ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ



Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

### ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΥΘΙΓΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΕΠΑΦΗ ΤΩΝ ΥΠΕΡΒΑΣΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΛΕΙΟ-ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΙΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΣΤΟ ΣΟΥΣΑΚΙ ΚΟΡΙΝΘΙΑΣ



# Δάφνη Μουρελάτου (114201200060) Επιβλέπων: Ιωάννης Μήτσης (Επίκουρος Καθηγητής) **Αθήνα, 2020**

### <u>Περιεχόμενα</u>

- 1. Εισαγωγή-σκοπός της εργασίας
- 2. Τα θειϊκά ορυκτά
- 3. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής
  - 3.1 Το γεωδυναμικό καθεστώς
  - 3.2 Στρωματογραφία
  - 3.3 Ηφαιστειακή και μετα-ηφαιστειακή δραστηριότητα
  - 3.4 Γεωθερμικό πεδίο-Τεκτονικός ιστός
- 4. Μεθοδολογία
  - 4.1. Εργασία υπαίθρου
  - 4.2. Αναλυτικές μέθοδοι
- 5. Αποτελέσματα
- 6. Συζήτηση
- 7. Συμπεράσματα
- 8. Παράρτημα 1: Τα ακτινοδιαγράμματα της μεθόδου XRD
- 9. Παράρτημα 2: Τα αποτελέσματα των σημειακών αναλύσεων με τη μέθοδο SEM-EDS
- 10. Βιβλιογραφία

### <u>Ευχαριστίες</u>

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού κύκλου σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος στο Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθήνας και πιο συγκεκριμένα στον Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Το αντικείμενο της εργασίας πέραν του προαναφερθέντος κλάδου άπτεται συνολικότερα και του κλάδου της Ορυκτολογίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Ιωάννη Μήτση, Επίκουρο Καθηγητή και Μιχάλη Σταματάκη, Καθηγητή του Τμήματος για την καθοριστική συμβολή και καθοδήγησή τους σε κάθε απαραίτητο βήμα για την πραγματοποίηση αυτής της μελέτης, από τις προτάσεις για μελέτη βιβλιογραφίας και τη δειγματοληψία στην εργασία υπαίθρου έως την εκτίμηση των αποτελεσμάτων και τις συμβουλές για τη συγγραφή της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τα Εργαστήρια ορυκτολογικών αναλύσεων με Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) του Τμήματος, στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις και των δικών μου δειγμάτων, καθώς και τους υπευθύνους τους, ιδιαίτερα τον κύριο Βασίλη Σκουνάκη για την ανεκτίμητη βοήθειά του στην ανάλυση με τη μέθοδο του SEM.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους καθηγητές που με βοήθησαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου μέχρι τώρα, στην κατάκτηση της αντίληψης της επιστήμης μας και της γνώσης που αυτή περιλαμβάνει. Σε αυτή την εργασία και σε αυτό το επιμέρους θέμα είναι που αποκρυσταλλώνεται σε ένα βαθμό αυτή η μέχρι στιγμής κατανόησή μου για τη Γεωλογία.

Δε θα ήταν σωστό βέβαια να κλείσω χωρίς να ευχαριστήσω ακόμα όλους τους ξεχωριστούς ανθρώπους στον προσωπικό μου κύκλο, γεωλόγους και μη, που με την έγνοια και τη στήριξή τους καθημερινά έκαναν εφικτή τη διαδρομή μου ως εδώ.

### 1. Εισαγωγή - σκοπός της εργασίας

Η χώρα μας σήμερα λόγω της θέσης της στην περιοχή της σύγκλισης 2 λιθοσφαιρικών πλακών είναι μία ζώνη πολύ ενεργή γεωτεκτονικά, στην οποία εκλύεται ένα σημαντικό ποσοστό της σεισμικής ενέργειας στην Ευρώπη, με σύγχρονη δράση ηφαιστείων στο έδαφός της. Τα φαινόμενα που σχετίζονται με την ηφαιστειότητα δεν απασχολούν μόνο τη μελέτη της δράσης των ενεργών ηφαιστειακών κέντρων αλλά και των συστημάτων που σχετίζονται με προϋπάρχουσα ηφαιστειακή δραστηριότητα, όπως είναι τα γεωθερμικά πεδία, τα συστήματα κυκλοφορίας υδροθερμικών ρευστών που αυτά δημιουργούν σε συνδυασμό με τον τεκτονικό ιστό μιας περιοχής και οι επιπτώσεις που προκαλούν στα πετρώματα του υποβάθρου αυτές οι διεργασίες. Τέτοια φαινόμενα μετα-ηφαιστειακής δραστηριότητας υπάρχουν και στην περιοχή μελέτης, το Σουσάκι Κορινθίας και για αυτό το λόγο επιλέχθηκε η συγκεκριμένη τοποθεσία.

Σύμφωνα με προϋπάρχουσες μελέτες, στην ευρύτερη περιοχή του Σουσακίου το γεωθερμικό πεδίο είναι χαμηλής ενθαλπίας ενώ χαρακτηρίζεται από θερμοκρασίες ρευστών 50-80°C και από έκλυση θερμών αερίων με κύρια σύσταση CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S και δευτερευόντως CH<sub>4</sub> και θερμοκρασία από 35 έως 45 °C (D'Alessandro et al., 2006; Fytikas et al., 1995; Fytikas & Kavouridis, 1985) Καταλαβαίνουμε επομένως ότι η κυκλοφορία θερμών, όξινων ρευστών προκαλεί την εξαλλοίωση των μητρικών πετρωμάτων (προαλπικών ανθρακικών-πυριτικών, υπερβασικών οφιολιθικών και μεταλπικών) προς σχηματισμό αυθιγενών ορυκτών. Αυτά αποτελούνται κυρίως από θειικές, ανθρακικές ενώσεις και πολύμορφα του πυριτίου, ενώ έχει αναφερθεί και η παρουσία αυτοφυούς θείου, δευτερογενών σουλφιδίων και αργιλικών ορυκτών (Balić-Žunić et al., 2016a; D'Alessandro, Rotolo, et al., 2009; Fytikas & Kavouridis, 1985; Kyriakopoulos et al., 1990)

Σε αυτά τα πλάισια γίνεται και η παρούσα εργασία, η οποία μπορεί να συμβάλλει στην καλύτερη γνώση της φύσης και του τρόπου δημιουργίας αυτών των αυθιγενών ορυκτών που παρατηρούνται με τη μορφή επανθισμάτων στην περιοχή μελέτης. Για το σκοπό αυτό έγινε δειγματοληψία κατά μήκος του ρέματος της περιοχής Θειόχωμα στην οποία παρατηρείται η τεκτονική επαφή μεταξύ υπερβασικών οφιολιθικών πετρωμάτων και μεταλπικών Πλειο-Πλειστοκαινικών σχηματισμών και χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της ορυκτολογίας και κρυσταλλικής μορφής των δειγμάτων.

### 2. Τα θειικά ορυκτά

Το θείο είναι ένα από τα πιο σημαντικά χημικά στοιχεία που απαρτίζουν το περιβάλλον της Γης, είναι το δέκατο πέμπτο πιο άφθονο συστατικό του ηπειρωτικού φλοιού και το έκτο πιο άφθονο στοιχείο στο θαλασσινό νερό. Έχει τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις σθένους με τις οποίες συμμετέχει στις χημικές ενώσεις των ορυκτών (S<sup>-2</sup>, S<sup>0</sup>, S<sup>+4</sup>, S<sup>+6</sup>), ενώ και η συστηματική ταξινόμηση των διαφορετικών ομάδων ορυκτών που προκύπτουν βασίζεται σε αυτήν ακριβώς την ιδιότητα (κατά βάση σουλφίδια, αυτοφυές θείο, θειώδη άλατα και θειϊκά ορυκτά, σε αντιστοιχία των παραπάνω καταστάσεων σθένους).



Εικ. 1: Οι χημικές ενώσεις του θείου στην Ορυκτολογία (από αριστερά προς τα δεξιά): κυβικοί κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη (FeS<sub>2</sub>), δείγμα από τοποθεσία στην Ισπανία, αυτοφυές θείο (S<sub>8</sub>), δείγμα από εξόρυξη στην Πολωνία, άχρωμοι πρισματικοί κρύσταλλοι σκοτλανδίτη (PbSO<sub>3</sub>) σε δείγμα από τοποθεσία στη Σκωτία. Πηγές: <u>https://www.mindat.org/photo-26484.html</u>, <u>https://www.mindat.org/photo-82407.html</u>, http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=3377&target=Scotlandite



Εικ. 2: Θειικά ορυκτά: στα αριστερά δείγμα γύψου (CaSO₄·2H₂O), από τα πιο συνηθισμένα θειικά ορυκτά, στη φωτογραφία με τη μορφή βελονοειδών κρυστάλλων σε μέγεθος μολυβιού σε δείγμα από το Μεξικό. Στα δεξιά, επανθίσματα μελαντερίτη (FeSO₄.7H₂O), συνηθισμένου ορυκτού προϊόντος της οξείδωσης σουλφιδίων, από ορυχείο στην Πορτογαλία. Πηγές:

http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=481&target=Gypsum, https://www.mindat.org/photo-73783.html Στην περίπτωση των θειϊκών ορυκτών, που απασχολούν κατά το πλείστο και τη συγκεκριμένη εργασία, το θείο έχει 6 διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους και σχηματίζει τετράεδρα με το οξυγόνο, με προϊόν το ανιόν (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>, που αποτελεί την κοινή βάση για τη δημιουργία αυτών (με δεδομένο το ότι οι περιπτώσεις υποκατάστασης του S με άλλο κατιόν στο τετράεδρο είναι εξαιρετικά σπάνιες). Ο τρόπος με τον οποίο τα άτομα Ο ενώνονται με το S στα τετράεδρα είναι μέσω δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι ακόμα παίζουν σημαντικό ρόλο και στη σύνδεση των τετραέδρων με τα άλλα στοιχεία της χημικής σύστασης των ορυκτών.Τα περισσότερα θειϊκά ορυκτά σχηματίζονται από αυτά τα τετράεδρα που πολυμερίζουν άλλα πολύεδρα προς δημιουργία μακρομορίων με πολλές διαφορετικές γεωμετρικές μορφές (F. C. Hawthorne et al., 2000).

Σήμερα είναι γνωστά περίπου 370 είδη θειϊκών ορυκτών τα οποία ανήκουν σε περίπου 140 διαφορετικούς δομικούς τύπους. Δύο βασικοί παράγοντες που καθορίζουν την κρυσταλλοχημεία και επομένως και τις κρυσταλλικές ιδιότητες των θειϊκών ορυκτών είναι το είδος του χημικού και δομικού στοιχείου-πολυέδρου που συνδέεται με τα τετράεδρα (SO<sub>4</sub>) (τι αριθμό εδρών έχει, κατά πόσον η βάση του είναι ανιόν ή κατιόν και σε τι κατάσταση σθένους) και ο βαθμός μέχρι τον οποίο έχει προχωρήσει η διαδικασία της πολυμεροποίησης των δύο αρχικών πολυέδρων (F. C. Hawthorne et al., 2000).

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας αρκεί να αναφέρουμε ότι η πλειοψηφία των ορυκτολογικών ομάδων που έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή μελέτης του Σουσακίου έχουν δομική διάρθρωση τέτοια όπως αναφέρεται γενικά για τα θειϊκά ορυκτά που αποτελούνται από θειϊκά τετράεδρα και οκτάεδρα δισθενούς ή/και τρισθενούς κατιόντος-μετάλλου (π.χ. Mg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup>, κλπ), οκτάεδρα στα οποία συμμετέχουν και τα εκάστοτε μόρια νερού που υπάρχουν στη συνολική χημική σύσταση. Ο δεύτερος βασικός παράγοντας, του βαθμού πολυμεροποίησης καθορίζει κυρίως τον τρόπο διάταξης των δομικών στοιχείων και τη μορφή που δημιουργείται από το σύνολό τους. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της, πολύ κοινής στο Σουσάκι, ορυκτολογικής ομάδας του εξαϋδρίτη (χημικός τύπος MgSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) τα τετράεδρα (SO<sub>4</sub>) και τα οκτάεδρα {Mg<sup>+2</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>} συνδέονται μεταξύ τους μόνο με δεσμό υδρογόνου μέσω των συμπλόκων-δότες που έχουν τα οκτάεδρα και των συμπλόκων-υποδοχείς που έχουν τα τετράεδρα, χωρίς να μοιράζονται κάποιο κοινό στοιχείο, ενώ τα οκτάεδρα συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου. Εξαίρεση στο παραπάνω αποτελούν τα εξαιρετικά συνηθισμένα ορυκτά της γύψου (χημικός τύπος CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) και του ανυδρίτη (χημικός τύπος CaSO<sub>4</sub>), των οποίων η δομική διάταξη είναι τέτοια όπως αναφέρεται για τα θειϊκά ορυκτά που αποτελούνται από θειϊκά τετράεδρα και μη-οκταεδρικά πολύεδρα στα οποία τοποθετείται το βασικό κατιόν, στη συγκεκριμένη περίπτωση το ασβέστιο. Και στα δύο αυτά ορυκτά βασικό δομικό ρόλο παίζουν τα τετράεδρα (SO4) και δωδεκάεδρα (CaO8) που εναλλάσσονται διαδοχικά σχηματίζοντας «αλυσίδες» κατακόρυφης διάταξης, ενωμένα μεταξύ τους με κοινά στα δύο πολύεδρα άτομα οξυγόνου, και οι οποίες επεκτείνονται στην οριζόντια διάταξη με τις αλυσίδες να συνδέονται μέσω κοινών κορυφών με τις γειτονικές τους (F. C. Hawthorne et al., 2000).



Εικ. 3: Κρυσταλλική δομή του ανυδρίτη. Πράσινο: Ca, κίτρινο: S, κόκκινο: Ο. Στα δεξιά, η «αλυσίδες» και τα δομικά στοιχεία τους, ιδωμένες σε οριζόντια διάταξη, στα αριστερά άποψη των πολυέδρων σε πολλαπλασιασμένες «αλυσίδες» που σχηματίζουν επίπεδα στο χώρο. Πηγή: Wikimedia Commons, CC0,1.0.https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/11/Anhydrite\_crystal\_stru cture.png

Σημαντικό είναι ότι η μελέτη πάνω στις διαφορετικές μορφές που παίρνει το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών μπορεί να προσφέρει καλύτερη κατανόηση των διαφορετικών ιδιοτήτων τους. Χαρακτηριστικό είναι ότι στην περίπτωση της γύψου το γεγονός ότι εμφανίζει τέλειο σχισμό στην (010) διάταξη βασίζεται στο ότι τα «φύλλα» των αλυσίδων τετραέδρων και δωδεκαέδρων που περιγράφηκαν παραπάνω για τη δομή του ανυδρίτη και ισχύουν και για τη γύψο, ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς υδρογόνου των παρεμβαλλόμενων μορίων νερού. Αυτοί οι ασθενείς δεσμοί υδρογόνου έπειτα εκτείνονται σε επίπεδο κάθετο στον άξονα ψ, εξηγώντας τον προσανατολισμό του σχισμού (Cressey, 2005). Άλλο παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της υπερ-ομάδας αλουνίτη (αλουνίτης  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6)$ , στην οποία οι δομικές μονάδες των ορυκτών σχηματίζουν κρυσταλλικά «φύλλα» που αποτελούνται από μια συγκεκριμένη διαδοχή δακτυλίων με 6 και 3 μέλη από οκτάεδρα κατιόντων και τετράεδρα θείου. Τα «φύλλα» αυτά στη συνέχεια συγκρατούνται μεταξύ τους λόγω της ύπαρξης ενδιάμεσων κατιόντων και δεσμών υδρογόνου (F. C. Hawthorne et al., 2000). Ακριβώς όμως αυτή η ύπαρξη των ενδιάμεσων κατιόντων που βρίσκονται εκτός πολυέδρου και περικλεισμένα από τα γειτονικά μεταξύ τους «φύλλα» οκταέδρων-τετραέδρων δημιουργεί τη δυνατότητα τα ορυκτά της υπερ-ομάδας να αποτελέσουν πιθανές δομές φιλοξενίας βαρέων μετάλλων ή ραδιενεργών προϊόντων πυρηνικής σχάσης προκειμένου αυτά να δεσμευτούν μακροπρόθεσμα και να απομακρυνθούν από το περιβάλλον (Kolitsch et al., 1999; R Ballhorn et al., 1989).

**Τα θειϊκά ορυκτά γενικά μπορεί να είναι είτε άνυδρα (π.χ. βαρύτης, ανυδρίτης) είτε ένυδρα** όπως η γύψος, ο εψομίτης και πολλά άλλα. Γενικά ο βαθμός ενυδάτωσης των ένυδρων θειικών ορυκτών αντιπροσωπεύεται από τον αριθμό των μορίων νερού στο χημικό τύπο τους και αυτός ο αριθμός φαίνεται ότι είναι άμεσα εξαρτημένος από τον υδρολογικό κύκλο και τη σχετική υγρασία, από τη θερμοκρασία και το pH του περιβάλλοντος και του διαλύματος από το οποίο προέρχονται. <u>Τα πιο κοινά από όσα ένυδρα θειικά ορυκτά περιέχουν μεταλλικά</u> κατιόντα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ομάδες σύμφωνα με το σθένος του μετάλλου ή των μετάλλων που συμμετέχουν στην ένωση, με το βαθμό ενυδάτωσής τους και με το είδος του κρυσταλλικού συστήματος στο οποίο οργανώνονται οι κυψελίδες τους (Jambor et al., 2000). Με βάση αυτά τα κριτήρια η ταξινόμηση έχει ως εξής:

#### Συμμετοχή δισθενών μεταλλικών κατιόντων στο ένυδρο θειικό άλας:

Τα ορυκτά αυτής της κατηγορίας έχουν γενικό χημικό τύπο M<sup>2+</sup>SO₄·nH<sub>2</sub>O και τα μεταλλικά στοιχεία M που συμμετέχουν στη σύσταση αυτού του στερεού διαλύματος και καθορίζουν τα ορυκτά-μέλη των διάφορων ομάδων είναι τα Ni<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>. Οι ομάδες ορυκτών που συμμετέχουν είναι οι εξής:

- Ομάδα μελαντερίτη (επταϋδρίτες του μονοκλινούς κρυσταλλικού συστήματος {Baur, 1964; Kellersohn et al., 1991}), από την οποία το πιο συνηθισμένο είναι το ομώνυμο ορυκτό με χημικό τύπο FeSO<sub>4</sub>.7(H<sub>2</sub>O) (Jambor et al., 2000). Αξίζει να σημειωθεί ότι μία από τις λίγες τοποθεσίες που έχουν αναφερθεί για την εμφάνιση του μέλους της ομάδας που περιέχει χαλκό, ο μπουθίτης με χημικό τύπο CuSO<sub>4</sub>.7(H<sub>2</sub>O)- βρίσκεται στην Ελλάδα, στην περιοχή της Bépoιας (Skounakis & Economou, 1983).
- ομάδα εψομίτη (επταϋδρίτες του ορθορομβικού {Baur, 1964b; Beevers & Schwartz, 1935; Ferraris et al., 1973})
- ομάδα εξαϋδρίτη (με ορυκτά που περιέχουν όλα έξι μόρια νερού και μονοκλινείς κρυστάλλους {Elerman, 1988; Gerkin & Reppart, 1988; Zalkin et al., 1962, 1964})
- ομάδα χαλκανθίτη (πενταϋδρίτες του τρικλινούς {Bacon & Titterton, 1975; Baur & Rolin, 1972}).
- ομάδα ροζενίτη (τετραϋδρίτες με μονοκλινείς κρυστάλλους {Baur, 1960, 1964; Kellersohn, 1992} με πιο συνηθισμένα ορυκτά το σιδηρούχο και το μαγνησιούχο μέλος-ροζενίτης με χημικό τύπο FeSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O και σταρκεϋίτης MgSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O αντίστοιχα- {Jambor et al., 2000})
- ομάδα κιζερίτη, της οποίας τα ορυκτά έχουν μόνο ένα μόριο νερού και ανήκουν στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα {Giester et al., 1994; Hawthorne et al., 1987; Le-Fur et al., 1966; Wildner & Giester, 1991}.

Συμμετέχουν επίσης και αυτούσια τα ορυκτά **ρετγκερσίτης** NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O (τετραγωνικός εξαϋδρίτης {Beevers & Lipson, 1932}), **μπονατίτης** CuSO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (τριυδρίτης του μονοκλινούς {Zahrobsky & Baur, 1968}), **σαντερίτης** MgSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (διυδρίτης) που μάλιστα έχει βρεθεί και σαν επάνθισμα σε πετρώματα του Νεογενούς στην Ελλάδα (Schnitzer, 1977) και **πουατεβινίτης** (Cu,Fe)SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (τρικλινής μονοϋδρίτης {Giester et al., 1994}).

#### Συμμετοχή τρισθενών μεταλλικών κατιόντων στο ένυδρο θειικό άλας

Αυτά τα ορυκτά χαρακτηρίζονται από το γενικό χημικό τύπο  $A_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ , όπου  $A=Fe^{+3}$ ,  $AI^{+3}$  και ο αριθμός των μορίων νερού *n* κυμαίνεται από 6 έως 17. Όσον αφορά συγκεκριμένα στα ορυκτά της κατηγορίας που περιλαμβάνουν τρισθενή σίδηρο σε σχέση με αυτά που έχουν στη σύστασή τους δισθενή σίδηρο αξίζει να αναφέρουμε ότι γενετικά μπορούν να σχηματιστούν από το ίδιο περιβάλλον, αυτό της οξείδωσης θειούχων ορυκτών όπως ο σιδηροπυρίτης, με τη διαφορά ότι ο τρισθενής σίδηρος σε γενικές γραμμές

αντιπροσωπεύει πιο προχωρημένο στάδιο οξείδωσης των σουλφιδίων απ' ότι ο δισθενής σίδηρος (Jambor et al., 2000). Από αυτή την κατηγορία ορυκτών μπορούν να ξεχωριστούν 7 συγκριτικά απλά ορυκτά:

- Ο λοζενίτης με χημικό τύπο Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O , του οποίου οι κρύσταλλοι οργανώνονται σε συμμετρία μονοκλινούς (Posnjak & Merwin, 1922).
- Ο κορνελίτης (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O), που ανήκει επίσης στο κρυσταλλικό σύστημα του μονοκλινούς (Robinson & Fang, 1973).
- Ο κοκουιμπίτης (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), με εξαγωνική κρυσταλλική συμμετρία (Fang & Robinson, 1970) και ο οποίος μαζί με τον αλουνογενή αποτελούν τα πιο ευρέως διαδεδομένα ορυκτά της ομάδας (Jambor et al., 2000).
- Ο «παρακοκουιμπίτης» (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), ορυκτό που θεωρείται πολύτυπο (ένα είδος πολύμορφου με πιο «λεπτές» δομικές διαφορές στο εσωτερικό των κρυστάλλων) του κοκουιμπίτη (Fang & Robinson, 1974) και του οποίου οι κρύσταλλοι αναπτύσσουν ρομβοεδρική συμμετρία (Robinson & Fang, 1971).
- Ο κενστετίτης (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O), που ανήκει στο τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα (Thomas et al., 1974).
- Ο αλουνογενής (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.17H<sub>2</sub>O), του οποίου οι κρύσταλλοι σχηματίζουν συμμετρία τρικλινούς, αν και το συγκεκριμένο ορυκτό διαθέτει αρκετά μόρια νερού πιο «χαλαρά» συνδεδεμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα του, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή κάποια αλλοίωση στην περιεκτικότητά του σε νερό μετά από αλλαγή στις συνθήκες θερμοκρασίας κ υγρασίας χωρίς να υπάρχει ταυτόχρονη αλλοίωση της κρυσταλλικής συμμετρίας του (Fang & Robinson, 1976).
- Ο μετα-αλουνογενής (Al<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.27H<sub>2</sub>O, ο οποίος αποτελεί αντικείμενο συζήτησης τόσο όσον αφορά στο κρυσταλλικό σύστημα στο οποίο ανήκει, με τη διαφωνία να επικεντρώνεται στις προτάσεις περί μονοκλινούς (Gordon, 1942) και ορθορομβικού (Naray-Szabo, 1969) συστήματος, όσο και στη γενετική σχέση του με τον αλουνογενή αν και φαίνεται να είναι γενικώς αποδεκτό ότι πρόκειται για προϊόν αφυδάτωσής του (Kahlenberg et al., 2017).

#### Μικτή συμμετοχή δισθενών και τρισθενών μεταλλικών κατιόντων στο ένυδρο θειικό άλας

Πολλά από τα ορυκτά αυτής της κατηγορίας προσδιορίζονται από τον γενικό χημικό τύπο  $AR_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ , όπου A=Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ή Zn και R=AI,  $Fe^{3+}$  ή  $Cr^{3+}$ . Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι εξής ομάδες, καθώς και αυτούσια ορυκτά:

- Ο ρανσομίτης (Cu(Fe,Al)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), που ανήκει στο κρυσταλλικό σύστημα του μονοκλινούς (Wood, 1970).
- Ο **ρεμερίτης** (Fe<sup>+2</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·14H<sub>2</sub>O), που αναπτύσει κρυσταλλική συμμετρία τρικλινούς (Fanfani et al., 1970)
- Ο λισιζενίτης (ZnFe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·14H<sub>2</sub>O) με τρικλινείς κρυστάλλους (Li & Chen, 1990)
- Η ομάδα αλοτριχίτη, με ομώνυμο ορυκτό τον αλοτριχίτη Fe<sup>+2</sup>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.22H<sub>2</sub>O αποτελείται από ορυκτά που περιέχουν 22 μόρια κρυσταλλικού νερού και ανήκουν όλα στα κρυσταλλικό σύστημα του μονοκλινούς (Lovas, 1986; Menchetti & Sabelli,

1976). Πρόκειται επίσης για ομάδα στην οποία τα μέλη της που περιέχουν Mg,  $Fe^{2+}$  και  $Mn^{2+}$  στη θέση του δισθενούς κατιόντος (πικερινγκίτης MgAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.22H<sub>2</sub>O, αλοτριχίτης και απιονίτης  $Mn^{2+}Al_2(SO_4)_4$ .22H<sub>2</sub>O αντίστοιχα) σχηματίζουν στερεό διάλυμα το οποίο μάλιστα είναι κατά πάσα πιθανότητα συνεχές (Palache et al., 1951).

