

## ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΜΕΛΕΤΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ ΤΡΙΤΟΓΕΝΩΝ ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΣΠΡΟΥΛΑ, ΝΕΑ ΣΑΝΤΑ, Ν. ΡΟΔΟΠΗΣ

Μάραντος Ι.<sup>1</sup>, Κοσιάρης Γ.<sup>1</sup>, Καραντάση Σ.<sup>1</sup>, Περδικάτσης Β.<sup>2</sup>, και Χρηστίδης Γ.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα

<sup>2</sup> Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή της Ασπρούλας διακρίνουμε τρεις Τριτογενείς ενότητες πετρωμάτων: α) πηλίτες ψαμμίτες σε άμεση επαφή με το μεταμορφωμένο υπόβαθρο, β) ανδεσιτικούς τόφφους και γ) μια σειρά επαναλαμβανόμενων κύκλων ηφαιστειότητας με αποθέσεις ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων δακτικής-ρυοδακτικής σύστασης που εναλλάσσονται με τοφφίτες και πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα.

Τα οξίνα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα είναι εξαλλοιωμένα σε αργιλικά ορυκτά, ανάλκιμο ή μορντενίτη και οι ανδεσιτικοί τόφφοι κυρίως σε σμεκτίτη. Στους ανδεσιτικούς τόφφους ενιοτε απαντώνται λωμοντίτης και σκολεσίτης κατά μήκος ρηγμάτων. Ο μορντενίτης είναι το κύριο ορυκτολογικό συστατικό του γυαλιού σε ορισμένους ορίζοντες πυροκλαστικών ροής και συνοδεύεται από μικροκρυσταλλικό χαλαζία, χριστοβαλίτη και αργιλικά. Τα αργιλικά ορυκτά (σμεκτίτες, αργιλικά μικτών δομικών μονάδων ιλλίτη/σμεκτίτη κανονικής ενδοστρωμάτωσης, ιλλίτης, καολινίτης και χλωρίτης) αποτελούν προϊόντα εξαλλοιώσης των υαλωδών θραυσμάτων και της συνδετικής ύλης και σε ορισμένες περιπτώσεις των αστρίων. Ο ανάλκιμος απαντά σε μεγάλους ιδιόμορφους κρυστάλλους μαζί με χαλαζία και αργιλικά ορυκτά. Ο αλβίτης απαντά σε μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους σε πόρους του πετρώματος.

Με βάση την κατανομή των ορυκτών εξαλλοιώσης διακρίνουμε δυο τμήματα στους εξαλλοιωμένους τόφφους: α) το κατώτερο, όπου οι τόφφοι είναι εξαλλοιωμένοι σε ανάλκιμο ή αλβίτη και β) το ανώτερο που είναι εξαλλοιωμένο σε καολινίτη ή μορντενίτη.

Η παρουσία ορίζοντων πυροκλαστικών ροής μικρού πάχους εξαλλοιωμένων σε μορντενίτη μέσα σε καολινιτικά εξαλλοιωμένα ηφαιστειοκλαστικά υποδηλώνει γρήγορο σχηματισμό από διαλύματα διαφρετικής σύστασης. Η θερμοκρασία μάλλον έπαιξε σημαντικό ρόλο στη ζεολιθοποίηση των πυροκλαστικών. Από την παρουσία αργιλικών ορυκτών μικτών δομικών μονάδων I-Σ κανονικής ενδοστρωμάτωσης σε όλη την ακολουθία και νεοσχηματισμένου αλβίτη στα κατώτερα τμήματά της, υποθέτουμε θερμοκρασίες σχηματισμού των εξαλλοιώσεων >90°C στα ανώτερα και >120°C, στα κατώτερα τμήματα της ηφαιστειοζηματογενούς ακολουθίας.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή της έρευνας βρίσκεται περίπου 30 Km ανατολικά της Κομοτηνής (Σχ. 1) και αποτελεί τμήμα της ομώνυμης Τριτογενούς ηφαιστειο-ιζηματογενούς λεκάνης. Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη των εξαλλοιωμένων ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων της περιοχής Ασπρούλα του νομού Ροδόπης.

Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα στη λεκάνη της Κομοτηνής εμφανίζουν μερική ή ολική εξαλλοίωση των υαλωδών συστατικών τους σε ζεολίθους και αργιλικά ορυκτά. Με βάση τα χαρακτηριστικά ορυκτά εξαλλοιώσης και την κατανομή τους στο χώρο (Μάραντος κ.α. 2000, Marantos et al 1997, 2002), διακρίνονται οι εξής τύποι εξαλλοιώσης: α) κλινοπτιλόλιθοι και μορντενίτη, β) μορντενίτη, γ) ανάλκιμο, δ) καολινίτη, ε) αργιλικών μικτών δομικών μονάδων κανονικής διαστρωμάτωσης I-Σ και αλβίτη, ζ) σμεκτίτη. Οι ανδεσιτικοί τόφφοι κατά θέσεις είναι εξαλλοιωμένοι σε λωμοντίτη. Στην περιοχή της Ασπρούλας σε αναγνωριστική φάση κοιτασματολογικής έρευνας διαπιστώθηκε εξαλλοιώση των τόφφων σε μορντενίτη, ανάλκιμο και αλβίτη (Marantos et al 1997). Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση του τρόπου ανάπτυξης των ορυκτών εξαλλοιώσεων και της

κατανομής τους στο χώρο με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού τους.

## 2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Η περιοχή της έρευνας αποτελεί τμήμα της Τριτογενούς λεκάνης της Κομοτηνής η οποία σχηματίστηκε στο μέσο Ήκαινο επί των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της ζώνης της Ροδόπης και της Περιρροδοπικής ενότητας.

Η ζώνη της Ροδόπης αποτελείται από α) την ανώτερη αυτόχθονη τεκτονική ενότητα που περιλαμβάνει σχιστογεύσιους, γνεύσιους, αμφιβολιτικούς γνεύσιους και αμφιβολίτες και β) την κατώτερη αλλόχθονη ενότητα που αποτελείται από μάρμαρα, αμφιβολίτες, γνεύσιους και πηγματίτες, (Panikolaou & Panagopoulos 1981, Zachos & Dimadis 1983).

Η Περιρροδοπική Ενότητα στο χώρο της Ροδόπης περιλαμβάνει τους σχηματισμούς της Ενότητας της Μάκρης και της σειράς Δρυμού-Μελίας.

Η ακολουθία των σχηματισμών του Τριτογενούς αποτελείται από ηφαιστειακά και ιζηματογενή πετρώματα. Το κατώτερο τμήμα της ακολουθίας αποτελείται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες και ίλυδολιθους με ενδιαστρώσεις λιγνίτη. Στα ανώτερα τμήματα υπάρχουν ψαμμιτικές μάργες, τόφφοι, τοφφίτες και αδιαβάθμητα πυροκλαστικά (λαχάρ). Ολόκληρη η στρωματογραφική ακολουθία διαπερνάται από πυροξενικούς ανδεσίτες και δακιτικούς ανδεσίτες (Μιχαήλ & Παπαδόπουλος, 1994). Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές η εναλλαγή των λιθοφάσεων υποδηλώνει παράκτιο περιβάλλον απόθεσης στα κατώτερα τμήματα και στα ανώτερα γίνεται θαλάσσιο. Το ολικό πάχος της ακολουθίας ποικίλει αλλά δεν ξεπερνάει τα 500 m. Η γεωλογική κατασκευή της περιοχής συμπληρώνεται με μολασσικά ιζήματα Ηωκαινικής ηλικίας, λιμναίους και θαλάσσιους σχηματισμούς Πλειοκαινικής-Μειοκαινικής ηλικίας και Τεταρτογενείς αποθέσεις.

Στη περιοχή της Αστρούλας διακρίνουμε τρεις τριτογενείς ενότητες πετρωμάτων: α) πηλίτες ψαμμίτες σε άμεση επαφή με τα μεταμορφωμένο υπόβαθρο, β) ανδεσιτικούς τόφφους και γ) μια σειρά επαναλαμβανόμενων κύκλων ηφαιστειότητας με αποθέσεις ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων δακιτικής-ρυοδακιτικής σύστασης που εναλλάσσονται με τοφφίτες και πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα, (Σχ. 1).

Το πάχος του σχηματισμού των δακιτικών - ρυοδακιτικών τόφφων / ιζημάτων έχει πάχος της τάξης των 150 m. Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα χαρακτηρίζονται σαν τεφρώδεις, κονιώδεις, λιθαριτικοί τόφφοι και τοφφίτες.

Με βάση μικροαπολιθώματα που προσδιορίσθηκαν στα ιζήματα Globigerinidae, Spicula, Radiolaria, Heterohelicidae, φαίνεται ότι αποτέθηκαν σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας.

## 3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

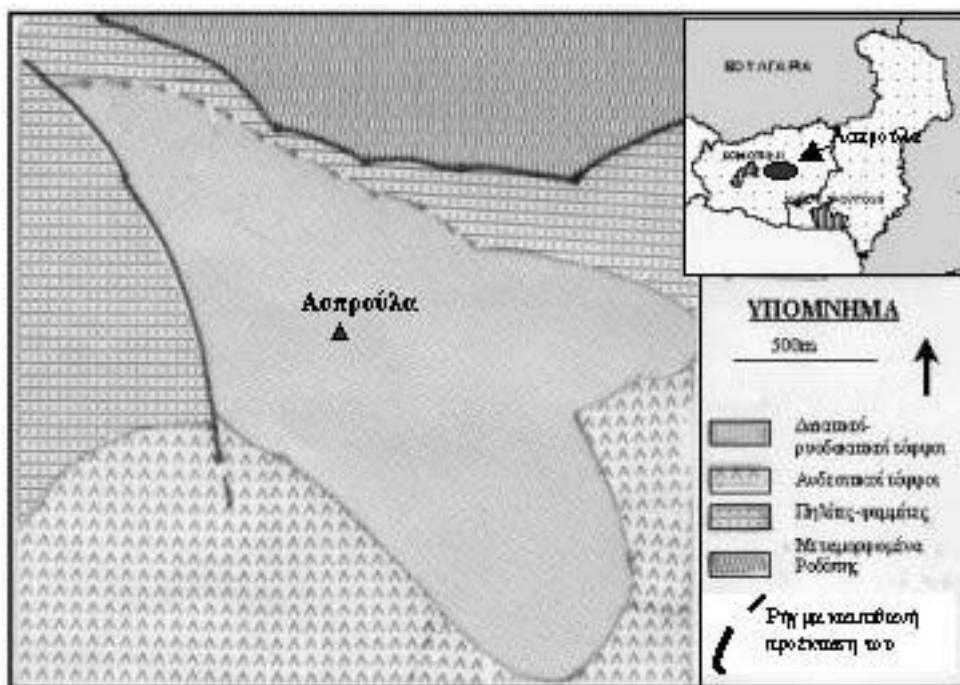
Η περιοχή μελέτης χαρτογραφήθηκε σε κλίμακα 1: 5000. Από τους διάφορους σχηματισμούς συλλέχτηκαν 300 περίπου δείγματα και μελετήθηκαν εργαστηριακά. Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο περιθλασμετρίας ακτίνων X (XRD). σε μή προσανατολισμένα δείγματα, τα οποία κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη. Σε επιλεγμένα δείγματα διαχωρίστηκε το αργιλικό κλάσμα <2μ και κατασκευάστηκαν προσανατολισμένα δείγματα σε υάλινους δειγματοφορείς, τα οποία μελετήθηκαν με την ίδια μέθοδο τόσο μετά από φυσική ξήρανση και μετά από κορεσμό σε ατμούς αιθυλαινογλυκόλης στους 60°C (Moore & Reynolds, 1997). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασμέτρο SIEMENS D500, ακτινοβολία CuKa και συνθήκες 40KV 30Ma, μονοχρωμάτορας γραφίτη, βήμα σάρωσης 0.02° 2θ και χρόνος παραμονής ανά βήμα 1". Ο ιστός αντιπροσωπευτικών δειγμάτων κατά την εξαλλοίωση και οι παραγενετικές σχέσεις των ορυκτών μελετήθηκαν σε λεπτές τομές με πολωτικό μικροσκόπιο και σε πρόσφατα θραυσμένες επιφάνειες με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 5600 JSM 20kV με δυνατότητα μικροανάλυσης. Τέλος έγινε προσδιορισμός μικροαπολιθωμάτων.

## 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Ορυκτολογία-Πετρολογία

Τα δείγματα που μελετήθηκαν χαρακτηρίζονται σαν τόφφοι, τοφφίτες, πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα.

Τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα αποτελούνται από θραύσματα γυαλιού συχνά με περλιτική, κισσηρώδη ή θυσανώδη υφή και θραύσματα χαλαζία, σανίδινου, βιοτίτη. Σαν συμπληρωματικά ορυκτά μπορεί να απαντά ζιρκόνιο, λευκόξενος, σιδηροπυρίτης, οξειδία-υδροξείδια του σιδήρου, και σε ορισμένες περιπτώσεις φυλλάρια σερικίτη, καθώς και σφαιροειδή συσσωματώματα αργιλικών ορυκτών.



Σχήμα 1. Θέση, γεωλογικός χάρτης περιοχής Ασπρούλα, Ν. Ροδόπης

Οι τοφφίτες αποτελούνται από υλικό πυροκλαστικής και ιζηματογενούς προέλευσης με το ιζηματογενές να επικρατεί.

Τα πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα είναι συνήθως απολιθωματοφόρα και αντιπροσωπεύουν το ιζηματογενές υλικό της λεκάνης απόθεσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων. Το σύνολο των ορυκτολογικών στοιχείων που απαντώνται και στις τρεις λιθολογικές μονάδες είναι: ασβεστίτης, αργιλικά, χαλαζίας, άστριοι, βιοτίτης, σερικίτης, οξειδία-υδροξείδια σιδήρου, σε διάφορους ποσοτικούς συνδυασμούς.

### 4.2 Ορυκτά εξαλλοίωσης

Τα υαλώδη συστατικά των ηφαιστειοκλαστικών της Ασπρούλας είναι εξαλλοιωμένα σε:

- ✓ ζεολίθους (μορντενίτη ή ανάλκιμο),
- ✓ αργιλικά ορυκτά (καολινίτη και μικτές άργιλους I-S κανονικής διαστρωμάτωσης)
- ✓ ορυκτά του  $\text{SiO}_2$  (χαλαζίας και χριστοβαλίτης)

Τα θραύσματα των κρυστάλλων είναι κατά κανόνα υγιή.

Οι ανδεσιτικοί τόφφοι είναι κατά κανόνα ελαφρά εξαλλοιωμένοι σε σμεκτίτη ή παρουσιάζουν κατά μήκος τεκτονικών γραμμών εξαλλοίωση σε λωμοντίτη και σκολεσίτη.

Η ορυκτολογική σύσταση των δακτικών-ρυοδακτικών ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω ορυκτολογικά αθροίσματα:

- ✓ καολινίτης ± χαλαζίας + αλβίτης
- ✓ Μορντενίτης + χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλβίτης ± μικτές άργιλοι I-Σ
- ✓ Μικτές αργίλους I - Σ ± καολινίτης + αλβίτης + χαλαζίας
- ✓ Ανάλκιμος + χαλαζίας + αλβίτης + ασβεστίτης

Ο μορντενίτης δημιουργείται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού σε πυροκοκλαστικά ροής τα οποία μπορούν να περιέχουν Κ-άστριο σαν προϊόν ατμιδικής κρυστάλλωσης και φλεβίδια οπαλικού πυριτίου (Φωτ. 1, 2). Η ζεολιθοποίηση είναι προχωρημένη, αλλά όχι καθολική. Στην ορυκτολογική σύσταση του πετρώματος μπορεί να συμμετέχουν αργιλικά ορυκτά μικτής ενδοστρωμάτωσης ιλλίτη-σμεκτίτη (I-Σ).

Ο ανάλκιμος απαντά σε μεγάλους ιδιόμορφους κρυστάλλους (Φωτ. 3), μαζί με αργιλικά σαν προϊόν εξαλλοίωσης των τόφφων στα κατώτερα.

Τα ορυκτά της ομάδας του πυριτίου αντιπροσωπεύονται από χαλαζία, χριστοβαλίτη.

Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης των υαλωδών θραυσμάτων και της συνδετικής ύλης και σε ορισμένες περιπτώσεις των αστρίων. Αναπτύσσονται συνήθως στην περιφέρεια των πυροκλαστών ή πληρούν πόρους του πετρώματος. Αναγνωρίστηκε σμηκτίτης, αργιλικά μικτών δομικών μονάδων ιλλίτη / σμεκτίτη κανονικής ενδοστρωμάτωσης, ιλλίτης, καολινίτης και χλωρίτης.

Τα αργιλικά μικτής κανονικής ενδοστρωμάτωσης ορυκτά κυριαρχούν σε όλη την ακολουθία (Σχ. 2) και απαντούν τόσο σαν προϊόντα εξαλλοίωσης των τόφφων όσο και σαν συστατικά των ιζηματογενών πετρωμάτων που παρεμβάλλονται στη σειρά.

Ο καολινίτης συνυπάρχει με χαλαζία και πλαγιόκλαστα και σε ορισμένες περιπτώσεις με αργίλους μικτής ενδοστρωμάτωσης I-Σ, (Σχ. 3). Στα εξαλλοιωμένα σε καολινίτη ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα παρατηρείται ισχυρή καολινίτωση της κύριας μάζας του πετρώματος και στα περιθώρια των πυροκλαστών ανάπτυξη μικροκρυσταλλικού χαλαζία (Φωτ. 4).

