

TMHMA ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ FACULTY OF GEOLOGY & GEOENVIRONMENT



ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

"ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΣΦΟΡΟΥΧΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ ΣΕ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ HARDGROUND ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΟΣΙΟΥ ΛΟΥΚΑ ΒΟΙΩΤΙΑΣ ΚΑΙ ΣΕ ΛΙΜΝΑΙΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΣΑΡΑΝΤΑΠΟΡΟΥ ΕΛΑΣΣΟΝΑΣ"

ΡΟΥΣΣΟΥ ΙΩΑΝΝΑ

A.M.21219

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μήτσης Ι., Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ (επιβλέπων)

Σταματάκης Μ., Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πομώνη- Παπαϊωάννου Φ., Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

AOHNA 2017

<u>Πρόλογος</u>

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία» του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας Επίκουρο Καθηγητή κ. Μήτση Ιωάννη για την αρωγή του στο σχεδιασμό της εργασίας, την οργάνωση, την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αλλά και την άριστη συνεργασία μας. Συνεχίζοντας, να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Σταματάκη Μιχαήλ για τις πολύτιμες υποδείξεις και επισημάνσεις του και την Καθηγήτρια κ. Πομώνη – Παπαϊωάννου Φωτεινή για την διαθεσιμότητά της στη διάρκεια υλοποίησης της παρούσας εργασίας και τις πολύτιμες παρατηρήσεις της. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την εταιρία Titan για την χημική ανάλυση των δειγμάτων.

Κλείνοντας, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την απεριόριστη ψυχολογική και οικονομική υποστήριξη που μου προσέφερε στη διάρκεια εκπόνησης αυτής της μελέτης.

<u>Περίληψη</u>

της μεταπτυχιακής εργασίας είναι να προσδιοριστεί η κύρια Σκοπός ορυκτολογική σύσταση, η γεωχημεία και η προέλευση των φωσφορικών αποθέσεων α) στην περιοχή του Οσίου Λουκά, η οποία ανήκει στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας και β) στην περιοχή του Δρυμού Ελασσόνας. Πάρθηκαν δείγματα από την στρωματολιθική κρούστα και τον ορίζοντα hardground, Αν. Μαιστρίγτιας ηλικίας, στην περιοχή του Οσίου Λουκά και από τις φωσφορικές αποθέσεις, ηλικίας Αν. Μειοκαίνου, στην περιοχή του Δρυμού Ελασσόνας. Η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι στην πρώτη περιοχή τα φωσφορικά ορυκτά που χαρακτηρίζουν την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων είναι αυτά της ομάδας του απατίτη. Επίσης, την εμφάνισή τους κάνουν ο γκαιτίτης και ο αιματίτης. Στη δεύτερη περιοχή τα κύρια φωσφορικά ορυκτά που συναντήθηκαν είναι κυρίως ο μιθριδατίτης, ο αναπαΐτης και τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη. Στον Όσιο Λουκά ο απατίτης έχει σχηματιστεί αυθιγενετικά. Στον Δρυμό ο αναπαΐτης έχει σχηματιστεί διαγενετικά. Ο μιθριδατίτης εμφανίζεται με δύο διαφορετικές μορφές, ως συμπαγή συσσωματώματα διαγενετικής προέλευσης και ως βελονοειδείς κρύσταλλοι αυθιγενετικής προέλευσης και είναι τουλάχιστον δύο διαφορετικών γενεών.

Η γεωγημική ανάλυση που διεξήγθη έδειξε ότι οι τιμές για τα κύρια στοιγεία είναι αναμενόμενες, ενώ ένας μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων και σπανίων γαιών κάνουν την εμφάνισή τους. Οι σπάνιες γαίες που ανιχνεύτηκαν είναι το La, το Ce, το Nd, το Sm, το Sc και το Y. Οι περιεκτικότητες τους στα δείγματα του Οσίου Λουκά εμφανίζονται πολύ υψηλές σε σχέση με αυτά του Δρυμού. Το Sc εμφανίζεται μόνο στα δείγματα του Δρυμού. Η ύπαρξη των σπάνιων γαιών σχετίζεται με τις φωσφορικές φάσεις που έχουν αναπτυχθεί στον Όσιο Λουκά, δηλαδή με τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη και δικαιολογεί το γεγονός ότι εντοπίζονται σε υψηλές περιεκτικότητες. Μία πιθανή πηγή για τον εμπλουτισμό των σχηματισμών σε σπάνιες γαίες είναι οι βωξιτικοί ορίζοντες. Η παρουσία τους σε θαλάσσιους φωσφορίτες είναι αναμενόμενη αλλά η ύπαρξή τους σε τέτοιες περιεκτικότητες τους καθιστά αντικείμενο έρευνας σε επιστημονικό επίπεδο. Αντίθετα, στην περιοχή του Δρυμού η ανάπτυξη πολλών φωσφορικών ορυκτών, διαφορετικών γενεών, όπως ο μιθριδατίτης, ο αναπαΐτης και τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη δεν ευνοούν τον εμπλουτισμό τους σε σπάνιες γαίες. Τα ιχνοστοιχεία που ανιχνεύτηκαν και εμφάνισαν τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις μεταξύ των δύο περιοχών είναι το V, το Cr, το Co, το Ni, ο Cu, το As, ο Zn, το Te, το I, ο Pb, το Rb, το Sr, το Ba, κ.α. Φαίνεται ότι στην περιοχή του Οσίου Λουκά οι περιεκτικότητες τους υπερισχύουν κατά πολύ έναντι αυτών της περιοχής του Δρυμού. Εξαίρεση σε αυτό αποτελεί το Ba και το Rb, όπου ισχύει το ακριβώς αντίθετο.Ο Zn και το Sr είναι ιχνοστοιχεία με παρόμοιες περιεκτικότητες και στις δύο περιοχές χωρίς ιδιαίτερες διαφορές. Η στρωματολιθική κρούστα και ο ορίζοντας hardground που έχουν σχηματιστεί στην περιοχή του Οσίου Λουκά είναι θαλάσσιας προέλευσης. Οι συνθήκες σχηματισμού τους είναι ένα ρηχό θαλάσσιο βυθιζόμενο και περιοδικά αναδυόμενο περιβάλλον. Η πηγή του φωσφόρου θεωρείται ότι είναι εξωτερική, θαλάσσια ή ηπειρωτική. Η αποδόμηση του οργανικού

υλικού, τα φωσφορικά σκελετικά κατάλοιπα, τα ένυδρα οξείδια του σιδήρου και τα αυξημένα επίπεδα των διαλυμένων φωσφορικών αλάτων στο θαλασσινό νερό είναι οι πιθανές πηγές που τροφοδότησαν με φώσφορο τα ιζήματα του πυθμένα. Οι φωσφορικές αποθέσεις στην περιοχή του Δρυμού Ελασσόνας έχουν αναπτυχθεί σε ένα λιμναίο σύστημα βαθιών νερών. Η αποδόμηση των έμβιων οργανισμών του πυθμένα της λεκάνης (αποσύνθεση, σκελετοί ψαριών, δόντια και σκελετοί, κοπρόλιθοι, φύλλα και κορμοί) και η αποδόμηση του οργανικού υλικού των διατόμων και των τρηματοφόρων, που θεωρείται και η κύρια πηγή φωσφόρου, οδήγησε στον σχηματισμό Fe-Ca- ούχων και Ca-ούχων φωσφορικών ορυκτών, του μιθριδατίτη και του αναπαΐτη.

Οι υψηλές περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων και των σπάνιων γαιών μέσα στις φωσφορικές αποθέσεις αλλά και οι μικρές σε έκταση εμφανίσεις τους δεν τα καθιστούν οικονομικά εκμεταλλεύσιμα.

Λέξεις κλειδιά: ορίζοντας hardground, στρωματολιθική κρούστα, φωσφορικές αποθέσεις, απατίτης, μιθριδατίτης, αναπαΐτης, ιχνοστοιχεία, σπάνιες γαίες.

<u>Abstract</u>

This thesis was produced as part of the Postgraduate Program of Studies "Applied Environmental Geology" of the Department of Economin Geology – Geochemistry, of the Geology and Geoenvironment Department of the National University of Athens.

The aim of this thesis is to identify and describe the mineralogy, geochemistry and the origin of the phosphate deposits a) of Osios Loucas region, which belongs to the Parnassus-Ghiona zone and b) of Drymos region, in Elassona area. In Osios Loucas region, the upper Maastrictian hardground formation and the stromatolithic crust were developed upon a condensed pelagic carbonate sequence of seamount type. The samples that were collected from these formations showed that the main mineralogical composition is characterized by apatite group, goethite and hematite. Here, apatite has formed authigenetically. In Drymos region, the samples from the phosphate deposits are hosted in a clayey diatomite rock showed that the main phosphate minerals are represented by mitridatite and anapaite (Ca-Fe phosphates) and secondary from phosphate minerals of the apatite group. Mitridatite is observed either as condense aggregates diagenetically derived.

The major and trace elements were identified by chemical analysis. While the content of major elements is expected, a number of trace elements and rare earth elements make their appearance. Rare earth elements detected in the samples are Ce, La, Nd and Sm, Y and Sc. They show high amounts in Osios Loucas region, while Sc is detected only in the samples of Drymos region. Phosphate phases (apatite group) play an important role in the presence of rare earth elements in phosphorites of marine origin. Moreover, the conditions that these formations in Osios Loucas region were formed but also the bauxite horizons that exist in the area likely to be related to their enrichment in rare earth elements. Although, such enrichment of rare earth elements in Osios Loucas region requires further research. In Drymos area the amounts of rare earth elements are very low. Here the phosphate phases are mainly the mitridatite and then anapaite and minerals of the apatite group and are of different generations. Enrichment in elements such as V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Te, I, Pb, etc. was reported in Osios Loucas region, whose content ranges from twice (V), triple (Cr, Cu,Pb) up to four times (Ni) compared to Drymos region. The content of Ba and Rb is higher, up to ten times, in Drymos region. Zn and Sr are elements whose content is similar in both areas without significant differences.

The stromatolithic crust and the hardground formation took place on shallow submerged to periodically emerge seafloors and are of marine origin. The source of phosphorus is considered to be external, either marine or continental. The decomposition of organic matter and / or skeletal phosphate remnants settled to the bottom, hydrated ferrous oxides with phosphate ions adsorbed on the surface or even a slightly elevated level of dissolved phosphate in seawater could be responsible for the phosphorus enrichment of the bottom sediments. The phosphate deposits of Drymos region is of lacustrine origin and have developed in a deepwater lake environment. The main source of phosphorus is attributed to the decomposition of organic matter in the lake bottom.

The small phosphate occurrences in both regions, plus the high contents of trace and rare earth elements lead us to assume that no commercial interest is necessary.

Keywords: hardground formation, stromatolithic crusts, phosphate deposits, apatite, mitridatite, anapaite, trace elements, rare earth elements.

<u>Περιεχόμενα</u>

Πρόλογος	2
Περίληψη	3
Abstract	5
Περιεχόμενα	7
Εισαγωγή	8
Κεφ.1 Γεωλογικά δεδομένα	9
1.1 Γεωλογικά δεδομένα Οσίου Λουκά	9
1.2 Γεωλογικά δεδομένα Ελασσόνας	18
Κεφ.2 Φώσφορος «Ρ»	26
2.1 Κύκλος Ρ	
2.2 Φωσφογέννεση	29
2.3 Φωσφορικά ορυκτά	31
Κεφ.3 Υλικά και Μέθοδοι	
3.1 Δειγματοληψία	
3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι	45
3.3 Εργαστηριακή Εργασία – Αναλυτικά Δεδομένα	46
Κεφ.4 Συζήτηση – Συμπεράσματα	68
4.1 Συζήτηση	
4.2 Οικονομικοί παράγοντες	76
4.3 Συμπεράσματα	77
Βιβλιογραφία	
Παράρτημα 1 Διαγράμματα Συσχετισμού	91
Παράρτημα 2 Εικόνες SEM	
Παράρτημα 3 Ακτινοδιαγράμματα	109

<u>Εισαγωγή</u>

Ο φώσφορος, υπό την μορφή του φωσφορικού άλατος, είναι ένα από τα ουσιώδη θρεπτικά συστατικά για όλη τη ζωή στον πλανήτη. Ένας σημαντικός παράγοντας στον κύκλο του φωσφόρου είναι ο ζωτικός του ρόλος στον έλεγχο της παραγωγικότητας και μαζί με τον κύκλο του άνθρακα ρυθμίζουν το κλίμα της Γης.

Τα φωσφορικά ορυκτά απαντούν σε όλα σχεδόν τα πετρώματα του πλανήτη, σε μικρές ποσότητες. Ο αριθμός τους ξεπερνά τα 200, τα πιο γνωστά όμως που εμφανίζονται στη φύση είναι αυτά της ομάδας του απατίτη (φθοροαπατίτης, χλωροαπατίτης, υδροξυλοαπατίτης κ.α.).

Οι φωσφορικές αποθέσεις είναι κυρίως θαλάσσιας προέλευσης, με κύρια πηγή τους την μικροβιακή αποδόμηση/ διάσπαση του θαμμένου οργανικού υλικού. Τα διαλυμένα φωσφορικά άλατα μέσα στη στήλη του νερού είναι μία επιπρόσθετη πηγή σημαντική για τη δημιουργία φωσφορικών οριζόντων hardground. Εμφανίσεις φωσφορικών αποθέσεων έχουν παρατηρηθεί και σε λιμναία συστήματα, με κύρια πηγή το οργανικό υλικό (π.χ. ζωοπλαγκτόν).

Η σύσταση των φωσφορικών αποθέσεων εξαρτάται από το περιβάλλον σχηματισμού, τη λιθολογία, τη στρωματογραφία και τη γεωγραφική προέλευση. Μπορεί να περιέχουν βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία σε μεταβλητά επίπεδα. Η γνώση των παραπάνω είναι απαραίτητη, όχι μόνο για οικονομικούς σκοπούς (π.χ. γεωπονία, τεχνολογία λιπασμάτων) αλλά και για περιβαλλοντικά ζητήματα.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να προσδιοριστεί η κύρια ορυκτολογική σύσταση, η γεωχημεία και η προέλευση των φωσφορικών αποθέσεων α) στην περιοχή του Οσίου Λουκά, η οποία ανήκει στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας και β) στην περιοχή του Δρυμού Ελασσόνας. Στην πρώτη περίπτωση, η στρωματολιθική κρούστα και ο ορίζοντας hardground που εμφανίζονται είναι θαλάσσιας προέλευσης και στη δεύτερη περίπτωση οι φωσφορικές αποθέσεις έχουν αναπτυχθεί σε ένα λιμναίο σύστημα. Επίσης, η χημική ανάλυση που διεξήχθη βοήθησε στον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων και των σπάνιων γαιών που περιέχονται στις φωσφορικές αποθέσεις.

<u>Κεφ.1 Γεωλογικά Δεδομένα</u>

<u>1.1 Γεωλογικά Δεδομένα Οσίου Λουκά</u>

Η ζώνη Παρνασσού (Εικ.1.3) είναι μία νηριτική ισοπική ζώνη, η οποία βρίσκεται στην κεντρική Στερεά Ελλάδα. Ανήκει στις Εσωτερικές Ελληνίδες μιας και έχει επηρεαστεί από τα αντίστοιχα ορογενετικά φαινόμενα (Άνω Ιουρασικό – Κάτω Κρητιδικό), τα οποία δεν επηρέασαν τις Εξωτερικές Ελληνίδες. Αποτελεί την πιο εσωτερική από τις εσωτερικές Ελληνίδες και έχει επωθηθεί στη ζώνη Πίνδου από τα ανατολικά μέσω της μεταβατικής ζώνης των Βαρδουσίων. Από την άλλη, πάνω σε αυτή έχει επωθηθεί η Βοιωτική και η Υποπελαγονική ζώνη στα ανατολικά. Λόγω της νηριτικής της ιζηματογένεσης σε όλη τη διάρκεια του Μεσοζωικού θεωρήθηκε ως ύβωμα μεταξύ της Υποπελαγονικής ζώνης και της Πινδικής αύλακας. Η εμφάνιση της ζώνης Παρνασσού είναι περιορισμένη, σε ένα «αμύγδαλο» και ορίζεται από τις νεοτεκτονικές ζώνες του Κορινθιακού και του Σπερχειού (Celet 1962, Aubouin και Decourt 1975, Fleury 1980, Παπανικολάου 1986, Robertson et al. 1991).



Εικ.1.3 Χάρτης που απεικονίζει τις γεωτεκτονικές Ελληνίδες ζώνες. Rh : Μάζα της Ροδόπης, Sm : Σερβομακεδονική μάζα, CR : Περιροδοπική ζώνη, (Pe : Παιωνίας, Pa : Πάικου, Al : Αλμωπίας) : Ζώνη Αζιού, Pl : Πελαγονική ζώνη, Ac : Αττικο- Κυκλαδική ζώνη, Sp : Υποπελαγονική ζώνη, Pk : Ζώνη Παρνασσού, P : Ζώνη Πίνδου, G : Ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, I : Ιόνια ζώνη, Px : Ζώνη Παζών, Au : Ενότητα « Ταλέα όρη – Πλακώδεις ασβεστόλιθοι ». (Mountrakis et al. 1983).

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της ζώνης είναι η ανθρακική ιζηματογένεση και οι τρεις βωξιτικοί ορίζοντες. Ο πρώτος καλύπτει ένα διάστημα από το Ανώτερο Βαθόνειο ή το Κατώτερο Καλλόβειο μέχρι το Οξφόρδιο (Μέσο – Ανώτερο Ιουρασικό), ο δεύτερος αντιστοιχεί στο Ανώτερο Πορτλάνδιο (Ανώτερο Ιουρασικό) και ο τρίτος και μεγαλύτερος βωξιτικός ορίζοντας εκτείνεται από κάπου μέσα στο Άπτιο μέχρι τουλάχιστον το Κατώτερο Τουρώνειο.

Παρακάτω δίνεται μία συνοπτική περιγραφή της στρωματογραφίας της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας :

- 1. Δολομίτες και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, ηλικίας Ανώτερου Τριαδικού.
- 2. Ασβεστόλιθοι, ηλικίας Λιασίου.
- 3. Ωολιθικοί ασβεστόλιθοι, Δογγέριας ηλικίας.
- 4. Πρώτος βωξιτικός ορίζοντας.
- 5. Ασβεστόλιθοι με Cladocoropsis , Κιμμερίδιας ηλικίας.
- 6. Δεύτερος βωξιτικός ορίζοντας.
- «Ενδιάμεσοι Ασβεστόλιθοι» ("Intermediate Limestones"), στη βάση των οποίων βρίσκονται ασβεστόλιθοι, Τιθώνιας ηλικίας, με Ellipsactinia, ακολουθούν ωολιθικοί ασβεστόλιθοι και με ενδιαστρώσεις βωξίτη – βωξιτικών αργίλων και τέλος στην οροφή βρίσκονται ασβεστόλιθοι, Κενομάνιας ηλικίας, με Orbitolina.
- 8. Τρίτος βωξιτικός ορίζοντας.
- 9. Ρουδιστοφόροι ασβεστόλιθοι, ηλικίας Ανώτερου Κρητιδικού.
- 10. Πελαγικοί ασβεστόλιθοι, του Μαιστριχτίου, με "rosalines" και silex.
- 11. «Ερυθρή σειρά» (πηλίτες, μαργαϊκός ασβεστόλιθος, μάργες).
- 12. Φλύσχης, Ηωκαινικής ηλικίας.

Κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Κρητιδικού, η ανθρακική πλατφόρμα του Παρνασσού «έσπασε», λόγω τεκτονικών κινήσεων, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τεκτονικά κέρατα και τεκτονικές τάφροι (Richter και Mariolakos 1974 a,b, 1975, Richter et al. 1991). Στις τεκτονικές τάφρους λάμβανε χώρα η πελαγική ιζηματογένεση ενώ αντίθετα στα τεκτονικά κέρατα επικρατούσε ρηχό – θαλάσσιο περιβάλλον και κάποια από αυτά υπέστησαν μεγάλης έκτασης καρστικοποίηση λόγω έκθεσής τους στην επιφάνεια (Gregou 1994, 1995, Gregou και Solakious 1997).

Η Παρνασσική ανθρακική πλατφόρμα, στη διάρκεια Κρητιδικού- Παλαιοκαίνου, καταρρέει και καλύπτεται (Μέσο Τριτογενές) από χερσογενείς τουρβιδίτες (ιζήματα φλύσχη). Η μετάβαση των ανθρακικών φάσεων προς το φλύσχη είναι πολύ σημαντική διότι διαφέρει σημαντικά στις κεντρικές περιοχές της πλατφόρμας και στα περιθώρια.

Στις κεντρικές περιοχές της ζώνης του Παρνασσού, τα μεταβατικά στρώματα (προφλύσχης κατά Gregou and Solakius, 1997) υπέρκεινται οριζόντων hardground και στρωματολίθων στα τεκτονικά κέρατα της πλατφόρμας και φωσφοριτικών ασβεσταρενιτικών αποθέσεων στα βαθύτερα τμήματα των τεκτονικών τάφρων της πλατφόρμας. Στα περιθώρια της πλατφόρμας και κυρίως στο ανατολικό περιθώριο η ανθρακική πελαγική ιζηματογένεση γίνεται σχεδόν αδιάκοπα, με μόνη διακοπή το όριο Κρητιδικού-Τεταρτογενούς (όριο K/T). Κατά τη διάρκεια του Ηωκαίνου η ιζηματογένεση της πλατφόρμας του Παρνασσού γίνεται φλυσχική και ξεκινά η ολική βύθιση της (Kalpakis 1979, Solakius et al. 1989, Pomoni-Papaioannou και Solakius 1991, Gregou et al. 1994). Τελικά, η ζώνη του Παρνασσού επωθείται πάνω στην Πελαγονική ζώνη προς τα νοτιοδυτικά (Roberson et al. 1991).

Κατά τη διάρκεια του ορίου Κρητιδικού/Τριτογενούς (όριο K/T), λόγω πτώσης της στάθμης της θάλασσας (130m, Haq et al., 1987), υπάρχει μία αξιοσημείωτη αποθετική διακοπή, στην οποία οι περισσότερες περιοχές του Παρνασσού εκτέθηκαν στην επιφάνεια και τελικά καρστικοποιήθηκαν (Richter & Mariolakos, 1974). Κατά τη διάρκεια αυτής της διακοπής, τα ιζήματα υπέστησαν συνιζηματογενή λιθοποίηση η οποία αποδεικνύεται από α)την ύπαρξη εκτεταμένων βιοσηράγγων (borings), β) τις δομές overhanging, γ) την έλλειψη μηχανισμών συμπίεσης και δ) την μεταλλογένεση από οξείδια σιδήρου και φωσφορικά άλατα (Pomoni-Papaioannou, 1994).

Αυτό συνέβαλε στη δημιουργία ενός ορίζοντα hardground που αναπτύχθηκε στην κορυφή του ασβεστόλιθου Μαιστρίχτιας ηλικίας (Celet, 1962, Richter & Mariolakos, 1974, Kalpakis, 1979, Solakius et al., 1989, Pomoni- Papaioannou & Solakius, 1991). Οι κύριες διαδικασίες για τον σχηματισμό του ορίζοντα hardground είναι omission, post-omission, βιολογική αναμόχλευση, μεταλλογένεση και φωσφορική τσιμεντοποίηση. Μία σειρά από διαγενετικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα μιας διακοπτόμενης αερόβιας έκθεσης, όπως για παράδειγμα συνδετικό υλικό κατανεμημένο ανώμαλα γύρω από τους ρουδιστές, κοιλότητες fenestral και ρωγμές αποξήρανσης, δείχνουν ότι ο ορίζοντας hardground στη ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας σχηματίστηκε σε ένα ρηχό βυθιζόμενο και περιοδικά αναδυόμενο θαλάσσιο περιβάλλον (Pomoni-Papaioannou, 1994).

Όσον αφορά τους όρους omission και post-omission, ακολουθώντας την ορολογία του Bromley (1975, 1990) μία επιφάνεια omission είναι μία ασυνεχής επιφάνεια δευτερευούσης σημασίας που σηματοδοτεί προσωρινές παύσεις στην απόθεση αλλά περιλαμβάνει μικρή ή καθόλου διάβρωση (primary omission). Αντιστοιχεί στα «hidden hiatuses» («κρυμμένα στρωματογραφικά κενά») (Haddings, 1958) και εμπίπτει γενετικά μεταξύ των συμπυκνωμένων στρωμάτων («condensed beds») και διαβρωσιγενών επιφανειών («erosion surfaces»). Κατά τη διάρκεια της μη απόθεσης στην επιφάνεια omission επέρχεται μεταλλογένεση του πυθμένα της θάλασσας, γεγονός που υπογραμμίζει περαιτέρω τα σχετικά ιχνοαπολιθώματα. Με τον όρο post-omission suite εννοούμε την αποικία των οργανισμών μετά την ταφή της επιφάνειας omission. Τέλος, ο όρος suite χρησιμοποιείται για να διακρίνονται οι

διαφορετικές ομάδες ιχνών σύμφωνα με τη χρονολογική τους σχέση με τα αποθετικά στρωματογραφικά κενά.

Κατά τη διάρκεια του Παλαιοκαίνου η παγκόσμια επίκλυση επηρέασε τη ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας. Τα ρηχά περιβάλλοντα που δημιουργήθηκαν βοήθησαν στην ανάπτυξη στρωματολίθων (Solakius et al. 1989, Pomopi- Papaioannou & Solakius 1991, Solakius et al. 1992). Τα στρωματολιθικά αυτά στρώματα είναι πλούσια σε οξείδια του σιδήρου και φωσφορικά άλατα. Πάνω από τους στρωματόλιθους, έχουν συσσωρευτεί κόκκινο-γκρι θαλάσσιες μάργες Παλαιοκαινικής ηλικίας, που θεωρούνται ως μεταβατικά στρώματα προς το φλύσχη. Η ευρείας κλίμακας στρωματόλιθοι που δημιουργήθηκαν υποδεικνύουν ότι κατά τη διάρκεια του Κατώτερου και Μέσου Παλαιοκαίνου επικρατούσαν ρηχές θαλάσσιες συνθήκες στην πλατφόρμα. Τέλος, κατά το Ανώτερο Παλαιόκαινο, άρχισε η καταβύθιση της πλατφόρμας με αποτέλεσμα την απόθεση χερσογενών ιζημάτων πάνω από τους στρωματόλιθους. Αυτή είναι και η τελευταία αποθετική αλλαγή της ζώνης που διήρκησε μέχρι και το Μέσο Ηώκαινο.

<u>Ορίζοντας Hardground</u>

Οι ορίζοντες hardgrounds είναι ασυνεχείς επιφάνειες συνιζηματογενούς συμπαγοποίησης και συνδέονται πάντα με στρωματογραφικά κενά, ευμετάβλητης διάρκειας, ή / και με συνδυασμό μη απόθεσης και συμπύκνωσης (Bathurst, 1975, Bromley, 1975). Οι εμφανίσεις οριζόντων hardground συναντώνται σε παλαιές αποθέσεις κρητίδας και μαργών, στην οροφή των οποίων συναντάται μία συμπαγή εμφάνιση, εμποτισμένη με οξείδια, διάτρητη με οπές προερχόμενες από οργανισμούς. Το διαγενετικό περιβάλλον ενός ορίζοντα hardground μπορεί να είναι είτε υποθαλάσσιο είτε χερσαίο, αλλά η αναγνώριση αυτού στο ύπαιθρο είναι πολύ δύσκολη έως αδύνατη (Bromley, 1978). Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο θαλάσσιο πυθμένα, εξαιτίας των χαμηλών ρυθμών ιζηματογένεσης ή της παρατεταμένης μη απόθεσης, καταλήγουν στην μεταλλογένεση των ανώτερων στρωμάτων είτε με τη μορφή κρούστας (crusts) είτε ως εμποτισμοί (impregnations). Η σύσταση, η μορφή αλλά και ο βαθμός της μεταλλογένεσης εξαρτώνται από το περιβάλλον στο οποίο έγινε ο εμποτισμός. Οι ορίζοντες hardground των ρηχών υφαλοκρηπίδων ορυκτοποιούνται συνήθως σε γλαυκονίτη, ανθρακικά φωσφορικά άλατα και υδροξείδια του σιδήρου (Fe). Από την άλλη, οι πελαγικοί ορίζοντες hardgrounds περιέχουν επίσης υψηλά ποσοστά οξειδίων μαγγανίου (Mn) (Fursich 1979, Lindstrom 1979, Marshall & Ashton 1980).