• Η **ομάδα κοπιαπίτη,** η οποία αποτελεί πιο περίπλοκη ομάδα ορυκτών σε σύγκριση με τις υπόλοιπες για το λόγο ότι περιέχει σαν συστατικό και (OH)<sup>-</sup> στο χημικό τύπο της πέρα από νερό. Τα ορυκτά της έχουν γενικό χημικό τύπο  $A^{2+}R^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2$ ·20H<sub>2</sub>O, όπου R= Fe<sup>3+</sup>, και οι κρύσταλλοι όλων αναπτύσσουν τρικλινική συμμετρία (Bayliss & Atencio, 1985; Fanfani et al., 1973; Süsse, 1972). Το ομώνυμο ορυκτό της ομάδας είναι ο κοπιαπίτης με χημικό τύπο Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.20H<sub>2</sub>O ενώ αυτός όπως και τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας είναι από τα πιο διαδεδομένα και συχνά ορυκτά σε περιβάλλοντα οξείδωσης θειούχων ορυκτών (Jambor et al., 2000).

Σε συνέχεια της παραπάνω κατηγοριοποίησης, στην οποία αναφέρονται κατά κύριο λόγο ορυκτά με μεταλλικό κατιόν, αν εξαιρέσουμε όσα περιέχουν μαγνήσιο, αξίζει να σημειωθούν τα παρακάτω κοινά ορυκτά, στα οποία συμμετέχουν αλκαλικές γαίες σε ένωση με τη θειική ρίζα:

Γύψος (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O - ανυδρίτης (CaSO<sub>4</sub>): είναι δύο ορυκτά που συνδέονται με άμεση γενετική σχέση μεταξύ τους, καθώς όταν η γύψος υποβληθεί σε θέρμανση στους περίπου 65° C αφυδατώνεται σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο ορυκτό προϊόν, τον βασσανίτη με χημικό τύπο CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O που σπάνια προκύπτει στη φύση και σχεδόν πάντα από εξαλλοίωση της γύψου, ενώ με περαιτέρω αφυδάτωση η γύψος χάνει όλο το κρυσταλλικό νερό της με τελικό προϊόν τον ανυδρίτη. Το πρώτο πολύμορφό του, γ- CaSO4 κάνει την εμφάνισή του περίπου στους 95  $^\circ$ C (Cressey, 2005). Έχει αναφερθεί και η αντίστροφη διαδικασία, όπου το άνυδρο ορυκτό μετατρέπεται στον αρχικό διυδρίτη μέσω προσθήκης νερού σε εξώθερμη αντίδραση (Κατερινόπουλος, 2008). Η γύψος είναι πετρογενετικό ορυκτό του μονοκλινούς κρυσταλλικού συστήματος που εμφανίζεται συνήθως σε ιζηματογενή πετρώματα. Σχηματίζεται συχνά σαν εβαποριτική απόθεση, δηλαδή από καθίζηση αλάτων λόγω εξάτμισης νερών υψηλής αλατότητας, αλλά και μέσω αντίδρασης όξινων θειικών διαλυμάτων με ανθρακικά πετρώματα ή ακόμα και δευτερογενώς, από οξείδωση σουλφιδικών ορυκτών και ενυδάτωση του ανυδρίτη (Cressey, 2005). Τα μεγαλύτερα γνωστά κοιτάσματα γύψου βρίσκονται σε στρώματα του Περμίου, γενικά όμως είναι ευρύτατα διαδεδομένα παγκοσμίως. Στην Ελλάδα υπάρχουν πολλά γνωστά αποθέματα, ιδίως στα Ιόνια νησιά-Δυτική Ελλάδα, στην Κρήτη, στα Δωδεκάνησα, στην Καρδίτσα και στην Καβάλα (Orykta.Gr, n.d.). Σύμφωνα με τα στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, από την εκμετάλλευση αυτών κατά το έτος 2018 παράχθηκαν 827.298 τόνοι του ορυκτού, εκ των οποίων οι 424.395 τόνοι προορίστηκαν για εξαγωγές (ΥΠΕΚΑ, 2019). Είναι ορυκτό χρήσιμο γιατί είναι απαραίτητο στην τσιμεντοβιομηχανία, στην οικοδομική, στην ιατρική και αλλού (Cressey, 2005). Έχει αναφερθεί ακόμα η χρήση του σαν υλικού πλήρωσης στις βιομηχανίες χαρτιού, πλαστικού, χρωμάτων, ελαστικών και συγκολλητικών υλικών (Kuzvart, n.d.)

<u>Ο ανυδρίτης από την άλλη είναι σύνηθες ιζηματογενές ορυκτό του ορθορομβικού κρυσταλλικού συστήματος</u>. Εκτός των εβαποριτικών πετρωμάτων μπορεί να αποτεθεί και σε υδροθερμικές φλέβες, ενώ οι πιο σημαντικές εμφανίσεις του παγκοσμίως είναι στο Μεξικό, το Περού, τη Γερμανία και το New Mexico των ΗΠΑ (Harben and Bates 1984). Στην Ελλάδα

βρίσκεται σε εβαπορίτες στην Ήπειρο, Ακαρνανία, Κυλλήνη, Ζάκυνθο και στην Κρήτη - Ιόνιος Ζώνη.

**Βαρύτης (BaSO<sub>4</sub>)-σελεστίνης (SrSO<sub>4</sub>):** πρόκειται για δύο ορυκτά που αντιπροσωπεύουν τα ακραία μέλη μιας συνεχούς σειράς στερεών διαλυμάτων στο σύστημα βαρίου-στροντίου, και τα οποία έχουν ορθορομβική κρυσταλλική δομή. <u>Ο βαρύτης ειδικά έχει ιδιαίτερη αξία αναφοράς τόσο γιατί οι δυνατότητες σχηματισμού του καλύπτουν κάθε είδος γεωλογικού περιβάλλοντος, ιζηματογενών, πυριγενών και μεταμορφικών διεργασιών με ηλικίες από ~3,5 Ga έως και σύγχρονες (άρα απαντώνται και σε ποικιλία γεωλογικών σχηματισμών), όσο και γιατί σαν μεταλλευτικό ορυκτό αξιοποιείται σε πολλές εφαρμογές, πολλών διαφορετικών κλάδων παραγωγής (Hanor, 2000). Οι περισσότερες εμφανίσεις βαρύτη έχει αναφερθεί ότι έχουν προκύψει μέσω καθίζησης από υδατικό διάλυμα, έχει εντοπιστεί δε ότι προέρχονται συγκεκριμένα από διαλύματα που αποτελούν μίξη ρευστών, με το ένα τμήμα τους να προσφέρει περιεκτικότητα σε βάριο (συνήθως μέσω απόπλυσης πυριτικών ορυκτών) και το άλλο να προσφέρει περιεκτικότητα σε διαλυμένο θειικό ιόν, π.χ. θαλασσινό νερό (Hanor, 2000). Οι χρήσεις του καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στη βιομηχανία γυαλιού, κεραμικών, πλαστικών, χρωμάτων, και αλλού, ιδίως όμως στην ενεργειακή βιομηχανία καθώς</u>



Εικ. 4 : Ρόδο βαρύτη σε γκαιτίτη με υδροθερμική προέλευση, από την τοποθεσία Μ. Λειβάδι στη Σέριφο. Πηγή:

https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/frontend/el/browse/14

οι κόκκοι του χρησιμοποιούνται σαν παράγοντας βαρύτητας στα γεωτρητικά ρευστά (Kyle, 1994). Στην Ελλάδα υπάρχουν γνωστά κοιτάσματα βαρύτη (π.χ. σε επιθερμικά κοιτάσματα στη Μήλο-Κίμωλο, σε φλεβικά κοιτάσματα στη Μύκονο και αλλού), εκ των οποίων κάποια είναι υπό εκμετάλλευση και κάποια όχι (Orykta.Gr, n.d.). Ο σελεστίνης από την άλλη έχει πολύ μικρότερο εύρος σχηματισμού και εξάπλωσης από ότι ο βαρύτης ενώ οι περισσότερες μεγάλες εμφανίσεις του σχετίζονται με την παρουσία υπερ-αλμυρών νερών που φέρουν στρόντιο σαν διαλυμένο υλικό και τα οποία αντιδρούν με πρωτογενή γύψο ή ανυδρίτη (Hanor, 2000).

Η παραπάνω κατηγοριοποίηση χρησιμεύει για να αναδειχθούν μερικοί από τους πιο βασικούς τύπους θειικών ορυκτών, ειδικότερα όσον αφορά στην περιοχή μελέτης και κάποια χαρακτηριστικά τους, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι περικλείει το πλήρες εύρος τους ούτε ότι συνοψίζει όλες τις ομαδοποιήσεις που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ανάλογα με τους στόχους της κάθε μελέτης.

Όσον αφορά στα περιβάλλοντα σχηματισμού των θειικών ορυκτών αναφέρθηκαν παραπάνω επιγραμματικά κάποια στοιχεία ανά περίπτωση. <u>Γενικά όμως μπορούμε να πούμε ότι μπορούν</u> <u>να σχηματιστούν τόσο σαν πρωτογενή όσο και σαν δευτερογενή ορυκτά από την εξαλλοίωση</u> <u>προϋπάρχοντων, σε μεγάλη ποικιλία συνθηκών.</u>

Σαν πρωτογενή ορυκτά προκύπτουν από χημική καθίζηση όταν μεταβληθούν οι φυσικοχημικές συνθήκες ή/και η χημική σύσταση του διαλύματος μέσα στο οποίο

περιέχονται, ενω σαν δευτερογενή αναπτύσσονται λόγω εξαλλοίωσης προϋπάρχοντων θειικών ή άλλων ορυκτών (π.χ. μέσω αντιδράσεων ενυδάτωσης και αφυδάτωσης όπως αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω).

Βασικό περιβάλλον απόθεσής τους είναι οι ιζηματογενείς εβαποριτικές λεκάνες, είτε θαλάσσιες είτε λιμναίες όπου σε κάθε περίπτωση η πηγή του υλικού απόθεσης είναι το νερό σαν αλατούχο διάλυμα και οι παράγοντες που καθορίζουν το είδος της παραγένεσης ορυκτών που σχηματίζονται είναι η προέλευση του νερού και η χημική σύστασή του. Το σύγχρονο θαλασσινό νερό είναι ένα διάλυμα που προκύπτει από μίξη ποταμοχειμάρριου νερού (μετεωρικό ή/και υπόγειο εμπλουτισμένο με χημικά στοιχεία από τη διάβρωση των ηπειρωτικών πετρωμάτων) και αλατούχων διαλυμάτων προερχόμενων μέσω θερμικής ροής από τις μεσοωκεάνιες ράχες σε συγκεκριμένη αναλογία μεταξύ τους. Κατά την βαθμιαία εξέλιξη της εξάτμισης του θαλασσινού νερού σε εβαποριτική λεκάνη δίνει μια αλληλουχία ορυκτολογικών παραγενέσεων που ξεκινά από τον ασβεστίτη+γύψο, σε περνά ασβεστίτη+ανυδρίτη+αλίτη+πολυαλίτη+εψομίτη ένα σύστημα και καταλήγει σε ασβεστίτη+ανυδρίτη+αλίτη+κιζερίτη+καρναλίτη+μπισοφίτη (R. Spencer & Hardie, 1990). Το κατά πόσον βέβαια αυτοί οι συνδυασμοί κάνουν όντως την εμφάνισή τους στα εβαποριτικά πετρώματα που βρίσκονται σήμερα στην επιφάνεια εξαρτάται και από άλλους παράγοντες.

Η ίδια αρχή πρωτογενούς απόθεσης των θειικών ορυκτών διέπει και όσα έχουν υδροθερμική προέλευση και συνδέονται σε γενικές γραμμές με μαγματικές διεργασίες, π.χ. σε ενεργά γεωθερμικά πεδία, στην επιφάνεια και σε ρηχό βάθος σε ενεργά ηφαίστεια, σε υποθαλάσσιες «καμινάδες» ή τμήματα μεσοωκεάνιων ράχεων και αλλού. Βέβαια λόγω της μεγαλύτερης ποικιλίας πιθανών πηγών του νερού σαν βασικό διαλύτη του υδροθερμικού ρευστού, της συνεχούς αλληλεπίδρασης του ρευστού με τα περιβάλλοντα πετρώματα μέσα από τα οποία διέρχεται με αποτέλεσμα την διαρκώς μεταβαλλόμενη στο χρόνο χημική σύστασή του, και άλλων παραγόντων δε γίνεται να καθοριστεί κάποια συγκεκριμένη πρότυπη σειρά ορυκτών παραγενέσεων όπως έγινε παραπάνω (Σκαρπέλης, 2006). Άλλα συστήματα όπου συμβαίνει εκτενής απόθεση θειικών ορυκτών και τα ενεργά ατμιδικά πεδία που σχετίζονται με ηφαιστειότητα.

Στην πρώτη περίπτωση εννοείται κάθε εμφάνιση σουλφιδίων εκτεθειμένων σε οξειδωτικούς παράγοντες, ειδικά του σιδηροπυρίτη FeS<sub>2</sub>, όμως όπως είναι λογικό το φαινόμενο είναι ιδιαίτερα έντονο σε τοποθεσίες μεγάλης συγκέντρωσής τους, γι' αυτό και υπάρχουν πολλές αναφορές για εμφανίσεις θειικών ορυκτών σε ορυχεία γαιανθράκων και σε τοποθεσίες εξόρυξης κοιτασμάτων θειούχων ορυκτών, τόσο σε έπιφανειακές όσο και σε υπόγειες εκμεταλλεύσεις αλλά και στα παράγωγα της εξόρυξης όπως είναι οι σωροί σκωριών (Jambor et al., 2000; Nordstrom, 1982). Όλη η διαδικασία της οξείδωσης περιγράφεται συνήθως από τη χημική εξίσωση :

FeS<sub>2</sub>(s) + 15/4 O<sub>2</sub>(aq) + 7/2 H<sub>2</sub>O(l) → Fe(OH)<sub>3</sub>(s) + 2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq), αν και υπάρχουν αρκετά ενδιάμεσα βήματα και αντίστοιχα ορυκτά παράγωγα σε σχέση με αυτά που περιγράφει. Η αρχή της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη γίνεται από την επαφή του με το οξυγόνο σε υδατικό διάλυμα αρχικά ουδέτερου προς δημιουργία ουδέτερου θείου. Αυτό στη συνέχεια ανάλογα με το αν το διάλυμα είναι λίγο ή πολύ οξειδωτικό μετατρέπεται σε αυτοφυές θείο ή απελευθερώνει θειικά ανιόντα και κατιόντα υδρογόνου, μειώνοντας έτσι το pH του διαλύματος. Στο πιο όξινο πλέον περιβάλλον ο τρισθενής σίδηρος γίνεται πιο διαλυτός και παίρνει το ρόλο βασικού οξειδωτικού παράγοντα που συνεχίζει την απόσύνθεση του σιδηρροπυρίτη, ειδικά σε pH κάτω από 3. Η στοιχειομετρία αυτής της εξέλιξης είναι η εξής:

**FeS<sub>2</sub>(S) + 14Fe<sup>3+</sup>+ 8H<sub>2</sub>O -> 15Fe<sup>2+</sup>+ 2SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>+ 16H<sup>+</sup>**. Αναντικατάστατο ρόλο στην πορεία των αντιδράσεων παίζουν μια σειρά από οξειδωτικά οξύφιλα βακτήρια όπως είναι τα Thiobacillus ferrooxidans, thiooxidans και acidophilus. Ο ρυθμός εξέλιξης όλης της διαδικασίας επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία άλλων θειούχων ορυκτών, την επιφανειακή έκταση των κόκκων σιδηροπυρίτη αλλά και από τη θερμοκρασία, την παροχή νερού και άλλους παράγοντες που σχετίζονται με τον υδρολογικό κύκλο, το εποχικό κλίμα, κλπ (Nordstrom, 1982). Αυτοί οι παράγοντες διαμορφώνουν και τον κύκλο ζωής των παράγωνων θειικών ορυκτών, πολλά εκ των οποίων είναι πολύ ευδιάλυτα, άρα και εφήμερα, με την ακμή τους κατά τις ξηρές περιόδους ή μεταξύ των κατακρημνισμάτων. <u>Μια τυπική αλληλουχία σχηματισμού τέτοιων ορυκτών που παράγονται από την εξάτμιση του διαλύματος είναι αρχικά μελαντερίτης, που σε περίπτωση αύξησης της θερμοκρασίας αφυδατώνεται σε ροζενίτη ή και σομολνοκίτη (τον μονοϋδρίτη του συστήματος) που στη συνέχεια υπό εξέλιξη οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου δίνει κοπιαπίτη (Jambor et al., 2000; Nordstrom, 1982).</u>

Στην περίπτωση απόθεσης θειικών ορυκτών σε ατμιδικά (ή «φουμαρολικά») πεδία εντάσσεται και η συγκεκριμένη εργασία όσον αφορά στο Σουσάκι και για τα χαρακτηριστικά της ορυκτολογίας της περιοχής θα γίνει εκτενέστερη αναφορά παρακάτω. Σαν πιο γενική παρατήρηση όμως αξίζει να αναφερθεί ότι τα θειικά μαζί με τα αλογονίδια αποτελούν την ομάδα ορυκτών με την μεγαλύτερη ποικιλία αριθμού ειδών στα ατμιδικά πεδία όλης της Ευρώπης (Balić-Žunić et al., 2016a). Σύμφωνα με την ίδια εργασία τα ατμιδικά πεδία αποτελούν περίπλοκα συστήματα, όπου οι διαδικασίες ορυκτοποίησης ελέγχονται από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες με αποτέλεσμα και τα προϊόντα τους, οι κύριες ορυκτολογικές παραγενέσεις να εμφανίζουν μεγάλη ποικιλομορφία τόσο μεταξύ πεδίων σε διαφορετικά ηφαιστειακά (ή μετα-ηφαιστειακά) συστήματα όσο και μεταξύ πεδίων του ίδιου συστήματος. Και αυτό παρά το γεγονός ότι τα θερμά αέρια σε τέτοιες περιοχές αποτελούνται από παρόμοιους, κοινούς, συνδυασμούς των βασικών αέριων συστατικών (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCl, HF, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S). Αντιθέτως, <u>σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει το γεγονός ότι τα πεδία απαερίωσης</u> θερμών αερίων ηφαιστειακής προέλευσης είναι συστήματα με υψηλή κινητική ενέργεια και δυναμικό αντιδράσεων, στα οποία υπάρχει αλληλεπίδραση στερεών, ρευστών και αέριων φάσεων με διαρκώς μεταβαλλόμενες συνθήκες που περιλαμβάνουν την ατμόσφαιρα, θερμά αέρια και υδροθερμικά ρευστά, μετεωρικό νερό και ηφαιστειακά-περιβάλλοντα πετρώματα. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον τα θειικά ορυκτά αποτίθενται σε γενικές γραμμές είτε σαν προϊόντα εξάχνωσης λόγω αλλαγών στη σύσταση και θερμοκρασία των μητρικών αερίων κυρίως μέσω αντιδράσεων των συσσωρευμένων αερολυμάτων με τις στερεές φάσεις και τη δράση νερού ή υδρατμών είτε σαν αποτέλεσμα κρυστάλλωσης από διάλυμα. Σε κάθε περίπτωση η γένεση και εξαφάνιση των ατμιδικών ορυκτών, συμπεριλαμβανόμενων των θειικών, είναι διαδικασία πολύ μικρής διάρκειας όσον αφορά στο γεωλογικό χρόνο αν σκεφτούμε ότι πρόκειται για φάσεις που δημιουργούνται σε πολύ ασταθείς συνθήκες, σε μεγάλη εγγύτητα με τους παράγοντες αποσάθρωσης και διάβρωσης και ότι η απαερίωση που είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό τους κάνει και αυτή έναν κύκλο. Όταν παύει να υφίσταται, οι ορυκτές φάσεις που σχετίζονταν με αυτή διαλύονται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους (Balić-Žunić et al., 2016a).



Εικ. 5: Από αριστερά προς τα δεξιά, λογχοειδείς κρύσταλλοι θείου από τη Νίσυρο και κρύσταλλοι γύψου από το Σουσάκι (Balić-Žunić et al., 2016).



Εικ. 6: Βοτρυοειδές συσσωμάτωμα ρομβόκλαστου με βελονοειδείς κρυστάλλους αλοτριχίτη, δείγμα από τη Νίσυρο (Balić-Žunić et al., 2016).

## 3. Γεωλογία της ευρύτερης περιοχής

### 3.1 Το γεωδυναμικό καθεστώς

<u>Το ελληνικό ορογενετικό σύστημα ανήκει στην αλπική ορογένεση μέσα στο ευρύτερο πλαίσιο</u> <u>της εξαφάνισης του ωκεανού της Τηθύος, που στην περιοχή μας προκαλείται από τη σύγκλιση</u> <u>της ευρασιατικής πλάκας με το αφρικανικό περιθώριο</u>. Η μεγαλύτερη γεωτεκτονική δομή στον ελληνικό χώρο είναι το **ελληνικό τόξο**, με μήκος 1500 περίπου χιλιόμετρα. Στη δυτική Ελλάδα έχει διεύθυνση BBΔ-NNA με μια μικρή μετατόπιση από το ρήγμα μετασχηματισμού της Κεφαλονιάς, από τα Κύθηρα προς την Κρήτη κάμπτεται στον άξονα Α-Δ παίρνοντας διεύθυνση BΔ-NA και στο τμήμα Δωδεκάνησα-ΝΔ Μικρά Ασία παίρνει διεύθυνση ΝΔ-BA (Παπανικολάου & Σίδερης, 2007; Παπανικολάου, 2015).

<u>Τα επιμέρους τμήματα που αποτελούν το ελληνικό ορογενετικό τόξο είναι:</u>

- Η υποθαλάσσια οροσειρά της Ανατολικής Μεσογείου, που βρίσκεται νότια της Κρήτης και σχηματίζεται σαν πρίσμα προσαύξησης της ευρασιατικής πλάκας.
- Η ελληνική τάφρος, που αποτελεί την προτάφρο της ελληνικής ορογένεσης και η οποία στα ΝΑ της Κρήτης εξελίσσεται σε σύστημα παράλληλων δομών, που ονομάζονται Πτολεμαίος, Πλίνιος και Στράβωνας από βορρά προς νότο αντίστοιχα.
- Το ελληνικό νησιωτικό τόξο, στο οποίο εμφανίζεται αυτό καθεαυτό το φαινόμενο της ορογένεσης.
- Η οπισθοταφρική λεκάνη του Κρητικού πελάγους, που είναι εφελκυστικού τύπου δομή.
- Το ηφαιστειακό τόξο του νοτίου Αιγαίου, που σαν δομή προκαλείται από την άνοδο μάγματος προερχόμενου από το λιώσιμο της υποβυθιζόμενης αφρικανικής πλάκας και σήμερα εκτείνεται παράλληλα στη λεκάνη της τάφρου με χερσαία, νησιωτικά και υποθαλάσσια ηφαίστεια στη γραμμή Σαρωνικός κόλπος- Μήλος- Σαντορίνη- Κως-Νίσυρος (Παπανικολάου & Σίδερης, 2007).

Άλλη βασική ηπειρωτική κίνηση που επηρεάζει το σύστημα τεκτονικών τάσεων και δομών στην ευρύτερη περιοχή μας είναι αυτή του τεμάχους της Ανατολίας στην Τουρκία, που κινείται προς τα δυτικά μέσω του μεγάλου ρήγματος οριζόντιας ολίσθησης της Βόρειας Ανατολίας. Το συγκεκριμένο ρήγμα είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία μιας σειράς ρηγμάτων με ίδια διεύθυνση και κύρια συνιστώσα τάσης στον ελλαδικό χώρο, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την τάφρο του Β. Αιγαίου.

Η περιοχή του ηφαιστείου του Σουσακίου (αλλιώς ονομαζόμενη και Κρομμυωνία) βρίσκεται περίπου 65km δυτικά της Αθήνας, βόρεια του ομώνυμου χωριού κοντά στην Κόρινθο, ανήκει στη χερσόνησο της Περαχώρας και τοποθετείται μεταξύ των κωμοπόλεων των Αγ. Θεοδώρων στα ανατολικά και Αγ. Χαράλαμπου στα δυτικά, κοντά στην ΒΔ ακτή του Σαρωνικού Κόλπου. Όπως γίνεται αντιληπτό και στην εικ.7 αποτελεί επίσης το ΒΔ άκρο του σύγχρονου ηφαιστειακού τόξου.

19° 20° 21° 22° 23° 24° 25° 26° 27° 28° 29°



Εικ. 7: Αριστερή εικόνα: χάρτης στον οποίο απεικονίζονται η οροσειρά της Ανατολικής Μεσογείου, η ελληνική προτάφρος και δύο σημαντικές τεκτονικές δομές που σχετίζονται με την κατανομή των κινήσεων των λιθοσφαιρικών τεμαχών στον ελλαδικό χώρο, το ρήγμα μετασχηματισμού της Κεφαλονιάς (KTF) και η προέκταση του ρήγματος της Β. Ανατολίας (NAF) στο Αιγαίο. Στο πλαίσιο b) φαίνονται τα διανύσματα ταχυτήτων της κίνησης της προωθούμενης πλάκας. Δεξιά: το ηφαιστειακό τόξο του Ν. Αιγαίου, με τα βασικά ηφαιστειακά του κέντρα. Πηγές:

http://eprints.esc.cam.ac.uk/1311/7/Shaw.jpg, Google Earth, επίσκεψη 12/5/2019

### 3.2 Στρωματογραφία

Η στρωματογραφική στήλη της περιοχής σε γενικές γραμμές μπορεί να διακριθεί στο αλπικό υπόβαθρο, τους μετα-αλπικούς σχηματισμούς και τις ηφαιστειακές εμφανίσεις που, όπως αναφέραμε και παραπάνω, παρεμβάλλονται στους Πλειο-Πλειστοκαινικούς μεταλπικούς σχηματισμούς.

Η **αλπική ιζηματογένεση** περιλαμβάνει σχηματισμούς που ανήκουν στη γεωτεκτονική ενότητα της Υπο-πελαγονικής (Mettos et al., 1982). Πιο συγκεκριμένα από τη βάση προς την κορυφή:

- Ο κατώτερος εντοπισμένος σχηματισμός φαίνεται ότι αποτελείται από παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθους ηλικίας Αν. Τριαδικού-Κατ. Ιουρασικού οι οποίοι εμφανίζονται συχνά δολομιτιωμένοι.
- Ακολουθείται από παχυστρωματώδεις ασβεστόλιθους με απολιθώματα βελεμνιτών και αμμωνιτών τοπικά ανά περιοχές που παραπέμπουν στο Κατ.-Μέσο Ιουρασικό.
- Στη συνέχεια έχουμε ραδιολαρίτες πάχους 40m του Μέσου-Αν. Ιουρασικού, που σαν πυριτικός σχηματισμός αποτελούν ένδειξη βάθυνσης της λεκάνης ιζηματογένεσης.
- Τέλος, επωθημένα πάνω στα κατώτερα στρώματα βρίσκονται οφιολιθικά πετρώματα από τα οποία αναγνωρίζονται οι πετρολογικοί τύποι σερπεντινιωμένων περιδοτιτών, κυρίως σπινελιο-λερζόλιθοι μαζί με κάποια δουνιτικά σώματα και σερπεντινιτών ενώ υπάρχουν και κάποια βασικά σώματα, ίσως γαββρικά. Οι λερζόλιθοι έχουν σύσταση ολιβίνη-ορθο-

και λιγότερο κλινο-πυρόξενου, με σπινέλιο πλούσιο σε αργίλιο και οι σερπεντινίτες αποτελούνται κυρίως από σερπεντίνη και χλωρίτη (Fytikas & Kavouridis, 1985; IFME, 1985; Vakondios, 1996). Όλα τα υπερμαφικά αυτά σώματα της περιοχής είναι ισχυρά εξαλλοιωμένα από τη δράση υδροθερμικών ρευστών. Λόγω της έντονης πυριτίωσης έχει αποτεθεί δευτερογενής μικρο- έως κρυπτοκρυσταλλικός χαλαζίας (οπάλιος και χαλκηδόνιος) ενώ βρίσκουμε και δευτερογενή ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη και δολομίτη) σε φλέβες ιδίως μέσα στους σερπεντινίτες (Fytikas & Kavouridis, 1985). Ταυτόχρονα, ιδιαίτερα εκτεταμένη είναι η παρουσία φλεβικού μαγνησίτη τύπου stockwork ενώ στις περιοχές όπου η υδροθερμική εξαλλοίωση είναι εντονότερη έχει παρατηρηθεί μεγαλύτερη ποικιλία μορφών μαγνησίτη (σε δομές κονδυλώδεις, «κουνουπιδοειδείς» ή τύπου επιφλοιώσεων) και σχηματισμός υδρομαγνησίτη με τη μορφή «βαμβακιού» ή σαν υλικό πλήρωσης σχισμών, χουντίτη και του ορυκτού πυρορίτης σε στενή συσχέτιση με τον υδρομαγνησίτη (Stamatakis & Mitsis, 2013). Έχει μελετηθεί επίσης σαν ενδεικτικό προϊόν υδροθερμικής αργιλικής εξαλλοίωσης η περιορισμένη παρουσία χρωμιούχου σμεκτίτη (τύπου μοντμοριλλονίτη), χρωμιούχου αλλοϋσίτη και ίχνους χρωμιούχου χλωρίτη στα περιθώρια εμφάνισης ήδη έντονα εξαλλοιωμένου σερπεντινιωμένου περιδοτίτη. Η πηγή του χρωμίου αυτών των φάσεων θεωρείται ότι είναι ο σπινέλιος που περιέχουν οι λερζόλιθοι της περιοχής (Mitsis et al., 2018). Όλη η κατακερματισμένη οφιολιθική σειρά έχει επωθηθεί πριν από το Κατ. Κρητιδικό (Fytikas & Kavouridis, 1985). Οι συγκεκριμένες εμφανίσεις θεωρείται ότι αποτελούν τμήμα ενός κατακερματισμένου οφιολιθικού συμπλέγματος, αυτού των Γεράνειων Όρεων, του οποίου το μεγαλύτερο τμήμα εμφανίσεων βρίσκεται βορειότερα της περιοχής, στην εν λόγω οροσειρά, και ο οποίος αποτελείται κυρίως από σερπεντινιωμένο χαρζβουργίτη με παρουσία και αμφιβολιτικής σόλας προσαρτημένης στον περιδοτίτη (Kaplanis et al., 2013).

Μελέτες πάνω στους οφιόλιθους της περιοχής έχουν αποδείξει ότι είναι κομβικές για την πιο ολοκληρωμένη κατανόηση της γεωλογικής ιστορίας της περιοχής. Μαζί με άλλα καλύμματα στην περιοχή της Στερεάς (εκ των οποίων δυστυχώς κανένα δε σχηματίζει πλήρη σειρά αλλά πρόκειται για διαμελισμένα σώματα) αποτελούν τη συνέχεια προς τα νότια μιας ζώνης οφιολίθων με γενική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ που εκτείνεται βόρεια και σε άλλες περιοχές των Βαλκανίων. Υπάρχουν μελέτες που υποστηρίζουν ότι μεταξύ της Απουλίας και των μικροπλακών Παρνασσού και Πελαγονικής βρίσκονταν ξεχωριστά ωκεάνια τμήματα, αυτά της Κερασσιάς και των Γερανείων, ως νότιες προεκτάσεις του ωκεανού της Πίνδου των οποίων η συρραφή δημιούργησε τα διάφορα οφιολιθικά καλύμματα (π.χ. στο όρος Ελικώνα, στα Γεράνεια και αλλού) (Kaplanis et al., 2013; Pe-Piper & Piper, 2002; Robertson et al., 1991). <u>Πιο</u> συγκεκριμένα, πετρογραφικές και μικροτεκτονικές αναλύσεις πάνω στους σερπεντινιωμένους περιδοτίτες της περιοχής μελέτης και στο βορειότερο οφιολιθικό κάλυμμα που απαντά στα Γεράνεια όρη υποδεικνύουν ότι αυτά τα σώματα εξωθήθηκαν στην πλατφόρμα της Πελαγονικής (ή Υπο-πελαγονικής) με φορά από τα δυτικά ως τόπο προέλευσης προς τα ανατολικά. Ταυτόχρονα φαίνεται ότι φέρουν ενδείξεις επίδρασης ασθενοσφαιρικής ροής <u>πάνω από μία SSZ, για την προέλευση των οποίων έχει προταθεί ένα πιθανό μοντέλο</u> οπισθοχώρησης πλάκας (Kaplanis et al., 2013).

Πάνω από το αλπικό υπόβαθρο βρίσκουμε τους εξής σχηματισμούς:

- Κατά τη διάρκεια του Πλειοκαίνου έχουν αποτεθεί σχηματισμοί κροκαλοπαγών με κόκκους οφιολιθικούς-ασβεστολιθικούς-πυριτολιθικούς, που φαίνεται δηλαδή να προέρχονται από τα αλπικά ιζήματα της περιοχής, ψαμμιτών, μαργαϊκών ψαμμιτών και σε εναλλαγές μεταξύ τους άμμοι, αμμώδεις μάργες και μικρά λιγνιτικά στρώματα.
- Στη συνέχεια, κατά το Πλειο-Πλειστόκαινο αποτέθηκαν συμπαγή και πιο χαλαρά κροκαλοπαγή, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, μαργαϊκά κροκαλοπαγή, αμμώδεις μάργες και ψαμμίτες σε εναλλαγές μεταξύ τους.

Ακόμη νεότερες αποθέσεις του Πλειστοκαίνου περιλαμβάνουν ποικίλα κροκαλοπαγή, άμμους και ιλύες ποταμοχερσαίας προέλευσης ενώ κατά το Ολόκαινο εντοπίζονται αλλουβιακές αποθέσεις (Fytikas & Kavouridis, 1985).



Εικ. 8: Γεωλογικός χάρτης του ΙΓΜΕ, τμήμα φύλλου Σοφικόν, κλίμακα 1:50.000, 1985.

T<sub>i-s</sub>.k: ασβεστόλιθοι κατά θέσεις δολομιτιωμένοι του Μέσου-Αν. Τριαδικού, J<sub>i-m</sub>.k: ασβεστόλιθοι Κατ.-Μέσου Ιουρασικού, Ο: οφιολιθική σειρά, δα: ηφαιστειακά πετρώματα, Pl.c<sub>1</sub>-Pl.m,l,c- Pl.c<sub>2</sub>- Pl.c,st: κροκαλοπαγή, μάργες, μαργαϊκά κροκαλοπαγή, μαργαϊκοί ψαμμίτες και άμμοι του Πλειοκαίνου, Pl.m,c: πρόκειται για τον σχηματισμό «Θειόχωμα» και περιλαμβάνει αμμούχες μάργες, συνεκτικά και χαλαρά κροκαλοπαγή σε εναλλαγές, με ενδιαστρώσεις λιγνιτών και πυροκλαστικών ιζημάτων, Pl-Pt.m-Pl-Pt.c: θαλάσσιες, υφάλμυρες και λιμναίες αποθέσεις, κυρίως μάργες που μεταβαίνουν πλευρικά σε μαργαϊκούς ψαμμίτες και μαργαϊκά κροκαλοπαγή, Pt.c: ποταμοχερσαίες Πλειστοκαινικές αποθέσεις, Pt.cs: παλιοί κώνοι κορημάτων, sc,os: σύγχρονα πλευρικά κορήματα, al: αλλούβια, el: ελλουβιακός μανδύας με in situ απόθεση υλικών εξαλλοίωσης, H.cd: άμμοι και κροκάλες ακτών.

Τα είδη των Πλειοκαινικών και Πλειο-Πλειστοκαινικών αποθέσεων της περιοχής χαρακτηρίζονται γενικά από απότομες οριζόντιες, στην εξάπλωσή τους στο χώρο, και κάθετες, στο βάθος, μεταβάσεις μεταξύ τους, κάτι που σημαίνει ότι σε διαφορετικές τοποθεσίες έχουν αναγνωριστεί ξεχωριστές λιθοστρωματογραφικές τομές, όπως φαίνεται και από την Εικ.8 για την περιοχή Θειόχωμα. Σε καθεμία από αυτές επικρατούν ιδιαίτερα παλαιοπεριβαλλοντικά και πετρολογικά χαρακτηριστικά που μαρτυρούν την παλαιογεωγραφική εξέλιξη της περιοχής. Για παράδειγμα στην περιοχή Αγ. Χαράλαμπος έχει αναγνωριστεί ότι οι αποθέσεις είναι μαργαϊκές Πλειο-Πλειστοκαινικές και υποδηλώνουν λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον στο οποίο επικρατούν χαμηλοί ρυθμοί ιζηματογένεσης με σταθερή παροχή γλυκού νερού αλλά και ενισχυμένη παρουσία υφάλμυρου νερού στα ανώτερα τμήματα (Κοτσιμπού, 2017; Μέττος et al., 1988). Από τη σύνθεση τέτοιων τομών έχει αναγνωριστεί γενικά ότι λόγω τεκτονικών ανοδικών/καθοδικών κινήσεων της περιοχής και μεταβολών στη στάθμη της θάλασσας η τροφοδοσία της λεκάνης ιζηματογένεσης κατά το Πλειόκαινο-Πλειστόκαινο προερχόταν από το Νότο, ενώ τα πιο σύγχρονα Τεταρτογενή ποταμοχειμάρρια ιζήματα προήλθαν από τα βόρεια της λεκάνης (Mettos et al., 1982).

### 3.3 Ηφαιστειακή και μετα-ηφαιστειακή δραστηριότητα

Η ηφαιστειότητα της Κρομμυωνίας προδίδεται από ηφαιστειακά πετρώματα που χωρίζονται σε δύο ομάδες εμφανίσεων περιορισμένης έκτασης: η μία εντοπίζεται στα δυτικά και η άλλη στα ανατολικά της περιοχής. Η δυτική ομάδα εντοπίζεται στα βόρεια και στα BA του χωριού Καλαμάκι, περιλαμβάνει πετρώματα με ηλικίες μεταξύ **3,6~4,0 Ma** και σχετίζεται στο χώρο με τα κανονικά ρήγματα που οριοθετούν το Ολοκαινικό αλλουβιακό ριπίδιο του Καλαμακίου και το horst Χαράλαμπου. Η ανατολική ομάδα αποτελείται από εμφανίσεις μεταξύ Σουσακίου και Αγ. Χαράλαμπου με ραδιομετρικές ηλικίες **2,3~2,8 Ma**, των οποίων η κατανομή σχετίζεται και αυτή με τον τεκτονικό ιστό της περιοχής, είτε πρόκειται για παράκτια ρήγματα του Σαρωνικού είτε ρήγματα που οριοθετούν τους σερπεντινίτες μιας τοποθεσίας που ονομάζεται Κόκκινη Σπηλιά. Πετρολογικά, όλες οι εμφανίσεις είναι κυρίως **ασβασταλκαλικοί δακίτες-ρυοδακίτες υψηλού K** με τη μορφή μικρών δόμων και ροών λάβας ή απομειναριών τους, που υπέρκεινται των Πλειοκαινικών ιζημάτων της περιοχής (Fytikas & Kavouridis, 1985; Georgia Pe-Piper & Hatzipanagiotou, 1997).

<u>Από τις ηλικίες σχηματισμού καταλαβαίνουμε ότι η ηφαιστειακή δραστηριότητα στο Σουσάκι</u> <u>έλαβε χώρα βασικά κατά το Πλειόκαινο-όριο Πλειοκαίνου με Πλειστόκαινο</u>, σύγχρονα δηλαδή και με άλλα ηφαιστειακά κέντρα του τόξου, αυτά της Αίγινας, του Πόρου και της Μήλου, σε αντίθεση με τα ηφαιστειακά κέντρα των Μεθάνων, της Σαντορίνης και της Νισύρου που μετά από μια εξασθένηση της ηφαιστειότητας του τόξου κατά το Αν. Πλειόκαινο, αναπτύσσονται με ηλικίες από Μέσο Πλειστόκαινο ως σήμερα. Τα στοιχεία αυτά σχετικά με την εκδήλωση δύο διακριτών χρονικά και χωρικά φάσεων ηφαιστειότητας θεωρείται μέχρι στιγμής ότι οφείλονται σε δύο φάσεις υποβύθισης λεκάνης στο χώρο του τόξου συνδυαστικά με εφελκυστικά γεγονότα. Για την ακρίβεια, βάσει συγκεκριμένων δεικτών που χρησιμοποιούνται στην ισοτοπική γεωχημεία όπως ο ε<sub>Nd</sub>, έχει προταθεί ότι το μάγμα από το οποίο προήλθαν τα ηφαιστειακά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής Σουσακίου αντιπροσωπεύει τα πρώτα στάδια τήξης λιθοσφαιρικού μανδύα και ότι στη δισδικασία αυτή έχουν αφήσει το αποτύπωμά έδρασαν καταλυτικά στην έναρξη της μερικής τήξης, υποβοηθούμενα από την αποσυμπίεση λόγω εφελκυσμού (Georgia Pe-Piper & Hatzipanagiotou, 1997).

Σήμερα το ηφαίστειο του Σουσακίου θεωρείται ανενεργό, παρ' όλα αυτά όμως εμφανίζει μετα-ηφαιστειακή δραστηριότητα. Διεργασίες που γενικά σχετίζονται με αυτήν θεωρούνται **τα ατμιδικά φαινόμενα, η παρουσία θερμών πηγών και άλλα**. Τα ατμιδικά πεδία μπορούν να χωριστούν σε 3 κύριες κατηγορίες, χαρακτηριζόμενα ως φουμαρόλες, σολφατάρες ή μοφέττες, κατά αναλογία της θερμοκρασίας και σύστασης των εκλυόμενων θερμών αερίων. Οι φουμαρόλες είναι ατμίδες με θερμοκρασίες από 100 έως 900°C , όπου μετά την ανέξοδο και ψύξη των ατμών στην επιφάνεια, αυτοί σχηματίζουν άνυδρα, στερεά χλωριούχα άλατα με διάφορες κρυσταλλικές μορφές σαν επανθίσματα στα τοιχώματα των περιβάλλοντων πετρωμάτων. Φουμαρόλες με χαμηλότερες θερμοκρασίες στα πλαίσια αυτού του δοσμένου φάσματος (έως 500°C) αναφέρεται να σχηματίζουν και άλλες ενώσεις, αμμωνιακές, βορικές και άλλες. Οι σολφατάρες συνήθως έχουν εύρος θερμοκρασιών από 90 έως  $300^\circ$ C και τα αέριά τους αποτελούνται κατά κύριο λόγο από H<sub>2</sub>S και σε μικρότερο ποσοστό από CO<sub>2</sub>, κάτι που σημαίνει ότι τα στερεά που προκύπτουν είναι κατά κύριο λόγο ένυδρα θειικά άλατα. Τέλος, οι μοφέττες είναι το είδος των ατμιδικών πεδίων με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες (μικρότερες των 100°C και συνήθως μέσα στο εύρος 20-30°C) και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα CO<sub>2</sub> στη σύστασή τους. Στην περιοχή του Σουσακίου υπάρχει ατμιδικό πεδίο που θεωρείται χαρακτηριστική μοφέττα.

<u>Φαινόμενο που επίσης σχετίζεται συχνά με την ηφαιστειότητα και την παρουσία μαγματικών</u> <u>Θαλάμων που επηρεάζουν τη γεωθερμική βαθμίδα μιας περιοχής, αυξάνοντας τη θερμική ροή</u> <u>σε αυτή, είναι η γεωθερμική δραστηριότητα, που εκφράζεται με την παρουσία πεδίων</u> <u>υψηλής (T>180°C), μέσης (180°C>T>100°C) και χαμηλής ενθαλπίας (T<100°C).</u> Στα πλαίσια της εξερεύνησης του γεωθερμικού δυναμικού της Ελλάδας, από το IΓΜΕ μέσα στις δεκαετίες 1970-1990 κυρίως αλλά και με μεταγενέστερες μελέτες, έχουν ανιχνευθεί τέτοια γεωθερμικά πεδία, με τα υψηλής ενθαλπίας να συνδέονται με τα ενεργά κέντρα ηφαιστειόητας του ηφαιστειακού τόξου όπως στη Μήλο και στη Νίσυρο, και τα χαμηλής ενθαλπίας να είναι τα πιο διαδεδομένα σε όλο τον ελληνικό χώρο (στη Μήλο, την Κίμωλο, τη Σαντορίνη, τη Χίο, την Κω, την Ικαρία αλλά και εκτός ηφαιστειακού τόξου, στη Μακεδονία, στη Θράκη και αλλού) (Fytikas et al., 1995; Papachristou et al., 2014). Τέτοιο γεωθερμικό πεδίο, χαμηλής ενθαλπίας υπάρχει και στο Σουσάκι (Fytikas et al., 1995; Fytikas & Kavouridis, 1985).

Λόγω του γεγονότος ότι τα παραπάνω φαινόμενα συχνά δημιουργούνται από κοινό συνδυασμό γεωλογικών συνθηκών και αποτελούν αναπόσπαστα μέρη ενός σύνθετου και πολύπλοκου αλλά ενιαίου γεωλογικού περιβάλλοντος, οι περιοχές στις οποίες αυτά εκφράζονται, όπως το Σουσάκι, χαρακτηρίζονται με διαφορετικό τρόπο στη βιβλιογραφία, αναφέρονται όμως σε ένα κοινό σύστημα.

### 3.4 Γεωθερμικό πεδίο και τεκτονικός ιστός

Στην περιοχή μελέτης έχουν πραγματοποιηθεί μια σειρά γεωτρήσεις, διανοίξεις πηγαδιών και άλλες τεχνικές οι οποίες έχουν αναδείξει την <u>παρουσία **τριών κύριων διαπερατών** σχηματισμών: οι δύο από αυτούς είναι ρηχοί, σε βάθη μικρότερα των 200m και βρίσκονται μέσα στα Νεογενή ιζήματα και στην επώθηση των οφιολιθικών πετρωμάτων με θερμοκρασίες 60-80°C και 60-67°C αντίστοιχα, ενώ ο τρίτος εντοπίζεται βαθύτερα, μεταξύ 500 και 1100m, εντός των Τριαδικο-Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων, με θερμοκρασίες στο εύρος 50-63°C (Fytikas et al., 1995). Τα θερμά νερά αυτού του συστήματος ανήκουν γενικά στον τύπο Cl-Na και παρουσιάζουν τιμές αλατότητας μεταξύ 39-49 g/l (Fytikas et al., 1995).</u>

Οι ατμίδες που συνοδεύουν το γεωθερμικό πεδίο της περιοχής φαίνεται ότι εκλύονται μέσω φυσικών ή τεχνητών ανοιγμάτων στην επιφάνεια των πετρωμάτων, με αρκετά από αυτά να εντοπίζονται στην τοποθεσία όπου είναι εντονότερα και τα δείγματα υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Τα θερμά αέρια φαίνεται να φέρουν θερμοκρασίες 35 έως 45°C ενώ έχει υπολογιστεί ότι η ροή συσσώρευσης των αερίων απευθείας έξω από τα σημεία εξόδου τους βρίσκεται στα 0,014m<sup>3</sup>/s περίπου για το συνολικό όγκο των γεωθερμικών αερίων (D'Alessandro et al., 2006). Επίσης, μετρήσεις έχουν δείξει ότι τα γεωθερμικά αέρια αποτελούνται από CO2 σε ποσοστό πάνω από 95% και από CH4 και H2S σε μικρά ποσοστά (περίπου 1% και 4% αντίστοιχα), ενώ η ποσότητα του παραγόμενου αέριου CO<sub>2</sub> που διαχέεται προς το περιβάλλον κυμαίνεται στα 630g/s (D'Alessandro et al., 2006). Φαίνεται ότι αυτές οι τιμές παραγωγής CO<sub>2</sub> είναι ίδιας τάξης με αυτές που κυριαρχούν σε άλλα γεωθερμικά συστήματα, σε κέντρα ενεργούς ηφαιστειότητας όπως αυτά της Νισύρου και της Σαντορίνης. Δεδομένα υπάρχουν επίσης για την ποσότητα παραγόμενου CH4 και τα πιο σύγχρονα από αυτά την τοποθετούν στους 19 t/a (D'Alessandro et al., 2010) ενώ η ίδια μελέτη απέδειξε για πρώτη φορά την ύπαρξη μεθανοτροφικών βακτηρίων που ευδοκιμούν και αναπτύσσουν έντονη δραστηριότητα λόγω της υψηλής ροής μεθανίου στην περιοχή παρά την ύπαρξη ανοξικού, θερμού περιβάλλοντος χαμηλού pH που τυπικά θεωρείται ακατάλληλο για αυτά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα μέρος του γεωθερμικού CH<sub>4</sub> να καταναλώνεται από αυτά τα βακτήρια μειώνοντας τα ποσοστά του που παραμένουν στην ατμόσφαιρα.

Το γεωθερμικό πεδίο και τα συνοδά του φαινόμενα κυκλοφορίας θερμών υδροθερμικών ρευστών φαίνεται ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην κυκλοφορία συγκεκριμένων μεταλλικών συστατικών προερχόμενων κυρίως από το οφιολιθικό κάλυμμα. Αυτό αφήνει το αποτύπωμά του στη γεωχημεία του εδάφους και των υπόγειων νερών στο Σουσάκι, αφού το μεν είναι φυσικά επιμολυσμένο σε μέταλα όπως το νικέλιο, το μαγγάνιο και το χρώμιο, έχει υψηλές συγκεντρώσεις επίσης σε σίδηρο και κοβάλτιο ενώ και τα νερά είναι εξαιρετικά εμπλουτισμένα σε νικέλιο (Kelepertsis et al., 2001). Στο σύστημα μητρικά πετρώματαιζηματογενείς αποθέσεις-εδάφη-νερά η έκπλυση ή απορρόφηση αυτών των στοιχείων καθορίζεται από αντιδράσεις όπως οι οξειδοαναγωγικές και από συνθήκες όπως του pH.

Υπάρχουν πολλές αναφορές σχετικά με το ότι η παρουσία γεωθερμικού H<sub>2</sub>S αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην ανάπτυξη βλάστησης, με αποτέλεσμα στις τοποθεσίες με πιο έντονη τη δράση των ατμίδων να μην υπάρχει παρά μόνο αραιή φυτοκάλυψη (ενδεικτικά D'Alessandro et al., 2009 κ.ά.), κάτι που επιβεβαιώθηκε και στην εργασία υπαίθρου της συγκεκριμένης μελέτης. Μελέτες σχετικά με το ζήτημα δείχνουν ότι η συγκέντρωση H2S στην ατμόσφαιρα μειώνεται ταχύτατα όσο απομακρυνόμαστε από τα σημεία έκλυσης ενώ το φαινόμενο αυτό ενισχύεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, πιθανότατα λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής που ευνοούνται από την αυξημένη ηλιοφάνεια και θερμοκρασία (D'Alessandro, Brusca, et al., 2009).

Η κυκλοφορία των θερμών νερών/υδροθερμικών ρευστών μαζί με όλη την ανάπτυξη γενικά των γεωθερμικών ταμιευτήρων φαίνεται ότι έχουν καθοριστεί από τον τεκτονικό ιστό της περιοχής. Το τεκτονικό σύστημα της περιοχής αποτελεί τμήμα των πιο μεγάλης κλίμακας δομών, συγκεκριμένα της κοντινής Κορινθιακής τάφρου και του κόλπου του Σαρωνικού. <u>Τα κύρια συστήματα ρηγμάτων χωρίζονται σε δύο ομάδες: μία με γενική διεύθυνση Α-Δ που συνδέεται με την ηφαιστειότητα στο Σουσάκι (είναι η αρχαιότερη των δύο) και η δεύτερη με διεύθυνση ρηγμάτων **ΒΔ-ΝΑ.** Και οι δύο έχουν σχετικά πρόσφατη δραστηριότητα, η παλιότερη ομάδα μέσω επανενεργοποίησης των ρηγμάτων της, όπως μαρτυρά το γεγονός ότι από αυτή έχουν επηρεαστεί τα Πλειο-Πλειστοκαινικά ιζηματογενή στρώματα. Με βάση τα χαρακτηριστικά των ρηγμάτων και της επιρροής τους στους σχηματισμούς έχουν αναφερθεί δύο κύριες φάσεις έκτασης στην περιοχή, με ένα ενδιάμεσό τους επεισόδιο συμπίεσης που γίνεται αντιληπτό από κάποια ανάστροφα ρήγματα. Η πρώτη εφελκυστική φάση έλαβε χώρα κατά το Πλειόκαινο και Κατ. Πλειστόκαινο ενώ φαίνεται ότι συνδέεται με κάποια από τις φάσεις διάνοιξης της Κορινθιακής τάφρου και η δεύτερη διαρκεί από το Μέσο Πλειστόκαινο έως και σήμερα (Fytikas & Kavouridis, 1985).</u>

<u>Σχετικά με το μηχανισμό γένεσης του γεωθερμικού πεδίου έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα.</u> Οι παραπάνω συγγραφείς θεωρούσαν ότι οι παλιοί ανθρακικοί σχηματισμοί, με τους υπερκείμενους αδιαπέρατους οφιόλιθους ή τα νεότερα Πλειο-Πλειστοκαινικά ιζήματα να λειτουργούν σαν «καπάκι», αποτελούν γεωθερμικό ταμιευτήρα του οποίου τα διαλύματα μαζί με τα θερμά αέρια και μετεωρικό ή θαλάσσιο νερό κυκλοφορούν στην περιοχή με τη βοήθεια των κανονικών ρηγμάτων Πλειοκαινικής/Τεταρτογενούς ηλικίας που επιτρέπουν και κάθετη κυκλοφορία. Αργότερα προτάθηκε (Demange et al., 1992) ότι μέσα στους οφιόλιθους λειτουργεί ταμιευτήρας υπόγειου θερμού νερού ο οποίος βρίσκεται σε επικοινωνία με μετεωρικό νερό από την επιφάνεια, εμπλουτισμένο σε θειικά στοιχεία από την πορεία του μέσα στα υδροθερμικά εξαλλοιωμένα πετρώματα. **Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, ο/οι ταμιευτήρας/ες βρίσκονται στη συμβολή των ρηγμάτων Α-Δ και ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης.** Συμπληρωματικά και με πιο καινούρια στοιχεία φάνηκε ότι η πηγή του γεωθερμικού πεδίου είναι κάποια θερμική διείσδυση ηφαιστειακής προέλευσης βαθιά στους ανθρακικούς σχηματισμούς που μετέδωσε θερμότητα στα περιβάλλοντα πετρώματα μέσω επαγωγής, στη συνέχεια λόγω αντιδράσεων με αυτά, τα διαλύματα των πετρωμάτων εμπλουτίστηκαν σε CO<sub>2</sub> και Ca. Πιο πρόσφατα, κατά το Av. Πλειστόκαινο-Ολόκαινο, οπότε και ξεκινά η δράση των ρηγμάτων διεύθυνσης BΔ-NA και δημιουργείται η συμβολή τους με τα προϋπάρχοντα ρήγματα A-Δ, σχηματίζεται μια δίοδος από τον βαθύ ταμιευτήρα προς τους δύο ρηχούς και την επιφάνεια με αποτέλεσμα τη διαρροή ρευστών (Demange & Gauthier, 1992). Ένα συγκεκριμένο ρήγμα με διεύθυνση BΔ-NA, το οποίο μελετήθηκε μετά από σεισμό μεγέθους Ms= 5,7 που έδωσε στην Κόρινθο το 1953, <u>φαίνεται να είναι κυρίως υπεύθυνο τόσο για την άνοδο υδροθερμικών ρευστών και αερίων αφού ένα από τα σημεία συμβολής του με τα αρχαιότερα ρήγματα βρίσκεται στην τοποθεσία Θειόχωμα όπου εστιάζονται οι ατμίδες όσο και για την επιμόλυνση των γεωθερμικών ρευστών με θαλασσινό νερό αφού δεν είναι μόνο χερσαίο αλλά επεκτείνεται και υποθαλάσσια στο Σαρωνικό κόλπο (Stiros, 1995).</u>

### 4. Μεθοδολογία

### 4.1 Εργασία υπαίθρου

Η εργασία υπαίθρου έλαβε χώρα σε δύο τοποθεσίες, στην Κόκκινη Σπηλιά και στην περιοχή Θειόχωμα, στις 21/1/2019.

Στην τοποθεσία Κόκκινη Σπηλιά, η δράση των ατμίδων γενικά θεωρείται σαν η πιο πρόσφατη της περιοχής (Fytikas & Kavouridis, 1985). Η θέση χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός ξηραμένου χείμαρρου με γενική διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ. Στο ανατολικό πρανές του παρατηρείται επαφή των υπερβασικών πετρωμάτων με μία από τις εμφανίσεις των ηφαιστειακών πετρωμάτων ρυοδακιτικής σύστασης. Τα υπερβασικά πετρώματα είναι σερπεντινιωμένα και εξαλλοιωμένα – πυριτιωμένα σε προχωρημένο βαθμό και διατρέχουν Fe, Ni, Cr, κ.ά) ενώ και τα ηφαιστειακά είναι εξαλλοιωμένα, υπάρχει παρουσία ζωνών μαύρου χρώματος στο κατά τα άλλα λευκό έως γρι χρώματος πέτρωμα. Και οι δύο τύποι πετρωμάτων έχουν υποστεί έντονες τις συνέπειες της διάβρωσης λόγω των επιφανειακών παραγόντων, με αποτέλεσμα όλο το προφίλ του πρανούς να αποτελείται από εύθρυπτους κόκκους οι οποίοι συχνά παρασέρνονται σχηματίζοντας «κώνους» ασύνδετου υλικού στη βάση της πλαγιάς.



Εικ. 9: Άποψη των κύριων πετρωμάτων της περιοχής Κόκκινη Σπηλιά. Αριστερά, το ανατολικό και δεξιά, το δυτικό πρανές. Αναλυτικότερα, η περιγραφή στο κείμενο.

Το επίπεδο της ξερής κοίτης καλύπτεται σχεδόν εξ ολοκλήρου από λεπτό πεδίο επιφλοιώσεων γύψου με καλά σχηματισμένους κρυστάλλους. Κατά τόπους στο επίπεδο αποκαλύπτεται η βάση της γύψου, που είναι οι ίδιοι εξαλλοιωμένοι περιδοτίτες σε πιο συμπαγή μορφή, με χαρακτηριστικές μαοσκοπικές κυψελοειδείς δομές.

Στο δυτικό πρανές παρατηρείται επαφή ανθρακικών πετρωμάτων, κατά πάσα πιθανότητα μαργών ή μαργαϊκών ασβεστολίθων που αποτελούν μέρος των Πλειο-Πλειστοκαινικών αποθέσεων της περιοχής, με τα εξαλλοιωμένα υπερβασικά, τα οποία περιέχουν φλεβίδια γύψου. Στη βάση των ανθρακικών υπάρχει επιφλοίωση εξαλλοίωσης υποπράσινου χρώματος, ενώ στη βάση του πρανούς βρίσκονται διασκορπισμένα μπλοκ μετρίου έως μεγάλου μεγέθους του ίδιου ανθρακικού πετρώματος. Σε ένα από αυτά παρατηρείται στρωματίδιο πάχους περίπου 1-2 cm που περιέχει απολιθώματα παράκτιας προέλευσης και ψηφίδες ραδιολαρίτη και υπερβασικών. Το ανθρακικό πέτρωμα είναι πολύ συμπαγές, σκληρό και ομοιογενές, ενώ αντιθέτως τα εξαλλοιωμένα τμήματά του είναι ταλαιπωρημένα και θρυμματίζονται εύκολα.



Εικ. 10: Χαρακτηριστικά της ξηραμένης χειμάρριας κοίτης. Αριστερά: γύψος σε μορφή πεδίου επιφλοιώσεων, δεξιά: κυψελοειδής δομή φλεβιδίων σε πυριτιωμένο σερπεντινίτη.

Μετά από παρατήρηση της θέσης διαπιστώθηκε ότι με εξαίρεση τις αποθέσεις γύψου δεν υπήρχαν άλλες σημαντικές εμφανίσεις πρόσφατων ορυκτών προϊόντων ατμιδικήςυδροθερμικής δράσης ή σημαντική ποικιλία τους, επομένως δεν χρησιμοποιήθηκαν δείγματα της τοποθεσίας.

Η δεύτερη τοποθεσία στην οποία πραγματοποιήθηκε και δειγματοληψία είναι η περιοχή **Θειόχωμα** που βρίσκεται στα ΒΔ της Κόκκινης Σπηλιάς. Είναι η κύρια περιοχή στην οποία εκδηλώνονται τα ατμιδικά φαινόμενα και αποτελεί μια μεγάλη έκταση αποτελούμενη κατά το πλείστο από εξαλλοιωμένα υπερβασικά πετρώματα. Στη θέση όπου εστιάστηκε η δειγματοληψία ο κύριος παράγοντας διαμόρφωσης της τοπικής μορφολογίας είναι ένα παλιό ρέμα με γενική διεύθυνση Β-Ν, του οποίου το νερό σήμερα συγκεντρώνεται μέσω σωλήνων. <u>Κατά μήκος αυτού του ρέματος, από Βορρά προς Νότο παρατηρείται η επαφή των μεταλπικών Πλειο-Πλειστοκαινικών αποθέσεων, οι οποίες κυριαρχούν πλευρικά του πλατώματος που σηματοδοτεί την είσοδο στην κοίτη του ρυακιού, με τους εξαλλοιωμένους σερπεντινιωμένους <u>περιδοτίτες.</u> Στα πρανή πάνω από την κοίτη υπάρχουν κοιλότητες θερμότερες από ότι ο πομή του θείου στην περιοχή, λόγω της περιεκτικότητας των ατμίδων σε Η<sub>2</sub>S.</u>



Εικ. 11: Οι θέσεις της δειγματοληψίας στην περιοχή Θειόχωμα. Με κίτρινο, οι θέσεις των δειγμάτων που φιλοξενούνταν πάνω στα εξαλλοιωμένα υπερβασικά πετρώματα και με κόκκινο η θέση του δείγματος που επικαθόταν στα μεταλπικά μαργαϊκά πετρώματα. Πηγή: Google Earth, επίσκεψη στις 16/11/2020.

Η πρόσβαση στην κοίτη γίνεται από νότο προς βορρά και η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κυρίως στα τελευταία 82 περίπου μέτρα της κοίτης (ακόμη βορειότερα αυτή γίνεται δύσκολα προσπελάσιμη). Εκεί κυριαρχούν <u>δύο πετρολογικοί τύποι</u>: αυτός του **πυριτικού πετρώματος**, αποτελούμενου κατά κύριο λόγο από οπάλιο-CT που έχει προκύψει από την σχεδόν πλήρη πυριτίωση των μητρικών υπερβασικών, το οποίο έχει χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα και περιλαμβάνει εκτεταμένο πλέγμα φλεβών μαγνησίτη τύπου stockwork και οι **αποθέσεις γύψου ή ανυδρίτη** γκρίζου χρώματος που καλύπτουν ένα μεγάλο τμήμα των πρανών στις



οποίες εμφανίζονται κατά τόπους τεμάχη πυριτόλιθων ανθεκτικών πλέον στο όξινο περιβάλλον. Οι κύριες μακροσκοπικές δομές που σχηματίζουν τα πυριτικά είναι κυψελοειδείς, ζωνώδους μορφής ή απλά συμπαγείς ενώ η γύψος εμφανίζει στηλοειδείς, «κουνουπιδοειδείς» δαντελωτές ή δομές.

Στο πιο βόρειο τμήμα της τοποθεσίας εντοπίζονται και πιο υγιείς σερπεντινίτες, οι οποίοι διατρέχονται από πλέγμα μεταλλοφόρων φλεβιδίων που αντιπροσωπεύουν αποθέσεις υδροθερμικών ρευστών κατά μήκος ρωγμών του μητρικού πετρώματος.

Εικ. 12: Άποψη της τοποθεσίας Θειόχωμα. Πάνω, ιζηματογενείς μαργαϊκοί σχηματισμοί στην εκβολή του ρέματος και κάτω, εξαλλοιωμένα υπεβασικά πετρώματα στα πρανή εκατέρωθέν του.



Εικ. 13: Αποθέσεις γύψου-ανυδρίτη με στηλοειδή-δαντελωτή δομή. Από αυτές αποκολλήθηκε υλικό που αποτελεί το δείγμα THS-6. Στα αριστερά: μικρές κοιλότητες εκφόρτισης θερμών αερίων πάνω σε πρανές γύψου.



Εικ. 14: Αριστερά, πυριτικό θραύσμα με ζωνώδη μορφή ανάπτυξης των κρυστάλλων, πιθανότατα μέσα σε κάποιο κενό του πετρώματος. Δεξιά, μεταλλοφόρα φλεβίδια στο εσωτερικό σχετικά πιο υγιούς μάζας σερπεντινίτη.

Από αυτή τη θέση λήφθησαν 10 δείγματα αυθιγενών ορυκτών. Από αυτά, ένα προήλθε από την δαντελωτή δομή της γύψου-ανυδρίτη (THS-6) και τα υπόλοιπα αποτελούσαν τμήματα επανθισμάτων συσσωρευμένων σε κοιλότητες/εσοχές του πετρώματος στη βάση των πρανών ή σε προστατευμένα σημεία στη βάση υπολειμματικών όγκων πετρώματος διάσπαρτων σε πλατώματα πάνω από την κοίτη (THS-2, THS-3, THS-3B, THS-4, THS-4B, THS-5, THS-5B, THS-7, THS-7B). Στο σύνολό τους πρόκειται για δείγματα εύκολα αποσπώμενα με σπάτουλα από τον ξενιστή τους, χρώματος λευκού-υπόλευκου, γκρι, κίτρινου-υποκίτρινου, πορτοκαλί και πράσινου τα οποία σχηματίζουν εύθρυπτα,«βαμβακοειδή» συσσωματώματα. Όπως γίνεται αντιληπτό από την ονομασία των δειγμάτων, από τις θέσεις 3, 4, 5 και 7 όπου ο πληθυσμός των επανθισμάτων ήταν αρκετά εκτεταμένος ή παρουσίαζε πιο έντονο χρωματισμό πάρθηκε και δεύτερο δείγμα (3B, 4B, 5B και 7B αντίστοιχα) με σκοπό τον πιο ακριβή προσδιορισμό της ορυκτολογίας σε όλο το μήκος των ομάδων. Όλα τα δείγματα πάρθηκαν από το δυτικό πρανές του ρέματος και αυτό γιατί το αντίστοιχο ανατολικό υψώνεται με μεγάλη κλίση με αποτέλεσμα να μην είναι προσβάσιμο.

Το δείγμα 10B πάρθηκε από μία από τις διάσπαρτες ομάδες αυθιγενών ορυκτών, λευκού χρώματος και ίδιας υφής με τα προαναφερθέντα οι οποίες φιλοξενούνται σε ημικυκλικό πρανές δυτικά του πλατώματος που αποτελεί την «είσοδο» του ρέματος. Αυτή η τομή αποτελείται από ιζηματογενή πετρώματα μεταλπικά, χρώματος μπεζ-καφέ με εύθρυπτη επιφάνεια και εμφανή επίπεδα στρώσης διεύθυνσης ΝΔ/ΒΑ τα οποία κατά πάσα πιθανότητα είναι μάργες-μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι.



Εικ. 15: Κάποιες από τις συσσωρεύσεις αυθιγενών ορυκτών από τις οποίες πάρθηκαν δείγματα. Πάνω: αριστερά, περιορισμένη εμφάνιση μικρού πάχους κολλημένη στα τοιχώματα και στη βάση του πετρώματος, που αντιστοιχεί στο THS-2, δεξιά ο πληθυσμός του THS-3/3B. Κάτω: αριστερά, σχετικά μεγάλος σωρός από συσσωματώματα ορυκτών, αντιστοιχούν στα THS-4/4B και δεξιά, επανθίσματα έντονου χρώματος προσκολλημένα στο μήκος της βάσης μιας προεξοχής του πετρώματος από όπου προήλθαν τα THS5/5B.

#### 4.2 Αναλυτικές τεχνικές

Όλα τα συλλεγμένα δείγματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση με στόχο τον προσδιορισμό της κύριας ορυκτολογικής τους σύστασης, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Για την καλύτερη προετοιμασία των δειγμάτων προηγήθηκε αεροξήρανσή τους επί μία εβδομάδα προκειμένου να απωλεστεί το περιεχόμενο ποσοστό υγρασίας που οφείλεται σε εξωτερικούς παράγοντες (μη-μοριακό νερό) και στη συνέχεια ακολούθησε κονιοποίησή τους σε αχάτινο γουδί. Κατά τη διάρκεια της κονιοποίησής τους αφαιρέθηκαν σκληρότεροι του δείγματος κόκκοι που αναγνωρίστηκαν σαν προερχόμενοι από το περιβάλλον πέτρωμα ή το έδαφος γύρω από τα επανθίσματα, με σκοπό τον μέγιστο περιορισμό επιμόλυνσης του δείγματος. Για την ανάλυση αυτή καθεαυτή χρησιμοποιήθηκε ο περιθλαστής ακτίνων-Χ του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος (ΕΚΠΑ), ένας Siemens Bruker AXS D-5005 και το πρόγραμμα EVA 10.0 του λογισμικού Bruker DIFFRACplus, θέτοντας τις βασικές παραμέτρους σάρωσης, δηλαδή εύρος γωνίας ακτίνων 3°-65° 2θ, με χρόνο βήματος 1s και γωνία βήματος 0,20°. Δύο από τα δείγματα, τα THS-5 και THS-5B, έδωσαν ακτινοδιαγράμματα στα οποία εντοπίζονταν περιοχές που έχρηζαν πιο εστιασμένης μελέτης και γι' αυτό το λόγο εισάχθηκαν εκ νέου στο μηχάνημα με πιο λεπτομερείς παραμέτρους σάρωσης, σε εύρος 3°-30°

2θ. Η αποτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε με χρήση του ίδιου λογισμικού και αυτά παρατίθενται στο Παράρτημα 1.

**Σε 4 από τα δείγματα (τα THS-2, THS-3B, THS-4 και THS-5) έγινε ανάλυση με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)** στο μικροσκόπιο JEOL JSM-5600. Χρησιμοποιήθηκε επίσης και ο μετρητής EDS (Energy Dispersive Spectrometer) Oxford LINK ISIS 300 με τον οποίο είναι εξοπλισμένο το εν λόγω μικροσκόπιο, με σκοπό την ημι-ποσοτική μικροανάλυση της βασικής χημικής σύστασης επιλεγμένων σημείων με τη βοήθεια σχετικού λογισμικού, επίσης στο εργαστήριο του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος (ΕΚΠΑ). Τα δείγματα εισάχθηκαν χωρίς κάποια προηγούμενη προετοιμασία πέραν της γενικής αεροξήρανσης, χρησιμοποιώντας μόνο την απαραίτητη επίστρωση γραφίτη για την ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του δείγματος ενώ η μικροανάλυση πραγματοποιήθηκε σε <u>ελεύθερη επιφάνεια</u>, χαρακτηριστικό που καθορίζει και τον ημι-ποσοτικό χαρακτήρα της. Τα τέσσερα αυτά δείγματα επιλέχθηκαν ανάμεσα στα υπόλοιπα για πιο λεπτομερή ανάλυση σαν πιο ενδεικτικά για τη διερεύνηση των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών και σε ένα βαθμό της ορυκτοχημείας των φάσεων που κυριαρχούν στο σύνολο των δειγμάτων.

### 5. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της κύριας ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων όπως προέκυψαν από την ανάλυση XRD φαίνονται στον Πίνακα 1.

**Συνολικά στα δείγματα κυριαρχούν τα θειικά ορυκτά, και μάλιστα αυτά του <u>μαγνησίου</u>, του <u>ασβεστίου</u> και του <u>σιδήρου</u> σε διάφορες φάσεις ενυδάτωσης. Παρόντα στο <u>90,9% των</u> <u>δειγμάτων</u> είναι τα ορυκτά <u>νύψος και εξαϋδρίτης</u>, ενώ αισθητή είναι και η παρουσία του εψομίτη, στο 27,3% των δειγμάτων. Τη μεγαλύτερη ποικιλία διαφορετικών ορυκτών φάσεων στα δείγματα παρουσιάζουν τα θειικά του μαγνησίου, με εμφάνιση τεσσάρων από αυτές, αν και δύο από τα ορυκτά υπάρχουν σε ένα μόνο, κοινό, δείγμα. Ενδιαφέρον είναι ότι όλες οι ομάδες θειικών ορυκτών των δειγμάτων περιλαμβάνουν φάσεις υψηλής ενυδάτωσης (4 μόρια νερού και πάνω, με τον σταρκεϋίτη και τον πενταϋδρίτη να κάνουν μία μοναδική εμφάνιση στο σύνολο), με εξαίρεση βέβαια αυτής του ασβεστίου οπότε έχουμε 0-2 μόρια νερού στο χημικό τύπο.** 

Στα δείγματα THS-2, THS-3B, THS-4 και THS-5 που εισάχθηκαν και στον μικροαναλυτή SEM έγιναν παρατηρήσεις της μικροσκοπικής τοπογραφίας των κρυστάλλων, των μορφών ανάπτυξής τους στο χώρο και της χωρικής σχέσης μεταξύ κρυστάλλων διαφορετικών ορυκτών. Έγιναν επίσης σημειακές χημικές αναλύσεις των κρυστάλλων, συνολικά 14 στο δείγμα THS-2, 12 στο δείγμα THS-3B, 9 στο δείγμα THS-4 και 10 στο δείγμα THS-5.

Τα αποτελέσματα αυτών των σημειακών αναλύσεων είναι ημιποσοτικά λόγω μέτρησης σε ελέυθερη επιφάνεια ενώ δίνονται με τη μορφή ποσοστού συμμετοχής χημικών στοιχείων και ποσοστού συμμετοχής των αντίστοιχων οξειδίων τους στη συνολική μάζα του κρυστάλλου του

ορυκτού. Αυτό φυσικά προκύπτει μετά από ψηφιακή ανάλυση που πραγματοποιεί το λογισμικό ποσοτικής ερμηνείας των αρχικών δεδομένων, τα οποία έχουν την αρχική μορφή διαγραμμάτων με κορυφές που αντιστοιχούν στο φάσμα ενεργειακής απόκρισης συγκεκριμένων χημικών στοιχείων και ενώσεων. Το μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου μετρήσεων είναι ότι δεν ανιχνεύει την παρουσία ποσοστού συμετοχής H<sub>2</sub>O, που αποτελεί και διαφοροποιό στοιχείο στην αναγνώριση ορυκτών όπως ο εψομίτης και ο εξαϋδρίτης, αλλά και το γεγονός ότι δεν υπολογίζεται το ποσοστό συμμετοχής των διαφορετικών καταστάσεων σθένους χημικών στοιχείων, τα οποία μπορεί να συμμετέχουν στον ίδιο κρύσταλλο. Αυτό καθιστά δυσχερές το να υπολογιστεί με ακρίβεια η σύσταση ορυκτών όπως ο κοπιαπίτης στον οποίο συμμετέχουν δισθενή αλλά και τρισθενή κατιόντα.

Παρ΄όλα αυτά μπορούν να υπολογιστούν κάποια στατιστικά στοιχεία, χαρακτηριστικά των γενικών ομάδων: **α)θειικών ορυκτών του μαγνησίου**, **β) θειικών ορυκτών του σιδήρου** και **γ)θειικών ορυκτών με αργίλιο.** Η ομάδα γ) δεν είχε εντοπιστεί σε κανένα από τα δείγματα με τη μέθοδο του XRD, έγινε αντιληπτή όμως με τη μικροανάλυση. Αυτά τα στοιχεία παρατίθενται στους πίνακες 2, 3 και 4 αντίστοιχα, όπου οι τιμές αφορούν την ποσοστιαία συμμετοχή των στοιχείων/οξειδίων στη συνολική μάζα του δείγματος. Τα πλήρη αποτελέσματα όλων των σημειακών μετρήσεων κάθε δείγματος παρατίθενται στο Παράρτημα 2.

Πιο αναλυτικά για το κάθε δείγμα και με βάση τις συνδυαστικές παρατηρήσεις από τις δύο μεθόδους όπου αυτό είναι δυνατό, μπορούμε να πούμε τα εξής:



Εικ. 16: Οι υπολειμματικοί κρύσταλλοι σερπεντίνη στο δείγμα THS-2. Κάτω δεξιά, ξεχωρίζει η σύσταση του συγκεκριμένου κρυστάλλου για το μεγάλο ποσοστό της σε ασβέστιο (CaO=12%), κάτι που υποδεικνύει πιθανή προέλευση από εξαλλοίωση κλινοπυρόξενου του αρχικού πετρώματος.

Για το δείγμα THS-2: ως κύρια συστατικά εμφανίζονται ο εψομίτης και σε μικρότερο βαθμό εξαϋδρίτης, ενώ σαν 0 δευτερεύοντα ορυκτά συμμετέχουν η γύψος και αργιλικά ορυκτά που κατά πάσα πιθανότητα προέρχονται από την ανάμιξη κόκκων από τα περιβάλλοντα πετρώματα κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Τα ορυκτά του συστήματος MgSO₄
 στο δείγμα εμφανίζονται με τη
 μορφή βοτρυοειδών
 συσσωματωμάτων ανώριμων
 κρυστάλλων και γενικά ολόκληρο
 το δείγμα παρουσιάζει πολύ
 πρώιμη μορφή ανάπτυξης των
 επανθισμάτων.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το σύνολο των αυθιγενετικών από τα οποία προήλθε το δείγμα αποτελούσε έναν λεπτό φλοιό μικρής έκτασης πάνω στο πέτρωμα-ξενιστή, δηλαδή ήταν πρόσφατα σχηματισμένη εμφάνιση, που αντιπροσωπεύει τα πρώτα στάδια κρυστάλλωσης των συγκεκριμένων ορυκτών. Το μικρό πάχος των αποθέσεων και η επακόλουθη ανάμιξη κόκκων είναι πιθανό να ευθύνεται και για άλλο ένα εύρημα, αυτό της <u>εκτεταμένης ύπαρξης υπολειμματικών κρυστάλλων Mg- Fe-ούχου πυριτικού ορυκτού, μάλλον</u> <u>σερπεντίνη</u>, μη ανιχνεύσιμων στην κύρια ορυκτολογική σύσταση του XRD, οι οποίοι είναι εμφανές από το μέγεθος και τη δομή τους ότι δεν αποτελούν μέρος των δευτερογενών

Στην μικροανάλυση δεν παρατηρήθηκαν κόκκοι των αργιλικών ορυκτών που ανίχνευσε η μεθοδος XRD, άλλα αξιοπρόσεκτα χαρακτηριστικά του δείγματος όμως που έγιναν αντιληπτά περιλαμβάνουν:

- Α) την περιορισμένη ύπαρξη μικρών (<10μm) κρυσταλλικών πλακιδίων πλούσιων σε μαγγάνιο, σε γενετική σχέση με τα μαγνησιούχα θειικά,
- Β) την ύπαρξη μιας μεγάλης (60x80 μm) σιδηρούχας κρούστας που από τη γεωμετρία της στο χώρο φαίνεται να καλύπτει κάποιον κρύσταλλο πολύμορφου του πυριτίου και
- Γ) μια εμφάνιση μικρού κρυστάλλου (~10μm) κάποιου θειικού ορυκτού πλούσιο σε μαγνήσιο και μαγγάνιο.



Εικ. 17: Αριστερά, μικροί πλακώδεις κρύσταλλοι πλούσιοι σε μαγγάνιο (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=48%) πάνω σε βοτρυοειδή συσσωματώματα εψομίτη/εξαϋδρίτη και δεξιά, δομή επιφλοίωσης πλούσια σε σίδηρο (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=44,9%) πάνω στην οποία έχει αποτυπωθεί η ζωνώδης ανάπτυξη των υποκείμενων πυριτικών κρυστάλλων.

Από τις 14 σημειακές αναλύσεις σε κρυστάλλους του δείγματος, οι 5 αφορούν τον εψομίτη/εξαϋδρίτη, η 1 τη γύψο, οι 5 τον σερπεντίνη και άλλον ένα υπολειμματικό κρύσταλλο, οι δύο τα ευρήματα Α) και Β) που φαίνονται και στην εικόνα 17 και η τελευταία το εύρημα Γ).

sample mineral	THS-2	THS-3	THS-3B	THS-4	THS-4B	THS-5	THS-5B	THS-6	THS-7	THS-7B	THS- 10B
Qz											X Mnc
clays	X Mnc										
llt										X Mnc	
Dol		Х Мјс									
Gp	X Mnc		X Ic	X Inc	X Mnc	X Mnc	X Mnc	X Mjc	X Ic	X Ic	Х Іс
Anh								X Mjc			
Melanterite				X Mjc							
Ер	X Mjc				X Mjc						X Mjc
Hxh	X Ic	Х Мјс	Х Мјс	X Mnc	X Ic	X Mnc	X Mnc		X Mnc	Х Мјс	Х Мјс
Pentahydrite										X Mnc	
St										X Mnc	
Coquimbite						X Mnc	X Mnc				
Ср						(X Mjc)					
Mg-Cp							X Mjc		Х Мјс		

Πίνακας 1: Κύρια ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων με τη μέθοδο του XRD, όπου Mjc=major component, Ic=intermediate component, Mnc=minor component. Ο χρωματισμός γίνεται με βάση την ομάδα ορυκτών: κίτρινο=διοξείδιο του πυριτίου, ροζ=αργιλικά, μωβ=ανθρακικά, γαλάζιο=θειικά του ασβεστίου, πορτοκαλί=θειικά με δισθενές κατιόν Fe ή Mg, καφέ=θειικά με τρισθενές κατιόν Fe και πράσινο=θειικά με μικτά δισθενή/τρισθενή κατιόντα Fe ή Mg. Οι συντομεύσεις προέρχονται από τις εργασίες των (R. J. Spencer, 2000; Whitney & Evans, 2010) και τις εκεί αναφορές.

**Για το δείγμα THS-3:** εντοπίζονται εξαϋδρίτης και δολομίτης που συνεισφέρουν κατά σχετικά ίσο ποσοστό στην κύρια ορυκτολογική σύσταση του δείγματος. Ο δολομίτης θα μπορούσε είτε να έχει σχηματιστεί από το ίδιο αρχικό ρευστό που έδωσε και τον εξαϋδρίτη, είτε να προέρχεται από κόκκους του πετρώματος-ξενιστή.

**Για το δείγμα THS-3B**: η ορυκτολογία του είναι σχετικά απλή, με συστατικά τον εξαϋδρίτη κυρίως και τη γύψο. Από τα δεδομένα της μικροανάλυσης βλέπουμε ότι συνολικά πρόκειται για δείγμα με μεγαλύτερη ομοιομορφία στη σύσταση και στο βαθμό κρυστάλλωσης. Περιέχει κατά πλειοψηφία καλά αναπτυγμένους κρυστάλλους ή συσσωματώματα κρυστάλλων, κάτι που υποδεικνύει πιο προχωρημένη φάση κρυστάλλωσης σε σύγκριση με το δείγμα THS-2.

Ξεχωρίζει σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα η παρουσία αυτοφυούς θείου, τόσο σε μεμονωμένους μικρούς κόκκους όσο και με τη μορφή κρουστών και επιφλοιώσεων πάνω από άλλους κρυστάλλους, κάτι που πιθανόν αποτελεί ένδειξη πιο προχωρημένων οξειδωτικών συνθηκών στη θέση δειγματοληψίας. Με εξαίρεση αυτές τις εμφανίσεις όπως και μία συγκεκριμένη ομάδα λογχοειδών κρυστάλλων με σημαντική συμμετοχή σιδήρου, μεγαλύτερη και από την αντίστοιχη του μαγνησίου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=12,5% σε αντιστοιχία MgO=10,7%), κατά τα άλλα τα αποτελέσματα της ορυκτολογίας από τις δύο μεθόδους ταυτίζονται πλήρως.

Αξιοπρόσεκτη επίσης είναι η <u>ποικιλία κρυσταλλικών μορφών με τις οποίες εμφανίζεται ο</u> <u>εξαϋδρίτης.</u> Παρατηρούμε δηλαδή και ανώριμα βοτρυοειδή συσσωματώματα αλλά κυρίως πλακώδεις, λογχοειδείς κρυστάλλους και συμπαγή μεγάλα συσσωματώματα.

Τέλος στο σύνολο των μικροσκοπικών δομών έχουμε μικρή σε ποσοστό αλλά εμφανή παρουσία ιδιόμορφων πολυεδρικών και ορθογώνιων κρυστάλλων γύψου.



Εικ. 18: Με λευκό χρώμα οι κόκκοι αυτοφυούς θείου στο δείγμα THS-3B. Πάνω: αριστερά βλέπουμε μικροσκοπικές κυκλικές εσοχές στην επιφάνεια του κόκκου, που θα μπορούσαν να έχουν δημιουργηθεί από φυσαλίδες διαφυγής αερίου κατά την κρυστάλλωση. Ο κόκκος έχει στοιχειακό <u>S=98,5%</u>. Δεξιά, ποσοστό συμμετοχής <u>S= 93,1%</u> και το αντίστοιχο για τον κρύσταλλο που απεικονίζεται κάτω αριστερά είναι <u>S=97,3%.</u>

Από τις 12 σημειακές αναλύσεις σε κρυστάλλους του δείγματος, οι 7 πραγματοποιήθηκαν σε κρυστάλλους του εξαϋδρίτη, οι 2 σε κρυστάλλους γύψου και οι 3 στους κόκκους αυτοφυούς θείου.

**Για το δείγμα THS-4:** κυριαρχεί ο μελαντερίτης και είναι το μοναδικό δείγμα στο οποίο κάνει την εμφάνισή του, ενώ σε μικρότερο βαθμό εντοπίζουμε εξαϋδρίτη και γύψο.

Μικροσκοπικά, το δείγμα αποτελείται από καλά σχηματισμένους κρυστάλλους. Ο μελαντερίτης εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή υπιδιόμορφων έως ιδιόμορφων πλακωδών και πολυεδρικών κρυστάλλων αλλά και σαν συμπαγής κρυσταλλική μάζα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δύο εμφανίσεις πολύεδρων στους οποίους έγινε ανάλυση της ορυκτοχημείας τους περιείχαν κάλιο στη σύστασή τους, με κατά μέσο όρο ποσοστό συμμετοχής του αντίστοιχου οξειδίου K<sub>2</sub>O=1,8%. Πρόκειται συγκεκριμένα για τους κρυστάλλων 1 των μεγάλων, συμπαγών συσσωματωμάτων ή αυτή των σφαιρικών-ανώριμων κρυστάλλων σε βοτρυοειδή ανάπτυξη μεταξύ τους.

Ορυκτολογικά βλέπουμε και εδώ μια φάση που δεν εντοπίζεται στην κύρια σύσταση που μας έδωσε το XRD, αυτή τη φορά πρόκειται για κάποιο <u>αργιλούχο θειικό ορυκτό που σχηματίζει</u> <u>βελονοειδείς κρυστάλλους είτε μεμονωμένους είτε σε ινώδη συσσωματώματα</u>. Αυτοί οι κρύσταλλοι δεν φαίνεται να καταλαμβάνουν σημαντικό όγκο στο σύνολο του δείγματος, λόγω και της σχεδόν δισδιάστατης γεωμετρίας τους αλλά κατά τόπους αναπτύσσουν σημαντικό μήκος, έως και ~70μm σε απομονωμένο κρύσταλλο. Στο χώρο αυτή η φάση εμφανίζεται τόσο σαν ασύνδετη των άλλων ορυκτών όσο και σε ίνες συνδεόμενες με την επιφάνεια των συσσωματωμάτων του εξαϋδρίτη.



Εικ. 19: Η πλούσια σε ΑΙ φάση θειικών ορυκτών στο δείγμα THS-4. Πάνω με τη μορφή ασύνδετων κρυστάλλων: αριστερά, επιμήκεις βελονοειδείς κρύσταλλοι μαζί με πολύεδρο μελαντερίτη και δεξιά, σε ινώδη συσσωμάτωμα δίπλα σε κρυστάλλους μελαντερίτη και εξαΰδρίτη. Κάτω προσκολλημένοι στην επιφάνεια εξαΰδρίτη: αριστερά, σαν ίνες πάνω σε ογκώδη συμπαγή μάζα και δεξιά σαν «τούφα» πάνω σε βοτρυοειδές σύμπλεγμα.

**Από τις 9 σημειακές χημικές αναλύσεις του δείγματος, οι 4 αφορούν τον μελαντερίτη, οι 3 τον εξαϋδρίτη και οι δύο το ΑΙ-θειικό.** Αξιοπρόσεκτο είναι το γεγονός ότι <u>και οι τέσσερις</u> μικροαναλύσεις του μελαντερίτη περιέχουν σημαντικό ποσοστό μαγνησίου (κατά μέσο όρο <u>MgO=9,7% σε αντιστοιχία Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=14,9%</u>), με το μέγιστο να εμφανίζεται σε κρύσταλλο με MgO=11,8% και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10,8% όπου θα ήταν δύσκολο ακόμα και να χαρακτηριστεί ως τέτοιο το ορυκτό αν δεν ταυτίζονταν τα μορφολογικά του χαρακτηριστικά με αυτά των υπόλοιπων κρυστάλλων. Είναι το πεντάεδρο μάλιστα που φαίνεται στο 1c της εικόνας 22.

**Για το δείγμα THS-4B:** η σύστασή του είναι αρκετά απλή, σαν κύριο ορυκτό επικρατεί ο εψομίτης, ακολουθεί ο εξαϋδρίτης, ενώ σαν δευτερεύον ορυκτό εμφανίζεται και η γύψος.

**Για το δείγμα THS-5:** εδώ το επικρατέστερο ορυκτό ανήκει στην ομάδα του κοπιαπίτη, ωστόσο η ερμηνεία του σχετικού ακτινοδιαγράμματος που προέκυψε από την ανάλυση του XRD αφήνει ερωτηματικά όσον αφορά στο κατά πόσον πρόκειται για το ομώνυμο ορυκτό του κοπιαπίτη ή για το πλούσιο σε μαγνήσιο μέλος της ομάδας (μαγνησιοκοπιαπίτης). Μια πρώτη ανάγνωση βέβαια στην ορυκτοχημεία των σχετικών κρυστάλλων όπως αυτή εμφανίζεται στα αποτελέσματα του SEM-EDS (κατά μέσο όρο MgO=3,2% με μέγιστο 5,9%) μας κάνει να κλίνουμε προς τον μαγνησιοκοπιαπίτη. Συνοδευτικά εμφανίζεται επίσης στο δείγμα και ο κοκουιμπίτης, ορυκτό με Fe<sup>+3</sup>, ο γνωστός εξαϋδρίτης και η γύψος.

Συνολικά, <u>σε όλο το δείγμα κυριαρχούν οι καλά κρυσταλλωμένες, ιδιόμορφες δομές</u>. Στη συντριπτική πλειοψηφία της μάζας του ο (Mg-)κοπιαπίτης σχηματίζει ωραίους πλακώδειςπινακοειδείς κρυστάλλους σε ποικιλία μεγεθών ενώ αξιοπρόσεκτη επίσης είναι και η παρουσία μικρών σφαιρικών κρυστάλλων σε συσσωμάτωμα και κυλινδρικών-πολυεδρικών κρυστάλλων (που φαίνονται μάλιστα στο 2b της εικόνας 22), σε γενετική σχέση με τους πλακώδεις κρύσταλλους του κοπιαπίτη, αλλά με σημαντικά περισσότερο ποσοστό σε Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5,8% και 5,3% αντίστοιχα, για τις δύο περιπτώσεις).

Ο εξαϋδρίτης αναπτύσσει συμπαγείς μάζες που θυμίζουν αρκετά αυτές του δείγματος THS-4, βέβαια η σημειακή χημική ανάλυση αυτών έδειξε ότι εδώ περιέχεται σημαντικό ποσοστό νικελίου (NiO=5.7%), το οποίο δεν υπάρχει στο παραπάνω δείγμα.

Σημαντικό χαρακτηριστικό που παρατηρείται με τη μικροανάλυση είναι ότι στο δείγμα εμφανίζεται ξανά μια Al-ούχα φάση θειικού ορυκτού που δεν είχε γίνει αντιληπτή στην κύρια ορυκτολογική σύσταση, αυτή τη φορά με τη μορφή αρκετά ευμεγέθων (μήκους έως και >50μm) ραβδόμορφων ή βελονοειδών κρυστάλλων. Οι δύο σημειακές αναλύσεις που έγιναν σε αυτούς μάλιστα έδειξαν ότι αυτή η φάση περιέχει κάποιο ποσοστό Mn (κατά μέσο όρο από αυτές: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,6%). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι και εδώ παρατηρείται αν και σε πολύ μικρό βαθμό εμφάνιση αυτοφυούς θείου και ότι υπάρχει μια αξιοπερίεργη αδρή μάζα κρυστάλλων υπερβολικά πλούσια σε μαγνήσιο (MgO=66,6%, με αντίστοιχο ποσοστό θειικής ρίζας μόλις στο 8%).

Από τις 10 σημειακές αναλύσεις που έγιναν στο δείγμα, οι 5 εξ αυτών αφορούν τις Fe-ούχες θειικές φάσεις, η 1 τον εξαϋδρίτη, οι 2 το Al-ούχο θειικό ορυκτό, η 1 το αυτοφυές θείο και η τελευταία τη πλούσια σε MgO μάζα κρυστάλλων.



Εικ. 20: Η πλούσια σε ΑΙ φάση των θειικών ορυκτών του δείγματος THS-5. Αριστερά, επιμήκεις ραβδόμορφοι κρύσταλλοι με ποικιλία παχών και δεξιά λεπτότεροι βελονοειδείς κρύσταλλοι. Και οι δύο εμφανίσεις πλαισιώνονται από λεπτά πλακίδια κρυστάλλων (Mg-)κοπιαπίτη ως επί το πλείστον. Τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης έδειξαν περιεκτικότητα σε Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ίση με 0,7% και 0,5% αντίστοιχα.

**Για το δείγμα THS-5B:** η σύστασή του είναι σχεδόν πανομοιότυπη με αυτή του THS-5, με μόνη διαφορά το γεγονός ότι εδώ ήταν ξεκάθαρη ήδη από την αποτίμηση του ακτινοδιαγράμματος η επικράτηση του πλούσιου σε μαγνήσιο μέλος της ομάδας του κοπιαπίτη.

**Για το δείγμα THS-6:** όπως αναμενόταν από το γεγονός ότι το δείγμα ήταν μέρος των δαντελωτών αποθέσεων στο τμήμα του πρανούς που καλύπτεται από γύψο, αποτελείται αποκλειστικά από θειικά του ασβεστίου, γύψο και ανυδρίτη σε ίσα περίπου ποσοστά.

**Για το δείγμα THS-7:** επικρατεί ο μαγνησιοκοπιαπίτης, σε μικρότερο βαθμό η γύψος και σαν δευτερεύον ορυκτό ο εξαϋδρίτης.

**Για το δείγμα THS-7B:** η σύστασή του διαφέρει αρκετά από το προηγούμενο παρ' όλο που προέρχονται και τα δύο από την ίδια εμφάνιση. Κυριαρχεί ο εξαϋδρίτης και σε μικρότερο βαθμό η γύψος ενώ είναι το μοναδικό δείγμα στο οποίο συνυπάρχουν και δύο άλλες φάσεις ενυδάτωσης του συστήματος MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, ο πενταϋδρίτης και ο σταρκεϋίτης σαν δευτερεύοντα ορυκτά. Εμφανίζεται επίσης και ιλλίτης, η παρουσία του οποίου πιθανόν να εξηγείται σαν επιμόλυνση του δείγματος με κρυστάλλους των περιβάλλοντων πετρωμάτων.

**Για το δείγμα THS-10B:** είναι το μοναδικό δείγμα του οποίου πέτρωμα-ξενιστής ήταν ο μαργαϊκός σχηματισμός και αυτό πιθανόν να παίζει κάποιο ρόλο στο ότι είναι το μοναδικό δείγμα όπου έχουμε παρουσία χαλαζία, σαν δευτερεύον ορυκτό. Κύρια ορυκτά και εδώ ωστόσο είναι τα γνωστά εψομίτης-εξαϋδρίτης και σε μικρότερο ποσοστό η γύψος.



Εικ. 21: Τα θειικά ορυκτά του συστήματος MgSO₄−H₂O στα δείγματα της εργασίας, όπως εμφανίστηκαν στη μικροανάλυση: εψομίτης και εξαϋδρίτης ταξινομημένοι ανά ιδιομορφία κρυστάλλων. Σειρά 1,a-c: πτωχά κρυσταλλωμένες φάσεις με τη μορφή βοτρυοειδών συσσωματωμάτων. 1a,1b: στο δείγμα THS-2 και 1c: στο δείγμα THS-3B. Σειρά 2, a-f: μετρίως καλά κρυσταλλωμένες φάσεις με τη μορφή μη προσδιορίσιμων συμπαγών μαζών. 2a: στο δείγμα THS-2, 2b,2c: στο δείγμα THS-3B, 2d,2e: στο δείγμα THS-4 και 2f στο δείγμα THS-5. Σειρά 3,a-c: καλά κρυσταλλωμένες φάσεις. 3a,3b: πλακώδεις και λογχοειδείς κρύσταλλοι εξαϋδρίτη στο δείγμα THS-3B και 3c: σφαιροειδείς κρύσταλλοι στο δείγμα THS-4.



Εικ. 22: Τα Fe-ούχα θεικά ορυκτά στα δείγματα της εργασίας, όπως παρουσιάζονται στην μικροανάλυση. Σειρά 1, a-d: μέτρια έως καλά κρυσταλλωμένες φάσεις του μελαντερίτη στο δείγμα THS-4, στο 1a με τη μορφή ενιαίου συμπαγούς συσσωματώματος, στο 1b με τη μορφή πλακωδών κρυστάλλων και στα 1c, 1d με τη μορφή πολύεδρων (5εδρων και 6εδρων αντίστοιχα). Σειρά 2, a-d: καλά κρυσταλλωμένες φάσεις του Mg-κοπιαπίτη και του κοκουιμπίτη στο δείγμα THS-5, με τη μορφή μαγάλων πλακωδών, λεπτών πινακοειδών και μικρών κυλινδρικών έως πολυεδρικών κρυστάλλων.



Εικ. 23: Η γύψος στην μικροανάλυση των δειγμάτων της εργασίας. Αριστερά, πτωχά κρυσταλλωμένη στο δείγμα THS-2 με τη μορφή αδρού συσσωματώματος μικρών κρυστάλλων, στη μέση και δεξιά καλά κρυσταλλωμένες φάσεις στο δείγμα THS-3B με τη μορφή μεγάλου κυβικού και μικρού κυλινδρικού κρυστάλλου αντίστοιχα.

Στοιχεία(%)/ οξείδια(%)	Μέσος όρος	Αριθμ. Μέσος	Μέγιστο	Ελάχιστο		
Mg K	17.8	12.2	44.4	7.8		
Al K	0.6	0.3	1.4	0.2		
Si K	0.4	0.2	1.3	0.1		
SK	23.5	14.5	63.2	13.5		
Ca K	0.3	0.3	0.3	0.3		
Fe K	1.5	1.4	3.3	0.3		
Cu K	0.5	0.5	0.9	0.2		
Ni K	1.8	1.8	1.8	1.8		
0	72.1	71.7	74.1	71		
Total	118.5	102.9	190.7	95.2		
MgO	19.6	20.2	25.5	15.2		
Al2O3	0.7	0.6	1.2	0.4		
SiO2	0.4	0.4	0.7	0.3		
SO4	59.3	58.1	73	49.9		
CaO	0.6	0.6	0.6	0.6		
Fe2O3	5.8	5.1	12	2.4		
Cu2O	0.5	0.5	0.5	0.5		
NiO	5.7	5.7	5.7	5.7		
Total	92.6	91.2	119.2	75		

Πίνακας 2: Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των 14 συνολικά σημειακών αναλύσεων του SEM-EDS που πραγματοποιήθηκαν σε κρυστάλλους εψομίτη και εξαϋδρίτη από όλα τα δείγματα. Οι τιμές αφορούν ενδεικτικές τιμές ημιποσοτικής ανάλυσης της ποσοστιαίας συμμετοχής των στοιχείων ή οξειδίων στη συνολική μάζα του δείγματος, όπως και όλες οι σχετικές τιμές στο κείμενο. Η ένδειξη 'Κ' υποδεικνύει ότι οι κορυφές του φάσματος από το οποίο προκύπτει η ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση εκλύονται από το στοιχείο όταν το διεγερμένο ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην ενεργειακή στιβάδα Κ. Με μπλε παρουσιάζονται οι τιμές των στοιχείων που συμμετέχουν στη σύσταση μίας μόνο από τις 14 αναλύσεις.

Στοιχεία(%)/ οξείδια(%)	Μέσος όρος	Αριθμ. Μέσος	Μέγιστο	Ελάχιστο
Mg K	4.1	4.7	6.3	0.5
Al K	1.2	1.1	2.6	0.1
Si K	0.3	0.3	0.3	0.3
SK	15.2	15.2	15.9	14.2
КК	1.9	1.9	2	1.7
Ca K	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr K	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe K	5.4	5.4	8.4	2.9
Co K	0.4	0.4	0.4	0.4
Cu K	0.4	0.4	0.4	0.4
ОК	74.3	74.3	75.9	72.7
Total	103.4	103.9	112.4	93.4
MgO	7	8	11.8	0.8
Al2O3	2.6	2.2	5.8	0.3
SiO2	0.6	0.6	0.7	0.6
SO4	60.8	60.4	65.6	55.5
К2О	3.8	3.8	4.3	3.3
CaO	0.3	0.3	0.3	0.3
Cr2O3	0.4	0.4	0.4	0.4
Fe2O3	17.9	18.5	25.6	10.8
CoO	1.2	1.2	1.2	1.2
Cu2O	1.2	1.2	1.2	1.2
Total	95.8	96.6	116.9	74.4

Πίνακας 3: Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των 10 συνολικά σημειακών χημικών αναλύσεων του SEM-EDS στους οποίους επικρατέστερο συστατικό είναι το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με τον σίδηρο είτε στην δισθενή είτε στην τρισθενή του κατάσταση. Και εδώ οι τιμές είναι ενδεικτικές ημιποσοτικής ανάλυσης της ποσοστιαίας συμμετοχής των στοιχείων ή οξειδίων στη συνολική μάζα του δείγματος, ενώ με μπλε παρουσιάζονται οι τιμές των στοιχείων που συμμετέχουν στη σύσταση μίας μόνο από τις 10 αναλύσεις.

Στοιχεία(%)/ οξείδια(%)	Μέσος όρος	Αριθμ. Μέσος	Μέγιστο	Ελάχιστο		
Mg K	2.3	2.3	2.5	1.9		
AI K	6.2	6.3	7	5.5		
S K	15.2	15.2	15.7	14.6		
Cr K	0.3	0.3	0.5	0.1		
Mn K	0.2	0.2	0.2	0.1		
Fe K	1.3	1.2	1.7	1		
0	74.7	74.8	75.2	74.2		
Total	100.2	100.3	102.8	97.4		
MgO	3.7	3.8	4.4	2.6		
Al2O3	12.6	11.9	14.9	11.8		
SO4	58.3	61	64.8	46.6		
Cr2O3	0.9	0.9	1.3	0.5		
Mn2O3	0.6	0.6	0.7	0.5		
Fe2O3	3.9	4	4.6	3.3		
Total	80	82.2	90.7	65.3		

Πίνακας 4: Τα συγκεντρωτικά στοιχεία των 4 σημειακών αναλύσεων του SEM-EDS που πραγματοποιήθηκαν σε κρυστάλλους θειικών ορυκτών πλούσιων σε Al. Οι τιμές είναι ενδεικτικές ημιποσοτικής ανάλυσης. Από αυτές, οι 2 αφορούν το δείγμα THS-4 και οι άλλες 2 το δείγμα THS-5.

Στοιχεία(%)/ οξείδια(%)	Μέσος όρος	Αριθμ. Μέσος	Μέγιστο	Ελάχιστο		
Mg K	11.1	11.2	16.6	6.9		
AIK	1.9	1.9	2.4	1.4		
Si K	17.4	19.6	22.4	8.1		
SK	1.6	1.4	3.1	0.7		
Ca K	5.2	5.2	5.2	5.2		
Cr K	0.3	0.3	0.5	0.2		
Fe K	5	2.7	14.9	1.2		
Cu K	0.2	0.2	0.2	0.2		
Ni K	0.3	0.3	0.4	0.3		
0	62.6	62.4	64.3	61.3		
Total	105.6	105.2	130	85.5		
MgO	17.3	15.6	28.5	10.7		
Al2O3	4.1	4.1	5.2	3		
SiO2	40.6	43.3	52.3	16.2		
SO4	5.6	5.6	9.8	2.6		
CaO	12	12	12	12		
Cr2O3	0.9	0.8	1.2	0.7		
Fe2O3	14.3	7.7	39.8	4		
Cu2O	0.7	0.7	0.7	0.7		
NiO	1	1	1	0.9		
Total	96.5	90.8	150.5	50.8		

Πίνακας 5: Εδώ παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά στοιχεία των σημειακών αναλύσεων που έγιναν στους υπολλειματικούς κρυστάλλους σερπεντίνη του δείγματος THS-2. Οι κρύσταλλοι αυτοί δεν συμπεριλαμβάνονται στα αυθιγενή ορυκτά που αποτελούν το αντικείμενο της εργασίας αλλά από τη στιγμή που οι αναλύσεις τους καταλαμβάνουν σημαντική θέση στις συνολικές του δείγματος (5 από τις 14), κρίθηκε αναγκαίο να συνοψιστούν τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους. Αντίστοιχα με τους άλλους πίνακες, με μπλε παρουσιάζονται οι τιμές των στοιχείων που συμμετέχουν στη σύσταση μίας μόνο ανάλυσης.

## 6. Συζήτηση

Στην περιοχή μελέτης έχουν πραγματοποιηθεί ανά τα χρόνια μια σειρά μελέτες πάνω στην ορυκτολογία, τη γεωχημεία και την προέλευση των αυθιγενών ορυκτών (Balić-Žunić et al., 2016b; D'Alessandro, Rotolo, et al., 2009; Georgopoulos, 2011; Kyriakopoulos et al., 1990; Mitsis et al., 2018; Stamatakis & Mitsis, 2013; Αντωνιάδης et al., 2017). <u>Οι ορυκτολογικές</u> <u>φάσεις που έχουν αναφερθεί σε αυτές περιλαμβάνουν θειικά, ανθρακικά, αργιλικά ορυκτά,</u> <u>πολύμορφα του πυριτίου, αυτοφυές θείο και σε μικρότερο βαθμό θειούχα ορυκτά</u> (μαρκασίτης και σιδηροπυρίτης), κάποια πυριτικά (βαϊρακίτης), οξείδια και υδροξείδια. Πιο συγκεκριμένα:

- Ένυδρα θειικά πλούσια σε Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>: έχουν ανιχνευθεί ροζενίτης, μελαντερίτης, ρεμερίτης. Μόνο σε ένα δείγμα από όλα όσα έχουν μελετηθεί στις παραπάνω εργασίες (εντοπίζεται σε αυτή των Balić-Žunić et al., 2016) έχουν βρεθεί σαν σπάνια ορυκτά και κοκουιμπίτης μαζί με ρομβόκλαστο (HFe<sub>2</sub>(SO4)<sub>3</sub>.9(H<sub>2</sub>O) και βολταϊτη K<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>Al(SO4)<sub>12</sub>.18(H<sub>2</sub>O).
- Ένυδρα θειικά με συμμετοχή Al: αλουνογενής
- Συνδυαστικά των δύο παραπάνω: αλοτριχίτης
- Ένυδρα Mg-ούχα θειικά: εψομίτης, εξαϋδρίτης, κιζερίτης
- Θειικά με Ca: γύψος και ανυδρίτης
- Ένυδρα Ni-ούχα θειικά: Ni-ούχος εξαϋδρίτης
- **Θειικά με συμμετοχή ομάδας υδροξυλίου:** αλουνίτης, μαγνησιοκοπιαπίτης
- Ανθρακικά: ασβεστίτης, αραγωνίτης, μαγνησίτης/υδρομαγνησίτης, χουντίτης, δολομίτης και σιδηρίτης
- Πολύμορφα του πυριτίου: οπάλιος CT, χριστοβαλίτης, χαλαζίας
- **Αργιλικά:** σμεκτίτης, καολινίτης, ιλλίτης, αλλοϋσίτης

<u>Βέβαια τα παραπάνω σύμφωνα με τις σχετικές εργασίες φαίνεται να σχετίζονται με δύο</u> <u>τύπους αυθιγενών ορυκτών</u>. Ο ένας περιλαμβάνει τα θειικά ορυκτά, πολύμορφα του πυριτίου, κάποια από τα ανθρακικά ορυκτά και το αυτοφυές θείο που συνθέτουν την ορυκτολογική σύσταση αποκλειστικά των εφήμερων επανθισμάτων και επιφλοιώσεων κοντά στις κύριες εξόδους των ατμίδων του Θειοχώματος. Ο δεύτερος αφορά τα αργιλικά ορυκτά, τα σουλφίδια, ένα μέρος των ανθρακικών και των πολύμορφων του χαλαζία και τα οξείδια/υδροξείδια (του σιδήρου ως επί το πλείστον-γκαιτίτης). Αυτά σχετίζονται με πιο μόνιμες εξαλλοιώσεις των αρχικών σερπεντινιωμένων περιδοτιτών που έχουν λάβει χώρα σε διάφορες φάσεις, που σίγουρα περιλαμβάνουν, με μια υποτυπώδη χρονολογική σειρά, την αργιλικού τύπου και την πυριτίωση, μεταγενέστερα την υδροθερμική εξαλλοίωση προς σχηματισμό μαγνησιτικών φλεβών και τέλος οξείδωση. Για τις ανάγκες της εργασίας τα ορυκτά της δεύτερης ομάδας μπορούν να θεωρηθούν συλλήβδην σαν μέρος των περιβάλλοντων πετρωμάτων των επανθισμάτων. Με αυτό το σκεπτικό μπορούμε να καταλήξουμε σχετικά με τα αποτελέσματα των εδώ δειγμάτων ότι η παρουσία αργιλικών ορυκτών (μη προσδιορίσιμα) και ιλλίτη στα δείγματα THS-2 και 7B σχετίζεται με την προϋπάρχουσα αργιλική εξαλλοίωση και ότι οι κρύσταλλοι σερπεντίνη του THS-2 αποτελούν ακόμα πιο πρωτογενές υλικό, αντιπροσωπευτικό πιο υγιούς πετρώματος το οποίο πιθανόν προήλθε από εξαλλοίωση ορθο- και κλινο-πυρόξενων (βλ. και εικόνα 16). Από την άλλη η παρουσία του δολομίτη, ο οποίος γενετικά μπορεί να ανήκει είτε στη μία είτε στην άλλη ομάδα, σαν κύριο συστατικό ενός δείγματος το οποίο δεν έχει τους ίδιους λόγους παρείσφρησης περιβάλλοντων κόκκων όπως π.χ. το THS-2, μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει στην πρώτη ομάδα ορυκτών. Πιο διφορούμενη είναι η ύπαρξη χαλαζία στο THS-10B γιατί αφενός το δείγμα έχει παρθεί από τα μαργαϊκά πετρώματα που δεν έχουν καμία σχέση με τη δευτερογενή πυριτίωση των υπερβασικών και γενικά ο χαλαζίας σύμφωνα με τις παραπάνω εργασίες δεν είναι η επικρατέστερη μορφή του SiO $_2$  στα ατμιδικά ορυκτά γενικά, και αυτά του Σουσακίου συγκεκριμένα, από την άλλη όμως θα μπορούσε να αποτελεί μεμονωμένη περίπτωση ή ακόμα και να εξηγείται από την παρουσία κάποιου μεμονωμένου πυριτικού φλεβιδίου στην επιφάνεια των ανθρακικών.

Πέρα από αυτά, η ορυκτολογία των δειγμάτων της παρούσας εργασίας φαίνεται ότι συμπίπτει με προϋπάρχοντα αποτελέσματα, με εξαίρεση την παρουσία σταρκεϋίτη και πενταϋδρίτη στο δείγμα THS-7B για τα οποία δεν υπάρχει κάποια προηγούμενη αναφορά.

#### Κάποια σημαντικά στοιχεία που μπορούν να αναφερθούν για την ορυκτοχημεία των θειικών φάσεων των δειγμάτων είναι τα εξής:

Από το συνδυασμό των αναλυτικών τεχνικών του XRD-SEM/EDS προκύπτει ότι **οι ορυκτολογικές φάσεις** που μπορούν να αναγνωριστούν στα συλλεγμένα δείγματα από την τοποθεσία Θειόχωμα στο Σουσάκι Κορινθίας **δεν είναι σε καμία περίπτωση καθαρές φάσεις**. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με παρόμοιες διαπιστώσεις από άλλες εργασίες σχετικά με τα θειικά ορυκτά γενικά (παραδείγματος χάριν των Hyde et al., 2011) αλλά και συγκεκριμένα για το Σουσάκι (D'Alessandro, Rotolo, et al., 2009; Kyriakopoulos et al., 1990). Η μόνη εξαίρεση είναι οι μικροσκοπικές εμφανίσεις αυτοφυούς θείου το οποίο φιλοξενεί πολύ μικρές συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων, κάτι που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στο γεγονός ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του επιτρέπει ελάχιστες υποκαταστάσεις (D'Alessandro, Rotolo, et al., 2009).

Συμπληρωματικά, φαίνεται επίσης από την ποικιλία ορυκτολογικών φάσεων, τη μεγάλη συχνότητα εμφάνισης σε όλα τα δείγματα και τα στοιχεία της μικροανάλυσης που υποδεικνύουν συστηματική παρουσία ακόμα και στις άλλες ορυκτολογικές φάσεις, ότι κυρίαρχο συστατικό στο σύνολο των δειγμάτων είναι το μαγνήσιο. Ακόμα δηλαδή και στις αναγνωρίσιμες φάσεις που κυριαρχούν τα οξείδια Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, το μαγνήσιο κάνει αισθητή την παρουσία του με σημαντικό ποσοστό συμμετοχής του MgO στις αντίστοιχες ομάδες ορυκτών ίσο με 4,1% και 2,3% αντίστοιχα (βλ. Πίνακες 3 και 4). Πέραν αυτού, τα Fe-ούχα θειικά ορυκτά φαίνεται να εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ποικιλία μεταλλικών και άλλων κατιόντων από τις τρεις ομάδες. Παρατηρούμε δηλαδή εμφανή ποσοστά Al, Si, K αλλά και σε μεμονωμένες σημειακές αναλύσεις Ca, Cr, Co, Cu. Η τρίτη από τις ομάδες χωρίς να εμφανίζει το ίδιο εύρος εμπλουτισμού έχει σημαντικά ποσοστά Fe, Cr και Mn.

Από την άλλη, με ένδειξη τα αποτελέσματα των ημιποσοτικών μετρήσεων του SEM-EDS για τον εψομίτη και τον εξαϋδρίτη όπως αυτά παρουσιάζονται και στον πίνακα 2, φαίνεται ότι στην περιοχή μελέτης τα ορυκτά του συστήματος MgSO₄–H₂O είναι επιμολυσμένα από Fe αλλά και σε μικρότερο βαθμό από Al, Cu, Si (με σειρά φθίνουσας περιεκτικότητας). Δύο από τις σημειακές χημικές αναλύσεις που έγιναν η μία στο δείγμα THS-3B και η άλλη στο THS-5 έδειξαν επίσης παρουσία Ca και Ni, αντίστοιχα. Από αυτή την ποικιλία κατιόντων όμως μακράν σημαντικότερος είναι ο σίδηρος, του οποίου η παρουσία είναι εξίσου συστηματική αν και όχι στα ίδια μεγέθη ποσοστού συμμετοχής, με αυτή του μαγνησίου.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της χημικής σύστασης με τη μέθοδο του SEM των δειγμάτων THS-4 και THS-5, αυτά δηλαδή στα οποία κυριαρχεί η παρουσία θειικών του σιδήρου, αποκαλύπτει ότι συγκριτικά των δύο, το δείγμα THS-4 περιέχει μικρότερο ποσοστό ατομικού οξυγόνου (73.3% έναντι 75.1%), κάτι που θα μπορούσε να οφείλεται στο ότι στο ορυκτό μελαντερίτης δε συμμετέχει η ομάδα υδροξυλίου που υπάρχει στον κοπιαπίτη, μικρότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.9% έναντι 21.3%)και μεγαλύτερη σε μαγνήσιο (MgO 9.7% έναντι 3.2% αντίστοιχα).

Η περιεκτικότητα του μελαντερίτη σε μαγνήσιο μπορεί να εξηγηθεί σε ένα βαθμό από το γεγονός ότι στην ευρύτερη ομάδα επταϋδριτών με δισθενές κατιόν, τα ακραία μέλη της σειράς Fe-Mg που αντιπροσωπεύονται από τον μελαντερίτη και τον εψομίτη αντίστοιχα ενώ δεν αποτελούν συνεχή σειρά στερεού διαλύματος, επιτρέπουν υποκατάσταση του Fe με Mg στον μελαντερίτη σε βαθμό που υπάρχει ποικιλία του ορυκτού με σύσταση 47%:53% mol αντίστοιχα, χωρίς να χαλάει η τρικλινής συμμετρία του (Jambor et al., 2000). Στο δείγμα βέβαια υπάρχει εξαϋδρίτης, αυτό όμως θα μπορούσε να εξηγηθεί από μια ενδεχόμενη αφυδάτωση προϋπάρχοντος εψομίτη.

Διερευνώντας αν τα δύο αυτά κατιόντα, Fe-Mg, ο Fe από τη μεριά του με διπλή κατάσταση σθένους βέβαια, σχετίζονται μεταξύ τους και σε ποιό βαθμό, στις τρεις ομάδες θειικών ορυκτών, προέκυψε το παρακάτω γράφημα. Ο μέσος όρος των 25 ενδεικτικών τιμών MgO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του είναι 11,7% και 10,1% αντίστοιχα.

Από τα ζεύγη τιμών του διαγράμματος είναι εφικτό να υπολογιστεί ένας σχετικά απλός συντελεστής συσχέτισης, αυτός του R (συντελεστής του Pearson) που υποδεικνύει την κατεύθυνση και το μέγεθος της γραμμικής εξάρτησης των δύο μεταβλητών με κομβικές τιμές τις -1,0 και 1, και στη συνέχεια με βάση αυτόν και αυτός του p, που χρησιμεύει στο να επαληθεύσει κατά πόσον οι παραπάνω εκτιμήσεις είναι στατιστικά σημαντικές.



Διάγραμμα 1: Κατανομή των 25 ζευγών τιμών MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από όλες τις σημειακές χημικές αναλύσεις του SEM-EDS που χρησιμοποιήθηκαν και για την κατασκευή των Πινάκων 2, 3 και 4, σε λογαριθμική κλίμακα.

<u>Για τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν εδώ, οι τιμές των οξειδίων MgO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σαν ενδεικτικές της συμμετοχής των κατιόντων Mg<sup>+2</sup>/ Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> στις ορυκτολογικές φάσεις των αυθιγενών θειικών ορυκτών βρέθηκαν να είναι μετρίως αρνητικά σχετικές, το οποίο υποδεικνύει μια τάση όταν το ένα μέγεθος αυξάνεται το άλλο να μειώνεται και το αντίστροφο, με υπολογισμένες τιμές:</u>

- R(23)=-.56, και p=.0039, το οποίο είναι σημαντικό για p<.05 (και είναι όντως, γεγονός που υποστηρίζει την υπόθεση ότι οι δύο αυτές μεταβλητές είναι γραμμικά σχετιζόμενες), όπου βαθμοί ελευθερίας του πληθυσμού των τιμών είναι ίσοι με 25-2=23</li>
- R<sup>2</sup>=31%, που σημαίνει ότι η ύπαρξη μαγνησίου στις αναλύσεις των δειγμάτων επηρεάζει το 31% της διακύμανσης των αντίστοιχων τιμών περιεκτικότητας σε σίδηρο της ίδιας ανάλυσης και το ανάποδο.

Για τον υπολογισμό αυτών των συντελεστών και την ερμηνεία τους χρησιμοποιήθηκαν τα υπολογιστικά φύλλα των ιστοσελίδων:

<u>https://www.socscistatistics.com/tests/pearson/default2.aspx</u> και

https://www.socscistatistics.com/pvalues/pearsondistribution.aspx.

Για να βγουν πιο ασφαλή συμπεράσματα από τέτοιου είδους επεξεργασία σίγουρα είναι απαραίτητο ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών, δηλαδή μετρήσεων, μια μεγαλύτερης ακρίβειας μέθοδος μέτρησης (αμιγώς ποσοτική) και μάλιστα με πιο καταληκτική σημασία από αυτή του ποσοστού συμμετοχής των οξειδίων.

Παρ'όλα αυτά τα παραπάνω αποτελέσματα κάνουν πιο βέβαιη την υπόθεση ότι στην περιοχή μελέτης υπάρχει μεγάλη προσφορά των κατιόντων Mg<sup>+2</sup>/ Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> στα γενεσιουργά διαλύματα των αυθιγενών θειικών ορυκτών, με τα δισθενή ιόντα να «ανταγωνίζονται» μέσω υποκαταστάσεων για το ποια θα επικρατήσουν στη σύσταση των μεν απλών ένυδρων θειικών αλάτων καθορίζοντας την κρυσταλλική δομή και το είδος τους και των δε πιο περίπλοκων ομάδων θειικών με μεικτές ομάδες σθένους καθορίζοντας την επικρατέστερη ποικιλία τους.

Η επικράτηση αυτών των δύο στοιχείων τόσο με τη μορφή εμπλουτισμού σε όλα τα θειικά ορυκτά εκτός από τη γύψο-ανυδρίτη εξηγείται αν λάβουμε υπόψη τα συμπεράσματα των (Kyriakopoulos et al., 1990), που έκριναν πως  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  προέρχονται από έκπλυση των σερπεντινιτών και των ανθρακικών σχηματισμών μετά από δραστηριότητα θερμών διαλυμάτων πλούσιων σε  $H_2SO_4$   $H_2CO_3$ . Στους ανθρακικούς σχηματισμούς, σαν παρόχους του στοιχείου  $Ca^{+2}$ , αποδίδεται και η σταθερή παρουσία της γύψου/ανυδρίτη αν και τα από τους σερπεντινιωμένους περιδοτίτες στους οποίους επικρατούσαν κλινο- αντί για ορθοπυρόξενοι. Σε κάθε περίπτωση η παρουσία είτε και των δύο, ως δευτερεύον και κύριο συστατικό των υγιών λερζόλιθων αντίστοιχα είτε μόνο του ενός σε υπολειμματικούς κόκκους μέσα σε σερπεντινιωμένα δείγματα έχει αναγνωριστεί από τους (Georgopoulos, 2011; Vakondios, 1996; Αντωνιάδης et al., 2017).

Από τους (Kyriakopoulos et al., 1990) γίνεται επίσης μια προσπάθεια για ερμηνεία της εμφάνισης Fe-ούχων θειικών με μικτή κατάσταση σθένους (εκεί ρεμερίτης, εδώ μαγνησιοκοπιαπίτης) και της ταυτόχρονης συνύπαρξής τους με άλλα Fe-ούχα θειικά με μονή κατάσταση σθένους (εκεί ροζενίτης/μελαντερίτης, εδώ μελαντερίτης/κοκουιμπίτης). Εξηγούνται δηλαδή αυτές οι εμφανίσεις σαν αποτέλεσμα ποικιλίας συγκεντρώσεων H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O και O<sub>2</sub> στο μικροπεριβάλλον των ορυκτών. Με βάση τα ευρήματα της εδώ εργασίας, μπορούν να σημειωθούν κάποια παραπάνω στοιχεία. **Αρχικά κάποια ζητήματα σχετικά με τον** 

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης με τη μέθοδο του XRD δεν ήταν επαρκή για να προσδιοριστεί κατά πόσον το ορυκτό της ομάδας του κοπιαπίτη ήταν το ομώνυμο ορυκτό ή μαγνησιοκοπιαπίτης. Τα στοιχεία της μικροανάλυσης όμως παρείχαν υλικό για να λυθεί το ζήτημα και πλευρές της βιβλιογραφίας που λήφθησαν υπόψη για την τελική ερμηνεία είναι οι εξής: η μορφή ανάπτυξης των κρυστάλλων δεν είναι από μόνη της καταληκτική, αφού το ορυκτό παρουσιάζει πλακώδεις-πινακοειδείς κρυστάλλους και η συγκεκριμένη μορφολογία έχει παρουσιαστεί σε αποτελέσματα άλλων εργασιών που υποδεικνύουν όχι μόνο ορυκτά της εν λόγω ομάδας, τόσο κοπιαπίτη (Williams et al., 2015) όσο και μαγνησιοκοπιαπίτη (Jamieson et al., 2005; Romero et al., 2006), αλλά και σαν χαρακτηριστική και του κοκουιμπίτη (Dimitrova et al., 2020) ο οποίος είναι επίσης υπαρκτός στο δείγμα. Ωστόσο, ο μέσος όρος των σημειακών χημικών αναλύσεων για το δείγμα όπως αυτές προέκυψαν από τη χρήση του EDS υποδεικνύει ποσοστό MgO ~3,2wt% το οποίο είναι επαρκές για να χαρακτηριστεί ένα ορυκτό της ομάδας σαν μαγνησιοκοπιαπίτης (παρ' όλο που το ποσοστό δεν μοιάζει μεγάλο, η θέση που καταλαμβάνουν συνολικά τα δισθενή ιόντα στην κρυσταλλοχημική δομή του ορυκτού είναι τέτοια που ακόμα και μικρή ποικιλία στα ποσοστά χημικής σύστασης που ανιχνεύουν οι μικροαναλυτές έχει δυσανάλογη επίδραση στο σύνολο της θέσης) (Jambor et al., 2000).

#### Επίσης σχετικά με τον κοκουιμπίτη των δειγμάτων έχουμε να αναφέρουμε τα εξής:

Έχει προταθεί ότι είναι πιθανό ο κοκουιμπίτης σαν ορυκτό, ακόμα και σαν καθαρή φάση (πόσω μάλλον στην περίπτωση που δεν υπάρχουν τέτοιες εξιδανικευμένες συστάσεις, όπως συμβαίνει και στην παρούσα εργασία) να απαιτεί κάποια συμμετοχή κατιόντων Al στο πλέγμα μέσω υποκατάστασης του τρισθενούς σιδήρου, προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη σταθερότητα (Hyde et al., 2011). Αυτό δικαιολογεί το γεγονός ότι αποτελεί το μοναδικό ορυκτό της ομάδας ένυδρων θειικών αλάτων με τρισθενές κατιόν για το οποίο είναι εξαιρετικά συχνές οι αναφορές ασυνήθιστα μεγάλης περιεκτικότητας σε Al (έως και 42 mol%) και ισχνής παρουσίας άλλων μετάλλων (Jambor et al., 2000, και αναφορές που περιλαμβάνονται εκεί). <u>Με αυτό το σκεπτικό θα μπορούσε να υποτεθεί ότι η σημειακή ανάλυση του δείγματος THS-5B με αποτελέσματα: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.3%, SO<sub>4</sub>-65.3%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.4% και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-18.9%, είναι ενδεικτική ενός κρυστάλλου κοκουιμπίτη.</u>

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες σχηματισμού όλων των παραπάνω Fe-ούχων ορυκτών σαν παράγωγα ατμιδικής-υδροθερμικής δραστηριότητας περιλαμβάνουν συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές του περιβάλλοντος οξείδωσης σουλφιδίων (θερμότητα- pH, ανοξικές συνθήκες), κάποια συμπεράσματα που αφορούν τη δεύτερη περίπτωση μπορούν να εφαρμοστούν και εδώ. Συγκεκριμένα, η άμεση συσχέτιση του κοκουιμπίτη με τον κοπιαπίτη (εδώ εμφανίζεται μόνο στα δείγματα που κύριο Fe-ούχο θειικό είναι ο μαγνησιοκοπιαπίτης) είναι φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί συχνά στις οξειδωμένες αποθέσεις σουλφιδίων (Nordstrom, 1982). Σύμφωνα μάλιστα με το μοντέλο σχηματισμού Fe-ούχων θειικών σε τέτοια περιβάλλοντα, η συνήθης αλληλουχία εμφάνισης προχωρά από τον αρχικό σχηματισμό απλών ένυδρων θειικών με δισθενή σίδηρο προς την εμφάνιση πιο περίπλοκων μορφών με μικτό σθένος, με τελική τη δημιουργία θειικών με τρισθενή σίδηρο όσο οι χημικές αντιδράσεις γίνονται πιο οξειδωτικές (Jambor et al., 2000; Nordstrom, 1982). Με αυτό το σκεπτικό, μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο μελαντερίτης στα δείγματα αποτελεί την πρώτη φάση κρυστάλλωσης από διάλυμα πλούσιο σε  $Fe^{+2}$  και  $SO_4^{-2}$  αλλά και με σημαντική τη συμμετοχή του Mg<sup>+2</sup>, ο οποίος όταν αφυδατώνεται μετατρέπεται σε ροζενίτη ή σομολνοκίτη (βήμα που εδώ παραλείπεται αλλά που ενδείξεις του υπάρχουν στα αποτελέσματα των εργασιών που εντοπίζουν ροζενίτη) ενώ στα δείγματα THS-5, THS-5B αυτά τα προϊόντα έχουν οξειδωθεί πλήρως προς σχηματισμό μαγνησιοκοπιαπίτη, που με τη σειρά του όσο οξειδώνεται παραπέρα φιλοξενεί και κοκουιμπίτη.

Κάποιες παραπάνω σκέψεις όσον αφορά και το σχηματισμό των Mg-ούχων θειικών είναι οι παρακάτω:

Από τα δημοσιευμένα πεδία σταθερότητας των ένυδρων κ άνυδρων θειικών ορυκτών, που είναι σχετικά πρόσφατα αφού μέχρι το 2000 περίπου υπήρχε έλλειψη θερμοδυναμικών και κινητικών δεδομένων για αυτές τις φάσεις κ τις αντιδράσεις μεταξύ τους, προκύπτουν κάποιες βασικές αρχές και ειδικά η παρατήρηση ότι βασικές μεταβλητές από τις οποίες εξαρτάται ο σχηματισμός τους είναι η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία (Chou et al., 2013).

Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του συστήματος MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O της εν λόγω εργασίας, το εύρος των παραμέτρων θερμοκρασίας και περιεκτικότητας του αρχικού διαλύματος στην ένωση που επιτρέπουν την ταυτόχρονη συνύπαρξη εψομίτη και εξαϋδρίτη είναι περίπου 10-48°C και 49-53% περιεκτικότητα MgSO4 αντίστοιχα, κάτι που μπορεί να εξηγήσει τις παραμέτρους που έδωσαν την ορυκτολογία των δειγμάτων THS-2, 4B και 10B. Επίσης, με βάση το διάγραμμα πεδίων σταθερότητας εψομίτη-εξαϋδρίτη με παραμέτρους σχετικής υγρασίαςθερμοκρασίας η ισχυρή παρουσία εξαϋδρίτη και όχι αντίστοιχη του εψομίτη μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι για την ίδια τιμή ποσοστού σχετικής υγρασίας, στις υψηλές θερμοκρασίες όπως είναι αυτές που επικρατούν στα διαλύματα-αέρια στο Σουσάκι ευνοείται η ανάπτυξη εξαϋδρίτη ή ακόμα και η σχετικά γρήγορη αφυδάτωση του αρχικού εψομίτη. Δεδομένου ταυτόχρονα ότι από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι ο εξαϋδρίτης δεν είναι σταθερή φάση σε T<11  $^{\circ}$ C και τιμές RH<39% καταλαβαίνουμε ότι αυτές οι παράμετροι είναι το κατώτερο όριο των συνθηκών που επικρατούσαν στο διάλυμα από το οποίο αποτέθηκαν τα ορυκτά και αυτών του περιβάλλοντος των δειγμάτων μας. Από τα παραπάνω μπορούμε να εξηγήσουμε εν μέρει και την παρουσία του σταρκεϋίτη μόνο στο THS-10B, καθώς πρόκειται για μετασταθή φάση (είναι δηλαδή εφικτή η κρυσταλλική δομή του μόνο σε ένα πολύ περιορισμένο εύρος συνθηκών, ευαίσθητο στην παραμικρή αλλαγή των μεταβλητών). Όσο για το ορυκτό πενταϋδρίτης που εμφανίζεται μαζί με τον σταρκεϋίτη, κατά πάσα πιθανότητα έχει σχηματιστεί σαν ψευδόμορφο στη θέση του εψομίτη μετά από αφυδάτωσή <u>του.</u>

## 7. Συμπεράσματα

Από την ερμηνεία των αναλυτικών δεδομένων της εργασίας σε συνδυασμό με προϋπάρχουσες μελέτες μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποια συμπεράσματα.

- Η περιοχή Σουσάκι της Κορινθίας χαρακτηρίζεται από εστίες απαερίωσης γεωθερμικών ατμίδων, κυκλοφορίας θερμών υδροθερμικών ρευστών και συνολικά υψηλή γεωθερμική βαθμίδα. Βασικό κέντρο εκδήλωσης αυτών των φαινομένων είναι η τοποθεσία Θειόχωμα και έκφρασή τους αποτελεί ο σχηματισμός αυθιγενών ορυκτών. Το τμήμα αυτών που σχηματίζει επανθίσματα πάνω στους σερπεντινιωμένους περιδοτίτες και στα ανθρακικά πετρώματα της τοποθεσίας ήταν το αντικείμενο της παρούσας μελέτης και με βάση τον προσδιορισμό της κύριας ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-χ (XRD) και της μικροανάλυσης με SEM-EDS φαίνεται ότι αυτά τα επανθίσματα αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από θειικά 3)Ca-ούχα θειικά και 4)Al-ούχα θειικά, η τελευταία εκ των οποίων λιγότερο διευρυμένη, με παρουσία συστηματική σχετικά με την ομάδα των σιδηρούχων μόνο όμως μικροσκοπική, με τη μορφή ινωδών και βελονοειδών κρυστάλλων.
- Από την πρώτη ομάδα, οι συνδυασμοί ορυκτών που συναντάμε στα δείγματα της εργασίας είναι: Hxh, Hxh +Ep, Hxh +Pentahydr. +St. Πρόκειται για ομάδα ορυκτών ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος στο οποίο

αυτά έχουν αποτεθεί και για αυτό το λόγο κυριαρχούν οι <u>πτωχά ή μετρίως καλά</u> <u>κρυσταλλωμένες μορφές τους (βοτρυοειδή συσσωματώματα και απλές συμπαγείς δομές)</u>. Γενικά, η παρουσία μορφών υψηλής ενυδάτωσης είναι αποτέλεσμα του ότι τα δείγματα ήταν μέρη επανθισμάτων εκτεθειμένων στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, όχι μέσα στις κύριες θερμές και ξηρές εξόδους των ατμίδων του Θειοχώματος. Παραπέρα, <u>η επικράτηση του</u> <u>εξαΰδρίτη οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ψηλή γεωθερμική βαθμίδα της περιοχής,</u> <u>πιθανόν κατά περιπτώσεις και εις βάρος προϋπάρχοντος εψομίτη που αφυδατώνεται, ενώ</u> <u>η φύση των άλλων ορυκτών, σταρκεϋίτη και πενταϋδρίτη, σαν μετασταθής φάση ο μεν και</u> <u>ψευδόμορφο ο δε, δικαιολογεί το γεγονός ότι δεν έχουν ξανα-αναφερθεί στη</u> <u>βιβλιογραφία.</u> Μία πιο αναλυτική μελέτη πάνω σε αυτή την τελευταία παραγένεση που τα περιλαμβάνει θα ήταν απαραίτητη για να εξηγήσει εάν η παρουσία τους σαν επάνθισμα</u> πάνω στους ανθρακικούς σχηματισμούς και όχι στα οφιολιθικά είναι γεγονός ουσιαστικό για τη γένεσή τους ή όχι. Όλα τα παραπάνω ορυκτά περιέχουν σημαντικό ποσοστό υποκατάστασης του κύριου κατιόντος Mg<sup>+2</sup> από τον δισθενή σίδηρο.

Από τη δεύτερη ομάδα διαπιστώνουμε την παρουσία: Mel, Mg-cp, Mg-cp +Coquimb. Αυτές οι παραγενέσεις παραπέμπουν σε έναν βαθμό στην απόθεση ένυδρων σιδηρούχων θειικών αλάτων σε περιβάλλοντα οξείδωσης σουλφιδίων, όσον αφορά στην επικράτηση όξινου περιβάλλοντος με προσφορά ιόντων σιδήρου και θειικής ρίζας, με τη διαφορά ότι η πηγή των τελευταίων είναι η αποσύνθεση κυρίως του σιδηροπυρίτη ενώ στο Σουσάκι, σε περιβάλλον μεταηφαιστειακής/γεωθερμικής απαερίωσης τα μεν ιόντα Fe<sup>+2</sup> προέρχονται από την εξαλλοίωση των σερπεντινιωμένων περιδοτιτών και το δε ιόν SO4-2 από την οξείδωση του περιεχόμενου H<sub>2</sub>S των ατμίδων. Αυτή η προσομοίωση έχει νόημα γιατί μπορεί να εξηγήσει σε ένα βαθμό την απουσία δείγματος τόσο με μελαντερίτη όσο και μαγνησιοκοπιαπίτη και, αντιθέτως, τη συνύπαρξη του μαγνησιοκοπιαπίτη με κοκουιμπίτη. Έχει βάση δηλαδή η υπόθεση ότι τα τρία αυτά ορυκτά δεν προέρχονται απλά από διαφορετικά γενεσιουργά διαλύματα, με διαφορετική θερμοκρασία, σχετική υγρασία, περιεκτικότητα ιόντων και κατάσταση οξείδωσης, αλλά θα μπορούσαν να είναι μέρος μιας συνεχόμενης χρονικά αλληλουχίας αποθέσεων του ίδιου συστήματος, υπό εξελισσόμενες συνθήκες οξείδωσης, όπου ο μαγνησιοκοπιαπίτης αναπτύσσεται σε ένα βαθμό εις βάρος του πιο πρώιμου μελαντερίτη. Πιθανό στοιχείο που θα μπορούσε να υποστηρίξει αυτή την υπόθεση είναι το γεγονός ότι στα δείγματα της εδώ εργασίας ο μεν μελαντερίτης εμφανίζεται κυρίως με απλά συμπαγή συσσωματώματα και μικρές κρυσταλλωμένες μορφές σε μεμονωμένους πολυεδρικούς κρυστάλλους ενώ ο κύριος όγκος του Mgκοπιαπίτη αναπτύσσεται με μεγαλύτερους, εύεδρους κρυστάλλους και μεγαλύτερη ποικιλία καλά κρυσταλλωμένων δομών. Για να εξερευνηθεί βέβαια πλήρως η προέλευση του μαγνησιοκοπιαπίτη και των σχετικών ορυκτών από ενδεχόμενες μεγάλες συσσωρεύσεις στην περιοχή θα απαιτούνταν πολύ πληρέστερη ανάλυση, ρευστών ενδεικτικών της γένεσής τους, πιθανά πορικού νερού, και μάλιστα με χρήση πολύ ακριβέστερων μεθόδων.

<u>Σε κάθε περίπτωση, βασικό στοιχείο που αναδεικνύει η συγκεκριμένη εργασία είναι ότι το κύριο κατιόν που επηρεάζει τη σύσταση των επανθισμάτων στο Θειόχωμα είναι το **μαγνήσιο**. Ακόμα και σε σύγκριση με το πανταχού παρόν ασβέστιο στη γύψο/ανυδρίτη που σχηματίζει αποθέσεις μονιμότερου χαρακτήρα λόγω της μικρότερης διαλυτότητας των συγκεκριμένων ορυκτών και οι οποίες καλύπτουν τις κλιτύες της τοποθεσίας με σημαντικό πάχος, το συγκεκριμένο στοιχείο δημιουργεί μεγαλύτερη ποικιλία βασικών ορυκτολογικών</u> παραγενέσεων και με τη μορφή υποκαταστάσεων εμπλουτίζει τη σύσταση άλλων ομάδων ορυκτών. Με βάση και τον ευδιάλυτο χαρακτήρα όλων αυτών των εμφανίσεων λογικό είναι επομένως και το συμπέρασμα ότι πρόκειται για κατιόν πλούσιο στη σύσταση όλου του υδροθερμικού/γεωθερμικού συστήματος κυκλοφορίας ρευστών της περιοχής.

Επίσης σαν γενικό συμπέρασμα μπορούμε να συνοψίσουμε ότι η ορυκτοχημεία του συνόλου των ορυκτολογικών παραγενέσεων, που με τις δεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν υποδεικνύει την παρουσία εμπλουτισμού στα στοιχεία **Al, Si, K, Cr, Co, Cu και Mn** σε όλα τα κύρια συστήματα οξειδίων, είναι άμεσα συνδεδεμένη με τους παράγοντες θερμοκρασίας, pH, συγκέντρωσης μεταλλικών κατιόντων και O<sub>2</sub> στα διαλύματα από τα οποία σχηματίζονται, καθώς και από τους τοπικούς παράγοντες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας της θέσης στην οποία αποτίθενται. <u>Αυτή η ποικιλία μεταλλικών ιόντων επιβεβαιώνει ταυτόχρονα και τα</u> <u>αποτελέσματα παλιότερων εργασιών που προσδιορίζουν σαν πηγή τους τα σερπιντινιωμένα</u> <u>περιδοτιτικά σώματα της περιοχής</u>.

### 8. Παράρτημα 1: Τα ακτινοδιαγράμματα της μεθόδου XRD









C-111etid - OCate
 Control
 Contro
 Control
 Control
 Control
 Cont

## 9. Παράρτημα 2: Τα αποτελέσματα των σημειακών αναλύσεων με τη μέθοδο SEM-EDS

			ths <sub>2</sub> 0	1						ths3h 0	1						ths4 01							ths5 01			
	Spect.		<u></u>	-		Nos. of		Spect.	1.	<u></u>	-		Nos. of		Spect.		<u></u>	-		Nos. of		Spect.	Τ.	<u></u>			Nos. of
Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions	Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions	Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions	Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions
Mg K	ED	9.4	11.58	MgO	15.58	1.11	Mg K	ED	11	11.12	MgO	18.24	0.92	Mg K	ED	4.62	4.65	MgO	7.66	0.03	Mg K	ED	3.58	3.56	MgO	5.93	0.29
Si K	ED	7.57	8.07	SiO2	16.19	0.78	AI K	ED	0.32	0.29	AI2O3	0.6	0.02	AI K	ED	0.34	0.31	AI2O3	0.65	0.02	SK	ED	20.3	15.31	SO4	60.82	1.23
SΚ	ED	3.28	3.07	SO4	9.84	0.29	SК	ED	19.4	14.87	SO4	58.12	1.23	Si K	ED	0.31	0.27	SiO2	0.66	1.23	Fe K	ED	15.1	6.54	Fe2O3	21.59	0.53
Fe K	ED	27.84	14.93	Fe2O3	39.8	1.44	Fe K	ED	2.42	1.06	Fe2O3	3.46	0.09	SK	ED	20	15.26	SO4	59.92	0.39	0		49.36	74.6			6
0		33.32	62.36			6	0		47.29	72.65			6	Fe K	ED	10.98	4.81	Fe2O3	15.69	0.03	Total		88.34	100		88.34	
Total		81.41	100		81.41		Total		80.43	100		80.43		Co K	ED	0.95	0.4	CoO	1.21	6						Cation s	um 2.04
					Cation s	um 3.62						Cation s	um 2.26	0		48.59	74.31				* = <2	Sigma					
* = <2	Sigma						* = <2	Sigma						Total		85.79	100		85.79			0.8					
	0.8							0.8											ation sum 21	07		-		the5 02			
			44-2.0							46-26-0	-								auon sum 2.			C		<u>1135_02</u>			N
			ths2_0	<u> </u>						ths3b_0	<u> </u>			* = <2	Sigma						Elmt	spect.	Element %	Atomic %		Compound	NOS. OT
Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of	Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of									туре					ions
	Туре					ions		Туре					ions				ths4_02	<u> </u>			Mg K	ED	2.21	2.17	MgO	3.66	0.18
Mg K	ED	13.56	14.95	MgO	22.49	1.26	Mg K	ED	6.43	6.05	MgO	10.66	0.49	Florest	Spect.		Atomic 9/		Compound	Nos. of	AI K	ED	7.86	6.97	Al2O3	14.85	0.56
Si K	ED	0.18	0.17	SiO2	0.39	0.01	AI K	ED	0.15	0.13	AI2O3	0.29	0.01	Lint	Туре	Liement /	Atomic /6		compound	ions	SK	ED	19.9	14.84	SO4	59.61	1.2
SΚ	ED	16.64	13.91	SO4	49.86	1.18	SK	ED	21.86	15.61	SO4	65.5	1.26	Mg K	ED	2.41	2.38	MgO	3.99	0.44	Cr K	ED	0.31	0.14	Cr2O3	0.46	0.01
Fe K	ED	0.03*	0.01*	Fe2O3	0.04*	0.00*	Fe K	ED	8.71	3.57	Fe2O3	12.45	0.29	AI K	ED	6.22	5.54	AI2O3	11.75	1.25	Mn K	ED	0.46	0.2	Mn2O3	0.66	0.02
0		42.36	70.95			6	Cu K	FD	1.1	0.4	Cu20	1.24	0.03	SK	FD	20.81	15.59	504	62.33	0.02	Fe K	FD	2.97	1.27	Fe2O3	4.25	0.1
Total		72.77	100		72.77		0		51.88	74.24			6	Cr K	FD	0.6	0.28	Cr2O3	0.88	0.09	0		49.78	74.4			6
					Cation s	um 2.46	Total		90.14	100		90.14		Fe K	ED	2 57	1 11	Fe203	3.68	6	Total		83.49	100		83.49	
* - <2	Sigma				cutions	0	rotar		50.11	100		Cations	um 2.08	0	20	50.03	75.11	10205	5.00		rotar		05.15	100		Cations	um 2.06
- 12	Jigina						* = <2	Sigma				cation 3	um 2.00	Total		92.62	100		97.62		* = <2	Sigma				Cations	um 2.00
			4he2 0	2			- \2	Jigilia						Total		82.03	100		82.03	00	- \2	Jigina					
			<u>tnsz_</u> 0.	2							_							, c	ation sum 1.	99							
Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of				ths3b_0	3			* = <2	Sigma									ths5_03			
	Туре					ions	Firmt	Spect.	Flowert %	Atomic 9/		Commoniad	Nos. of								Flores	Spect.	Flowert %	Atomic %		Compound	Nos. of
Mg K	ED	7.07	10.83	MgO	11.73	1.1	EIMT	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions				ths4_03	1			EIMT	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions
ALK	FD	0.44	0.6	AI203	0.82	0.06	Mg K	FD	0.24	0.24	MgO	0.39	0.02		Spect.					Nos. of	Mg K	FD	40.14	42.75	MgO	66.55	4.79
SiK	ED	0.45	0.59	SiO2	0.96	0.06	SiK	ED	0.18	0.16	SiO2	0.39	0.01	Eimt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions	ALK	ED	0.81	0.78	AI203	1 54	0.09
SK	ED	1.85	2 15	504	5.54	0.22	SK	ED	19.28	15.06	504	57.76	1.24	Mak	FD	11 98	11 91	MgO	19.86	0.02	SK	ED	2.66	2 15	504	7.98	0.24
MnK	ED	22.41	2.15	Mn202	49.01	2 20	CON	ED	19.09	11.00	C20	26 55	0.09		ED	0.24	0.21	A1202	0.44	1 10	EO K	ED	1 55	0.72	504	2 21	0.09
	ED ED	6.11	22.03	NIC	48.01	0.20			16.38	72.67	CaU	20.55	0.58	AIK C V	50	18.69	14.09	A1203	0.44	0.10			22.12	52.6	rezos	2.21	0.08
	ED	0.11	5.00	NIU	1.76	0.39	Tatal		40.42	/2.0/		05.4	0	5 K	50	10.00	14.06	504	55.97	0.18	Tatal		35.12	55.0		70.27	0
U		25.5	59.32		74.04	6	Iotal		85.1	100		85.1		Fek	ED	4.88	2.11	Fe2O3	6.98	6	Iotal		/8.27	100		/8.2/	
Iotal		74.84	100		74.84							Cation s	um 2.26	0		47.48	/1./									Cation s	um 5.19
					Cation s	um 4.11	* = <2	Sigma						Total		83.26	100		83.26		* = <2	Sigma					
* = <2	Sigma																	C	ation sum 2.	37							
										ths3b_0	4			* = <2	Sigma							t	<u>ns5_04</u>				
	<u>t</u>	hs2_04					Fluid	Spect.	<b>F</b> 1			<b>6</b>	Nos. of								Fluid	Spect.	<b>F</b> I				
	Spect.						Eimt	Type	Element %	Atomic %		compound	ions				ths4 04				Emit	Type	Element %	Atomic %			
Elmt	Type	Element %	Atomic %				ΜσΚ	ED	9 14	9.16	MgO	15.16	0.75		Snect			_		Nos of	ΜσΚ	ED	0.45	0.62			
Ma K	ED	23.37	12.8				Sik	ED	0.15	0.13	SiO2	0.33	0.01	Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions		ED	0.07*	0.09*			
	ED	0.97	1 / 2				C V	ED	20.25	15.46	504	60.05	1 26	Mak	ED	1 57	1.04	MaO	26	0 56	c v	ED	04.01	0.05			
ALK	50	0.87	1.43				5 K	50	20.33	13.40	504	00.95	1.20	IVIG K	50	1.37	1.54	NIGO	2.0	0.30	5 K	50	34.31	38.41			
SIK	ED	0.46	0.73				Cark	ED	0.43	0.26	CaU F-2C2	0.6	0.02	ALK	ED	0.23	0.97	AI203	11.78	1.18	гек	ED	1.48	0.68			
SK	ED	39.28	54.55				не к	ED	3.17	1.38	Fe203	4.54	0.11	SK	ED	15.54	14.62	504	46.57	0.04	Iotal		96.92	100			
Cu K	ED	0.69	0.48				0		48.33	73.6			6	Cr K	ED	0.89	0.51	Cr2O3	1.3	0.14							
Total		64.66	100				Total		81.58	100		81.58		Fe K	ED	3.18	1.72	Fe2O3	4.55	6	* = <2	Sigma					
												Cation s	um 2.15	0		39.37	74.23										
			ths2_0	5			* = <2	Sigma						Total		66.78	100		66.78	um 2.08				ths5_05			
	Spect.					Nos. of													Cation s			Spect.					Nos. of
Elmt	Type	Element %	Atomic %	•	Compound	ions		t!	ns3b 05					* = <2	Sigma						Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions
Ma K	ED	17 21	16.56	MgO	28.54	1.62		Enoct													ALK	ED	2.83	2.46	AI2O3	5.34	0.19
	ED	2 76	2 20	A1202	E 22	0.22	Elmt	Tune	Element %	Atomic %				<u> </u>			the/ OF		1	L	c v	ED	21.05	15.02	504	65.29	1 26
ALK	ED	2.70	2.59	AIZUS	5.22	0.25		Type									<u>11154_03</u>	<u>1</u>			5 K	ED	21.79	15.95	304	05.28	1.20
Si K	ED	20.1	16.74	SIO2	43	1.64	Mg K	ED	0.34	0.51				Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of	Cr K	ED	0.29	0.13	Cr2O3	0.43	0.01
SK	ED	1.86	1.36	SO4	5.58	0.13	SK	ED	86.37	98.51				-	Туре					ions	Fe K	ED	13.24	5.56	Fe2O3	18.94	0.44
Cr K	ED	0.54	0.24	Cr2O3	0.79	0.02	Ca K	ED	0.65	0.59				Mg K	ED	7.13	6.32	MgO	11.82	0.12	0		51.83	75.93			6
Fe K	ED	2.8	1.17	Fe2O3	4.01	0.11	Zn K	ED	0.69	0.39				AI K	ED	1.75	1.4	AI2O3	3.31	1.22	Total		89.99	100		89.99	
Cu K	ED	0.65	0.24	Cu2O	0.73	0.02	Total		88.06	100				SK	ED	21.9	14.72	SO4	65.62	0.16						Cation s	um 1.90
0		41.93	61.3			6								КК	ED	3.6	1.98	K2O	4.34	0.24	* = <2	Sigma					
Total		87.86	100		87.86		* = <2	Sigma						Fe K	ED	7.56	2.92	Fe2O3	10.8	6							
					Cation s	um 3.79								0		53.95	72.66										
* = <2	Sigma													Total		95.88	100		95.88								
	-						1											C	Cation sum 2.2	26							
							1							* = <2	Sigma												
																								2 C C C C C C C C C C C C C C C C C C C			

	+	hc2 06					1			the3h O	6						the/ 06				1			the5 06			-
Elmt	Spect.	Element %	Atomic %				Elmt	Spect.	Element %	Atomic %	<u>.</u>	Compound	Nos. of	Elmt	Spect.	Element %	Atomic %	<u>*</u>	Compound	Nos. of	Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of
Mark	Type	26.10	44.25				Mak	Type	12 77	12.41	MaO	21.19	1.04	Mak	Type	12.10	11.06	MaO	20.10	ions	Mak	Type	12.49	12.05	MaO	20.60	1.02
ALK	FD	0.91	1.39				SiK	FD	0.19	0.16	SiO2	0.4	0.01	ALK	ED	0.62	0.51	AI2O3	1.18	0.04	ALK	ED	0.36	0.31	AI2O3	0.68	0.03
Si K	ED	0.86	1.27				SK	ED	19.24	14.17	SO4	57.63	1.19	Si K	ED	0.31	0.25	SiO2	0.67	1.14	SK	ED	19.07	13.96	SO4	57.13	1.18
SК	ED	40.68	52.23				Fe K	ED	3.4	1.44	Fe2O3	4.87	0.12	SK	ED	19.61	13.51	SO4	58.76	0.28	Fe K	ED	1.64	0.69	Fe2O3	2.35	0.06
Fe K	ED	0.42	0.31				Cu K	ED	0.46	0.17	Cu2O	0.52	0.01	Fe K	ED	8.39	3.32	Fe2O3	12	6	Ni K	ED	4.51	1.8	NiO	5.74	0.15
Cu K	ED	0.69	0.45				0		48.53	71.65			6	0		51.68	71.35				0		48.52	71.19			6
Total		69.76	100				Total		84.59	100		84.59		Total		92.8	100		92.8		Total		86.58	100		86.58	
												Cation s	um 2.37					C	ation sum 2.	41						Cation s	um 2.43
* = <2	Sigma						* = <2	Sigma						* = <2	Sigma						* = <2	Sigma					
	1		ths2_07	7				<u>t</u>	ns3b_07	<u>I</u>						ļ	ths4_07	<u>'</u>	1			l		ths5_07			
Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of	Elmt	Spect.	Element %	Atomic %				Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of	Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of
Mg K	FD	1.97	2.08	MgO	3.26	0.17	Mg K	FD	0.84	1.25				Mg K	FD	5.33	5.45	MgO	8.83	0.11	Mg K	FD	0.45	0.49	MgO	0.75	0.04
Si K	ED	2.56	2.34	SiO2	5.47	0.2	SiK	ED	3.9	5				ALK	ED	1.48	1.37	AI2O3	2.8	1.22	ALK	ED	0.83	0.81	AI2O3	1.57	0.06
SΚ	ED	16.54	13.26	SO4	49.55	1.12	SK	ED	82.93	93.13				SК	ED	19.17	14.85	SO4	57.43	0.14	SК	ED	18.54	15.15	SO4	55.54	1.21
Ca K	ED	15.24	9.78	CaO	21.32	0.82	Cr K	ED	0.4	0.27				КК	ED	2.72	1.73	K2O	3.27	0.29	Ca K	ED	0.18	0.12	CaO	0.25	0.01
Fe K	ED	2.56	1.18	Fe2O3	3.65	0.1	Fe K	ED	0.53	0.34				Fe K	ED	7.94	3.53	Fe2O3	11.35	6	Fe K	ED	17.92	8.41	Fe2O3	25.62	0.67
0		44.4	71.36			6	Total		88.6	100				0		47.05	73.08				0		45.82	75.03			6
Total		83.26	100		83.26									Total		83.68	100		83.68		Total		83.74	100		83.74	
					Cation s	um 2.41	* = <2	Sigma										C	ation sum 2.	21						Cation s	um 2.00
* = <2	Sigma													* = <2	Sigma						* = <2	Sigma					
										ths3b 0	B																
			ths <sub>2</sub> 0	3				Spect.					Nos. of				ths4 08	3						ths5 08			
	Spect.			Ĩ		Nos. of	Elmt	Туре	Element %	Atomic %		Compound	ions		Spect.			_		Nos. of		Spect.					Nos. of
Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions	Mg K	ED	15.39	13.78	MgO	25.51	1.16	Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions	Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions
Mg K	ED	9.65	11.19	MgO	16	1.06	SK	ED	20.62	13.99	SO4	61.77	1.18	Mg K	ED	6.42	6.3	MgO	10.65	1.17	Mg K	ED	0.82	0.78	MgO	1.35	0.06
Si K	ED	20.23	20.31	SiO2	43.28	1.92	Fe K	ED	2.54	0.99	Fe2O3	3.64	0.08	SΚ	ED	19.16	14.24	SO4	57.4	0.53	AI K	ED	3.04	2.63	Al2O3	5.75	0.21
SΚ	ED	1.85	1.63	SO4	5.55	0.15	0		52.37	71.24			6	Fe K	ED	15.17	6.48	Fe2O3	21.69	6	SΚ	ED	21.58	15.73	SO4	64.65	1.25
Cr K	ED	0.82	0.45	Cr2O3	1.2	0.04	Total		90.92	100		90.92		0		48.99	72.98				Fe K	ED	12.64	5.29	Fe2O3	18.07	0.42
Fe K	ED	5.36	2.71	Fe2O3	7.66	0.26						Cation s	um 2.42	Total		89.75	100		89.75		0		51.75	75.57			6
Ni K	ED	0.67	0.32	NiO	0.85	0.03	* = <2	Sigma										c	ation sum 2.	22	Total		89.82	100		89.82	
0		35.97	63.39			6								* = <2	Sigma											Cation s	um 1.94
Total		74.55	100		74.55			<u>t</u>	ns3b_09												* = <2	Sigma					
					Cation s	um 3.47	El.	Spect.	<b>F</b> I								<u>ths4_10</u>	<u>)</u>									
* = <2	Sigma						EIMT	Туре	Element %	Atomic %				Fluid	Spect.	<b>F</b> 1			C	Nos. of				ths5_09			
	-						AI K	ED	1.78	2.14				EIMT	Туре	Element %	Atomic %		Compound	ions		Spect.					Nos. of
			ths2 0	Ð			Si K	ED	0.5	0.58				Mg K	ED	13.09	12.53	MgO	21.7	1.18	Elmt	Туре	Element %	Atomic %		Compound	ions
	Spect.	-				Nos. of	SК	ED	96.37	97.28				SK	ED	19.39	14.07	SO4	58.08	0.15	Mg K	ED	2.97	3.1	MgO	4.92	0.25
EIMt	Туре	Element %	Atomic %		Compound	ions	Total		98.66	100				Fe K	ED	4.42	1.84	Fe2O3	6.32	6	Al K	ED	0.46	0.43	Al2O3	0.87	0.03
Mg K	ED	6.48	6.86	MgO	10.74	0.64								0		49.21	71.56				Si K	ED	0.28	0.26	SiO2	0.61	0.02
Si K	ED	24.44	22.41	SiO2	52.29	2.09	* = <2	Sigma						Total		86.1	100		86.1		SK	ED	18.7	14.81	SO4	56.03	1.2
SK	ED	1.54	1.23	SO4	4.61	0.12	I							1.				c	ation sum 2.	38	Fe K	ED	15.73	7.15	Fe2O3	22.49	0.58
Cr K	ED	0.54	0.27	Cr2O3	0.79	0.03	1			ths3b_1	<u>0</u>			* = <2	Sigma	_			_		0		46.78	74.24			6
Fe K	ED	9.97	4.6	Fe2O3	14.26	0.43	Flmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of								Total		84.93	100		84.93	
Ni K	ED	0.81	0.36	NiO	1.04	0.03		Туре	Liement /6	///		compound	ions													Cation s	um 2.08
0		39.94	64.27			6	Mg K	ED	9.22	9.2	MgO	15.29	0.75								* = <2	Sigma					
Total		83.73	100		83.73		AI K	ED	0.22	0.19	AI2O3	0.41	0.02	1							L						
					Cation s	um 3.34	SК	ED	20.37	15.4	SO4	61.02	1.26											<u>ths5_10</u>			
* = <2	Sigma						Fe K	ED	3.78	1.64	Fe2O3	5.41	0.13								Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of
L							0		48.54	73.56			6	1								Туре					ions
	<u>t</u>	ns2_10					Total		82.13	100		82.13		-							Mg K	ED	2.63	2.52	MgO	4.36	0.2
Elmt	Spect.	Element %	Atomic %									Cation s	um 2.16	-							ALK	ED	6.32	5.46	AI2O3	11.95	0.44
	Туре	15.00	05.05				* = <2	Sigma						-							SK	ED	21.63	15.71	504	64.8	1.25
Mg K	ED	15.62	35.93				1							1							Mn K	ED	0.34	0.14	Mn203	0.49	0.01
SK	ED	36.22	63.18				1														Fe K	ED	2.3	0.96	Fe2O3	3.29	0.08
CuK	ED	1.01	0.89				-														0		51.66	/5.21			6
Iotal		52.85	100																		Iotal		84.89	100		84.89	
																										cation s	um 1.98
* = <2	Sigma						1														* = <2	Sigma					

							<u>ths3b_11</u>									
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of ions	Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of ions			
Mg K	ED	9.37	9.47	MgO	15.53	0.92	Mg K	ED	0.76	0.71	MgO	1.26	0.06			
Al K	ED	1.58	1.43	Al2O3	2.98	0.14	SΚ	ED	20.87	14.92	SO4	62.53	1.24			
Si K	ED	22.44	19.62	SiO2	48	1.91	Ca K	ED	20.96	11.99	CaO	29.33	0.99			
SК	ED	0.85	0.65	SO4	2.55	0.06	0		50.52	72.38			6			
Ca K	ED	8.56	5.24	CaO	11.97	0.51	Total		93.11	100		93.11				
Cr K	ED	0.51	0.24	Cr2O3	0.74	0.02						Cation s	um 2.29			
Fe K	ED	3.89	1.71	Fe2O3	5.57	0.17	* = <2	Sigma								
0		40.15	61.63			6										
Total		87.34	100		87.34					ths3b_1	2					
					Cation s	um 3.73	Elmt	Spect.	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of			
* = <2	Sigma						EIMU	Туре	Element %	Atomic %		Compound	ions			
							Mg K	ED	9.18	7.78	MgO	15.23	0.63			
			ths2_12				AI K	ED	0.31	0.24	Al2O3	0.59	0.02			
Fluet	Spect.	Flowert %			Commonwead	Nos. of	Si K	ED	0.17	0.12	SiO2	0.36	0.01			
EIMU	Туре	Element %	Atomic %		Compound	ions	SΚ	ED	24.35	15.64	SO4	72.96	1.27			
Mg K	ED	2.7	3.61	MgO	4.48	0.34	Fe K	ED	5.74	2.11	Fe2O3	8.2	0.17			
Al K	ED	0.63	0.76	AI2O3	1.19	0.07	0		57.58	74.11			6			
Si K	ED	9.59	11.09	SiO2	20.51	1.04	Total		97.33	100		97.33				
SΚ	ED	2.3	2.33	SO4	6.89	0.22						Cation s	um 2.10			
Са К	ED	0.19	0.15	CaO	0.26	0.01	* = <2	Sigma								
Fe K	ED	31.37	18.25	Fe2O3	44.85	1.72										
0		31.41	63.8			6										
Total		78.2	100		78.2											
					Cation s	um 3.40										
* = <2	Sigma															
			the? 12													
	Snect		<u>1132_13</u>			Nos of										
Elmt	Type	Element %	Atomic %		Compound	ions										
Mg K	ED	12.17	13.8	MgO	20.18	1.31										
ALK	ED	0.65	0.66	AI203	1.22	0.06										
SiK	FD	2 34	2 29	SiO2	5	0.22										
SK	ED	6.96	5.99	504	20.86	0.57										
Ca K	ED	0.21	0.15	CaO	0.3	0.01										
Mn K	ED	20.22	10.15	Mn2O3	29.06	0.96										
Fe K	ED	3.01	1.49	Fe2O3	4.3	0.14										
Ni K	ED	4.83	2.27	NiO	6.14	0.22										
0		36.67	63.2			6										
Total		87.06	100		87.06											
					Cation s	um 3.49										
* = <2	Sigma															
			<u>ths2_14</u>													
Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %		Compound	Nos. of ions										
Mg K	FD	16.67	15 71	MgO	27.65	1 37										
ALK	ED	0.81	0.69	AI203	1.53	0.06										
Si K	ED	3.62	2.95	SiO2	7.74	0.26	ĺ									
SK	ED.	15 71	11.23	504	47.08	0.98										
Fe K	ED	1.8	0.74	Fe2O3	2.58	0.06										
0		47.95	68.68			6										
Total		86.57	100		86.57	-										
					Cation s	um 2.74										
* = <2	Sigma					<b></b> T										

#### 10. Βιβλιογραφία

Bacon, G., & Titterton, D. (1975). Neutron-diffraction studies of CuSO4·5H2O and CuSO4·5D2O.

- Balić-Žunić, T., Garavelli, A., Jakobsson, S. P., Jonasson, K., Katerinopoulos, A., Kyriakopoulos, K., & Acquafredda, P. (2016a). Fumarolic Minerals: An Overview of Active European Volcanoes. Updates in Volcanology - From Volcano Modelling to Volcano Geology. https://doi.org/10.5772/64129
- Balić-Žunić, T., Garavelli, A., Jakobsson, S. P., Jonasson, K., Katerinopoulos, A., Kyriakopoulos, K., & Acquafredda, P. (2016b). Fumarolic Minerals: An Overview of Active European Volcanoes. In Updates in Volcanology - From Volcano Modelling to Volcano Geology. https://doi.org/10.5772/64129
- Baur, W. (1962). On the crystal chemistry of salt hydrates: Crystal structure of MgSO4·4H2O (leonhardtite) and FeSO4·4H2O (rozenite). *Acta Crystallogr 15:815-826 (in German)*.
- Baur, W. (1964a). On the crystal chemistry of salt hydrates: II. A neutron diffraction study of MgSO4·4H2O. *Acta Crystallogr 17:863-869*.
- Baur, W. (1964b). On the crystal chemistry of salt hydrates: III. The determination of the crystal structure of FeSO4·7H2O (melanterite). *Acta Crystallogr 17:1167-1174*.
- Baur, W. (1964c). On the crystal chemistry of salt hydrates: IV. The refinement of the crystal structure of MgSO4·7H2O (epsomite). *Acta Crystallogr* 17:1361-1369.
- Baur, W., & Rolin, J. (1972). Salt hydrates: IX. The comparison of the crystal structure of magnesium sulfate pentahydrate with copper sulfate pentahydrate and magnesium chromate pentahydrate. *Acta Crystallogr B28:1448-1455*.
- Bayliss, P., & Atencio, D. (1985). X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. *Can Mineral 23:53-56*.
- Beevers, C., & Lipson, H. (1932). The crystal structure of nickel sulphate hexahydrate, NiSO4·6H2O. Z Kristallogr 83:123-135.
- Beevers, C., & Schwartz, C. (1935). The crystal structure of nickel sulfate heptahydrate, NiSO4·7H2O. Z Kristallogr 91:157-169.
- Chou, I. M., Seal, R. R., & Wang, A. (2013). The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *Journal of Asian Earth Sciences*, *62*, 734–758. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.11.027
- Cressey, G. (2005). MINERALS/Sulphates. In *ENCYCLOPEDIA OF GEOLOGY* (pp. 572–573). ELSEVIER ACADEMIC PRESS.
- D'Alessandro, W., Brusca, L., Kyriakopoulos, K., Martelli, M., Michas, G., Papadakis, G., & Salerno, F. (2010). Hydrothermal methane fluxes from the soil at Sousaki (Greece). XIX Congress of the Carpathian Balkan Geological Association, Aristotele University of Thessaloniki, Faculty of Science. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.08.018
- D'Alessandro, W., Brusca, L., Kyriakopoulos, K., Michas, G., & Papadakis, G. (2009). Hydrogen sulphide as a natural air contaminant in volcanic/geothermal areas: The case of Sousaki, Corinthia (Greece). *Environmental Geology*, *57*(8), 1723–1728. https://doi.org/10.1007/s00254-008-1453-3

- D'Alessandro, W., Brusca, L., Kyriakopoulos, K., Rotolo, S., Michas, G., Minio, M., & Papadakis, G. (2006). Diffuse and focused carbon dioxide and methane emissions from the Sousaki geothermal system, Greece. *Geophysical Research Letters*, *33*(5), 1–5. https://doi.org/10.1029/2006GL025777
- D'Alessandro, W., Rotolo, S., Kyriakopoulos, K., Bellomo, S., Brusca, L., Calabrese, S., Liotta, M., Bruno, C., & Plicanti, F. (2009). Fumarolic alteration products at Sousaki (Greece): occurrence and environmental impact. 2nd International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2009) and SECOTOX Conference, 185–190.

Demange, J., & Gauthier, B. (1992). Soussaki Geothermal Project, Greece. Stage 6.

- Demange, J., Gauthier, B., & Herbrich, H. (1992). Data evaluation and well sitting, Soussaki Geothermal Project, Greece. Stages 1 and 2.
- Dimitrova, D., Mladenova, V., & Hecht, L. (2020). Efflorescent Sulfate Crystallization on Fractured and Polished Colloform Pyrite Surfaces : A Migration Pathway of Trace Elements. *Minerals*, *10*(12), 1.
- Elerman, Y. (1988). *Refinement of the crystal structure of CoSO4*·6H2O.
- Fanfani, L., Nunzi, A., PF, & Zanazzi. (1970). The crystal structure of roemerite. Am Mineral 55:78-89.
- Fanfani, L., Nunzi, A., Zanazzi, P., & Anzari, A. (1973). The copiapite problem: The crystal structure of a ferrian copiapite. *Am Mineral 58:314-322*.
- Fang, J., & Robinson, P. (1970). Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: I. The crystal structure of coquimbite. *Am Mineral* 55:1534-1540.
- Fang, J., & Robinson, P. (1974). Polytypism in coquimbite and paracoquimbite. *Neues Jahrb Mineral Monatsh 89-91*.
- Fang, J., & Robinson, P. (1976). Alunogen, Al2(H2O)12(SO4)3·5H2O: Its atomic arrangement and water content. *Am Mineral 61:311-317*.
- Ferraris, G., Jones, D., & Yerkess, J. (1973). *Refinement of the crystal structure of magnesium sulphate heptahydrate (epsomite) by neutron diffraction.*
- Fytikas, M., Dalambakis, P., Karkoulias, V., & Mendrinos, D. (1995). GEOTHERMAL EXPLORATION AND DEVELOPMENT ACTIVITIES IN GREECE DURING 1990-1994. *Proceedings of the World Geothermal Congress*.
- Fytikas, M., & Kavouridis, T. H. (1985). Geothermal area of Sousaki-Loutraki. *Geothermics, Thermal-Mineral Waters and Hydrogeology, Theophrastus Publications, Athens, 19-34.*
- Georgopoulos, G. (2011). «Mobility study of Cr, Ni and other metals in the environment of fumarolic geothermal field at Soussaki Corinth area».
- Gerkin, R., & Reppart, W. (1988). Structure of monoclinic nickel(II) sulfate hexahydrate.
- Giester, G., Lengauer, C., & Redhammer, G. (1994). *Characterization of the FeSO4*·H2O–CuSO4·H2O solidsolution series, and the nature of poitevinite, (Cu,Fe)SO4·H2O.
- Gordon, S. (1942). Results of the Chilean mineralogical expedition of 1938. Part VII. The crystallography of alunogen, meta-alunogen, and pickeringite. *Not Nat Acad Nat Sci Philadelphia 101:1–9*.

- Hanor, J. S. (2000). Barite–Celestine Geochemistry and Environments of Formation. In *Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. (pp. 193–275).
- Harben, P.W., & Bates, R.L. (1984). Geology of the Nonmetallics: Metal Bulletin, New York, 392 p.
- Hawthorne, F. C., Krivovichev, S. V., & Burns, P. C. (2000). The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals. In *Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. (pp. 1–112).
- Hawthorne, F., Groat, L., & Raudsepp, M. (1987). Kieserite, Mg(SO4)(H2O), a titanite-group mineral.
- Hyde, B. C., King, P. I., Dyar, M. D., Spilde, M. N., & Ali, A.-M. S. (2011). Methods to analyze metastable and microparticulate hydrated and hydrous iron sulfate minerals. *American Mineralogist*, *96*(11– 12), 1856–1869. https://doi.org/10.2138/am.2011.3792
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (2000). Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation. In Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. (pp. 303–350).
- Jamieson, H. E., Robinson, C., Alpers, C. N., McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., & Peterson, R. C. (2005). Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 215, 387–405. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.10.001
- Kahlenberg, V., Braun, D. E., Krüger, H., Schmidmair, D., & Orlova, M. (2017). Temperature- and moisture-dependent studies on alunogen and the crystal structure of meta-alunogen determined from laboratory powder diffraction data. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44(2), 95–107. https://doi.org/10.1007/s00269-016-0840-7
- Kaplanis, A., Koukouvelas, I., Xypolias, P., & Kokkalas, S. (2013). Kinematics and Ophiolite obduction in the Gerania and Helicon Mountains, central Greece. *Tectonophysics*, 595–596, 215–234. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.07.014
- Kelepertsis, A., Alexakis, D., & Kita, I. (2001). ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF SOILS AND WATERS OF SUSAKI AREA , KORINTHOS , GREECE. 117–135.
- Kellersohn, T. (1992). Structure of cobalt sulfate tetrahydrate.
- Kellersohn, T., Delaplane, R., & Olovsson, I. (1991). *Disorder of a trigonally planar coordinated water* molecule in cobalt sulfate heptahydrate, CoSO4·7D2O (bieberite).
- Kolitsch, U., Tiekink, E., Slade, A., Taylor, M., & Pring, A. (1999). Hinsdalite and plumbogummite, their atomic arrangements and disordered lead sites. *Eur J Mineral* 11:513-520.
- Kuzvart, M. (n.d.). Industrial Minerals and Rocks in the 21st Century.
- Kyle, J. (1994). The barite industry and resources of Texas. *Texas Bur Econ Geol, Mineral Res Circ 85, 86 P*.
- Kyriakopoulos, K., Kanaris-Sotiriou, R., & Stamatakis, M. (1990). The authigenic minerals formed from volcanic emanations at Soussaki, West Attica Peninsula, Greece. *Canadian Mineralogist*, 28, 363– 368.
- Le-Fur, Y., Coing-Boyat, J., & Bassi, G. (1966). Structure of the monoclinic monohydrate sulfates of the transition metals, MSO4, H2O (M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn).

- Li, W., & Chen, G. (1990). Lishizhenite: A new zinc sulfate mineral. *Acta Mineral Sinica 10:299-305 (in Chinese; Am Mineral 76:2022)*.
- Lovas, G. (1986). Structural study of halotrichite from Recsk (Matra Mts., N-Hungary). Acta Geol Hung 29:389-398.

Menchetti, S., & Sabelli, C. (1976). The crystal structure of apjohnite. *Mineral Mag 40:599-608*.

- Mettos, A., Gaitanakis, P., Rondoyanni, T., Bavay, P., Mitsaki, B., Joakim, C., & Koutsouveli, A. (1982). *Geological sfudy of Loutraki - Sousakiregion*.
- Mitsis, I., Godelitsas, A., Göttlicher, J., Steininger, R., Gamaletsos, P. N., Perraki, M., Abad-Ortega, M. M., & Stamatakis, M. (2018). Chromium-bearing clays in altered ophiolitic rocks from Crommyonia (Soussaki) volcanic area, Attica, Greece. *Applied Clay Science*, *162*(June), 362–374. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.016

Naray-Szabo, I. (1969). Aluminum sulfate hydrates. Acta Chim 60:27-36.

Nordstrom, D. K. (1982). Chapter 3 Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. *Acid Sulfate Weathering*, 37–65.

orykta.gr. (n.d.).

- Palache, C., Berman, H., & Frondel, C. (1951). *The System of Mineralogy* (Seventh Ed). John Wiley and Sons Inc, New York.
- Papachristou, M., Voudouris, K., Karakatsanis, S., D'Alessandro, W., & Kyriakopoulos, K. (2014).
  Geological setting, geothermal conditions and hydrochemistry of south and southeastern Aegean geothermal systems. In *Geothermal Systems and Energy Resources: Turkey and Greece* (pp. 47–75).
- Pe-Piper, G., & Piper, D. W. J. (2002). The Igneous Rocks of Greece. The Anatomy of an Orogen. In *Beitrage zur Regionalen Geologic der Erde*.
- Pe-Piper, Georgia, & Hatzipanagiotou, K. (1997). The Pliocene volcanic rocks of Crommyonia, western Greece and their implications for the early evolution of the South Aegean arc. *Geological Magazine*, 134(1), 55–66. https://doi.org/10.1017/S0016756897006390

Posnjak, E., & Merwin, H. (1922). The system Fe2O3–SO3–H2O. Am Chem Soc 44:1965-1994, 2629.

- R Ballhorn, Brunner, H., & Schwab, R. (1989). Artificial compounds of the crandallite type: a new material for separation and immobilization of fission products. *Sci Basis Nucl Waste Manag 12:249-252*.
- Robertson, A. H. F., Clift, P. D., Degnan, P. J., & Jones, G. (1991). Palaeographic and palaeotectonic evolution of the eastern Mediterranean Neotethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 87(1–4), 289–343.
- Robinson, P., & Fang, J. (1971). Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: II. The crystal structure of paracoquimbite. *Am Mineral 56:1567-1572*.
- Robinson, P., & Fang, J. (1973). Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: III. The crystal structure of kornelite. *Am Mineral 58:535-539*.

Romero, A., Gonzalez, I., & Galan, E. (2006). The role of efflorescent sulfates in the storage of trace

elements in stream waters polluted by acid mine-drainage : The case of Peña del Hierro , Southwestern Spain. *The Canadian Mineralogist*, *44*(December), 1431–1446. https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.6.1431

Schnitzer, W. (1977). An unusual efflorescence (aplowite) on Neogene rocks from the Ismuth of Corinth.

- Skounakis, S., & Economou, M. (1983). An occurrence of magnetite with network texture in serpentinites from Veria area, Greece. *Neues Jahrb Mineral Monatsh*, *3*, 97–102.
- Spencer, R., & Hardie, L. (1990). Control of seawater composition by mixing of river waters and midocean ridge hydrothermal brines.
- Spencer, R. J. (2000). Sulfate Minerals in Evaporite Deposits. In *Sulfate Minerals Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. (pp. 173–192).
- Stamatakis, M., & Mitsis, I. (2013). THE OCCURRENCES OF MG-HYDROXYCARBONATES IN SERPENTINITES OF THE WESTERN SECTION OF THE SOUTH AEGEAN VOLCANIC ARC (WEST ATTICA PENINSULA-NORTHEASTERN ARGOLIS PENINSULA), GREECE. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47, 427–437.
- Stiros, S. C. (1995). The 1953 seismic surface fault: Implications for the modeling of the Sousaki (Corinth area, Greece) geothermal field. *Journal of Geodynamics*, *20*(2), 167–180. https://doi.org/10.1016/0264-3707(94)00031-P

Süsse, P. (1972). Crystal structure and hydrogen bonding of copiapite. Z Kristallogr 135:34-55.

- Thomas, J., Robinson, P., & Fang, J. (1974). Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: IV. The crystal structure of quensted tite. *Am Mineral 59:582-586*.
- Vakondios, L. (1996). Study of the chromite metallogenesis associated with Mediterranean type ophiolites. An example from Tinos Island and Gerania Mt., Attica, Greece. University of Patras, Patras.
- Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, *95*(1), 185–187. https://doi.org/10.2138/am.2010.3371
- Wildner, M., & Giester, G. (1991). The crystal structures of kieserite-type compounds: I. Crystal structures of Me(II)SO4·H2O (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Zn).
- Williams, A., Sumner, D., Alpers, C., Karunatillake, S., & Hofmann, B. (2015). Preserved Filamentous Microbial Biosignatures in the Brick Flat Gossan, Iron Mountain, California. *Astrobiology*, 15.
- Wood, M. (1970). The crystal structure of ransomite. Am Mineral 55:729-734.
- Zahrobsky, R., & Baur, W. (1968). On the crystal chemistry of salt hydrates: V. The determination of the crystal structure of CuSO4·3H2O (bonattite).
- Zalkin, A., Ruben, H., & Templeton, D. (1962). *The crystal structure of cobalt sulfate hexahydrate*.
- Zalkin, A., Ruben, H., & Templeton, D. (1964). *The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate.*
- Αντωνιάδης, Δ., Καββαδάς, Ι., & Μήτσης, Ι. (2017). *Ορυκτολογική μελέτη των πετρωμάτων στη περιοχή Σουσάκι*. Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Κατερινόπουλος, Α. (2008). Ο κόσμος των ορυκτών. ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ.

- Κοτσιμπού, Ε. (2017). ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΟΙΚΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΛΕΙΟ- ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΓΙΟΥ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥ ΚΟΡΙΝΘΙΑΣ.
- Μέττος, Α., Ροντογιάννη, Θ., & Bavay, Ρ. (1988). Οι Πλειοπλειστοκαινικές αποθέσεις περιοχής Σουσακίου – Αγ. Θεοδώρων (Κορινθίας): Στρωματογραφία – Παραμόρφωση. *Bull. Geol. Soc. Greece, XX*(2), 91-111.

Παπανικολάου, Δ. Ι. (2015). Γεωλογία της Ελλάδας.

Παπανικολάου, Δ. Ι., & Σίδερης, Χ. Ι. (2007). Γεωλογία, η επιστήμη της Γης. Εκδόσεις Πατάκη.

- Σκαρπέλης, Ν. (2006). *Εισαγωγη στην κοιτασματολογια* (Vol. 2002). ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ.
- ΥΠΕΚΑ. (2019). *ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΛΑΤΟΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ, ΕΤΗΣΙΑ ΕΚΘΕΣΗ 2018*. 1–38.