Ασβεστίτης μαζί με αργιλικά ορυκτά είναι το συνηθέστερο ορυκτό εξαλλοίωσης των αναλκιμικών τόφφων στους οποίους εμφανίζεται σαν προϊόν εξαλλοίωσης πλαγιοκλάστων και ηφαιστειακού γυαλιού.

Ο αλβίτης αναπτύσσεται σε πόρους σε μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους (Φωτ. 5).

Οι ανδεσιτικοί εμφανίζουν συνήθως ασθενή εξαλλοίωση σε σμεκτίτη. Κατά μήκος ρηγμάτων μπορεί να απαντά λωμοντίτης και σκολεσίτης (Σχ. 4).

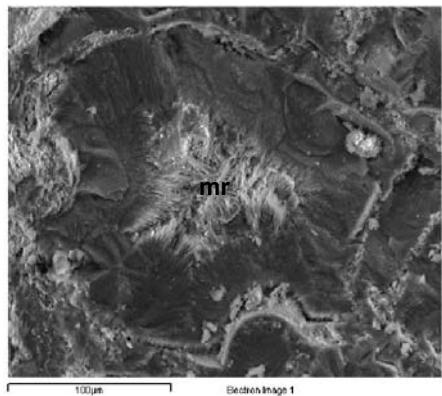
#### 4.3 Κατανομή εξαλλοιώσεων

Όλη σειρά των δακτικών - ρυοδακτικών τόφφων είναι έντονα εξαλλοιωμένοι σε αργιλικά ορυκτά ή ζεολίθους. Με βάση τα κύρια ορυκτά εξαλλοίωσης διακρίνουμε δύο τμήματα στους δακτικούς-ρυοδακτικούς τόφφους της Ασπρούλας.

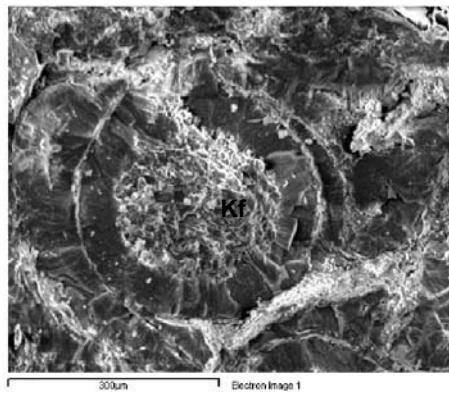
Στο κατώτερο τμήμα τους οι τόφφοι είναι εξαλλοιωμένοι σε αλβίτη ή ανάλκιμο και στο ανώτερο σε καολινίτη ή μορντενίτη.

Ο μορντενίτης στα ανώτερα τμήματα απαντά σε διακριτούς ορίζοντες πάχους μικρότερου των 5 m, σαν προϊόν εξαλλοίωσης γυαλιού πυροκλαστικών ροής (Φωτ. 6).

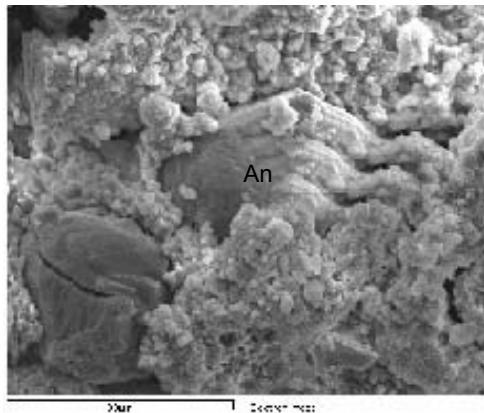
Η διαδοχή των εξαλλοιώσεων των ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων στα ανώτερα τμήματα (μορντενίτη, καολινίτη) υπόσηλωνει σημαντική διαφοροποίηση των συνθηκών καθώς ο σχηματισμός μορντενίτη απαιτεί ουδέτερα έως ελαφρά αλκαλικά διαλύματα, ενώ ο σχηματισμός του καολινίτη όσινα. Ο τρόπος ανάπτυξης των εξαλλοιώσεων δείχνει ότι ο σχηματισμός τους ήταν γρήγορος.



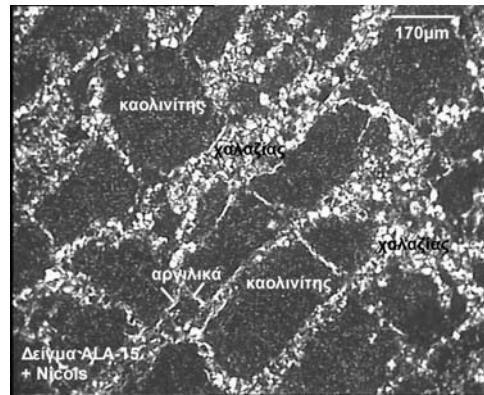
Φωτ. 1: Φωτογραφία SEM, ηφαιστειακό γυαλί εξαλοιωμένο σε μορντενίτη (mr)



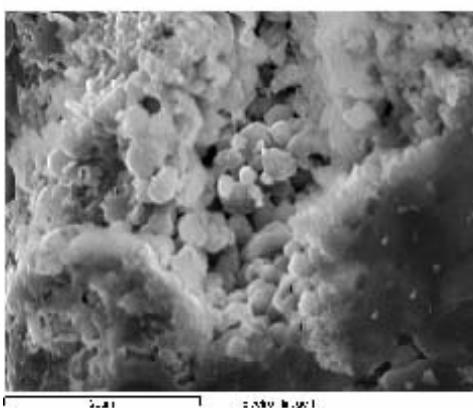
Φωτ. 2: Φωτογραφία SEM, ατμιδική κρυστάλλωση Κούχου αστρίου (Kf), σε πόρους γυαλιού με περλιτική υφή.



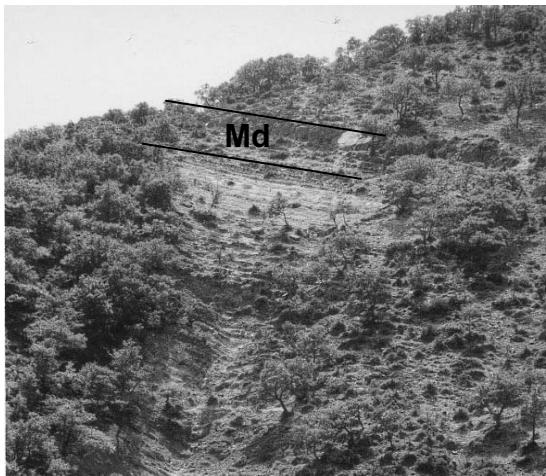
Φωτ. 3: Φωτογραφία SEM, ιδιόμορφοι κρύσταλλοι ανάλκιμου (An), η μικροκρυσταλλική μάζα είναι αργιλικά ορυκτά και χαλαζίας



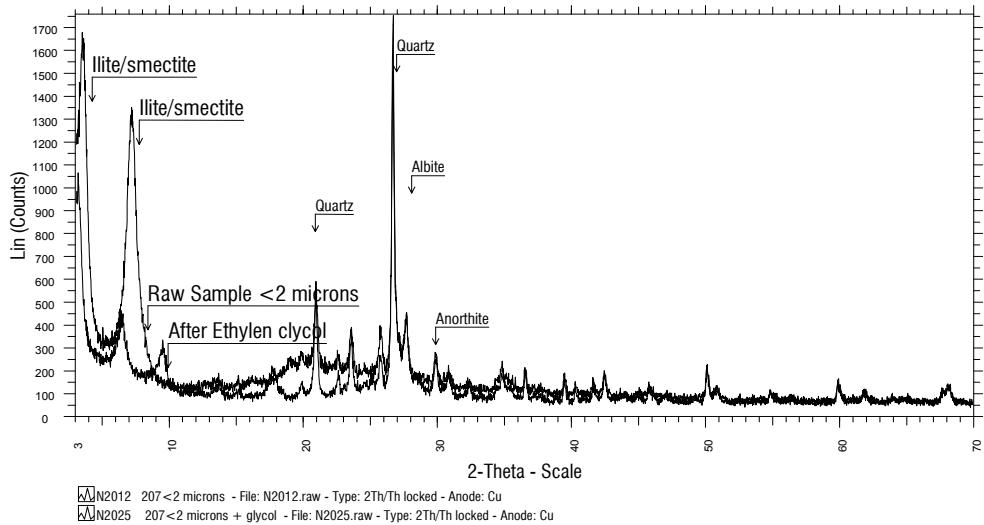
Φωτ. 4: καολινιτιώμένο ηφαιστειοκλαστικό πέτρωμα, (πολωτικό μικροσκόπιο,  $\perp$  Nicolls)



Φωτ. 5: Φωτογραφία SEM, σχηματισμός αλβίτη (Ab) σε πόρο ηφαιστειοκλαστικού πετρώματος

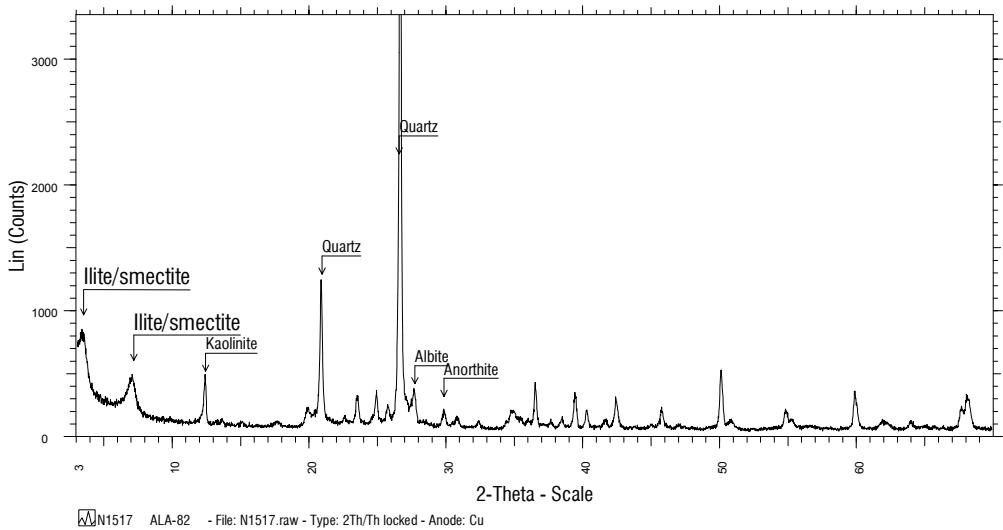


Φωτ 6: Ορίζοντες πυροκλαστικών ροής ε-ξαλλοιωμένων σε μορντενίτη (Md) σε ηφαιστειοκλαστικά εξαλλοιωμένα σε καολινίτη , Ανώτερα Ασπρούλας



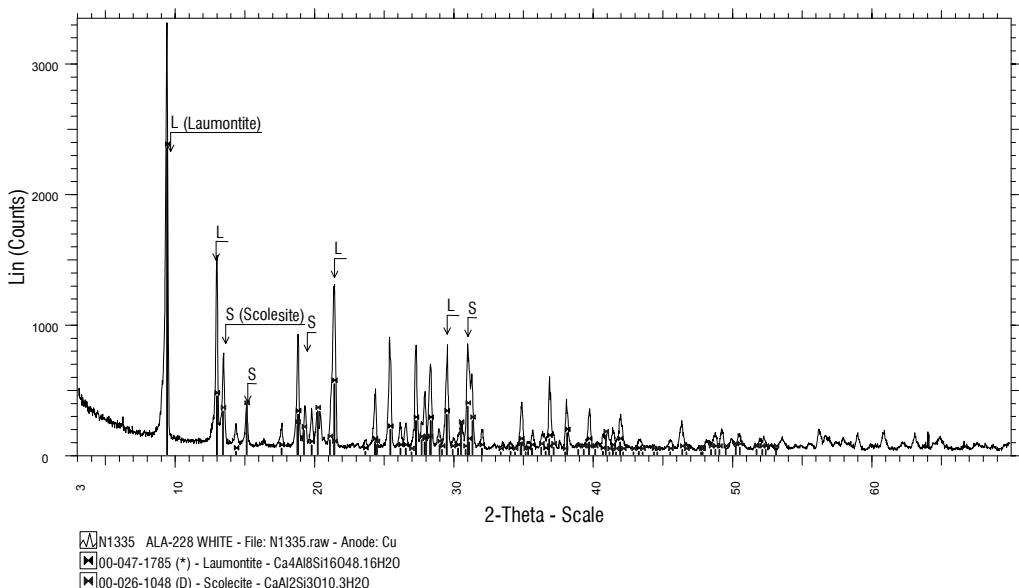
### N2012 207<2 microns

Σχήμα 3: Διάγραμμα περιθλασμετρίας ακτίνων X, κλάσματος <2μ τόφφων εξαλλοιωμένων σε αργιλικά μικτών δομικών μονάδων Ιλλίτη-σμεκτίτη. (κλάσμα 2μ φυσικό, μετά από κατεργασία με αιθυλενογλυκόλη).



### N1517 ALA-82

Σχήμα 4: Διάγραμμα περιθλασμητρίας ακτίνων X, τόφφων εξαλλοιωμένων σε αργιλικά μικτών μονάδων I-Σ και καολινίτη.



### N1335 ALA-228 WHITE

Σχήμα 5: Διάγραμμα περιθλασμητρίας ακτίνων X, σκολεσίτη-λωμοντίτη

## 5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μικροπανίδα που απαντά στα ιζήματα που εναλλάσσονται με τους τόφφους στην περιοχή της μελέτης συμπεραίνουμε ότι τα ηφαιστειοκλαστικά αποτέθηκαν σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας (>200 m).

Από τον τρόπο που αναπτύσσονται τα δευτερογενή ορυκτά συμπεραίνουμε ότι σχηματίσθηκαν από εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού.

Όσον αφορά στους καλιούχους αστρίους που απαντούν στα πυροκλαστικά ροής φαίνεται ότι είναι προϊόντα ατμιδικής κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της ψύξης τους.

Με βάση την κατανομή των εξαλλοιώσεων φαίνεται ότι ο τρόπος απόθεσης των ηφαιστειοκλαστικών, η θερμοκρασία και η φύση των διαλυμάτων έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των εξαλλοιώσεων στην περιοχή της Ασπρούλας.

Ο σχηματισμός του ανάλκιμου, του καολινίτη και του μορντενίτη απαιτεί διαλύματα διαφορετικής σύστασης τα οποία όπως συμπεραίνουμε από την παρουσία χαλαζίας ή χριστοβαλίτη ήταν σε όλες τις περιπτώσεις υπέρκορα ως προς  $\text{SiO}_2$ . Ο σχηματισμός του καολινίτη απαιτεί αυξημένη αναλογία ενεργών συγκεντρώσεων  $\text{Al}^{3+}/\text{H}^+$ , ενώ ο σχηματισμός ανάλκιμου και μορντενίτη αυξημένη ενεργή συγκέντρωση  $\text{Na}^+$  (Bowers & Burns, 1990)

Ο σχηματισμός του μορντενίτη ελέγχεται κύρια από τις χημικές συνθήκες όπως την ενεργή συγκέντρωση πυριτίου, τον λόγο των αλκαλίων και τη θερμοκρασία, (Seki 1973, Kirov et al 1979).

Η παρουσία οριζόντων πυροκλαστικών ροής εξαλλοιωμένων σε μορντενίτη σε εναλλαγή με καολινίτιωμένα ηφαιστειοκλαστικά, υποδηλώνει γρήγορο σχηματισμό και εναλλαγή στη σύσταση των διαλυμάτων. Η θερμοκρασία έχει παίξει μάλλον σημαντικό ρόλο στην εξαλλοίωση των πυροκλαστικών σε μορντενίτη.

Ο μορντενίτης είναι σταθερός σε ευρύ πλαίσιο θερμοκρασιών ( $41\text{-}84^\circ\text{C}$  σε πεδία διαγένεσης ενταφιασμού,  $60\text{-}230^\circ\text{C}$  σε γεωθερμικά πεδία, (Izima & Ogihara 1995, Seki 1973, Kristmannsdottir and Tomasson 1978, Bergar and Keith, 1995) και συνυπάρχει με χριστοβαλίτη επειδή τα διαλύματα από τα οποία δημιουργείται είναι υπέρκορα σε  $\text{SiO}_2$ , (Hay, 1966).

Η θερμοκρασία θεωρείται σημαντικός παράγοντας ζεολιθοποίησης των πυροκλαστικών ροής στο χώρο της Ροδόπης στη Βουλγαρία, προτείνεται μάλιστα και γενετικό μοντέλο το «γεωαυτόκλειστο» από τους Aleksiev & Djourova (1975) και Aleksiev et al (1997). Η ύπαρξη τέτοιου μοντέλου στη φύση αμφισβητείται έντονα (Hall 2000), ο ρόλος όμως της θερμοκρασίας και κύρια ο ρυθμός ψύξης των ιγκνιμβριτών θεωρείται σημαντική παράμετρος στη ζεολιθοποίηση.

Επειδή σε όλη την ακολουθία, τόσο στα ηφαιστειοκλαστικά όσο και στα ιζήματα απαντούν μικτές άργιλοι I-S κανονικής ενδοστρωμάτωσης, θεωρούμε ότι κατά την εξαλλοίωση η θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερη των  $90^\circ$ , (Velde & Izima, 1988).

Ο ανάλκιμος μπορεί να αποτελεί προϊόν μετατροπής προϋπάρχοντος μορντενίτη λόγω ενταφιασμού σε μεγαλύτερα βάθη ή η δημιουργία του να είναι πρωταρχική και να οφείλεται στη φύση των διαλυμάτων. Σε ορισμένα διαγράμματα περιθλασμετρίας ακτίνων X, διαπιστώσαμε συνύπαρξη μορντενίτη / ανάλκιμου γεγονός που θα μπορούσε να ενισχύσει την πρώτη άποψη. Όμως σχέσεις μετατροπής δεν έχουμε ακόμη διαπιστώσει στο μικροσκόπιο.

Σε περιβάλλοντα διαγένεσης ενταφιασμού ο ανάλκιμος, είναι σταθερός σε θερμοκρασίες,  $84\text{-}123^\circ$  και ο σχηματισμός αλβίτη στα ίδια περιβάλλοντα υποδηλώνει θερμοκρασίες  $>123^\circ$  (Izima, 1995). Οι διάφορες παραγενέσεις θα πρέπει να σχηματίσθηκαν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $90$  στα ανώτερα στρώματα και των  $120^\circ\text{C}$ , στα κατώτερα στρώματα.

Στις περισσότερες λεκάνες της Θράκης οι τριτογενείς τόφφοι (Πεντάλοφος, Μεταξάδες, Λευκίμη, Φέρες, Σκάλωμα), είναι εξαλλοιωμένοι σε ζεολίθους της ομάδας του ευλανδίτη με κύριο ανταλλάξιμο κατιόν το ασβέστιο, (Κοσιάρης κ.α. 1987, Μάραντος κ.α. 1989, Tsirambides et al 1989, Tsolis-Katagas and Katagas 1990, Kirov et al 1990, Skarpelis et al 1993, Tsirambides et al 1993, Μάραντος & Περδικάτσης 1994, Marantos et al 1997, Stamatakis et al 1997, Kassoli-Fournarakis et al 2000, Μάραντος κ.α. 2000, Perraki and Orfanoudaki 2004, Μάραντος 2004). Μαζί με τον "ευλανδίτη" μπορεί κατά θέσεις να συνυπάρχει μορντενίτης ο οποίος από τον τρόπο ανάπτυξης φαίνεται ότι σχηματίσθηκε μετά τον ευλανδίτη (Μάραντος, 2004). Η εξαλλοίωση του γυαλιού απευθείας σε μορντενίτη σε ορίζοντες πυροκλαστικών της Ασπρούλας, είναι ένα ενδιαφέρον γεγονός το οποίο παρατηρείται και σε ορίζοντες πυροκλαστικών ροής στη λεκάνη των Φερών και αποδίδεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούσαν κατά την εξαλλοίωση και στη σύσταση των διαλυμάτων των πόρων, (Μάραντος 2004), τα οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση είχαν υψη-

λή αναλογία ενεργών συγκεντρώσεων  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}+\text{K}^+$  ευνοώντας το σχηματισμό μορντενίτη και ανάλκιμου (Hawkins 1981, Bowers and Burns, 1990).

Με βάση τα παραπάνω φαίνεται ότι ο τρόπος απόθεσης των ηφαιστειοκλαστικών, η θερμοκρασία και η φύση των διαλυμάτων έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των εξαλοιώσεων στην περιοχή της Ασπρούλας.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον ομότιμο καθηγητή του Πανεπιστήμιου των Τιράνων Dr Vangelis Kici για τους προσδιορισμούς της μικροπανίδας. Τα εποικοδομητικά σχόλια δύο ανώνυμων αξιολογητών, συνέβαλλαν στη βελτίωση του κειμένου.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ., Γρηγοριάδης Γ. (1987): Εμφανίσεις ζεολίθων στη Δ. Θράκη. Έκθεση ΙΓΜΕ, 37 σελ Κωνσταντινίδης Δ., Κατιρζόγλου Κ., Μιχαήλ Κ., Δημητρίαδης Α., Αγγελόπουλος Α., Κωνσταντινίδου Ε., 1983: Μεταλλογενετικός χάρτης του νομού Έβρου. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε..
- Μάραντος Ι., 2004: Μελέτη εξαλοιώσεων τριτογενών ηφαιστιτών λεκάνης Φερών v. Έβρου, με έμφαση στη γένεση των ζεολίθων και των πιθανών εφαρμογών τους. Διδ. Διατρ., Τμήμα Μ.Ο.Π., Πολυτεχνείο Κρήτης, 264σ
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ. , Περδικάτσης Β., Καραντάση Σ. , 2000: Κοιτασματολογική Μελέτη Ζεολιθικών Τόφων Περιοχής Σκαλώματος Ν. Ροδόπης. ΙΓΜΕ, σε Τελική Έκθεση Έργου ΒΚΠΣ 9831531, "Έρευνα αξιοποίησης ζεολίθων Ν. Ροδόπης".
- Μιχαήλ Κ., Παπαδόπουλος Π., 1994: Κοιτασματολογική έρευνα στην ευρύτερη περιοχή Κώνου (Περιοχές Ν. Σάντα, Σκάλωμα, Αγρα, Σκιάδα). Εκθεση ΙΓΜΕ.
- Aleksiev B. and E.G. Djurova, 1975: On the origin of zeolite rocks. Compt. rend Acad Bulgar. Sci. 28, 517-520
- Aleksiev B., Djurova E., Milakovska-Vergilova Z., 1997: Geology of the Oligocene Zeolitic Rocks in NE Rhodopes, Bulgaria: A Review and New Data. In Natutal Zeolites-Sofia '95, Kirov G., L. Filizova & O Petrov, 249-262.
- Bergar K. E. and Keith T. E. C, 1995: Calcium zeolites in rhyolitic drill cores from Yellowstone National Park, Wyoming. In D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds): ,Natural zeolites 93, pp 69-86.
- Bowers T. S., Burns R. G., 1990: Activity diagrams for clinoptilolite: Susceptibility of this zeolite to further diagenetic reactions. Amer. Mineral., 75, 601-619.
- Hall A., 2000: Large eruption and large zeolite deposits. In: Colella C. & Mumpton F.A., (Eds): Natural Zeolites for the Third Millennium,, 161-175.
- Hawkins, D.B. 1981: Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conitions. Clays Clay Miner. 29, 331-340.
- Hay R.L. (1966): Zeolite and zeolite reactions in sedimentary rocks. Geol. Soc. Amer. Spec. paper, 85, 130pp.
- Iizima A. and Ogihara S., 1995: Temperature-time relationships of zeolite reactions during burial diagenesis in marine sequences. Natural Zeolites '93, D.W.Ming and F.A.Mumpton Eds, 115-123.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirambides A., and Koutles Th., 2000: The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In Natural zeolite for the third millennium, C. Colella and F.A. Mumpton eds, 193-202.
- Kirov G., Fillipides A., Tsirambides A., Tzvetanov R., Kassoli-Fournaraki A. (1990): Zeolite bearing rocks in Petrotia area (Eastern Rhodope Massif, Greece). Geologica Rhodopica,(Univ. Thessaloniki) ,Vol. 2, 500-511
- Kirov G.N., Pechigargov V. and Landzheva E., 1979: Experimental crystallization of volcanic glasses in a thermal gradient field. Chemical Geology, 26, 17-28.
- Kristmannsdottir H., Tomasson J., 1978: zeolites in geothermal areas Iceland. In: Sand L.B., Mumpton F.A. (eds), Natural zeolites. Pergamon, 227-284
- Marantos I., Koscharis G., Perdikatsis V., Karantassi S., Michael C., Papadopoulos P., 1997: A preliminary study on the zeolitic tuffs in the Komotini-Sappes tertiary basin, W. Thrace, N.E., Greece. Natural zeolites- Sofia Zeolite Meeting '95, Kirov G.L.,Filizova & O. Petrov 9eds), p.276-281.
- Marantos I., Koscharis G., Perdikatsis V., Karantassi S., Economou G., 2002: Zeolitic alteration tuffs in the ska-loma - Darmeni - Nikites - Nea Santa area, Komotini tertiary basin, Thrace, N.E. Greece. Zeolite '02, 6<sup>th</sup> Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, P. Misaelilides Ed., p. 220.
- Moore, D.M. & Reynolds R.C, 1997: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition. Oxford Univ. Press, Oxford, 307 p.

- Papanikolaou D., and Panagopoulos, A., 1981: On the structural style of Southern Rhodope, Greece. *Geol. Balk.* 11.3, 13-22.
- Perraki Th., Kakali G., and Kontoleon F. 2003: The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous Mesoporous materials*, 61, 205-212
- Seki Y., 1973: Ionic substitution and stability of mordenite, *Journal Geol. Soc. Japan*, 79, 10, 669-676
- Skarpelis N., Marantos I., Christidis G., 1993: Zeolites in Oligocene volcanic rocks, Dadia-Lefkimi area, Thrace, Northern Greece: Mineralogy and cation exchange properties. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28, 2, 305-315
- Stamatakis M., Hall A., Hein J.R., 1997: The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita* 31, 6, 473-481
- Tsirambides A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A. (1993): Zeolitic alteration of Eocene volcanioclastic sediments at Metaxades area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 7, 509-526
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., Soldatos K., 1989: Preliminary results on clinoptilolite - containing volcanioclastic sediments from Metaxades area, NE Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23, 2, 451-460.
- Tsolis-Katagas P., Katagas C., 1990: Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. *Min Mag.*, 54, 95-103.
- Velde B., and Iijima A., 1988: comparison of clay and zeolite mineral occurrences in Neogene age sediments from several deep wells. *Clay and Clay Minerals*, 36, 4, 337-342.
- Zachos, S., and Dimadis E., 1983: The geotectonic position of the Skaloti - Echinos granite and its relationship to the metamorphic formation of Greek Western and Central Rhodope. *Geol. Balcan.*, 13.5, 17-24.

## ABSTRACT

### **PRELIMINARY STUDY OF ALTERED TERTIARY VOLCANICLASTIC ROCKS IN THE AREA OF ASPROULA, NEA SANTA, RODOPI PERFECTURE, THRACE , NE GREECE**

Marantos I.<sup>1</sup>, Koshiaris G.<sup>1</sup>, Karantassi S.<sup>1</sup>, Perdikatsis V.<sup>2</sup>, and Christidis G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> I.G.M.E., Messogion Str. 70, 115 27, Athens

<sup>2</sup>Technical University of Crete, Dept of Mineral Resources Engineering, 73100, Chania

The area of Asproula is part of the Tertiary volcanosedimentary basin of Komotini, West Thrace. The geological structure of the area comprises metamorphic rocks of the Rhodope zone and Tertiary volcano-sedimentary rocks. The Tertiary sequence consists of three units: a) the lower unit, in contact with metamorphic rocks comprises sandstones-siltstones b) a unit, which comprises andesitic tuffs and c) a higher unit consisting of dacitic-rhyodacitic volcanioclastics alternated with tuffites, siltstones, sandstones and marls forming a sequence about 150m thick.

The acid volcanioclastics have been altered to clay minerals (mixed layer I-S, kaolinite, ), analcime, albite, and mordenite. The andesitic tuffs are slightly altered to smectite. Moreover in the andesitic tuffs laumontite and scolecite have formed along faults . According to the distribution of characteristic alteration minerals a zonation of alteration has been distinguished. Hence, the lower part of dacitic-rhyodacitic tuffs has been altered to analcime + mixed layer I-S + quartz or albite + I-S + quartz, whereas in the upper part the volcanioclastics have been altered to kaolinite or mordenite. In the upper part of the dacitic-rhyodacitic sequence mordenite occurs in distinct thin pyroclastic flows (<5m thickness). The mode of succession of the mordenitic-kaolinitic alteration in the upper parts of the volcanioclastic sequence suggests rapid change in the chemistry of the mineral forming fluids. It is possible that temperature controlled the formation of mordenite. The presence of R1 ordered mixed layer I-S throughout the stratigraphic sequence suggests that the temperature during alteration exceeded 90° C. Moreover, the appearance of neo-formed albite in the lower part of the succession suggests that the temperature during alteration exceeded 120° C, in the lower parts of the formation.