Στην ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας οι αποθέσεις κρητίδας ηλικίας Ανώτερου Μαιστριχτίου αντιπροσωπεύουν μία εξαιρετικά συμπυκνωμένη πελαγική ακολουθία τύπου swell (seamount) (Pomoni-Papaioannou, 1994). Και λόγω πολύ χαμηλών ρυθμών ιζηματογένεσης σχηματίστηκαν «υπανάπτυκτα» hardgrounds ως αποτέλεσμα της λιθοποίησης και της βιο- διάβρωσης. Στο όριο Μαιστριχτίου- Παλαιοκαίνου, σε πολλές περιοχές της ζώνης, παρατηρήθηκαν φωσφορικά hardgrounds τα οποία καλύπτονται από φωσφορικούς στρωματόλιθους (Pomoni-Papaioannou, 1994). Τα

hardgrounds αυτά έχουν αναπτυχθεί είτε πάνω στους πελαγικούς ασβεστόλιθους, ηλικίας Μέσου Καμπανίου- Άνω Μαιστριχτίου, ή ακριβώς πάνω στους ρουδιστοφόρους ασβεστόλιθους που υπέρκεινται του σχηματισμού (Εικ.1.4) (Kalpakis, 1979, Caminiti, 1985, Solakious et al., 1989, Pomoni-Papaioannou and Solakious, 1991). Τα hardgrounds αυτά και η υπερκείμενη στρωματολιθική κρούστα, σε κάποιες περιοχές (π.χ. Στενά Πηγάδια, Κυριάκιον, Όσιος Λουκάς), είναι έντονα αναμοχλευθέντα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τα καλά σχηματισμένα «ώριμα» hardgrounds (Krajewski, 1984). Αυτός ο τύπος hardground περιλαμβάνει μία σύνθετη ενδοσχηματισμένη αναμόχλευση, βιολογικής και διαβρωσιγενούς προελεύσεως στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι επιφάνειες που εκτίθενται στο θαλασσινό νερό μπορεί είτε να περιβάλλονται από μία πληθώρα φωσφορικών επικαλύψεων ή να αποικίστηκαν από κυανοβακτηριακούς στρωματόλιθους. Τέλος, ανάλογες συμπαγείς ακολουθίες και hardgrounds είναι γνωστά σε πολλές τοποθεσίες στις νότιες Άλπεις, στο όριο Κρητιδικού- Τριτογενούς.



Εικ.1.4 Τυπικές ακολουθίες από το όριο Ανώτερου Κρητιδικού – Παλαιοκαίνου στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας (Από Pomoni- Papaioannou, 1994).

Όσον αφορά την ιζηματολογική ανάλυση του εν λόγω σχηματισμού, παρατηρείται εκτεταμένη τσιμεντοποίηση από έναν κρυπτό- μικρό – κρυσταλλικό ανθρακικό απατίτη η οποία ξεκινάει από την διεπιφάνεια θαλασσινού νερού – ιζήματος και διαπερνά τα πελαγικά ιζήματα μέχρι 1-2 cm (Pomoni-Papaioannou, 1994). Εξάλλου σπάνια αναπτύσσεται φωσφορικό συνδετικό υλικό σε σχετικά θαμμένα ιζήματα. Η φωσφορική τσιμεντοποίηση αποδεικνύεται από τις δομές του συνδετικού υλικού, το οποίο συναντάται γύρω από μεγάλους επιφλοιωμένους κόκκους (« rim cement») και παρατηρείται ενδιάμεσα και μεταξύ των κόκκων αυτών (Pomoni-Papaioannou, 1994). Σε κάθε περίπτωση ο απατίτης σχηματίζεται αυθιγενετικά μέσα σε ένα παθητικό πλαίσιο ανοιγτών κενών. Φωσφορικό συνδετικό υλικό φαίνεται ότι γεμίζει κοιλότητες και μέσα στον ορίζοντα hardground. Ο ορίζοντας αυτός υπέρκεινται μιας εξαιρετικά συμπυκνωμένης και ασυνεχούς ακολουθίας η οποία αντικατοπτρίζει μία παρατεταμένη περίοδο μη απόθεσης, άρα η ύπαρξη των φωσφορικών μέσα στον ορίζοντα hardground και η ανάπτυξη του αλληλοεξαρτώμενου φωσφορικού συνδετικού υλικού δεν σχετίζονται άμεσα με τις διαδικασίες συμπαγοποίησης των ανθρακικών ιζημάτων και τον σχηματισμό του σώματος hardground. Οι διαδικασίες αυτές αφορούν μία έντονη ανθρακική διαγένεση των ιζημάτων, η οποία προηγείται της φωσφορικής τσιμεντοποίησης (Pomoni-Papaioannou, 1994). Αντίστοιχα πρότυπα τσιμεντοποίησης έχουν παρατηρηθεί και στις φωσφορικές κρητίδες, ηλικίας Αν. Κρητιδικού, στην Βορειοδυτική Ευρώπη (Jarvis, 1992). Σύμφωνα με τον Jarvis (1992), η καθίζηση των φωσφορικών αλάτων είναι μία πολύ γρήγορη και πρώιμη διαγενετική διαδικασία, η οποία ακολουθείται από την διάλυση των ανθρακικών μικρό- κόκκων. Επίσης, η διάλυση των ανθρακικών και η καθίζηση του ανθρακικού φθοροαπατίτη σχετίζονται με τη μείωση στο pH, η οποία μπορεί να επιτευγθεί με ένα εύρος διαδικασιών όπως η παραγωγή ιόντων υδρογόνου από την αποδόμηση του οργανικού υλικού, από την οξείδωση του H_2S ή από την παραγωγή ιόντων που σχετίζονται με τη μείωση του Fe και των θεϊκών αλάτων κατά τον σχηματισμό του σιδηροπυρίτη (Jarvis, 1992).

Στον ορίζοντα hardground έχει παρατηρηθεί ένας μεγάλος αριθμός ιχνών από βιολογική δραστηριότητα, πράγμα που αποδεικνύει καλές οξυγονωμένες συνθήκες κατά τη διάρκεια της απόθεσης των φωσφορικών (Pomoni-Papaioannou, 1994). Τέτοια περιβάλλοντα ευνοούν φωσφογενετικά συστήματα χαμηλής παραγωγικότητας («low- productivity»), που χαρακτηρίζονται από περιορισμένη παράκτια άνοδο υδάτων και χαμηλή συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών. Τα φωσφορικά ιόντα απελευθερώνονται στο νερό από την βακτηριακή αποδόμηση του οργανικού υλικού και στη συνέχεια συγκεντρώνονται μέσω διεργασιών ανακύκλωσης του σιδήρου. Αυτό βέβαια έρχεται σε αντίθεση με τα κλασσικά φωσφογενετικά μοντέλα ζωνών υψηλής βιολογικής παραγωγικότητας, όπου η απόθεση φωσφορικών λαμβάνει γώρα σε ανοξικά (θειούχα) περιβάλλοντα (Jarvis, 1992). Αντίθετα, οι καλά οξυγονωμένες συνθήκες του πυθμένα της θάλασσας ευνοούν «χαμηλής παραγωγικότητας» συστήματα, τα οποία γαρακτηρίζονται από περιορισμένα παράκτια ανοδικά κύματα και χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών και καταλήγουν σε χαμηλή βιολογική δραστηριότητα. Στο φωσφογενετικό μοντέλο «χαμηλής παραγωγικότητας», ο φώσφορος απελευθερώνεται στα υγρά των πόρων από την αποδόμηση του οργανικού υλικό ακριβώς κάτω από τη διεπιφάνεια θαλασσινού νερού- ιζήματος. Η συγκέντρωση του φωσφόρου ενισχύεται από τις διεργασίες ανακύκλωσης του σιδήρου. Το φωσφορικά ιόντα μαζί με τα φθοριούχα είναι διαθέσιμα για ενσωμάτωση μέσα στον ανθρακικό φθοροαπατίτη (Jarvis, 1992).

Παρατηρείται επίσης γλαυκονίτης, ο οποίος έχει σχηματιστεί μέσα στα κενά της δομής των πόρων. Η παρατεταμένη επαφή των λιθοποιημένων κρητίδων με το θαλασσινό νερό βοηθά στην γλαυκονιτοποίηση και η διαδικασία αυτή παύει με τον ενταφιασμό (Pomoni-Papaioannou, 1994). Έχει παρατηρηθεί ότι σε μέρη της ζώνης που αντιστοιχούσαν σε τοπογραφικά ύψη τα ιζήματα έχουν υποστεί τη διαδικασία της phoscretization (που σημαίνει η μετατροπή του πρωτογενούς ιζήματος σε φωσφοκρητίδα), η οποία ευνοείται από αερόβιες συνθήκες (Pomoni-Papaioannou, 1994). Σε αυτές τις περιπτώσεις το φωσφορικό υλικό αντιπροσωπεύει ένα προϊόν αποσάθρωσης. Ο φώσφορος που χρειάζεται για την phoscretization παρέχεται από την αποδόμηση του οργανικού υλικού. Σύμφωνα με τον Southgate (1986), οι περιοδικές καταιγίδες μπορεί να αφήσουν πίσω τους μεγάλες ποσότητες οργανικού υλικού. Η προσέγγιση αυτή ταιριάζει με το «χαμηλής παραγωγικότητας» φωσφογενετικό μοντέλο της ζώνης.

Ο μηχανισμός της απόθεσης των φωσφορικών αλάτων βασίζεται στα βακτήρια, τα οποία παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην κατακρήμνιση των φωσφορικών αλάτων μεταξύ των κυανοβακτηρίων που αναπτύσσονται μέσα σε hardgrounds Άνω Μαιστρίχτιας ηλικίας της ζώνης Παρνασσού- Γκιώνας (Pomoni-Papaioannou, 1994). Ωστόσο, δεν έγει αποδειγτεί εάν αυτές οι ίδιες οι οργανικές φλέβες (organic sheaths) ήταν φωσφατοποιημένες. Τα κυανοβακτήρια ελέγχουν το μικροπεριβάλλον τους και βοηθούν στην κατακρήμνιση των φωσφορικών αλάτων. Ο διττός λοιπόν ρόλος του οργανικού υλικού είναι ξεκάθαρος (Southgate, 1986). Όχι μόνο λειτουργούν ως μέσο με το οποίο το φωσφορικό άλας παρέγεται στο ίζημα, αλλά παρέχουν και ένα υπόστρωμα πάνω στο οποίο τα φωσφορικά άλατα δημιουργούν πυρήνες κατά προτίμηση. Γενικά, είναι πλέον αποδεκτό ότι ο εφοδιασμός των ιζημάτων με φωσφορικά άλατα γίνεται μέσω του οργανικού υλικού (Gulbrandsen, 1969, Burnett, 1977, Bentor, 1980, Soudry and Champetier, 1983). O Cayeux (1936) ήταν ο πρώτος που παρατηρείσαι τη σχέση μεταξύ βακτηρίων και φωσφοριτών και στη συνέχεια και άλλοι ερευνητές ανέφεραν την βακτηριακή μεσολάβηση για την μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε ανόργανο φώσφορο (Watt and Hayes, 1963, Malone and Towe, 1970, Riggs, 1979, O'Brien et. al., 1981, Soudry and Champetier, 1983). Σύμφωνα με τον Lucas and Prévot (1981, 1984, 1985) η φωσφορική κατακρήμνιση λαμβάνει χώρα μόνο με την παρουσία βακτηρίων, εξαιτίας της άμεσης σχέση της ετερότροφης δραστηριότητας των βακτηρίων και την απελευθέρωση των φωσφορικών αλάτων από τις οργανικές ενώσεις (RNA). Τα ευδιάλυτα φωσφορικά άλατα βοηθούν στον σχηματισμό του απατίτη μέσω του ενδιάμεσου Mg-NH4 άλατος.

Όσον αφορά την πηγή του φωσφόρου, η οποία συνεισφέρει στη δημιουργία των hardgrounds και των στρωματολίθων, αυτή θεωρείται ότι είναι εξωτερική είτε θαλάσσια ή ηπειρωτική (Pomoni-Papaioannou, 1994). Για παράδειγμα, η οργανική ύλη και / ή τα φωσφορικά σκελετικά κατάλοιπα που υπάρχουν στον πυθμένα, ένυδρα οξείδια του σιδήρου με φωσφορικά ιόντα προσροφημένα στην επιφάνεια είναι κάποιες από τις πιθανές πηγές του φωσφόρου. Επιπλέον, τα ελαφρώς αυξημένα επίπεδα των διαλυμένων φωσφορικών αλάτων στο θαλασσινό νερό μπορεί να είναι και αυτά υπεύθυνα για τον εμπλουτισμό του φώσφορου στα ιζήματα του πυθμένα. Ίσως, μόνο μια αμελητέα ποσότητα φωσφορικών να έχει προέλθει από τον οργανικό φώσφορο που είναι δεσμευμένος στους μικροβιακούς τάπητες («microbial mats»). Τέλος, δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα η ενότητα hardground- στρωματολίθου να λειτούργησε ως πρωταρχική παγίδα για την καθίζηση των φωσφορικών (O' Brien et al., 1981, Lucas and Prevot, 1984).

Η στρωματολιθική ενότητα - hardground αποτελείται από τις ακόλουθες υπόενότητες: α) την ασυνεχή επιφάνεια, β) την στρωματολιθική κρούστα (Crust) (στρωματόλιθοι τύπου SH στα κατώτερα στρώματα και τύπου LLH στα ανώτερα) και γ) οι «κόνδυλοι» οι οποίοι αποτελούνται από έναν σύνθετο πυρήνα (κροκαλοπαγές hardground) που περιέχει ασβεστολιθικούς κόκκους από την ακολουθία, ηφαιστειακά και μεταμορφωμένα θραύσματα πετρωμάτων, κόκκους από την στρωματολιθική κρούστα, φωσφοσιδηρούχα συστατικά, γλαυκονιτικοί κόκκοι, επιστρωμένοι με παράλληλες ενδιαστρώσεις οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου. Η επιφλοίωση των κονδύλων, με πάχος που δεν ξεπερνά τα λίγα εκατοστά, αποτελείται από αλλεπάλληλους φλοιούς χρώματος καστανού έως κίτρινου, με σύσταση οξείδια και υδροξείδια σιδήρου (Kalpakis, 1979).

Τέλος, από την έρευνα των ιζηματολογικών χαρακτηριστικών φαίνεται ότι ο ορίζοντας hardground και η στρωματολιθική ενότητα σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του στρωματογραφικού κενού κατά το Αν. Μαιστρίχτιο- Κατ. Παλαιόκαινο πάνω στην συμπυκνωμένη πελαγική ακολουθία τύπου seamount και θεωρείται ότι αντιστοιχεί, παλαιοτοπογραφικά, σε ρηχά θαλάσσια ημί – αναδυόμενα τοπογραφικά ύψη (Pomoni-Papaioannou, 1994). Σε τέτοιες περιοχές, η φωσφογένεση ευνοείται από την ηλιακή θέρμανση των ενδιάμεσων διαλυμάτων και από την αύξηση του pH, ενώ ο εμπλουτισμός σε φώσφορο γίνεται μέσω της βακτηριακής αποικοδόμησης (Pomoni-Papaioannou, 1994). Η ανάπτυξη των στρωματολίθων έλαβε χώρα μετά την Δάνια επίκλυση.

<u>1.2 Γεωλογικά Δεδομένα Ελασσόνας</u>

Με την ολοκλήρωση της Αλπικής ορογένεσης, σε ολόκληρο τον Ελλαδικό χώρο ξεκινάει ένας έντονος ρηγματογόνος τεκτονισμός (Παπανικολάου, 1986). Στη βορειοδυτική Μακεδονία και στη Θεσσαλία ο τεκτονισμός αυτός και τα μεγάλα και βαθιά ρήγματα, κύριας διεύθυνσης ΒΔ- ΝΑ, τα οποία έδρασαν είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας τεκτονικής Τάφρου, η Τάφρος Φλώρινας, Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Κοζάνης- Σερβίων και πιο νότια η λεκάνη Σαρανταπόρου- Ελασσόνας (Metaxas et. al., 2010). Η Τάφρος (Εικ.1.1) αυτή επεκτείνεται και πέρα από τα Ελληνικά σύνορα προς βορρά, στο μοναστήρι της Πρώην Γιουγκοσλαβικής Δημοκρατίας της Μακεδονίας (F.Y.R.O.M.) και με μήκος που ξεπερνά τα 150km.



Εικ.1.1 Χάρτης γεωτεκτονικών ζωνών της Ελλάδος με σημειωμένη τη θέση της Τάφρου σε σχέση με αυτές. Τ: Τάφρος Φλώρινας - Πτολεμαΐδας - Κοζάνης - Σαρανταπόρου. (Από Ι.Γ.Μ.Ε. 1983).

Όσον αφορά τα στρωματογραφικά στοιχεία της Τάφρου, το υπόβαθρο και τα περιθώρια ανήκουν γεωτεκτονικά στην Πελαγονική Ζώνη. Συνίστανται λοιπόν από ημικρυσταλλικούς έως κρυσταλλικούς Τριαδικό- Ιουρασικούς ασβεστόλιθους, μάρμαρα, δολομίτες και σχιστόλιθους. Οι σχηματισμοί αυτοί μαζί και με άλλα πετρώματα της Πελαγονικής Ζώνης καταλαμβάνουν τα Ανατολικά και Νότια-Νοτιοδυτικά περιθώρια της τεκτονικής Τάφρου. Αντίθετα, στα Δυτικά και Βορειοανατολικά περιθώρια συναντάμε σχηματισμούς από το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Πελαγονικής Μάζας, όπως γνευσιοσχιστόλιθους, γρανιτογνεύσιους και κρυσταλλικούς σχιστόλιθους , Παλαιοζωικής ηλικίας (Karageorgiou, 1951, Triantafyllis, 1982). Παρόμοια πετρώματα συναντώνται και στα περιθώρια της λεκάνης Σαρανταπόρου- Ελασσόνας (Metaxas et.al.,2010).

Κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Μειόκαινου- Κατώτερου Πλειστοκαίνου, παρατηρείται μία τεκτονική ηρεμία και κύριο χαρακτηριστικό των λεκανών αυτής της περιόδου είναι οι χερσαίες, ποταμοχειμάρριες, ποτάμιες, λιμνοποτάμιες, λιμναίες και ελώδεις αποθέσεις, όπου μέσα σε αυτές συναντώνται μεγάλα λιγνιτικά κοιτάσματα «ξυλώδους τύπου» (Κώτης κ.α. 1992, 1995, 1996, 1997, Κούκουζας, 1984).

Η κατώτερη Νεογενή σειρά, η οποία αποτίθεται αυτή την περίοδο αποτελείται, από το παλαιότερο προς το νεότερο σχηματισμό, από τα παρακάτω :

- Σχηματισμό Βάσεως, στον οποίο ανήκουν χερσαία και ποταμοχειμάρρια ιζήματα τα οποία συνίστανται από λατυποπαγή (με στοιχεία ανάλογα των πετρωμάτων του υποβάθρου που υπόκειται ή βρίσκεται παραπλεύρως), κροκαλοπαγή, τροχμαλοπαγή, με στοιχεία ποικίλου μεγέθους, σε εναλλαγή με άμμους, αργίλους και πηλούς. Το χρώμα που επικρατεί είναι το ερυθρό- ερυθροκάστανο. Ο σχηματισμός αυτός πληρώνει και εξομαλύνει την ανώμαλη επιφάνεια του υποβάθρου της αρχικής τάφρου και για αυτό το λόγο το πάχος του ποικίλει, από ελάχιστο μέχρι κάποιες δεκάδες μέτρα. Τέλος, ο σχηματισμός Βάσεως εξαπλώνεται σε όλη την τάφρο.
- 2. Κλαστικός σχηματισμός. Τα ιζήματα εδώ αποτελούνται αρχικά από ποτάμιες αποθέσεις με λεπτόκοκκες έως αδρόκοκκες άμμους, πολλές φορές αργιλούχες και αργίλους που κατά τόπους είναι αμμούχες. Μέσα σε αυτά παρεμβάλλονται χαλικομιγείς και ψηφιδομιγείς ενστρώσεις, σκληροί ψαμμιτικοί ορίζοντες όπως επίσης και κροκαλοπαγή στρώματα. Τέλος, οι χρωματισμοί των ιζημάτων κυμαίνονται από πράσινους έως πρασινότεφρους.
- 3. Λιγνιτοφόρος σχηματισμός, με ποταμολιμναίες και ελώδεις αποθέσεις που περιλαμβάνουν άμμους, αργίλους με φυτικά λείψανα, ξυλιτικά τεμάχια και στρώματα λιγνίτη «ξυλώδους τύπου» σε εναλλαγή με ιλύ και πιο σπάνια με μάργα. Πράσινο έως τεφροπράσινο είναι το χρώμα αυτού του σχηματισμού. Το λιμναίο περιβάλλον που επικρατεί καταλαμβάνει σχεδόν ολόκληρη την Τάφρο Φλώρινας, Πτολεμαΐδας, Κοζάνης και τη λεκάνη του Σαρανταπόρου- Ελασσόνας.

- 4. Σχηματισμός ασβεστολιθικών ιλύων με ανοιχτότεφρο χρώμα.
- 5. Σχηματισμός ιλύων. Στο σχηματισμό αυτό βλέπουμε κατά θέσεις ενστρώσεις άμμων και αργίλων ενώ επίσης παρατηρούνται ξυλιτικά τεμάχια, φυτικά λείψανα, φύλλα και το ορυκτό βιβιανίτης. Τα χρώματα που επικρατούν είναι τεφρό και τεφροπράσινο.
- 6. Σχηματισμός άμμων- αργίλων. Είναι ο τελευταίος σχηματισμός αυτής της σειράς και αποτελείται από ποτάμιες αποθέσεις άμμων με εναλλαγές αργίλων και ενστρώσεις ψαμμιτών και ιλυολίθων. Το χρώμα τους είναι πράσινο.

Η κατώτερη Νεογενή σειρά εξαπλώνεται σε όλη την Τάφρο, αλλά ο κύριος όγκος της συναντάτε στα ανατολικά περιθώρια της λεκάνης Πτολεμαΐδας- Αμυνταίου (600m πάχος) και Φλώρινας. Προς τα δυτικά το πάχος της μειώνεται προοδευτικά.

Κατά τη διάρκεια του Ανώτερου Πλειόκαινου, το λιμναίο σύστημα που επικρατούσε διαφοροποιείται σε ένα λιμνοτελματικό σύστημα, με αποτέλεσμα την απόθεση της Ανώτερης Νεογενούς σειράς, η οποία αποτελείται από ιζήματα όπως μάργες, άργιλοι, άμμοι, μαργαϊκός ασβεστόλιθος και γαιώδης λιγνίτης σε εναλλαγή και σε συνδυασμό μεταξύ τους. Τα χρώματα του σχηματισμού κυμαίνονται από το ανοιχτότεφρο έως το τεφροπράσινο. Οι παραπάνω σχηματισμοί είναι λιμναίοι, λιμνοτελματικοί και ελώδεις και παρατηρούνται μέσα σε αυτούς απολιθώματα όπως γαστερόποδα (Vetoulis, 1956, Gramman, 1960), Theodoxus macedonicus (Neritina), Valvata piscinalis, ελασματοβράχια (Gramman, 1960), οστρακώδη Candona neglecta και τρωκτικά (Wan de Weerd, 1979). Βάσει των παραπάνω η ηλικία προσδιορίζεται στο όριο Κατώτερο-Ανώτερο Πλειόκαινο.

Η μετάβαση από την Κατώτερη Νεογενή σειρά (Άνω Μειόκαινο- Κάτω Πλειόκαινο) στην Ανώτερη Νεογενή σειρά (Κατώτερο- Ανώτερο Μειόκαινο) γίνεται ομαλά. Η απουσία των σχηματισμών αυτών από τη λεκάνη Σαρανταπόρου-Ελασσόνας, όπως και από τη λεκάνη Φλώρινας και το ανατολικό- βορειοανατολικό τμήμα της λεκάνης Αμυνταίου- Πτολεμαΐδας οφείλεται στην τεκτονική δράση αυτής της περιόδου και είχε ως αποτέλεσμα την άνοδο των τμημάτων της Τάφρου.

Κλείνοντας την στρωματογραφική στήλη της Τάφρου (Εικ.1.2), η Τεταρτογενής σειρά αποτίθεται πάνω από την Ανώτερη Νεογενή σειρά, και αποτελείται από :

 Σχηματισμός Προαστείου. Ο σχηματισμός αυτός αποτελείται από ποτάμιες- ποταμοχειμάρριες αποθέσεις και συνίστανται από μεικτά κροκαλοπαγή, με διάφορου μεγέθους κροκάλες καλά αποστρογγυλομένες, οι οποίες εναλλάσσονται κατά τόπους με άμμους και αργίλους. Η ηλικία τους τοποθετείται στο Κατώτερο- Μέσο Πλειστόκαινο (Βιλλαφράγγιο) και κύριο χαρακτηριστικό είναι η διασταυρούμενη στρώση και οι σκληροί ορίζοντες. Ο σχηματισμός περιορίζεται στη λεκάνη ΠτολεμαΐδαςΑμυνταίου και στο νοτιοανατολικό τμήμα της λεκάνης της Φλώρινας. Επίσης, βρίσκεται σε ασυμφωνία με την Ανώτερη Νεογενή σειρά.

- Σχηματισμός Πέρδικα. Ο σχηματισμός αυτός δημιουργήθηκε λόγω έντονου ρηγματογόνου τεκτονισμού, κύριας διεύθυνσης BA- NΔ, όπου και σχηματίστηκαν νέες μικρότερες λεκάνες στις ήδη υπάρχουσες. Οι αποθέσεις είναι ποτάμιες- ποταμοχειμάρριες και αποτελούνται από άμμους, αργίλους, μάργες και στρώματα λιγνίτη.
- 3. Χερσαίος- ποταμοχερσαίος σχηματισμός. Αυτός αποτελείται από κροκαλοπαγή, με διάφορων μεγεθών κροκάλες και τροχμάλες με ενδιαστρώσεις ερυθρών πηλών, αργίλων και άμμων, ενώ κατά θέσεις παρατηρούνται και σκληροί ορίζοντες. Ο σχηματισμός συναντάται στη λεκάνη Σαρανταπόρου- Ελασσόνας (εδώ έχει και το μεγαλύτερο πάχος), στην Φλώρινα αλλά και στα ανατολικά περιθώρια της λεκάνης Πτολεμαΐδας.
- Σύγχρονος σχηματισμός. Επιφανειακά, συναντώνται χερσαίες αποθέσεις μικρού πάχους, όπως ελλουβιακοί μανδύες, αλλουβιακές προσχώσεις και κώνοι κορημάτων.



Εικ.1.2 Συνθετική στρωματογραφική στήλη της Τάφρου Φλώρινας, Αμυνταίου - Πτολεμαΐδας, Κοζάνης, Σαρανταπόρου. (Από Ι.Γ.Μ.Ε. 2010).

Όσον αφορά τη λεκάνη Σαρανταπόρου- Ελασσόνας, αυτή αποτελεί την προς το Νότο απόληξη της μεγάλης τεκτονικής τάφρου Μοναστηρίου- Φλώρινας-Πτολεμαΐδας- Κοζάνης- Σερβίων- Σαρανταπόρου. Τα ρήγματα που έδρασαν, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, έχουν κύρια διεύθυνση ΒΔ- ΝΑ. Κατά τη διάρκεια της ίδιας περιόδου, ρήγματα κάθετης διεύθυνσης ως προς τα προηγούμενα ΒΔ- ΝΑ αλλά νεότερης ηλικίας, δημιουργούν το τεκτονικό ύβωμα Γαλανόβρυσης-Ευαγγελισμού, το οποίο διαχωρίζει τη λεκάνη της Ελασσόνας σε δύο υπολεκάνες, τη Βόρειο- Ανατολική και τη Νότιο- Δυτική, οι οποίες λειτουργούν ταυτόγρονα σαν δύο ανεξάρτητες λεκάνες. Τέτοια υβώματα ή αλλιώς σταθερές και ανθεκτικές μάζες έχουν σχηματιστεί και σε άλλες περιοχές της τάφρου δημιουργώντας έτσι και άλλες λεκάνες (Φλώρινας, Αμυνταίου, Πτολεμαΐδας, Κοζάνης). Οι λεκάνες αυτές λειτουργούσαν είτε αυτόνομα ή επικοινωνούσαν μεταξύ τους έγοντας ως αποτέλεσμα την κοινή γεωλογική πορεία. Άλλωστε, σε όλο το μήκος της τάφρου συναντώνται ίδιοι ή παρόμοιοι σχηματισμοί κατά τη διάρκεια της Νεογενούς περιόδου και του Τεταρτογενούς.

Το ύβωμα Παλαιοκάστρου- Κεφαλόβρυσου- Δρυμού, το οποίο διαχωρίζει τη λεκάνη της Ελασσόνας από τη λεκάνη Σαρανταπόρου προς βορρά, δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια του Πλειστοκαίνου και ήταν απόρροια της ενεργοποίησης παλαιότερων ρηγμάτων διεύθυνσης ΒΑ-ΝΔ, κάθετα σχεδόν προς τα αρχικά κρασπεδικά ρήγματα. Προς νότο, και συγκεκριμένα νότιο- ανατολικά δημιουργείται το τεκτονικό ύβωμα με τοπωνύμια Τρόχαλος και Παπαλίβαδος. Τα δύο αυτά τεκτονικά υβώματα προϋπήρχαν της λιγνιτογένεσης , με συνεχή τεκτονική δράση καθ' όλη τη διάρκεια της και έτσι δεν υπάρχει μεγάλου πάχους λιγνιτική απόθεση λιγνιτικών στρωμάτων.

Παρακάτω, δίνεται μία συνοπτική στρωματογραφική εξέλιξη της λεκάνης Σαρανταπόρου- Ελασσόνας. Οι σχηματισμοί, από τον παλαιότερο προς το νεότερο ηλικιακά, έχουν ως εξής:

- Σχηματισμός υποβάθρου. Οι σχηματισμοί αυτοί ανήκουν στην Πελαγονική Ζώνη και είναι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, μάρμαρα, δολομίτες, σχιστόλιθοι και γνεύσιοι, ηλικίας Τριαδικού- Ιουρασικού.
- Σχηματισμός κόκκινης σειράς (red basal series), η οποία αποτελείται από loam, κροκαλοπαγή, άμμοι και άργιλοι και με ηλικία Ανώτερο Μειόκαινο-Κατώτερο Πλειόκαινο.
- Σχηματισμός της Κατώτερης Νεογενής σειράς, ηλικίας Ανώτερου Μειοκαίνου- Κατώτερου Πλειοκαίνου, αποτελούμενος από άμμους, πηλούς, αργίλους κ.α. (αναλυτικότερα αναφέρονται παραπάνω).
- Χερσαίος- ποταμοχερσαίος σχηματισμός, που αποτελείται από κροκαλοπαγή, με κροκάλες διάφορων μεγεθών καιτροχμάλες με ενδιαστρώσεις ερυθρών

πηλών, αργίλων και άμμων, ενώ κατά τόπους παρατηρούνται σκληροί ορίζοντες.

5. Σύγχρονος σχηματισμός, που αποτελείται από ελουβιακούς μανδύες, αλλουβιακές προσχώσεις και κώνους κορημάτων.

Όσον αφορά τα φωσφορικά τμήματα που έχουν σχηματιστεί στην Τάφρο, παρατηρούνται κυρίως στις λεκάνες Πτολεμαΐδαςαυτά Φλώρινας και Σαρανταπόρου- Ελασσόνας, στις περιοχές Κομνηνό και Βεγόρα και Δρυμός και Γιαννωτά αντίστοιχα. Στις λεκάνες αυτές δημιουργήθηκαν αργιλώδη διατομιτικά πετρώματα, τα οποία ξεπερνούν τα 150m πάχος. Αυτά τα πετρώματα φιλοξενούν μέσα τους πινακοειδείς ασβεστό- σιδηρούγες φωσφορικές μάζες με πάγος μέγρι 40cm και φακοειδή στρώματα, τα οποία είναι προσανατολισμένα υποπαράλληλα στα επίπεδα των στρώσεων. Επίσης, είναι αναπτυγμένες κονδυλώδης και βοτρυοειδής φωσφορικές ακολουθίες αλλά και τυχαία διεσπαρμένοι σφαιρικοί κόνδυλοι μέχρι 2cm πάχος(Stamatakis and Koukouzas, 2001, Thewalt, 2001). Το υπόβαθρο αυτών των λεκανών είναι Μεσοζωικά και Παλαιοζωικά πετρώματα όπως γνεύσιοι, σχιστόλιθοι, υπερμαφικά πετρώματα και μάρμαρα στα οποία υπέρκεινται ασύμφωνα τα διατομιτικά ιζήματα.

Στα διατομιτικά αργιλώδη στρώματα συναντάτε συνήθως μεγάλος αριθμός φυτικών λειψάνων όπως φύλλα, σπόροι, κλαδιά αλλά και σπόρια τα οποία αντικαθίστανται μερικώς από οξείδια και υδροξείδια σιδήρου (Velitzelos and Gregor, 1986, 1990), ή έχουν μεταμορφωθεί σε σιδηρούχα, ασβεστο-σιδηρούχα και ασβεστιτικά φωσφορικά (Stamatakis, 2004). Μία λοιπόν πιθανή πηγή φωσφόρου είναι η υψηλή βιολογική παραγωγικότητα σε συγκεκριμένες περιόδους της πυριτικής ιζηματογένεσης μέσα στη λεκάνη. Η αποδόμηση των, σε αφθονία, φυτικών λειψάνων που σχετίζονται με τα διατομιτικά αργιλώδη στρώματα είναι και αυτή μία πιθανή πηγή φωσφόρου.

Στα λιμναία ιζήματα, ο σίδηρος βρίσκεται κυρίως στην τρισθενή του μορφή. Με τη στρωματοποίηση της λίμνης, το υπολίμνιο γίνεται αναερόβιο και ο σίδηρος μεταπίπτει στη σιδηρούχα μορφή του. Ο αναγωγικός παράγοντας σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανόν η οργανική ύλη ή βακτήρια που βοηθούν στην αλλαγή της τρισθενής μορφής του σιδήρου σε δισθενή (Brown et al., 1999, Fredrickson et al., 1998, Nriangu, 1972).

Επιπλέον, δεδομένα γεωτρήσεων αποδεικνύουν ότι σε βάθη μεγαλύτερα των 40m αυτά τα βιολογικά συστατικά έχουν αντικατασταθεί από το ορυκτό βιβιανίτη, ένα σιδηρό- φωσφορικό ορυκτό (Stamatakis and Koukouzas, 2001). Θερμοδυναμικά, το ορυκτό αυτό καθιζάνει σε βαθιά ανοξικά στρώματα ιζημάτων (Hupfer et al., 1998). Ο βιβιανίτης σχηματίζεται συνήθως σε έντονα αναγωγικά περιβάλλοντα, κάτω από την διεπιφάνεια ιλύος- νερού όπου υφίστανται οι κατάλληλες τιμές Eh (Nriagu and Dell, 1974). Οι τιμές του pH, οι οποίες είναι κατάλληλες για την καθίζηση του βιβιανίτη από ρευστά μέσα στους πόρους κορεσμένα σε ασβέστιο και σίδηρο, είναι 6.4-7.8 (Nriagu and Dell, 1974). Αντίθετα, ο αναπαΐτης σχηματίζεται σε παρόμοιο καθεστώς Eh αλλά σε πιο όξινα pH (Nriagu and Dell, 1974). Τα πεδία σταθερότητας του βιβιανίτη, του αναπαΐτη και του μιθριδατίτη δείχνουν ότι ο σχηματισμός των σιδηρούχων ή ασβεστο- σιδηρούχων φωσφορικών εξαρτάται από το ποσοστό ασβεστίου και σιδήρου μέσα στα ρευστά των πόρων. Αν η χημεία των ρευστών αλλάξει θα προκαλέσει καθίζηση του αναπαΐτη και / ή του μιθριδατίτη, που ακολουθείται από καθίζηση μικρού ποσοστού απατίτη σε ρηχά στρωματογραφικά επίπεδα. Αυτή η αλλαγή ενισχύεται πιθανόν από τη δράση των μετεωρικών νερών που είναι πλούσια σε Ca^{2+} και HCO_3^{-} και / ή υπόγειων νερών (Stamatakis and Koukouzas, 2001).

Σε επιφανειακές συνθήκες ο βιβιανίτης και ο αναπαΐτης μετατρέπονται σε οξείδια και υδροξείδια Fe (Altschuler, 1973). Η διαδικασία είναι ως εξής : αρχικά σχηματίζεται ο βιβιανίτης κατά την ιζηματογένεση, στη συνέχεια μετατρέπεται ο βιβιανίτης (φωσφορικό ορυκτό με Fe^{2+}) σε αναπαΐτη ($Ca^{2+} - Fe^{2+}$ φωσφορικό ορυκτό) και δευτερευόντως σε υδροξυλοαπατίτη, από τα πλούσια σε Ca^{2+} μετεωρικά νερά κατά τη διάρκεια ανύψωσης της περιοχής. Επακόλουθα, σχηματίζεται ο μιθριδατίτης ($Fe^{3+} - Ca^{2+}$ φωσφορικό ορυκτό) σε βάρος του αναπαΐτη και τελικά με περαιτέρω οξείδωση του σιδήρου σχηματίζεται ο FeOOH (γκαιτίτης), κάτω από ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες. Τέλος, το πορώδες παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του αναπαΐτη ή του μιθριδατίτη. Θεωρείται ότι σε στρώσεις με χαμηλό πορώδες και αναγωγικό περιβάλλον ενισχύεται η ανάπτυξη του αναπαΐτη (δισθενή μορφή του Fe), ενώ σε στρώσεις με υψηλό πορώδες και ανοξικές συνθήκες εμφανίζεται ο μιθριδατίτης (τρισθενή μορφή του Fe).

Τα διατομιτικά πετρώματα είναι ηλικίας Ανώτερου Μειοκαίνου. Αναφέρεται επίσης ότι μέσα σε αυτά βρέθηκε το απολίθωμα Melosira sp., το οποίο δείχνει ότι έχουν σχηματιστεί σε ένα περιβάλλον βαθιών νερών λίμνης (Inglethorpe and Morgan, 1992). Παρά την ηλικία των πετρωμάτων η βιογενής πυριτική διαγένεση δεν ήταν σημαντική και αυτό το αποδεικνύει η πολύ καλή διατήρηση των παραπάνω απολιθωμάτων. Η φτωχή σε πυρίτιο διαγένεση που έλαβε χώρα δείχνει ότι η διαδοχή των διατόμων δεν θάφτηκε ποτέ πολύ βαθιά και δεν εκτέθηκε ποτέ σε αλμυρές αποθετικές και μετά-αποθετικές συνθήκες (Stamatakis, 2004). Καθώς η φύση των ιζημάτων της λίμνης επηρεάζεται έμμεσα από το κλίμα, θεωρείται ότι κατά την απόθεση των διατομιτικών πετρωμάτων και των φωσφορικών κυριαρχούσε ένα υποτροπικό κλίμα στην περιοχή, δημιουργώντας ένα θερμό- υγρό λιμναίο περιβάλλον (Velitzelos and Gregor, 1986, 1990).

Τα φωσφορικά ορυκτά που έχουν σχηματιστεί στη λεκάνη, όπως ο αναπαΐτης, ο μιθριδατίτης και ο βιβιανίτης χαρακτηρίζονται ως διαγενετικά προερχόμενα, και τα οποία έχουν σχηματιστεί από την αποδόμηση του οργανικού υλικού στον πυθμένα της λίμνης (Stamatakis, 2004). Η παρουσία τους είναι ένα ιδιόρρυθμο φαινόμενο, μιας και τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη είναι αυτά που θεωρούνται ότι εμφανίζονται πιο συχνά στη σύνθεση των φωσφορικών αποθέσεων που σχετίζονται με διατομίτες (Sheldon, 1987, Ogihara, 1998).

Εν κατακλείδι, η κύρια πηγή του φωσφόρου θεωρείται η αποδόμηση των οργανισμών που ζούσαν στον πυθμένα της λεκάνης (αποσύνθεση, σκελετοί ψαριών, δόντια και σκελετοί, κοπρόλιθοι, φύλλα και κορμοί) και η αποικοδόμηση του οργανικού υλικού των διατόμων και των τρηματοφόρων. Παρόλα αυτά δεν αποκλείεται και η συνεισφορά της ξηράς στη συσσώρευση φωσφόρου στον πυθμένα των λεκανών.

<u>Κεφ. 2 Φώσφορος «Ρ»</u>

Ο φώσφορος (P), ο άνθρακας (C), το άζωτο (N) και το κάλιο (K) αποτελούν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών αλλά και για τη ζωή των ζώων. Η παγκόσμιες εμφανίσεις του P όμως διαφέρουν από αυτές των υπολοίπων κύριων βιογεωχημικών συστατικών , C, N, S, O και H. Και αυτό διότι, πρώτον, παρόλο που η αεριώδης μορφή του P μπορεί να παραχθεί στο εργαστήριο, καμία δεν έχει βρεθεί στο φυσικό περιβάλλον σε σημαντικές ποσότητες. Δεύτερον, οι αντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής παίζουν ένα πολύ μικρό ρόλο στον έλεγχο της δραστικότητας και της κατανομής του P στη φύση. Τρίτον, ο P κυριαρχείται συντριπτικά από μία και μόνο ισοτοπική μορφή, η οποία περιέχει 15 πρωτόνια και 16 νετρόνια. Μόνο δύο ραδιενεργές μορφές του P συναντώνται στη φύση και αυτές είναι ο ³²P και ο ³³P. Η κοσμική ακτινοβολία παράγει αυτά τα ραδιονουκλίδια στην ατμόσφαιρα μέσω ραδιενεργών αντιδράσεων με το αργό (Ar).

Σε αντίθεση με τον C, K και N, που είναι σχεδόν απεριόριστα στη φύση (στην ατμόσφαιρα και στο θαλασσινό νερό, αντίστοιχα), ο P βρίσκεται σε πολύ περιορισμένες ποσότητες στη φύση και είναι διαθέσιμος μόνο μέσω της εκμετάλλευσης των φωσφορικών πετρωμάτων (φωσφορίτες). Εκτός από το ότι είναι η κύρια πηγή P για τη βιομηχανία φωσφορικών λιπασμάτων (η κύρια χρήση του P), οι φωσφορίτες είναι επίσης υψηλού επιστημονικού ενδιαφέροντος διότι παρέχουν σημαντικές και πολύτιμες πληροφορίες για την οικολογία αλλά και τη χημεία των παγκόσμιων αρχαίων ωκεανών. Ως ένα στοιχείο περιορισμένο στα φυσικά οικοσυστήματα, ο P ελέγχει την ωκεάνια παραγωγικότητα στη Γη όπως επίσης το ποσοστό μετακίνησης του CO₂ από την ατμόσφαιρα και το ποσοστό της θαλάσσιας απονιτροποίησης. Αυτό σημαίνει ότι ο κύκλος του P σχετίζεται με τους κύκλους του C και του N (Mackenzie et al., 1993, Schlesinger, 1997, Arrigo, 2005), ρυθμίζοντας έτσι το κλίμα της Γης και τα επίπεδα του ατμοσφαιρικού οξυγόνου (Van Cappellen and Ingall, 1996) και αζώτου (Falkowski, 1997), κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου.

Η ηπειρωτική αποσάθρωση των ιζηματογενών και μαγματικών πετρωμάτων είναι η κύρια και μακροχρόνια πηγή P της ωκεάνιας «αποθήκης». Από τη στιγμή που εξάγεται από τους πλαγκτονικούς οργανισμούς στην ευφωτική ζώνη των ωκεανών, ο P μεταφέρεται στον πυθμένα αυτών ως κομμάτι του ιζηματογενούς οργανικού υλικού (OM= Organic Matter), ένα κλάσμα του οποίου μπορεί να καθοριστεί ως αυθιγενής ανθρακικός φθοροαπατίτης (Authigenic Carbonate Fluorapatite = CFA) στα ιζήματα πυθμένα κατά τη διάρκεια της πρώιμης διαγενετικής ανοξικής αποδόμησης του OM (Froelich et al., 1988, Glenn 1990a.). Μεγάλες αποθέσεις φωσφοριτών έχουν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια γεωλογικών διαστημάτων του Φανεροζωικού ως αποτέλεσμα εντατικής συσσώρευσης P (Cook and McElhinny, 1979, Glenn et al., 1994). Σήμερα, θαλάσσιοι φωσφορικοί σχηματισμοί περιορίζονται σε ηπειρωτικά περιθώρια (Περού/ Χιλή, Baja Καλιφόρνια, Ναμίμπια), όπου όλοι σχετίζονται με έντονα παράκτια ανοδικά θαλάσσια ρεύματα και αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγικότητα.

2.1 Κύκλος του Φωσφόρου (Ρ)

Ο παγκόσμιος κύκλος του P, που έχει προταθεί από τον Lerman et al. (1975) δίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα. Αργότερα, ο Graham (1977) τροποποίησε ελάχιστα το σχήμα ώστε να συμπεριλάβει και την ατμόσφαιρα. Η εκτιμώμενη μάζα του P που περιέχεται σε κάθε ένα από αυτά τα ρεζερβουάρ δίνεται παρακάτω.

Ρεζερβουάρ	Περιεκτικότητα Ρ
1. Ιζήματα	$4.00 imes 10^{15}$
2. Ξηρά	$2.00 imes 10^{11}$
3. Πανίδα και χλωρίδα της ξηράς	3.00×10^{9}
4. Πανίδα και χλωρίδα του ωκεανού	$1.38 imes 10^8$
5. Επιφάνεια του ωκεανού	2.71×10^{9}
6. Ωκεάνιος βυθός	8.71×10^{10}
7. Εξορύσσιμος Ρ	$1.0 10^{10}$
8. Ατμοσφαιρικός Ρ	28.000

Πίνακας. Η μάζα του P που περιέχεται σε κάθε γεωχημικό ρεζερβουάρ (οι τιμές δίνονται σε μετρικούς τόνους P (Lerman et al. 1975). 1. Van Wazer (1961). 2. Η περιεκτικότητα έχει υπολογιστεί σε περιοχή ζηράς έκτασης 133 × 10⁶ km², και θεωρήθηκε πάχος εδάφους 60cm, πυκνότητα 2.5g/cm³ και μέση περιεκτικότητα P 0.1% (Taylor, 1964). 3. Υπολογίστηκε από την εκτίμηση του N στην πανίδα και τη χλωρίδα της ζηράς (12×10^4 τόνοι N, Dewiche 1970) και μέσος P : ατομική αναλογία N στα φυτά της ζηράς (1.8 : 16, Deevey 1970). 4. Υπολογίστηκε από το N της χλωρίδας και της πανίδας του ωκεανού (1×10^9 τόνοι N, Vaccaro 1965) και μέσος P : ατομική αναλογία P 1:16 (Redfield et al. 1963). 5. Υπολογίστηκε από την θεωρημένη μέση περιεκτικότητα του διαλυμένου P των 25mg / m³, πάχος επιφανειακού στρώματος 300m και μία περιοχή της τάζεως των 3.61 × 10⁸ km². 6. Υπολογίστηκε από την θεωρημένη μέση γενική συγκέντρωση του P των 80mg / m³, βάθος νερού τα 3000m και περιοχή έκτασης όπως παραπάνω. 7. Μέσες τιμές που αναφέρονται στον Stumm 1973, Ronov and Korzina 1960 και Van Wazer 1961. 8. Από Graham 1977.

Αναλύοντας τον παραπάνω πίνακα, το ρεζερβουάρ που αντιπροσωπεύει την ξηρά καθορίζεται από την ποσότητα του P που περιέχεται στα ανώτερα 60cm του εδάφους. Ο ορισμός αυτό δίνεται έτσι γιατί μέσω των ανώτερων τμημάτων του εδαφικού συστήματος συμβαίνουν οι σημαντικότερες αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα φωσφορικά ρεζερβουάρ. Πιο συγκεκριμένα, τα περισσότερα φυτά προσλαμβάνουν τον θρεπτικό P που χρειάζονται από τους ανώτερους εδαφικούς ορίζοντες και η επιστροφή του P στο εδαφικό σύστημα μέσω αποσύνθεσης της φυτικής ύλης συμβαίνει επίσης στις ανώτερες εδαφικές ζώνες. Αντίστοιχα, οι κύριες αλληλεπιδράσεις με την ατμόσφαιρα, τα υπόγεια νερά και τους ποταμούς συμβαίνουν κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Τέλος, το φωσφορικό άλας με τη μορφή λιπάσματος εφαρμόζεται απευθείας στην επιφάνεια του εδάφους.

Ο φώσφορος που περιέχεται σε εδάφη βαθύτερα των 60cm και σε πετρώματα του φλοιού ανήκει στο ρεζερβουάρ των ιζημάτων. Το ρεζερβουάρ αυτό υπολογίζει όλο το σωματιδιακό P που ανταλλάσσεται με τα υπόλοιπα ρεζερβουάρ μέσα στο γεωλογικό χρόνο. Περιλαμβάνει μη ενοποιημένα θαλάσσια ιζήματα και ιζήματα του γλυκού νερού, όπως επίσης και όλα τα ιζηματογενή, μεταμορφωμένα και ηφαιστειακά πετρώματα. Εδώ δεν περιλαμβάνεται ο εξορύσσιμος P. Η χλωρίδα και η πανίδα της ξηράς αντιπροσωπεύει τον P που περιέχεται σε όλους τους ζωντανούς χερσαίους οργανισμούς. Οι κύριες συνεισφορές εδώ είναι τα δασικά οικοσυστήματα, ενώ τα υδατικά συστήματα παίζουν μικρότερο ρόλο. Ο P που περιέχεται στα νεκρά και σάπια οργανικά υλικά δεν περιλαμβάνεται σε αυτό το ρεζερβουάρ.

Το ωκεάνιο σύστημα έχει χωριστεί σε τρία κύρια ρεζερβουάρ τα οποία αντιπροσωπεύουν το P που μεταφέρεται μέσω των ωκεανών. Η επιφάνεια του ωκεανού καθορίζεται ως τα ανώτερα 300m της ωκεάνιας στήλης νερού. Η επιφάνεια αυτή αντιστοιχεί περίπου στο επιφανειακό μεικτό στρώμα εκεί όπου συμβαίνουν όλες οι φωτοσυνθετικές προσλήψεις του P, οι αποσυνθέσεις και η απελευθέρωση του P από το βυθιζόμενο οργανικό υλικό.

Το ρεζερβουάρ της χλωρίδας και της πανίδας του ωκεανού βρίσκεται επίσης στα επιφανειακά στρώματα. Αν και οι οργανισμοί κατοικούν σε όλα τα βάθη του ωκεανού, η συντριπτική πλειοψηφία αυτών κατοικεί στην ευφωτική ζώνη με το φυτοπλαγκτόν να κυριαρχεί.

Ο ωκεάνιος βυθός είναι το τμήμα της υδάτινης στήλης από τα 300m μέχρι τα 3300m και είναι το μεγαλύτερο ωκεάνιο ρεζερβουάρ του διαλυμένου Ρ. Αυτό το τμήμα στερείται του φωτός και ο Ρ δεν ενσωματώνεται σημαντικά στον βιόκοσμο του ωκεανού. Αποθηκεύεται σε αυτά τα βαθιά νερά μέχρι να μεταφερθεί τελικά στην ευφωτική ζώνη μέσω κυμάτων και τυρβώδης διάχυσης.

Τέλος, το ατμοσφαιρικό ρεζερβουάρ αντιπροσωπεύει τον P που περιέχεται στα σωματίδια σκόνης. Επειδή ο μέσο χρόνος παραμονής της σκόνης στον αέρα είναι πολύ μικρός, το απόθεμα του P που στέκεται στην ατμόσφαιρα είναι σχετικά μικρό. Ο εξορύσσιμος P έχει υπολογιστεί από το συνολικό ποσό του P που είναι αποθηκευμένο στα οικονομικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα.

<u>2.2 Φωσφογένεση</u>

Όσον αφορά τη φωσφογένεση κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου υπάρχουν ακόμα σημαντικές αβεβαιότητες. Οι Cook και McElhinny (1979), βασιζόμενοι στον Sheldon (1964) συνέδεσαν τις γρονικές διακυμάνσεις της φωσφογένεσης με τις παγκόσμιες αλλαγές στην παλαιογεωγραφία και την παλαιοωκεανογραφεία (Arthur and Jenkyns 1981, Riggs 1984) που σχετίζονται με την εκ νέου οργάνωση των τεκτονικών πλακών. Για να συμβεί η φωσφογένεση, θα πρέπει οι ήπειροι να βρίσκονται σε χαμηλά γεωγραφικά πλάτη και οι θαλάσσιες δίοδοι να είναι αρκετά ευρείς (Cook and McElhinny (1979), για να υπάρχει επαρκής θαλάσσια κυκλοφορία για ουσιαστικά ωκεάνια ανοδικά ρεύματα. Όπως και στις σύγχρονες συνθήκες (Baturin 1982, Thiede and Suess 1983, Garrison and Kastner 1990), τα παράκτια ανοδικά ρεύματα παράγουν νερά πλούσια σε θρεπτικά συστατικά στα ηπειρωτικά περιθώρια, αυξάνοντας έτσι την πρωτογενή παραγωγή και έτσι ο Ρ μεταφέρεται στο θαλάσσιο πυθμένα αυτών των ζωνών. Πράγματι, ένας μεγάλος αριθμός σημαντικών φωσφορικών εμφανίσεων, στο γεωλογικό παρελθόν, σχετίζεται με θετικές δ¹³C μετατοπίσεις υποδεικνύοντας υψηλή παραγωγικότητα και ταφή οργανικού άνθρακα (Kump 1990, Compton et al. 1990, Mallinson and Compton 1997). Το παραπάνω μοντέλο χρησιμοποιήθηκε από πολλούς για να εξηγηθεί η φωσφογένεση στο παρελθόν, όπως για παράδειγμα, τον Πέρμιο Σχηματισμό Phosphoria (McKelvey et al. 1959, Hiatt and Budd 2003), τους Ανώ Κρητιδικούς φωσφορίτες του Negev (Kolodny 1980, Reiss 1988, Almogi-Labin et al. 1992), τις κρητίδες στην ΒΔ Ευρώπη (Jarvis 1992), τους Κάτω Ηωκαινικούς Μαροκινούς φωσφορίτες (Slansky 1980), τους Μειοκαινικούς φωσφορίτες της Φλόριντα (Compton et al. 1993) και τέλος τους Μειοκαινικούς φωσφορίτες του Monterey (Garrison et al. 1990).

Βέβαια, κατά τη διάρκεια των χρόνων έχουν αναπτυχθεί διάφορες απόψεις που έχουν να κάνουν με τον σχηματισμό των φωσφοριτών. Η πιο σημαντική από αυτές τις απόψεις είναι ότι η κυκλοφορία των ωκεάνιων ανοδικών ρευμάτων ίσως δεν είναι προαπαιτούμενο για να παραχθεί η τεράστια συσσώρευση P του παρελθόντος, ότι τα ποσοστά ταφής του P μέσω του σχηματισμού CFA είναι σχετικά σταθερά κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου, και επίσης ότι η ηπειρωτική αποσάθρωση μπορεί να ελέγχει άμεσα τα ποσοστά φωσφογένεσης στις υφαλοκρηπίδες (Barron and Frakes 1990, Glenn and Arthur 1990, Delaney and Filippelli, 1994, Ilyin 1994). Η παγκόσμια υπερθέρμανση σε περιόδους υψηλής στάθμης της θάλασσας θα οδηγήσει σε αυξημένη χημική διάβρωση της ενδοχώρας, έχοντας ως αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγή του ηπειρωτικού P στις υφαλοκρηπίδες και έτσι οι φωσφορικοί σχηματισμοί θα αυξηθούν. Τέλος, μελέτες των Bushinski (1996) και Ruttenberg και Berner (1993) επίσης ισχυρίζονται ότι η επεισοδιακότητα των φωσφοριτών είναι πιο πολύ μία αντανάκλαση των κατάλληλων αποθετικών συνθηκών παρά το αποτέλεσμα της αυξημένης απομάκρυνσης του P από το ωκεάνιο ρεζερβουάρ.

Κατά τη διάρκεια Κρητιδικού - Ηωκαίνου υφίστανται πολλές και σημαντικές αλλαγές όσον αφορά το κλίμα, την τεκτονική αλλά και την παλαιογεωγραφία. Τα νότια περιθώρια της Τηθύος μπορούν να λειτουργήσουν ως ένα αντιπροσωπευτικό παράθυρο στο χρόνο, βοηθώντας να διευρυνθούν οι γνώσεις μας πάνω στο θέμα της φωσφογένεσης.

2.3 Φωσφορικά Ορυκτά

Το φωσφορικό άλας, PO_4^{3-} είναι το πλήρως διιστάμενο ανιόν του τριπρωτικού φωσφορικού οξέως, H_3PO_4 :

$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow 2H^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$$

Οι σταθερές αντιδράσεις αποσύνθεσης της παραπάνω ισορροπίας για το γλυκό (distilled) και το θαλασσινό νερό (sea water) δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

	Distilled ^a (pK)	Sea Water ^b (pK)
$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	2.2	1.6
$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	7.2	6.1
$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	12.3	8.6

Πίνακας . Οι σταθερές αντιδράσεις αποσύνθεσης του φωσφορικού οξέως στους 25° C. Από ^a Stumm and Morgan (1981), ^b Atlas (1975).

Ο P είναι το 10° πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, με μέση περιεκτικότητα στο φλοιό στο 0.1% και μπορεί να βρεθεί σε μία ευρεία ποικιλία ορυκτών φάσεων. Πάνω από 300 είδη φωσφορικών ορυκτών έχουν αναγνωριστεί, τα οποία δομικά έχουν απομονωθεί σε τετραεδρικές μονάδες (PO₄) και κύριο δομικό συστατικό το $PO_4^{3^2}$. Βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες σχεδόν σε όλα τα πετρώματα, αλλά συγκεντρώνονται κυρίως σε συγκεκριμένες μαφικές και υπερμαφικές αλκαλικές μαγματικές διεισδύσεις, σε θαλάσσιους ιζηματογενείς φωσφορίτες και σε αποθέσεις γκουανό. Τα φωσφορικά ορυκτά μπορούν να ομαδοποιηθούν ως εξής : α) τα πρωτογενή, που έχουν κρυσταλλωθεί από κάποιο ρευστό, β) τα δευτερογενή, τα οποία έχουν σχηματιστεί από την εξαλλοίωση των πρωτογενών και γ) οι λεπτόκοκκοι φωσφορίτες, οι οποίοι έχουν σχηματιστεί σε χαμηλές θερμοκρασίες από οργανικά υλικά πλούσια σε φώσφορο και που πρωτίστως βρίσκονταν υποθαλάσσια.

Τα πρωτογενή φωσφορικά ορυκτά κρυσταλλώνονται συνήθως από υδατικά ρευστά τα οποία προέρχονται από τα τελευταία στάδια της κρυστάλλωσης. Στους γρανιτικούς πηγματίτες, για παράδειγμα, είναι ιδιαίτερα συχνά πρωτογενή φωσφορικά ορυκτά όπως αυτά του απατίτη, του τριφυλλίτη (triphylite), του λιθοφυλλίτη (lithiophilite), του μοναζίτη (monazite) και του ξενότιμου (xenotime). Σε υπερμαφικά πετρώματα (με χαμηλά ποσοστά πυριτίου) είναι επίσης συχνά τέτοια ορυκτά, όπως επίσης και στους καρμπονατίτες και στους νεφελινικούς συηνίτες. Τέλος, ο μεταμορφωμένος απατίτης απαντάται σε ασβεστό- πυριτικά πετρώματα και σε ασβεστόλιθους χαμηλής καθαρότητας.

Τα δευτερογενή φωσφορικά ορυκτά είναι εξαιρετικά ποικίλα, σχηματιζόμενα σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε υδατικά περιβάλλοντα και κάτω από ευμετάβλητα στάδια οξείδωσης. Τα δισθενή και τρισθενή στάδια οξείδωσης του σιδήρου και του μαγγανίου που επικρατούν παράγουν λαμπερά χρώματα. Δύο συχνά δευτερογενή φωσφορικά ορυκτά είναι ο strengite και ο βιβιανίτης. Παρακάτω, δίνεται ένας πίνακας με τα κυριότερα φωσφορικά ορυκτά και τις κυριότερες φυσικές, κρυσταλλογραφικές και οπτικές ιδιότητές τους.

	Φωσφορικά Ορυκτά								
Όνομα	Χημικός Τύπος	Χρώμα	Λάμψη	Σκληρότ ητα (κλίμακα Mohs)	Πυκνότ ητα	Σχήμα	Σχισμός	Δείκτης Διάθλα σης	Κρυσταλλ ικό Σύστημα
Αμβλυγωνίτης	(Li,Na)Al(PO ₄)(F, OH)	Άσπρος έως κρεμ, ελαφρώς ωχρός	Υαλώδη έως λιπαρή	5.5-6	3.0-3.1	Μεγάλες, ημιδιαφανείς μάζες Μικροί διαφανείς κρύσταλλοι	Ένας τέλειος και ένας καλός σχισμός	a= 1.578- 1.611 b= 1.595- 1.619 c= 1.598- 1.633	Τρικλινές
Αναπαΐτης	Ca ₂ Fe ²⁺ (PO ₄) ₂ .4H ₂ O	Πράσινο, πρασινωπό λευκό, άχρωμο	Υπο- Υαλώδης, ρητινώδης, κηρώδης, λιπαρή	3.5	2.81	Πινακοειδής κρύσταλλοι, ροζέτες, συσσωματώματ α, κρούστες, οζίδια	Ένας τέλειος σχισμός	α=1.602 , β=1.613 , γ=1.649	Τρικλινές
Απατίτης	Ca5(PO4)3(F,Cl,OH)			5	3.1-3.2	Κοντοί έως μακρύς εξαγωνικοί κρύσταλλοι, συμπαγείς έως χοντρόκοκκοι			Εξαγωνικ ό
Ανθρακικός Απατίτης	Ca5(PO4,CO3)3(F, O)	Λευκό, κρεμ, ωχρό,	Υαλώδης, ρητινώδης, κηρώδης, λιπαρή, γαιώδης	5	2.7	Πρισματικοί ή πυκνοί πινακοειδείς κρύσταλλοι Χοντρόκοκκοι έως συπμαγείς Οζώδεις συμπήξεις	Ένας φτωχός σχισμός	ω=1.67 9, ε=1.616	Εξαγωνικ ό

Χλωροαπατίτ ης	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Λευκό	Υαλώδης, ρητινώδης, ωχρή	5	3.17- 3.18	Εξαγωνικοί πρισματικοί κρύσταλλοι διαφόρων μεγεθών, συμπαγείς και χονδρόκοκκοι	Ένας φτωχός σχισμός	ω=1.67 5, ε=1.668	Εξαγωνικ ό
Φθοροαπατίτ ης	Ca ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₃ F	Άχρωμο έως λευκό, πράσινο, μπλε, ροζ, κίτρινο, καφέ,βιολε τί, μωβ	Υαλώδης, ρητινώδης, κηρώδης, λιπαρή	5	3.1-3.25	Εξαγωνικοί πρισματικοί κρύσταλλοι διαφόρων μεγεθών, συμπαγείς και χονδρόκοκκοι	Ένας φτωχός σχισμός	ω=1.63 1-1.650, ε=1.627 -1.646	Εξαγωνικ ό
Υδροξυλοαπα τίτης	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	Λευκό, γκρι, κίτρινο, πράσινο, βιολετί, μωβ, κόκκινο, καφέ	Υαλώδης, ρητινώδης, κηρώδης, λιπαρή, γαιώδης	5	3.1-3.21	Εξαγωνικοί πρισματικοί κρύσταλλοι διαφόρων μεγεθών, συμπαγείς και χονδρόκοκκοι	Ένας φτωχός σχισμός	ω=1.65 1, ε=1.644	Εξαγωνικ ό
Ωτουνίτης	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ . (10-12)H ₂ O	Κίτρινο, πρασινοκίτ ρινο έως ωχρό πράσινο	Υαλώδης έως μαργαριτώδ ης	2-2.5	3.1-3.2	Λεπτοί πινακοειδείς κρύσταλλοι Συσσωματώματ α Κρούστες	Ένας τέλειος	$\alpha =$ 1.553 $\beta =$ 1.575 $\gamma =$ 1.577	Τετραγων ικό
Brushite (Μπρουσίτης)	Ca(HPO ₄).2H ₂ O	Άχρωμο έως ωχρό κίτρινο	Υαλώδης έως μαργαριτώδ ης	2.5	2.3	Διαφανείς έως ημιδιαφανείς λεπτοί, βελονοειδής έως πρισματικοί κρύσταλλοι	Δύο τέλειοι	$\alpha =$ 1.539 $\beta =$ 1.546 $\gamma =$ 1.551	Μονοκλιν ές

Κολοφανής (συμπαγής απατίτης)		Λευκόφαιο άσπρο, κίτρινο, καφέ	Ασθενώς υαλώδης	3-4	2.5-2.9	Κρυπτοκρυσταλ λικός, άμορφος		n= 1.59- 1.61	
Lazulite (Λαζουλίτης)	(Mg,Fe ²⁺)Al ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂	Γαλάζιο, υποκύανο λευκό, υποκύανο πράνιο, βαθύ μπλε	Υαλώδης	5.5-6	3.1-3.2	Κρύσταλλοι, συμπαγείς μάζες, κόκκοι	Δύο φτωχοί σχισμοί	$\alpha =$ 1.604- 1.639 $\beta =$ 1.626- 1.670 $\gamma =$ 1.637- 1.680	Μονοκλιν ές
Μιθριδατίτης	Ca ₂ Fe ₃ ³⁺ O ₂ (PO ₄) ₃ . 3H ₂ O	Λαδί, πρασινωπό κίτρινο , καφέ πράσινο, καφέ μαύρο, κόκκινο	Ρητινώδης, λιπαρή, γεώδης, κηρώδης	2.5	3.25	Συμπαγή οζίδια, κρούστες , φλέβες	Ένας καλός σχισμός	$\alpha =$ 1.785, $\beta =$ 1.850 , $\gamma =$ 1.850	Μονοκλιν ές
Αρσενοσιδηρί της	Ca ₂ Fe ₃ ³⁺ (AsO ₄) ₃ O ₂ .3H ₂ O	Χρυσοκίτρ ινο έως κιτρινό καφέ, κοκκινό- καφέ, καφέ, μαύρο	Ρητινώδης, λιπαρή, υπό- μεταλλική	4.5	3.58- 3.78	Ακτινικά συσσωματώματ α, κοκκώδης μάζες	Ένας τέλειος σχισμός	α =1.792 , β =1.815 -1.898, γ =1.870 -1.898	Μονοκλιν ές
Kolfanite	$Ca_2Fe_3^{3+}O_2(AsO_4)_3$.2H ₂ O	Κίτρινο, πορτοκαλί, κόκκινο	Αδαμάντινη	2.5	3.3		Ένας καλός σχισμός ???	α=1.810 , β=1.923	Μονοκλιν ές
								γ=1.933	
--------------	---	--	---	-------	--------------------------------	--	---	--	-----------------
Robertsite	$Ca_3Mn_4^{3+}(PO_4)_3O_2.$ $3H_2O$	Κόκκινο, κόκκινο- καφέ, μπρονζέ, μαύρο	Κηρώδης, λιπαρή, μαργαριταρ ώδης	3.5	3.05- 3.13	Πυκνοί κρύσταλλοι σε υποπαράλληλες ομάδες	Ένας καλός σχισμός	$\alpha = 1.775$, $\beta = 1.820$, $\gamma = 1.820$	Μονοκλιν ές
Μοναζίτης	(Ce,La,Y,Th)PO4	Κιτρινωπό καφέ ή κοκκινωπό καφέ έως αφέ	Ρητινώδης, σπάνια υαλώδης έω ςαδαμάντινη	5-5.5	4.6-5.4, συνήθως 5.0-5.2	Ημιδιαφανείς, μικροί επίπεδοι κρύσταλλοι	Ένας διακριτος σχισμός	$\alpha =$ 1.79- 1.80 $\beta =$ 1.79- 1.80 $\gamma =$ 1.84- 1.85	Μονοκλιν ές
Πυρομορφίτης	(PbCl)Pb ₄ (PO ₄) ₃	Λαδί, κίτρινο, γκρι, καφέ έως πορτοκαλί	Ρητινώδης έως υποαδαμάντι νη	3.5-4	7	Πρίσπματα σε σχήματα βαρελιού, σφαιρικά, μάζες σε σχήμα σταφυλιος	Άνισος έως υποκογχώ δης θραυσμός	$\epsilon =$ 2.030- 2.031 $\omega =$ 2.041- 2.144	Εξαγωνικ ό
Τορβερνίτης	Cu(UO ₂) ₂ PO ₄ . 8- 12 H ₂ O	Διάφορες αποχρώσει ς του πράσινου	Υαλώδης έως υποαδαμάντι νη	2-2.5	3.2	Πινακοειδείς κρύσταλλοι	Ένας τέλειος σχισμός, πλατύς θραυσμός	ε= 1.582 ω= 1.592	Τετραγων ικό
Triphylite	(LiFePO ₄)	Σκούρο καφέ, κίτρινο, salmon (lithiophilit e)	Υαλώδης έως υπορητινώδ ης	4-5	3.3-3.6	Διαφανείς έως ημιδιαφανείς συμπαγείς μάζες	Ένας τέλειος σχισμός	$\alpha =$ 1.694- 1.669 $\beta =$ 1.695- 1.673 $\gamma =$ 1.700- 1.682	Ορθορομ βικό

Triplite	(Mn ²⁺ , Fe ²⁺) ₂ (PO ₄)(F,OH)	Σκούρο καφέ, κόκκινο, salmon pink	Υαλώδης έως ρητινώδης	5-5.5	3.5-3.9	Συμπαγής κρύσταλλοι, ακατέργαστοι έως ατελής	Ένας καλός σχισμός	$\alpha =$ 1.643- 1.696 $\beta =$ 1.647- 1.704 $\gamma =$ 1.668- 1.713	Μονοκλιν ές
Τυρκουάζ	CuAl ₆ (PO ₄)(OH) ₈ . 4H ₂ O	Μπλε, διάφορες αποχρώσει ς του πράσινου, κιτρινωπό γκρι	Κηρώδης, υπό- υαλώδης, ρητινώδης, ωχροί, γαιώδης	5-6	2.6-2.8	Κρυπτοκρυσταλ λικές έως λεπτόκοκκες μάζες, αδιαφανείς και πυκνές	Ένας τέλειος και ένας καλός σχισμός	$\alpha = 1.61$ $\beta = 1.62$ $\gamma = 1.65$	Τρικλινές
Variscite	AlPO ₄ .2H ₂ O	Κιτρινωπό πράσινο, ωχρό έως σμαραγδί πράσινο, υποκύανο πράσινο έως άχρωμο, ροδακινί κόκκινο, βιολετί	Υαλώδης έως ελαφρώς κηρώδης	3.5-4.5	2.5-2.6	Λεπτόκοκκα συσσωματώματ α σε σχήμα σταφυλιού, οζίδια, φλέβες, κρούστες	Έναςκαλό ς σχισμός	$\alpha =$ 1.563- 1.707 $\beta =$ 1.588- 1.719 $\gamma =$ 1.594 -1.741	Ορθορομ βικό
Βιβιανίτης	Fe ₃ (PO ₄) ₂ . 8H ₂ O	Άχρωμο, σκούρο μπλε ή υποκύανο μαύρο	Υαλώδης, μαργαριταρ ώδης, ωχρή	1.5-2	2.7	Σρογγυλωμένοι πρισματικοί κρύσταλλοι, σωληνοειδείς ή σφαιρικος κρύσταλλοι,	Ένας τέλειος σχισμός	$\alpha =$ 1.579- 1.616 $\beta =$ 1.602 -1.656 $\gamma =$	Μονοκλιν ές

						συμπήξεις		1.629- 1.675	
Wavellite	Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH,F) ₃ . 5H ₂ O	Πρασινωπ ο άσπρο, πράσινο έως κίτρινο, άχρωμο, καφέ, μπλε	Υαλώδης, λιπαρή, μαργαριταρ ώδης	3.5-4	2.36- 2.37	Ημιδιαφανή ημισφαιρικά ή σφαιρικά συσσωματώματ α	Ένας τέλειος και ένας καλός	$\begin{array}{l} \alpha = \\ 1.518 \\ 1.535, \\ \beta = \\ 1.524 \\ 1.543 \\ \gamma = \\ 1.545 \\ 1.561 \end{array}$	Ορθορομ βικό
Ξενότιμο	YPO4	Κιτρινωπό καφέ έως κοκκινωπό καφέ, κόκκινο, γκρι λευκό, ωχρό κίτρινο, πράσινο	Υαλώδης	4-5	4.4-5.1	Μικροί πρισματικοί κρύσταλλοι, χοντρά ακτινικά συσσωματώματ α, ροζέτες	Άνισος σχισμός	e= 1.816- 1827 ω= 1.721- 1.720	Τετραγων ικό

Κεφ. 3 Υλικά και Μέθοδοι

<u>3.1 Δειγματοληψία</u>

Δύο είναι οι περιοχές της δειγματοληψίας, ο Όσιος Λουκάς στη Βοιωτία (Εικ.3.1, Εικ.3.1.1) και ο Δρυμός στην Ελασσόνα (Εικ.3.2, Εικ.3.2.1). Δέκα δείγματα συλλέχθηκαν από την περιοχή του Οσίου Λουκά από τα hardgrounds(Εικ.3.3), την στρωματολιθική κρούστα (Εικ.3.3) και το φιλοξενούν πέτρωμα. Από την περιοχή του Δρυμού συλλέχθηκαν εφτά δείγματα από το φωσφορικό πέτρωμα(Εικ.3.4) και το φιλοξενούν πέτρωμα(Εικ.3.4).



Εικ.3.1 Γεωγραφικός χάρτης που απεικονίζει τις θέσεις δειγματοληψίας, την κύρια θέση με συντεταγμένες N 38° 24.318', E 22° 44.553' και κατά μήκος έως E 22° 44.582' και τη θέση κροκαλοπαγών με συντεταγμένες N 38° 24.334, E 22° 44.387 και κατά μήκος έως E 22° 44.398.



Εικ.3.1.1. Γεωλογικός χάρτης από τη μελετηθείσα περιοχή στον Όσιο Λουκά, βασισμένο στο γεωλογικό φύλλο Λειβαδιάς με κλίμακα 1:50000, Ι.Γ.Μ.Ε. Στο κίτρινο τετράγωνο απεικονίζεται η περιοχή δειγματοληψίας.



Εικ.3.2 Γεωγραφικός χάρτης που απεικονίζει τις θέσεις δειγματοληψίας, την κύρια θέση με συντεταγμένες N 39⁰ 55.649', E 22⁰ 09.595' και μία δεύτερη θέση με συντεταγμένες N 39⁰ 55.638', E 22^o 09.541'.



ei	Ελουβιακός Μανδύας
Pts	Ποταμοχερσαίες Αποθέσεις
Ng.m	Μάργες, Άργιλοι
T _a -J.mr	Μάρμαρα
Pz _i , T _{imi} sch	Σχιστόλιθοι
Pzn-Timimi Pzn-Timischigh Pzn-Timign	Γνευσιοσχιστόλιθοι, γνεύσιοι, σχιστόλιθοι με ενστρώσεις ορθογνεύσιων και μαρμάρων
0	Οφιολιθικά Πετρώματα
×	Οξινα Πετρώματα
al	Αλλουβιακές Αποθέσεις
H.t ₁	Ποτάμιες Αναβαθμίδες

Εικ.3.2.1. Γεωλογικός χάρτης από τη μελετηθείσα περιοχή στον Δρυμό, βασισμένο στο γεωλογικό φύλλο Ελασσόνας με κλίμακα 1:50000, Ι.Γ.Μ.Ε. Στο κόκκινο τετράγωνο απεικονίζεται η περιοχή δειγματοληψίας.



Εικ.3.3 a. Κροκαλοπαγές hardground. b. Μαύρη κρούστα (βελάκι 1)φωσφορικής προελεύσεως που έχει αναπτυχθεί πάνω στον ασβεστόλιθο (βελάκι 2).



Εικ. 3.4 α. Ανάπτυζη φωσφορικών στρωμάτων (πράσινο σκούρο- λαδί αποχρώσεις) μέσα στον διατομίτη. b. Ανάπτυζη φωσφορικών στρωμάτων, όπου με τα βελάκια διακρίνονται οι διαφορετικές λιθολογίες (1. Διατομίτης, 2. Ψαμμίτης, 3. Φωσφορικά στρώματα).

3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι

Τα δείγματα και από τις δύο περιοχές εξετάσθηκαν με περιθλασίμετρο ακτινών X (XR Diffractometer) Bruker (Siemens) D5005 (Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών) και η αποτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων (scans) έγινε με τη χρήση του προγράμματος EVA 10.0 που ανήκει στο πακέτο diffrac^{plus}. Αναλύσεις σε επιλεγμένα δείγματα έγιναν επίσης με φασματομετρία ακτινών X φθορισμού (X-Ray Fluorescence) (Titan). Τέλος, αντιπροσωπευτικά δείγματα εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM - EDS), JEOL JSM-5600 (Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών), σε συνδυασμό με ένα σύστημα μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας OXFORD LINK ISIS 300 και λογισμικό ZAF για διόρθωση ποσοτικής ανάλυσης. Το σύστημα λειτουργεί με 20KV, 0.5Na και 50sec χρόνο ανάλυσης.

3.3 Εργαστηριακή Εργασία – Αναλυτικά Δεδομένα

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή του Οσίου Λουκά (Εικ. 3.5, 3.6) όπως επίσης και τα δείγματα από την περιοχή του Δρυμού Ελασσόνας (Εικ. 3.7 a, b) διαχωρίστηκαν διά χειρός και με τη βοήθεια της μέγγενης για τα σκληρότερα τμήματα, σύμφωνα με τις χρωματικές τους διαφορές. (άσπρο, καφέ, κίτρινο για την περιοχή του Οσίου Λουκά και πράσινο, άσπρο, μαύρο για την περιοχή της Ελασσόνας).



Εικ.3.5a Δείγμα χειρός στο οποίο φαίνεται ο ασβεστόλιθος πάνω στον οποίο έχει αναπτυχθεί η στρωματολιθική κρούστα (μαύρο χρώμα).



Εικ 3.6b Δείγμα χειρός από το κροκαλοπαγές hardground.





Εικ.3.7 a, b. Δείγματα χειρός στα οποία διακρίνονται οι φωσφορικές στρώσεις που έχουν αναπτυχθεί ενδιάμεσα του διατομίτη.

Οι πρώτες διαφορές μεταξύ των φωσφορικών εμφανίσεων είναι εμφανείς σε μακροσκοπική κλίμακα. Αυτό σημαίνει ότι στη μεν περιοχή του Οσίου Λουκά τα φωσφορικά εμφανίζονται με μορφή κροκαλοπαγούς hardground(Eικ.3.3a) ή ως κρούστα που έχει αναπτυχθεί πάνω στο φιλοξενούν πέτρωμα(Eικ.3.3b), στη δε περιοχή του Δρυμού οι φωσφορικές εμφανίσεις έχουν μια πολύ καλά αναπτυγμένη ιζηματογενή δομή και συναντώνται ως στρώματα υποπαράλληλα της κύριας στρώσης ή ως φλέβες μέσα στον διατομίτη(Eικ.3.4a,b).Μία ακόμη διαφορά που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι οι αποχρώσεις των φωσφορικών είναι τελείως διαφορετικές σε κάθε περιοχή. Στον Όσιο Λουκά το κροκαλοπαγές hardground και η στρωματολιθική κρούστα δίνουν χρώματα από μαύρο έως καφέ σκούρο. Από την άλλη, τα φωσφορικά του Δρυμού κυμαίνονται στις αποχρώσεις του πράσινου(ανοιχτό πράσινο, πράσινο, σκούρο πράσινο, λαδί).

Στη συνέχεια, για την ορυκτολογική ταυτοποίηση και την χημική σύστασή τους τα δείγματα προετοιμάστηκαν ως εξής : κόπηκαν στον τροχό, πλύθηκαν, ξηράνθηκαν σε διηθητικό χαρτί για 48 ώρες και κονιοποιήθηκαν.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων και από τις δύο περιοχές δίνεται στους παρακάτω πίνακες.

Δείγματα			Ορυκ	τά									
	Fluor	CC	CFluor	СНА	HA	Qz	Goe	Hem	Ill	Alb	Clino	Mont	Ομάδα Απατίτη
OL_1 Wh		\checkmark		\checkmark		\checkmark							\checkmark
OL_1 Br	\checkmark					\checkmark							\checkmark
OL_2 Wh	\checkmark	\checkmark				\checkmark							\checkmark
OL_2 Br	\checkmark		\checkmark			\checkmark	\checkmark			\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark
OL_2 Ye		\checkmark				\checkmark	\checkmark						
OL_3 Wh	\checkmark	\checkmark			\checkmark	\checkmark							\checkmark
OL_3 Br	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark						\checkmark
OL_4 Wh		\checkmark		\checkmark		\checkmark							\checkmark
OL_4 Br	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark	\checkmark					\checkmark
OL_5 Wh	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark						\checkmark
OL_A	\checkmark	\checkmark				\checkmark							\checkmark
OL_B	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark	\checkmark
HGNd _Bl	\checkmark	\checkmark				\checkmark			\checkmark				\checkmark
HGNd_Br	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark						\checkmark
HG2b_	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark						\checkmark
YeCru													
HG2b_BlCru	\checkmark			\checkmark		\checkmark							\checkmark
HG_1	\checkmark	\checkmark				\checkmark	\checkmark						\checkmark
HG_2	\checkmark			\checkmark		\checkmark							\checkmark
HG_2b	\checkmark					\checkmark		\checkmark					\checkmark

Πίνακας 3.1a Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων Οσίου Λουκά με XRD.

Επεξηγήσεις : Fluor = Fluorapatite (Φθοροαπατίτης), Goe = Goethite (Γκαιτίτης), Hem = Hematite (Λιματίτης), CC = Calcite (Λσβεστίτης), Qz = Quartz (Χαλαζίας) , CFluor = Carbonatefuorapatite (Λνθρακικός Φθοροαπατίτης), CHA = Carbonatehydroxyloapatite (Ανθρακικός Υδροζυλοαπατίτης), HA = Hydroxyloapatite (Υδροζυλοαπατίτης), Ill = Illite (Ιλλίτης), Alb = Albite (Αλβίτης), Clino = Clinoclore 2MIIb, Mont = Montmorillonite (Μοντμοριλλονίτης)OL = Όσιος Λουκάς , Wh = άσπρο, Br = καφέ, Ye = κίτρινο, HGNd = hardground, Bl = μαύρο, Cru = κρούστα.

Δείγματα	Ορυκτά											
	Mitrid	Anap	Apat	Fluor	HA	Qz	Goe	Musc	Mont	I11	Alb	Ομάδα Απατίτη
DR_1 Wh						\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
DR_1 Ol	\checkmark			\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark	\checkmark			✓
DR_1 Bl	\checkmark					\checkmark			\checkmark	\checkmark		
DR_1Gr	\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark		✓
DR_1 GrYe	\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark			\checkmark	\checkmark		\checkmark
DR_1 Ye	\checkmark					\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark	
DR_1 LGr	\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark
DR_2 Wh						\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
DR_2 Bl	\checkmark	\checkmark		\checkmark		\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark
DR_2 OIBI	\checkmark	\checkmark				\checkmark			\checkmark	\checkmark		
DR_2 DGr	\checkmark			\checkmark		\checkmark				\checkmark		\checkmark
DR_2 Gr	\checkmark			\checkmark		\checkmark				\checkmark		\checkmark
DR_2 LGr	\checkmark			\checkmark		\checkmark				\checkmark		\checkmark
DR_3 Bl	\checkmark			\checkmark		\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark		✓
DR_3 Ol	\checkmark	\checkmark				\checkmark			\checkmark	\checkmark		
DR_3 BlRd	\checkmark	\checkmark				\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark	
DR_3 Br	\checkmark	\checkmark				\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark	
DR_3 Gr	\checkmark			\checkmark		\checkmark				\checkmark		\checkmark
DR_3 LGr	\checkmark	\checkmark				\checkmark			\checkmark	\checkmark		
DR_4 GrBr						\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
DR_4 LGr	\checkmark			\checkmark		\checkmark				\checkmark		\checkmark
DR_4 BrGr						\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
DR_4 Gr	\checkmark			\checkmark		\checkmark			\checkmark	\checkmark		\checkmark
DR_4 OlBl	\checkmark	\checkmark				\checkmark			\checkmark	\checkmark		
DR_4 Br												
DR_4 Bl	\checkmark	\checkmark				\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark	
DR_4 LBr						\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
DR_4 BlRd	\checkmark	\checkmark				\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark	
DR_5 Gr						\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
DR_5 Bl	\checkmark					\checkmark		\checkmark	\checkmark	\checkmark		
DR_6 BlOI	\checkmark	\checkmark				\checkmark		\checkmark		\checkmark		
DR 6 BlRd				\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark	\checkmark		\checkmark

Πίνακας 3.1b Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων Δρυμού Ελασσόνας με XRD.

Επεξηγήσεις : Mitrid = Mitridatite (Μιθριδατίτης), Anap = Anapaite (Αναπαίτης), Qz = Quartz (Χαλαζίας), Apat= Apatite (Απατίτης), Fluor = Fluorapatite (Φθοροαπατίτης), HA = Hydroxylapatite (Υδροξυλοαπατίτης), Goe = Goethite (Γκαιτίτης), Musc= Muscovite (Μοσχοβίτης), Mont = Montmorillonite (Μοντμοριλλονίτης), Ill = Illite (Ιλλίτης), Alb = Albite (Αλβίτης), DR = Δρυμός, Wh = άσπρο, Bl= μαύρο, Ol= λαδί, Gr= πράσινο, GrYe= πράσινο- κίτρινο, OlBl= λαδί- μαύρο, DGr= σκούρο πράσινο, LGr= ανοιχτό πράσινο, BlRd= μαύρο- κόκκινο, Br= καφέ, GrBr= πράσινο- καφέ, BrGr= καφέ- πράσινο, LBr= ανοιχτό καφέ.

Με βάση την ορυκτολογική σύσταση τα δείγματα του Οσίου Λουκά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι τα δείγματα (OL-1 Wh, OL-2 Wh, OL-2 Ye, OL-3 Wh, OL-4 Wh, OL-5 Wh, OL-A) nou αντιπροσωπεύουν την κύρια εμφάνιση της περιοχής (ασβεστόλιθο) και τα οποία αποτελούνται ως επί το πλείστον από ασβεστίτη, χαλαζία και ανθρακικό υδροξυλοαπατίτη. Συναντώνται επίσης σε ορισμένα δείγματα ορυκτά όπως ο φθοροαπατίτης και ο γκαιτίτης. Η παρουσία αυτών των ορυκτών μέσα στον ασβεστόλιθο οφείλεται στην κρούστα ή στα hardgrounds που έχουν αναπτυχθεί πάνω του. Η δεύτερη κατηγορία δειγμάτων (OL-1 Br, OL-2 Br, OL-3 Br, OL-4 Br, OL-B) αντιπροσωπεύει την στρωματολιθική κρούστα που έχει αναπτυχθεί πάνω στον ασβεστόλιθο. Εδώ στις κυριότερες εμφανίσεις ορυκτών συγκαταλέγονται ο φθοροαπατίτης, ο ανθρακικός φθοροαπατίτης, ο γκαιτίτης και ο αιματίτης. Άλλα ορυκτά που συναντώνται είναι τα αργιλικά ορυκτά όπως ο αλβίτης και ο μοντμοριλλονίτης, ο ασβεστίτης και ο Clinoclore 2 MIIb. Η τρίτη και τελευταία κατηγορία είναι τα δείγματα hardground (HGNd Bl, HGNd Br, HG2b YeCru, HG2b_BlCru, HG_1, HG_2, HG_2b). Σε αυτά τα κυριότερα ορυκτά που συναντώνται είναι ο φθοροαπατίτης, ο γκαιτίτης και ο αιματίτης. Σε μερικά δείγματα βρέθηκαν επίσης και μικρά ποσοστά ασβεστίτη και ανθρακικού υδροξυλοαπατίτη. Αναφέρεται, τέλος, ότι ο χαλαζίας είναι ένα ορυκτό που βρίσκεται σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν.

δείγματα του Δρυμού Ελασσόνας τα φωσφορικά ορυκτά που Στα συναντήθηκαν είναι αυτά της ομάδας του απατίτη, ο αναπαΐτης και ο μιθριδατίτης. Παρατηρήθηκε επίσης ότι τα αργιλικά ορυκτά παίζουν έναν κυρίαρχο ρόλο στην ορυκτολογική σύσταση αυτών των δειγμάτων. Τέλος, σε ένα μόνο δείγμα βρέθηκε γκαιτίτης(DR_6 BlRd), ενώ και στα δείγματα αυτά όπως και σε αυτά του Οσίου Λουκά ο χαλαζίας είναι πανταχού παρών. Το φιλοξενών πέτρωμα στην περιοχή του Δρυμού είναι ένας αργιλώδης διατομίτης (DR_1 Wh) και σε αυτόν οφείλεται η παρουσία των αργιλικών ορυκτών (μοσχοβίτης, μοντμοριλλονίτης, ιλλίτης) στη σύσταση όλων σχεδόν των δειγμάτων. Εδώ παρατηρούνται δύο κατηγορίες δειγμάτων, στη μία η ομάδα του απατίτη παίζει κυρίαρχο ρόλο, ενώ ο μιθριδατίτης και τα αργιλικά ορυκτά ολοκληρώνουν την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων. Η δεύτερη κατηγορία είναι αυτή όπου τα βασικά ορυκτά είναι ο μιθριδατίτης και ο αναπαΐτης με την ομάδα του απατίτη να μην είναι πάντα παρούσα. Ένα άλλο στοιγείο που παρατηρείται είναι ότι ο αναπαΐτης δεν συνυπάρχει με τα φωσφορικά ορυκτά της ομάδας του απατίτη (DR_2 OlBl, DR_3 Ol, DR_3 BlRd, DR_3 Br, DR_3 LtGr, DR 4 OIBI, DR 4 BI, DR 4 BIRd, DR 6 BIOI), ενώ ο μιθριδατίτης συνυπάρχει με τον απατίτη και τον φθοροαπατίτη σε ορισμένα δείγματα (π.χ. DR_1 Gr, DR_1 GrYe, DR 1 LtGr).

Αντιπροσωπευτικά δείγματα αναλύθηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Δείγμα	OL-1 Br	OL- 4Br	OL-A	HG-2	HG-2b BLCRU
Κύρια					
Στοιχεία					
%					
SiO ₂	25.54	19.49	31.22	21.45	23.20
CaO	32.80	27.54	33.78	36.03	37.13
Al_2O_3	2.01	1.47	1.68	1.42	2.34
MgO	1.41	1.50	0.91	1.71	2.52
MnO	0.04	0.08	0.11	0.06	0.02
Na ₂ O	0.09	0.18	0.17	0.18	0.13
K_2O	0.15	0.04	0.27	0.16	0.17
P_2O_5	24.90	16.36	23.33	18.27	29.31
TiO ₂	0.12	0.11	0.18	0.12	0.14
Fe ₂ O ₃	5.65	12.72	2.66	5.08	4.00
SO ₃	0.61	0.34	0.49	0.45	0.68
LOI	6.41	20.06	4.88	15.46	bd
Total	99.73	99.89	99.68	100.39	99.64

Πιν.3.2a Χημική ανάλυση δειγμάτων Οσίου Λουκά με XRF(bd=below detection limit).

Ιχνοστοιχεία					
(ppm)					
Cl	27.0	30.0	18.1	27.0	32.0
Sc	bd	bd	bd	bd	bd
V	126	154	80.1	141	119
Cr	74.2	49.7	99.2	86.2	80.2
Со	78.7	97.1	43.5	74.9	55.0
Ni	229	214	135	217	149
Cu	96.7	123	84.0	72.8	62.3
Zn	170	144	113	132	194
Ga	2.8	1.2	3.7	0.6	2.4
Ge	2.9	4.0	2.0	2.1	2.1
As	35.2	45.6	24.3	35.0	24.4
Se	8.2	7.6	5.7	7.3	7.5
Br	8.0	0.5	0.3	0.7	0.6
Rb	5.3	3.6	9.2	7.1	6.5
Sr	869	684	839	751	955
Y	203	99.7	146	172	267
Zr	104	93.5	121	99.5	127
Nb	6.7	7.1	4.5	8.1	9.5
Мо	bd	bd	bd	bd	bd
Ag	0.4	bd	0.5	0.4	0.7
Cd	2.8	1.8	1.5	3.1	3.1
Sn	bd	1.0	0.5	0.6	0.8
Sb	2.5	4.6	2.4	3.7	0.9
Te	12.2	26.0	10.1	17.7	17.8
Ι	403	270	321	272	328

Cs	3.0	3.7	4.1	3.7	2.8
Ba	78.1	170	68.2	103	158
La	201	132	146	176	266
Sm	19.2	15.3	15.4	14.8	22.4
Ce	296	378	188	253	320
Nd	132	101	99.7	114	176
Hf	bd	bd	1.7	bd	bd
W	7.5	6.2	5.4	4.9	1.7
Hg	bd	bd	bd	0.1	bd
Tl	4.9	14.8	1.6	2.5	1.9
Pb	43.0	40.8	37.4	75.8	53.2
Th	2.1	bd	1.8	0.5	0.2

Δείγμα	DR_1 Bl DR_1 Gr	DR_2 DGr DR_2 Gr	DR_2 LGr DR_4 LGr
Κύρια Στοιχεία %			
SiO ₂	34.13	24.32	22.91
CaO	13.26	16.07	29.02
Al_2O_3	9.01	7.13	6.59
MgO	bd	bd	bd
MnO	0.21	0.34	0.45
Na ₂ O	2.18	1.58	1.03
K_2O	1.58	1.23	1.08
P_2O_5	22.24	27.11	31.28
TiO ₂	0.47	0.36	0.34
Fe ₂ O ₃	13.49	14.7	7.94
SO ₃	0.05	0.07	0.13
LOI	5.29	8.32	bd
Total	101.9	101.23	100.77
Ιχνοστοιχεία			
(ppm)	24.0	61/	102
Sc	24.0	10.8	2 /
V	65 A	63.2	50.8
Cr	31.4	12.0	17.9
Co	44 1	49.2	28.8
Ni	14.2	17.8	7 9
Cu	28.0	31.1	26.8
Zn	93.3	143	123
Ga	9.5	5.0	5.7
Ge	1.5	2.1	1.3
As	1.1	2.0	1.2
Se	4.4	5.0	5.1
Br	32.1	7.6	4.9
Rb	63.8	52.3	42.2
Sr	721	814	780
Y	17.4	15.7	15.0
Zr	82.2	61.5	58.0
Nb	7.0	4.6	3.7
Мо	2.7	3.7	4.8
Ag	0.9	1.2	0.8
Cd	0.2	0.6	0.3
Sn	1.3	0.8	1.2
Sb	bd	0.7	0.4
Те	bd	0.4	0.2
Ι	2.8	4.1	8.3
Cs	4.3	3.2	2.8
Ba	1090	1076	923

110 5.20 Migan available of 000 matrix 20000 m Mi $(00-000)$ account in	Піх 3.2	b Χημική	ανάλυση	δειγμάτων	Δρυμού μ	ιε XRF	(bd=below	detection	limi
---	---------	----------	---------	-----------	----------	--------	-----------	-----------	------

La	27.3	26.2	26.4
Sm	7.4	6.1	6.8
Се	50.2	52.2	47.7
Nd	35.4	33.8	30.5
Hf	0.8	1.2	2.9
W	2.4	2.2	3.3
Hg	0.6	0.6	0.6
TI	27.0	37.6	14.4
Pb	17.8	16.3	14.5
Th	bd	1.7	bd

Το ποσοστό του P_2O_5 είναι μεγαλύτερο σε κάποια δείγματα του Δρυμού σε σχέση με αυτά του Οσίου Λουκά, αλλά σε γενικές γραμμές οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα. Όσον αφορά το Fe_2O_3 , οι τιμές του φαίνεται να υπερισχύουν στα δείγματα του Δρυμού, λόγω της παρουσίας σιδηρό- ασβεστούχων φωσφορικών ορυκτών όπως ο αναπαΐτης που περιέχει σίδηρο στη δισθενή του μορφή και ο μιθριδατίτης με σίδηρο στην τρισθενή του μορφή. Από την άλλη, ένα δείγμα του Οσίου Λουκά (Ol-4 Br) έχει τιμές παρόμοιες με αυτές του Δρυμού, που οφείλονται στην ύπαρξη γκαιτίτη και αιματίτη. Σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα το Fe_2O_3 έχει χαμηλά ποσοστά.

To SiO₂, το K₂O, το Al₂O₃ και το Na₂O έχουν τα υψηλότερα ποσοστά τους στα δείγματα του Δρυμού. Ο λόγος αποδίδεται στον αργιλώδη διατομίτη που αποτελείται κυρίως από διάτομα (οπάλιος – A), ορυκτά βιογενούς προελεύσεως και αποσαθρωμένα ορυκτά όπως ο χαλαζίας, αργιλικά ορυκτά, αλβίτης και μοσχοβίτης (Πίν.3.2b). Το SiO₂ έχει να κάνει με την παρουσία των διατόμων, ενώ το K₂O και το Na₂O οφείλεται στην παρουσία κυρίως του αλβίτη και δευτερευόντως στα υπόλοιπα ορυκτά. Επίσης, δεν περιέχει καθόλου ανθρακικά ορυκτά, παρόλο που το CaO κυμαίνεται από ~13% έως ~30%. Αυτό οφείλεται στην παρουσία Ca-Fe-ούχων φωσφορικών ορυκτών. Αντίθετα, στα δείγματα του Οσίου Λουκά παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά SiO₂, Na₂O, Al₂O₃ και καθόλου K₂O. Το CaO κυμαίνεται σχεδόν σε όλα τα δείγματα πάνω από 30% και οφείλεται στην παρουσία του Ca²⁺ μέσα στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων. Αναφορικά, το Ti₂O είναι σε πολύ χαμηλά ποσοστά και στις δύο περιοχές και δεν αποτελεί συγκρίσιμο στοιχείο.

Το MgO παρατηρείται χαμηλό στον Όσιο Λουκά, ενώ δεν περιέχεται καθόλου στα δείγματα του Δρυμού. Το MnO είναι χαμηλό και στις δύο περιοχές.

Εκτός όμως από τα κύρια στοιχεία, ένας μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων και σπανίων γαιών κάνουν την εμφάνισή τους στα φωσφορικά πετρώματα που αναλύθηκαν. Σημαντικά στοιχεία μπορούν να ληφθούν από τις χημικές αναλύσεις των δύο περιοχών για την ύπαρξη σπανίων γαιών. Το σκάνδιο (Sc), το ύτριο (Y), το λανθάνιο (La), το δημήτριο (Ce), το νεοδύμιο (Nd) και το σαμάριο (Sm) είναι οι σπάνιες γαίες που αναγνωρίστηκαν στα δείγματα. Όσον αφορά τα δύο πρώτα στοιχεία, το σκάνδιο, αν και οι ιδιότητές του διαφέρουν σημαντικά από αυτές των υπολοίπων σπανίων γαιών, συγκαταλέγεται σε αυτές μιας και συναντάται πάντα στις αποθέσεις σπανίων γαιών. Το ύτριο αν και έχει τον μικρότερο ατομικό αριθμό και είναι η ελαφρότερη σπάνια γαία, συγκαταλέγεται στις HREE (βαριές σπάνιες γαίες) λόγω της χημικής του ομοιότητας. Φαίνεται ότι στα δείγματα του Οσίου Λουκά οι περιεκτικότητες των παραπάνω στοιχείων υπερισχύουν σε σχέση με αυτά του Δρυμού. Το Sc είναι το μόνο από τα στοιχεία που δεν εμφανίζεται καθόλου στον Οσιο Λουκά, ενώ αντίθετα σε δύο δείγματα του Δρυμού φτάνει τα 20ppm. Τα ιχνοστοιχεία με τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις μεταξύ των περιοχών είναι το ιώδιο (I), το βάριο(Ba), το κοβάλτιο(Co), το χρώμιο(Cr), το νικέλιο(Ni), ο μόλυβδος(Pb), το ρουβίδιο(Rb), το στρόντιο (Sr), το αντιμόνιο(Sb), το βανάδιο (V), ο ψευδάργυρος (Zn), το ζιρκόνιο (Zr) κ.α. Στον Όσιο Λουκά οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων υπερισχύουν κατά πολύ έναντι αυτών του Δρυμού. Εξαίρεση σε αυτό αποτελεί το βάριο και το ρουβίδιο, όπου ισχύει το ακριβώς αντίθετο. Τέλος, ο ψευδάργυρος και το στρόντιο είναι από τα ιχνοστοιχεία των οποίων οι περιεκτικότητες είναι παρόμοιες και στις δύο περιοχές χωρίς ιδιαίτερες διαφορές.

Δείγματα από την στρωματολιθική κρούστα και το κροκαλοπαγές hardground του Οσίου Λουκά φωτογραφήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM - EDS). Στις εικόνες διακρίνονται οι διάφοροι τύποι στρωματολίθων, με εναλλαγές κυρίως γκαιτιτικών και φωσφορικών ελασμάτων, καθώς και ορυκτά όπως ο βαρύτης και ο χαλκοπυρίτης (Εικ.3.8a-d. Βλέπε και Παράρτημα 2). Στις εικόνες από τις φωσφορικές εμφανίσεις στον Δρυμό διακρίνονται κυρίως τα δύο κύρια φωσφορικά ορυκτά που έχουν σχηματιστεί, ο μιθριδατίτης και ο αναπαΐτης (Εικ.3.9a-c. Βλέπε και Παράρτημα 2). Επίσης, συναντήθηκε ο απατίτης όπως και κρύσταλλοι βαρύτη.



Εικ.3.8 α Εικόνα SEM από την στρωματολιθική κρούστα του Οσίου Λουκά (δείγμα YeCru). Διακρίνονται οι αλλεπάλληλες επιφλοιώσεις διάφορων στρωματολιθικών τύπων. Γενικά, με σκούρο γκρι χρώμα απεικονίζεται ο ασβεστίτης, με γκρι ανοιχτό ο απατίτης, με άσπρο ο γκαιτίτης και οι μαύροι κρύσταλλοι αντιστοιχούν σε Qz. Υπάρχουν συνεχείς λεπτομερείς αναμείζεις μεταζύ των φάσεων.



Εικ.3.8 b Εικόνα SEM από το κροκαλοπαγές hardground (δείγμα HG_1).



Εικ.3.8 c Εικόνα SEM από το κροκαλοπαγές hardground (δείγμα HG_2). Στρωματόλιθοι τύπου SH με εναλλαγές φωσφορικών (γκρι) και FeOOH (άσπρο) ελασμάτων και ανάπτυζη κραμβοειδών δομών. Το μαύρο χρώμα ενδιάμεσα των ελασμάτων αντιστοιχεί σε Qz.



Εικ.3.8 d Εικόνα SEM από το κροκαλοπαγές hardground (δείγμα HG_2). Στρωματόλιθοι τύπου SH με εναλλαγές φωσφορικών (γκρι) και FeOOH (άσπρο) ελασμάτων. Οι μαύροι κρύσταλλοι αντιστοιχούν σε Qz.

Δείγματα	HG_1	HG_2	HG_1-8
P_2O_5	41.7	35.9	40.7
CaO	54.0	58.3	54.1
Fe ₂ O ₃ t	0.3	1.8	0.3
MnO	bd	bd	bd
MgO	0.1	0.2	0.1
SiO ₂	0.4	0.3	0.2
Al ₂ O ₃	0.1	0.3	0.1
F	0.6	<0.1	3.6
Tot	97.2	96.7	99.1
	Απατίτης	Απατίτης	Απατίτης

Πίνακας 3.8.1 Ημιποσοτική μικροανάλυση SEM-EDS από τον ορίζοντα hardground για την περιοχή του Οσίου Λουκά.



Εικ.3.9a Εικόνα SEM από τις φωσφορικές αποθέσεις (δείγμα DR_6). Με τα βέλη διακρίνονται σκωληκοειδή συσσωματώματα κρυστάλλων αναπαΐτη, μέσα στην κύρια φωσφορική μάζα.



Εικ.3.9b Εικόνα SEM από τις φωσφορικές αποθέσεις (δείγμα DR_6). Με τα βέλη διακρίνονται οι βελονοειδείς κρύσταλλοι μιθριδατίτη.



Εικ.3.9c Εικόνα SEM από τις φωσφορικές αποθέσεις (δείγμα DR_6). Με τα βέλη διακρίνονται οι βελονοειδείς κρύσταλλοι μιθριδατίτη, αυθιγενετικής προέλευσης.



Εικ.3.9d Εικόνα SEM από τις φωσφορικές αποθέσεις (δείγμα DR_6). Με τα κόκκινα βέλη διακρίνεται ο απατίτης, όπου σε κάποια σημεία δημιουργεί βελόνες. Με τα κίτρινα βέλη φαίνονται οι βελονοειδείς αυθιγενετικοί κρύσταλλοι μιθριδατίτη.



Εικ.3.9e Εικόνα SEM από τις φωσφορικές αποθέσεις (δείγμα DR_6). Με τα κόκκινα βέλη διακρίνεται συμπαγής μιθριδατίτης διαγενετικής προέλευσης. Με τα κίτρινα βέλη φαίνονται οι βελονοειδείς αυθιγενετικοί κρύσταλλοι μιθριδατίτη.



Εικ.3.9f Εικόνα SEM από τις φωσφορικές αποθέσεις (δείγμα DR_6). Με το κόκκινο βέλος διακρίνεται ο μιθριδατίτης, ο οποίος έχει αντικαταστήσει το πυριτικό τμήμα του διατόμου.

Δείγματα	DR_6-2b	DR_6-11b	DR_6-9b	DR_6-2d	DR_6-3
P_2O_5	45.3	32.3	33.8	36.7	35.6
CaO	49.1	17.1	17.2	33.9	21.4
Fe ₂ O ₃ t	2.6	33.3	37.3	9.6	24.8
MnO	1.6	bd	bd	bd	bd
MgO	bd	0.3	0.3	0	bd
SiO ₂	0.8	8.8	1.0	bd	bd
Al ₂ O ₃	0.6	0.5	0.3	bd	bd
Tot	99.9	92.3	89.9	80.2	81.8
	Απατίτης	Μιθριδατίτης	Μιθριδατίτης	Αναπαΐτης	Αναπαΐτης

Πίνακας 3.9 Ημιποσοτική μικροανάλυση SEM-EDS από τις φωσφορικές αποθέσεις του Δρυμού.bd=below detection limit.

Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διακρίνονται οι διάφοροι τύποι στρωματολίθων που έχουν αναπτυχθεί στην περιοχή του Οσίου Λουκά τόσο στην στρωματολιθική κρούστα όσο και στο κροκαλοπαγές hardground. Το διαφορετικό περιβάλλον σχηματισμού των (διαφορετικό βάθος θάλασσας) έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφορετικών τύπων στρωματολίθων. Ο σίδηρος, στην μορφή του γκαιτίτη, εμφανίζεται να επικάθεται πάνω στο hardground (Eiκ.3.8b), το οποίο δηλώνει μία προσωρινά αναδυόμενη αερόβια έκθεση του σχηματισμού. Οι αλλεπάλληλες παλαιοπεριβαλλοντικές μεταβάσεις από υποθαλάσσια σε αερόβια έκθεση της περιοχής ενισχύουν την άποψη αυτή, όπως επίσης και ο μη καλός συσχετισμός του Fe₂O₃ με το P₂O₅, από το διάγραμμα συσχετισμού (Εικ.3.10). Στην περιοχή του Δρυμού, τα δύο κύρια φωσφορικά ορυκτά που έχουν σχηματιστεί στο λιμναίο σύστημα, ο μιθριδατίτης και ο αναπαΐτης, αναγνωρίστηκαν στην χημική ανάλυση των δειγμάτων και επιβεβαιώνονται και από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Ο μιθριδατίτης εμφανίζεται με δύο μορφές, με βελονοειδείς κρυστάλλους οι οποίοι είναι αυθιγενετικοί και ως συμπαγή συσσωματώματα διαγενετικής προέλευσης. Επίσης φαίνεται να αντικαθιστά το πυριτικό τμήμα των διατόμων (Εικ.3.9f). Οι κρύσταλλοι του αναπαΐτη είναι διαγενετικής προέλευσης. Από τις εικόνες του SEM σε ελεύθερη επιφάνεια, για την περιοχή του Δρυμού, ο μιθριδατίτης εμφανίζεται με καλά σχηματισμένους βελονοειδείς κρυστάλλους και ο αναπαΐτης με εύεδρους πινακοειδείς κρυστάλλους.



Εικ.3.9.1. α Εικόνα SEM (ελεύθερη επιφάνεια) από δείγμα φωσφορικής απόθεσης στην περιοχή του Δρυμού(δείγμα DR_2DGr). Ο μιθριδατίτης εμφανίζεται στο κέντρο της εικόνας (βελονοειδείς κρύσταλλοι, μαύρο βέλος).



Εικ.3.9.2 b Εικόνα SEM (ελεύθερη επιφάνεια) στην οποία διακρίνονται οι κρύσταλλοι αναπαΐτη(μαύρο βέλος) (δείγμα DR_2DGr).



Εικ.3.10 Διάγραμμα συσχετισμού μεταξύ του P2O5 και του Fe2O3.

Επίσης, γίνανε διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ των δειγμάτων που αναλύθηκαν σε φασματομετρία ακτινών X φθορισμού (XRF). Για κάθε περιοχή συσχετίστηκε το ποσοστό P_2O_5 με ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες που εμφανίζουν αξιοσημείωτες περιεκτικότητες και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο περιοχών (Παράρτημα 1). Παρακάτω δίνονται ενδεικτικά τα διαγράμματα με τον καλύτερο συσχετισμό μεταξύ P_2O_5 – ιχνοστοιχείων και P_2O_5 – σπανίων γαιών.









Εικ.3.10 a Διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ του P2O5 και ιχνοστοιχείων (Βλέπε και Παράρτημα 1).

Από τα διαγράμματα συσχέτισης βγαίνουν τα εξής :

- Το As έχει καλή συσχέτιση με το P₂O₅ στον Όσιο Λουκά και καθόλου συσχέτιση στον Δρυμό. Φαίνεται όμως από τη γραμμή τάσης στο διάγραμμα του Οσίου Λουκά (ανάστροφη γραμμή) ότι όσο αυξάνεται το As μειώνεται ο P₂O₅.
- Το Zr εμφανίζει αρκετά καλή συσχέτιση με το P₂O₅ και στις δύο περιοχές, λίγο καλύτερη σε αυτή του Δρυμού. Η γραμμή τάσης στον Δρυμό είναι ανάστροφη.
- Το Ι συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ στον Δρυμό αλλά δεν έχει συσχέτιση στον Όσιο Λουκά.
- Ο Pb έχει πολύ καλή συσχέτιση με το P₂O₅ στον Δρυμό και καθόλου στον Όσιο Λουκά. Στον Δρυμό το διάγραμμα συσχετισμού έχει ανάστροφη γραμμή τάσης, δηλαδή όσο αυξάνεται ο Pb μειώνεται ο P₂O_{5.}
- Το Βα επίσης συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ στον Δρυμό αλλά δεν έχει καμία συσχέτιση στον Όσιο Λουκά. Και στις δύο περιοχές τα διαγράμματα έχουν ανάστροφη γραμμή τάσης, όσο αυξάνεται το Ba μειώνεται ο P₂O₅.
- Το Rb συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ στον Δρυμό, με ανάστροφη γραμμή τάσης, αλλά δεν εμφανίζει συσχετισμό στον Όσιο Λουκά.
- Το Sr συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ στον Όσιο Λουκά και σχεδόν καθόλου συσχετισμό στον Δρυμό.







Εικ.3.10 b Διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ P_2O_5 και σπανίων γαιών για τις δύο περιοχές (Βλέπε και Παράρτημα 1).

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε τα εξής :

- Όλες οι σπάνιες γαίες που εμφανίζονται στα δείγματα, πλην του Ce, έχουν καλό συσχετισμό με το P₂O₅ στην περιοχή του Οσίου Λουκά.
- Το Sm και το Ce δεν έχουν καλό συσχετισμό με το P₂O₅ στην περιοχή του Δρυμού, ενώ οι υπόλοιπες σπάνιες γαίες έχουν καλό συσχετισμό.
- Το Υ έχει καλύτερο συσχετισμό με το P₂O₅ στον Δρυμό και λιγότερο στον Όσιο Λουκά. Στην πρώτη περιοχή το διάγραμμα συσχετισμού έχει ανάστροφη γραμμή τάσης, δηλαδή όσο αυξάνεται το Υ μειώνεται ο P₂O_{5.}
- Το La έχει καλύτερο συσχετισμό με το P₂O₅ στον Όσιο Λουκά και λιγότερο στον Δρυμό. Στην δεύτερη περιοχή το διάγραμμα συσχετισμού έχει ανάστροφη γραμμή τάσης, όσο αυξάνεται το La, μειώνεται ο P₂O₅.
- Το Ce δεν εμφανίζει καθόλου συσχετισμό με το P₂O₅ σε καμία περιοχή. Η γραμμή τάσης στα διαγράμματα συσχετισμού είναι ανάστροφη και στις δύο περιοχές, δηλαδή όσο αυξάνεται το Ce μειώνεται ο P₂O_{5.}
- Το Nd συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ στον Δρυμό και λιγότερο στον Όσιο Λουκά. Στον Δρυμό η γραμμή τάσης στο διάγραμμα είναι ανάστροφη, δηλαδή όσο αυξάνεται το Nd, μειώνεται ο P₂O₅.

Το Sm συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ στον Όσιο Λουκά και καθόλου στον Δρυμό. Στην δεύτερη περιοχή το διάγραμμα συσχετισμού έχει ανάστροφη γραμμή τάσης.

Τέλος, γίνανε και διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ του Fe_2O_3 και των σπανίων γαιών (Εικ. 3.10c) (Βλέπε και Παράρτημα 1). Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα με τον καλύτερο συσχετισμό μεταξύ τους στις δύο περιοχές.



Εικ.3.10 c Διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ Fe₂O₃ και σπανίων γαιών για τις δύο περιοχές (Βλέπε και Παράρτημα 1).

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε τα εξής :

- Το Ce έχει σχετικά καλό συσχετισμό με το Fe₂O₃ στην περιοχή του Οσίου Λουκά και πολύ καλό συσχετισμό στην περιοχή του Δρυμού.
- Το Sm δεν έχει καλό συσχετισμό με το Fe₂O₃ σε καμία περιοχή. Η γραμμή τάσης στα διαγράμματα συσχετισμού, και στις δύο περιοχές, είναι ανάστροφη, δηλαδή όσο αυξάνεται το Sm μειώνεται ο Fe₂O_{3.}
- Το Nd έχει πολύ καλό συσχετισμό με το Fe₂O₃ στην περιοχή του Δρυμού και καθόλου συσχετισμό στην περιοχή του Οσίου Λουκά. Στην δεύτερη περιοχή το διάγραμμα εμφανίζει ανάστροφη γραμμή τάσης, δηλαδή όσο αυξάνεται το Nd μειώνεται ο Fe₂O₃.
- Το La δεν έχει καλό συσχετισμό με το Fe₂O₃ σε καμία περιοχή και στην περιοχή του Οσίου Λουκά εμφανίζει ανάστροφη γραμμή τάσης στο διάγραμμα, όσο αυξάνεται το La μειώνεται ο Fe₂O_{3.}
- Το Υ δεν έχει καλό συσχετισμό με το Fe₂O₃ σε καμία περιοχή. Στον Όσιο Λουκά η γραμμή τάσης στο διάγραμμα είναι ανάστροφη, όσο αυξάνεται το Υ μειώνεται ο Fe₂O_{3.}
- Το Sc έχει πολύ καλό συσχετισμό με το Fe₂O₃ στην περιοχή του Δρυμού.

<u>Κεφ.4 Συζήτηση- Συμπεράσματα</u>

<u>4.1 Συζήτηση</u>

Η ορυκτολογική ανάλυση των φωσφορικών αποθέσεων των δύο περιοχών έδειξε ότι στην περιοχή του Οσίου Λουκά τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη αποτελούν τις κύριες φωσφορικές φάσεις. Επίσης, την εμφάνισή τους κάνουν ο γκαιτίτης και ο αιματίτης (Πιν.3.1a). Αντίθετα, στην περιοχή του Δρυμού επικρατούν τα Fe-Ca-ούχα ορυκτά, κυρίως ο μιθριδατίτης και ο αναπαΐτης. Αυτό οφείλεται στο περιβάλλον σχηματισμού των φωσφορικών αποθέσεων. Στην περίπτωση του Οσίου Λουκά κατά το Αν. Μαιστρίχτιο- Κατ. Παλαιόκαινο λαμβάνει χώρα μία υποθαλάσσια διακοπή της ασβεστολιθικής ιζηματογένεσης και συνεπάγεται η δημιουργία του ορίζοντα hardground. Οι συνθήκες σχηματισμού του είναι ένα ρηγό θαλάσσιο βυθιζόμενο και περιοδικά αναδυόμενο περιβάλλον, πράγμα που αποδεικνύεται από διάφορα ιζηματολογικά χαρακτηριστικά (Pomoni-Papaioannou F., Solakius N., 1991). Η πηγή του φωσφόρου, η οποία συνεισφέρει στη δημιουργία των hardgrounds και των στρωματολίθων θεωρείται ότι είναι εξωτερική είτε θαλάσσια ή ηπειρωτική (Pomoni-Papaioannou F, 1994). Για παράδειγμα, η οργανική ύλη και / ή τα φωσφορικά σκελετικά κατάλοιπα που υπάρχουν στον πυθμένα, ένυδρα οξείδια του σιδήρου με φωσφορικά ιόντα προσροφημένα στην επιφάνεια είναι κάποιες από τις πιθανές πηγές του φωσφόρου. Επιπλέον, τα ελαφρώς αυξημένα επίπεδα των διαλυμένων φωσφορικών αλάτων στο θαλασσινό νερό μπορεί να είναι και αυτά υπεύθυνα για τον εμπλουτισμό του φώσφορου στα ιζήματα του πυθμένα (Pomoni-Papaioannou F, 1994).

Στην περιοχή του Δρυμού, επικρατεί ένα λιμναίο σύστημα βαθιών νερών (Stamatakis and Koukouzas, 2001). Η αποδόμηση των έμβιων οργανισμών του πυθμένα της λεκάνης (αποσύνθεση, σκελετοί ψαριών, δόντια και σκελετοί, κοπρόλιθοι, φύλλα και κορμοί) και η αποδόμηση του οργανικού υλικού των διατόμων και των τρηματοφόρων, που θεωρείται και η κύρια πηγή φωσφόρου, οδήγησε στον σχηματισμό Fe-Ca- ούχων και Ca-ούχων φωσφορικών ορυκτών, του μιθριδατίτη και του αναπαΐτη (Stamatakis M. , 2004). Αν και τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη θεωρούνται πιο συχνά απ' ότι ο αναπαΐτης στη σύνθεση των φωσφορικών που σχετίζονται με διατομίτες (Sheldon, 1987, Ogihara, 1998), στην περίπτωση των δειγμάτων που μελετήθηκαν με XRD ο αναπαΐτης εμφανίζεται πιο συχνά σε σχέση με τον απατίτη, ενώ ο υδροξυλοαπατίτης εντοπίστηκε μόνο σε ένα από τα δείγματα (Πιν.3.1b). Ο μιθριδατίτης εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα, ενώ ο βιβιανίτης δεν εντοπίστηκε σε κανένα από τα δείγματα.

Η συνύπαρξη των φωσφορικών ορυκτών μέσα στον διατομίτη έχει παρατηρηθεί και σε άλλα λιμναία συστήματα ανά τον κόσμο όπως και σε θαλάσσια (Sheldon, 1987, Tiercelin, 1991, Stamatakis and Skounakis, 1994). Η παρουσία Feούχων φωσφορικών ορυκτών στα λιμναία συστήματα μπορεί να είναι είτε αυθιγενετική ή διαγενετική. Στην πρώτη περίπτωση τα ορυκτά σχηματίζονται αυθιγενετικά στη στήλη του νερού (Dean, 2002). Το διαγενετικό μοντέλο έχει προταθεί από τους Einsele (1938) και Mortimer (1941). Σύμφωνα με αυτό, το καλά αεριζόμενο υπολίμνιο βοηθά στην μετατροπή του Fe από την τρισθενή στη δισθενή μορφή του. Τα δισθενή υδροξείδια που καθιζάνουν από την στήλη του νερού σταθεροποιούνται μέσα στα ιζήματα από την επακόλουθη αλληλεπίδραση του φωσφόρου που βρίσκεται στα υγρά των πόρων. Κάτω από τη διεπιφάνεια νερούιζήματος, οι αναγωγικές συνθήκες που επικρατούν βοηθούν στο σχηματισμό του βιβιανίτη από την απευθείας καθίζηση από τα υγρά των πόρων (Nriagu and Dell, 1974). Σε περίπτωση που αλλάξει η χημική σύσταση των υγρών των πόρων καθιζάνει ο αναπαΐτης και / ή ο μιθριδατίτης, και ακολουθεί δευτερευόντως ο απατίτης σε αβαθή στρωματογραφικά επίπεδα. Η αλλαγή αυτή ενισχύεται από τη δράση των μετεωρικών νερών πλούσιων σε Ca²⁺ και HCO³⁻ αλλά και/ή από τα υπόγεια νερά, όξινου χαρακτήρα, κατά τη διάρκεια ανύψωσης και εισχώρησης των υπόγειων νερών (Stamatakis and Koukouzas, 2001). Στην περίπτωση των δειγμάτων που μελετήθηκαν, η ανάλυση του SEM-EDS έδειξε ότι ο μιθριδατίτης που έχει σχηματιστεί είναι τουλάχιστον δύο διαφορετικών γενεών. Υπάρχει ο διαγενετικός μιθριδατίτης (Εικ.3.9e, Βλέπε και Παράτημα 2), ο οποίος εμφανίζεται ως συμπαγή συσσωματώματα και είναι ο πρώτος που σχηματίστηκε, σε βάρος του βιβιανίτη και του αναπαΐτη. Στη συνέχεια, γύρω από αυτόν εμφανίζονται βελονοειδείς κρύσταλλοι μιθριδατίτη που έχουν σχηματιστεί αυθιγενετικά, πιθανόν σε βάρος του πρώτου μιθριδατίτη. Εκτός όμως από αυτές τις δύο εμφανίσεις, παρατηρήθηκε ότι ο μιθριδατίτης μπορεί να αντικαθιστά το πυριτικό τμήμα των διατόμων (Εικ.3.9f). Οι κρύσταλλοι του αναπαΐτη είναι διαγενετικά προεργόμενοι και εμφανίζονται ως σκωληκοειδή συσσωματώματα. Τέλος, παρατηρήθηκε και απατίτης, διαγενετικής προελεύσεως, μέσα στη σύσταση του οποίου εμφανίζεται και Fe₂O₃. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε υπολειμματικό μιθριδατίτη ή αναπαΐτη που συμμετέχει στη φωσφορική φάση και εμφανίζεται στην ανάλυση, το οποίο θεωρείται και το πιο πιθανό. Μία δεύτερη άποψη είναι ότι ο Fe^{2+} μπορεί να αντικαθιστά το Ca^{2+} στο πλέγμα του απατίτη (Elliot, 1994).

Είναι γνωστό ότι ο μιθριδατίτης είναι ορυκτό που σχηματίζεται σε βάρος του αναπαΐτη και του βιβιανίτη (Nriagu and Dell, 1974). Επίσης, σε επιφανειακές συνθήκες ο βιβιανίτης και ο αναπαΐτης μετατρέπονται σε οξείδια και υδροξείδια Fe (Altschuler, 1973). Η διαδικασία είναι ως εξής : αρχικά σχηματίζεται ο βιβιανίτης κατά την ιζηματογένεση, στη συνέχεια μετατρέπεται ο βιβιανίτης (φωσφορικό με Fe^{2+}) σε αναπαΐτη (Ca^{2+} - Fe^{2+} φωσφορικό ορυκτό) και δευτερευόντως σε υδροξυλοαπατίτη, από τα πλούσια σε Ca^{2+} μετεωρικά νερά κατά τη διάρκεια ανύψωσης της περιοχής. Επακόλουθα, σχηματίζεται ο μιθριδατίτης ($Fe^{3+} - Ca^{2+}$ φωσφορικό ορυκτό) σε βάρος του αναπαΐτη και τελικά με περαιτέρω οξείδωση του σιδήρου σχηματίζεται ο FeOOH (γκαιτίτης), κάτω από ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες. Τέλος, το πορώδες παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη του αναπαΐτη ή του μιθριδατίτη. Θεωρείται ότι σε στρώσεις με χαμηλό πορώδες και αναγωγικό περιβάλλον ενισχύεται η ανάπτυξη του αναπαΐτη (δισθενή μορφή του Fe), ενώ σε στρώσεις με υψηλό πορώδες και ανοξικές συνθήκες εμφανίζεται ο μιθριδατίτης (τρισθενή μορφή του Fe). Από τα παραπάνω υποδεικνύεται ότι οι βελονοειδείς κρύσταλλοι του μιθριδατίτη έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλους πόρους που προϋπήρχαν (Εικ.3.9e, Βλέπε και Παράρτημα 2).

Από την γεωχημική ανάλυση διακρίνονται οι σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σπανίων γαιών στα hardgrounds και στην στρωματολιθική κρούστα σε σχέση με τις φωσφορικές αποθέσεις στον Δρυμό. Επίσης, οι περιεκτικότητες ορισμένων ιχνοστοιχείων διαφέρουν μεταξύ τους, ενώ οι τιμές για τα κύρια στοιχεία είναι αναμενόμενες (Πιν. 3.2a, 3.2b).

Ξεκινώντας με τα κύρια στοιχεία, το ποσοστό του P_2O_5 είναι μεγαλύτερο σε κάποια δείγματα του Δρυμού σε σχέση με αυτά του Οσίου Λουκά, αλλά σε γενικές γραμμές οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα. Όσον αφορά το Fe₂O₃, οι τιμές του φαίνεται να υπερισχύουν στα δείγματα του Δρυμού, λόγω της παρουσίας Fe- Ca-ούχων φωσφορικών ορυκτών όπως ο αναπαΐτης (που περιέχει σίδηρο στη δισθενή του μορφή) και ο μιθριδατίτης (που περιέχει σίδηρο στην τρισθενή του μορφή). Από την άλλη, ένα δείγμα του Οσίου Λουκά (Ol-4 Br) έχει τιμές παρόμοιες με αυτές του Δρυμού, που οφείλονται στην ύπαρξη γκαιτίτη και αιματίτη. Σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα το Fe₂O₃ έχει χαμηλά ποσοστά.

Το SiO₂, το K₂O, το Al₂O₃ και το Na₂O έχουν τις υψηλότερες τιμές τους στα δείγματα του Δρυμού. Ο λόγος αποδίδεται στον αργιλώδη διατομίτη, που φιλοξενεί τις φωσφορικές αποθέσεις και που αποτελείται κυρίως από διάτομα (οπάλιος – A), ορυκτά βιογενούς προελεύσεως και αποσαθρωμένα ορυκτά όπως ο χαλαζίας, αργιλικά ορυκτά, αλβίτης και μοσχοβίτης (Πίν. 3.2b). Το SiO₂ έχει να κάνει με την παρουσία των διατόμων, ενώ το K₂O και το Na₂O οφείλεται στην παρουσία κυρίως του αλβίτη και δευτερευόντως στα υπόλοιπα ορυκτά. Επίσης, δεν περιέχει καθόλου ανθρακικά ορυκτά. Αντίθετα, στα δείγματα του Οσίου Λουκά παρατηρούνται χαμηλές συγκεντρώσεις SiO₂, Na₂O, Al₂O₃ και καθόλου K₂O (Πιν.3.2a). Το CaO σε αυτή την περίπτωση είναι πιο υψηλό. Τα παραπάνω ποσοστά έχουν να κάνουν με τον ασβεστόλιθο Αν. Μαιστρίχτιας ηλικίας πάνω στον οποίο επικάθονται ο ορίζοντας hardground και οι στρωματόλιθοι. Αναφορικά, το Ti₂O είναι σε πολύ χαμηλά ποσοστά και στις δύο περιοχές και δεν αποτελεί συγκρίσιμο στοιχείο. Το MgO παρατηρείται χαμηλό στον Όσιο Λουκά, ενώ δεν περιέχεται καθόλου στα δείγματα του Δρυμού. Το MnO είναι χαμηλό και στις δύο περιοχές.

Οι σπάνιες γαίες που αναγνωρίστηκαν στα δείγματα είναι το λανθάνιο(La), το δημήτριο(Ce), το νεοδύμιο(Nd), το σαμάριο(Sm), το σκάνδιο(Sc) και το ύτριο(Y), και ανήκουν στην ομάδα των ελαφριών σπανίων γαιών (LREE= Light Rare Earth Elements). Τα δείγματα του Οσίου Λουκά εμφανίζουν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες των παραπάνω σπάνιων γαιών σε σχέση με αυτά του Δρυμού. Το Sc είναι το μόνο από τα στοιχεία που δεν εμφανίζεται καθόλου στον Όσιο Λουκά (Πιν.3.2a, 3.2b).

Οι σπάνιες γαίες μέσα στους φωσφορίτες μπορεί να προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από το θαλασσινό νερό, από επαναδραστηριοποίηση κλαστικού υλικού, από
οξείδια Fe-Mn και από την βιολογική αποδόμηση ή από τον συνδυασμό των παραπάνω (Mstislavskiy and Zinov'yev, 1969, Elderfield and Greave, 1981a, Elderfield et al.,1981, Kolondy, 1983). Το μεγάλο στρωματογραφικό εύρος που χρειάστηκε για να σχηματιστεί ο ορίζοντας hardground και η στρωματολιθική κρούστα στην περιοχή του Οσίου Λουκά αλλά και οι συνθήκες σχηματισμού των πιθανόν σχετίζονται με την ύπαρξη των σπανίων γαιών στα δείγματα, όπως επίσης και το γεγονός ότι η περιοχή συνδεόταν με την ανοιχτή θάλασσα κατά τη διάρκεια σχηματισμού των. Οι βωξιτικοί ορίζοντες που έχουν σχηματιστεί στην ζώνη Παρνασσού μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως η πρώτη ύλη για τον εμπλουτισμό των παραπάνω σχηματισμών σε σπάνιες γαίες και αντιπροσωπεύουν τον ηπειρωτικό παράγοντα τροφοδοσίας. Υψηλά ποσοστά σπανίων γαιών έχουν μετρηθεί σε αντιπροσωπευτικά δείγματα βωξιτικοί υβείτων (Laskou, 1991, Laskou and Andreou, 2003). Επίσης, υψηλές περιεκτικότητες La, Nd και Υ έχουν παρατηρηθεί μέσα σε μαύρες κρούστες κοντά στην επαφή του βωξιτικού ορίζοντα B2 με τις αποθέσεις της ζώνης Παρνασσού (Valeton et. al.,1987).

Οι ιδιαιτερότητες της συμπεριφοράς των σπάνιων γαιών επηρεάζονται από τις ορυκτολογικές και χημικές συστάσεις των κύριων ορυκτολογικών φάσεων (Baturin, Yushina, 2007). Για παράδειγμα, ο φώσφορος μπορεί να εμφανίζεται μέσα στις φάσεις ως ολοκρυσταλλικά συσσωματώματα, φωσφατοποιημένα βιογενή ανθρακικά, στρώματα ή φλεβίδια απατίτη και λεπτοκρυσταλλικά διασκορπισμένα σωματίδια (Baturin and Dubinchuk, 1979, 1989). Συγχρόνως, οι φωσφορικές φάσεις μπορεί να αποτελούνται από διαφορετικά ορυκτά όπως ο απατίτης μέχρι και ο ανθρακικός απατίτης. Η φωσφορική φάση ελέγχει σημαντικά την συμπεριφορά των σπάνιων γαιών (εμφάνιση αρνητικής Ce ανωμαλίας) (Baturin, 2004). Στην περίπτωση του Οσίου Λουκά η κύρια φωσφορική φάση αποτελείται από τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη και φαίνεται να συνδέεται με την εμφάνιση των σπανίων γαιών, μιας και ο συσχετισμός τους με το P_2O_5 είναι αρκετά καλός (Εικ.3.9b και Παράρτημα 1). Από την ανάλυση του SEM-EDS δεν βρέθηκαν κρύσταλλοι σπανίων γαιών ως εγκλείσματα μέσα στον απατίτη, άρα πιθανόν οι σπάνιες γαίες να βρίσκονται στο πλέγμα του. Στην περιοχή του Δρυμού, οι σπάνιες γαίες έχουν χαμηλές περιεκτικότητες. Οι φωσφορικές φάσεις εδώ αποτελούνται από τρία φωσφορικά ορυκτά που συμμετέχουν και είναι ο μιθριδατίτης, ο αναπαΐτης και τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη. Σε αυτή την περίπτωση, οι σπάνιες γαίες μπορεί να συγκεντρώνονται είτε στα Fe-Ca-ούχα ορυκτά (μιθριδατίτης, αναπαΐτης) ή στον απατίτη ή και στα τρία. Ο συσχετισμός τους με το P2O5 δεν είναι καλός και αυτό μπορεί να οφείλεται στις χαμηλές περιεκτικότητες αλλά και στον μικρό αριθμό δειγμάτων (3) που αναλύθηκαν. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ορυκτά αυτά έχουν σχηματιστεί σε διαφορετικούς χρόνους είναι ένας επιπλέον παράγοντας για τον μη καλό συσχετισμό τους.

Η συγκέντρωση των σπάνιων γαιών στους φωσφορίτες είναι ένα θέμα έντονου διαλόγου. Κάποιοι ερευνητές θεωρούν ότι η περιεκτικότητα των σπάνιων γαιών στους φωσφορίτες έχει να κάνει με το βάθος και τη διάρκεια του ενταφιασμού, τις αποθετικές ρυθμίσεις, τη μορφολογία των φωσφορικών κόκκων ή και τη σύνθεση του φιλοξενούν πετρώματος (McArthur and Walsh 1984, Ilyin 1998, Shields and Stille 2001, Shields and Webb 2004). Εναλλακτικά, κάποιοι άλλοι θεωρούν ότι έχει να κάνει με τις κοσμικές μεταβολές στην χημεία των ωκεανών (Wright et al. 1987, Picard et al. 2002, Lecuyer et al. 2004). Η ανάλυση πολλών φωσφοριτών δείχνει ότι δεν υπάρχει συστηματική τάση στην αύξηση των σπανίων γαιών με την ηλικία (Emsbo P. Et al. 2015). Στην πραγματικότητα, οι παλαιότεροι φωσφορίτες του Καμβρίου και του Προτεροζωικού έχουν πολύ χαμηλά ποσοστά σπανίων γαιών σε σχέση με τους νεότερους φωσφορίτες.

Οι οξειδοναναγωγικές συνθήκες των ωκεανών και οι κύκλοι του άνθρακα έχουν μεταβληθεί σημαντικά κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου (Jenkyns 2010, Gill et al. 2011, McLaughlin et al. 2012, Harper et al. 2014). Η μελέτη της γημείας των σύγγρονων ωκεανών έχει τεκμηριώσει το ισοζύγιο μάζας, τον κύκλο και την κλασμάτωση των σπάνιων γαιών που συνοδεύουν τους θαλάσσιους γεωχημικούς κύκλους (Elderfield and Greaves 1982). Λαμβάνοντας υπόψη και τις παγκόσμιες χημικές μεταβολές του θαλασσινού νερού κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου, οι κοσμικές μεταβολές των σπανίων γαιών είναι αναμενόμενες. Στους σύγχρονους ωκεανούς, η κυρίαρχη επιρροή για τη σύνθεση των σπανίων γαιών είναι η προσρόφηση αυτών από σωματίδια (κυρίως Fe-Mn οξυδροξειδίων) τα οποία εγκαθίστανται στη στήλη του νερού και απομονώνουν τις σπάνιες γαίες στα θαλάσσια ιζήματα (Elderfield and Greaves 1982, Sholkovitz 1994). Η προτιμητέα απομάκρυνση του Ce και των ελαφριών σπάνιων γαιών (LREES) από τα σωματίδια οξυδροξειδίων είναι υπεύθυνη για τα διακριτά πρότυπα των σπανίων γαιών που είναι χαρακτηριστικά των σύγχρονων θαλασσινών νερών (Sholkovitz 1994). Η διάλυση των προσροφημένων οξυδροξειδίων στις σύγχρονες δυσοξικές και ανοξικές θαλάσσιες στήλες μπορεί να αυξήσει τοπικά τη συγκέντρωση των σπάνιων γαιών έως και δέκα φορές (German et al. 1991). Επιπλέον, στα ανοξικά ιζήματα η αναγωγική διάλυση των οξυδροξειδίων παράγει μεγάλες βενθονικές ροές Mn, Fe και σπανίων γαιών (Elderfield and Greaves 1982, Elderfield et al. 1990, Sholkovitz et al. 1992), όπου μεταφέρονται επίσης στα ανοξικά/ δυσοξικά περιβάλλοντα μέσω της υπερκείμενης θαλάσσιας στήλης.

Το Ce είναι ένας σημαντικός δείκτης οξειδο-αναγωγικών συνθηκών στους παλαιούς ωκεανούς, μιας και η αδιάλυτη φάση του Ce⁴⁺ καθιζάνει με οξείδωση του Ce³⁺ στα ρηχά νερά με οξυγόνο, σε ιδιαίτερα παραγωγικές ζώνες (Mazumdar et al., 1999). Από τα διαγράμματα συσχετισμού (Εικ. 3.9b και Παράρτημα 1) φαίνεται ότι οι σπάνιες γαίες που εμφανίζονται στον Όσιο Λουκά έχουν καλό συσχετισμό με τις φωσφορικές φάσεις, δηλαδή με τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη, πλην του Ce που δεν εμφανίζει συσχετισμό. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει με τα διαγράμματα συσχετισμού και Fe₂O₃. Δηλαδή, το Ce εμφανίζει καλό συσχετισμό με την Fe₂O₃ και δεν εμφανίζει καθόλου συσχετισμό με τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες. Οι φωσφορικές φάσεις(ορυκτά της ομάδας του απατίτη) που έχουν δημιουργηθεί στον Όσιο Λουκά επιτρέπουν την συγκέντρωση σπανίων γαιών, ενώ

αντίθετα στην περιοχή του Δρυμού τα ποσοστά τους είναι χαμηλά πιθανόν λόγω διαφορετικών φωσφορικών φάσεων(κυρίως μιθριδατίτη). Επίσης, ο μιθριδατίτης δεν είναι φορέας σπανίων γαιών, άρα είτε δεν συγκεντρώνει ή δεν βρήκε σπάνιες γαίες στο περιβάλλον σχηματισμού του. Από τα διαγράμματα συσχετισμού (Βλέπε Παράρτημα 1) μεταξύ σπανίων γαιών και Fe_2O_3 στην περιοχή του Δρυμού φαίνεται ότι δεν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ τους, πράγμα που ενισχύει την άποψη ότι οι σπάνιες γαίες δεν συγκεντρώνονται σε φωσφορικά ορυκτά όπως ο μιθριδατίτης και ο αναπαΐτης(με τρισθενή και δισθενή Fe αντίστοιχα). Εξαίρεση σε αυτό αποτελεί το Ce και το Sc τα οποία εμφανίζουν πολύ καλό συσχετισμό με το Fe_2O_3 (Βλέπε Παράρτημα 1).

Συνεχίζοντας με τα ιχνοστοιχεία, το V, το Cr, το Co, το Ni, ο Cu, το As, το Zr, το Te, το I, ο Pb, το Rb, το Sr και το Ba (Πιν. 3.2a, 3.2b) είναι αυτά με τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις στις περιεκτικότητες τους μεταξύ των δύο περιοχών.

Σύμφωνα με τον Broecker (1974), αν τα κύρια συστατικά του θαλασσινού νερού είναι σχετικά σταθερά τότε η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων μπορεί να ποικίλει σε μεγάλο βαθμό. Η ποσότητα ενός στοιχείου μέσα σε ένα πέτρωμα και ο διαχωρισμός του μέσα στα διάφορα ορυκτά ενός πετρώματος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Πρωταρχικά, όμως, εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του στοιχείου μέσα στο γενετικό περιβάλλον και τις δυνατότητες που δίνονται στο στοιχείο να βρει θέση μέσα στα πλέγματα των ορυκτών.

Στον Όσιο Λουκά οι περιεκτικότητες των παραπάνω ιχνοστοιχείων υπερισχύουν αυτών του Δρυμού. Οι ρηχές θαλάσσιες συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια σχηματισμού του hardground ευνοούν τον εμπλουτισμό των ιζημάτων σε δευτερεύοντα στοιχεία (Piper D.Z., 1994). Το βάριο και το ρουβίδιο είναι από τα στοιχεία που οι περιεκτικότητες τους είναι μεγαλύτερες στην περιοχή του Δρυμού. Το στρόντιο και ο ψευδάργυρος εμφανίζουν παρόμοιες τιμές και στις δύο περιοχές.

Οι τιμές του Sr είναι φυσιολογικές για την κύρια φωσφορική μάζα. Είναι ένα στοιχείο που συγκεντρώνεται στους φωσφορίτες, με προτιμητέα σύνδεση με τον απατίτη. Το Sr ακολουθεί τον φώσφορο στο θαλασσινό νερό και στη συνέχεια κατά την διαδικασία της αποσάθρωσης χάνεται στο πλέγμα του απατίτη (Lucas et. al.,1975). Επίσης συσχετίζεται πολύ καλά με το P₂O₅ (Εικ. 3.10 α). Η σχέση Sr- P₂O₅ δεν είναι αναλογική, δηλαδή δείγματα με υψηλότερο P₂O₅ δεν σημαίνει ότι θα είναι πλούσια σε Sr (Prévôt and Lucas,1980). Το Ba είναι ένα στοιχείο με παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του Sr στους φωσφορίτες. Θεωρείται ότι συσχετίζεται καλά με τον απατίτη ή/και με τις αργίλους (Prévôt et. al.,1977). Συγκεντρώνεται στο πλαγκτόν, όπως και το Sr, και έτσι κληρονομείται στους φωσφορίτες (Martin and Knauer,1973). Από τις εικόνες του SEM-EDS στην περιοχή του Δρυμού φάνηκαν κρύσταλλοι βαρίτη μέσα στην φωσφορική μάζα(Βλέπε Παράρτημα 1), γεγονός που δικαιολογεί και τις υψηλές τιμές του Ba που ανιχνεύτηκαν από την χημική ανάλυση.

τον φιλοξενούν στο πλέγμα τους και τα οποία βρίσκονται σε μορφή πολύ λεπτόκοκκων σωματιδίων διεσπαρμένα μέσα στην κύρια μάζα του αναπαΐτη (Stamatakis, 2004). Κρύσταλλοι βαρίτη διάσπαρτοι μέσα στην κύρια μάζα του απατίτη εντοπίστηκαν και στα δείγματα του Οσίου Λουκά (Βλέπε Παράτημα 1). Ο φώσφορος και τα υδροξείδια του Fe θεωρούνται οι κύριες πηγές για τον ψευδάργυρο και τον μόλυβδο (Huba et al., 1983).

Το V είναι ένα στοιχείο το οποίο συγκεντρώνεται στους φωσφορίτες και υποκαθιστά εύκολα τον φώσφορο (Prevot and Lucas,1980). Η σχέση άλλωστε των φωσφορικών ορυκτών με τα βαναδικά ορυκτά είναι γνωστή. Δεν εμφανίζει καλή συσχέτιση με κάποιο κύριο ορυκτό αλλά ακολουθεί άλλα ιχνοστοιχεία, όπως το Ni,το Cr, το Zn και κάποιες φορές τον Cu. Η εμφάνιση αυτών των στοιχείων μαζί θεωρείται τυπική του οργανικού υλικού (Krauskopf,1955, Gulbrandsen,1966, Cook,1972).

Στοιχεία όπως το Cr, το V και το As εμφανίζουν υψηλές περιεκτικότητες στις φωσφορικές αποθέσεις του Οσίου Λουκά. Παρόμοιες τιμές έχουν αναφερθεί και σε άλλες, θαλάσσιας προέλευσης, φωσφορικές αποθέσεις στην Ελλάδα, όπως αυτή στη λεκάνη του Καρτερού στο Ηράκλειο της Κρήτης (Stamatakis, 2004). Επίσης, οι τιμές του V αλλά και άλλων ιχνοστοιχείων του Οσίου Λουκά όπως το Ag, Cd, Sb, Sn, Sr, V και ο Zn είναι παρόμοιες με αυτές των φωσφοριτών Άνω Κρητιδικής ηλικίας του Morocco (Bech J. Et al. , 2010). Το As και το V, στη μορφή του AsO₄³⁻ και του VO₄³⁻ αντίστοιχα, είναι υποκατάστατα του PO₄³⁻ (Cathcart and Gulbrandsen , 1973). Το V είναι ένα στοιχείο που προσροφάτε καλύτερα στα οξείδια Fe σε σχέση με τα οξείδια Al (Krauskopf, 1959).

Ένα στοιχείο που η συμπεριφορά του μοιάζει με αυτή του V είναι το Ni. To Ni είναι ένα στοιχείο που δεν συναντάται συχνά ως υποκατάστατο στους απατίτες, γι' αυτό και βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά η συγκέντρωσή του αυξάνεται όταν οι φωσφορίτες περιέχουν γλαυκονίτες ή οξείδια Fe (Debrabant and Paquet, 1975, Lucas et. al., 1978). Άρα, μία πιθανή αιτία για τις υψηλές περιεκτικότητες του Ni, του V κ.α. στον Όσιο Λουκά είναι η ύπαρξη οξειδίων Fe και ορυκτών της ομάδας του απατίτη, κάτι που δεν ισχύει για την περιοχή του Δρυμού. Πιθανή πηγή για τις υψηλές περιεκτικότητες του Cr, του As και του Ni, στην περιοχή του Οσίου Λουκά είναι και οι βωξιτικοί ορίζοντες. Αντίθετα, στην περιοχή του Δρυμού τα οφιολιθικά πετρώματα που εμφανίζονται είναι μία πιθανή πηγή για την προέλευση τέτοιων στοιχείων μέσα στις φωσφορικές αποθέσεις.

Οι τιμές του Ι σημειώθηκαν υψηλές (237-403 ppm) στον Όσιο Λουκά χωρίς όμως να συνοδεύονται και από υψηλές τιμές του Cl. Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές, η κύρια πηγή του Ι προς τα υγρά των πόρων είναι η αποδόμηση του οργανικού υλικού (Prince et al. , 1970, Prince and Calvert , 1973, 1977, Pedersen and Prince, 1980). Ένας κύκλος αναγωγής και οξείδωσης του IO³⁻ και I⁻ στην οξυγονωμένη διεπιφάνεια νερού και ιζήματος βοηθά στον εμπλουτισμό του οργανικού υλικού σε I (Prince and Calvert , 1973, 1977, Kennedy and Elderfield , 1987 a, b). Στην περίπτωση των hardgrounds του Οσίου Λουκά, η έντονη βιολογική δραστηριότητα υποδεικνύει καλά οξυγονωμένες συνθήκες κατά τη διάρκεια της απόθεσης των φωσφορικών αποθέσεων (Pomoni- Papaioannou F., 1994). Σύμφωνα με τον Martin. B (Martin. B. Et al., 1991), στο συγκλίνον περιθώριο του Περού τα υγρά των πόρων της κατωφέρειας χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις Cl⁻ και υψηλές συγκεντρώσεις Γ λόγω βιογενούς δραστηριότητας. Το γεγονός ότι η μελετηθείσα περιοχή βρίσκεται επίσης σε σύγκλινο (Καλπάκης Γ., 1979) ίσως είναι ένα ακόμα στοιχείο που πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω.

4.2 Οικονομικοί Παράγοντες

Από ιστορικής άποψης, ιζηματογενή φωσφορικά αποθέματα θεωρούνται οικονομικού ενδιαφέροντος μόνο αν υπερβαίνουν το 25% του P_2O_5 . Όμως αυτά τα αποθέματα έχουν αρχίσει να εξαντλούνται και μεταλλεύματα με χαμηλότερο βαθμό γίνονται αποδεκτά και η «αναβάθμισή» τους κοινή πρακτική (Simandl, 2011). Κάτω από ευνοϊκές συνθήκες, ακόμα και φωσφορικά πετρώματα με P_2O_5 που να μην ξεπερνά το 3% μπορεί να γίνουν οικονομικά αποδεκτά (Zhang et. al., 2016).

Τα φωσφορικά πετρώματα μπορεί να είναι εμπλουτισμένα σε σπάνιες γαίες και άλλα ιχνοστοιχεία όπως V, F, Ag, Cd, Cr, As, Se, Sr, Te, Zn, U, Mo κ.α. Η ύπαρξη αυτών σε υψηλές περιεκτικότητες περιορίζουν την καταλληλότητά τους για οικονομική εκμετάλλευση αλλά και την εφαρμογή τους στην γεωργία. Για παράδειγμα, αυξημένα ποσοστά μολύβδου, καδμίου, σεληνίου και χρωμίου δεν είναι επιθυμητά στα λιπάσματα, μιας και είναι επιβλαβείς στοιχεία για το έδαφος. Επίσης, τα υψηλά ποσοστά CaO, Mg και SiO₂ δημιουργούν προβλήματα στην εκμετάλλευση των φωσφορικών πετρωμάτων. Συνεπώς, σύμφωνα με τα παραπάνω οι φωσφορικές αποθέσεις που μελετήθηκαν δεν ενδείκνυνται, από οικονομικής άποψης, για εκμετάλλευση μιας και περιέχουν υψηλά ποσοστά από τα στοιχεία που αναφέρθηκαν αλλά και οι εμφανίσεις τους είναι μικρές σε έκταση. Βέβαια, να αναφερθεί εδώ ότι οι φωσφορικές αποθέσεις μπορούν να μας εφοδιάσουν με άλλα ύπο- προϊόντα, όπως το φθόριο (Simandl, 2009). Επίσης, έχουν τη δυνατότητα να παράγουν Y (Pell, 1991) και άλλες σπάνιες γαίες (Simandl et. al., 2011a,b) ως ύπο- προϊόντα.

Παρ' όλα αυτά όμως, οι υψηλές συγκεντρώσεις σπάνιων γαιών που ανιχνεύτηκαν κυρίως στα δείγματα του ορίζοντα hardground αλλά και στην στρωματολιθική κρούστα στην περιοχή του Οσίου Λουκά χρήζουν περαιτέρω επιστημονικής έρευνας.

4.3 Συμπεράσματα

- Στην περιοχή του Οσίου Λουκά, στο όριο Αν. Μαιστρίχτιο Κατ. Παλαιόκαινο, η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων από την στρωματολιθική κρούστα και τον ορίζοντα hardground έδειξε ότι τα κύρια φωσφορικά ορυκτά είναι αυτά της ομάδας του απατίτη (φθοροαπατίτης, ανθρακικός φθοροαπατίτης, ανθρακικός υδροξυλοαπατίτης, υδροξυλοαπατίτης), ενώ κάνουν και την εμφάνισή τους ο γκαιτίτης και ο αιματίτης.
- 2. Στην περιοχή του Δρυμού, οι Νεογενείς φωσφορικές αποθέσεις που αναλύθηκαν έδειξαν ότι το κύριο φωσφορικό ορυκτό είναι ο μιθριδατίτης, δευτερευόντως ο αναπαΐτης και στη συνέχεια η ομάδα του απατίτη. Η εμφάνιση αυτών των φωσφορικών ορυκτών σε λιμναίο σύστημα είναι ένα σπάνιο φαινόμενο.
- 3. Η μη ύπαρξη του βιβιανίτη σε κανένα από τα δείγματα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο αναπαΐτης και ο μιθριδατίτης δημιουργήθηκαν σε βάρος του βιβιανίτη και είναι διαγενετικά προερχόμενα. Ο μιθριδατίτης βρέθηκε να είναι τουλάχιστον δύο διαφορετικών γενεών, ο μιθριδατίτης ως συμπαγή συσσωματώματα που είναι διαγενετικής προέλευσης και οι βελονοειδείς κρύσταλλοι που είναι αυθιγενετικοί και δημιουργήθηκαν στα περιθώρια του συμπαγούς μιθριδατίτη.
- 4. Οι περιεκτικότητες των σπάνιων γαιών είναι πολύ υψηλές στην περιοχή του Οσίου Λουκά, ενώ στην περιοχή του Δρυμού είναι χαμηλές και αναμενόμενες. Αυτό έχει να κάνει με τις φωσφορικές φάσεις που έχουν αναπτυχθεί. Τα ορυκτά της ομάδας του απατίτη είναι αυτά που συγκεντρώνουν τις σπάνιες γαίες μέσα στο πλέγμα τους. Αυτό υποδεικνύεται και από το SEM-EDS μιας και δεν βρέθηκαν εγκλείσματα σπανίων γαιών. Επίσης, οι βωξιτικοί ορίζοντες θεωρούνται ως η πρώτη ύλη για τον εμπλουτισμό των οριζόντων hardground σε σπάνιες γαίες.
- 5. Τα ιχνοστοιχεία που έδειξαν τις μεγαλύτερες διακυμάνσεις στις περιεκτικότητες μεταξύ των δύο περιοχών είναι το V, το Cr, το Co, το Ni, ο Cu, το As, το Zr, το Te, το I, ο Pb, το Rb και το Ba. Οι διαφορές στις περιεκτικότητες κυμαίνονται από διπλάσιες (V, Zr), τριπλάσιες (Cr, Cu, Pb) έως και τετραπλάσιες (Ni) στον Όσιο Λουκά από ότι στον Δρυμό.
- 6. Τα υψηλά ποσοστά ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών μέσα στις φωσφορικές αποθέσεις αλλά και οι μικρές σε έκταση εμφανίσεις τους δεν τα καθιστούν οικονομικά εκμεταλλεύσιμα.
- 7. Προτείνεται η περαιτέρω έρευνα, σε επιστημονικό επίπεδο, για τις υψηλές περιεκτικότητες των σπανίων γαιών μέσα στον ορίζοντα hardground και στην στρωματολιθική κρούστα στην περιοχή του Οσίου Λουκά. Στην περιοχή του Δρυμού, προτείνεται μία κοιτασματολογική έρευνα που θα βοηθήσει στον εντοπισμό της

έκτασης των φωσφορικών αποθέσεων και μία ευρεία δειγματοληψία και γωτρητική δειγματοληψία που θα διευκρινίσει κατά πόσο οι φωσφορικές αποθέσεις μπορούν να θεωρηθούν μία πηγή προς εκμετάλλευση.

<u>Βιβλιογραφία</u>

Aubouin, J. 1959. Contribution à l'étude géologique de la Gréce septentrionale : Les confins de l'Epire et de la Thessalie. Ann. Geol. Pays Hellen., Vol.10,pp. 1-483.

Aubouin, J. 1977. Brève presentation de la Géologique de la Gréce. In : Reunion extr. En Grece, Compte rendu. Bull. Soc. Geol. Fr. , 1, 6-10.

Bathurst, R.G., 1975. Carbonate Sediments and their Diagenesis. Developments in Sedimentology, 12, Elsevier, Amsterdam, pp. 658.

Baturin G.N., 2004. Accumulation of phosphates in ocean. Moscow, Nauka.

Baturin G.N., Dubinchuk V.T., 1979. Microtextures of oceanic phosphorites : Atlas of photomicrographs. Moscow, Nauka.

Baturin G.N., Dubinchuk V.T., 1989. Microtextures of feroomanganese nodules in ocean : Atlas of photomicrographs. Moscow, Nauka.

Baturin G.N., Yushina I.G., 2007. Rare earth elements in phosphate – ferromanganese crusts on Pacific seamounts. Lithology and Mineral Resources, Vol.42, No 2, pp. 101-117.

Bech J., Suarez M., Reverter F., Tume P., Sanchez P., Lansac A., 2009. Selenium and other trace elements in phosphate rocks of Bayovar- Sechura (Peru). Journal of geochemical exploration. Special issue.

Bentor Y.K.I., 1980. Phosphorite the unsolved problems. SEPM, Spec. Publ., Vol.29, pp.145-165.

British Geological Survey, 2011. Rare earth elements mineral profile. Center for sustainable mineral development .

Broecker W.S., 1974. Chemical Oceanography. Ed. Harcourt B.J., U.S.A., p.214.

Bromley, R.G., 1975. Trace fossils at omission surfaces. In : R.W. Frey (Editor), The Study of Trace Fossils. Springer- Verlag, New York, N.Y., pp. 339-428.

Bromley, R.G., 1978. Hardground Diagenesis. In: R.W. Fairbridge and J. Bourgeois (Editors), Encyclopedia of Sedimentology. Dowden, Hutchison and Ross, Strasbourg, pp. 397-399.

Bromley, R.G., 1990. Trace Fossils : Biology and Taphonomy. Unwin Hyman, London, England, UK, pp. 280.

Brown, D.A., Sherriff, B.L., Sawicki, J.A., 1999. Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 63, pp. 2163-2169.

Brunn, J.H., 1956. Contribution à l'étude géologique du Pinde Septemtional et d'une pertie de la Macédoine occidentale. Ann. Geol. Payw hell, Vol. 7, pp. 1-358.

Burnett W.C., 1977. Geochemistry and origin of phosphorite from Esprit (Aldabra), Western Indian Ocean. Philos. Trans. R. Soc. London, Vol.2888, pp.511-540.

Caminity, A. M., 1985. Le Crétacé supérieur de la plate- forme carbonate du Parnass-Ghiona et de la formation carbonate detritique de Koulovate (Zone Beotiene), Gréce continentale. Thesis. Univ. Provence, Aix- Marseille, pp. 424.

Cathcart J.B., Gulbrandsen R.A., 1973. In: Brobst D.A., Pratt W.P. (Eds.). Phosphate deposits in the United States Mineral Resources, US Geological Survey Professional Paper 820, pp. 515-525.

Cayeux M.L., 1936. Existence de nombreuses bactéries dans les phosphates sédimentaires de tout âge. Consequences. C.R. Acad. Sci. Paris, Vol.203, pp.1198-1200.

Celet, P. 1962. Contribution de l'étude géologique du Parnasse- Kiona et d'une partie des régions méridionales de la Gréce continetale. Ann. Geol. Pays Hellenique 1-446.

Celet, P. 1976. A propos du mélange de type "volcano- sedimentaire" de l' Iti (Gréce meridionale). Bull. Soc. Geol. Fr., (7), 18, 2, pp. 299-307.

Celet, P. 1977a. Sous- du Vardussia et zone du Parnasse (Gréce). In : Reunion extr. En Gréce. Compte rendu. Bull. Soc. Geol. Fr., 1977, 1, pp. 60-65.

Clement, B. 1971. Decouverte d' un flysch eocretace en Beotie (Grece continentale). C. R. Acad. Sc. Paris, 272, pp. 791-792.

Clement, B. 1977b. Relations structurales entre la Zone Parnasse et la Zone Pelagonienne en Beotie (Gréce continentale). VI Coll. Geol. Of the Aegean Region, Athens, pp. 237-251.

Cook P.J., 1972. Petrology and geochemistry of the phosphate deposits of northwest Queensland , Australia. Econ. Geol. Vol. 67, pp. 1193-1213.

Decourt, J. 1964. Contribution a l'étude géologique d'un sectreur du Pelopponnese septentrionale. Ann. Geol. Pays Hellen., Vol. 15, pp. 1-418.

Elderfield H., Greaves M.J., 1981a. Negative cerium anomalies in the rare earth elements patterns of oceanic ferromanganese nodules. Earth Planet. Sci. Lett. Vol. 55, pp. 163170.

Elderfield H., Greaves M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. Nature , Vol. 296, pp. 214-219.

Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert C.A., 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.45, pp.513-528.

Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 54, pp. 971-991.

Elliot J.C., 1994. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry, 18. Elsevier 1994.

Emsbo P., McLaughlin P.I., Breit G.N., Bray E.A., Koenig A.E., 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits : Solution to the global REE crisis? Gondwana Researce, Vol. 27, pp. 776-785.

Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, W.D., Dong, H., Onstott, T.C., Himman,N.W., Li, S.M., 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reducing of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 62, pp. 3239-3257.

Fursich, F.T., 1979. Genesis, environments and ecology of Jurassic hardgrounds. Neues Jahrb. Geol. Palaontol. Abh., Vol. 158 (1), pp. 1-63.

German C.R., Holliday, B.P., Elderfield, H., 1991. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 55, pp. 3553-3558.

German C.R., Holliday, B.P., Elderfield, H., 1993. Recycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 56, pp. 4309-4313.

Gill B.C., Lyons T.W., Young S.A., Kump L.R., Knoll A.H., Saltzman M.R. 2011. Geochemical evidence for widespread euxinia in the later Cambrian ocean. Nature, Vol. 469, pp. 80-83.

Glenn C.R., Follmi K.B., Riggs S.R., Baturin G.N., Grimm K.A., Trappe J., Abed A.M., Galli-Olivier C., Garrison R.E., Ilyin A.V., Jehl C., Rohrlich V., Sadaqah R.M.Y., Schidlowski M., Sheldon R.E., Siegmund H., 1994. Phosphorus and phosphorites – sedimentology and environments of formation. Eclogae Geologicae Helvetiae (journal of swiss geological society), Vol. 87, pp. 747-788.

Gramman, 1960. Die fossilien des braunkohlenbeckens in Ptolemais- Komanos, umpublished report. Archive 22625, Bundesanstalt fur Gewissen schafften und Rohstoffe'', 1-11, Hannover.

Gregou, S. 1994. The pre- flysch and basal shaly deposition in the Parnassus – Ghiona Zone, central Greece. Doctoral dissertation. Lund Publications in Geology, No 132, pp. 3-16.

Gregou, S. 1995. The pre- flysch and the basal shaly flysch facies in the Prossilion section, the Parnassus – Ghiona zone, central Greece, from the late Palaocene to the early Eocene. Proceedings of the XV Congress of the Carpatho – Balkan Geological Association, 1995, Athens. Geol. Soc. Greece Sp. Publ., 4, pp. 332-339.

Gregou, S. και Solakius, N. 1997. The pre- flysch and the basal shaly flysch deposition in the Osios Loukas and Distomo areas, central Parnassus, central Greece, during the late Palaocene to the early Eocene. Neues Jahrbuch fur Geologie und Paaontologie Abhandlungen, Vol.204 (1), pp. 35-82.

Gulbrandsen R.A., 1966. Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 30, pp. 769-778.

Gulbransen R.A., 1969. Physical and chemical factors in the formation of marine apatite. Econ. Geol. Vol. 64, pp.365-382.

Haddings, A., 1958 b. Hidden Hiatuses and related phenomena. Some lithological problems. Kgl. Fysiograf. Sallskap. Lund Forh., 28(17) : 159-171. Also: publ. Inst. Mineral. Paleontol. Quatern. Geol. Univ. Lund, 60: 159-171.

Haq, B.U., Hardenbol, J. and Vall, P.R., 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. Science, 235, pp. 1156-1166.

Hiatt E.E., Budd D.A., 2001. Sedimentary phosphate formation in warm shallow waters – new insights into the palaeoceanography of the Permian Phosphoria sea from analysis of phosphate oxygen isotopes. Sedimentary Geology, Vol. 145, pp.119-133.

Huba C., Remacle J., Dubois D., Thorez J., 1983. Factors affecting the concentrations of cadmium, zinc, copper and lead in the sediments of the Vesdre River (Belgium). Water Res. 17, pp. 1281-1286.

Hupfer, M., Fischer, P., Friese, K., 1998. Phosphorus retention mechanisms in the sediment of the eutrophic mining lake. Water. Air Soil Pollut. 108, pp. 341-352.

Ilyin A.V., 1998. Rare earth geochemistry of "old" phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. Chemical Geology, Vol.144, pp.243-256.

Inglethorpe, S.D.J., Morgan, D.J., 1992. The laboratory assessment of diatomite. National Conference on Geological Resources of Thailand : potential for future development of mineral resources, Bangkok, Thailand, pp. 210-221.

Inglethorpe, S.D.J., Morgan, D.J., 1992. The laboratory assessment of diatomite. National Conference of Geological Resources of Thailand : Potential for future development, Department of Mineral Resources, Bangkok, Thailand, pp. 210-221.

Jarvis I., 1992. Sedimentology, geochemistry and origin of phosphate chalks : the Upper Cretaceous deposits of NW Europe. Sedimentology, Vol.39, pp.55-97.

Jenkyns H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, Vol.11, pp.1-30.

Kalpakis, G., 1979. Contribution a l'etude sedimentologique de la zone Parnasse – Kiona Biomicrites, stromatolithes, horizon hard grounds a la limite du Cretace – Paleocene. Thesis, University of Athens, pp. 129 (published thesis, in greek).

Karageorgiou E., 1951. Kozani, Servia, Sarantaporo and Elassona lignite basin. Geological reconnaissance report No 11, Ministry of Co-ordination, Department of Subsurface research. Athens. Greece.

Kennedy H.A., Elderfield H., 1987a. Iodine diagenesis in pelagic deep sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 51, pp. 2489-2504.

Kennedy H.A., Elderfield H., 1987b. Iodine diagenesis in non pelagic deep sea sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 51, pp. 2505-2514.

Kolodny Y., 1983. Phosphorites. In: C. Emiliani (editor), The sea. Vol.7, Wiley, New York, pp.981-1023.

Kotis Th., 2002. The deposits of lignite in the basins of Florina, Megalopoli, Elassona, Drama. Athens I.G.M.E., pp.8.

Koukouzas N., 1991. An assessment of Komnina clay diatomite deposit, Northern Greece. MSc Thesis, Leicester University, Leicester, United Kingdom, pp.145.

Krajewski, K.P., 1984. Early diagenetic phosphate cements in the Albian condensed glauconitic limestone of the Tatra Mountains , Western Carpathians. Sedimentology, Vol. 31, pp. 443-470.

Krauskopf K.B., 1955. Sedimentary deposits of rare metals. Econ.Geol. Vol. 50th Ann., pp. 411-463.

Laskou M., 1991. Concentrations of rare earths in Greek bauxites. Acta. Geol. Hung vol.3, pp.395-404.

Laskou M. and Andreou G., 2003. Rare earth element distribution and REE minerals from the Parnassos- Ghiona bauxite deposits, Greece. Proceedings of 7th biennal SGA meeting. Athens. Greece, vol. 1, pp.89-92.

Lecuyer C., Reynard B., Grandjean P., 2004. Rare earth elements evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. Chemical Geology, Vol. 204, pp. 63-102.

Lindstrom, M., 1979. Diagenesis of Lower Ordovician hardgrounds in Sweden. Geol. Et Paleontol., Vol. 13, pp. 9-30.

Lucas, J., Prevot, L., 1984. Synthèse de l'apatite par voie bactèrienne à partir de matière organique phosphatée et de diverscarbonates de calcium dans de eaux douce et marine naturelles. Chemical Geol, Vol. 42, pp. 101-118.

Lucas, J., Prévôt, L.,1975. Les marges continentals pièges géochimiques ; l'exemple de la marge atlantique de l'Afrique à la limite Crétacé-Tertiaire. Bull. Soc. Geol. Fr. (7) XVIII, Vol. 4, pp.496-501.

Lucas, J., Prévôt, L.,1981. Synthèse d'apatite à partir de matière organique phosphorée (ARN) et de calcite par voie bactérienne. C.R. Acad. Sci. Paris, Vol.292, pp. 1203-1208.

Lucas, J., Prévôt, L.,1985. The synthesis of apatite by bacterial activity : mechanism. Soc. Geol. Mem. Vol.77, pp. 83-92.

Malone Ph. G. and Towe K.M., 1970. Microbial carbonate and phosphate precipitates from seawater cultures. Mar. Geol. Vol.9, pp.301-309.

Marshall, J.D. And Ashton, M., 1980. Isotopic and trace element evidence for submarine lithification of hardgrounds in the Jurassic of eastern England. Sedimentology, Vol.27 ,pp. 271-289.

Martin B. Jonathan, Gieskes M. Joris, Torres Marta, Kastner Miriam, 1993. Bromine and Iodine in Peru margin sediments and pore fluids : implications for fluid origins. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 57, Issue 18, pp. 4377-4389.

Martin J.B., Gieskes J.M., Torres M., Kastner M., 1993. Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: implications for fluid origins. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.57, pp. 4377-4389.

Martin J.B., Kastner M., Elderfield H., 1991. Lithium: sources in pore fluids of Peru slope sediments and implications for oceanic influx. Mar. Geol. Vol. 102, pp. 281-292.

Mazoumdar a., Banerjee D.M., Schdlowski M., Balaram V., 1999. Rare earth elements and stable isotopes geochemistry of early Cambrian chert- phosphorite assemblages from the lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser, Hymalayan, India). Chem. Geol. Vol.156, pp.275-297.

McArthur J.M., Walsh J.N., 1984. Rare earth geochemistry of phosphorites. Chemical Geology, Vol.47, pp.191-220.

McLaughlin P.I., Emsbo P., Brett C.E., 2012. Beyond black shales: the sedimentary and stable isotope records of oceanic anoxic events in a dominantly oxic basin (Silurian, Appalachian basin, USA). Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology 367-368, pp.153-177.

Metaxas A., Karageorgiou D.E., Varvarousis G., Kotis Th., Ploumidis M., Papanikolaou G., 2007. Geological evolution – stratigraphy of Florina, Ptolemaida, Kozani and Saradaporo graben. Proceedings 11th International Conference of Geological Society of Greece, pp.161-172. Athens Greece.

Mstislavskiy M.M., Zinov'yev V.V., 1969. Reasons for the difference in rare- earth concentrations in chemical and some organic phosphate deposits. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. Vol.185, pp.175-177.

Nathan Y., 1984. In : Nriagou J.O., Moore P.B. (Eds.), Chapter 8. The mineralogy and geochemistry of phosphorites in phosphate minerals. Springer-Verlag.

Nriagu, J.O., 1972. Stability of vivianite and iron- pair formation in the system $Fe_3(PO_4)_2$ -H₃PO₄-H₂O. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.36, pp. 459-470.

Nriagu, J.O., Dell, C.I., 1974. Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. Am. Miner. 59, pp. 934-946.

O'Brien, G.W., Harris, J.R., Milnes, H.R., Veeh, H.H., 1981. Bacterial origin of East Australian continental margin phosphorites. Nature , Vol. 294, pp. 442-444.

Ogihara S., 1998. Geochemical characteristics of phosphorite and carbonate nodules from Miocene Funakawa Formation, western margin of the Yokote basin, northeast Japan. Sediment. Geol. Vol. 123, pp. 255-268.

Papastamatiou, J. 1960. La Geologique de la region montagnense du Parnasse- Kiona-Oeta. Bull. Soc. Geol. France, 2, pp.398-409.

Pedersen T.F., Prince N.B., 1980. The geochemistry of iodine and bromine in sediments of the Panama Basin. J. Mar. Res. 38, pp. 397-411.

Pell J., 1991. Yttrium- enriched phosphorites in the Fernie Basin, Southeastern British Columbia. In : Hora Z.D., Hamilton W.N., Grant K., Kelly P.D. eds. Industrial Minerals of Alberta and British Columbia, Canada. Proceedings of 27th Forum on the Geology of Industrial Minerals, BC Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Open File 1991-23, pp.117-124.

Philippson, A. 1898. La tectonique de l'Egeide. Ann. De Geographie, Vol. 32, 7, pp. 112-141.

Piper Z.D., 1994. Seawater as the source of minor elements in black shales, phosphorites and other sedimentary rocks. Chemical geology, Vol.114, pp. 95-114.

Pomoni- Papaioannou F., Dermitzakis M.D., 1995. The Miocene phosphogenic episode of Mediterranean : paleogeographic and paleoclimatic conditions. Correlation with the Cretaceous – Eocene phosphogenic episode of Tethys. In : Proccedings of the 10th R.C.M.N.S. Congress, Butharest, 1995, pp.253-254.

Pomoni- Papaioannou, F. & Solakius, N. 1991. Phosphatic hardgrounds and stromatolites from the limestone/shale boundary section at Prosilion (Maastrichtian – Paleocene) in the Parnassus – Ghiona Zone, Central Greece. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology , Vol.84, pp. 243-254.

Pomopi- Papaioannou, F. and Solakious, N., 1991. Phosphatic hardgrounds and stromatolites from the limestone/ shale boundary section at Prosilion (Maastrichtian – Palaocene) in the Parnassus- Ghiona Zone, Central Greece. Paleo., Vol.86, pp. 243-254.

Pomopi- Papaioannou, F., 1994. Paleoenvironmental reconstruction of a condensed hardground- type depositional sequence at the Cretaceous- Tertiary contact in the Parnassus- Ghiona Zone, central Greece. Sedimentary Geology, 93, Elsevier, Greece, pp. 7-24.

Prévôt, L., Lucas, J., 1980. Behavior of some trace elements in phosphatic sedimentary formations. SEPM Special Publication, No. 29, pp. 31-39.

Prévôt, L., Lucas, J., Nathan Y., Shilony Y., 1977. Distribution of trace elements in marine phosphorites, in origin and distribution of the elements, Proceedings of the Second Symposium, Paris- Unesco. Ed. Pergamon, pp. 293-304.

Prince N.B., Calvert S.E., Jones P.G.W., 1970. The distribution of iodine and bromine in the sediments of the southwestern Barents Sea. J. Mar. Res. 28, pp. 22-34.

Prince N.B., Calvert S.E., 1973. The geochemistry of iodine in oxidized and reduced recent marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 37, pp. 2149-2158.

Prince N.B., Calvert S.E.,1977. The contrasting geochemical behavior of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian Shelf. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 41, pp. 1769-1775.

Renz, C. 1940. Die Tektonik der griechischen. Gebirge. Pragm. Akad. Athinon, 8, 1, pp. 1-171.

Renz, C. 1955. Die vorneogene Stratigraphie der normal sedimentaren Formationen Griechenland. I. G. S. R. pp.637, Athens.

Richter, D. και Mariolakos, I. 1974a. Neue Erkenntnisse uber die Palaogeographie des Gebietes sudwestlich Levadhia von Beginn der Flysch- Sedimentaiton. Prakt. Akad. Athinon, Vol.48, pp. 407-425. Athens.

Richter, D. και Mariolakos, I. 1974b. Der Flysch und seine Unterlage im Gebiet westlich von Galaxidion. Bull. Geol. Soc. Greece, Vol.10, pp. 413-424. Athens.

Richter, D. και Mariolakos, I. 1975. Stratigraphische Untersuchungen an der Kreide Tertiar- Wende im Gebiet von Delfi- Amfissa- Amfiklia (Parnass- Giona- zone, Griecherland). Ann. Geol. Pays Hellen. Vol.26, pp.417-434. Athens. Richter, D., Muller, C. και Mihm, A. 1991. Die faziellen Beziehungen zwischen Parnass und Pindos-zone sowie die Vulkanite im Gebiet nordlich von Eratini (Kontinentalgriechenland). Z. dt. Geol. Ges., Vol.142, pp.67-86.

Riggs S.R., 1979. Petrology of Tertiary phosphorite system of Florida. Econ. Geol. Vol.74, pp.195-220.

Robertson, A.H.F., 1991. Origin and emplacement of an inferred Late Jurassic subduction- accretion complex, Euboan, Eastern Greece. Geol. Mag. Vol.128, pp.27-41.

Robertson, A.H.F., Degnan, P.J., 1993. Kerassia- Milia Complex : evidence of a Mesozoic – early Tertiary oceanic basin between the Apulian continental margin and the Parnassus carbonate platform in western Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, Vol.18 (1), pp. 233-246.

Sheldon R.P., 1987. Association of phosphatic and siliceous marine sedimentary deposits. In : Hein J.R. (Ed.). Siliceous sedimentary rock-hosted ores and petroleum. Van Norstrand Reinhold, New York, pp.58-80.

Shields G.A., Stille P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies : an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. Chemical Geology, Vol. 175, pp. 29-48.

Shields G.A., Webb G.E., 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time ? Chemical Geology, Vol. 204, pp.103-107.

Sholkovich E.R., 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 58, pp. 1567-1579.

Sholkovich E.R., Shaw T.J., Schneider D.L., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonal anoxic water columns and pore waters of Chesapeake Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.56, pp. 3389-3402.

Simandl G.J., Fajber R., Ferri F., 2011. Rare earth concentrations in phosphate depostis, Sulfur Mountain Formation, Northeastern British Columbia, Canada. BC Ministry of Energy and Mines. Geofile 2011-09.

Solakious, N. and Pomopi-Papaioannou, F. and Alexopoulos, A., 1990. On the paleogeographic distribution of the late Maastrichtian planktonic foraminiferal genus Kassabiana Salaj and Solakious, 1984. Acta Geol. Hisp., Vol.25, 4, pp. 289-298.

Solakious, N. and Pomopi-Papaioannou, F., 1992. Planktonic foraminiferal biostratigraphy and sequence stratigraphy of the carbonate- flysch sequence at Prosilion in the Parnassus- Ghiona zone, Central Greece, p. 113.

Solakious, N., Larsson, K. and Pomopi-Papaioannou, F., 1992. Planktonic foraminiferal biostratigraphy of the carbonate/ flysch transitional beds at Prosilion in the Parnassus- Ghiona Zone, Central Greece. Acta Geol. Hung., Vol.35,4, pp. 441-445.

Solakius N., Pomopi- Papaioannou F. και Marangoudakis N. 1989. Planktic foraminiferal biostratigraphy and sedimentology of the Cretaceous- Tertiary boundary in the Senikaki section (the Parnassus – Ghiona Zone, central Greece). Revista Esp. Micropal. Vol. 21, 3, pp. 373-389.

Solakius, N., Gregou, S., Tselepidis, V., Carras, N. The late Cretaceous development of the Osios Loukas graben. pp. 37-48.

Soudry D. and Champetier Y., 1983. Microbial processes in the Negev phosphorites (southern Israel). Sedimentology VVol.30, pp.411-423.

Southgate, P.N., 1986. Cambrian phoscrete profiles, coated grains and microbial processes in phosphogenesis : Georgina basin, Australia. J. Sediment. Petrol., Vol. 56,3, pp. 429-441.

Stamatakis M., Skounakis S., 1994. The occurrence of phosphate deposits in the Neogene basin of Karteros, Heraklion, Crete. Bull. Geol. Soc. Greece XXX(3), pp. 341-350.

Stamatakis, M.G., 2004. Phosphate deposits of Neogene age in Greece. Mineralogy, geochemistry and genetic implications. Chemie der Erde, Vol.64, pp. 329-357.

Stamatakis, M.G., Hein, J.R., Magganas, A.C., 1989. Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos island, Greece. Sediment. Geol. Vol. 64, pp. 65-78.

Stamatakis, M.G., Koukouzas, N.K., 2001. The occurrence of phosphate minerals related with lacustrine clayey diatomite deposits, Thessaly, Central Greece. Sed. Geol. Vol.139, pp. 33-47.

Stamatakis, M.G., Skounakis, S., 1994. The occurrence of phosphate deposits in the Neogene basin of Karteros, Heraklion, Crete. Bull. Geol. Soc. Greece XXX (3), pp. 341-350.

Stamatakis, M.G., Vlachou, M., 1990. Diatomaceous rocks in Greece. Proceedings of the 14th International Congress on Minerals, Materials and the Industry, IMM, Edinburgh, UK, pp. 182-192.

Thewalt U., Velitzelos E., Velitzelos D., 2001. Anapait, ein phosphatmineral aus miozanen sedimenten von Vegora in Macedonien, Griechenland. Doc. Natur. Vol. 137, pp. 1-11.

Thewalt, U., Velitzelos, E., Velitzelos, D., 2001. Anapait, ein phosphatmineral aus miozanen sedimenten von Vegora in Macedonien, Griechenland. Doc. Natur. Vol. 137, pp. 1-11.

Tiercelin J.J., 1991. Natural resources in the lacustrine faces of the Cenozoic rift basins of east Africa. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment 13, pp. 3-37.

Triantafyllis E., 1982. Geological map of Greece 1:50000. Sheet of Elasson. I.G.M.E. Athens. Greece.

Tselepidis, V., Solakious, N. and Mavridis, A. On the first occurrence of ammonites in the Cretaceous strata of the Parnassus- Ghiona Zone, Central Greece. Bull. Geol. Soc. Greece.

Tucker, M.E., Wright, V.P., 1990. Carbonate Sedimentology. Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Valeton I., Biermann M., Reche R., Rosenberg F., 1987. Genesis of Ni- laterites and bauxites in Greeceduring the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rock. Ore. Geol. Reviews, vol.2, pp.359-404.

Velitzelos E., Gregor H.J., 1990. Some aspects of the Neogene flora history in Greece. Rev. Paleobot. Palyn. Vol.62, pp. 291-307.

Velitzelos, E., Gregor, H.J., 1986. Geologische Daten zu den fossifuhrenden Fundstellen Lava, Prosilion und Likudi (Griechenland) nebst Bemerkungen zu deren Frucht- und Samenfloren. Doc. Natur. Vol. 29, pp. 34-40.

Vetoulis, D.G., 1956. Contribution of the geology knowledge of the Ptolemaida basin. Ann. Geol. Pays Hell., Vol. 8, pp. 48-79.

Watt W.D. and Hayes F.R., 1963. Tracer study of the phosphorus cycle in sea water. Limnol. Oceanogr. Vol.8, pp.276-285.

Weerd Vande, A., 1979. Palynology of some Upper Miocene and Lower Pliocene sections in Greece. Preliminary results, biostratigraphic implications. Ann. Geol. Pays Hell. Hors series, fasc. 3, pp. 1253-1262, Athens.

Wright J., Schrader H., Holser W.T., 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. Geochim. Cosmochim. Acta , Vol. 51, pp.631-644.

Zhang P., Weigel R., El-Shall H., 2006. Phosphate rock in industrial minerals and rocks. Commondities, Markets and Uses. In : Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. eds. Society of Mining, Metallurgy and Exploration. Inc . (SME), Littleton, Colorado, USA, pp. 703-722.

Αναστασόπουλος Ι., Κούκουζας Κ., 1972. Γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη Νοτίου τμήματος λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας. Ι.Γ.Ε.Υ., Γεωλ. Γεωμ. Μελέται, No1, XVI 1-189.

Αναστασόπουλος Ι., Μπρουσούλης Ι., 1973. Λιγνιτοφόρος λεκάνη Κοζάνης – Σερβίων (Γεωλογία - Κοιτασματολογία – Γεωτριτική έρευνα). Ε.Θ.Ι.Γ.Μ.Ε., σελ.1-77. Αθήνα.

Βαρβαρούσης Γ., Μεταξάς Α., Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ., Βρεττός Κ., 1997. Έκθεση σκοπιμότητας γεωλογικών – κοιτασματολογικών εργασιών για λιγνίτη στη λεκάνη Κοζάνης – Σερβίων. Ι.Γ.Μ.Ε., σελ.1-41. Αθήνα.

Βαρβαρούσης Γ., Μεταξάς Α., Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ., Βρεττός Κ., 1998. Έκθεση ερευνητικών εργασιών για λιγνίτη στη λεκάνη Σαραντάπορου. Ι.Γ.Μ.Ε., σελ.1-30. Αθήνα.

Βετούλης Δ., 1951. Λιγνιτοφόρος λεκάνη Αμυνταίου- Βεγόρας. Γεωλογ. Αναγν. Ι.Γ.Ε.Υ., Νο14, σελ.1-30.

Κούκουζας Κ., Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ., Μεταξάς Α., Δημητρίου Δ., 1985. Λιγνιτικά κοιτάσματα Τάφρου Πτολεμαΐδας. Πρακτικά Διεθνούς συνάντησης για την αξιοποίηση φτωχών στερεών καυσίμων, σελ.1-10. Σεπτ. 1985. ΔΕΗ, Πτολεμαΐδα.

Κώτης Θ., Μεταξάς Α., Πλουμίδης Μ., Βαρβαρούσης Γ., 1995. Κοιτασματολογική έρευνα λιγνιτικού κοιτάσματος Ανατολικών περιθωρίων λεκάνης Φλώρινας (υποπεριοχή Αχλάδας-Μελίτης). Ι.Γ.Μ.Ε., σελ. 1-63. Αθήνα.

Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ., Μεταξάς Α., Βαρβαρούσης Γ., 1992. . Κοιτασματολογική έρευνα λιγνιτικού κοιτάσματος Υποπεριοχής Βεύης Ν. Φλώρινας (Δ. Μακεδονία). Ι.Γ.Μ.Ε., σελ.1-97. Αθήνα.

Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ., Μεταξάς Α., Βαρβαρούσης Γ., 1996. . Κοιτασματολογική έρευνα λιγνιτικού κοιτάσματος Ανατολικών περιθωρίων λεκάνης Φλώρινας (υποπεριοχή Μελίτης- Λόφων). Ι.Γ.Μ.Ε., σελ. 1-91. Αθήνα.

Κώτης Θ., Πλουμίδης Μ., Μεταξάς Α., Βαρβαρούσης Γ., 1996. . Κοιτασματολογική έρευνα λιγνιτικού κοιτάσματος περιοχής Κλειδιού Φλώρινας. Ι.Γ.Μ.Ε., σελ. 1-87. Αθήνα.

Μεταξά Α., Βαρβαρούση Γ., Δημητρίου Δ., Καραγεωργίου Δ.Ε., Παπανικολάου Γ., 2010. Γεωλογική εξέλιξη – στρωματογραφία της τεκτονικής τάφρου Φλώρινας-Πτολεμαΐδας – Κοζάνης- Σαρανταπόρου. Εκπαιδευτική εκδρομή Γεωλογικού τμήματος Πανεπιστημίου Αθηνών.

Παπανικολάου Δ., 1986. Γεωλογία Ελλάδος.

<u>Παράρτημα 1</u>

 Δ ιαγράμματα συσχετισμού μετα
ζύ του P_2O_5 και ιχνοστοιχείων.













Διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ P2O5 και σπανίων γαιών για τις δύο περιοχές.





Διαγράμματα συσχετισμού μεταξύ Fe₂O₃ και σπανίων γαιών στην περιοχή του Οσίου Λουκά.











Διαγράμματα συσχετισμού μετα
ζύ Fe_2O_3 και σπανίων γαιών στην περιοχή του Δρυμού







<u>Παράρτημα 2</u>

Εικόνες SEM από την στρωματολιθική κρούστα του Οσίου Λουκά (δείγμα YeCru). Τα βέλη έχουν ως εξής : μαύρο γκαιτίτης (FeOOH), κόκκινο ασβεστίτης, πράσινο απατίτης, γαλάζιο βαρύτης, κίτρινο χαλκοπυρίτης, καφέ απολιθώματα, ροζ Qz. α. Εναλλαγές στρωματολιθικών τύπων. Διακρίνονται οι εναλλαγές ασβεστιτικών και φωσφορικών ελασμάτων και η επικάθιση του γκαιτίτη πάνω σε αυτά. Οι φάσεις μεταξύ των ορυκτών δεν είναι καθαρές, υπάρχει συνεχείς λεπτομερείς ανάμειζη. b.Κρύσταλλοι βαρύτη μέσα στην κύρια φωσφορική και ασβεστιτική μάζα. c. Κρύσταλλοι βαρύτη και χαλκοπυρίτη μέσα στην κύρια φωσφορική μάζα. Διακρίνονται απολιθώματα, τα κελύφη των οποίων έχουν πληρωθεί με φωσφορικό υλικό.





Εικόνες SEM από το κροκαλοπαγές hardground του Οσίου Λουκά (δείγμα HG_1). Τα βέλη έχουν ως εξής : μαύρο γκαιτίτης (FeOOH), κόκκινο ασβεστίτης, πράσινο απατίτης, γαλάζιο βαρύτης, κίτρινο χαλκοπυρίτης, καφέ απολιθώματα, ροζ Qz. α. Απολιθώματα μέσα στην κύρια φωσφορική μάζα b. Απολίθωμα το οποίο έχει πληρωθεί με απατίτη ή γκαιτίτη. εμφανίζονται κρύσταλλοι χαλκοπυρίτη. c. Εναλλαγές στρωματολιθικών τύπων, πάνω στους οποίους επικάθεται ο γκαιτίτης. Εμφανίζονται κρύσταλλοι βαρύτη και χαλκοπυρίτη ε. Κρύσταλλοι βαρύτη και χαλκοπυρίτη μέσα στην κύρια φωσφορική μάζα.





Εικόνες SEM από το κροκαλοπαγές hardground του Οσίου Λουκά (δείγμα HG_2). Τα βέλη έχουν ως εξής : μαύρο γκαιτίτης (FeOOH), κόκκινο ασβεστίτης, πράσινο απατίτης, γαλάζιο βαρύτης, κίτρινο χαλκοπυρίτης, καφέ απολιθώματα, ροζ Qz. a.b.c. Διάφοροι στρωματολιθικοί τύποι με εναλλαγές φωσφορικών και γκαιτιτικών ελασμάτων



Εικόνες SEM από το δείγμα του Οσίου Λουκά OL-A. a.b. Επαφή του ασβεστόλιθου Αν. Κρητιδικής ηλικίας (κάτω μέρος), με πληθώρα απολιθωμάτων, με τη στρωματολιθική κρούστα (γκαιτίτη). Το εσωτερικό των απολιθωμάτων έχει πληρωθεί άλλοτε με φωσφορικό υλικό και άλλοτε με γκαιτίτη. Η στρωματολιθική κρούστα φαίνεται να έχει εναλλαγές γκαιτίτη και απατίτη. c. Ο ασβεστόλιθος Αν. Κρητιδικής ηλικίας, με πληθώρα απολιθωμάτων, μέσα στον οποίο κάνει την εμφάνισή του ένα μέρος της στρωματολιθικής κρούστας (κέντρο και δεζιά πάνω της εικόνας), το οποίο έχει επηρεαστεί έντονα από τον ασβεστόλιθο μιας και μέσα σε αυτή εμφανίζονται απολιθώματα. Γκαιτίτης, απατίτης και ασβεστίτης είναι τα υλικά που πληρούν το εσωτερικό των απολιθωμάτων. d. Κρύσταλλοι βαρύτη και χαλκοπυρίτη μέσα στην κύρια φωσφορική μάζα. Εμφάνιση απολιθωμάτων, το εσωτερικό των οποίων είναι ασβεστίτης. e. Στρωματόλιθος με εναλλαγές φωσφορικών και ασβεστιτικών ελασμάτων, πάνω στον οποίο επικάθεται ο γκαιτίτης.





Εικόνες SEM από το δείγμα DR_6. a,b: Κρύσταλλοι αναπαΐτη με σκωληκοειδή ιστό, διακρίνονται μέσα στην κύρια φωσφορική μάζα. c: Βελονοειδείς κρύσταλλοι μιθριδατίτη, αυθιγενετικής προέλευσης. d-g: Το πορτοκαλί βέλος απεικονίζει τους βελονοειδείς κρυστάλλους μιθριδατίτη, αυθιγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος απεικονίζει τους βελονοειδείς κρυστάλλους μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης. h,j: Το πορτοκαλί βέλος απεικονίζει τους βελονοειδείς κρυστάλλους μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος αντιπροσωπεύει συμπαγή συσσωματώματα μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος αντιπροσωπεύει συμπαγή συσσωματώματα μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος δείχνει διάτομα. k: Το πορτοκαλί βέλος απεικονίζει τους βελονοειδείς κρυστάλλους μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, μιθριδατίτη, αυθιγενετικής προέλευσης. Και το κόκκινο βέλος δείχνει διάτομα. k: Το πορτοκαλί βέλος αντιπροσωπεύεις κρυστάλλους μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, μιθριδατίτη, αυθιγενετικής προέλευσης. Και το κόκκινο βέλος δείχνει διάτομα. k: Το πορτοκαλί βέλος απεικονίζει τους βελονοειδείς κρυστάλους μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, προέλευσης, και το κόκκινο βέλος αντιπροσωπεύει συμπαγή συσσωματώματα μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος αντιπροσωπεύει συμπαγή συσσωματώματα μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος απεικονίζει τους βελονοειδείς κρυστάλλους μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης, και το κόκκινο βέλος αντιπροσωπεύει συμπαγή συσσωματώματα μιθριδατίτη, διαγενετικής προέλευσης. Με πράσινο βέλος εδώ απεικονίζεται ο απατίτης, αυθιγενετικής προέλευσης.








Εικόνες SEM (ελεύθερη επιφάνεια) από το δείγμα DR_2DGr των φωσφορικών αποθέσεων του Δρυμού. a.b. Εμφάνιση των δύο κύριων Fe-Ca ούχων ορυκτών, ο μιθριδατίτης (μαύρο βέλος) και ο αναπαΐτης (κόκκινο βέλος).



<u>Παράρτημα 3</u>

Ακτινοδιαγράμματα των πιο χαρακτηριστικών δειγμάτων του Οσίου Λουκά και του Δρυμού.



Operations: X Offset -0.033 | Import

00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO3 - Y: 93.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

O0-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 8.82 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.5 -

00-001-1008 (D) - Hydroxyapatite - Ca10(OH)2(PO4)6/10CaO-3P2O3-H2O - Y: 7.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

▲ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 2.06 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/Ic PDF 3.4 -





Quert-a bi - risc OL-4 Bi - Iaw - Type. 2 mini locked - Statt: 3:000 - E
 Operations: X Offset -0.067 | Import
 @ 00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 56.23 % - d x
 • 00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO3 - Y: 48.46 % - d x by: 1. - WL: 1.
 @ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 94.08 % - d x by: 1. - WL:
 @ 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 36.66 % - d x by: 1. - WL:
 @ 00-007-0027 (D) - Montmorillonite-chlorite - Na-Ca-Al-Si4O10-O - Y:
 % 00-007-0027 (D) - Montmorillonite-chlorite - Na-Ca-Al-Si4O10-O - Y:



🖾 OL-A - File: OL-A.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start
 With the control of the con



☐ HG_2b - File: HG_2b.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Operations: X Offset -0.025 | Background 1.000,1.000 | Import
 ☐ 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 93.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/lc PDF 3.4 ④ 00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 23.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/lc PDF 1.5 ④ 00-001-1053 (D) - Hematite - Fe2O3 - Y: 5.26 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



HG_2b_YECRU - File: HG_2b_YECRU.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °
 Operations: X Offset -0.075 | Background 1.000,1.000 | Import
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 16.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/lc PDF 3.4 00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 17.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/lc PDF 1.5 00-029-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 15.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/lc PDF 2. -



🖾 HGNd_BR - File: HGNd_BR.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) -

 Operations: X Offset -0.058 | Background 1.000,1.000 | Import

 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 17.04 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4

 00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO3 - Y: 47.52 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

 00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 12.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

 00-029-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 10.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0



DR_1_Olive1 - File: DR_1_Olive1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start:

Operations: X Offset -0.042 | Background 1.000,1.000 | Import 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 22.85 % - d x by: 1. - WL: 00-003-0747 (D) - Hydroxylapatite - Ca10(PO4)6(OH)2 - Y: 11.99 % T00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 13.42 % - d x X00-025-0649 (N) - Muscovite-2M2, calcian - (K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe)2(S 00-013-0135 (N) - Montmorillonite-15A - Ca0.2(Al,Mg)2Si4O10(OH) 00-043-0685 (I) - Illite-2M2 - KAI2(Si3AI)O10(OH)2 - Y: 14.51 % - d

Ø00-026-1057 (N) - Mitridatite - Ca3Fe4(PO4)4(OH)6-3H2O - Y: 17.2 ■ 00-022-0149 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)3(OH)4-1.55H2O - Y: 2 X00-014-0388 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 29.2



MDR_1_Wh - File: DR_1_Wh.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) -

 MUDR_1_Wh - File: DR_1_Wh raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step: 1. s - 10

 Operations: Fourier 20.000 x 1 | Background 1.000,1.000 | X Offset -0.025 | Background 1.000,1.000 | Import

 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 58.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4

 00-020-0554 (D) - Albite, ordered - NaAISi308 - Y: 30.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

 00-034-0175 (C) - Muscovite-2M2 - (K,Na)AI2(Si,AI)4O10(OH)2 - Y: 11.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 0.4

 00-002-0467 (D) - Muscovite - KAI2(Si3AI)O10(OH,F)2/H2KAI3Si3O12 - Y: 9.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

 00-007-0027 (D) - Montmorillonite-chlorite - Na-Ca-AI-Si4O10-0 - Y: 19.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

 00-007-0027 (D) - Montmorillonite-chlorite - KAI2(Si3AI)000 (M, F)2/H2KAI3Si3O12 - Y: 9.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

•00-007-0330 (D) - Illite-Montmorillonite, regular - K-Al4(SiAl)8O20(OH)4-xH2O - Y: 11.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



 MDR_2_DGreen - File: DR_2_DGreen.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (
 Operations: X Offset -0.092 | Background 1.000,1.000 | Import

 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 42.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4

 00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 30.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.5

 00-026-1057 (N) - Mitridatite - Ca3Fe4(PO4)4(OH)6·3H2O - Y: 35.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

▲ 00-022-0149 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)3(OH)4-1.55H2O - Y: 27.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - ● 00-014-0388 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 37.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 15.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



DR_2_Green - File: DR_2_Green.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Ro
 MUDR 2_Green - File: DR 2_Green.raw - Type: 21h/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020

 Operations: X Offset - 0.033 | Background 1.000,1.000 | Import

 0.00-046-1045 (°) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 55.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4

 ● 00-026-1057 (N) - Mitridatite - Ca3Fe4(PO4)4(OH)6-3H2O - Y: 25.56 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

 ● 00-022-0149 (D) - Mitridatite - Ca3Fe3(PO4)3(OH)4-1.55H2O - Y: 25.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0

00-014-0388 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 34.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 22.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.5 -

00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 11.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



DR_4_LtGr - File: DR_4_LtGr.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) Operations: X Offset -0.025 | Background 1.000,1.000 | Import 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 31.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -00-026-1057 (N) - Mitridatite - Ca3Fe4(PO4)4(OH)6·3H2O - Y: 24.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

▲00-022-0149 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)4-155H2O - Y: 18.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - ●00-014-0388 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 25.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 10.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

● 00-015-0876 (*) - Fluorapatite, syn - Ca5(PO4)3F - Y: 75.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.5 -



00-022-0149 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)3(CH)41.55H2O - Y: 2 ▲ 00-014-0388 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 31.6 00-034-0148 (I) - Anapaite - Ca2Fe(PO4)2-4H2O - Y: 20.97 % - d x ▲00-015-0583 (D) - Anapaite - Ca2Fe(PO4)2-4H2O - Y: 14.69 % - d x

00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(00-007-0027 (D) - Montmorillonite-chlorite - Na-Ca-Al-Si4O10-O - Y:



 MDR_6_BLOL - File: DR_6_BLOL.raw - Type: 2Th/Th locked - Start:

 Operations: X Offset -0.042 | Background 1.000,1.000 | Import

 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 41.17 % - d x by: 1. - WL:

 00-026-1057 (N) - Mitridatite - Ca3Fe4(PO4)4(OH)6-3H2O - Y: 21.1

 00-022-0149 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)3(OH)4-1.55H2O - Y: 2

 00-014-0388 (D) - Mitridatite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 28.0

 00-034-0148 (I) - Anapaite - Ca2Fe3(PO4)2(OH)2-5H2O - Y: 18.60 % - d x

 00-015-0583 (D) - Anapaite - Ca2Fe(PO4)2-4H2O - Y: 18.00 % - d x

●00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(●00-006-0263 (I) - Muscovite-2M1 - KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 - Y: 33.1



MDR_6_BLRD - File: DR_6_BLRD.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Roo Operations: Background 1.000,1.000 | Import 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 128.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -00-003-0014 (D) - Montmorillonite - MgO-Al2O3-5SiO2-xH2O - Y: 6.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-026-0911 (I) - Illite-2M1 - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 34.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

• 00-029-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 71.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-009-0466 (*) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 72.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - I/Ic PDF 2.1 -

M00-009-0444 (N) - Lizardite-6T - Mg3Si2O5(OH)4 - Y: 14.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal -