoossans, έλη, λατερίτες και υδροθερμικές εναποθέσεις χαμηλής θερμοκρασίας
Αιματίτης	$a^*Fe_2O_3$	γκρι ατσάλι έως μαύρα σιδερένια, τα λεπτά θραύσματα είναι βαθύ κόκκινο σαν αίμα, συμπαγή και γήινα έχουν θαμπό καφετί κόκκινο έως έντονο κόκκινο. αδιαφανές, μεταλλικό, υπομεταλλικό, θαμπό	5.26	5-6	τριγωνικό, λεπτό έως παχύ πινάκα xls, ογκώδες, συμπαγές στήλη, ινώδες, νεφροειδές, σταλακτιτικό, μικροσκοπικό.	Μεγάλα ιζηματογενή στρώματα, βοηθητικό ορυκτό σε πυριγενή πετρώματα, σε φλέβες, εξάχνωση λάβας, ποικιλία μεταμορφωμένων πετρωμάτων.
Μαγνητίτης	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	Μεταλλικό μαύρο, γκρίζο μαύρο, αδιαφανές, στιλπνό μεταλλικό σε θαμπό	5.18	5.5-6.5	κυβικό, οκταεδρικό, τεράστιο, συμπαγές, λεπτόκοκκο έως χοντρό κοκκώδες.	Σαν μαγματικό διαχωριστικό, σε εναποθέσεις φλεβών σουλφιδίων, σε μεταμορφικά πετρώματα, πεγκματίτες και πυριγενή πετρώματα.
Σιδηρίτης	$FeCO_3$	Κιτρινωπό, γκρι, απαλό πράσινο, πρασινωπό γκρι, κιτρινωπό καφέ, κοκκινωπό καφέ, μαυρωπό καφέ	3.96	4	τριγωνικό, ρομβοεδρικό, πρισματικό, συνήθως συμπαγή.	Στρώματα ιζηματογενή αποθέσεων, βαλσατικά πυριγενή πετρώματα, μεταμορφωτικά πετρώματα.

7.1. Τρόποι δημιουργίας οξειδίων του σιδήρου

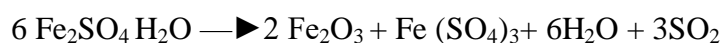
Εκτός από τις ποικιλίες μορφές που απαντώνται στη φύση, σημαντικές ποσότητες του οξειδίου του σιδήρου κατασκευάζονται με διάφορους τρόπους, όπως τη θερμική

αποσύνθεση αλάτων του σιδήρου όπως το θειικό σίδηρο για την παραγωγή κόκκινων χρωμάτων:

- **Εξουδετέρωση:** $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- **Εξάτμιση/ κρυσταλλοποίηση:** $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- **Αφυδάτωση (αποσυντίθεται πάνω από 649 ° C):**

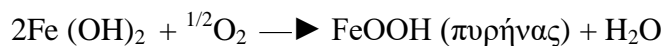


- **Χωρίς αέρα:**

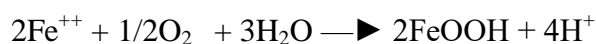


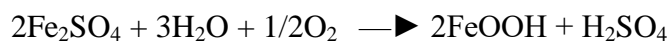
Μια άλλη μέθοδος είναι η μέθοδος της καθίζησης μέσω της οποίας παράγεται το κίτρινο, το κόκκινο, το καφέ και το μαύρο. Για παράδειγμα, με τη μέθοδο Penniman-Zorh παράγεται κίτρινο:

- **Δημιουργία πυρήνων:**



Ο πυρήνας μεταφέρεται σε έναν κατακρημνιστή που περιέχει Fe_2SO_4 , νερό και σίδηρο σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον στους 60 έως 87.8°C. Καθώς ο σίδηρος διαλύεται, τα προϊόντα της αντίδρασης καθιζάνουν στον πυρήνα και προκαλούν την διόγκωση των σωματιδίων:





Η αναγωγή των οργανικών ενώσεων από το σίδηρο, πχ το νιτροβενζόλιο ανάγεται σε ανιλίνη, παρουσία συγκεκριμένων χημικών, δημιουργεί συγκεκριμένα χρώματα από το οξειδίο του σιδήρου (το AlCl_3 παράγει κίτρινο). Το κόκκινο μπορεί να παραχθεί με διαπύρωση του κίτρινου ή του μαύρου.

Οι τεχνικές χρωστικές μπορούν να παραχθούν και να κατασκευαστούν έτσι ώστε να πληρούν τις απαιτούμενες προδιαγραφές όσον αφορά το χρώμα, την θάμβωση και το μέγεθος των σωματιδίων. Η παραγωγή, σχεδόν 600.000 τόνων/έτος, κυρίως από τις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, το Βέλγιο και την Αυστρία - είναι έξι φορές μεγαλύτερη από την παραγωγή χρωστικών από τα φυσικά υλικά. Οι περισσότερες προδιαγραφές των χρωστικών ουσιών μπορούν επίσης να επιτευχθούν με ανάμειξη φυσικών οξειδίων από διάφορες πηγές ή με ανάμειξη συνθετικών με φυσικά οξείδια του σιδήρου (Harben and Kuzvart, 1996).

7.2. Σύγχρονη χρήση οξειδίων του σιδήρου στη παγκόσμια βιομηχανία

Τα οξείδια του σιδήρου έχουν διάφορα τεχνικά πλεονεκτήματα ως χρωστικές ουσίες είναι μη τοξικά, δεν ξεβάφουν είναι σχετικά αδρανή και έχουν εξαιρετική φωτοσταθερότητα. Αυτά τα χαρακτηριστικά, καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος, συνεισφέρουν στο να θεωρείται ως η σημαντικότερη ανόργανη χρωστική ουσία μετά το διοξείδιο του τιτανίου. Μέσα στο εύρος των οξειδίων του σιδήρου, διάφορες φυσικές ιδιότητες επηρεάζουν την επιλογή χρωστικών ουσιών συμπεριλαμβανομένης: της ικανότητας απορρόφησης λαδιού (η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την συνδετική ικανότητα του υλικού ιδιαίτερα στις βαφές), την ενεργή επιφάνεια (η οποία εξαρτάται από το σχήμα των σωματιδίων και/ή άλλα χαρακτηριστικά της επιφάνειας όπως το πορώδες, το μέγεθος των πόρων, η στιλπνότητα και η ικανότητα ανάμειξης), το μέγεθος και η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων (οι οποίες επηρεάζουν τις οπτικές ιδιότητες), το σχήμα των σωματιδίων (είτε σφαιροειδή, κυβικά, κονδυλοειδή, βελονοειδή ή ελασματοειδή σωματίδια που καθένα από τα ανωτέρω έχει πολύ διαφορετική επίδραση στο

σύστημα της χρωστικής) καθώς και τις οπτικές ιδιότητες (που επηρεάζονται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, δηλαδή αν απορροφάνε, αντανακλάνε ή διαθλάνε το φως λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων).

Η σύγχρονη χρήση των οξειδίων του σιδήρου εξακολουθεί να είναι κυρίως στη βιομηχανία των υλικών επικάλυψης επιφανειών, συμπεριλαμβανομένων των επιχρισμάτων κόνεως, των φινιρισμάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία, των σμάλτων σε συσκευές και τις βαφές εσωτερικών/εξωτερικών χώρων. Εκτός από το να παρέχουν καθαρές, φωτεινές, και αναπαραγωγικές αποχρώσεις, οι χρωστικές ουσίες μπορεί να συνεισφέρουν σε ιδιότητες όπως την αύξηση της αδιαφάνειας της μεμβράνης, παρέχοντας προστατευτικές ιδιότητες όπως απορρόφηση υπεριώδους φωτός προκειμένου να περιοριστεί η αποδόμηση, αλλάζοντας τη διαπερατότητα της μεμβράνης για να αυξήσει την ανθεκτικότητα ή σχηματίζοντας χημικές αντιδράσεις με το υπόστρωμα για επιβράδυνση της διάβρωσης. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από τις επιφανειακές προσμείξεις και τη χημική σύσταση της χρωστικής ουσίας καθώς και από το μέγεθος, το σχήμα, τη κατανομή και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Οι χρωστικές από τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνται ευρέως στα πλαστικά, ιδιαίτερα στον ταχέως αναπτυσσόμενο κλάδο την συσκευασίας. Τα οξείδια του σιδήρου χρησιμοποιούνται επίσης ως χρωστικές ουσίες στο σκυρόδεμα, τα κονιάματα, τα τούβλα και τα κεραμίδια. Ο τύπος και η ποσότητα που χρησιμοποιούνται ποικίλλουν από περιοχή σε περιοχή και ανάλογα με την μόδα. Άλλες χρήσεις των οξειδίων του σιδήρου είναι τόσο διαφοροποιημένες όπως στο καουτσούκ, τις ζωοτροφές και τα τρόφιμα για τα κατοικίδια, τις πούδρες προσώπου, τα μελάνια εκτύπωσης, τα στιλβωτικά κοσμημάτων και τις φαρμακευτικές κάψουλες. Σε σύγκριση με τα φυσικά οξείδια του σιδήρου, τα συνθετικά τείνουν να έχουν μεγαλύτερη ομοιομορφία, καθαρότητα χρώματος, καλύτερη ικανότητα χρωματισμού και καλύτερο έλεγχο συνέπειας στην παρασκευή χρωμάτων.

Ο αιματίτης συνήθως χρησιμοποιείται στα υποστρώματα βαφών, λόγω της υψηλής πυκνότητάς του, το μεγάλο μέγεθος σωματιδίων και της μικρής απορροφητικότητας ελαίων, που επιτρέπει τη εφαρμογή πολλαπλών στρωμάτων. Επιπλέον, παρέχει προστασία από τη διάβρωση σαν βιομηχανικό φινίρισμα για τη συντήρηση σιδηροδρομικού εξοπλισμού, τις βαφές σε γέφυρες κλπ. Το μαρμαρυγιακό οξείδιο του σιδήρου (MIO) ή specularhematite ή/και σπεκουλαρίτης, είναι μια χρωστική

ουσία επιμετάλλωσης. Τα εμπλουτισμένα φυσικά οξείδια του σιδήρου, όπως ο φερρίτης του βαρίου ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) ο φερρίτης του μαγγανίου-ψευδαργύρου ($\text{Mn}_x\text{ZiyFe}_2\text{O}_4$) και το μαγνητικό μελάνι, χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά. Επίσης, όπως τα εμπλουτισμένα φυσικά, έτσι και τα συνθετικά οξείδια του σιδήρου (κόκκινα, κόκκινα του χαλκού και κίτρινα λόγω της χημικής καθαρότητας, της υψηλής πυκνότητας και της χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικά), βοηθούν στην παραγωγή διαφόρων τύπων φερριτών που χρησιμοποιούνται στους μόνιμους μαγνήτες των μηχανών συνεχούς ρεύματος (DC), σε μηχανισμούς κλεισίματος πορτών, στους μαγνητικούς τομογράφους και στα ηλεκτρονικά, όπως πχ τα ηχεία. Τα λεπτόκοκκα γ-οξείδια του σιδήρου (για αργές ταχύτητες εγγραφής και υψηλή πιστότητα) και τα γ-οξείδια του σιδήρου με κοβάλτιο (για την αύξηση του ενδογενούς απομαγνητισμού) χρησιμοποιούνται για τις μαγνητικές τους ιδιότητες οι οποίες είναι σημαντικές στις μαγνητοταινίες και τον αντίστοιχο εξοπλισμό, την αναγνώριση χαρακτήρων μαγνητικής μελάνης (MICR) και τις χρωστικές γραφίτη για φωτοαντιγραφικά και μηχανήματα φαξ. Με τα συνθετικά οξείδια, η χημική καθαρότητα μπορεί να επιτυγχάνεται με τον καθαρισμό των πρώτων υλών ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, δηλαδή Sb, As, Cd, Hg και Se ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φαρμακευτικά προϊόντα και καλλυντικά (Harben and Kuzvart, 1996).

7.3. Χώρες παραγωγής οξειδίων του σιδήρου

➤ Κύπρος

Το νησί της Κύπρου στη Μεσόγειο Θάλασσα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός όμπρας και σημαντικός παραγωγός κίτρινης ώχρας. Η εμφάνιση αυτών των ουσιών σχετίζεται με τα κοιτάσματα σουλφιδίων στο νησί - σιδηροπυρίτη με δευτερεύοντα ορυκτά χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη- από τα οποία παράγονται σιδηροπυρίτης και χαλκός. Η επακόλουθη υποθαλάσσια έκπλυση και διαγενετική εξαλλοίωση δημιούργησαν στη συνέχεια μια νέα συσσώρευση σουλφιδίων μαζί με την ώχρα (Constantinou and Govett, 1972). Τα κοιτάσματα ώχρας εμφανίζονται πάνω από το μέταλλευμα θειούχων εντός της ηφαιστειακής ακολουθίας Τρόδος του ανώτερου Κρητιδικού. Αυτά τα ηφαιστειακά, αποτελούν μέρος της οροσειράς του Τροόδου, που είναι το κυρίαρχο τοπογραφικό χαρακτηριστικό του νησιού. Ταυτόχρονα της

στρωματογραφικής και της χωρικής τοποθέτησης, η σύνθεση σε ιχνοστοιχεία και οι παρόμοιες αναλογίες Cu:Zn, Cu:Co και Ni:Co στα σουλφίδια και η υπερκείμενη ώχρα, ενισχύουν τον ισχυρισμό ότι η ώχρα είναι ένα υποθαλάσσιο προϊόν της οξείδωσης του θειούχου μεταλλεύματος.

Η όμπρα φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με τη λάβα από ότι με τα σουλφίδια. Εκτός από την κοινή σύνθεση σε ιχνοστοιχεία και αναλογιών μεταξύ των μεταλλικών στοιχείων, τόσο η όμπρα όσο και η λάβα περιέχουν σημαντικές ποσότητες μαγγανίου, ένα στοιχείο που ουσιαστικά απουσιάζει στα σουλφίδια. Χαρακτηριστικό του σχηματισμού Πέρα Πέδη της περιόδου του ανώτερου Κρητιδικού είναι η όμπρα και συνήθως διαχωρίζεται από τη στρωματογραφικά κατώτερη ώχρα από τη προσκεφαλοειδής λάβα. Τα χαρακτηριστικά της όμπρας και της ώχρας από την Κύπρο παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Στοιχεία Όχρας και Όμπρας (Harben and Kuzvart, 1996)

	Ochre	Umbre
Mineralogy	Complex, well crystallized	Simple, poorly crystallized
Pyrite	Common	Rare
Mn	Low	High
Cu:Zn ratio	2.4-158	2.0-2.4
Ni:Co ratio	0.1-0.3	1.6
Structure	Bedded	Massive
Fossils	None	Leaves, spores, algal remains
Occurrence	Confined to top of sulfide bodies	Overlies sulfide bodies or lavas
Source: Constantinou and Gavett, 1972		

Παραγωγή Όμπρας

Η όμπρα στην Κύπρο εμφανίζεται σε μικρές κοιλότητες στην επιφάνεια της ανώτερης προσκεφαλοειδής λάβα: ως στρώματα ανάμεσα στις ανώτερες ροές λάβας, σε ελεγχόμενα από ρήγματα βυθίσματα, πάνω από προσκεφαλοειδής λάβα, συνδεδεμένα με στρωματόμορφα σουλφίδια. Σε γενικές γραμμές, τα κοιτάσματα όμπρας ερμηνεύονται ως "χημικά κατακρημνίσματα τα οποία αποτέθηκαν γρήγορα στο θαλασσινό νερό από υποθαλάσσιες θερμές πηγές που ήταν ενεργές κατά τη διάρκεια των τελευταίων σταδίων της ηφαιστειότητας στη μεσωκεάνια ράχη της Τηθύος " (Robertson, 1975).

Αρκετά κοιτάσματα όμπρας βρίσκονται στο Τρούλλι, περίπου 25 χιλιόμετρα νοτιοανατολικά της Λευκωσίας. Αυτό το χαρακτηριστικό σχήμα λεκάνης, με έκταση περίπου 39 km², αποτελείται από μια σειρά από έκχυτες προσκεφαλοειδείς λάβα (*Lilljequist, 1969*). Στο Τρούλλι η όμπρα έχει συσσωρευτεί σε μια επιμήκη κατάπτωση, λόγω ρηγμάτων. Οι υποκείμενες λάβες είναι εξαλλοιωμένες και διατρέχονται από φλέβες με πορτοκαλί ιζήματα πλούσια σε σίδηρο και η όμπρα περιέχει ιζηματογενείς δομές όπως γωνιώδη κομμάτια «επιπλέουσας» προσκεφαλοειδείς λάβας και λεπτές ελασματοειδής ενότητες σε εναλλαγή στρώσεων με τουφίτες. Αποθέσεις σε ελεγχόμενα από ρήγματα βυθίσματα φαίνεται να έχουν σχηματιστεί από τη διείσδυση θαλασσινού νερού μέσα από ρήγματα, το οποίο αντέδρασε με την καυτή λάβα, παράγοντας γεωθερμικά διαλύματα, από τα οποία αποτέθηκε η όμπρα. Στο Τρούλλι η όμπρα μαζί με τα ηφαιστειοκλαστικά θραύσματα φαίνεται να έχουν μεταφερθεί σε βύθισμα με δάπεδο κατακερματισμένη προσκεφαλοειδείς λαβα. Η βαρυτική διαφοροποίηση των διαδοχικών εισροών όμπρας είχε ως αποτέλεσμα τη διαβάθμιση, ενώ τμήματα της όμπρας υπέστησαν ρευστοποίηση. Οι τεκτονικές κινήσεις μετά την συμπαγοποίηση προκάλεσαν εξασθένηση της όμπρας παρακείμενης της λάβας και παραμόρφωσαν ολόκληρο το κοίτασμα σε σύγκλινο σχήματος V.

Η Umber Corp. της Λάρνακας, η οποία κατέχει σχεδόν όλα τα ορυχεία όμπρας στην Κύπρο, πουλάει υλικό σε τοπικούς μεταποιητές. Η μεγαλύτερη εταιρεία είναι η εταιρεία Umber Industrial Co. Ltd. της Κύπρου με δυναμικό 10.000 τόνων ετησίως, και παράγει δυο διαβαθμίσεις των 53-μm και των 37-μm. Η εταιρεία Mantovani Umber Industries Co. Ltd. στη Λάρνακα, έχει δυναμικότητα 6.000 έως 8.000 τόνων ετησίως. Οι μικρότεροι παραγωγοί είναι η Talyon Ltd. και η Oryktaco Ltd. Η τελευταία παράγει όμπρα από το λατομείο στο Μαθιάτη (κίτρινο, ανοιχτό και σκούρο καφέ), Ορούντα (Μαύρο), Πέρα Ορεινής (κίτρινο), Κάτω Μονή (μαύρο και σκούρο καφέ), Αγία Μαρίνα (μαύρο) και το Ξυλιάτου. Επίσης λειτουργεί μονάδα επεξεργασίας στη Μαλούντα κοντά στο χωριό Μαθιάτι (*Griffiths, 1984*).

Παραγωγή Ωχρας

Η ώχρα γενικά εμφανίζεται σε στρωματόμορφα κοιτάσματα με διάφορες αναλογίες σε ενδιαστρώσεις πυριτόλιθου, τοφικού υλικού, ακόμη και ασβεστόλιθο. Στο Μαθιάτη, εμφανίζονται τρεις ξεχωριστοί τύποι αλλεπάλληλων ιζημάτων, όλα σε

απευθείας επαφή με μετάλλευμα σουφλιδίων. Ο πιο συνηθισμένος τύπος είναι μια καφέ-κίτρινη ώχρα που περιέχει τεμάχια (4 m - 65.5 m) πορώδους σιδηροπυρίτη. Η αναλογία του σιδηροπυρίτη αυξάνεται προς τα κάτω σε συμπαγές μετάλλευμα σουφλιδίων. Στο Μούσουλο, ένα στρώμα ώχρας πάχους έως 4 m βρίσκεται ανάμεσα σε μετάλλευμα σουφλιδίου από κάτω και άμορφης λάβας από πάνω. Η ανώτερη επαφή της ώχρας είναι απότομη, ενώ η βάση της διαβαθμίζεται σταδιακά σε σουλφίδια. Η ώχρα είναι γενικά συμπαγής, αν και η ζώνωση αντανakλά αλλαγές στο μέγεθος των κόκκων και την κρυσταλλικότητα. Παρόμοια ζώνωση απαντάται και στη Σκουριώτισσα. Αυτή η απόθεση περιλαμβάνει καφέ και πορτοκαλί-κίτρινες ζώνες ώχρας που εναλλάσσονται με αργιλικούς τόφφους και συμπαγή σουλφίδια: εναλλασσόμενες ζώνες αιματίτη κόκκινης ώχρας, κρυσταλλικού μαγκαιμίτη, γκαιτίτη και χαλαζία, όλα μέσα σε μια τομή από επαναλαμβανόμενους ζωνώδεις σχηματισμούς σουλφιδίων, ώχρας πλούσιας σε σουλφίδια και φτωχής σε σουλφίδια ώχρας και κίτρινη ώχρα με ενδιάμεσα συμπαγή σουλφίδια (Constantinou και Govett, 1972).

➤ **Ηνωμένες Πολιτείες**

Στις Ηνωμένες Πολιτείες εξορύσσονται ποικίλα φυσικά οξείδια σιδήρου. Στη Βιρτζίνια, η σιέννα και η όμπρα παράγονται από την Hoover Color Corp. και την Virginia Earth Pigments Co., και στο Missouri Pea Ridge Iron Ore Co., παράγει μαγνητίτη. Το δυναμικό της τελευταίας εταιρίας είναι 100.000 τόνοι μαύρου οξειδίου του σιδήρου, υψηλής καθαρότητας, ετησίως, περίπου το 10% του οποίου είναι ποιότητας 99%+. Επιπλέον 50.000 τόνοι ερυθρού οξειδίου του σιδήρου είναι διαθέσιμοι ετησίως ανάλογα με τις συνθήκες της αγοράς. Η Cleveland-Cliffs Iron Co προμηθεύει αιματίτη από τα αποθέματα στο Mather Mine, το οποίο έκλεισε το 1979 (Benbow, 1989).

Οξείδιο του σιδήρου εξορύσσεται κοντά στο Cartersville της Γεωργίας (Georgia) από το 1877. Η περιοχή Cartersville, περίπου 65 χλμ. Βορειοδυτικά της Ατλάντα, βρίσκεται κάτω από μια ακολουθία μεταϊζηματογενών πετρωμάτων, τα οποία από τα κατώτερα προς τα ανώτερα είναι οι σχηματισμοί Weisner, Shady και Rome του κατώτερου Καμβρίου και ο σχηματισμός Conasauga του μέσου έως ανώτερου Κάμβριου. Οι αποθέσεις οξειδίου του σιδήρου αποτελούνται κυρίως από λεπτόκοκκο

λειμωνίτη αναμεμιγμένο με άργιλο, με μικρότερες και μεταβλητές αναλογίες λεπτόκοκκου χαλαζία και μοσχοβίτη. Η περιεκτικότητα σε διάσπαρτα οξείδια του μαγγανίου καθορίζει αν το υλικό ταξινομείται ως ώχρα ή ως όμπρα. Η ανοιχτή κίτρινη ώχρα περιέχει περίπου 0,5% MnO_2 , ενώ η σκούρα καφέ "όμπρα" περίπου 5%. Αυτά τα κοιτάσματα σχηματίστηκαν από διάβρωση σε μεγάλο βάθος και συγκεκριμένα με την έκπλυση ανθρακικών πετρωμάτων από μετεωρικό νερό, ακολουθούμενη από την εναπόθεση κατά τη διάρκεια διαδοχικών περιόδων (Kesler, 1950).

Τα κοιτάσματα ώχρας που κατεργάζεται η εταιρεία New River side Ochre Company (NRO) εμφανίζονται στη βάση του σχηματισμού Shady. Οι φακοειδείς στρωματοειδείς αποθέσεις των αργίλων με ώχρα υπέρκειται σύμφωνα των χαλαζιτών και των φυλλιτών του σχηματισμού Chilhowee και διαβαθμίζονται προς πάνω ως υπολείμματα του Shady. Αυτό το υπόλειμμα φιλοξενεί τα κοιτάσματα βαρύτη, τα οποία είναι κοινά όπου το υπόλειμμα είναι ενσωματωμένα με ώχρα. Τα εξορυσσόμενα κοιτάσματα έχουν πάχος 10 m κατά μέσο όρο, κατά μήκος μιας 100 μέτρων ζώνης. Η εξαιρετικά διαβρωμένη ζώνη του μεταλλεύματος περιέχει 40 έως 60% κατά βάρος Fe_2O_3 . Το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται από υπο μικρομετρικό (submicron) έως περίπου 40 μm , με ενδιάμεσο μέγεθος περίπου 5 μm (Harben and Kuzvart, 1996).

➤ **Ισπανία**

Η Ισπανία είναι η κύρια χώρα παραγωγής της "κόκκινης ισπανικής" ώχρας, η οποία εξορύσσεται από αποθέσεις στο νοτιοδυτικό τμήμα της χώρας. Η εταιρεία Oxidos Rojos de Malaga SA διαθέτει ορυχεία κοντά στη Μαλάγα, τα οποία αποφέρουν πάνω από 5.000 τόνους ανά έτος, του παραδοσιακού, κόκκινου οξειδίου. Αυτό χωρίζεται, σε λεπτόκοκκο σκούρας κόκκινης απόχρωσης (blue-shader) για χρήση στα αστάρια και πολύ λεπτόκοκκο ανοιχτόχρωμα (yellow-shader) κόκκινης απόχρωσης. Στο Tierga της βορειοανατολικής Ισπανίας, η Productos Minerales parala Industrial SA (Promindsa) διαθέτει ένα υπόγειο ορυχείο με ικανότητα παραγωγής 20.000 τόνους ετησίως από φυσικά κόκκινα και φυσικά κίτρινα οξείδια, μαύρο μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου και υψηλής καθαρότητας οξειδίου του σιδήρου,

γνωστού ως Ferrox (Kendall, 1994), Αυτή η επιχείρηση ξεκίνησε ως μεταλλείο σιδήρου (Harben and Kuzvart, 1996).

➤ **Ηνωμένο Βασίλειο, Γαλλία, Ιταλία**

Στο Ηνωμένο Βασίλειο, η όχρα παράγεται γύρω από το Chepstow και το Bristol στην Αγγλία και σε διάφορα μέρη της Ουαλίας. Η όχρα παράγεται επίσης στην περιοχή του Apt, Γαλλία, με περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου μόλις 20% που το καθιστά κατώτερης ποιότητας προϊόν. Η Ιταλία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός σιέννας, ένα προϊόν που παίρνει το όνομά του από την πόλη της Σιένα, στην Τοσκάνη. Ωστόσο, υπάρχει μείωση της ζήτησης και η παραγωγή στην περιοχή είναι πλέον κοντά στους 1.500 τόνους ετησίως (Harben and Kuzvart, 1996).

➤ **Αυστρία**

Η Αυστρία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός μαρμαρυγιακού οξειδίου του σιδήρου ιδιαίτερα στο Waldenstein, όπου η Karntner Montan Industry GmbH παράγει περίπου 15.000 τόνους επίλεκτου μεταλλεύματος ανά έτος. Η περιοχή αυτή είναι μέρος της ορεινής οροσειράς Koralpe, υπόκειται από υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα όπως χαλαζιακό φυλλίτη, μαρμαρυγιακό σχιστόλιθο και χαλαζίτη σε επαφή με αμφιβολίτες και πρασινοσχιστόλιθους. Το οξείδιο του σιδήρου θεωρείται ότι προέρχεται από αντικατάσταση στην επαφή μεταξύ των ηφαιστειακών πετρωμάτων και των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων (Harben and Kuzvart, 1996).

➤ **Νότια Αφρική**

Κίτρινες και κόκκινες ωχρές παράγονται στην περιοχή Riversdale, στο Cape Province και η κόκκινη όχρα στις περιοχές Dundee, Newcastle και Utrecht στο Natal. Οι αποθέσεις του Riversdale βρίσκονται σε μια περιοχή Bokkeveld όπου καλύπτεται έως και 5 m από πυριτικές επιφλοιώσεις ή κροκάλες του Ανώτερου Τριτογενούς. Σε μια περιοχή 325 km² μεταξύ των πόλεων Riversdale και Albertinia, η εξαλλοίωση της σχισταργίλου σχημάτισαν ζώνες αργίλου εμπλουτισμένες σε σίδηρο και ζώνες μαλακής λευκής αργίλου πτωχής σε σίδηρο, λόγω έκπλυσης. Ο εκπλυμένος σίδηρος μεταφέρθηκε προς τα κάτω, και σχημάτισε επικαθίσεις όχρας μέσα στην λευκή άργιλο (Harben and Kuzvart, 1996).

Η παραγωγή της κόκκινης ώχρας κατά μήκος της κοιλάδας του ποταμού Buffalo, Natal, είναι: από την ωχρή φάση του σιδηρομεταλλεύματος του σιδερίτη. Το προϊόν είναι ένα μαλακό μίγμα αιματίτη, λειμωνίτη και γκαιτίτη, από το οποίο μπορούν να παραχθούν κόκκινες και κίτρινες ωχρές. Το κύριο προϊόν είναι ένα σκούρο κόκκινο είδος αιματίτη (Brabers, 1976).

8. Εισαγωγή της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X χρησιμοποιείται σε πολλούς κλάδους όπως και στην ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων (X-Ray Diffraction, XRD) είναι μια μη καταστροφική, κλασική μέθοδος ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής ενός ορυκτού ή/ και για τον προσδιορισμό των κύριων ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση). Αυτή η μέθοδος ανάλυσης δεν μπορεί να προσδιορίσει ορυκτές φάσεις οι οποίες βρίσκονται σε μικρά ποσοστά. Η μέθοδος στηρίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος (λ) πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των εξεταζόμενων δειγμάτων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, που είναι μοναδικά για κάθε ένα προσδιοριζόμενο ορυκτό. Συνήθως, η ακτινογραφική μελέτη γεωλογικών δειγμάτων πραγματοποιείται εισάγοντας το δείγμα σε κονιοποιημένη μορφή σε ειδικούς υποδοχείς. Ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που προκύπτουν από το ακτινοδιάγραμμα (στάδιο αποτίμησης), πραγματοποιείται με αναζήτηση σε έντυπους καταλόγους/καρτέλες που υπάρχουν για κάθε πρότυπο ορυκτό ή μέσω σύγχρονων λογισμικών (software, π.χ. EVA), που ανατρέχουν σε ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων (Κανελλόπουλος Χρ., 2016).

8.1. Περιθλασίμετρο ακτίνων-X

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X μετρώνται απευθείας τόσο οι γωνίες, όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X αποτελείται από τις εξής μονάδες:

1. η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως

2. η λυχνία ακτίνων-X
3. το γωνιόμετρο
4. ο απαριθμητής των ακτίνων X
5. η ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
6. η μονάδα μικροϋπολογιστή

Μέσω του μικρο-υπολογιστή καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος. Το προς ανάλυση δείγμα ευρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στη κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξεως του 1 kg, την οποία κατανέμουμε έτσι στη κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο αυτό παρασκευάσμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου ο οποίος ευρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X και μάλιστα έτσι ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιον άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει το κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του, δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Με το τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς τη κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X των προερχόμενων από την λυχνία, ώστε να πληρούνται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση Bragg: $n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta$ (n: τάξη ανάκλασης λ: το μήκος κύματος d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου θ: γωνία πρόσπτωσης).

Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-X με σταθερή ταχύτητα κατά περίπου 170° είναι δυνατή έτσι η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων d και προκύπτει μια συνολική εικόνα ανάλογη εκείνης που απεικονίζεται σε ένα φιλμ. Με

τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X είναι δυνατή τόσο ταχύτερη και ακριβέστερη μέτρηση των γωνιών 2θ όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων από ότι με τη μέθοδο DEBYE-SCHERRER.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση περιθλασιμέτρου ακτίνων-X (XRD), τύπου D8 της εταιρείας Brucker και χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού. Η μελέτη των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων του σιδηρομεταλλεύματος πραγματοποιήθηκε μέσω στιλπνών τομών με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου (μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός).

9. Εισαγωγή της μεθόδου φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF)

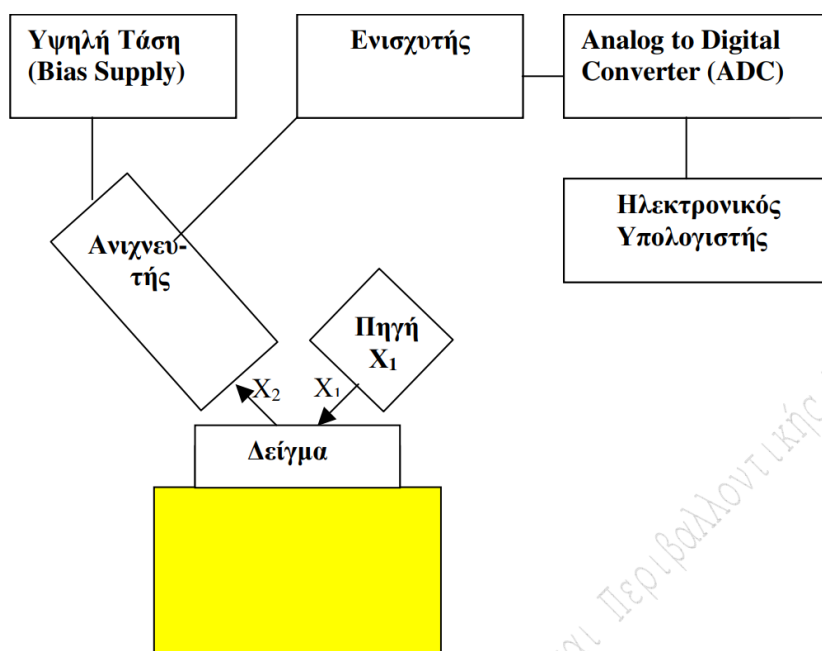
Η ανακάλυψη των ακτίνων-X από τον Roentgen έγινε το 1895. Επειδή επρόκειτο για μια άγνωστη έως τότε ακτινοβολία της δόθηκε το όνομα «X». Η πρώτη και σημαντικότερη εφαρμογή τους ήταν ιατρική (ακτινογραφίες και αργότερα αξονική τομογραφία). Η υιοθέτηση τεχνικών που χρησιμοποιούν ακτίνες-X στη χημική ανάλυση έγινε μεταγενέστερα και πάντα σε συνάρτηση με τις εξελίξεις στους τομείς της παραγωγής και της ανίχνευσης των ακτίνων αυτών. Οι αναλυτικές αυτές εφαρμογές μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατευθύνσεις: α) στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-X όπου μελετάται κυρίως η δομή των κρυσταλλικών υλικών και β) την φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα και η οποία είναι περισσότερο γνωστή ως XRF, από τα αρχικά των αγγλικών λέξεων X-Ray Fluorescence (Καλλίθρακας, 2014).

9.1. Αρχή λειτουργίας

Ένα φασματοφωτόμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα, τα οποία φαίνονται στην εικόνα 18. Τα τμήματα ενός φασματοφωτομέτρου είναι:

- το τμήμα παραγωγής των ακτίνων X (Πηγή)
- τον Ανιχνευτή
- και το τμήμα ηλεκτρονικών/καταγραφής δεδομένων

Σε σύγκριση με ένα κλασικό φασματοφωτόμετρο παρατηρείται η απουσία του μονοχρωμάτωρα και η διάταξη υπό γωνία (μεταξύ αρχικής ακτινοβολίας και ανιχνευόμενης) απόρροια του γεγονότος ότι πρόκειται για φασματοσκοπία που εκμεταλλευόμαστε την ακτινοβολία που εκπέμπει το δείγμα (και όχι αυτήν που απορροφά). Οι πρωτογενείς ακτίνες (X_1) που εκπέμπονται από την πηγή προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων (X_2) από το δείγμα (φθορισμός) των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων, εξαρτώνται δε από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, όπου και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που στη συνέχεια ενισχύεται στον προενισχυτή και στον ενισχυτή του συστήματος, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ADC (Analog to Digital Converter) και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y). Από την ενέργειά τους προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση) από δε την έντασή τους η σύσταση του δείγματος (ποσοτική ανάλυση) (Καλλίθρακας, 2014).



Εικόνα 18: Απεικόνιση αρχής ενός φασματοφωτόμετρου XRF

9.2. Πλεονεκτήματα και εφαρμογές της μεθόδου XRF

Η μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων- X (XRF) βρίσκει πολλές εφαρμογές σε διάφορα πεδία, για το λόγο ότι παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα τα οποία αναγράφονται παρακάτω όπως:

- Πολυστοιχειακή ανάλυση
- Ανάλυση στοιχείων με ατομικό αριθμό από το Νάτριο (11) μέχρι το Ουράνιο (92), $11 < Z < 92$
- Τα δείγματα δεν καταστρέφονται κατά την διάρκεια της ανάλυσης
- Το κόστος της μεθόδου είναι πολύ χαμηλό
- Τα δείγματα αναλύονται ύστερα από ελάχιστη προετοιμασία
- Ακριβής, ευαίσθητη και γρήγορη μέθοδος ανάλυσης των δειγμάτων

Κάποιες από τις εφαρμογές της μεθόδου XRF αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Απευθείας αναλύσεις στη γραμμή παραγωγής στις βιομηχανίες
- Ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων
- Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση
- Απευθείας ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων χωρίς ειδική προεργασία

(Καλλίθρακας, 2014).

9.3. Προετοιμασία του δείγματος

Συνήθως το δείγμα αναλύεται απευθείας στη στερεή κατάσταση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα 14 υπό μελέτη δείγματα αναλύθηκαν σε στερεή κατάσταση υπό την μορφή λεπτής σκόνης αφού πρώτα λειοτριβήθηκαν σε σφαιρόμυλο ώστε να προκύψει η λεπτόκοκκη σκόνη, κοκκομετρίας μικρότερης από 560μm. Αφού εξασφαλισθεί η σωστή ομοιογενοποίηση (καλή ανάμιξη), πρέπει τα πρώτα mm της επιφάνειας του δείγματος να είναι αντιπροσωπευτικά της συνολικής του σύστασης. Τα δείγματα υπό τη μορφή πεπιεσμένης σκόνης (συνήθως 2-4 gr) τοποθετούνται στη συνέχεια μέσα σε ειδικούς πλαστικούς κυλινδρικούς δειγματοφορείς με πυθμένα από λεπτό film αφού πρώτα γίνει λείανση των επιφανειών του κάθε δείγματος. Οι επιφάνειες των πρέπει να είναι εντελώς επίπεδες χωρίς χαραγές και ανωμαλίες γιατί οι δευτερογενείς ακτίνες-X των ελαφριών στοιχείων εκπέμπονται από τα αρχικά mm

της επιφάνειας του δείγματος. Το πάχος του κάθε δείγματος είναι περίπου 30-40 mm ώστε να απορροφάται όλη η προσπίπτουσα δέσμη.

Τέλος τα δείγματα τοποθετούνται στον αυτόματο δειγματολήπτη της συσκευής (12 θέσεις). Πριν ξεκινήσουν οι μετρήσεις, η λυχνία της συσκευής προθερμαίνεται για 40 λεπτά. Η διάρκεια ακτινοβολήσης για κάθε δείγμα είναι 15 λεπτά, οι τρόποι ακτινοβολήσης είναι Compton scatter, β) Compton/Secondary και γ) Barklascatter and Bragg Crystal. Για να μειωθεί η απορρόφηση των ακτίνων-X από τον αέρα η ανάλυση γίνεται σε ατμόσφαιρα Ηλίου (gas), επίσης γίνεται τακτικά επαναβαθμονόμηση για να την εξάλειψη σφαλμάτων.

Η ανάλυση έγινε με το σύστημα Φθορισμομετρίας ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) επιτραπέζιο σύστημα (75 kg) SPECTRO XEPOS III της εταιρείας AMETEK το οποίο χρησιμοποιεί το πρόγραμμα ποσοτικοποίησης X-Lab Pro 4.0 και την μέθοδο TurboQuant (Fundamental Parameter Models). Η διέγερση του δείγματος γινόταν με τη χρήση λυχνίας ανόδου Παλλαδίου (Pd) (ψύξη με αέρα) με μέγιστη ισχύ 50 W και μέγιστο δυναμικό 50 kV, πολωμένης δέσμης. Ο ανιχνευτής ήταν silicon drift detector (SDD) με ψύξη Peltier (-25 °C, χωρίς ανάγκη χρήσης υγρού Αζώτου) και λεπτό παράθυρο Βηρυλλίου 8-μm Moxtek Dura-Be , έχοντας σταθερότητα έως 120.000 counts/s, λόγο κορυφής προς υπόβαθρο (peak to background ratio) ίσο με 5000:1 (στο Mn Kα) και διακριτική ικανότητα (resolution) ίση με 160 eV στα 5.9 keV (Mn Kα).

10. Παράθεση αποτελεσμάτων

Χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα EVA για την ημιποσοτική ανάλυση των ορυκτών. Οι ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων-X σε κονιορτοποιημένα δείγματα παρατίθενται στον πίνακα 6.

Όπως φαίνεται στο πίνακα 6 παρακάτω, σε σχεδόν όλα τα δείγματα πρωταγωνιστικό ρόλο έχει ο γκαιτίτης, ποσοστά περιεκτικότητας πάνω από 40%. Τα υψηλότερα ποσοστά περιεκτικότητας παρουσιάζονται στα δείγματα Sample 9bL (80%), Sample 10L (79%), Sample 11L (75%) και Sample 9aL (72%). Μόνο στα δείγματα Sample 5R και Sample 6R παρατηρείται ελάχιστη περιεκτικότητα σε γκαιτίτη, μόλις 1%. Το ορυκτό με την αμέσως μεγαλύτερη συμμετοχή είναι ο χαλαζίας που εμφανίζεται σε

όλα τα δείγματα με τιμές περιεκτικότητας πάνω από 10%. Σημαντικά ποσοστά χαλαζία διακρίνονται στα δείγματα Sample 3R (42%) Sample 4R (36%), Sample 1R (29%) ενώ χαμηλές τιμές περιεκτικότητας διακρίνονται στα Sample 8L (3%), Sample 9bL (3%) και Sample 10L (3%) και Sample 6R (1%). Όπως ο χαλαζίας έτσι και ο ασβεστίτης εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα με τιμές περιεκτικότητας πάνω από 10%, με υψηλότερες τιμές στα δείγματα Sample 2R (52%), Sample 8L (24%), Sample 4R (19%) και Sample 6R (18%). Ο αιματίτης εμφανίζεται σε μικρότερα ποσοστά, στα δείγματα Sample 7aL (16%), Sample 7cL (13%) και Sample 9aL (10%) παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές, ενώ στα δείγματα Sample 5R και Sample 6R δεν εμφανίζονται τιμές περιεκτικότητας αιματίτη. **Οι χαμηλές τιμές αιματίτη στα δείγματα οφείλονται κυρίως από την αφυδάτωση του γκαιτίτη.** Ο δολομίτης δεν εμφανίζεται σχεδόν στα μισά δείγματα, παρ' όλα αυτά παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές στα δείγματα Sample 5R (82%) και Sample 6R (79%). Στα 2 αυτά δείγματα (Sample 5R, Sample 6R) παρουσιάζουν μηδενικές οι σχεδόν μηδενικές τιμές περιεκτικότητας σε γκαιτίτη και αιματίτη. Ακόμα σε όλα τα δείγματα διακρίνονται πολύ χαμηλές τιμές περιεκτικότητας αλβίτη, μικρότερες από 10%. Στα δείγματα Sample 8L (7%) και Sample 9aL (5%) παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες τιμές. Εκτός από τον αλβίτη παρουσιάζονται στα δείγματα τιμές περιεκτικότητας σε χλωρίτη μικρότερες από 4%, με μεγαλύτερη τιμή στο δείγμα Sample 1R (11%).

Εκτός από τα ακτινογραφήματα τα δείγματα αναλύθηκαν με το σύστημα Φθορισμομετρίας ακτινών-X (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence). Στους πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των κύριων και των ιχνοστοιχείων των δειγμάτων. Από τον πίνακα 7 αφαιρέθηκαν όλες οι τιμές ίσες και μικρότερες από 10 ppm.

Όπως διακρίνεται στους πίνακες 7 και 8, ποικιλόχρωμη κατανομή των οξειδίων στα κυρία στοιχεία και στα ιχνοστοιχεία εμφανίζει η χημική ανάλυση των δειγμάτων.

Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στο πίνακα 7 όπου φαίνονται οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων, σχεδόν όλα τα δείγματα είναι πλούσια σε οξείδια του σιδήρου III (Fe_2O_3) με τιμές πάνω από 40% wt. Τα δείγματα που ξεχωρίζουν είναι τα Sample 9aL (78.85%), Sample 9bL (76.85%), Sample 7bL (72.6%), Sample 7aL (76.52%), Sample 10L (76.52%), Sample 7cL (74.52%) και Sample 11L (72.86%). Ενώ πιο φτωχά σε σίδηρο είναι τα δείγματα Sample 6R (2.4%) και Sample 5R (5.03%). **Ο**

λειμωνίτης υπερτερεί στα Sample 9aL, Sample 10L και Sample 7aL σε σχέση με τα άλλα. Σημαντικές τιμές σε οξείδια του ασβεστίου (CaO) εμφανίζονται στα Sample 6R (39.42%), Sample 5R (31.55%) και Sample 2R (33.5%) ενώ χαμηλότερες στα Sample 8L (19.95%), Sample 4R (14.72%) και Sample 3R (12.49%). Επίσης τα διοξείδια του πυριτίου (SiO₂) παρουσιάζουν σημαντικές τιμές στα Sample 3R (35.94%), Sample 4R (32.14%) και Sample 1R (28.99%) ενώ μικρότερες στα Sample 8L (19.95%), Sample 4R (14.72%) και Sample 3R (12,49%). Η μεταλλοφορία μαγγανίου, μαγνησίου και αλουμινίου είναι πολύ χαμηλή, με περισσότερο ενδιαφέρον να παρουσιάζουν τα Sample 1R (1.78%) σε μαγγάνιο, Sample 6R (17.45%) και Sample 5R (16.77%) σε μαγνήσιο και Sample 1R (5.7%) και Sample 3R (2.9%) σε αλουμίνιο.

Στο πίνακα 8 διακρίνονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα δείγματα. Σημαντικά ίχνη σε αρσενικό βρέθηκαν στα περισσότερα δείγματα με σημαντικότερες στα Sample 10L (10480 ppm), Sample 7cL (7773 ppm) και Sample 9aL (7237 ppm). Το χλώριο εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα με σημαντικότερα ίχνη στα Sample 9bL (10100 ppm) και Sample 9aL (7980 ppm). Σημαντικές τιμές σε θείο φαίνονται στα Sample 1R (4121 ppm), Sample 3R (1222 ppm) και Sample 6R (1245 ppm). Χαμηλότερες τιμές εμφανίζονται στο μόλυβδο με πιο υψηλές στα Sample 10L (1295 ppm) και Sample 9bL (950 ppm). Το βάριο είναι σε ποσότητες από 0-343 ppm σε όλα τα δείγματα εκτός από το Sample 3R (779 ppm) που εμφανίζεται η υψηλότερη τιμή. Ίχνη χαλκού σε όλα τα δείγματα σε ποσότητες από 0-453 ppm. Το νικέλιο σε ποσότητες από 0-240 ppm, το ζirkόνιο από 0-142 ppm, το στρόντιο από 0-126 ppm και ο ψευδάργυρος από 0-124 ppm.

Πίνακας 6: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων με την μέθοδο XRD

Περιεκτικότητα %

	Γκαϊτίτης FeO(OH)	Αιματίτης Fe ₂ O ₃	Χαλαζίας SiO ₂	Ασβεστίτης CaCO ₃	Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂	Αλβίτης NaAlSi ₃ O ₈	Χλωρίτης (Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Sample 1R	44	3	29	10	-	3	11
Sample 2R	15	2	5	52	26	-	-
Sample 3R	41	2	42	12	-	2	1
Sample 4R	40	2	36	19	-	2	1
Sample 5R	1	-	12	4	82	1	-
Sample 6R	1	-	1	18	79	1	-
Sample 7aL	58	16	10	10	3	3	-
Sample 7bL	64	9	9	9	2	4	3
Sample 7cL	66	13	10	5	2	2	2
Sample 8L	49	8	3	24	6	7	3
Sample 9aL	72	10	4	4	2	5	3
Sample 9bL	80	8	3	4	-	2	3
Sample 10L	79	9	3	4	-	2	3
Sample 11L	75	7	4	8	-	3	3

Πίνακας 7: Ποσοτική κατανομή κύριων στοιχείων εντός των δειγμάτων που αναλύθηκαν με την μέθοδο EDXRF

			Sample 1R Date of receipt 12/10/2018	Sample 2R Date of receipt 12/10/2018	Sample 3R Date of receipt 12/10/2018	Sample 4R Date of receipt 12/10/2018	Sample 5R Date of receipt 12/10/2018	Sample 6R Date of receipt 12/10/2018	Sample 7aL Date of receipt 12/10/2018	Sample 7bL Date of receipt 12/10/2018	Sample 7cL Date of receipt 12/10/2018	Sample 8L Date of receipt 12/10/2018	Sample 9aL Date of receipt 12/10/2018	Sample 9bL Date of receipt 12/10/2018	Sample 10L Date of receipt 12/10/2018	Sample 11L Date of receipt 12/10/2018
z	Chemical Formula	Element	Concentration of Major elements in wt %													
11	Na ₂ O	Sodium	0.27	0.59	0.47	0.44	0.56	0.60	0.43	0.52	0.38	0.78	0.65	0.68	0.72	0.58
12	MgO	Magnesium	1.60	3.42	0.43	0.52	16.77	17.45	1.18	1.09	1.31	3.43	1.21	0.86	0.75	0.82
13	Al ₂ O ₃	Aluminum	5.70	2.08	2.89	2.47	2.21	0.39	2.02	0.86	1.15	2.88	1.04	1.35	2.37	1.50
14	SiO ₂	Silicon	28.99	5.83	35.94	32.14	11.29	1.15	9.51	9.48	12.96	6.81	8.60	5.82	7.44	6.82
15	P ₂ O ₅	Phosphorus	0.29	0.04	0.07	0.09	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05
19	K ₂ O	Potassium	0.53	0.18	0.10	0.06	0.14	0.00	0.02	0.01	0.03	0.15	0.02	0.08	0.15	0.08
20	CaO	Calcium	5.44	33.50	12.49	14.72	31.55	39.42	4.95	6.04	3.71	19.95	2.91	3.18	2.82	6.37
22	TiO ₂	Titanium	0.60	0.20	0.30	0.16	0.10	0.02	0.13	0.10	0.13	0.16	0.12	0.14	0.20	0.15
25	MnO	Manganese	1.78	0.39	0.07	0.61	0.24	0.18	0.12	0.32	0.10	0.20	0.10	0.11	0.32	0.12
26	Fe ₂ O ₃	Iron	45.24	20.90	40.03	44.96	5.03	2.40	76.52	72.60	74.52	55.49	78.85	76.85	76.52	72.86

Πίνακας 8: Ποσοτική κατανομή ιχνοστοιχείων εντός των δειγμάτων που αναλύθηκαν με την μέθοδο EDXRF

			Sample 1R Date of receipt 12/10/2018	Sample 2R Date of receipt 12/10/2018	Sample 3R Date of receipt 12/10/2018	Sample 4R Date of receipt 12/10/2018	Sample 5R Date of receipt 12/10/2018	Sample 6R Date of receipt 12/10/2018	Sample 7aL Date of receipt 12/10/2018	Sample 7bL Date of receipt 12/10/2018	Sample 7cL Date of receipt 12/10/2018	Sample 8L Date of receipt 12/10/2018	Sample 9aL Date of receipt 12/10/2018	Sample 9bL Date of receipt 12/10/2018	Sample 10L Date of receipt 12/10/2018	Sample 11L Date of receipt 12/10/2018
z	Symbol	Element	Concentration of Trace elements in ppm													
16	S	Sulfur	4121	150	1222	532	283	1245	557	550	311	340	445	255	784	600
17	Cl	Chlorine	634	570	730	430	470	510	1730	1760	1620	1990	7980	10100	2360	2340
23	V	Vanadium	3	7	1	14	32	50	14	14	15	14	15	12	1	14
24	Cr	Chromium	60	10	23	16	7	0	58	35	44	20	55	60	55	62
27	Co	Cobalt	11	3	3	3	8	0	3	3	3	3	3	3	3	3
28	Ni	Nickel	47	41	56	63	15	12	240	176	136	83	27	37	22	26
29	Cu	Copper	6	107	36	53	29	14	301	332	298	300	409	422	453	386
30	Zn	Zinc	124	106	39	46	28	18	23	27	15	26	12	19	86	30
31	Ga	Gallium	5	3	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
32	Ge	Germanium	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
33	As	Arsenic	1	140	120	102	40	50	5430	4570	7773	3690	7237	6691	10480	5658
34	Se	Selenium	1	0	1	1	0	1	13	5	18	7	20	20	14	8
35	Br	Bromide	3	3	1	1	1	2	2	1	1	3	1	1	0	2
37	Rb	Rubidium	21	7	1	4	5	2	1	1	1	4	1	1	13	11
38	Sr	Strontium	55	97	45	28	126	86	14	8	10	61	12	10	27	15
39	Y	Yttrium	28	18	15	14	7	23	2	2	5	21	2	1	1	1
40	Zr	Zirconium	142	43	44	35	19	1	8	2	4	16	1	8	12	8

41	Nb	Niobium	4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
42	Mo	Molybdenum	1	14	44	12	1	2	3	1	3	4	2	2	1	3
47	Ag	Silver	2	2	2	5	2	4	2	4	2	2	2	2	2	2
48	Cd	Cadmium	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
50	Sn	Tin	10	15	2	15	15	8	8	7	9	16	10	5	7	5
51	Sd	Antimony	3	3	3	3	3	3	53	51	51	27	44	64	206	85
52	Te	Tellurium	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
53	I	Iodine	3	3	3	3	3	3	3	7	8	21	5	4	3	3
55	Cs	Cesium	4	4	4	4	4	4	4	4	11	4	4	4	4	4
56	Ba	Barium	343	232	779	106	105	64	93	2	30	134	45	115	202	86
57	La	Lanthanum	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
58	Ce	Cerium	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6	2	2	2	2
72	Hf	Hafnium	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
73	Ta	Tantalum	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
74	W	Tungsten	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
80	Hg	Mercury	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
81	Tl	Thallium	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
82	Pb	Lead	1	49	1	1	19	22	708	644	498	403	582	950	1295	719
83	Bi	Bismuth	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90	Th	Thorium	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
92	U	Uranium	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

10.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων Ανατολικής Κρήτης με τα αποτελέσματα της Δυτικής Κρήτης.

Τα οξείδια σιδήρου απαντώνται σε όλα σχεδόν τα πετρώματα, τα ιζήματα και τα εδάφη. Η ορυκτολογία, η συγκέντρωση, το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλικότητα και άλλα χαρακτηριστικά τους αντανakλούν το γεωλογικό και περιβαλλοντικό τους ιστορικό, και επομένως αποτελούν σημαντικές πηγές πληροφοριών για την εξέλιξη των συστημάτων της ατμόσφαιρας, της βιόσφαιρας, της υδρόσφαιρας και της λιθόσφαιρας. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά αυτά των ορυκτών οξειδίων του σιδήρου μπορούν να ανιχνευθούν διεξοδικά και να ποσοτικοποιηθούν με μαγνητικές μετρήσεις, οι οποίες αποτελούν ιδανικά βοηθήματα σε ισοτοπικές, γεωχημικές και άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 3, υπάρχουν ποικίλες λιθοστρωματογραφικές ενότητες στην Ανατολική Κρήτη. Η ενότητα των Πλακωδών Ασβεστόλιθων που είναι η ραχοκοκαλιά της Κρήτης, οι Φυλλίτες-Χαλαζίτες και η ενότητα της Τρίπολης η ανώτερη. Η Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά ηλικίας Πέρμιου-Τριαδικού, βρίσκεται απωθημένη πάνω από την ενότητα των Πλακωδών Ασβεστόλιθων και της ενότητας του Τρυπαλίου. Αποτελείται από μεταμορφωμένα σχιστολιθικά πετρώματα, τα οποία τοποθετήθηκαν με την βοήθεια ρηγμάτων, τα οποία σχηματίστηκαν σε συνθήκες υψηλής πίεσης, υψηλής θερμοκρασίας. Εκτός από σχιστόλιθους εμφανίζονται ηφαιστειακά πετρώματα, χαλαζίτες και μάρμαρα. Εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος, τα πιο χαρακτηριστικά πετρώματα είναι οι μωβ φυλλίτες, οι σχιστόλιθοι, οι χαλαζίτες και τα κοκκινωπά μάρμαρα που εμφανίζονται στις παραλίες νοτίως του Βάϊ. Μέσα σε αυτά τα πετρώματα εμφανίζονται και συγκεντρώσεις λειμωνίτη που σχηματίστηκε εξαιτίας της αναθέρμανσης και των υψηλών πιέσεων.

Η μεταμορφωμένη Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά δημιουργήθηκε σε συνθήκες υψηλών πιέσεων-χαμηλών θερμοκρασιών, ηλικίας Περμικής έως Άνω Τριαδικής. Τα στρώματα της ακολουθίας βρίσκονται μεταξύ της σειράς των Πλακωδών Ασβεστόλιθων και του καλύμματος της ζώνης της Τρίπολης. Αποτελείται από μεταμορφωμένους πηλίτες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, ανθρακικά πετρώματα, γύψους με παρεμβολές αλκαλικών και θολειτικών βασαλτών στην Δυτική Κρήτη ενώ στην Ανατολική Κρήτη με παρεμβολές ανδεσιτών.

Οι εμφανίσεις στη δυτική και Ανατολική Κρήτη εμφανίζουν κάποιες διαφορές. Στη Δυτική Κρήτη αντιστοιχούν κάποιες σε αλκαλικούς βασάλτες και κάποιες σε θολειτικές. Ενώ στην Ανατολική Κρήτη τα μεταβασικά πετρώματα χαρακτηρίζονται ως ασβεσταλκαλικοί ανδεσίτες. Η Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά μπορεί να διαχωριστεί σε 2 ζώνες φάσεων. Η Ανατολική ζώνη της ανατολικής Κρήτης χαρακτηρίζεται από λεπτομερείς κόκκινους σχιστόλιθους/φυλλίτες με ραδιολάρια που υπόκεινται των μαύρων σχιστόλιθων/φυλλίτων που παρεμβάλλονται με στρώματα μετα-ασβεστόλιθων. Αυτή η φάση αναπτύχθηκε σε βαθύ θαλάσσιο πελαγικό περιβάλλον, κατά το Πέρμιο ως Μέσο Τριαδικό. Η Δυτική ζώνη της δυτικής Κρήτης και της Πελοποννήσου χαρακτηρίζεται από εναλλαγές μετα- γραουβακών, μετα- ψαμμιτών μετα- πηλίων, μετα-βασάλτες, μετα- κροκαλοπαγή και λεπτοπλακώδη μεταμορφωμένα ασβεστολιθικά πετρώματα, ηλικίας Άνω-Λιθανθρακοφόρου έως Κάτω Τριαδικού. Όλοι οι σχηματισμοί της ανατολικής Κρήτης εμφανίζονται και στην δυτική Κρήτη με ακριβώς με την ίδια σειρά και στις δύο περιοχές.

Από τις προηγούμενες μελέτες, Μανδουλάρη (2017) και Γεωργίου (2018) σε αντίστοιχα δείγματα από την Φυλλιτική Χαλαζατική Σειρά (ΦΧΣ) στη Δυτική Κρήτη παρατηρήθηκαν σε δείγματα σιδηρομεταλλευμάτων παραπλήσιες περιεκτικότητες ορυκτών και κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων.

Πίνακας 9: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων Δυτικής, Κεντρικής και Ανατολικής Κρήτης με την μέθοδο XRD

Περιεκτικότητα %

	Γκαϊτίτης	Αιματίτης	Μοσχοβίτης	Κρυπτομέλανα	Τάλκης	Λεπιδοκροκίτης	Αλβίτης	
KK1	89,8	4	-	4,2	-	-		N. Χανίων, Ραβδούχα
ΔΡ1	89	-	8	1,2	-	2,1		N. Χανίων, Δρακώνα
ΣΦΚ21	78,7	1,9	-	-	11,8	2,1		N. Χανίων, Κακκόπετρος
ΚΑΡ1	75,1	1,6	6,9	-	3,6	1,2		N. Χανίων, Σκάφη
Δ.ΜΥΡ1	86	2	-	-	-	-		N. Ρεθύμνης, Μυριοκεφάλα
ΑΡ1/Α	81	0	4	-	-	-		N. Ρεθύμνης, Αρολίθι
ΑΡ2/Α	75	13	12	-	-	-		N. Ρεθύμνης, Αρολίθι
ΑΡ2/Β	80	-	9	-	-	-		N. Ρεθύμνης, Αρολίθι
Sam9aL	72	10	-	-	-	-	5	N. Λασιθίου, Βάι
Sam10L	79	9	-	-	-	-	2	N. Λασιθίου, Βάι
Sam11L	75	7	-	-	-	-	3	N. Λασιθίου, Βάι

Στο πίνακα 9 διακρίνονται τα δείγματα που παρουσιάζουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε γκαιτίτη από τις εργασίες του Μανδυλάρη (2018), του Γεωργίου (2017) και της παρούσας εργασίας. Σε αυτό το πίνακα διακρίνονται μικρές διαφορές στις περιεκτικότητες στο γκαιτίτη και αιματίτη ενώ παρουσιάζονται χαμηλές περιεκτικότητες σε κρυπτομέλανα, τάλκη, λεπιδοκροκίτη στα δείγματα της Δυτικής Κρήτης που απουσιάζουν από αυτά της Ανατολικής Κρήτης. Στα δείγματα της Ανατολικής Κρήτης εμφανίζονται χαμηλές περιεκτικότητες σε αλβίτη, ο οποίος απουσιάζει από τα δείγματα που έχουν παρθεί από την ΦΧΣ της Δυτικής Κρήτης.

Όπως και στην Δυτική Κρήτη δεν είναι όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν σιδηρούχα μεταλλεύματα. Υπάρχουν δείγματα όπως φαίνονται στο πίνακα 6, τα δείγματα 2, 5 και 6 που είναι μεταμορφωμένα ανθρακικά «εμποτισμένα» με σιδηρούχα διαλύματα. Παρόμοια μεταμορφωμένα ανθρακικά πετρώματα παρατηρούνται και στην Δυτική Κρήτη, με την διαφορά ότι έχουν άλλες συγκεντρώσεις.

Στο πίνακα 10 και 11 εμφανίζονται τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία αντίστοιχα, από τα δείγματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου και από τις 3 εργασίες που πάρθηκαν από λειμωνιτικές εμφανίσεις εντός του Φυλλιτικού Καλύμματος της Δυτικής και Ανατολικής Κρήτης. Οι συγκεντρώσεις **σιδήρου** σε όλα τα δείγματα παρουσιάζει ομοιότητες. Οι συγκεντρώσεις σε **μαγγάνιο, τιτάνιο, φώσφορο** και **νάτριο** στα δείγματα της Δυτικής Κρήτης (νομός Χανίων) είναι αυξημένες συγκριτικά με τα δείγματα του νομού Ρεθύμνου και Ανατολικής Κρήτης (νομός Λασιθίου). Οι συγκεντρώσεις σε **αργίλιο** και **κάλιο** είναι μεγαλύτερες σε δείγματα από το Ρέθυμνο, στη συνέχεια δείγματα από τον ν. Χανίων στη Δυτική Κρήτη και χαμηλότερες στην Ανατολική Κρήτη. Στα δείγματα της Ανατολικής Κρήτης οι συγκεντρώσεις σε **μαγνήσιο** και **κάλιο** είναι πολύ αυξημένες σε σχέση με της Δυτικής Κρήτης. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων παρουσιάζουν διαφορές καθώς οι συγκεντρώσεις σε **αρσενικό, μόλυβδο, αντιμόνιο** και **χαλκό** στην Ανατολική Κρήτη εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της Δυτικής Κρήτης.

Πίνακας 10: Ποσοτική κατανομή κύριων στοιχείων των δειγμάτων που αναλύθηκαν από Δυτική, Κεντρική και Ανατολική Κρήτη με την μέθοδο EDXRF.

			Sample Name KK1 Date of Receipt 07/11/2016	Sample Name SKF21 Date of Receipt 11/04/2016	Sample Name KAR1 Date of Receipt 07/11/2016	Sample Name DRAK1 Date of Receipt 07/11/2016	Sample Name AR1/A Date of Receipt 08/03/2018	Sample Name AR2/A Date of Receipt 08/03/2018	Sample Name AR2/B Date of Receipt 08/03/2018	Sample Name D.MYR 1 Date of Receipt 08/03/2018	Sample 9aL Date of receipt 12/10/2018	Sample 10L Date of receipt 12/10/2018	Sample 11L Date of receipt 12/10/2018
z	Chemical Formula	Element	Concentration of Major elements in wt %										
14	SiO ₂	Silicon	7.46	16.05	24.04	8.54	12.75	20.13	15.74	5.95	8,60	7,44	6,82
13	Al ₂ O ₃	Aluminum	4.39	2.00	6.52	2.70	7.64	9.62	8.13	3.56	1,04	2,37	1,50
26	Fe ₂ O ₃	Iron	81.53	70.85	58.46	81.55	70.85	67.37	73.39	75.04	78,85	76,52	72,86
25	MnO	Manganese	1.60	0.40	3.57	0.73	0.35	0	0	0	0,10	0,32	0,12
12	MgO	Magnesium	0.38	7.11	3.32	1.05	0.55	0.52	0.33	1.21	1,21	0,75	0,82
20	CaO	Calcium	0.25	0.33	0.56	0.20	0.71	0.85	0.68	0.13	2,91	2,82	6,37
11	Na ₂ O	Sodium	1.35	1.08	0.99	1.69	0.94	1.82	1.35	0.25	0,65	0,65	0,58
19	K ₂ O	Potassium	0.54	0.57	0.98	0.28	0.36	0.89	0.61	0.19	0,02	0,15	0,08
15	P ₂ O ₅	Phosphorus	1.68	1.09	0.57	2.71	0.45	0,00	0,00	1,03	0,03	0,04	0,05
22	TiO ₂	Titanium	0.65	0.31	0.77	0.33	0.36	0,10	0,100	0,00	0,12	0,20	0,15

Πίνακας 11: Ποσοτική κατανομή ιχνοστοιχείων των δειγμάτων που αναλύθηκαν από Δυτική, Κεντρική και Ανατολική Κρήτη με την μέθοδο EDXRF.

			Sample Name KK1 Date of Receipt 07/11/2016	Sample Name SKF21 Date of Receipt 11/04/2016	Sample Name KAR1 Date of Receipt 07/11/2016	Sample Name DRAK1 Date of Receipt 07/11/2016	Sample Name AR1/A Date of Receipt 08/03/2018	Sample Name AR2/A Date of Receipt 08/03/2018	Sample Name AR2/B Date of Receipt 08/03/2018	Sample Name D.MYR1 Date of Receipt 08/03/2018	Sample 9aL Date of receipt 12/10/2018	Sample 10L Date of receipt 12/10/2018	Sample 11L Date of receipt 12/10/2018
z	Symbol	Element	Concentration of Trace elements in ppm										
16	S	Sulfur	0	939	196	6	1247	553	549	1242	445	784	600
17	Cl	Chlorine	17	361	25	22	103	70	79	130	7980	2360	2340
23	V	Vanadium	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	Cr	Chromium	129	101	61	100	32	33	33	36	55	55	62

27	Co	Cobalt	0	0	239	180	0	0	0	0	0	0	0
28	Ni	Nickel	222	33	302	210	0	22	22	0	27	22	26
29	Cu	Copper	0	60	11	0	15	32	22	39	409	453	386
30	Zn	Zinc	747	427	902	1186	58	0	0	0	12	86	30
31	Ga	Gallium	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	As	Arsenic	40	28	0	32	0	0	0	154	7237	10480	5658
37	Rb	Rubidium	39	0	36	19	49	84	62	0	0	13	11
38	Sr	Strontium	12	0	52	0	0	0	0	0	12	27	15
39	Y	Yttrium	11	0	39	56	0	27	25	0	2	0	0
40	Zr	Zirconium	48	27	88	26	0	13	0	0	1	12	8
41	Nb	Niobium	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
42	Mo	Molybdenum	0	31	19	0	0	0	0	0	2	0	3
47	Ag	Silver	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	0
50	Sn	Tin	11	0	11	0	0	0	0	0	10	7	5
51	Sd	Antimony	0	0	0	0	0	0	0	0	44	206	85
53	I	Iodine	0	0	12	0	0	0	0	0	5	0	0
55	Cs	Cesium	35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56	Ba	Barium	298	64	77	195	0	0	0	0	45	202	86
57	La	Lanthanum	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
58	Ce	Cerium	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
82	Pb	Lead	0	0	0	0	0	0	0	0	582	1295	719
90	Th	Thorium	0	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0
92	U	Uranium	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0

11. Συμπεράσματα

Στην ευρύτερη περιοχή της Ερημούπολης βόρεια από το Βάϊ της Ανατολικής Κρήτης εμφανίζονται κόκκινα μάρμαρα. Η περιοχή η οποία περιλαμβάνει τα κόκκινα μάρμαρα αποτελεί το βορειοανατολικότερο τμήμα του φυσικού πάρκου της Σητείας που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των γεωλογικών και γεωμορφολογικών αισθητικών άλλα και της βιοποικιλότητας του. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής ανήκουν στην ομάδα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών, μιας τεκτονικής ενότητας η οποία περιέχει εκτός από τα αυτά τα μάρμαρα που αποτελούν τμήμα μιας ισοκλινούς πτυχής και ηφαιστειακά πετρώματα αλλά και μεταμορφωμένα πετρώματα που δημιουργήθηκαν κάτω από υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες. Εντός των κόκκινων μαρμάρων της περιοχής αυτής, που έχει αναγνωριστεί ως Γεώτοπος εντός του Φυσικού Πάρκου Σητείας, κατά θέσεις έχουν δημιουργηθεί μικρές συγκεντρώσεις σιδηρομεταλλευμάτων. Το χρώμα των σιδηρομεταλλευμάτων ποικίλει από το τυπικό ωχρό-καφέ, σκούρο καφέ-γκρι ή κίτρινο χρώμα ανάλογα με τις διαφορετικές αναλογίες οξειδίων του σιδήρου που περιέχει. Το ωχρό-καφέ μέταλλευμα αποτελείται από γκαιτίτη, το κόκκινο-καφέ έως σκούρο-κόκκινο μέταλλευμα από αιματίτη και οι αποχρώσεις του κίτρινου έως το απαλό κίτρινο από το μέταλλευμα του λειμωνίτη. Ο γκαιτίτης εμφανίζεται ως εύθρυπτο και πορώδες μέταλλευμα, καθώς και σε μορφή σκληρής επίστρωσης (κρούστας).

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων σιδηρομεταλλευμάτων της περιοχής αυτής εμφανίζει μια ποικιλότροπη κατανομή των οξειδίων και των ιχνοστοιχείων από δείγμα σε δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, με εξαίρεση τρία δείγματα που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν σιδηρομεταλλεύματα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικά ορυκτά, τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις σε υδροξείδια του σιδήρου. Σημαντικές συγκεντρώσεις εμφανίζουν τα δείγματα σε διοξείδιο του πυριτίου η περιεκτικότητα του οποίου κυμαίνεται από 1.15% έως 32.14%. Επίσης παρατηρείται ότι κάποια από τα δείγματα περιέχουν ίχνη ή και μετρήσιμη ποσότητα μετάλλων όπως Cu, Ni, As, Zn, Ba, Pb. Το αρσενικό εμφανίζεται σε σημαντικές ποσότητες από 1-10480 ppm σε όλα τα δείγματα, με μεγαλύτερες στα Sample 10L (10480 ppm) και Sample 7cL (7773 ppm). Το βάριο όπως και το αρσενικό υπάρχει σε όλα τα δείγματα από 2-779 ppm. Ο μόλυβδος εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα εκτός από τα Sample 1R, 3R και 4R σε ποσότητες από 0-1295ppm. Ίχνη χαλκού βρέθηκαν σε πολλά δείγματα με την μεγαλύτερη

συγκέντρωση στα Sample 10L(453 ppm), Sample 9bL (422 ppm) και Sample 9aL (409 ppm). Το νικέλιο εμφανίζεται σε χαμηλές ποσότητες από 12-240 ppm, όπως και ο ψευδάργυρος από 12-124 ppm. Επίσης εμφανίζονται και ποσότητες σε στρόντιο, ζirkόνιο, ύτριο και αντιμόνιο. Όλα τα ανωτέρω και σε συνδυασμό με την ύπαρξη περμοτριάδικής ηλικίας ηφαιστειακών πετρωμάτων στην ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Κρήτης συνηγορούν στην άποψη της υδροθερμικής προέλευσης των μικρών αλλά υπαρκτών ποσοτήτων σιδηρομεταλλευμάτων εντός των μετα-ανθρακικών της Φυλλιτικής Χαλαζιτικής Σειράς στην θέση Κόκκινα Μάρμαρα.

12. Βιβλιογραφία

Δαμιανός Ε., Αλμπανάκης Κ., Βουβαλίδης Κ., Αστάρας Θ., (2010). Λαογραφικοί Γεώτοποι, Πρακτικά 9ου Πανελλήνιο Γεωγραφικού Συνεδρίου, 99-106, Αθήνα.

Εφημερίδα της Κυβέρνησης της Ελληνικής Δημοκρατίας, 31 Μαρτίου 2011, Τεύχος πρώτο, Αριθμός Φύλλου 60.

Καλλίθρακας-Κόντος Ν., (2014). Φασματοσκοπία Φθορισμού ακτίνων-Χ, σημειώσεις μαθήματος Αναλυτικής Χημείας, σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κανελλόπουλος Χρ., (2016). Πρακτικός οδηγός αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων (XRD-patterns) με χρήση του προγράμματος EVA της Bryker. Τμήμα Γεωλογίας-Τομέας Ορυκτών Πρώτων υλών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κοκκάλας Σ., (2000). Γεωδυναμική Εξέλιξη του ΝΑ τμήματος του Ελληνικού Τόξου. Διδακτορική διατριβή, τμήμα Γεωλογίας-Τομέας γενικής θαλάσσιας Γεωλογίας & Γεωδυναμικής, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λιτοσελίτης Α., (2010). Παλαιοπιεζομετρία στη Φυλλιτική-Χαλαζιτική σειρά με βάση το μέγεθος των ανακρυσταλλωμένων κόκκων χαλαζία. Πτυχιακή εργασία, τμήμα Γεωλογίας-Τομέας Ορυκτών Πρώτων υλών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Μανδυλάρης Θ., (2017). Μελέτη κατανομής ιχνοστοιχείων σε λειμωνίτες του Φυλλιτικού Καλύμματος της δυτικής Κρήτης. Διπλωματική εργασία, σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Μανούτσογλου Ε. (2010). Η Αποτύπωση της Εξελικτικής Γεωλογικής Σκέψης σε Γεωλογικούς Χάρτες - Πρακτικά 11ου Εθνικού Συνεδρίου Χαρτογραφίας “Η Χαρτογραφία του Ελληνικού Κράτους”, 8-11/12/2010, σελ. 91-110.

Μπορνόβας Ιωαν., Ροντογιάννη Θ. - Τσιαμπάου, et al., (1983). Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, κλίμακας 1:500.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

Παπαδόπουλος Σ., Νερατζής Ν., (2016). Η παραγωγή σιδήρου στο νομό Καβάλας και την ευρύτερη περιοχή κατά τα ιστορικά χρόνια. Στο : Ρουδομέτωφ, Β.Ν. (2012) Η

Καβάλα και τα Βαλκάνια. Η Καβάλα και η Θράκη. Πρακτικά Γ' Διεθνούς συνεδρίου βαλκανικών ιστορικών σπουδών. 17 – 18 Σεπτεμβρίου 2010, Καβάλα, Τόμος Α'.

Παπαθανάσογλου Α. Δ., (2015). Κατευθύνσεις πλαισίου προστασίας & ανάδειξης Γεωτόπων, τα παραδείγματα της Μηλιάς Γρεβενών και της Κωπαΐδας: Δυνατότητες & προοπτικές. Διπλωματική εργασία, πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών Περιβάλλον και ανάπτυξη, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Χαραλαμπίδης, Π. Γ. (2005). Κοιτασματολογία για μηχανικούς γεωτοχνολογικής κατεύθυνσης των τεχνολογικών εκπαιδευτικών ιδρυμάτων, Κοζάνη, Εκδόσεις Γάμμα.

Faivre D., Frankel R. B., (2016). Iron Oxides from Nature to Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.

Harben P. W. and Kuzvart M. (1996) Industrial Minerals: A Global Geology, Industrial Mineral Information LTD, 463p. London

Zulauf G., Blau J., Klein T., Krah J., Kustatscher E., Petschick R., van de Schootbrugge B., (2013). New U-Pb zircon and biostratigraphic data of the Tyros Unit, eastern Crete: constraints on Triassic palaeogeography and depositional environment of the eastern Mediterranean. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 164, 337-352.

Zulauf G., Dorr W., Fisher-Spurlock S.C., Gerdes A., Chatzaras V., Xypolias P., (2015). Closure of the Paleotethys in the External Hellenides: Constraints from U-Pb ages of magmatic and detrital zircons (Crete), Gondwana Research 28, Vol. 28, Issue 2, pp 642-667.

Zulauf G., Klein T., Kowalczyk G., Krah J., Romano S., (2008). The Mirsini syncline of eastern Crete, Greece: a key area for understanding pre-Alpine and Alpine orogeny in the eastern Mediterranean. In: Xypolias P., Zulauf G., New results and Concepts on the Regional Geology of the Eastern Mediterranean. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 159, pp. 399-414.

[1] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-iron-ore.pdf>

[2] <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=iron-ore&months=12>

[3] <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=iron-ore&months=60>

Παράρτημα Ι: Φωτογραφίες από την περιοχή μελέτης (φωτογραφίες Ε. Μανούτσογλου)



Μετα-ανθρακικά πετρώματα (ασβεστολιθικά, δολομιτικά μάρμαρα) διαποτισμένα με σιδηρούχα διαλύματα.



Κόκκινο μάρμαρο με μικρή εμφάνιση λειμωνίτη και υπολείμματα χαλκούχων εξαλλοιώσεων.



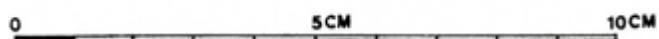
Εμφανίσεις σιδηρούχων συσσωματωμάτων εντός μετα-αθρακικών πετρωμάτων.

Παράρτημα II: Φωτογραφίες δειγμάτων

Sample 1R



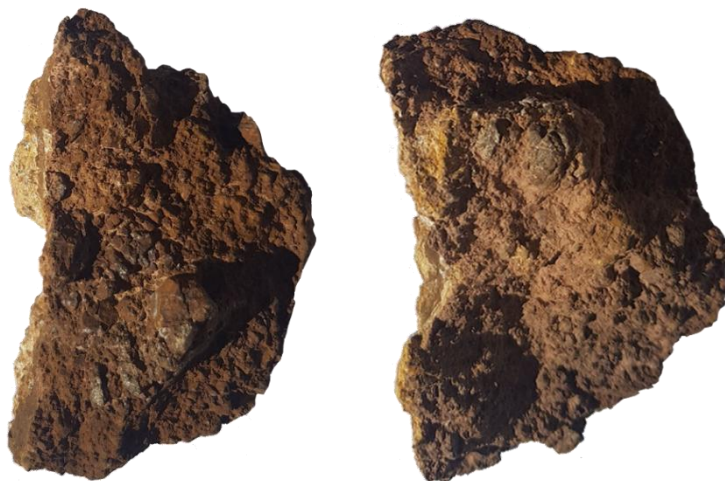
Sample 2R



Sample 3R



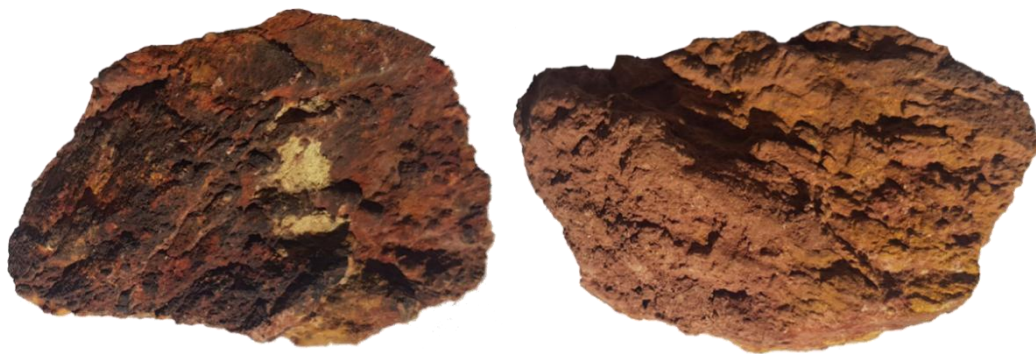
Sample 4R



Sample 5R



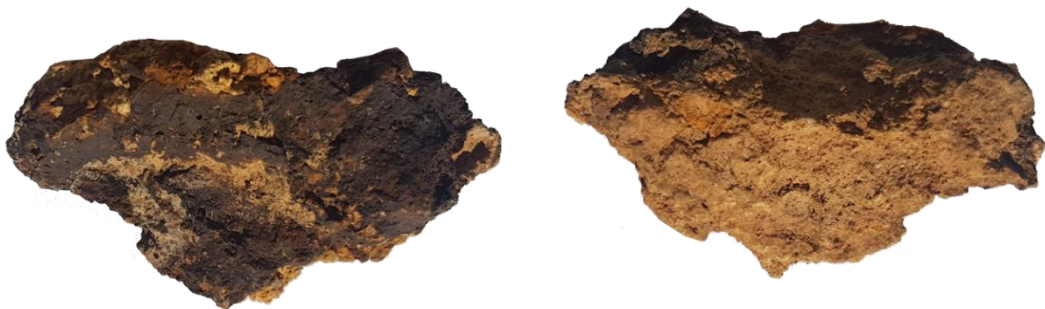
Sample 6R



Sample 7L



Sample 8L



Sample 9L



Sample 10L

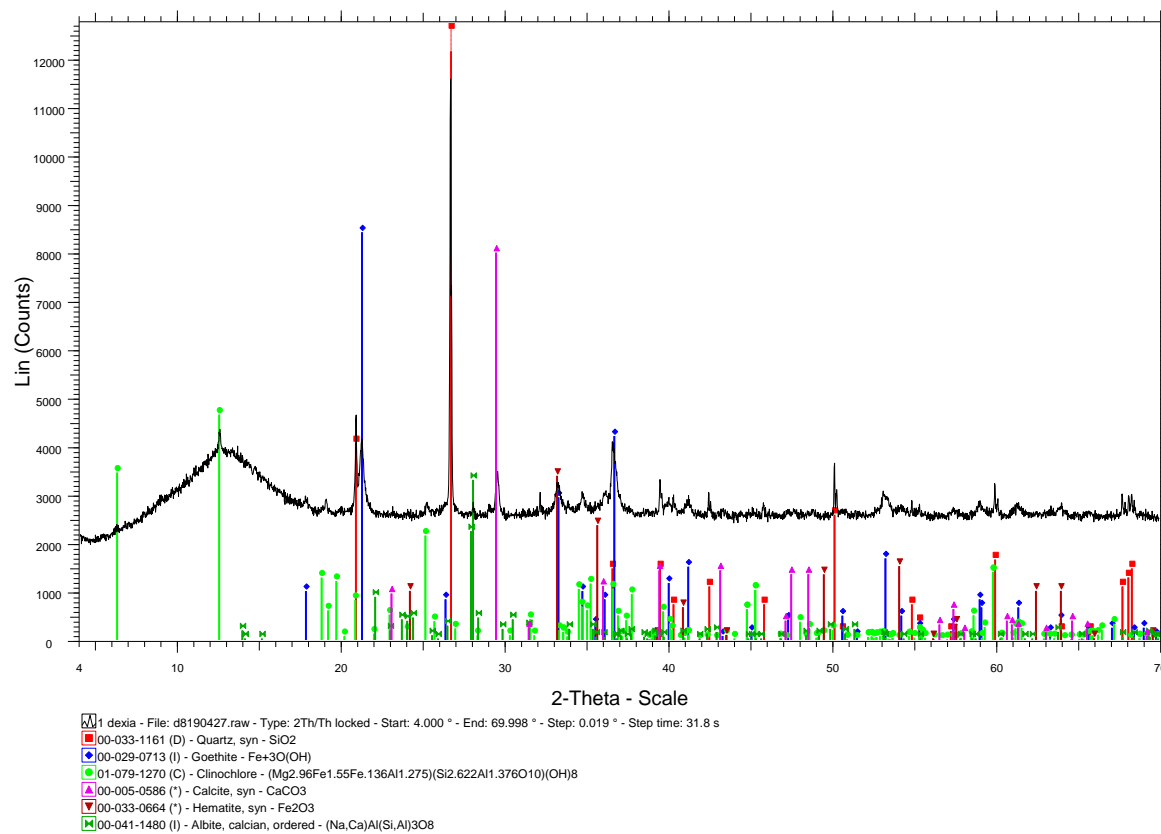


Sample 11L

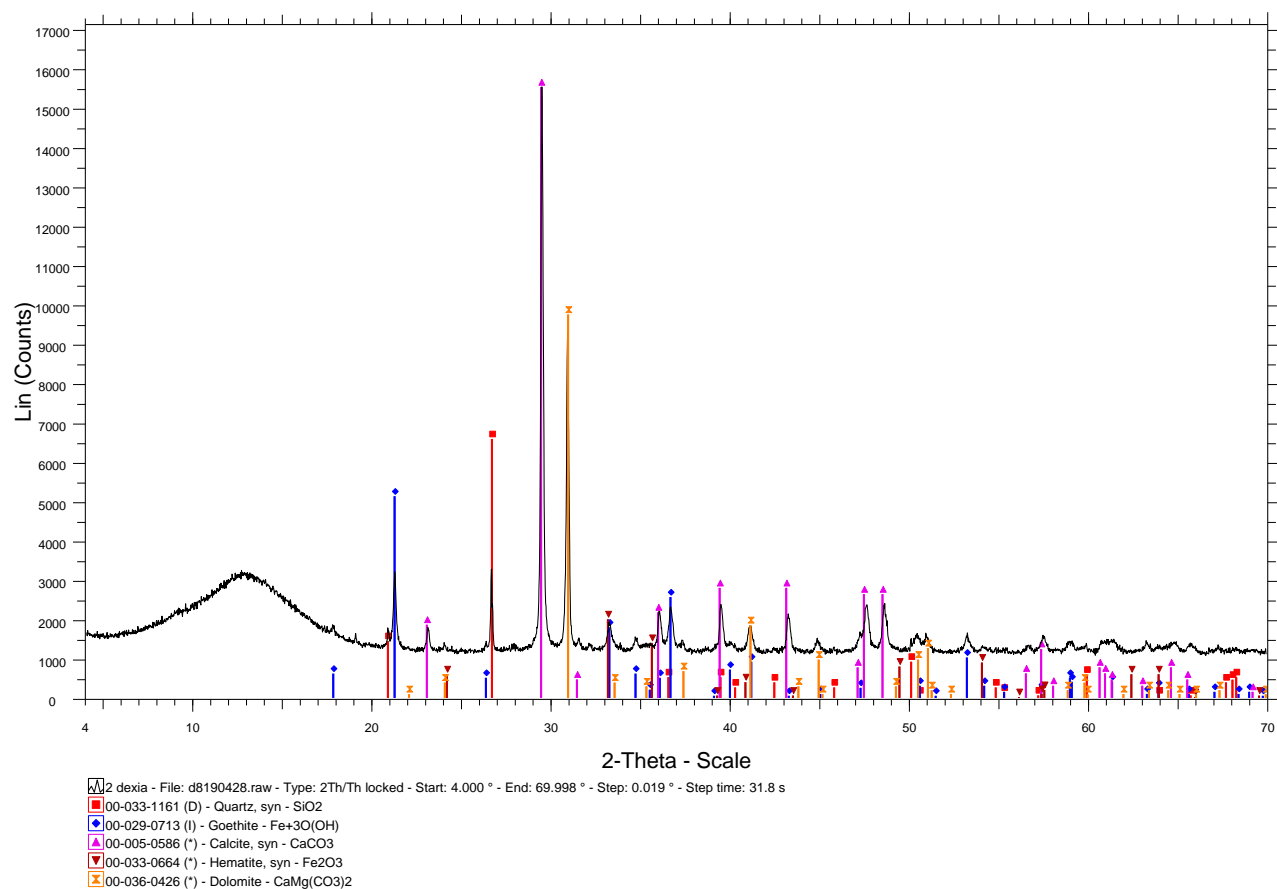


Παράρτημα III: Ακτινοδιαγράμματα XRD

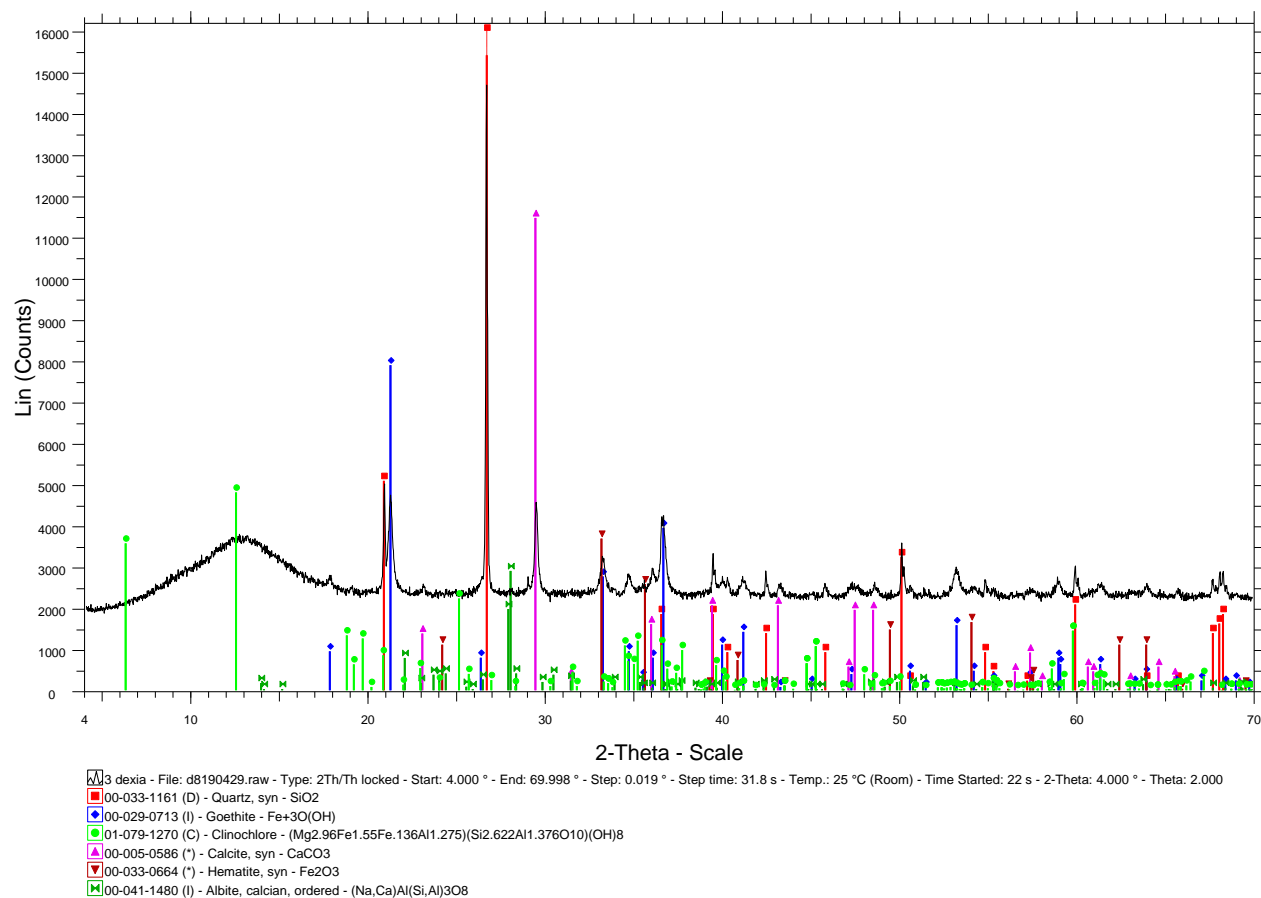
Sample 1R



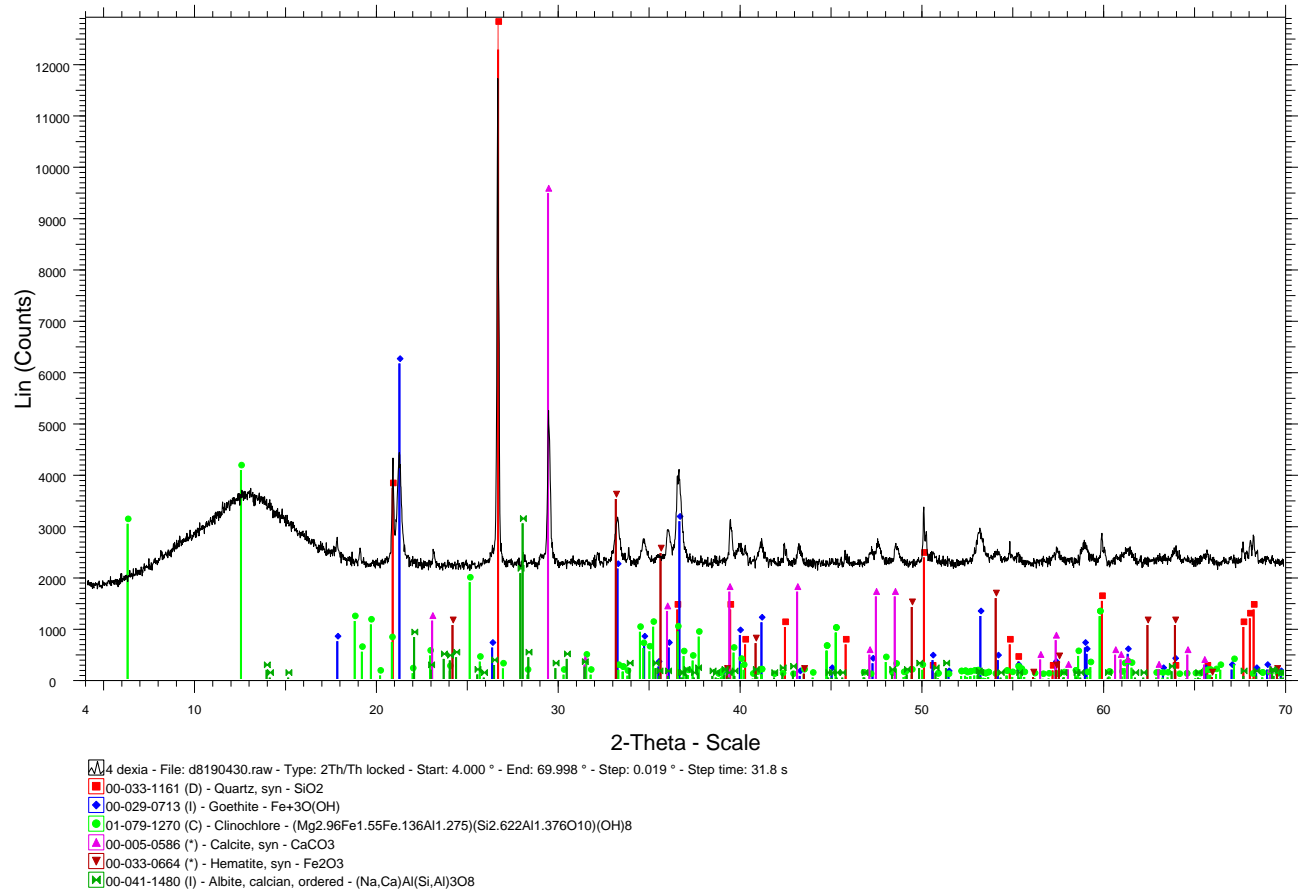
Sample 2R



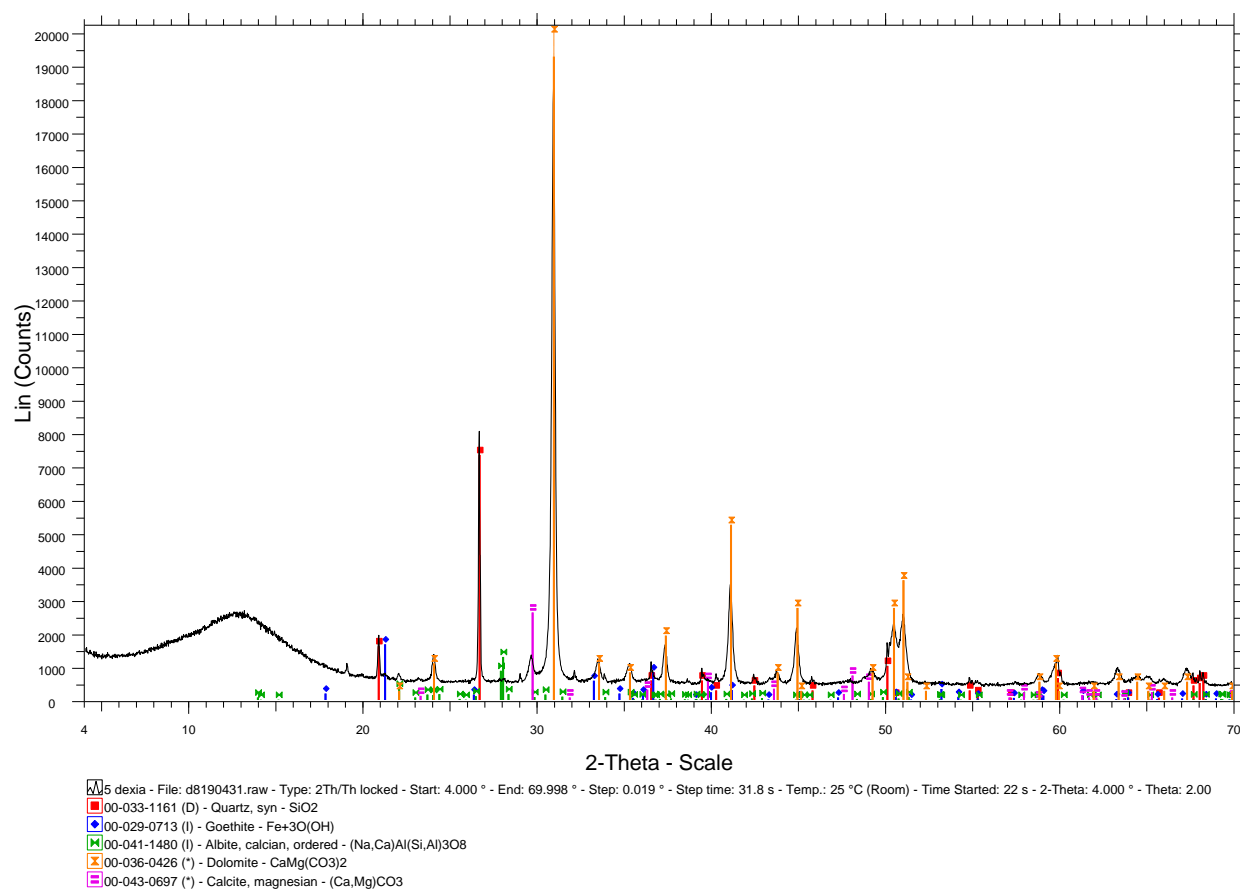
Sample 3R



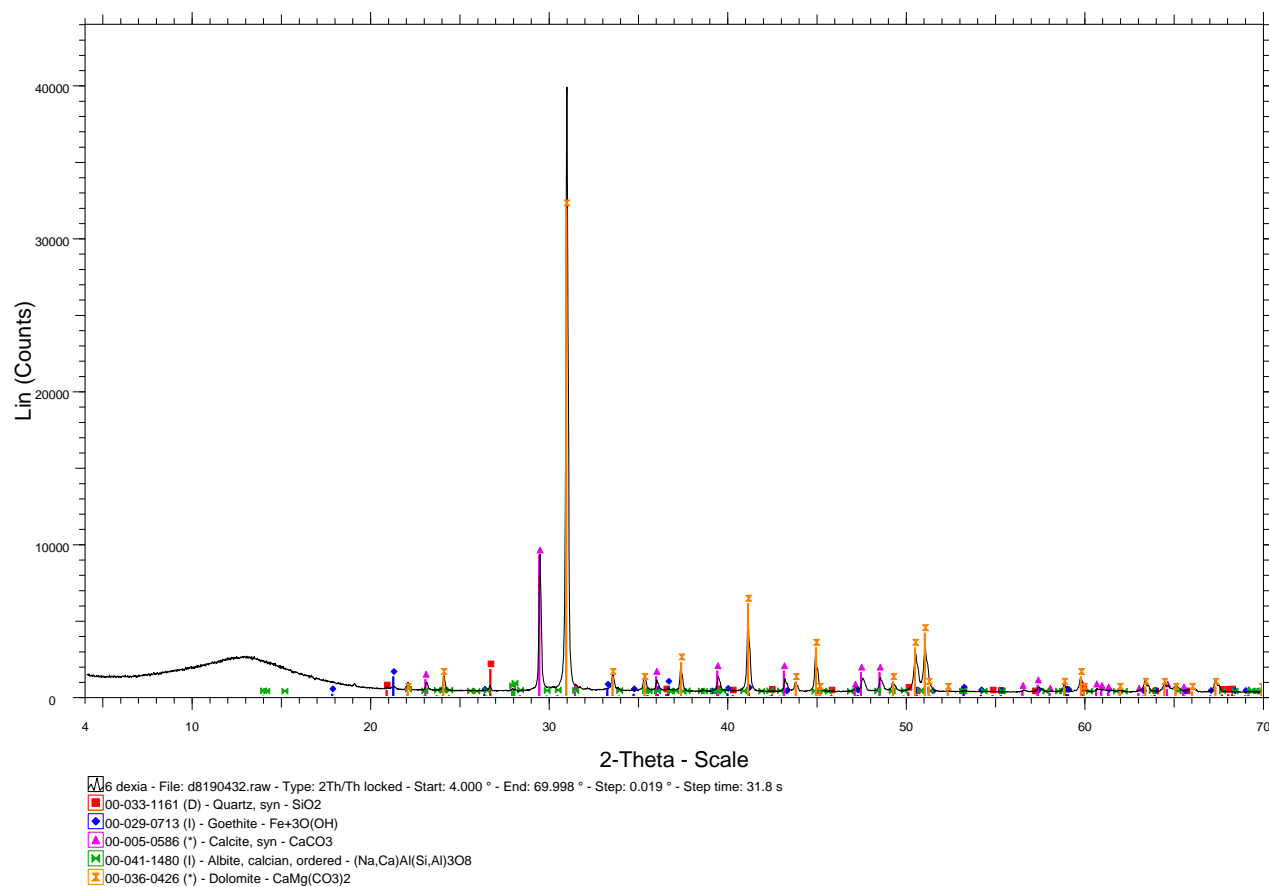
Sample 4R



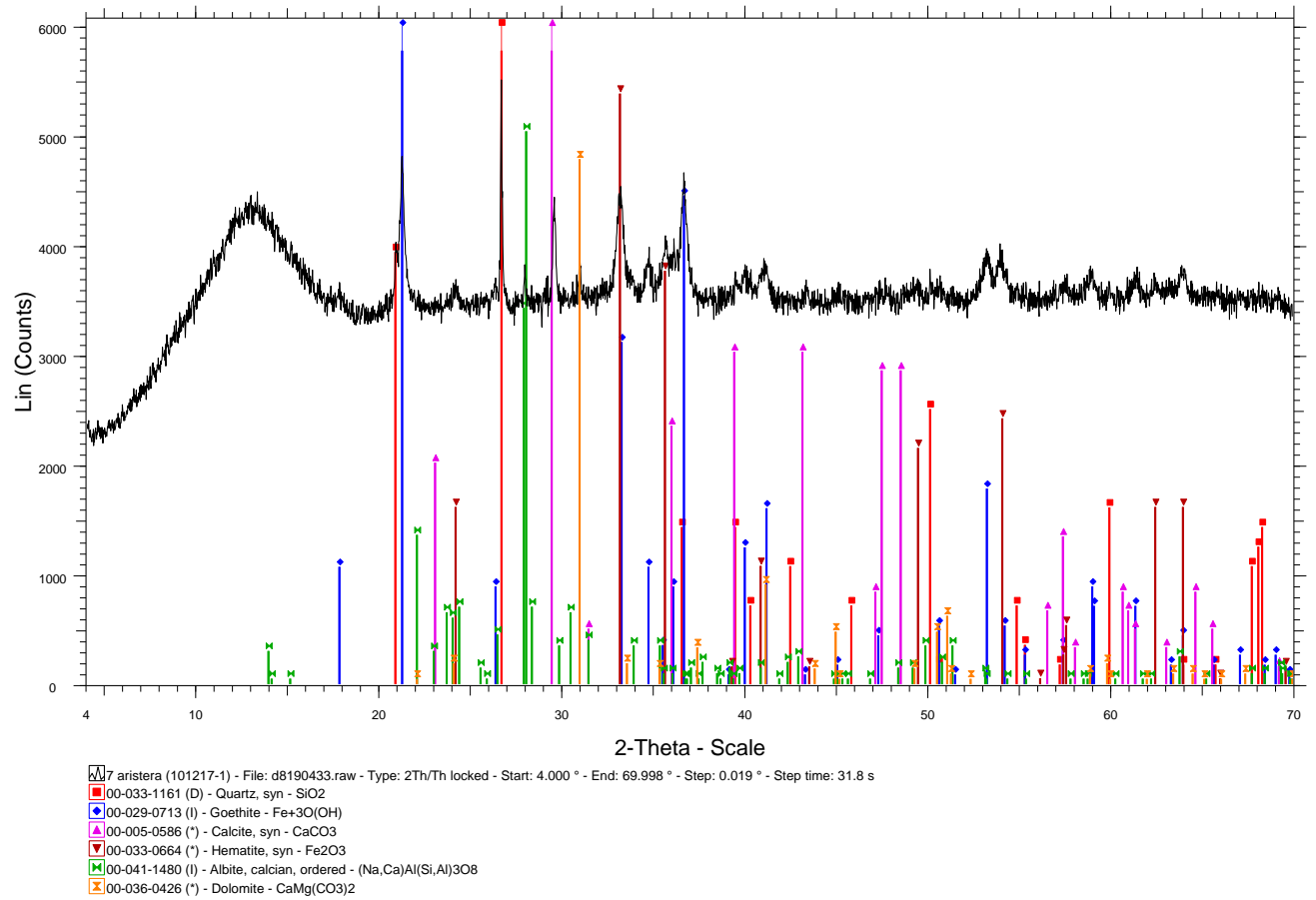
Sample 5R



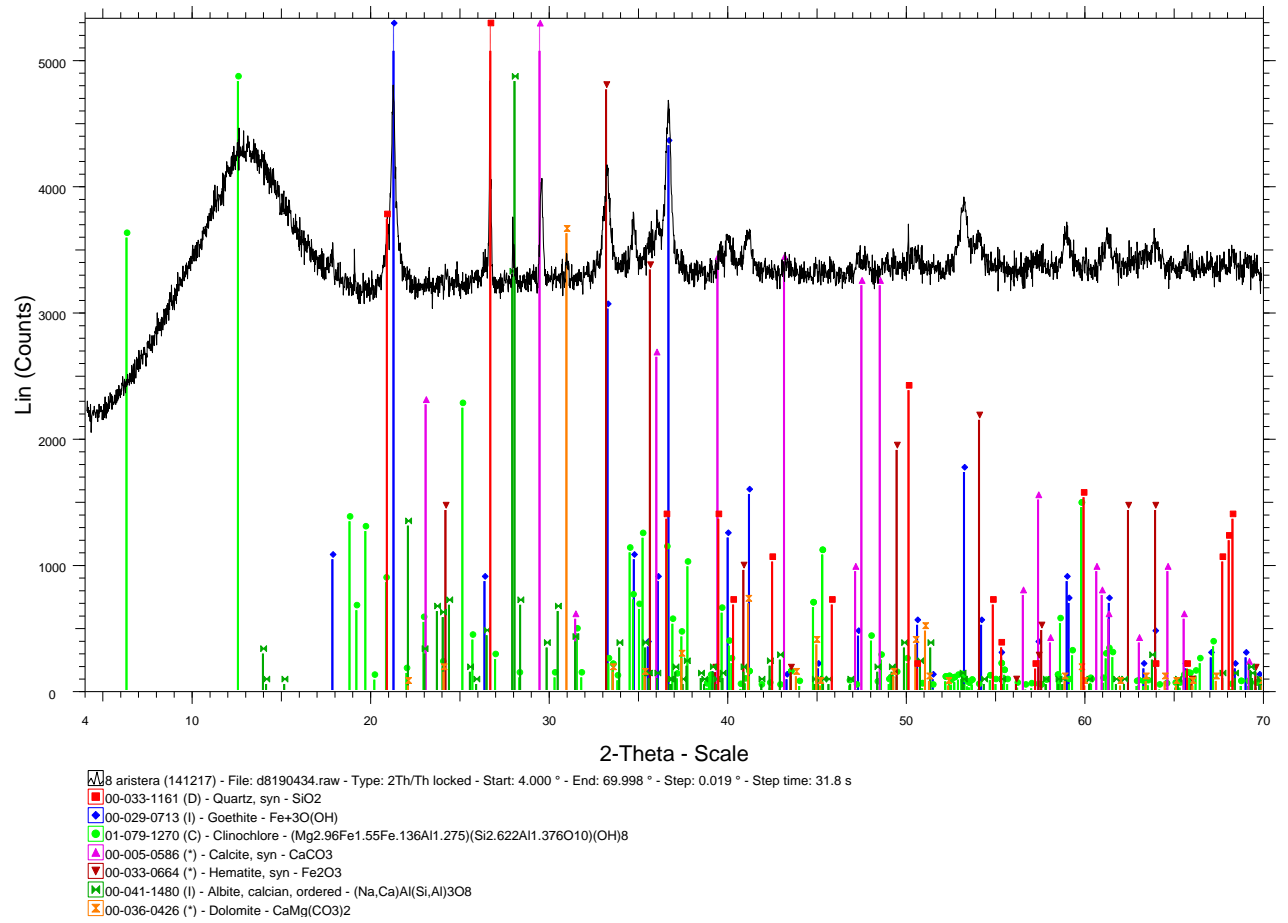
Sample 6R



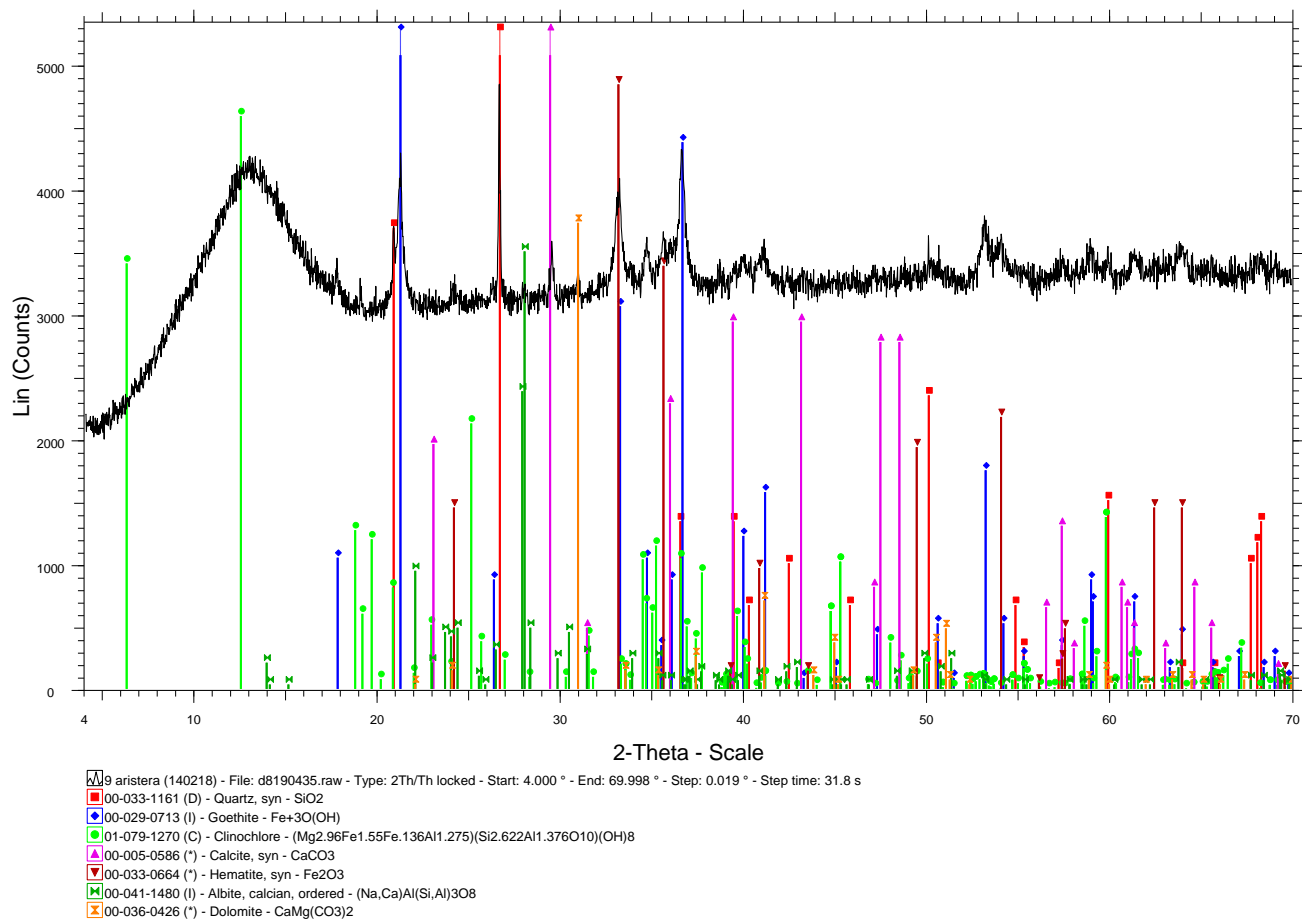
Sample 7aL



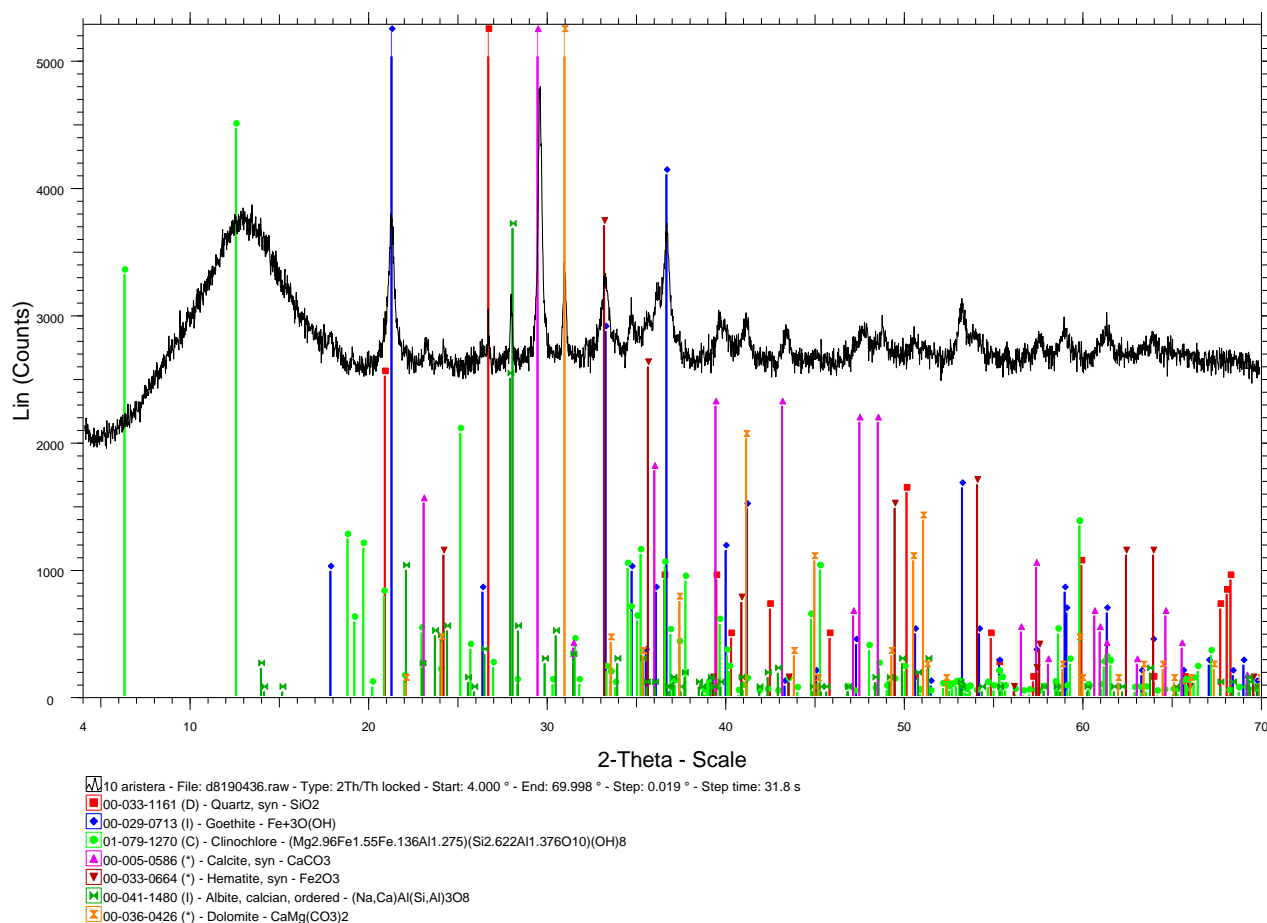
Sample 7bL



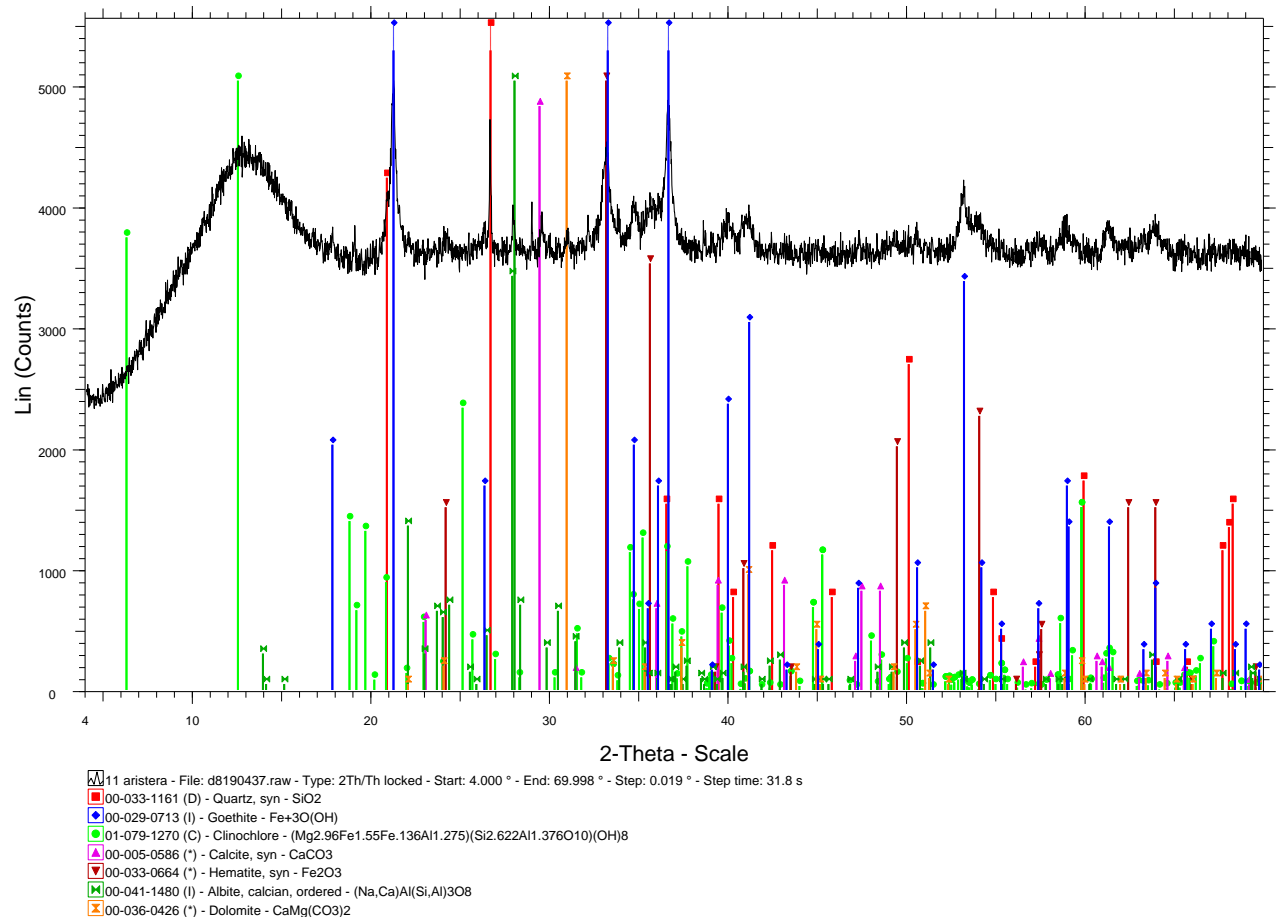
Sample 7cL



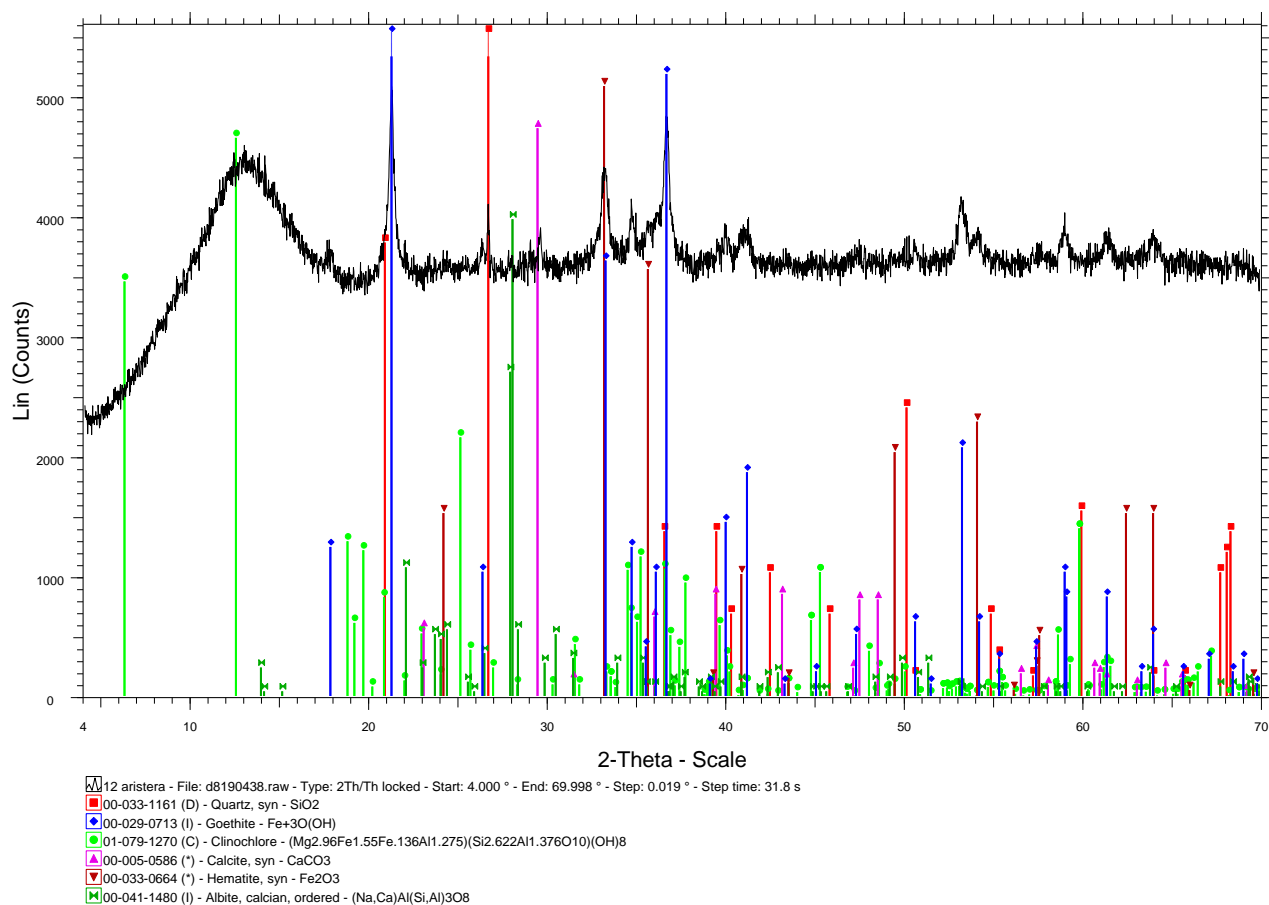
Sample 8L



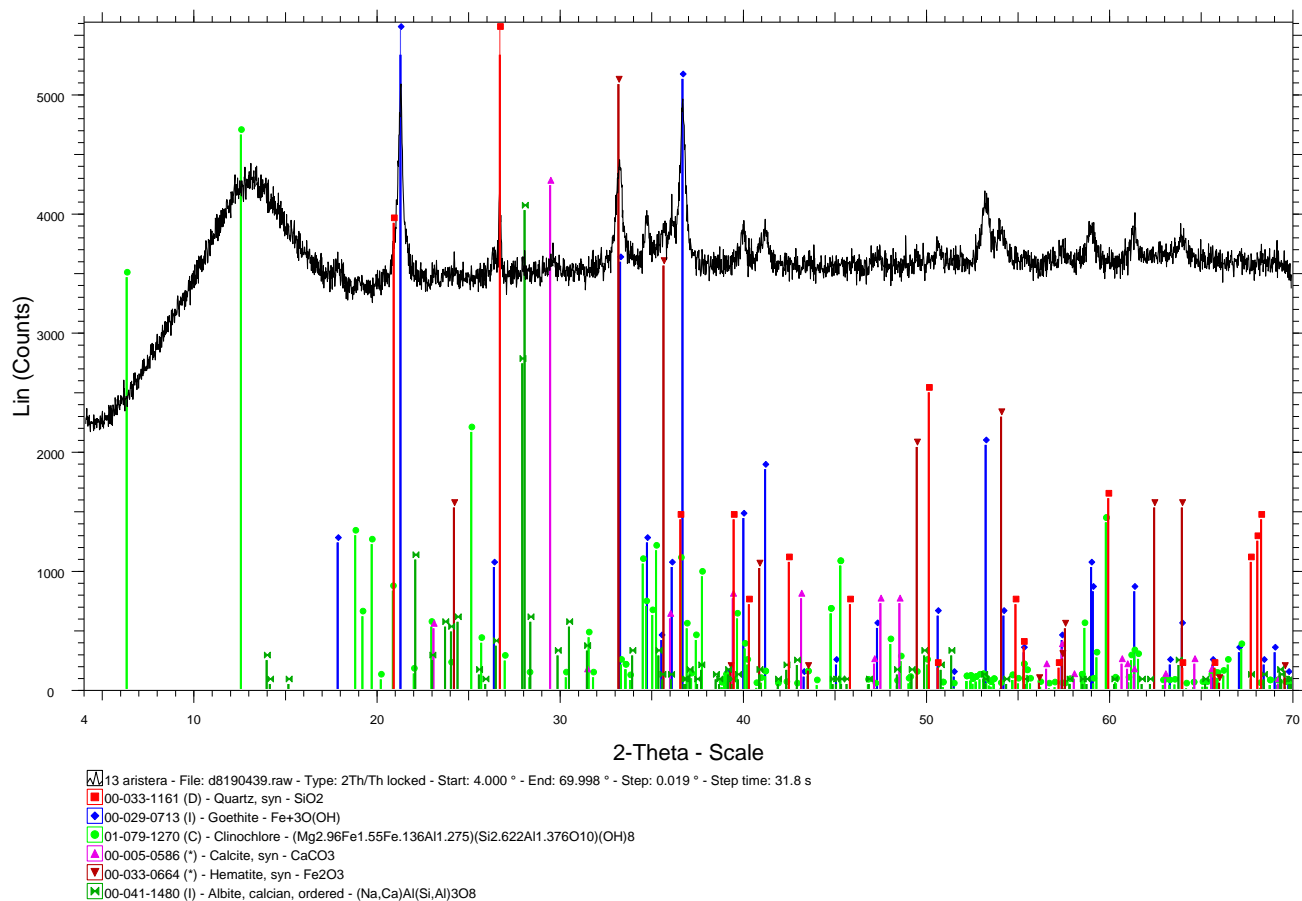
Sample 9aL



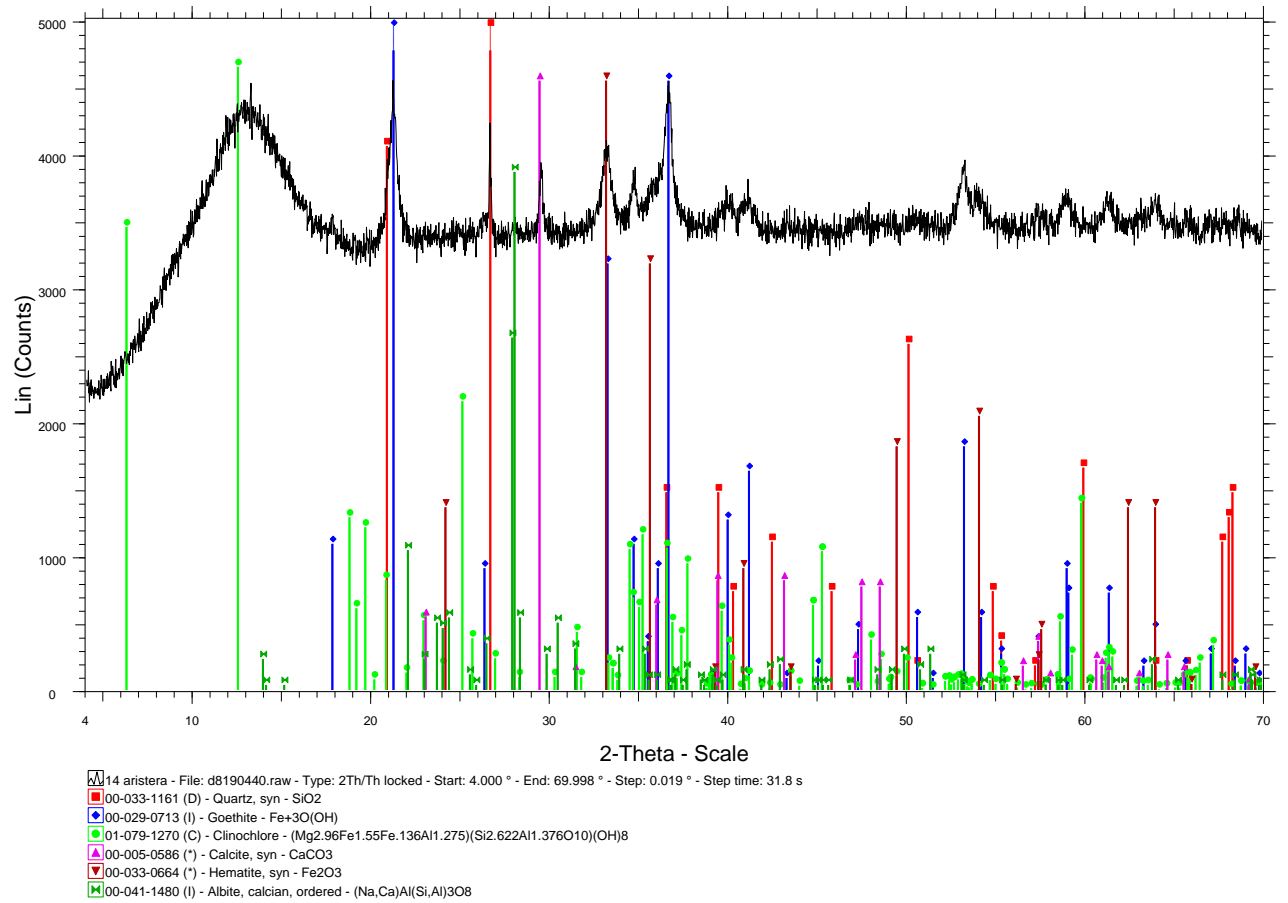
Sample 9bL



Sample 10L



Sample 11L



Παράρτημα IV: Δεδομένα αναλύσεων EDXRF

Sample 1R

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 1R** Date of Receipt 12/10/2018
Description TurboQuant-Powders Method

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	12.0321	0.273 %	0.017 %
12	MgO	Magnesium	133.6129	1.598 %	0.012 %
13	Al2O3	Aluminum	1589.2635	5.699 %	0.009 %
14	SiO2	Silicon	17170.8425	28.99 %	0.02 %
15	P2O5	Phosphorus	283.4170	0.2884 %	0.0011 %
16	SO3	Sulfur	149.3714	0.06343 %	0.00033 %
17	Cl	Chlorine	437.2380	0.04121 %	0.00011 %
19	K2O	Potassium	134.5856	0.5267 %	0.0034 %
20	CaO	Calcium	1661.0612	5.444 %	0.008 %
22	TiO2	Titanium	223.1899	0.6026 %	0.0066 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.00056 %	(0.00055) %
24	Cr2O3	Chromium	17.7978	0.0088 %	0.0011 %
25	MnO	Manganese	3669.6091	1.784 %	0.004 %
26	Fe2O3	Iron	125312.9127	45.24 %	0.03 %
27	CoO	Cobalt	1.8231	< 0.0014 %	(0.00038) %
28	NiO	Nickel	16.7039	0.00597 %	0.00030 %
29	CuO	Copper	2.3472	0.00070 %	0.00018 %
30	ZnO	Zinc	68.8552	0.01548 %	0.00024 %
31	Ga	Gallium	3.7145	0.00054 %	0.00009 %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	8.8419	0.00098 %	0.00008 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	3.8512	0.00027 %	0.00005 %
37	Rb2O	Rubidium	50.5789	0.00231 %	0.00011 %
38	SrO	Strontium	144.4217	0.00644 %	0.00008 %
39	Y	Yttrium	77.2756	0.00282 %	0.00006 %
40	ZrO2	Zirconium	25.3601	0.01924 %	0.00033 %
41	Nb2O5	Niobium	0.9931	0.00061 %	0.00014 %
42	Mo	Molybdenum	0.5068	< 0.00010 %	(0.0) %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	5.5645	0.00131 %	0.00008 %
51	Sb2O5	Antimony	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	2.0169	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	27.1774	0.03425 %	0.00097 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	1.3787	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	2.2333	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 2R

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 2R** Date of Receipt 12/10/2018
Description TurboQuant-Powders Method

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	19.3926	0.589 %	0.019 %
12	MgO	Magnesium	360.8416	3.417 %	0.011 %
13	Al2O3	Aluminum	769.8772	2.076 %	0.004 %
14	SiO2	Silicon	4872.4119	5.833 %	0.005 %
15	P2O5	Phosphorus	64.6538	0.03769 %	0.00052 %
16	SO3	Sulfur	214.0703	0.05697 %	0.00024 %
17	Cl	Chlorine	299.7419	0.01504 %	0.00005 %
19	K2O	Potassium	61.0754	0.1809 %	0.0025 %
20	CaO	Calcium	12786.2202	33.50 %	0.02 %
22	TiO2	Titanium	51.9091	0.2045 %	0.0040 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0012 %	(0.0012) %
24	Cr2O3	Chromium	5.4769	< 0.0015 %	(0.0010) %
25	MnO	Manganese	556.1493	0.3852 %	0.0016 %
26	Fe2O3	Iron	40957.8365	20.90 %	0.01 %
27	CoO	Cobalt	1.6487	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	18.5292	0.00523 %	0.00020 %
29	CuO	Copper	57.7857	0.01343 %	0.00018 %
30	ZnO	Zinc	75.8715	0.01323 %	0.00015 %
31	Ga	Gallium	2.4668	0.00028 %	0.00005 %
32	Ge	Germanium	0.2248	< 0.00002 %	(0.00002) %
33	As2O3	Arsenic	165.9942	0.01412 %	0.00013 %
34	Se	Selenium	0.1124	< 0.00001 %	(0.00001) %
35	Br	Bromine	5.6456	0.00030 %	0.00003 %
37	Rb2O	Rubidium	21.0709	0.00073 %	0.00003 %
38	SrO	Strontium	337.7277	0.01149 %	0.00006 %
39	Y	Yttrium	64.3555	0.00179 %	0.00003 %
40	ZrO2	Zirconium	9.9594	0.00575 %	0.00020 %
41	Nb2O5	Niobium	0.6476	0.00030 %	0.00010 %
42	Mo	Molybdenum	4.4827	0.00144 %	0.00009 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	7.2989	0.00184 %	0.00010 %
51	Sb2O5	Antimony	2.2790	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	1.9477	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	24.0852	0.02317 %	0.00081 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	1.3364	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	1.8985	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	1.9984	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	40.5993	0.00527 %	0.00023 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	1.3427	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 3R

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name	MANTS THEO 3R	Date of Receipt	12/10/2018
Description		Method	TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	13.9085	0.468 %	0.024 %
12	MgO	Magnesium	35.5670	0.4337 %	0.0091 %
13	Al2O3	Aluminum	615.7801	2.899 %	0.008 %
14	SiO2	Silicon	17075.5878	35.94 %	0.03 %
15	P2O5	Phosphorus	56.4744	0.06560 %	0.00089 %
16	SO3	Sulfur	150.5749	0.07299 %	0.00040 %
17	Cl	Chlorine	1072.8601	0.1222 %	0.0002 %
19	K2O	Potassium	21.4984	0.0951 %	0.0027 %
20	CaO	Calcium	3394.8300	12.49 %	0.01 %
22	TiO2	Titanium	94.4733	0.2997 %	0.0056 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.00018 %	(0.0) %
24	Cr2O3	Chromium	8.7636	0.00331 %	0.00064 %
25	MnO	Manganese	1226.7502	0.6777 %	0.0024 %
26	Fe2O3	Iron	98296.1087	40.03 %	0.03 %
27	CoO	Cobalt	1.3655	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	21.9886	0.00713 %	0.00026 %
29	CuO	Copper	17.2747	0.00454 %	0.00018 %
30	ZnO	Zinc	24.4297	0.00482 %	0.00013 %
31	Ga	Gallium	0.9540	< 0.00012 %	(0.00012) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	126.9371	0.01228 %	0.00013 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	2.0670	0.00013 %	0.00005 %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	136.5706	0.00531 %	0.00006 %
39	Y	Yttrium	45.9787	0.00146 %	0.00004 %
40	ZrO2	Zirconium	9.0067	0.00594 %	0.00021 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	2.4286	0.00079 %	0.00008 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	6.7512	0.00167 %	0.00009 %
51	Sb2O5	Antimony	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	2.2861	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	1.1710	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	65.8679	0.0779 %	0.0011 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.5518	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	2.1886	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 4R

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 4R** Date of Receipt 12/10/2018
Description TurboQuant-Powders Method

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	13.6062	0.435 %	0.023 %
12	MgO	Magnesium	41.5568	0.5212 %	0.0093 %
13	Al2O3	Aluminum	548.9514	2.473 %	0.007 %
14	SiO2	Silicon	16039.9204	32.14 %	0.02 %
15	P2O5	Phosphorus	80.1941	0.08653 %	0.00087 %
16	SO3	Sulfur	109.7421	0.04315 %	0.00029 %
17	Cl	Chlorine	528.9098	0.05320 %	0.00013 %
19	K2O	Potassium	13.8471	0.0578 %	0.0026 %
20	CaO	Calcium	4226.0017	14.72 %	0.02 %
22	TiO2	Titanium	52.1919	0.1648 %	0.0058 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0025 %	(0.0025) %
24	Cr2O3	Chromium	6.5153	< 0.0024 %	(0.0016) %
25	MnO	Manganese	1098.5267	0.6068 %	0.0024 %
26	Fe2O3	Iron	110047.8777	44.96 %	0.03 %
27	CoO	Cobalt	0.6068	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	22.5498	0.00795 %	0.00030 %
29	CuO	Copper	23.2461	0.00665 %	0.00022 %
30	ZnO	Zinc	26.4391	0.00568 %	0.00016 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	96.7047	0.01020 %	0.00013 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	1.0842	< 0.00007 %	(0.00007) %
37	Rb2O	Rubidium	8.9622	0.00039 %	0.00009 %
38	SrO	Strontium	79.1284	0.00336 %	0.00006 %
39	Y	Yttrium	38.9524	0.00136 %	0.00004 %
40	ZrO2	Zirconium	6.6139	0.00477 %	0.00021 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	3.0616	0.00116 %	0.00009 %
47	Ag	Silver	0.7462	< 0.00048 %	(0.00047) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	6.5270	0.00189 %	0.00010 %
51	Sb2O5	Antimony	1.3442	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	2.2847	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	10.6772	0.01059 %	0.00073 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	1.7838	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.1691	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	1.1737	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	1.8999	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 5R

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name	MANTS THEO 5R	Date of Receipt	12/10/2018
Description		Method	TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	17.4347	0.558 %	0.023 %
12	MgO	Magnesium	1541.3375	16.77 %	0.02 %
13	Al2O3	Aluminum	642.9201	2.207 %	0.005 %
14	SiO2	Silicon	7536.4273	11.29 %	0.01 %
15	P2O5	Phosphorus	19.2351	0.01419 %	0.00058 %
16	SO3	Sulfur	152.4987	0.04664 %	0.00024 %
17	Cl	Chlorine	427.5812	0.02820 %	0.00008 %
19	K2O	Potassium	43.1033	0.1396 %	0.0024 %
20	CaO	Calcium	11342.3077	31.55 %	0.02 %
22	TiO2	Titanium	27.0818	0.0984 %	0.0023 %
23	V2O5	Vanadium	1.4527	0.0057 %	0.0020 %
24	Cr2O3	Chromium	5.5747	0.00103 %	0.00010 %
25	MnO	Manganese	381.0440	0.2367 %	0.0010 %
26	Fe2O3	Iron	11137.1695	5.034 %	0.005 %
27	CoO	Cobalt	1.7883	< 0.0010 %	(0.00030) %
28	NiO	Nickel	11.1285	0.00188 %	0.00009 %
29	CuO	Copper	24.8268	0.00366 %	0.00008 %
30	ZnO	Zinc	31.5710	0.00347 %	0.00006 %
31	Ga	Gallium	2.9421	0.00021 %	0.00003 %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	75.9225	0.00403 %	0.00006 %
34	Se	Selenium	0.1993	< 0.00001 %	(0.00001) %
35	Br	Bromine	4.2637	0.00014 %	0.00002 %
37	Rb2O	Rubidium	27.1920	0.00059 %	0.00002 %
38	SrO	Strontium	707.6779	0.01484 %	0.00005 %
39	Y	Yttrium	41.8080	0.00072 %	0.00002 %
40	ZrO2	Zirconium	7.3644	0.00262 %	0.00014 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.9517	0.00009 %	0.00002 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	9.3226	0.00196 %	0.00010 %
51	Sb2O5	Antimony	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	2.7803	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	14.9631	0.01050 %	0.00066 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	1.1852	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	1.0803	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	2.1449	0.00011 %	0.00002 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	1.1118	< 0.00005 %	(0.00002) %
82	PbO	Lead	25.6449	0.00202 %	0.00009 %
83	Bi	Bismuth	0.0315	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	4.2479	0.00022 %	0.00003 %
92	U	Uranium	4.7619	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 6R

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 6R** Date of Receipt 12/10/2018
Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	18.3409	0.596 %	0.022 %
12	MgO	Magnesium	1657.0632	17.45 %	0.02 %
13	Al2O3	Aluminum	126.3450	0.3863 %	0.0024 %
14	SiO2	Silicon	812.7804	1.148 %	0.002 %
15	P2O5	Phosphorus	13.7303	0.00856 %	0.00055 %
16	SO3	Sulfur	187.5397	0.05131 %	0.00025 %
17	Cl	Chlorine	2041.7142	0.1245 %	0.0001 %
19	K2O	Potassium	0.0000	< 0.0012 %	(0.0) %
20	CaO	Calcium	15149.9516	39.42 %	0.03 %
22	TiO2	Titanium	6.1751	0.0244 %	0.0018 %
23	V2O5	Vanadium	2.1992	0.0089 %	0.0016 %
24	Cr2O3	Chromium	2.2970	< 0.00015 %	(0.0) %
25	MnO	Manganese	258.6194	0.1751 %	0.0009 %
26	Fe2O3	Iron	4899.8936	2.403 %	0.003 %
27	CoO	Cobalt	1.0197	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	9.3374	0.00153 %	0.00010 %
29	CuO	Copper	12.0258	0.00179 %	0.00007 %
30	ZnO	Zinc	19.8490	0.00220 %	0.00006 %
31	Ga	Gallium	2.1940	0.00015 %	0.00003 %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	94.2700	0.00503 %	0.00006 %
34	Se	Selenium	1.3030	0.00005 %	0.00002 %
35	Br	Bromine	4.6352	0.00016 %	0.00002 %
37	Rb2O	Rubidium	9.6516	0.00021 %	0.00001 %
38	SrO	Strontium	483.8189	0.01018 %	0.00004 %
39	Y	Yttrium	134.5037	0.00231 %	0.00002 %
40	ZrO2	Zirconium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	1.3609	0.00018 %	0.00003 %
47	Ag	Silver	1.4008	0.00044 %	0.00016 %
48	Cd	Cadmium	0.7876	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	6.6401	0.00108 %	0.00008 %
51	Sb2O5	Antimony	0.8225	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	10.0798	0.00640 %	0.00058 %
57	La	Lanthanum	3.2902	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	1.1794	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	1.4266	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	1.2773	< 0.00004 %	(0.00001) %
82	PbO	Lead	30.4173	0.00239 %	0.00010 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	3.4816	0.00018 %	0.00003 %
92	U	Uranium	7.0352	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 7aL

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 7aL** Date of Receipt 12/10/2018
Description TurboQuant-Powders Method

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	11.9655	0.430 %	0.019 %
12	MgO	Magnesium	71.3337	1.182 %	0.012 %
13	Al2O3	Aluminum	398.4036	2.022 %	0.006 %
14	SiO2	Silicon	4245.6186	9.514 %	0.009 %
15	P2O5	Phosphorus	23.0675	0.02439 %	0.00055 %
16	SO3	Sulfur	331.8577	0.1726 %	0.0005 %
17	Cl	Chlorine	561.5645	0.05568 %	0.00013 %
19	K2O	Potassium	3.8116	0.0151 %	0.0015 %
20	CaO	Calcium	1531.3008	4.948 %	0.007 %
22	TiO2	Titanium	49.8145	0.1340 %	0.0085 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0025 %	(0.0024) %
24	Cr2O3	Chromium	17.1385	0.0084 %	0.0016 %
25	MnO	Manganese	252.8388	0.1242 %	0.0024 %
26	Fe2O3	Iron	206268.3180	76.52 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	57.2376	0.03059 %	0.00081 %
29	CuO	Copper	90.7141	0.03765 %	0.00066 %
30	ZnO	Zinc	9.2606	0.00290 %	0.00027 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	3497.9154	0.5430 %	0.0015 %
34	Se	Selenium	12.2990	0.00129 %	0.00012 %
35	Br	Bromine	2.3652	< 0.00024 %	(0.00024) %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	25.4895	0.00162 %	0.00013 %
39	Y	Yttrium	2.9838	< 0.00016 %	(0.00016) %
40	ZrO2	Zirconium	0.9582	0.00104 %	0.00025 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.9635	0.00029 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.5331	0.00104 %	0.00007 %
51	Sb2O5	Antimony	9.0714	0.00704 %	0.00027 %
52	Te	Tellurium	3.1537	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	7.7078	0.00928 %	0.00077 %
57	La	Lanthanum	0.8898	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	314.9159	0.0763 %	0.0031 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 7bL

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 7bL** Date of Receipt 12/10/2018
Description TurboQuant-Powders Method

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	13.3438	0.521 %	0.021 %
12	MgO	Magnesium	72.1526	1.090 %	0.011 %
13	Al2O3	Aluminum	193.3136	0.8599 %	0.0042 %
14	SiO2	Silicon	4690.2345	9.484 %	0.009 %
15	P2O5	Phosphorus	30.2086	0.02911 %	0.00055 %
16	SO3	Sulfur	366.0711	0.1756 %	0.0005 %
17	Cl	Chlorine	602.8533	0.05496 %	0.00012 %
19	K2O	Potassium	2.9318	0.0107 %	0.0015 %
20	CaO	Calcium	2008.8707	6.042 %	0.008 %
22	TiO2	Titanium	39.7824	0.1035 %	0.0081 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0024 %	(0.0024) %
24	Cr2O3	Chromium	12.4511	0.0052 %	0.0014 %
25	MnO	Manganese	672.8819	0.3209 %	0.0027 %
26	Fe2O3	Iron	201460.3848	72.60 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	43.6329	0.02242 %	0.00074 %
29	CuO	Copper	103.3874	0.04166 %	0.00069 %
30	ZnO	Zinc	11.1016	0.00338 %	0.00027 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	3030.6943	0.4569 %	0.0014 %
34	Se	Selenium	4.8941	0.00050 %	0.00011 %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	14.7902	0.00091 %	0.00012 %
39	Y	Yttrium	4.2283	0.00021 %	0.00009 %
40	ZrO2	Zirconium	0.2149	< 0.00023 %	(0.00023) %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
47	Ag	Silver	0.4507	< 0.00042 %	(0.00042) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.4704	0.00096 %	0.00007 %
51	Sb2O5	Antimony	9.0141	0.00680 %	0.00025 %
52	Te	Tellurium	3.3226	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	1.9234	0.00068 %	0.00018 %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	7.1064	0.00803 %	0.00073 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	1.2106	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	294.5264	0.0694 %	0.0028 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 7cL

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 7cL** Date of Receipt 12/10/2018
Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	11.5319	0.377 %	0.018 %
12	MgO	Magnesium	79.4829	1.312 %	0.013 %
13	Al2O3	Aluminum	235.5082	1.147 %	0.005 %
14	SiO2	Silicon	5911.8971	12.96 %	0.01 %
15	P2O5	Phosphorus	16.7843	0.01783 %	0.00053 %
16	SO3	Sulfur	313.0916	0.1624 %	0.0005 %
17	Cl	Chlorine	333.8069	0.03109 %	0.00009 %
19	K2O	Potassium	8.2687	0.0326 %	0.0015 %
20	CaO	Calcium	1156.5003	3.711 %	0.006 %
22	TiO2	Titanium	48.9828	0.1281 %	0.0082 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0027 %	(0.0027) %
24	Cr2O3	Chromium	14.5378	0.0065 %	0.0015 %
25	MnO	Manganese	201.5017	0.0961 %	0.0022 %
26	Fe2O3	Iron	206962.4601	74.52 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	33.8789	0.01734 %	0.00073 %
29	CuO	Copper	92.0665	0.03737 %	0.00068 %
30	ZnO	Zinc	6.2279	0.00191 %	0.00028 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	5119.0348	0.7773 %	0.0017 %
34	Se	Selenium	17.3321	0.00178 %	0.00012 %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	19.5785	0.00122 %	0.00013 %
39	Y	Yttrium	9.1866	0.00047 %	0.00008 %
40	ZrO2	Zirconium	0.4633	0.00049 %	0.00025 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.9424	0.00027 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.6542	0.00115 %	0.00008 %
51	Sb2O5	Antimony	8.9346	0.00679 %	0.00026 %
52	Te	Tellurium	3.1748	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	1.9112	0.00076 %	0.00021 %
55	Cs	Cesium	0.7160	< 0.0011 %	(0.0011) %
56	Ba	Barium	4.2857	0.00296 %	0.00043 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	232.8602	0.0536 %	0.0035 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 8L

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 8L** Date of Receipt 12/10/2018
Description TurboQuant-Powders Method

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	19.2417	0.779 %	0.023 %
12	MgO	Magnesium	202.4962	3.434 %	0.015 %
13	Al2O3	Aluminum	602.4289	2.877 %	0.007 %
14	SiO2	Silicon	3238.1848	6.814 %	0.007 %
15	P2O5	Phosphorus	52.1779	0.05078 %	0.00069 %
16	SO3	Sulfur	403.6264	0.1985 %	0.0005 %
17	Cl	Chlorine	392.9656	0.03445 %	0.00010 %
19	K2O	Potassium	38.8364	0.1526 %	0.0024 %
20	CaO	Calcium	6058.3052	19.95 %	0.02 %
22	TiO2	Titanium	48.7940	0.1605 %	0.0069 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0025 %	(0.0025) %
24	Cr2O3	Chromium	7.9707	0.00285 %	0.00077 %
25	MnO	Manganese	349.8442	0.2045 %	0.0020 %
26	Fe2O3	Iron	127570.0491	55.49 %	0.04 %
27	CoO	Cobalt	0.3389	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	25.5832	0.01062 %	0.00041 %
29	CuO	Copper	112.3489	0.03752 %	0.00047 %
30	ZnO	Zinc	12.8325	0.00323 %	0.00018 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	2975.3001	0.3689 %	0.0009 %
34	Se	Selenium	8.1693	0.00068 %	0.00007 %
35	Br	Bromine	4.1022	< 0.00033 %	(0.00033) %
37	Rb2O	Rubidium	8.3213	0.00043 %	0.00012 %
38	SrO	Strontium	142.6304	0.00720 %	0.00010 %
39	Y	Yttrium	29.2647	0.00121 %	0.00006 %
40	ZrO2	Zirconium	2.4572	0.00211 %	0.00023 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	1.1824	0.00035 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.2879	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	6.2716	0.00205 %	0.00011 %
51	Sb2O5	Antimony	6.6983	0.00364 %	0.00019 %
52	Te	Tellurium	3.6859	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	4.8477	0.00207 %	0.00024 %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	11.5511	0.01342 %	0.00080 %
57	La	Lanthanum	3.1307	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	2.7605	0.00059 %	0.00016 %
72	Hf	Hafnium	0.2454	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.4324	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	228.4845	0.0434 %	0.0018 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 9aL

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 9aL** Date of Receipt 12/10/2018
Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	13.9571	0.650 %	0.025 %
12	MgO	Magnesium	71.3309	1.212 %	0.013 %
13	Al2O3	Aluminum	206.0275	1.041 %	0.005 %
14	SiO2	Silicon	3753.5747	8.595 %	0.009 %
15	P2O5	Phosphorus	27.7101	0.02968 %	0.00065 %
16	SO3	Sulfur	1376.9040	0.7975 %	0.0012 %
17	Cl	Chlorine	442.7947	0.04351 %	0.00011 %
19	K2O	Potassium	4.1083	0.0162 %	0.0014 %
20	CaO	Calcium	904.0655	2.912 %	0.005 %
22	TiO2	Titanium	47.7961	0.1234 %	0.0085 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0026 %	(0.0026) %
24	Cr2O3	Chromium	17.0471	0.0080 %	0.0017 %
25	MnO	Manganese	202.5050	0.0956 %	0.0023 %
26	Fe2O3	Iron	220713.4694	78.85 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	7.8810	0.00343 %	0.00055 %
29	CuO	Copper	122.9393	0.05120 %	0.00078 %
30	ZnO	Zinc	4.7059	0.00148 %	0.00028 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	4643.6857	0.7237 %	0.0017 %
34	Se	Selenium	19.0504	0.00201 %	0.00013 %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	21.5829	0.00138 %	0.00014 %
39	Y	Yttrium	4.5925	0.00024 %	0.00009 %
40	ZrO2	Zirconium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.5802	0.00002 %	0.00001 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.7896	0.00129 %	0.00008 %
51	Sb2O5	Antimony	7.8807	0.00587 %	0.00025 %
52	Te	Tellurium	3.2599	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	1.5245	0.00048 %	0.00016 %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	5.0745	0.00450 %	0.00055 %
57	La	Lanthanum	1.4506	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	262.0942	0.0627 %	0.0036 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 9bL

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 9bL** Date of Receipt 12/10/2018
Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	14.6286	0.684 %	0.024 %
12	MgO	Magnesium	56.3039	0.861 %	0.011 %
13	Al2O3	Aluminum	277.6875	1.350 %	0.005 %
14	SiO2	Silicon	2681.5060	5.819 %	0.007 %
15	P2O5	Phosphorus	33.5819	0.03370 %	0.00066 %
16	SO3	Sulfur	1847.8019	1.010 %	0.001 %
17	Cl	Chlorine	289.6211	0.02502 %	0.00008 %
19	K2O	Potassium	20.4096	0.0763 %	0.0016 %
20	CaO	Calcium	1035.6278	3.181 %	0.006 %
22	TiO2	Titanium	54.5624	0.1371 %	0.0084 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0022 %	(0.0022) %
24	Cr2O3	Chromium	18.6012	0.0088 %	0.0017 %
25	MnO	Manganese	229.8352	0.1064 %	0.0023 %
26	Fe2O3	Iron	218833.5453	76.85 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	10.0812	0.00468 %	0.00057 %
29	CuO	Copper	125.8451	0.05279 %	0.00079 %
30	ZnO	Zinc	7.3352	0.00232 %	0.00029 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	4258.8166	0.6691 %	0.0017 %
34	Se	Selenium	18.9210	0.00201 %	0.00013 %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	18.6200	0.00120 %	0.00014 %
39	Y	Yttrium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
40	ZrO2	Zirconium	0.9488	0.00104 %	0.00026 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.8434	0.00021 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.0484	0.00060 %	0.00005 %
51	Sb2O5	Antimony	10.3213	0.00846 %	0.00028 %
52	Te	Tellurium	2.8254	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	1.5656	0.00040 %	0.00013 %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	8.7768	0.01147 %	0.00082 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	415.6783	0.1023 %	0.0035 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample 10L

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name Description		MANTS THEO 10L		Date of Receipt Method		12/10/2018 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	14.7170	0.715	%	0.026	%
12	MgO	Magnesium	49.2249	0.749	%	0.012	%
13	Al2O3	Aluminum	461.3644	2.368	%	0.007	%
14	SiO2	Silicon	3290.3570	7.444	%	0.008	%
15	P2O5	Phosphorus	38.0685	0.04008	%	0.00057	%
16	SO3	Sulfur	440.5786	0.2355	%	0.0006	%
17	Cl	Chlorine	772.8285	0.07841	%	0.00015	%
19	K2O	Potassium	37.7862	0.1464	%	0.0018	%
20	CaO	Calcium	886.0172	2.816	%	0.005	%
22	TiO2	Titanium	77.0596	0.1972	%	0.0086	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0018	%	(0.0018)	%
24	Cr2O3	Chromium	17.0785	0.0080	%	0.0016	%
25	MnO	Manganese	675.5942	0.3178	%	0.0028	%
26	Fe2O3	Iron	214906.4141	76.52	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	6.7188	0.00277	%	0.00050	%
29	CuO	Copper	137.0594	0.05676	%	0.00081	%
30	ZnO	Zinc	34.3258	0.01074	%	0.00038	%
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	6752.9957	1.048	%	0.002	%
34	Se	Selenium	13.1748	0.00138	%	0.00013	%
35	Br	Bromine	0.3566	< 0.00004	%	(0.00004)	%
37	Rb2O	Rubidium	22.3522	0.00147	%	0.00025	%
38	SrO	Strontium	50.1657	0.00322	%	0.00015	%
39	Y	Yttrium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
40	ZrO2	Zirconium	1.4143	0.00155	%	0.00027	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.4645	0.00095	%	0.00007	%
51	Sb2O5	Antimony	28.5075	0.02733	%	0.00039	%
52	Te	Tellurium	2.3536	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030	%	(0.0)	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	13.4569	0.02021	%	0.00097	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	1.4248	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	11.5608	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	576.5954	0.1395	%	0.0043	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%

Sample 11L

SPECTRO X-LabPro

Job Number: 0

Sample Name **MANTS THEO 11L** Date of Receipt 12/10/2018
Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	13.3859	0.580 %	0.022 %
12	MgO	Magnesium	52.6617	0.817 %	0.011 %
13	Al2O3	Aluminum	299.6462	1.503 %	0.005 %
14	SiO2	Silicon	3059.9001	6.816 %	0.008 %
15	P2O5	Phosphorus	49.0317	0.05059 %	0.00061 %
16	SO3	Sulfur	446.4675	0.2340 %	0.0006 %
17	Cl	Chlorine	613.8938	0.05978 %	0.00013 %
19	K2O	Potassium	20.6539	0.0803 %	0.0018 %
20	CaO	Calcium	1995.5997	6.366 %	0.008 %
22	TiO2	Titanium	55.0150	0.1500 %	0.0084 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0025 %	(0.0025) %
24	Cr2O3	Chromium	18.0609	0.0091 %	0.0016 %
25	MnO	Manganese	249.2587	0.1236 %	0.0023 %
26	Fe2O3	Iron	194818.7167	72.86 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	7.8087	0.00327 %	0.00048 %
29	CuO	Copper	119.9636	0.04825 %	0.00073 %
30	ZnO	Zinc	12.2177	0.00371 %	0.00027 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	3763.4749	0.5658 %	0.0015 %
34	Se	Selenium	7.5608	0.00077 %	0.00011 %
35	Br	Bromine	1.6821	< 0.00016 %	(0.00016) %
37	Rb2O	Rubidium	19.1942	0.00121 %	0.00021 %
38	SrO	Strontium	27.9767	0.00172 %	0.00012 %
39	Y	Yttrium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
40	ZrO2	Zirconium	1.0435	0.00110 %	0.00025 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.9281	0.00025 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.0900	0.00062 %	0.00005 %
51	Sb2O5	Antimony	13.5337	0.01130 %	0.00030 %
52	Te	Tellurium	3.0885	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	7.4302	0.00859 %	0.00074 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	4.7454	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	330.5683	0.0774 %	0.0030 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %