



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



**ΑΕΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ  
ΠΑΡΑΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΑΜΜΩΝ ΣΤΟΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ  
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΕΩΝ ΣΤΗΝ  
ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ, ΝΑ ΑΤΤΙΚΗ**

**ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ**

**Επιβλέπων: ΣΤΑΥΡΟΣ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗΣ (Επ. Καθηγητής ΕΜΠ)**

**ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020**





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



**ΑΕΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ  
ΠΑΡΑΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΑΜΜΩΝ ΣΤΟΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ  
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΕΩΝ ΣΤΗΝ  
ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ, ΝΑ ΑΤΤΙΚΗ**

**ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ**

**Εγκρίθηκε από την Τριμελή Εξεταστική Επιτροπή στις  
...../...../2020**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**ΣΤΑΥΡΟΣ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ**

**ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΡΑΚΗ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΑΘΑΝΑΣΑΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την ορυκτολογική διερεύνηση παραθαλάσσιων άμμων στην περιοχή του Λαυρίου της Νοτιανατολικής Αττικής, όπου υπήρξε περιοχή έντονων μεταλλευτικών δραστηριοτήτων από την αρχαιότητα. Με αυτή την διερεύνηση, ο σκοπός είναι να γίνει μετά από την ανάλογη επεξεργασία των δειγμάτων που έχουν συλλεχθεί από τις παραλίες του Λαυρίου (Μαύρη, Οξυγόνο και Θορικού) και με τις κατάλληλες εργαστηριακές μεθόδους ανάλυσης και σε συνδυασμό με τις γνώσεις για την γεωλογία, την κοιτασματολογία και την εκμετάλλευση που έχει γίνει στην περιοχή, ο συσχετισμός των δειγμάτων με πιθανούς τύπους μεταλλευμάτων της περιοχής και από που έχουν προκύψει τα απορρίμματα στις παραλίες από τις οποίες έχουν συλλεχθεί τα δείγματα.

Εισαγωγικά, η παρούσα διπλωματική ασχολείται με την γεωλογία της περιοχής, την γεωδυναμική εξέλιξη της περιοχής, την κοιτασματολογία του Λαυρίου, με στοιχεία εκμετάλλευσης, αλλά και με στοιχεία περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που έχει υποστεί το Λαύριο, από την αρχαιότητα έως σήμερα.

Τα δείγματα τα οποία ελήφθησαν από τις παραλίες του Λαυρίου αναλύθηκαν με τις τεχνικές της Οπτικής Μικροσκοπίας ανακλώμενου φωτός, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy/ SEM), της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες X (X-Ray Fluorescence – XRF).

Με το πέρας της ανάλυσης των δειγμάτων έγινε η σύνθεση και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων ορυκτολογικού ελέγχου, ούτως ώστε να γίνει ο συσχετισμός με τους τύπους των κοιτασμάτων της περιοχής.

Από τα αποτελέσματα που βρέθηκαν, παρατηρήθηκε συσχετισμός των άμμων κυρίως με μεταλλοφορίες τύπου skarn, από αντικατάσταση με ανθρακικά κυρίως στην παραλία του Θορικού, ενώ η Μαύρη παραλία είναι αποτελούμενη από σκωρία και δεν άξιζε περαιτέρω ενασχόλησης. Για την παραλία Οξυγόνο είναι δύσκολο να εξαχθούν ξεκάθαρα συμπεράσματα, λόγω του ότι με το πέρας του χρόνου έγινε ανακύκλωση του υλικού της από τα ρεύματα της θάλασσας και έτσι παρατηρήθηκε ότι αποτελείται κύριως από κλαστικό παράκτιο υλικό.

## ABSTRACT

---

The present thesis deals with the mineralogical exploration of coastal sands in the Lavrio area of Southeast Attica, where there has been an area of intense mining activity since antiquity. With this investigation, the aim is to process the samples collected from the beaches of Lavrion (Mavri, Oxygono and Thorikos) accordingly and with appropriate laboratory methods of methods of analysis and in combination with knowledge of geology, mineralogy and exploitation in the area, the survey and the exploitation that has been done in the area, the association of the samples with possible types of ores in the area and the resulting waste on the beaches from which the samples were collected.

Introductory, this thesis deals with the geology of the area, the geodynamic evolution of the area, the mineralogy of Lavrion, with exploitation and environmental burden of Lavrion from antiquity to the present.

The samples taken from the beaches of Lavrio were analyzed by the techniques of Optical Microscopy (reflected light), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray spectroscopy (X-ray Fluorescence – XRF).

At the end of the analysis of the samples, the synthesis and interpretation of the results of the mineralogical control took place, in order to make the correlation with deposits types of the area.

The mineralogical and geochemical investigation of the beach sands indicates the Mavri beach comprises mainly coarse slag material and no further work was performed. At Oxygono and Thorikos bays the presence of sulfide grains is significant, mainly pyrite and arsenopyrite. In particular, Oxygono bay shows typical characteristics of natural forming beach sand with minor contribution of flotation waste, whereas Thorikos bay is mainly a result of dumping flotation waste material to the sea. Mineralogical and geochemical investigation of both sulfides and gangue clasts in the beach sands are directly correlated to the Skarn and Replacement type mineralizations developed in the broader area, yet further work is required in order to define the exact type of ore exploited.

# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
ABSTRACT .....	ii
ΚΕΦ. 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ .....	1
1.1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΑΤΤΙΚΟΚΥΚΛΑΔΙΚΟΥ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.....	1
1.1.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΛΑΥΡΙΟΥ .....	2
1.2 ΓΕΩΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ .....	4
1.3 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΛΑΥΡΙΟΥ .....	5
1.4 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΧΡΙ ΣΗΜΕΡΑ .....	7
ΚΕΦ. 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....	9
2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ .....	10
2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ .....	17
2.2.1 ΞΗΡΑΝΣΗ .....	17
2.2.2 ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ.....	17
2.2.3 ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ .....	17
2.2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΤΟΜΩΝ .....	17
2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ .....	18
2.3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	18
2.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY/ SEM).....	19
2.3.3 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ .....	23
2.3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ (X-RAY FLUORESCENCE – XRF) .....	25
ΚΕΦ. 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ .....	27
3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD.....	27
3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	29
3.2.1 ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (MAPPING).....	30
3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ .....	43
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRF .....	43
ΚΕΦ. 4 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	44
ΚΕΦ. 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	46
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	47
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	50

# ΚΕΦ. 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

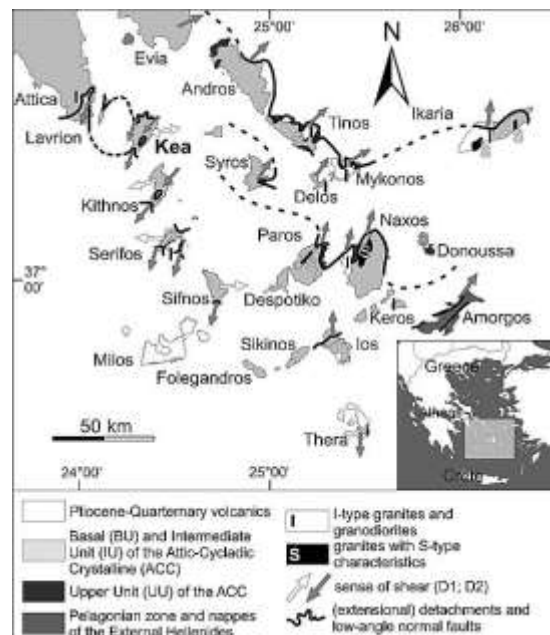
### 1.1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΑΤΤΙΚΟΚΥΚΛΑΔΙΚΟΥ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Η περιοχή του Λαυρίου ανήκει στο Αττικοκυκλαδικό Μεταμορφωμένο Σύμπλεγμα και στην Ενδιάμεση Μεταμορφική Ζώνη των Ελληνίδων. (Papanikolaou 1987, Photiades and Carras 2001, Bröcker et al. 2004, Forster and Lister 2005).

Το Αττικοκυκλαδικό Μεταμορφωμένο Σύμπλεγμα διακρίνεται σε δύο ενότητες. Την ανώτερη τεκτονική ενότητα (Upper Tectonic Unit- UTU) και την κατώτερη τεκτονική ενότητα (Lower Tectonic Unit-LTU). Η UTU συχνά αναφέρεται και ως ανώτερη Κυκλαδική ενότητα και η LTU ως κατώτερη Κυκλαδική ενότητα. Η UTU και η LTU τοποθετούνται τεκτονικά πάνω από την αυτόχθονη βασική ενότητα (Voudouris et al 2018).

Η βασική ενότητα αποτελείται από μεσοζωικά μη ανθρακικά πετρώματα και φλύσχη που εμφανίζονται στο Λαύριο, στην Εύβοια, την Τήνο, τη Σάμο, την Αμοργό και τις νήσους Φύρνοι (Voudouris et al 2018).

Η κυανοσχιστολιθική ενότητα είναι ευρέως διαδεδομένη στο Κεντρικό Αιγαίο. Αποτελείται από προαλπικής ηλικίας γενεσίους που επικαλύπτονται τεκτονικά από μία μεταμορφωμένη ηφαιστειο-ιζηματογενή ακολουθία μαρμάρων, βασικά και ενδιάμεσα πυριγενή πετρώματα (Bröcker & Pidgeon 2007). Η ανώτερη κυκλαδική ενότητα δεν είναι τόσο διαδεδομένη στο Αιγαίο όσο η κυανοσχιστολιθική ενότητα. (Bröcker & Franz, 2006; Zeffren et al., 2005).



Εικ. 1.1 Γεωτεκτονική επισκόπηση των Κυκλάδων (Iglseider et al., 2011).



### 1.1.2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΛΑΥΡΙΟΥ

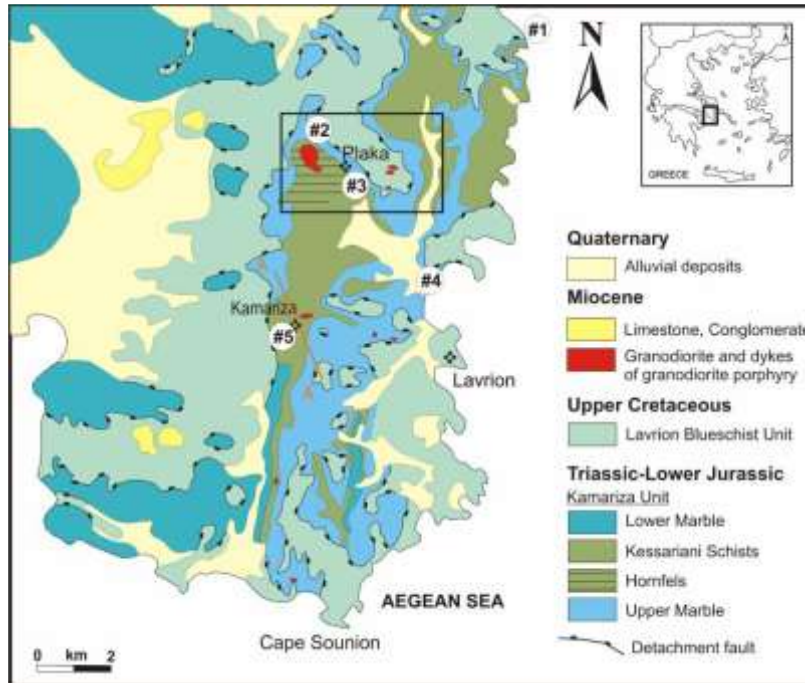
Η περιοχή του Λαυρίου αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας (HP/LT), τα οποία ανήκουν σε δύο γεωτεκτονικές ενότητες (two superposed tectonic units), οι οποίες είναι η ενότητα της Καμάριζας, επίσης γνωστή ως ενότητα βάσης και η κυανοσχιστολιθική ενότητα του Λαυρίου που καλύπτονται από μη μεταμορφωμένες ακολουθίες που ανήκουν στην πελαγονική ζώνη (Marinos & Petrascheck, 1956).

Μελέτες που έγιναν από τους Photiades & Carras (2001) και Photiades & Saccani (2006) προτείνουν μία παρόμοια τεκτονοστρωματογραφική υποδιαίρεση, με μία κατώτερη παρα-αυτόχθονη ενότητα στο βάθος (αναφέρεται ως «ενότητα της Καμάριζας») η οποία ακολουθείται από μία μεσαία ενότητα κυανοσχιστολίθων (αναφέρεται ως «ενότητα κυανοσχιστολίθων Λαυρίου») και από μία ανώτερη ενότητα που αποτελείται κυρίως από μη μεταμορφωμένα πετρώματα.

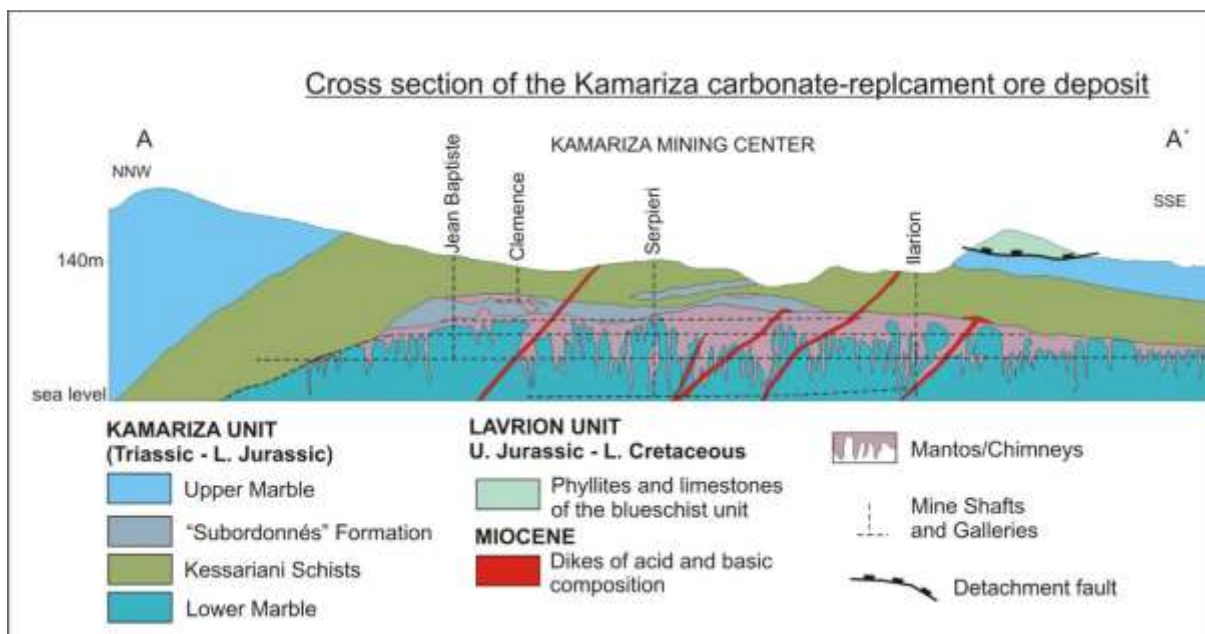
Η «ενότητα της Καμάριζας» αντιστοιχεί στην κατώτερη τεκτονική ενότητα (LTU) και η «ενότητα κυανοσχιστολίθων Λαυρίου» στην ανώτερη τεκτονική ενότητα (UTU). Φαίνεται έντονα η τεκτονική επαφή (επιφάνεια επώθησης) ανάμεσα στις LTU και UTU οι οποίες χωρίζονται από ένα ρήγμα αποκόλλησης μικρής κλίσης (Skarpelis, 2007). Η LTU, με πρωτόλιθους ανώτερου Τριαδικού-κατώτερου Ιουρασικού, περιλαμβάνει μετακλαστικά πετρώματα, τα λεγόμενα και ως σχιστόλιθοι Καισαριανής, που περιβάλλονται από το Ανώτερο και το Κατώτερο μάρμαρο.

Η LTU μεταμορφώθηκε κάτω από συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής-αμφιβολιτικής φάσης. Η μεταμόρφωση της LTU πιθανότατα έλαβε χώρα κατά το Καινοζωικό σύμφωνα με χρονολόγηση των πετρωμάτων στις Κυκλάδες. (Photiades & Saccani, 2006)

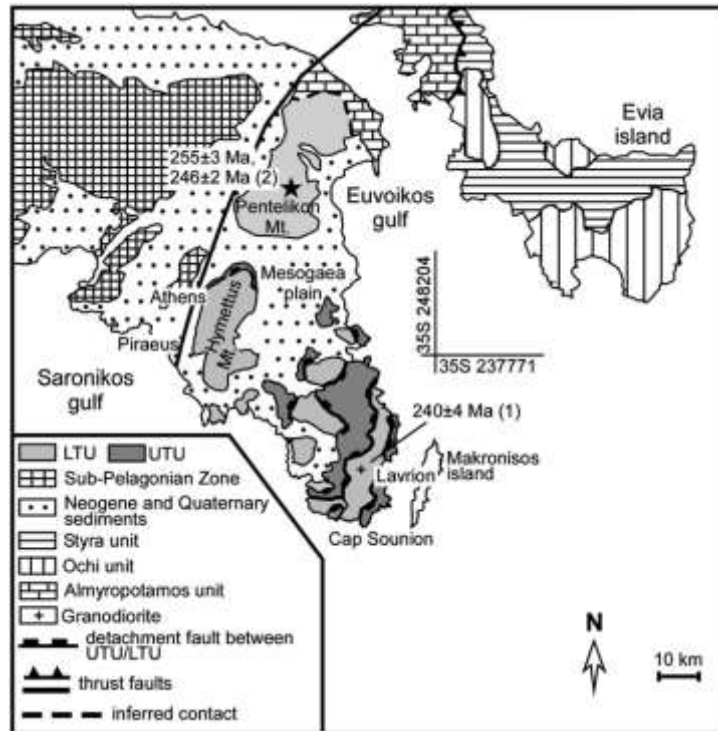
Η UTU αποτελείται από χαμηλού βαθμού υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας (HP/LT) μεταπηλίτες και μεταψαμμίτες με λιγοστές εναλλαγές μαρμάρων. Επίσης περιλαμβάνει ανάδρομα μεταμορφωμένους μαφικούς ηφαιστίτες, ως επι το πλείστον, πρασινοσχιστόλιθους και απολιθωματοφόρους ασβεστόλιθους του ανώτερου Κρητιδικού, υπολείμματα ενός μη μεταμορφωμένου επωθημένου καλύμματος (Skarpelis, 2007; Baltatzis, 1996). Το μέγιστο της HP/LT μεταμόρφωσης φαίνεται ότι έγινε στην περίοδο του Ηώκαινου (Altherr et al., 1982).



Εικ. 1.2: (α) Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης των μεταλλοφοριών του Λαυρίου (Marinos and Petraschek 1956, Voudouris et al. 2008).



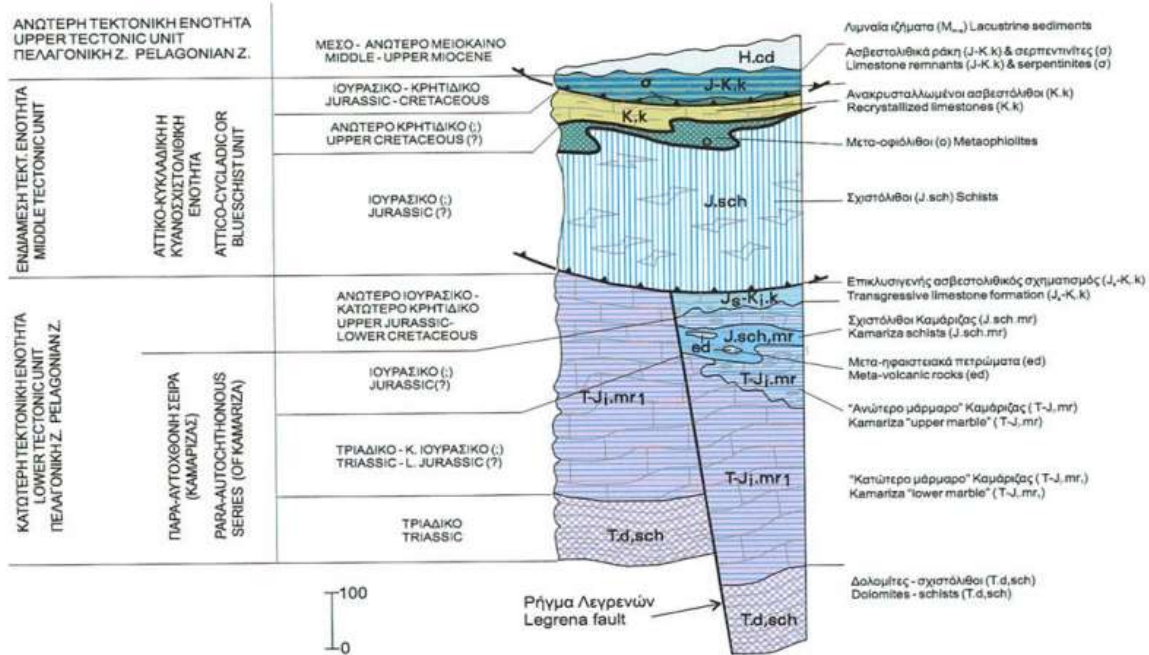
Εικ. 1.3: Γενικευμένη γεωλογική τομή των τύπων κοιτασμάτων στην περιοχή της Καμάριζας (Voudouris et al. 2008)



Εικ. 1.4: Γενικευμένος χάρτης που δείχνει τη θέση και τη γεωλογική τοποθέτηση των LTU και UTU στην περιοχή της Αττικής (Jacobshagen 1986, Katsikatsos 1991, Krohe et al. 2010), καθώς και οι κύριες τεκτονικές μονάδες της νότιας Εύβοιας (Katsikatsos et al., 1986 και Shaked et al., 2000)

## 1.2 ΓΕΩΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η Κυανοσχιστολιθική ενότητα γνώρισε δύο στάδια μεταμόρφωσης κατά τη διάρκεια του Τριαδικού. Με βάση τις ηλικίες U-Pb των ζirkονίων ( $52,4 \pm 0,8$  Ma) και τις ηλικίες Ar-Ar του λευκού μαρμαρυγία ( $52,3 \pm 0,7$  Ma) (Tomaschek et al., 2003), το πρώτο μεταμορφικό γεγονός συνέβη κατά τη διάρκεια του Ηώκαινου, το οποίο χαρακτηριζόταν από μεταμορφισμό υψηλής πίεσης ( $T_{max} \sim 450^\circ - 550^\circ$  C,  $P_{max} \sim 12-20$  kbars) ως αποτέλεσμα της υποβύθισης της μικροπλάκας της Απούλιας κάτω από την Ευρασία (Bröcker & Pidgeon 2007). Το δεύτερο μεταμορφικό γεγονός συνέβη στα 24 Ma όπου είχαμε πρασινοσχιστολιθικές-αμφιβολιτικές φάσεις που προκύπτουν από ισοθερμική αποσυμπίεση κατά τη διάρκεια ανύψωσης ( $T \sim 450^\circ - 550^\circ$  C,  $P \sim 4-9$  kbars) (Parra et al 2002; Schliestedt, Altherr & Matthews, 1987; Okrusch & Brocker, 1990). Η ηλικία αυτού του γεγονότος βασίζεται στην U-Pb χρονολόγηση της ταχείας ανάπτυξης του ζirkονίου (Tomaschek et al., 2003). Το επεκτατικό συμβάν, το οποίο συνεχίστηκε από το πρώιμο Μειόκαινο έως το Πλειόκαινο, γενικά αποδίδεται στη διαδικασία επαναφοράς της πλάκας και οδήγησε στο σχηματισμό αποσυνδεδεμένης κρούστας στο Αιγαίο (Jolivet και Faccenna 2000). Το επεκτατικό συμβάν επέτρεψε επίσης την είσοδο γρανιτοειδών σχηματισμών (γρανίτη, γρανοδιορίτη, λευκογρανίτη) στις Κυκλάδες μεταξύ 15 και 9 Ma (Altherr et al. 1982, Pe-Piper & Piper 2002, Skarpelis 2002, Skarpelis et al 2008).



Εικ. 1.5: Στρωματογραφική στήλη Ευρύτερης περιοχής της Λαυρεωτικής (Γεωλογικός χάρτης Ι.Γ.Μ.Ε., Φύλλο Λαύριο 1997-2000)

### 1.3 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΛΑΥΡΙΟΥ

Η κύρια μεταλλοφορία στο Λαύριο είναι αυτή της μικτών θειούχων ορυκτών από αντικατάσταση (Solomos et al 2004) Επίσης, συναντώνται μεταλλοφορίες τύπου skarn. Τα μεταλλεύματα αποτελούνται κυρίως από γαληνίτη, σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενόπυρίτη και χαλκοπυρίτη, ενώ επουσιωδώς απαντά πλήθος άλλων θειούχων ορυκτών και θειοαλάτων. Σύνδρομα ορυκτά αποτελούν ο φθορίτης, ο ασβεσίτης, ο βαρίτης, ο χαλαζίας και ο ανκερίτης – δολομίτης. Τα μεταλλεύματα φιλοξενούνται στους ανθρακικούς σχηματισμούς τόσο της αυτόχθονης όσο και της αλλόχθονης ενότητας (Solomos et al 2004). Σχηματίζουν φλεβοειδή, φακόμορφα ή στρωματόμορφα σώματα, τα τελευταία πλησίον των επαφών μαρμάρων – σχιστολίθων. Ως προς τη γένεση, κατά την επικρατούσα άποψη πρόκειται για μεταλλοφορία αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων υδροθερμικής προέλευσης (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Skarpelis 2002) αν και στο παρελθόν έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η απόθεση του μεταλλεύματος έλαβε χώρα σε περιβάλλον ιζηματογένεσης (Leleu 1966, Leleu 1969, Παπασταύρου et al. 1987). Το μεγαλύτερο μέρος της πρωτογενούς μεταλλοφορίας είναι οξειδωμένο. Με διεργασίες έκπλυσης και υπεργενετικού εμπλουτισμού σχηματίστηκε ένας μεγάλος αριθμός δευτερογενών ορυκτών. Συνολικά έχουν περιγραφεί πάνω από 400 διαφορετικά ορυκτά από τα μεταλλεία Λαυρίου (Κατερινόπουλος & Ζησιμοπούλου 1994,

Wendel & Markl 1999, Baumgärtl & Burow 2002). Στο χωριό Πλάκα εμφανίζεται μαγματική διείσδυση γρανοδιοριτικής σύστασης, με μορφή σωρού. Ραδιοχρονολογήσεις έδειξαν Ανωμειοκαινική ηλικία (Μαράκης 1968). Θεωρείται ότι πρόκειται για απόφυση κάποιου βαθολίθου, όπως και διάφορες φλέβες και κοίτες γρανοδιοριτικού πορφύρη – δακίτη, που εκτείνονται μέχρι το Σούνιο. Με το γρανοδιορίτη σχετίζεται η εμφάνιση μεταμόρφωσης επαφής στους Σχιστολίθους Καισαριανής (Baltatzis 1981) και μαγνητιτικού σκαρν (Economou et al. 1981).

Συνοπτικά στο Λαύριο οι μεταλλοφορίες είναι οι εξής: (Μπίτζιος, 2017)

- Μεταλλοφορία πορφυρικού τύπου με μολυβδαινίτη ( $\text{MoS}_2$ )
- Μεταλλοφορία τύπου μεταμόρφωσης επαφής (Ca-Fe-Σκαρν) με μαγνητίτη, αιματίτη, μαγνητοπυρίτη ( $\text{FeS}$ ), σιδηροπυρίτη, θειούχο Pb-Zn. (Μπίτζιος, 2017)
- Μεταλλοφορία μέσα σε λατυτοπαγή πορφυρικά γρανοδιοριτικά πετρώματα από θειούχα μεταλλεύματα Pb, Zn, Fe, Cu. Γνωστή και ως μεταλλοφορία τύπου Breccia. (Μπίτζιος, 2017)
- Μεταλλοφορία αντικατάστασης μαρμάρων από μικτά θειούχα βασικών μετάλλων Pb, Ag, Zn, Fe. Έχει στρωματοειδή, ακανόνιστη, στρωματέγκλειστη ή και φλεβοειδή μορφή ανάπτυξης. (Μπίτζιος, 2017)
- Φλεβική θειούχος μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag. Στην Πλάκα είναι γνωστή και ως μεταλλοφόρος «φλέβα». Στην ορολογία των μεταλλορύχων είναι γνωστή και ως το «φιλόνη 80», που διερευνήθηκε με την στοά 80. (Μπίτζιος, 2017)

#### 1.4 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΟΥ ΛΑΥΡΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΧΡΙ ΣΗΜΕΡΑ

Στην ευρύτερη περιοχή του Λαυρίου οι εμφανίσεις μικτών θειούχων ορυκτών (γαληνίτης, σφαλερίτης και σιδηροπυρίτης) που αναπτύχθηκαν κατά μήκος των επαφών του σχιστόλιθου με το μάρμαρο έχουν αποτελέσει κέντρο έντονης εξόρυξης και επεξεργασίας για πάνω από 2700 χρόνια. Οι αρχαίοι Αθηναίοι ανέπτυξαν έξυπνες τεχνικές εξόρυξης και επεξεργασίας των μεταλλευμάτων για την παραγωγή αργύρου και μολύβδου. Εκτιμάται ότι πάνω από 3500 τόνοι Ag και 1400000 τόνοι Pb παρήχθησαν κατά την αρχαιότητα, εκ των οποίων το 70% κατά τη διάρκεια του 5ου και 4ου αιώνα π.Χ. Η μείωση των δραστηριοτήτων άρχισε τον 3ο αιώνα και τον 1ο αιώνα π.Χ. όλες οι δραστηριότητες στην περιοχή σταμάτησαν. Οι δραστηριότητες της σύγχρονης εποχής άρχισαν στα μέσα του 19ου αιώνα και διήρκεσαν μέχρι το 1980 (Kontopoulos et al. 1995).

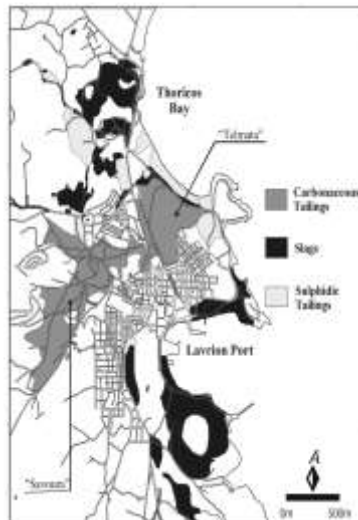
Οι ιδιαίτερα εντατικές δραστηριότητες εξόρυξης των τελευταίων 100 ετών έχουν δημιουργήσει τεράστιους όγκους απορριμμάτων εξόρυξης και τα μεταλλουργικά απόβλητα και τεμάχια χαρακτηρίζονται ως τοξικά και επικίνδυνα. Με τη δράση του αέρα, της βροχής, του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και βακτηρίων, τοξικά στοιχεία κινητοποιούνται και μεταναστεύουν με διάφορους μηχανισμούς στις γύρω περιοχές, συμβάλλοντας στην εκτεταμένη και σοβαρή ρύπανση του εδάφους που εντοπίζεται στο Λαύριο. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι τα εδάφη γύρω από το Λαύριο είναι πολύ μολυσμένα με τοξικά μέταλλα. Η επίδραση της μόλυνσης στον ανθρώπινο πληθυσμό έχει επίσης μελετηθεί (Kontopoulos et al. 1995).

Μπορούν να εντοπιστούν τρεις διαφορετικοί τύποι ρύπων με διαφορετική χημική και ορυκτολογική σύσταση στο Λαύριο, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.10 (Kontopoulos et al. 1995):

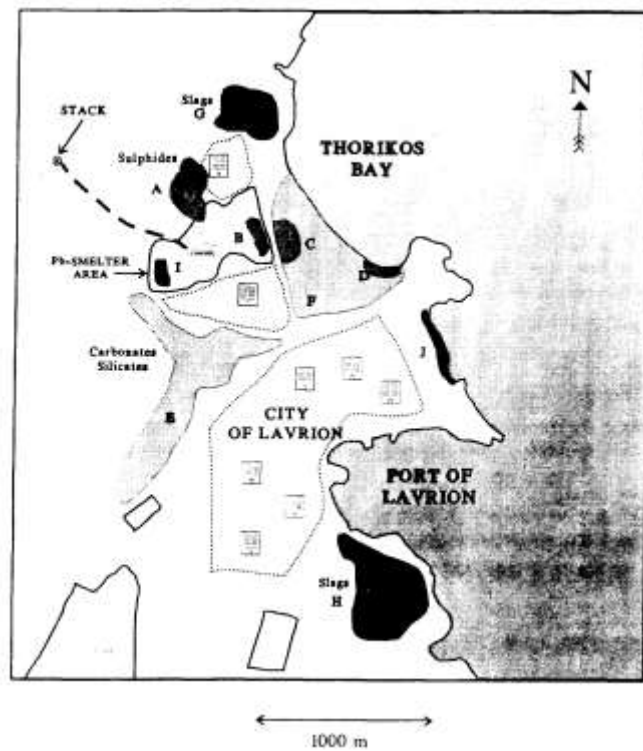
-θειούχα υπολείμματα επίπλευσης (θέσεις A, B, C, D). Συνολική ποσότητα που υπολογίζεται σε 800000 τόνους (Kontopoulos et al. 1995).

-απορρίμματα από την επίπλευση που περιέχουν κυρίως οξείδια, ανθρακικά και πυριτικά άλατα(θέσεις E, ΣΤ), οι οποίες υπολογίζονται σε περισσότερο από 5000000 τόνους.

-Μεταλλουργικές σκωρίες (θέσεις G, H, I, J).Οι ποσότητες εκτιμώνται σε 7000000 τόνους. (Kontopoulos et al. 1995)



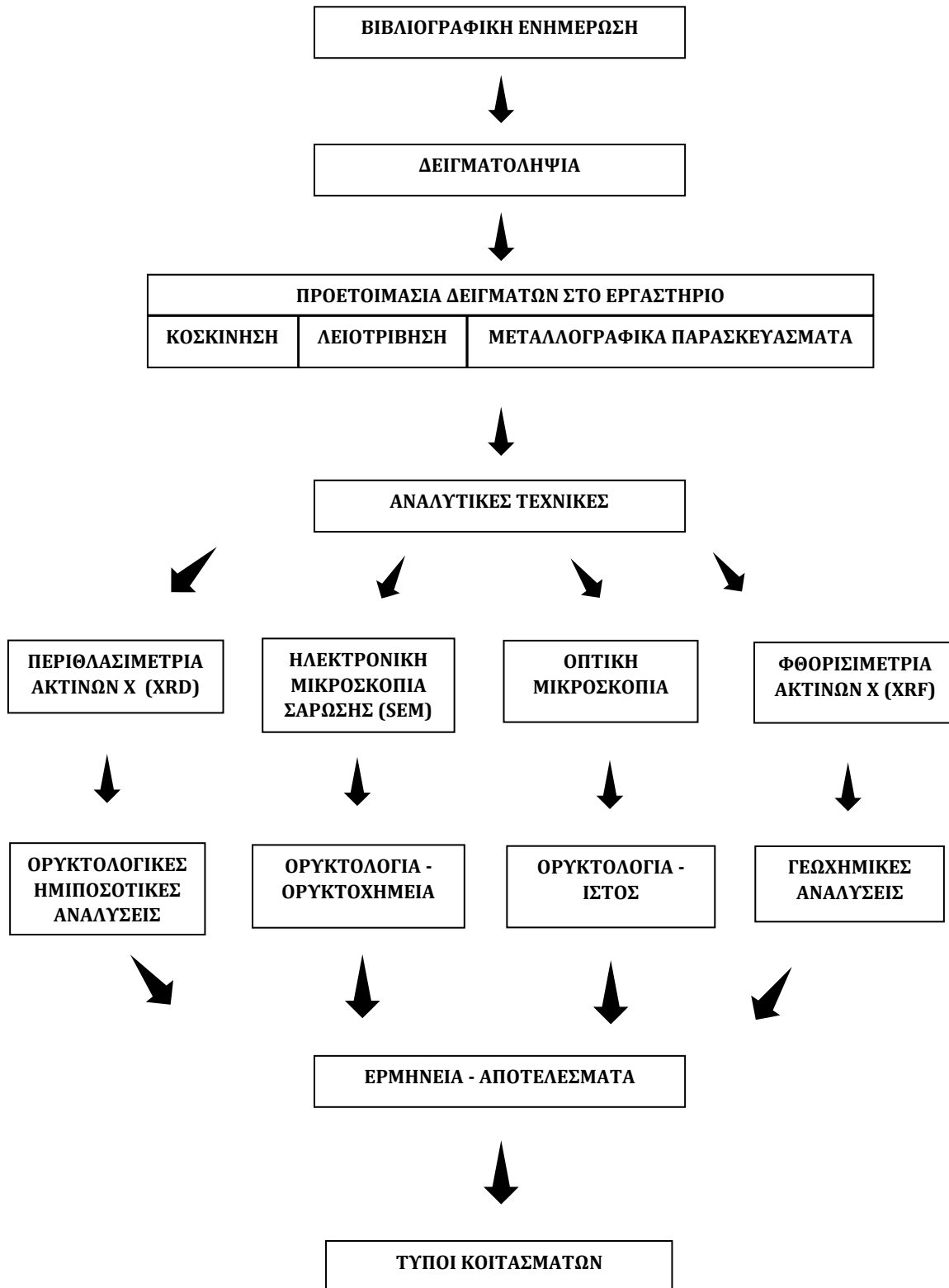
Εικόνα 1.9: Σημεία εμφάνισης των τύπων απορριμμάτων επεξεργασίας στο Λαύριο (Xenidis et al 2002)



Εικόνα 1.10: Τύποι ρύπων στην περιοχή του Λαυρίου (Kontopoulos et al. 1995)

## ΚΕΦ. 2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

---



Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μεθοδολογίας μέσω διαγράμματος ροής



## 2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του Λαυρίου και πιο συγκεκριμένα ελήφθησαν δέκα τέσσερα (14) δείγματα από τρεις (3) παραλίες της περιοχής. Οι τρεις παραλίες ήταν η μαύρη παραλία, η παραλία του Οξυγόνου και η παραλία του Θορικού, κατά σειρά. Για να ληφθούν τα δείγματα έγινε εκσκαφή σε βάθος 40 περίπου εκατοστών για το κάθε δείγμα. Από κάθε θέση έγινε συλλογή 2-3 kg υλικού.



Εικόνα 2.2: Στην πρώτη εικόνα διακρίνεται η ευρύτερη περιοχή του Λαυρίου, ενώ στις τρεις τελευταίες φωτογραφίες διακρίνονται κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω η μαύρη παραλία, η παραλία του Οξυγόνου και η παραλία του Θορικού, όπως και οι ακριβείς θέσεις δειγματοληψίας στις αντίστοιχες παραλίες που φαίνονται στις κόκκινες κουκκίδες (εικόνες από Google Earth).



Εικόνα 2.2: Η συνέχεια

Το πρώτο δείγμα ελήφθη από την μαύρη παραλία. Τα δείγματα 2-7 από την παραλία του Οξυγόνου, ενώ τα υπόλοιπα τρία δείγματα από την παραλία του Θορικού.



Εικόνα 2.3: Δειγματοληψία από Μαύρη παραλία



Εικόνα 2.3: Η συνέχεια



Εικόνα 2.4: Δειγματοληψία από παραλία Οξυγόνου



Εικόνα 2.4: Η συνέχεια



Εικόνα 2.5: Δειγματοληψία από παραλία Θορικού



Εικόνα 2.5: Η συνέχεια



Εικόνα 2.5: Η συνέχεια

## 2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

### 2.2.1 ΞΗΡΑΝΣΗ

Μετά τη διαδικασία της δειγματοληψίας τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αλουμινένια σκεύη και πραγματοποιήθηκε ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας.

### 2.2.2 ΚΟΣΚΙΝΙΣΗ

Μετά την ξήρανση των δειγμάτων ακολούθησε η κοσκίνιση. Πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός σε τρία κλάσματα. Τα μεγέθη αυτά ήταν  $d < 250 \mu\text{m}$ ,  $250 \mu\text{m} < d < 1 \text{mm}$ ,  $d > 1 \text{mm}$ .

### 2.2.3 ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ

Για την λειοτρίβηση χρησιμοποιήθηκε ιγδίο αχάτη με σκοπό την πολύ λεπτομερή λειοτρίβηση του υλικού. Λειοτριβήθηκαν τα δείγματα μεγέθους  $< 250 \mu\text{m}$ . Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε για ορυκτολογικές αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD).

### 2.2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΤΟΜΩΝ

Για τη μελέτη των δειγμάτων ετοιμάστηκαν ειδικά μεταλλογραφικά παρασκευάσματα. Για την Παρασκευή των μεταλλογραφικών τομών χρησιμοποιήθηκαν τα λειοτριβημένα δείγματα μεγέθους  $> 1 \text{mm}$ , ούτως ώστε να μελετηθεί το δυνατόν πιο κοντά στο πρωτογενές υλικό και να αποφευχθούν πιθανότητες εμπλουτισμού



## 2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Για την ανάλυση των δειγμάτων εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες αναλυτικές τεχνικές:

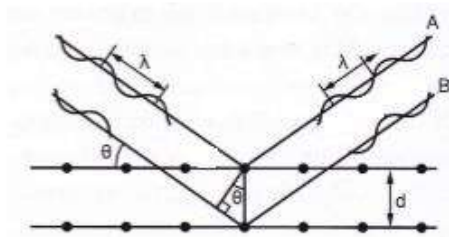
- 1) Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD),
- 2) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)
- 3) Οπτική μικροσκοπία ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός.
- 4) Φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες X (X-Ray Fluorescence - XRF)

Μέσω των αποτελεσμάτων τους, θα μπορούμε να βγάλουμε αποτελέσματα που αφορούν τη ορυκτοχημική και την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων.

### 2.3.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

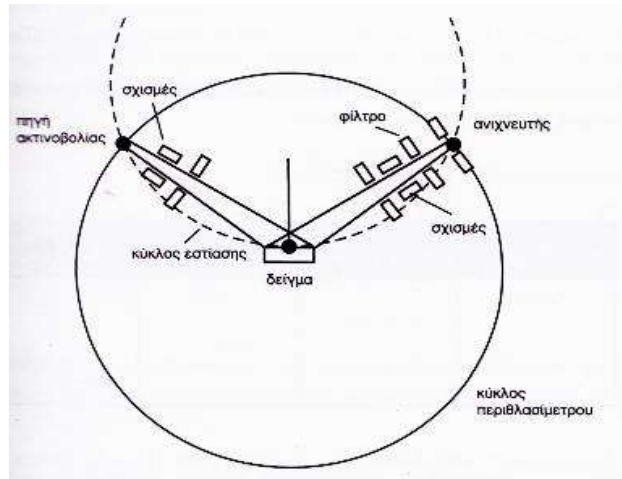
Με το πέρας της λειοτρίβισης και λεπτομερούς κονιοποίησης των δειγμάτων, τοποθετήθηκαν σε μια ειδική πλακέτα, την οποία την εισάγουμε στο μηχάνημα για ανάλυση. Ακτίνες X εκπέμπονται μέσω μιας πηγής πάνω στο δείγμα-πλακέτα και περιθλώνται, ενώ ταυτόχρονα η πηγή μαζί με το δείγμα πραγματοποιούν μια περιστροφική κίνηση (Λιοδάκης, 2001).

Όταν οι ακτίνες X διέρχονται από έναν κρύσταλλο, τότε μέρος της ενέργειας τους απορροφάται από αυτόν. Η απορροφούμενη ενέργεια, εκπέμπεται στη συνέχεια από τον κρύσταλλο, καθώς οι δομικές του μονάδες καθίστανται δευτερογενείς πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ανάλογα με τη γωνία πρόσπτωσης ως προς τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα είναι δυνατόν να συμβεί είτε απόσβεση είτε ενίσχυση των δευτερογενών κυμάτων (Λιοδάκης, 2001).



Εικόνα 2.6: Σχηματική απεικόνιση νόμου του Bragg (Λιοδάκης 2001)

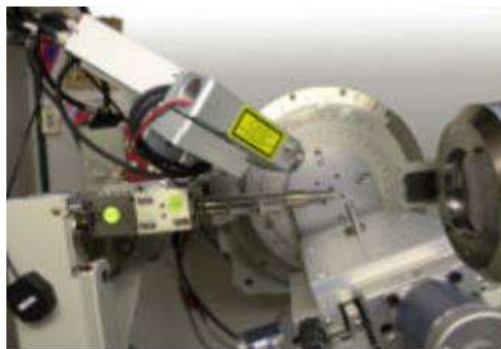
Προκειμένου οι δευτερογενείς ακτινοβολίες που εκπέμπονται από τον κρύσταλλο να είναι σε φάση μεταξύ τους, θα πρέπει η διαφορά των διαδρομών να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ακτινοβολίας:  $2 d \sin \theta = n \lambda$ , όπου  $d_i$  αποστάσεις μεταξύ των διαδοχικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων (Bragg & Bragg, 1913). Η πιο πάνω σχέση είναι γνωστή ως νόμος του Bragg. Οι αποστάσεις  $d_i$  χρησιμοποιούνται ως σταθερές για την ταυτοποίηση του κρυστάλλου.



Εικόνα 2.7: Σχηματική απεικόνιση περιθλασιόμετρου Ακτινών X, (Λιοδάκης, 2001)

Τα αποτελέσματα καταγράφονται καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος και ως αποτέλεσμα λαμβάνουμε ένα ακτινογράφημα με άξονες τον χρόνο (βήμα) και LIN (counts), οριζόντιο και κατακόρυφο αντίστοιχα (Λιοδάκης, 2001).

Η πηγή των ακτινών X είναι μια καθοδική λυχνία συνοδευόμενη με φίλτρο, ώστε η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τρόπο ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του φθορισμού. Το δείγμα σε μορφή σκόνης εισάγεται σε υποδοχέα με δυνατότητα περιστροφής, έτσι ώστε να έχουμε τυχαία κατανομή ορυκτού και συνεπώς πιο αντιπροσωπευτικό δείγμα. Το μέγεθος του υλικού είναι μικρότερο των 250  $\mu\text{m}$ . Η ακτινοβολία, αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στην κρυσταλλική ουσία. Η περιθλώμενη ακτινοβολία καταλήγει στον ανιχνευτή. Τα σημεία ενίσχυσης καταγράφονται στο αντίστοιχο διάγραμμα με μορφή κορυφών (peak). Από την εξίσωση του Bragg, μέσω της γωνίας  $\theta$  για την οποία η περιθλώμενη ακτινοβολία ενισχύεται μπορούμε να υπολογίσουμε την χαρακτηριστική απόσταση  $d$  (Λιοδάκης, 2001).



Εικόνα 2.8: Πηγή ακτινών X, η οποία εκτελεί περιστροφική κίνηση μαζί με το δοκίμιο (Werner K, 2003)

### 2.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY/ SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους χαρακτηρισμού μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της κυματικής φύσης του φωτός σε κλίμακες μεγεθύνσεων έως  $1000\times$  και σε διακριτική ικανότητα έως  $0.2 \mu\text{m}$  (Κουή &

Λυμπεροπούλου, 2009) σε συγκεκριμένες διατάξεις και με μονοχρωματικό φως, π.χ. πράσινο. Η απαίτηση για μεγαλύτερες μεγεθύνσεις οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που κατασκευάστηκε και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) (Κουή & Λυμπεροπούλου, 2009).

Το SEM χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 1 – 50 keV, η οποία, αφού περάσει μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης (συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα) καταλήγει να έχει μία διάμετρο που μπορεί να προσεγγίσει τα 2 – 10 nm (Κυριακίδης & Μπίνας, 2014). Αυτό βέβαια εξαρτάται από διάφορες κατασκευαστικές παραμέτρους των οργάνων, όπως π.χ. στο είδος της πηγής πρωτογενών ηλεκτρονίων, στα στάδια εστίασης στην κολώνα δημιουργίας της δέσμης, στο μέγεθος του πεδίου επιτάχυνσης των πρωτογενών ηλεκτρονίων, στην εστιακή απόσταση του αντικειμενικού φακού. Κατά την διαδικασία χαρακτηρισμού ενός υλικού, με την πρωτογενή δέσμη σαρώνουμε και βομβαρδίζουμε το δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων διεισδύει στο δείγμα σε βάθος περίπου 1μm. Μέρος της εξέρχεται, παράγοντας μια πληθώρα σημάτων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία της εικόνας (Reed, 2005). Τα δύο σήματα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons/ SE) και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons/ BSE), τα οποία και συλλέγονται από διαφορετικούς τύπους ανιχνευτών ηλεκτρονίων, όπως π.χ. από τον συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο ανιχνευτή που είναι ο Everheart – Thornley (E – T) (Reed, 2005).

Κύρια λειτουργία του SEM είναι η παραγωγή εικόνων αντικειμένων σε βάθος. Συνήθως εικόνες από δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να δείχνουν τοπογραφικές συγκρίσεις, ενώ οι εικόνες που προέρχονται από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, παρότι περιέχουν και τοπογραφικές πληροφορίες, χρησιμοποιούνται για να δείξουν διαφορές ως προς τη χημική σύσταση.

Ακόμη μία πολύ σημαντική λειτουργία, είναι η δυνατότητα εμφάνισης της χωρικής συγκέντρωσης ενός στοιχείου, καταγράφοντας έναν δισδιάστατο "χάρτη" από την ένταση μιας εκ των χαρακτηριστικών κορυφών ακτινών X του στοιχείου αυτού. Δηλαδή, ο χάρτης αυτός δεν δημιουργείται από την συνολική ένταση όλου του φάσματος αλλά από την επιλογή μιας μικρής περιοχής ενεργειών από το φάσμα η οποία περιέχει την χαρακτηριστική κορυφή του χημικού στοιχείου. Δηλαδή, το φασματόμετρο ED (EDS) συλλέγει απ' ευθείας όλη την ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα κατά τον βομβαρδισμό του με τη δέσμη ηλεκτρονίων και τις κατανέμει κατά ενέργεια. Από το πλήρες φάσμα επιλέγονται οι "περιοχές ενδιαφέροντος" των ενεργειακών ζωνών που περιέχουν τις κορυφές (peaks) των χημικών στοιχείων που θέλουμε να καταγράψουμε την κατανομή τους σε χάρτες, και οι εντάσεις αυτών χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία χαρτών (mapping).



Εικόνα 2.9: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο SEM (Jeol6380LV).

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και αντίστοιχα η χημική ανάλυση παρουσιάζουν και κάποιους περιορισμούς, οι οποίοι επηρεάζουν είτε το δείγμα (π.χ. θέρμανση και χημική "μόλυνση" του δείγματος) είτε την εικόνα (π.χ. φόρτιση).

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμότητα στο σημείο πρόσπτωσης στο δείγμα, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας τις περισσότερες φορές αμελητέα. Σε περιπτώσεις όμως, υλικών με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα η επίδραση της θερμότητας μπορεί να είναι σημαντική, προκαλώντας π.χ. την απώλεια διοξειδίου του άνθρακα από ανθρακικά ορυκτά και νερού από ένυδρα ορυκτά.

Ο όρος "μόλυνση" περιγράφει τα συλλογικά φαινόμενα κατά τα οποία στην επιφάνεια ενός δείγματος υπάρχει μια ξένη ουσία που παρεμβάλλεται στην ανάλυση του δείγματος. Τέτοιες παρεμβολές π. χ μπορεί να προέρχονται από ανθρακούχα υλικά, όπως για παράδειγμα τη διάσπαση ενός υδρογονάνθρακα. Υπολειπόμενα μόρια υδρογονανθράκων μπορούν δημιουργήσουν απόθεμα άνθρακα και σε επιφάνειες του θαλάμου κενού, προκαλώντας μόλυνση στα διαφράγματα και σε άλλα συστατικά μέρη του μικροσκοπίου (Reed, 2005).

Στο φαινόμενο της φόρτισης, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, εξαιτίας της χαμηλής τους ενέργειας, εύκολα παρεκκλίνουν από οποιοδήποτε φορτίο στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα μπορεί να επικαλυφθεί με αγωγίμο υλικό προκειμένου να αποτραπεί το φαινόμενο, όμως η ύπαρξη ελαττωμάτων στην επικάλυψη επιφέρει αλλοιώσεις στις εικόνες των δευτερογενών ηλεκτρονίων (οι εικόνες των οπισθοσκεδαζόμενων επηρεάζονται λιγότερο) (Reed, 2005).

Περιορισμοί της τεχνικής επηρεάζουν επίσης και τα εξαγόμενα φάσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο "θόρυβος" (noise) στα φάσματα, ο οποίος προκύπτει από στατιστικές διακυμάνσεις κατά τη μέτρηση των φωτονίων.

Όσον αφορά την ποσοτική ανάλυση, στις περισσότερες περιπτώσεις είναι απαραίτητες οι διορθώσεις στην κύρια μάζα (matrix corrections) στα εξαγόμενα φάσματα. Οι διορθώσεις αυτές ενδέχεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικές λόγω της δυσκολίας εύρεσης των κατάλληλων πρότυπων φασμάτων για σύγκριση.

Τα κύρια μέρη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι:

- 1) Στήλη του μικροσκοπίου
- 2) Θάλαμος του δοκιμίου
- 3) Σύστημα δημιουργίας κενού
- 4) Ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- 5) Σύστημα εικόνας

### 2.3.2.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ INCA

Το INCA Energy Software είναι το λογισμικό που χρησιμοποιείται για την βελτιστοποίηση των συνθηκών – παραμέτρων λειτουργίας του μικροσκοπίου SEM, την επεξεργασία και αποθήκευση των δεδομένων που λαμβάνει το EDS, καθώς και την απεικόνιση και εξαγωγή των αποτελεσμάτων του EDS (φάσματα, χάρτες).

Το λογισμικό αποτελείται από τέσσερα κύρια συστατικά μέρη:

1. Πλοηγοί (Navigators). Η πλατφόρμα του λογισμικού έχει πλοηγούς που βοηθούν τον χρήστη σε όλα τα στάδια της διαδικασίας μικροανάλυσης.

2. Διαχείριση δεδομένων (Data Management). Τα δεδομένα διαχειρίζονται και αρχειοθετούνται εύκολα μέσα σε projects και μπορούν εξίσου εύκολα να εμφανιστούν στο Δέντρο δεδομένων (Data tree). Σε κάθε project μπορούμε να εξετάσουμε παραπάνω από ένα δείγμα, και σε κάθε δείγμα παραπάνω από μία περιοχή ενδιαφέροντος. Παράλληλα, οι παρούσες συνθήκες λειτουργίας αποθηκεύονται μαζί με τα δεδομένα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων (εικόνες ηλεκτρονίων, φάσματα, χάρτες κ.ά.) μπορούν να εξαχθούν από το INCA με μία ποικιλία μορφών, επιτρέποντάς τους έτσι να διαβαστούν από κατάλληλα πακέτα λογισμικών.

3. Βοήθεια (Help). Υπάρχει ένα σύστημα βοήθειας πλήρως ενσωματωμένων με το λογισμικό, το οποίο παρέχει από on-line βοήθεια για εξειδικευμένες συμβουλές και καθοδήγηση, μέχρι tutorials για νέους χρήστες και συμβουλές για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων.

4. Εναλλακτικές Ενέργειας (Energy Options). Το σύστημα παρέχει τρεις navigators: Analyser, Point & ID, Mapping

Με μία σειρά κύριων βημάτων καθορισμένων από τους navigators, επιτυγχάνεται η διευκόλυνση του χρήστη και η επίτευξη των καλύτερων δυνατών αποτελεσμάτων.

Αρχικά, ορίζονται οι βέλτιστες συνθήκες του μικροσκοπίου για την μικροανάλυση με ακτίνες X. Κύρια στοιχεία που λαμβάνονται υπόψη είναι η κλίση του δείγματος (εάν αυτή υπάρχει) ειδικά στην ποσοτική ανάλυση, η τιμή της τάση επιτάχυνσης της δέσμης (acceleration voltage), τη ρύθμιση του ρεύματος της δέσμης και της σταθερότητά της, καθώς επίσης και την εστιακή απόσταση (working distance).

Οι προηγούμενες ρυθμίσεις γίνονται πριν από την ποσοτική ανάλυση, δηλαδή την ρύθμιση του οργάνου με την χρήση δειγμάτων standards (ορυκτών γνωστής συγκέντρωσης στα προς

ανάλυση στοιχεία). Αρχικά πραγματοποιείται η βελτιστοποίηση των συνθηκών της δέσμης ηλεκτρονίων (Quant Optimization). Η βελτιστοποίηση αυτή γίνεται κατά την απόκτηση ενός φάσματος από καθαρό μέταλλο κοβαλτίου του οποίου το φάσμα χρησιμοποιείται από το λογισμικό για την μέτρηση του ρεύματος της δέσμης που χρησιμοποιεί σαν ρεύμα αναφοράς, καθώς και την ρύθμιση του αισθητήρα EDS κατά ενέργεια (θέσεις κορυφών). Ταυτοχρόνως καθορίζονται και οι βέλτιστες συνθήκες για την απόκτηση ακτίνων X (X – ray), όπως είναι το Livetime (ο χρόνος στον οποίο το σύστημα συλλέγει ακτίνες X), και το Process Time (ο χρόνος που ξοδεύεται για την ελάττωση του "θορύβου" του σήματος ακτίνων X από τον συλλέκτη EDS κατά την ανάλυση). Μετά από αυτά τα βήματα, μπορεί να γίνει επανέλεγχος της ποσοτικής ανάλυσης με τη χρήση διάφορων ορυκτών αναφοράς (γνωστής συγκέντρωσης/χημικής σύστασης).

Στη συνέχεια καθορίζονται οι βέλτιστες συνθήκες για την απόκτηση X – ray, όπως είναι το Livetime (ο χρόνος στον οποίο το σύστημα κατεργάζεται τις μετρήσεις στο φάσμα), το Process Time (ο χρόνος που ξοδεύεται για την ελάττωση του "θορύβου" του X – ray σήματος από τον EDS κατά την κατεργασία) η ενεργειακή εμβέλεια του φάσματος.

Με την απόκτηση πλέον του φάσματος, το λογισμικό παρέχει αυτόματη ταυτοποίηση των κορυφών (Auto ID), δίνει όμως τη δυνατότητα στο χρήστη να την πραγματοποιήσει μόνος του, εάν το επιθυμεί. Ακόμη, παρέχει τη δυνατότητα σύγκρισης φασμάτων από διάφορες περιοχές ενδιαφέροντος από οποιοδήποτε ανοιχτό project.

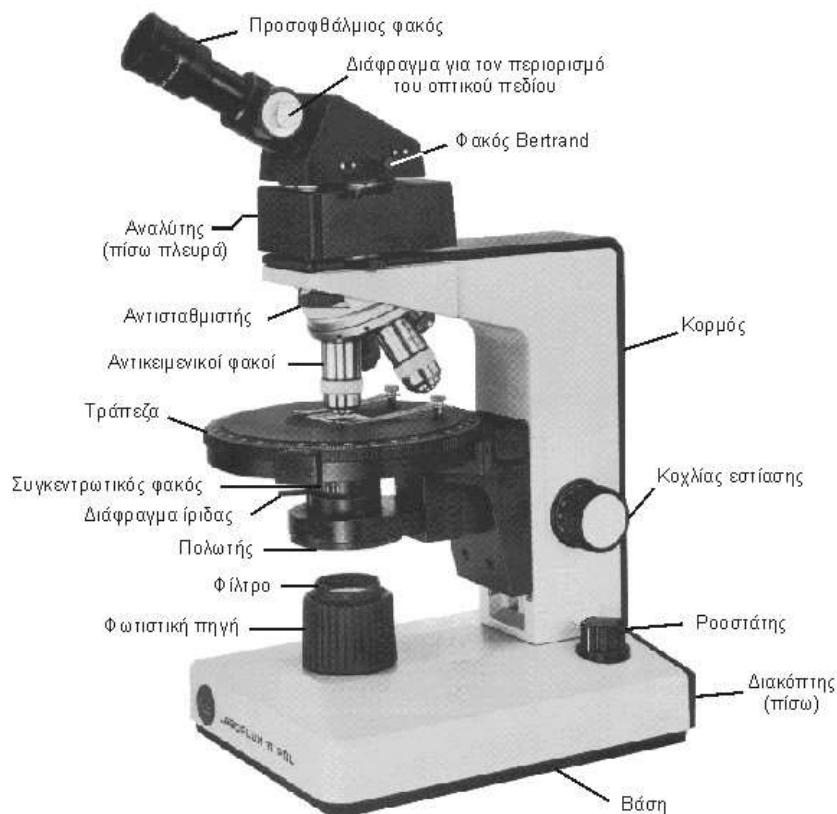
Στην περίπτωση της ποσοτικής ανάλυσης, απαιτείται ακριβής μέτρηση των εντάσεων των peaks του φάσματος. Όταν καθοριστούν οι εντάσεις αυτές, γίνεται σύγκριση με standards γνωστής σύστασης. ακολουθούμενη από διορθώσεις στην κύρια μάζα (matrix corrections), πριν καθοριστεί η συγκέντρωση κάθε στοιχείου. Το INCA Energy έχει αναπτύξει μέθοδο αντιμετώπισης των κυριότερων προβλημάτων που εμποδίζουν τις ακριβείς μετρήσεις, συγκεκριμένα τον περιορισμό του background και του statistical noise και τον διαχωρισμό των peaks.

### 2.3.3 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ

Για την οπτική παρατήρηση των διάφορων ορυκτών χρησιμοποιήθηκε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (με ανακλώμενο φως). Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε στα αδιαφανή ορυκτά.

Τα ορυκτά εξετάζονται στο οπτικό μικροσκόπιο υπό μορφή στιλπνών ή λεπτών τομών. Συνηθέστερα, τα αδιαφανή ορυκτά εξετάζονται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο υπό μορφή στιλπνών τομών ή και μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων, όπως στην περίπτωση της παρούσας εργασίας.

Κάτω από την τράπεζα του μικροσκοπίου τοποθετείται ο πολωτής, ενώ ενδιάμεσα του αντικειμενικού και προσοφθάλμιου φακού τοποθετείται ο αναλυτής, ο οποίος κινείται σε ειδική ενσκαφή του σωλήνα του μικροσκοπίου, ώστε να μπορεί να παρεμβληθεί ή όχι στην πορεία των ακτινών. Το δείγμα-δοκίμιο εισάγεται στην αντικειμενοφόρο τράπεζα, η οποία περιστρέφεται γύρω από τον οπτικό άξονα και μέσω της υποδιαίρεσης της σε μοίρες μπορούν να υπολογισθούν γωνίες (π.χ γωνίες κατάσβεσης) (Θεοδωρίκας, 2010).



Εικόνα 2.10: Οπτικό Μικροσκόπιο (Ιστοσελίδα τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ)

Ο προσοφθάλμιος φακός φέρει σταυρόνημα του οποίου τα νήματα έχουν διεύθυνση κατά την οποία γίνονται οι κραδάνσεις του φωτός σε πολωτή και αναλυτή. Σε ορισμένους προσοφθάλμιους φακούς παρεμβάλλεται μικρομετρική κλίμακα για την μέτρηση των διαστάσεων των κόκκων και της γωνίας των οπτικών αξόνων (Μανουσάκη - Ορφανουδάκη, 2005).

Ο σωλήνας του μικροσκοπίου φέρει σχισμή  $45^\circ$  ως προς τα νήματα του σταυρονήματος, εντός της οποίας εισάγονται ειδικά διπλοθλαστικά πλακίδια, για ορισμένες μετρήσεις, οι αντισταθμιστές. Ο αντικειμενικός φακός τοποθετείται σε ειδικό κυκλικό στέλεχος, ενώ υπάρχουν ειδικοί κοχλίες για την ρύθμιση της κέντρωσης αυτής, έτσι ώστε να συμπίπτει με τον άξονα του μικροσκοπίου. (Θεοδωρίκας, 2010).

### 2.3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ X (X-RAY FLUORESCENCE – XRF)

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF) αποτελεί μια σημαντική μέθοδο ενόργανης ανάλυσης. Η φασματοσκοπία φθορισμού προέρχεται από την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων X κατά την προσβολή του δείγματος με πρωτογενείς ακτίνες X (Κουή κ.α., 2015).

Το μεγάλο ενδιαφέρον για τη στοιχειακή ανάλυση XRF έγκειται στην ανάλυση σύνθετων υλικών με διαφορετική σύσταση. Η ανομοιογένεια των υλικών προκαλεί διαφορετικές μακροσκοπικές ιδιότητες όπως μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές κ.ά., που καθορίζουν τη λειτουργία των τελικών προϊόντων. Συνεπώς, σημαντικές προσπάθειες πραγματοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των βασικών υλικών και τεχνικών παραγωγής τους, με σκοπό τη σωστή λειτουργία τους. Η ανάλυση μικρών περιοχών ή σημείων εξαρτάται από το σχήμα του δείγματος, οπότε η δυνατότητα της μη καταστρεπτικής ανάλυσης καθιστά τη μέθοδο XRF ιδιαίτερα σημαντική. Οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και όχι μόνο υπό κενό. Οι αναλύσεις πραγματοποιούνται σε μεγαλύτερο βάθος, οπότε λαμβάνονται πληροφορίες για τη χημική σύσταση των στρωμάτων κάτω από την επιφάνεια του δείγματος. Η διέγερση μικρών περιοχών του δείγματος επιτρέπει την ανάλυση ανομοιογενών περιοχών, οπότε η κατανομή των στοιχείων μπορεί να γίνει σε μία, δύο ή και τρεις διαστάσεις ανάλογα με το δείγμα (B. Stuart, 2004; J.L. McHale, 1999; Θ. Θεοφανίδης & I. Αναστασοπούλου, 2008).

Η μέθοδος XRF βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτίνων X, η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχθηκε στην οπτική των ακτίνων X, που επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού.

Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

#### **1) Μη καταστροφική**

Τα δείγματα δεν καταστρέφονται ή δεν αλλάζουν κατά την έκθεση στις ακτίνες X, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον ως πρότυπα ή να εξεταστούν με άλλες καταστροφικές ή μη μεθόδους.

#### **2) Ελάχιστη προετοιμασία**

Τα περισσότερα δείγματα αναλύονται με ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία. Άλλες μέθοδοι απαιτούν διαδικασίες διαλυτοποίησης, οι οποίες είναι χρονοβόρες και ακριβές εξαιτίας των αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση των αρχαιολογικών αντικειμένων δεν απαιτείται εκτενής καθαρισμός, αφού η διεύθυνση των ακτίνων X δεν εξαρτάται από τα υπολείμματα χρώματος της επιφάνειας (D.C. Harris, & M.D. Bertolucci, 1978, D.L. Pavia et al., 1996). Ο όγκος που αναλύεται είναι μεγαλύτερος από οποιοδήποτε επιφανειακό ρύπο, εκτός από την πατίνα των περισσότερων μετάλλων που μπορεί να αλλάξει τη σύσταση της επιφάνειας και να έχει εσφαλμένα αποτελέσματα (T. Theophanides, 1978)

#### **3) Γρήγορη**

Η φασματοσκοπία των ακτίνων X επιτρέπει τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης σε μερικά δευτερόλεπτα.

#### **4) Εύκολος χειρισμός**

Τα περισσότερα σύγχρονα όργανα λειτουργούν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, με ένα εύχρηστο λογισμικό για τη λήψη των μετρήσεων και τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.



-Οικονομική

Το κόστος μιας ανάλυσης σε XRF είναι πολύ χαμηλό.

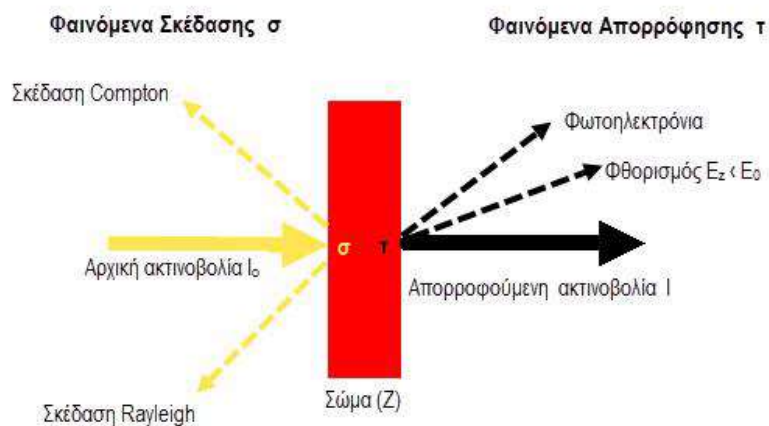
Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X απαντώνται στην ανάλυση πολλών υλικών όπως πλαστικών, περιβαλλοντικών δειγμάτων, τροφίμων, φαρμάκων, ορυκτών, μετάλλων, κεραμικών, χρωστικών, γυαλιού κ.ά. (Stuart, 2004; Lin-Vien et al, 1991; Currell, 2007)

Το πλεονέκτημα της XRF είναι η επαναληψιμότητα, η υψηλή ακρίβεια και το εύρος των στοιχείων που μπορούν να ανιχνευτούν (Currell, 2007).

Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στα εργαστήρια, και υπάρχουν διαφορετικοί τύποι φθορισόμετρων ακτίνων X

ανάλογα με την εφαρμογή τους:

1. Η ανίχνευση του φθορισμού επιτρέπει τον προσδιορισμό στοιχείων χαμηλής περιεκτικότητας που εκπέμπουν αυτήν την ακτινοβολία.
2. Η ένταση της κορυφής εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου που αναλύεται στον συγκεκριμένο όγκο. Αυτό επιτρέπει τον υπολογισμό των κλασμάτων μάζας των υπαρχόντων στοιχείων. Τα πολύ ελαφρά στοιχεία με ατομικό βάρος μέχρι το 11, όπως για παράδειγμα τα αλκάλια, δεν αναλύονται εξαιτίας της μικρής ενέργειας φθορισμού.
3. Η χρήση προτύπων οδηγεί σε αποτελέσματα με μεγαλύτερη ακρίβεια.
4. Τα δείγματα μπορεί να είναι υγρά, στερεά, σκόνες κ.ά.
5. Στην περίπτωση των δειγμάτων με διαφορετικά στρώματα, η ένταση των κορυφών εξαρτάται από το πάχος του στρώματος. (Κουή κ.α., 2015)



Εικόνα 2.11: Αλληλεπίδραση ακτίνων X με την ύλη (Κουή κ.α., 2015)

## ΚΕΦ. 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των πετρωμάτων μέσω των σύγχρονων αναλυτικών τεχνικών (XRD, SEM, Οπτικής Μικροσκοπίας, XRF).

### 3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRD

Στον πιο κάτω πίνακα εμφανίζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων που πάρθηκαν από παραλίες του Λαυρίου οι θέσεις των οποίων αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 2 , με εφαρμογή της Περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD). Μέσω του προγράμματος EVA 2.2, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική και ημιποσοτική ανάλυση των εξαγόμενων ιστογραμμάτων παρουσιάζονται στον πιο κάτω πίνακα.

**Πίνακας 1:** Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων με εφαρμογή XRD

<u>ΔΕΙΓΜΑ</u>	<b>ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ</b>		<b>ΟΞΕΙΔΙΑ</b>	
	ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗΣ	ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗΣ	ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ	ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ
Lavrio_2	*	*		
Lavrio_3	*	*	*	
Lavrio_4	*	*	*	*
Lavrio_5	*		*	*
Lavrio_6	*			*
Lavrio_7	*	*		*
Lavrio_8	*			
Lavrio_9	*			
Lavrio_10	***			

\*\*\*\*\* ΚΥΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

\*\*\* ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

\* ΕΠΟΥΣΙΩΔΕΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων με εφαρμογή της Περιθλασιμετρίας Ακτινών-Χ σε δειγμάτα από τις παραλίες του Λαυρίου. Παρουσιάζει τα μεταλλικά ορυκτά και τα οξείδια που εμφάνιστηκαν.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων με εφαρμογή XRD

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΝΔΡΟΜΑ ΟΡΥΚΤΑ												
	ΧΑΛΑΣΙΑΣ	ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	ΜΟΣΧΟΒΙΤΗΣ	ΛΗΒΙΤΗΣ	ΑΡΜΙΟΤΟΜΟ	ΒΕΖΟΥΒΙΑΝΙΤΗΣ	ΟΡΘΟΠΥΡΡΟΣΕΝΟ	ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ	ΑΝΚΕΡΙΤΗΣ	ΥΔΡΑΤΗΣ	ΣΕΛΙΤΗΣ	ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ	ΕΤΕΡΟΜΟΡΦΙΤΗΣ
Lavrio_2	****	***	*										
Lavrio_3	****	***	*										
Lavrio_4	****	***	*	*									
Lavrio_5	****	***		***		*							
Lavrio_6	****	***	*	*									
Lavrio_7	****	***	*					*					
Lavrio_8	****	***	*					*	*				
Lavrio_9	****	***	*						*	*			
Lavrio_10	****	***	*						*	*	*	*	*

\*\*\*\*\* ΚΥΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

\*\*\* ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

\* ΕΠΟΥΣΙΩΔΕΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

Πίνακας 2: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων με εφαρμογή της Περθλασιμετρίας Ακτινών-Χ σε δείγματα από τις παραλίες του Λαυρίου. Παρουσιάζει τα σύνδρομα ορυκτά που εμφανίστηκαν.

### 3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Σκοπός της μελέτης των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι ο ακριβής προσδιορισμός της χημικής σύστασης των μεταλλικών και σύνδρομων φάσεων των παραλιών του Λαυρίου. Η ορυκτοχημική ανάλυση έγινε με την χρήση του λογισμικού διόρθωσης INCA. Για τα μεταλλικά ορυκτά, τα αποτελέσματα βγήκαν σε μορφή στοιχειακών αποτελεσμάτων, ενώ για οξειδία και άλλες φάσεις (π.χ. ανθρακικά ορυκτά) σε μορφή οξειδίων. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα των αναλύσεων υπέστησαν επεξεργασία στο MS EXCEL, για προσδιορισμό των ατομικών αναλογιών και την ταυτοποίηση των ορυκτών φάσεων.

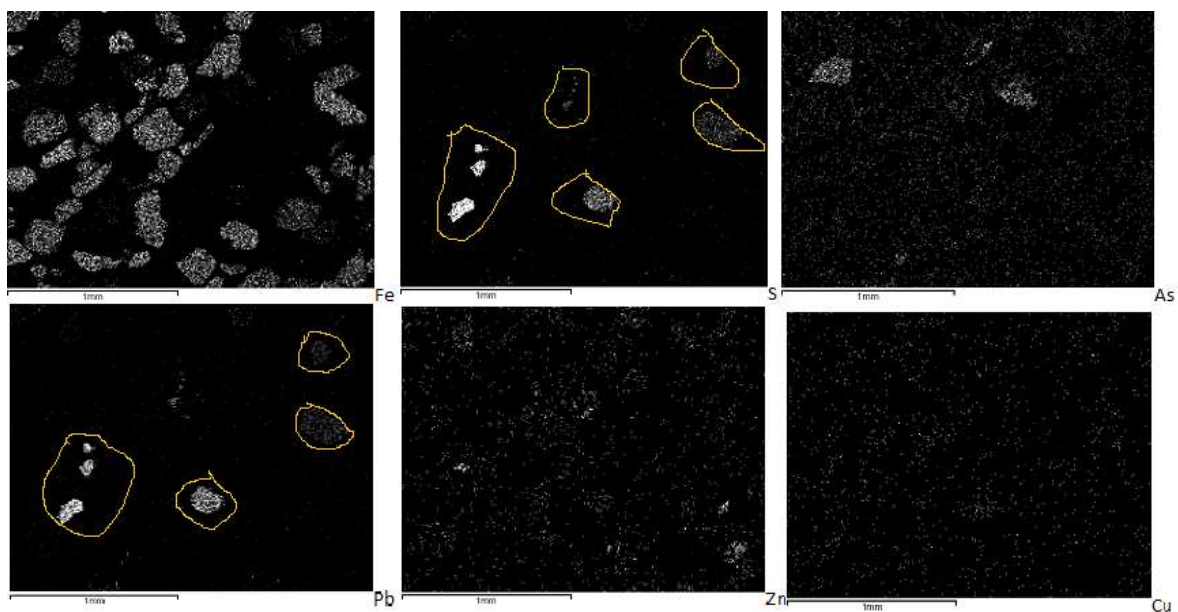
#### Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) από την παραλία του Θορικού

Πρωτογενείς μεταλλικές φάσεις					
Σιδηροπυρίτης	Αρσеноπυρίτης	Γαληνίτης	Σφαλερίτης	Χαλκοπυρίτης	Τι-ούχος μαγνητίτης
XXXXX	XXX	X	X	X	XXX
Δευτερογενείς φάσεις					
Γκαιτίτης	Αιματίτης	Κερουσίτης	Αγκλεσίτης	Μιμετίτης	Αρσενικό Cu-Ca
XXX	XXX	X	X	X	X
Σύνδρομα ορυκτά					
Χαλαζία	Πυρόξενος	Πρενίτης	Μαρμαρυγίης	Ασβεσίτης	Ανκερίτης
XXXXX	X	X	X	XXX	X
Κλάστες					
Ανθρακικά	Πυριτικά	Σκωρία			
XXX	XXX	X			

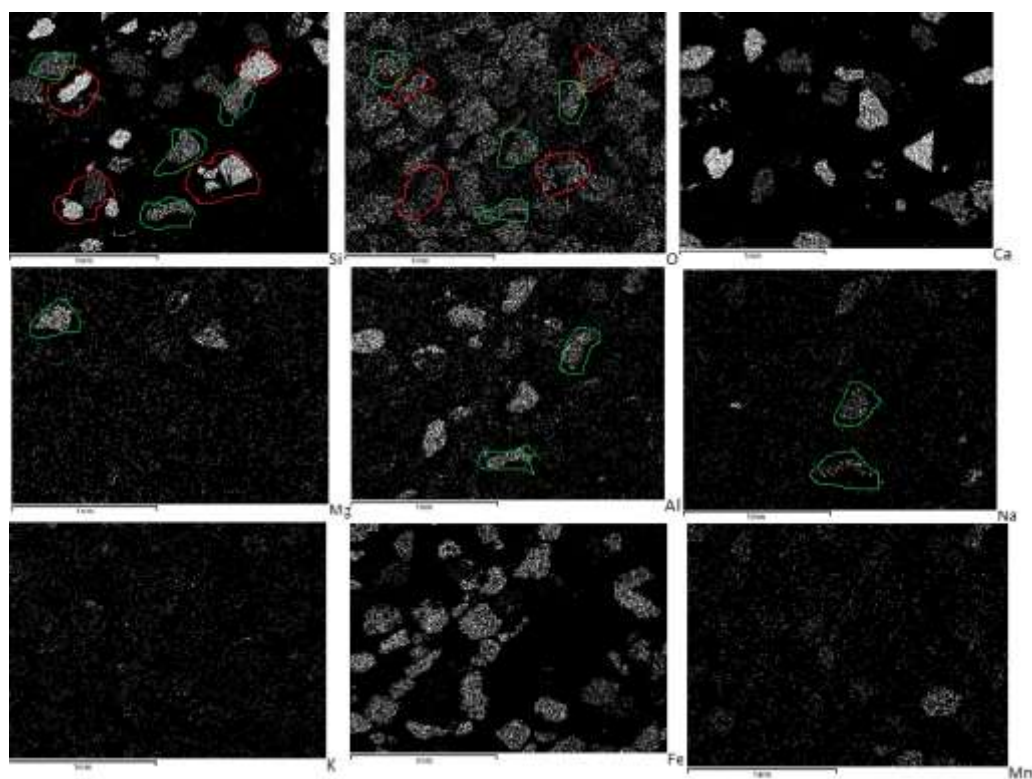
XXXXX ΚΥΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ  
 XXX ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ  
 X ΕΠΟΥΣΙΩΔΕΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

Πίνακας 3: Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) από την παραλία του Θορικού

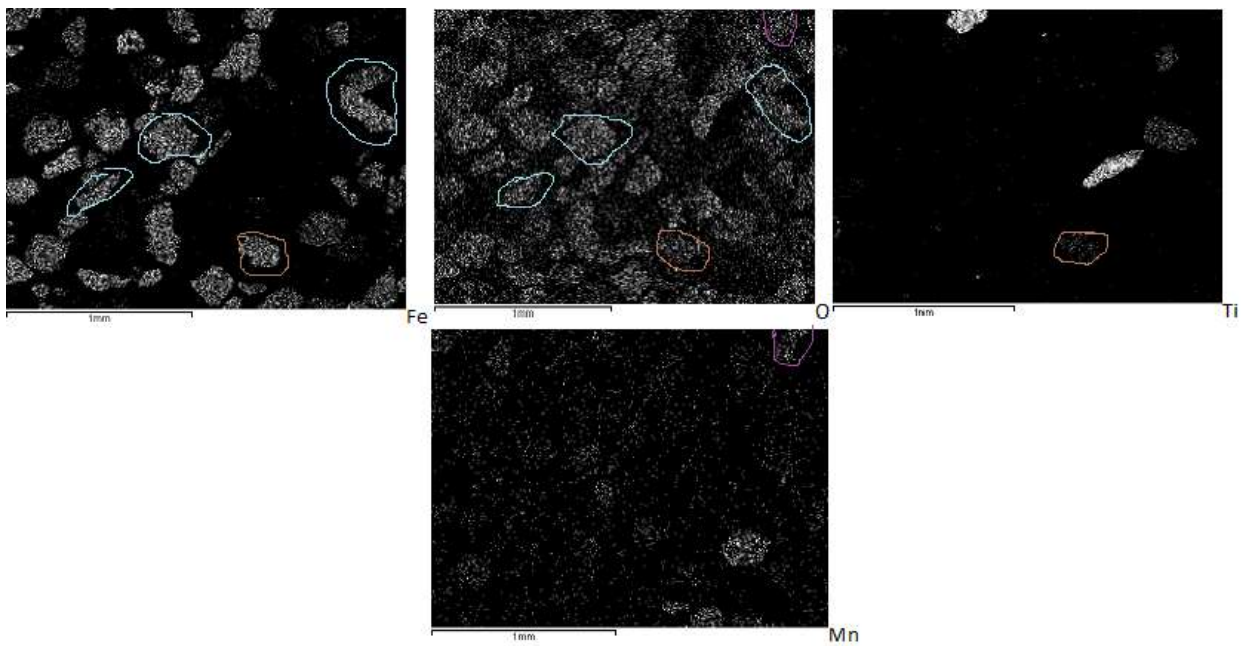
### 3.2.1 ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (MAPPING)



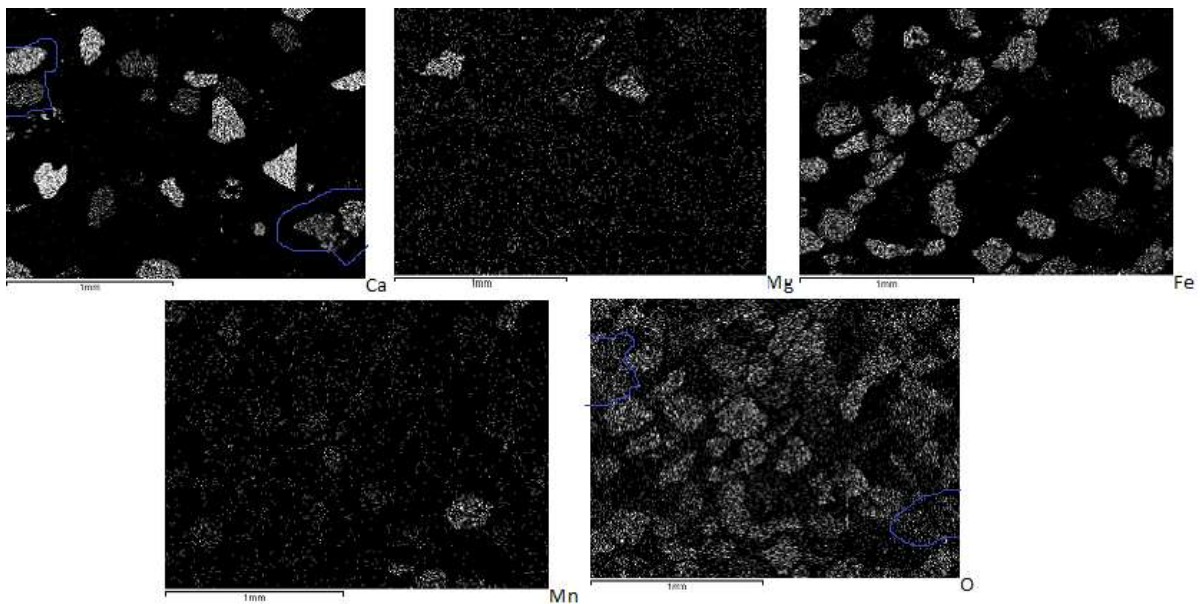
Εικόνα 3.1: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη γαληνίτη, που σημειώθηκε με κίτρινο χρώμα.



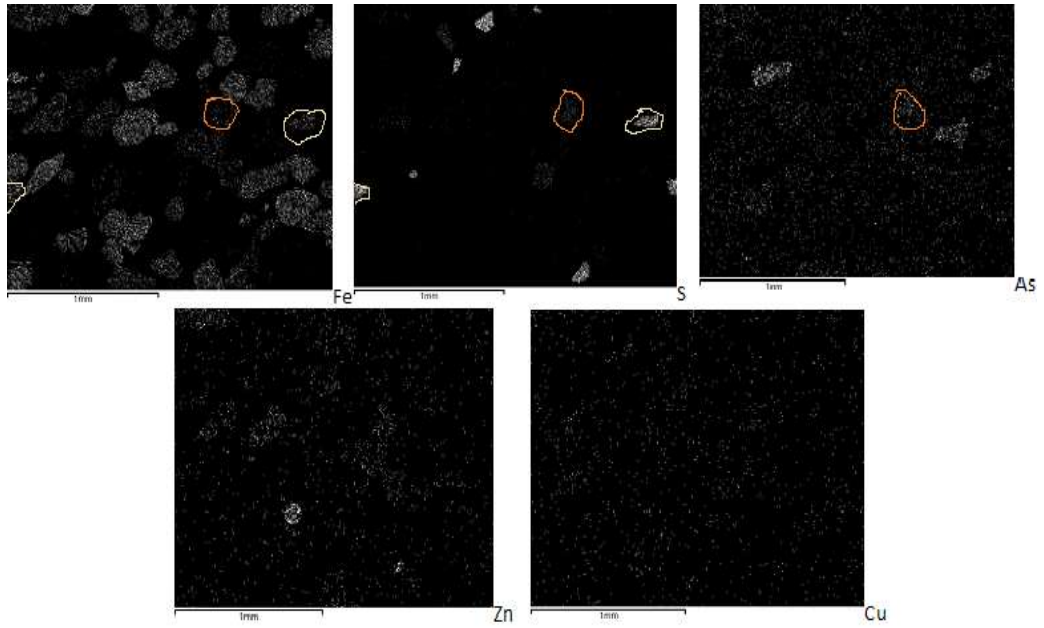
Εικόνα 3.2: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία χαλαζία και διάφορων πυριτικών ορυκτών. Με κόκκινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία χαλαζία και με πράσινο τα πυριτικά ορυκτά.



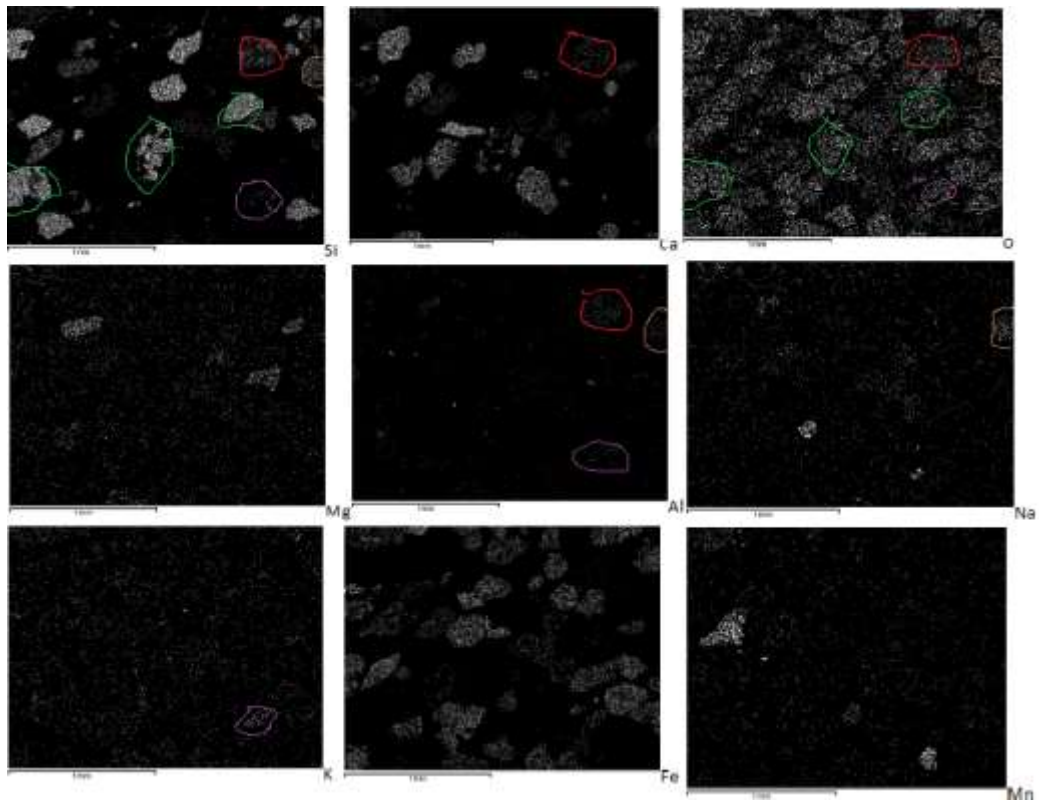
Εικόνα 3.3: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου. Με γαλάζιο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου (αιματίτης, γκαϊτίτης, υδροξείλιο), με καφέ χρώμα η παρουσία τιτανίου μαγνητίτη, ενώ με μωβ χρώμα η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτης).



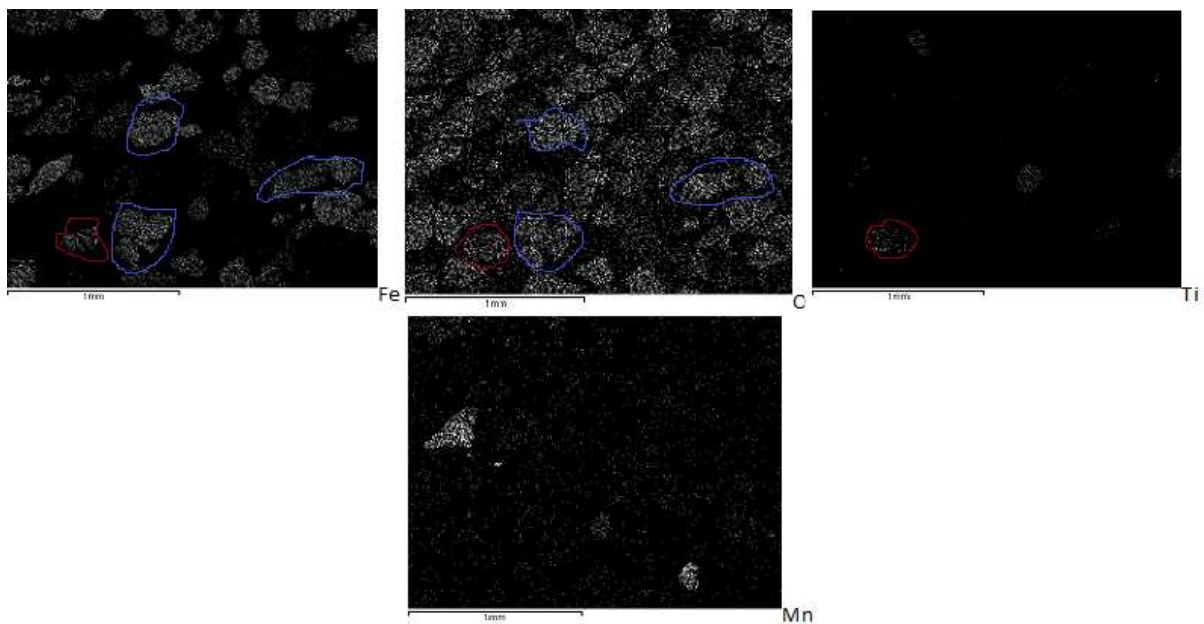
Εικόνα 3.4: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με μπλε χρώμα σημειώθηκε η παρουσία ασβεστίτη.



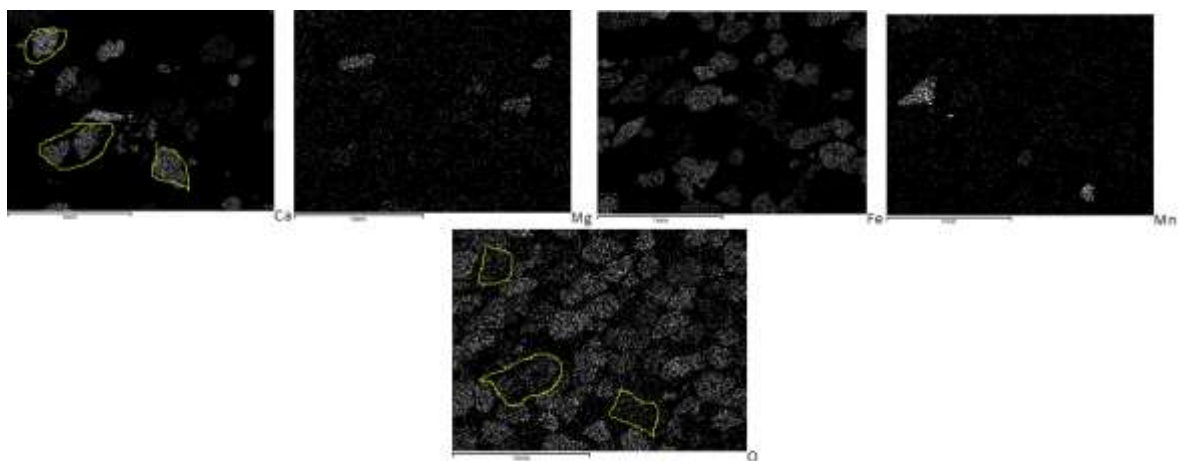
Εικόνα 3.5: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων. Με το λευκό χρώμα σημειώθηκε η παρουσία σιδηροπυρίτη, ενώ με το πορτοκαλί η παρουσία αρσενοπυρίτη.



Εικόνα 3.6: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία χαλαζία και διάφορων πυριτικών ορυκτών. Με πράσινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία χαλαζία, ενώ με κόκκινο, καφέ και μωβ σημειώθηκαν η παρουσία διάφορων πυριτικών ορυκτών.

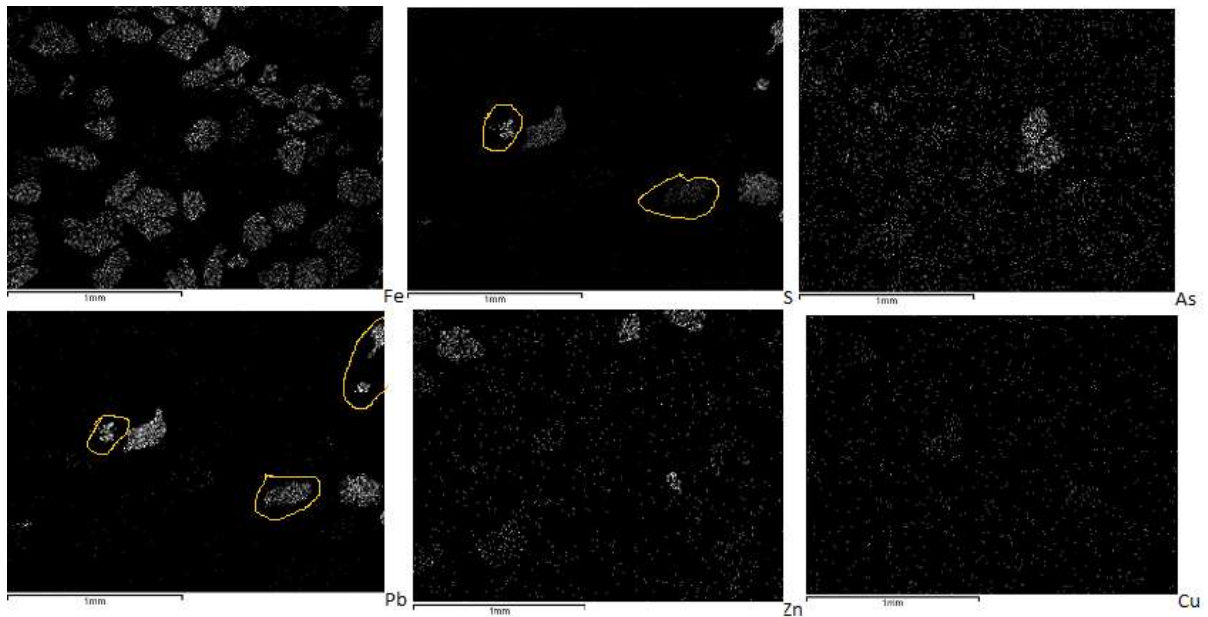


Εικόνα 3.7: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου. Με μπλε χρώμα σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου (αιματίτης, γκαιτίτης, υδροξείλιο), με κόκκινο χρώμα η παρουσία τιτανιούχου μαγνητίτη.

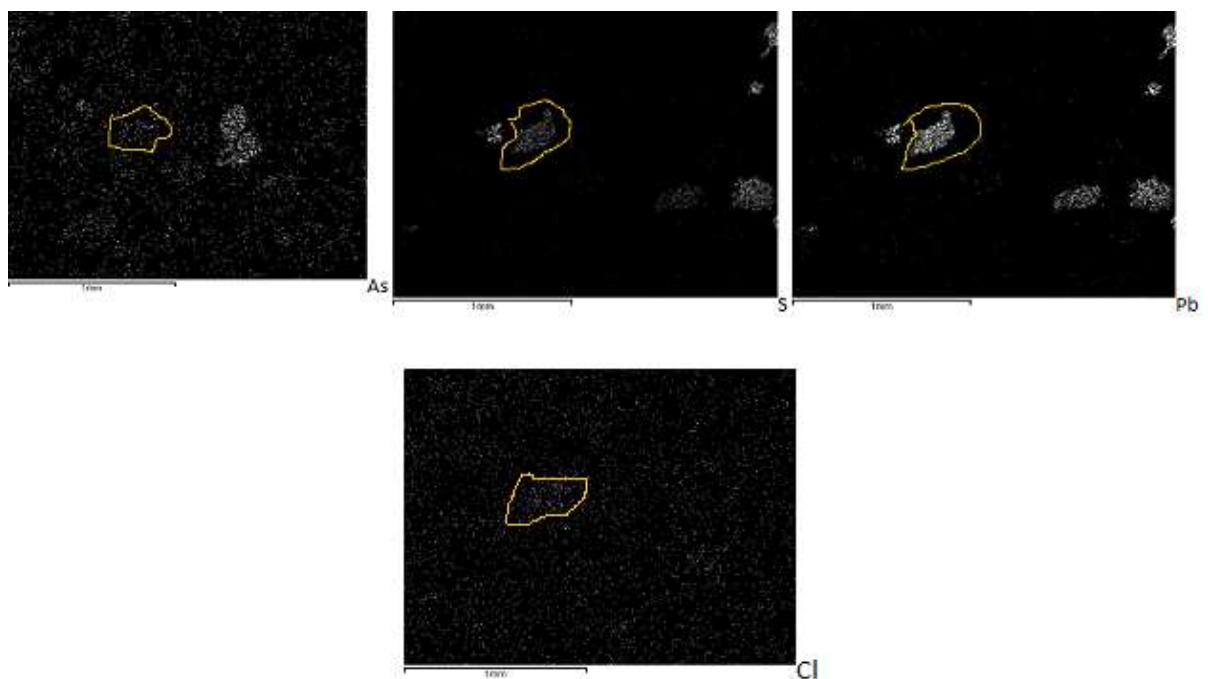


Εικόνα 3.8: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με πράσινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία ασβεστίτη.

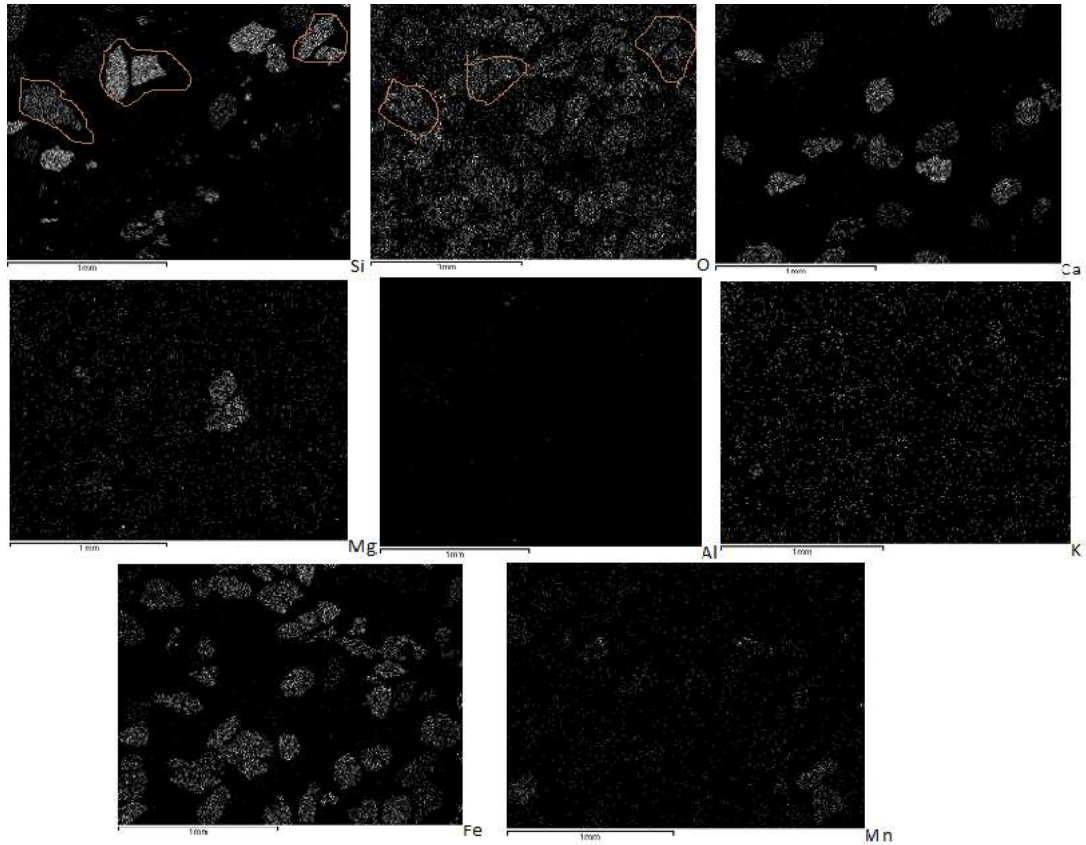




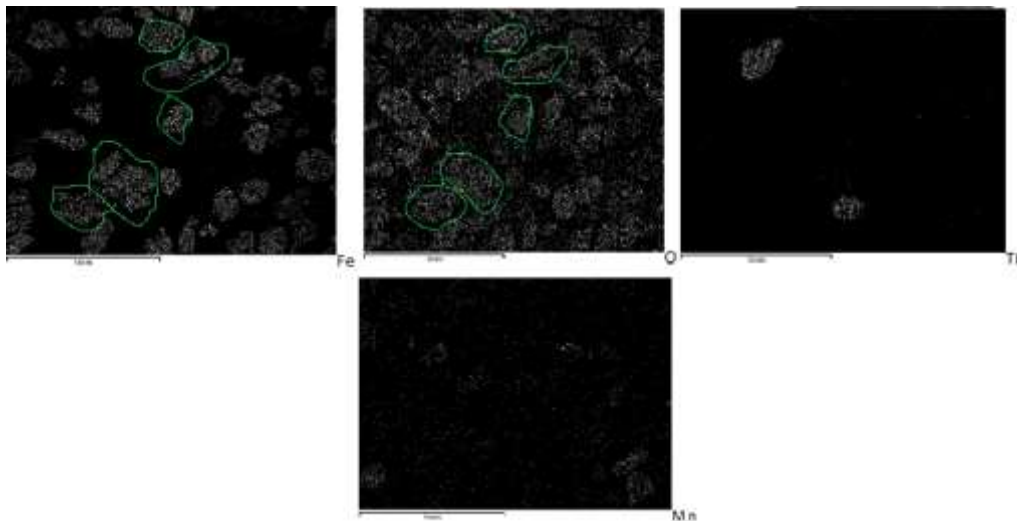
Εικόνα 3.9: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη γαληνίτη, που σημειώθηκε με κίτρινο χρώμα.



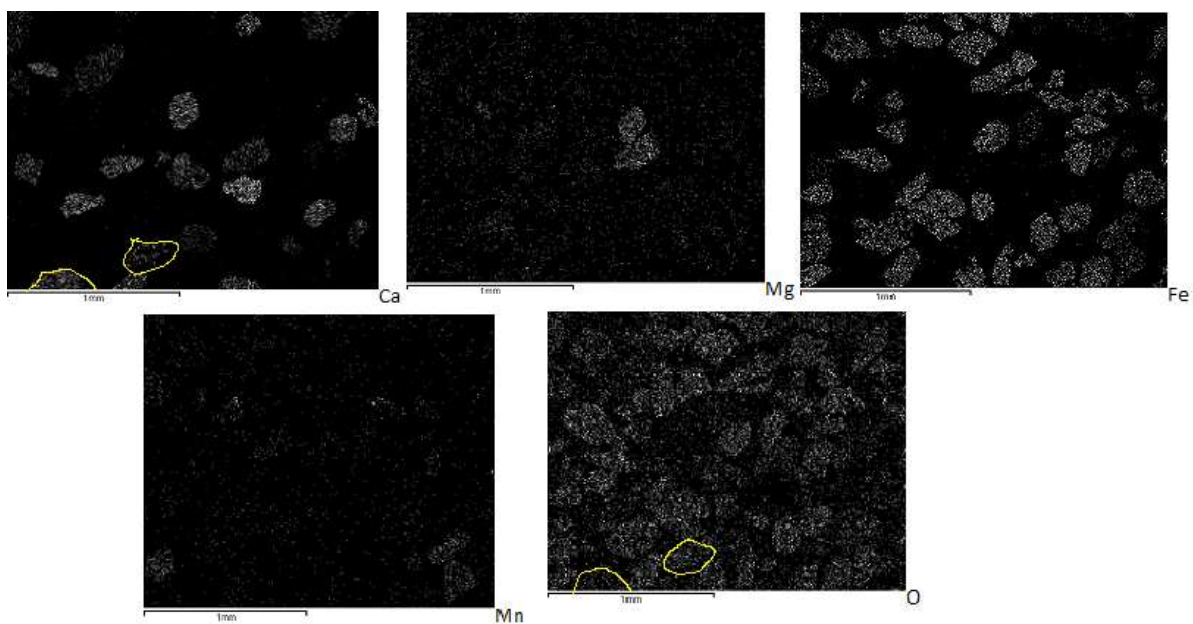
Εικόνα 3.10: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Στα κυκλωμένα σημεία έχουμε συνύπαρξη Μολύβδου (Pb), Θείου (S) και Αρσενικού (As) που σημαίνει ότι έχουμε ύπαρξη Μιμετίτη ( $Pb_5(As_5O_4)_3Cl$ )



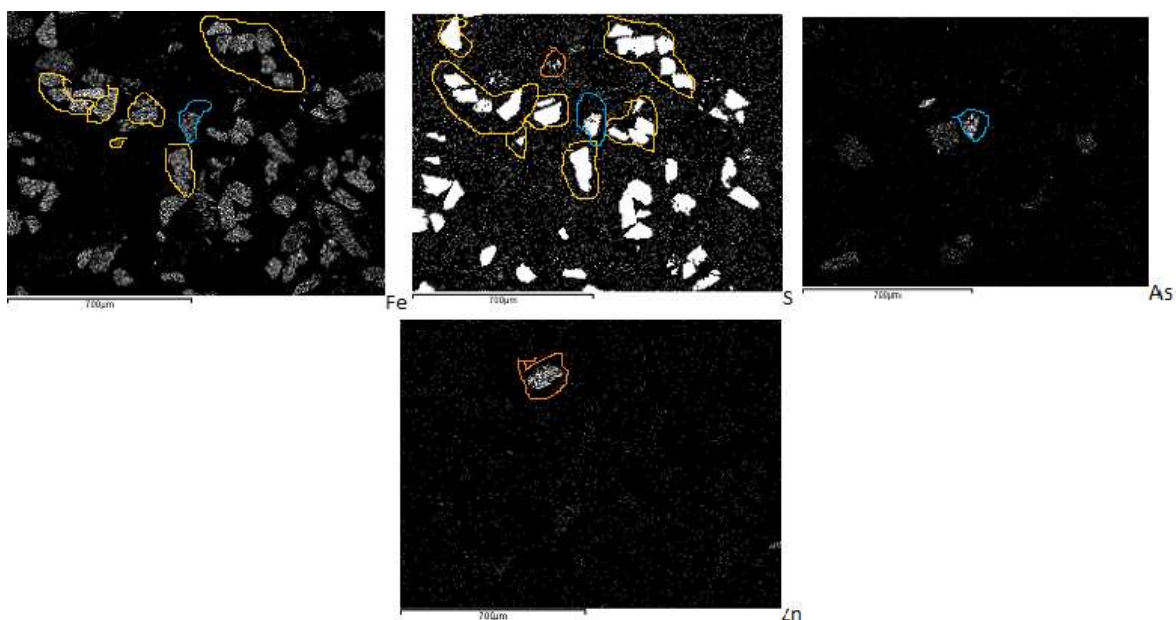
Εικόνα 3.11: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία χαλαζία και διάφορων πυριτικών ορυκτών. Με καφέ χρώμα σημειώθηκε η παρουσία χαλαζία. Δεν παρατηρήθηκε κάποιο άλλο πυριτικό ορυκτό.



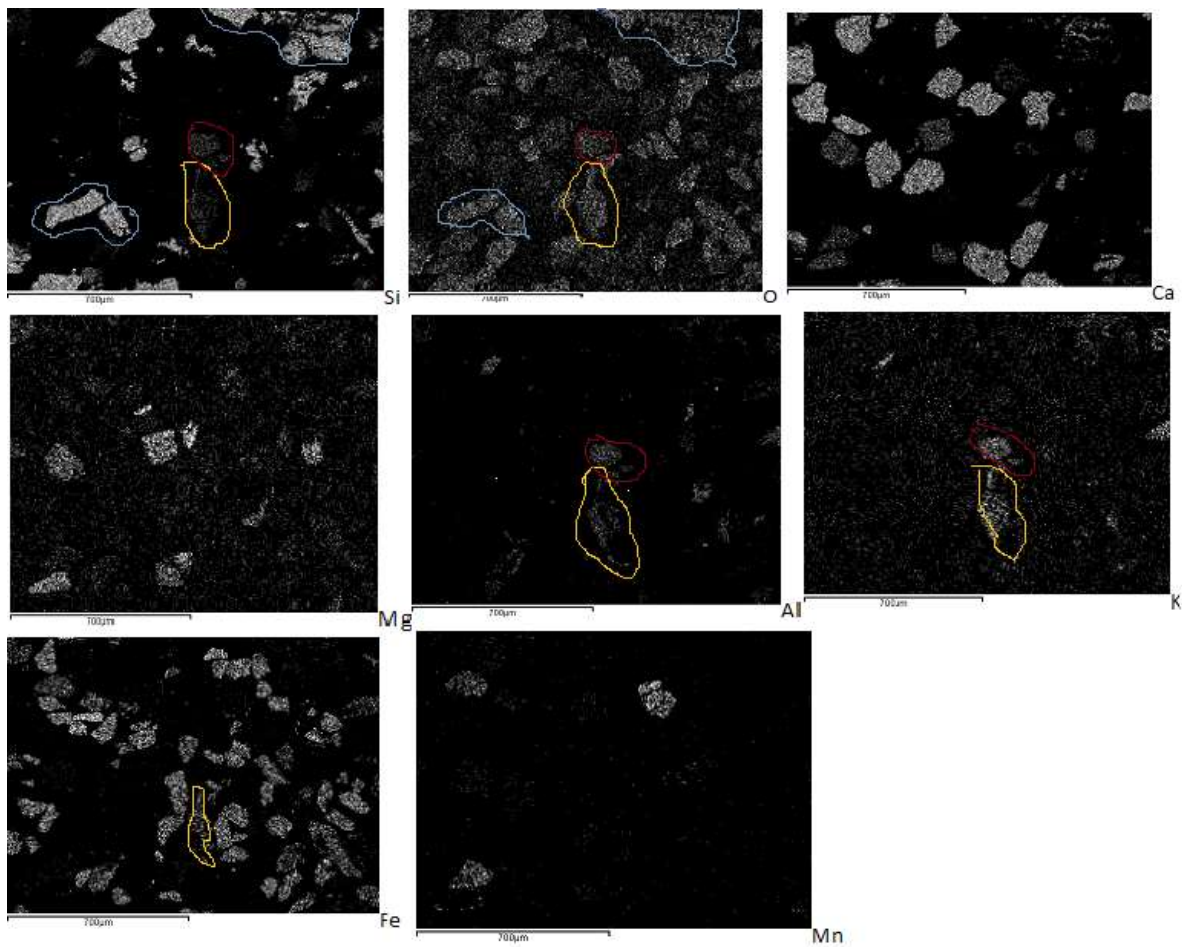
Εικόνα 3.12: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου. Με πράσινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου (αματίτης, γκαϊτίτης, υδροξείλιο).



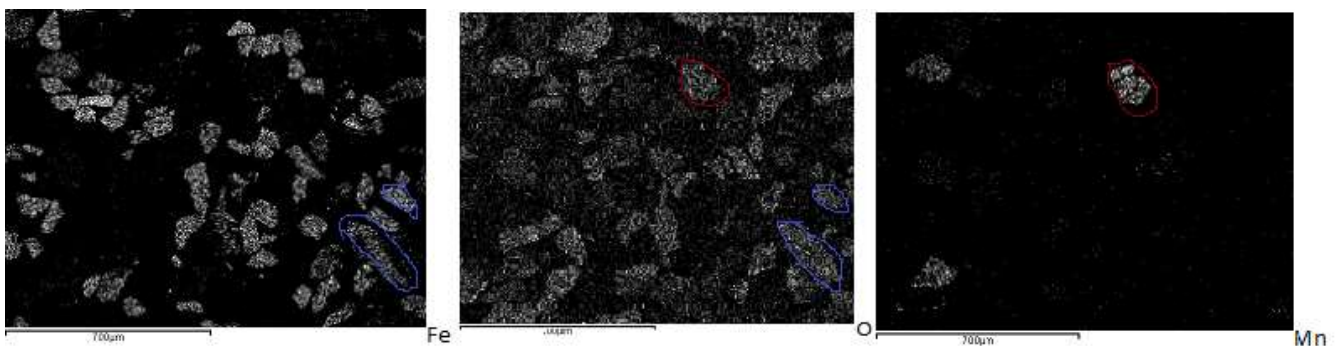
Εικόνα 3.13: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Οξυγόνου. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με κίτρινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία ασβεστίτη.



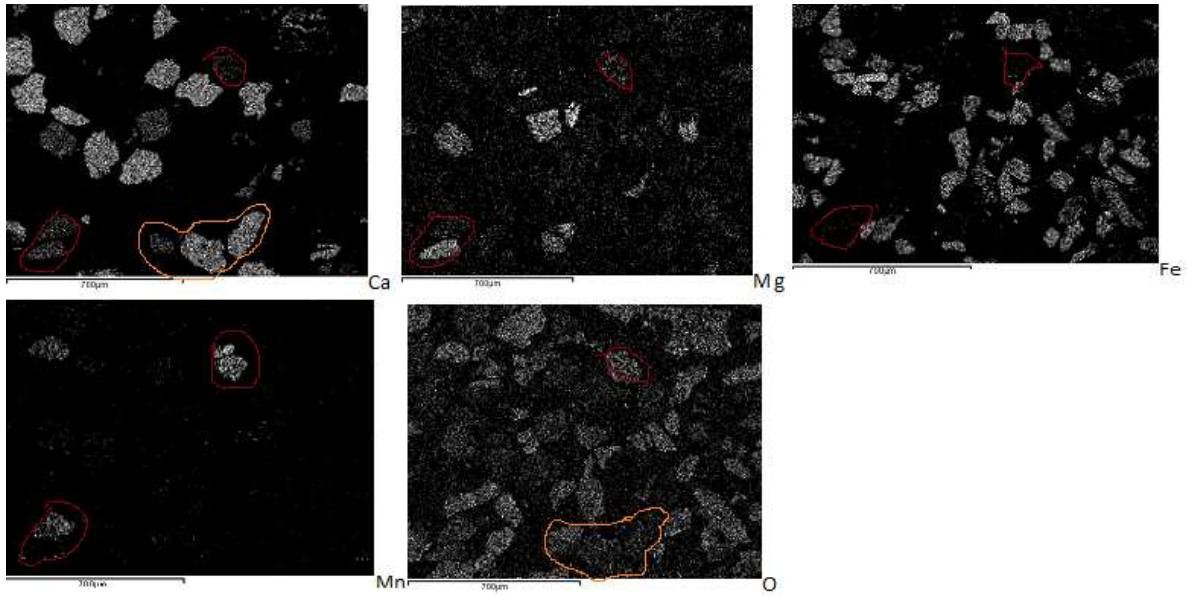
Εικόνα 3.14: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη σφαλερίτη, που σημειώθηκε με πορτοκαλί χρώμα. Με κίτρινο σημειώθηκε ο σιδηροπυρίτης, ενώ με μπλε ο αρσενοπυρίτης.



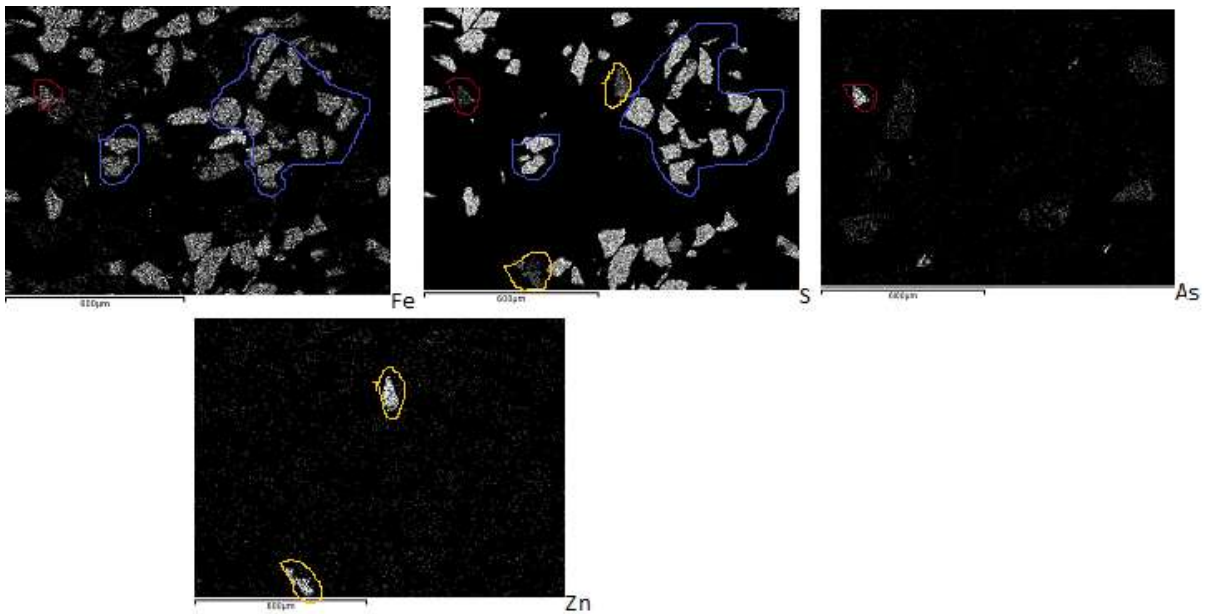
Εικόνα 3.15: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία χαλαζία και διάφορων πυριτικών ορυκτών. Με γαλάζιο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία χαλαζία και με κίτρινο και κόκκινο τα πυριτικά ορυκτά που βρέθηκαν.



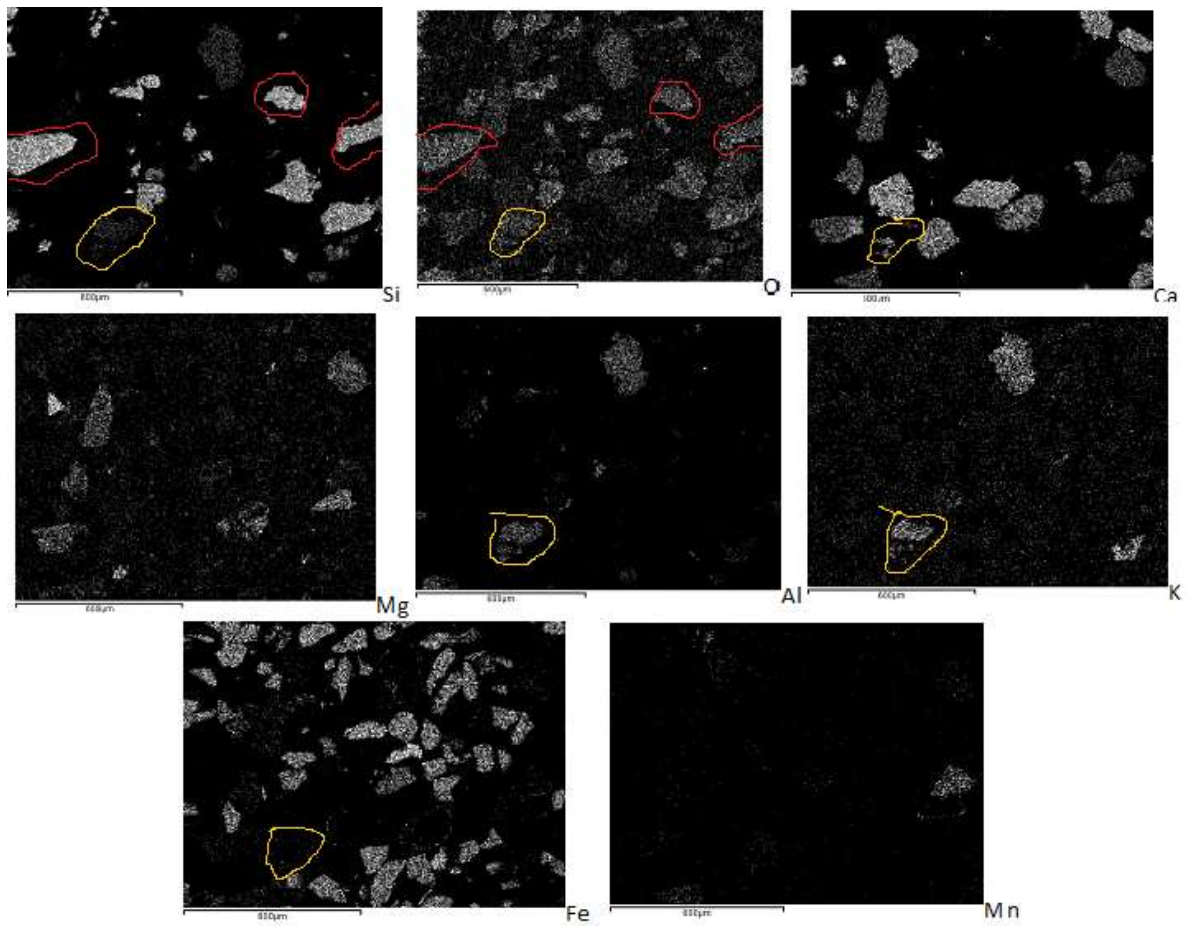
Εικόνα 3.16: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου. Με μπλε χρώμα σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου (αιματίτης, γκαιτίτης, υδροξείλιο). Με κόκκινο σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου.



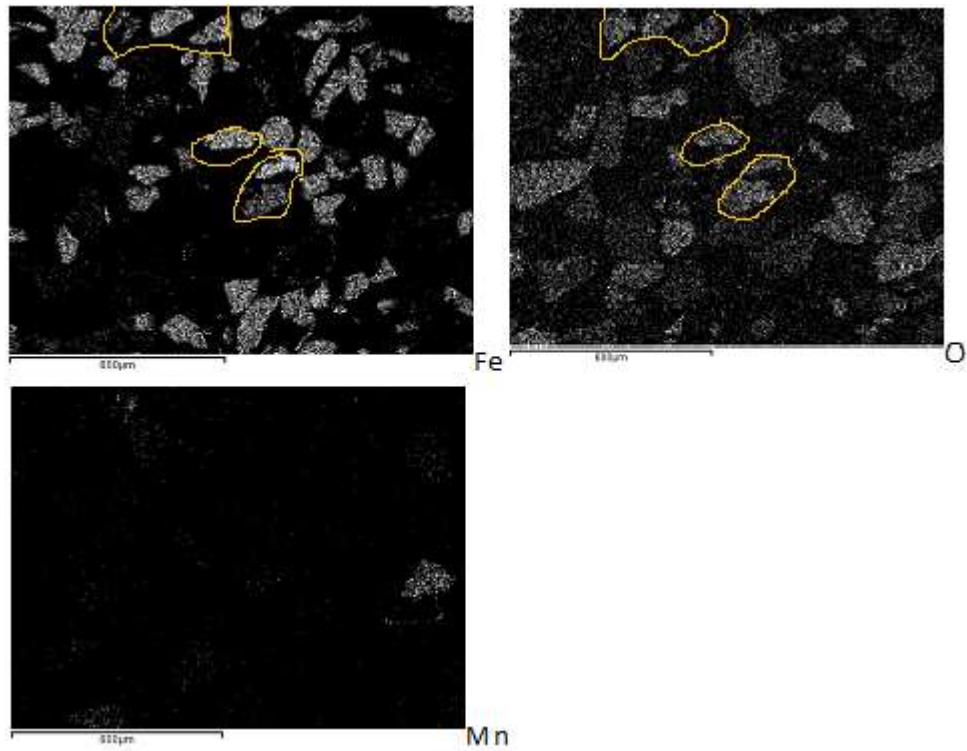
Εικόνα 3.17: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το πρώτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με πορτοκαλί σημειώθηκε η παρουσία ασβεστίτη, ενώ με κόκκινο η παρουσία λοιπών ανθρακικών ορυκτών (πιθανώς ανκερίτη).



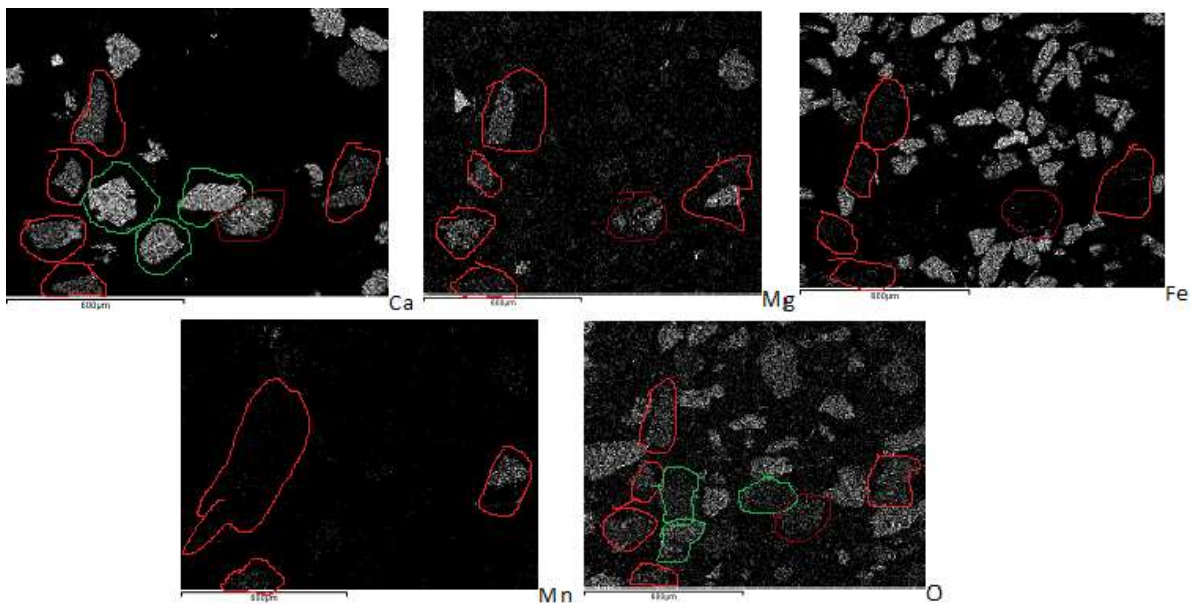
Εικόνα 3.18: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη σφαλερίτη, που σημειώθηκε με κίτρινο χρώμα. Με μπλε σημειώθηκε ο σιδηροπυρίτης, ενώ με κόκκινο ο αρσеноπυρίτης.



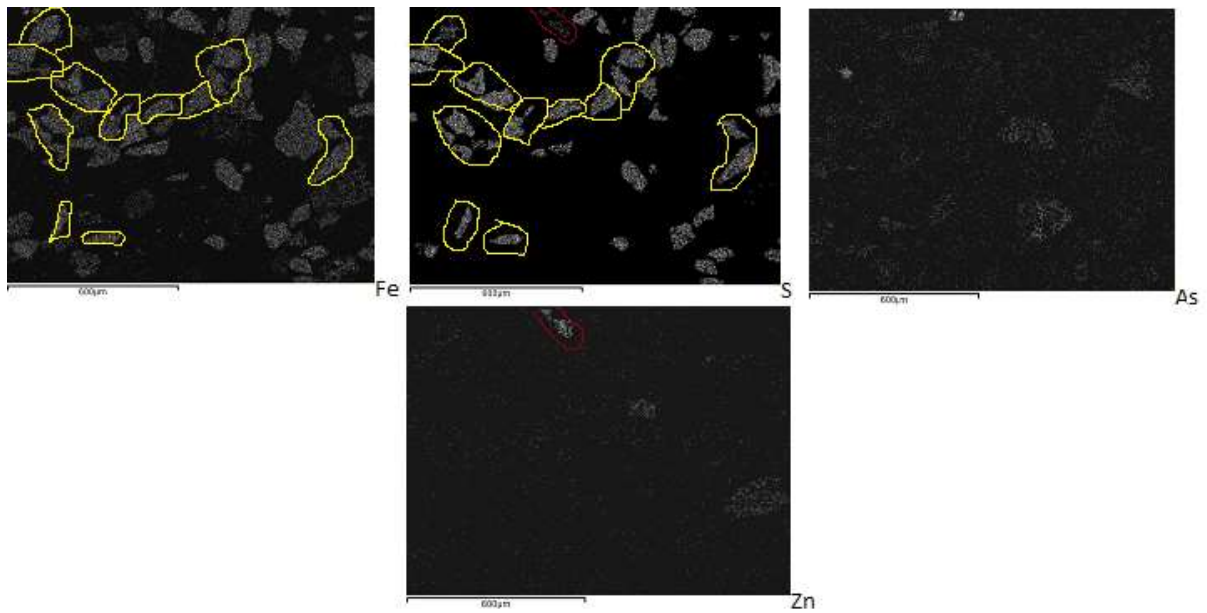
Εικόνα 3.19: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία χαλαζία και διάφορων πυριτικών ορυκτών. Με κόκκινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία χαλαζία και με κίτρινο τα πυριτικά ορυκτά που βρέθηκαν



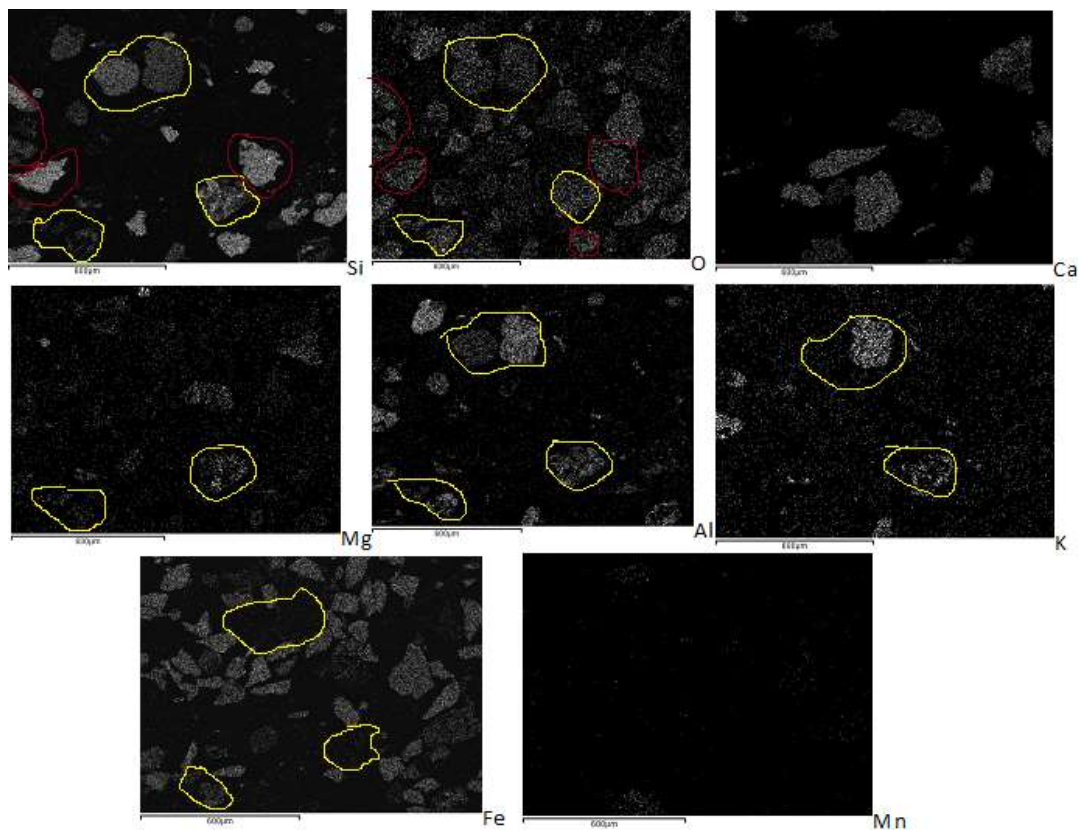
Εικόνα 3.20: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου. Με κίτρινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου (αματίτης, γκαϊτίτης, υδροξείλιο).



Εικόνα 3.21: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. . Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με πράσινο σημειώθηκε η παρουσία ασβεστίτη, ενώ με κόκκινο η παρουσία λοιπών ανθρακικών ορυκτών (πιθανώς ανκερίτης, δολομίτης).

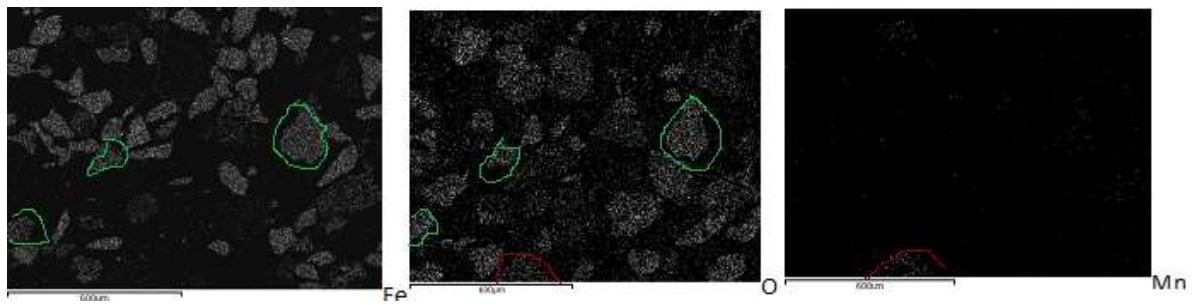


Εικόνα 3.22: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία θειούχων μεταλλευμάτων. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη σφαλερίτη, που σημειώθηκε με κόκκινο χρώμα. Η παρουσία σιδηροπυρίτη είναι σημειωμένη με κίτρινο.

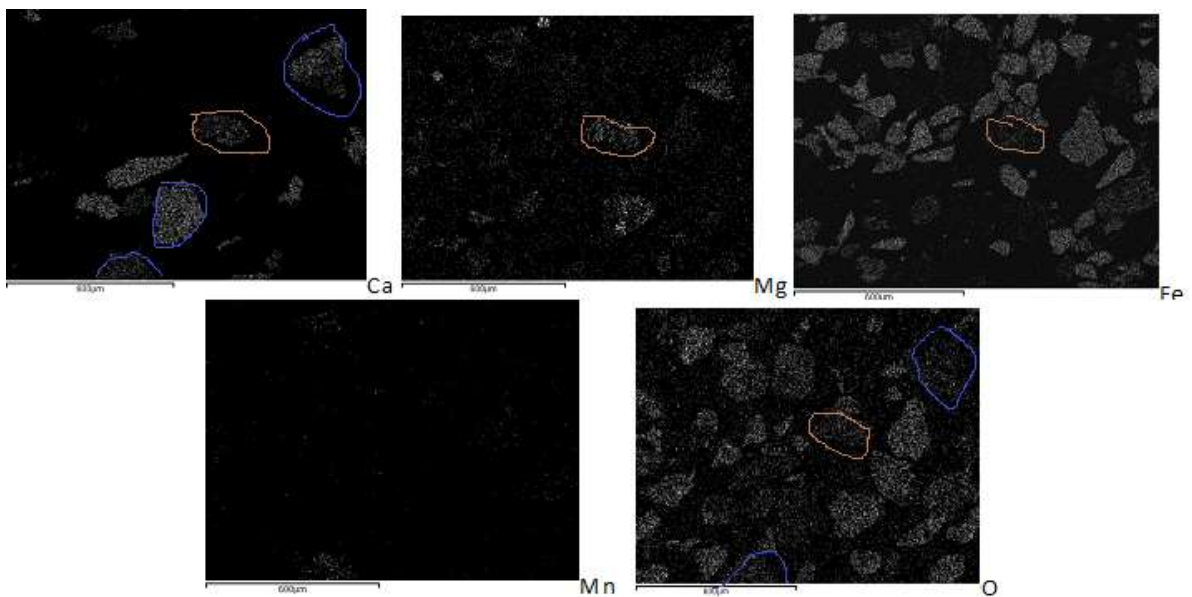


Εικόνα 3.23: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία χαλαζία και διάφορων πυριτικών ορυκτών. Με κόκκινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία χαλαζία και με κίτρινο τα πυριτικά ορυκτά που βρέθηκαν.





Εικόνα 3.24: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το δεύτερο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου και οξειδίων του μαγγανίου. Με πράσινο χρώμα σημειώθηκε η παρουσία οξειδίων του σιδήρου (αιματίτης, γκαϊτίτης, υδροξείλιο), ενώ με κόκκινο η παρουσία οξειδίων του μαγγανίου (πυρολουσίτη, μαγγανίτη).



Εικόνα 3.25: Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης από το τρίτο δείγμα που λήφθηκε από την παραλία του Θορικού. . Από τις πιο πάνω εικόνες ελέγχθηκε η παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με μπλε σημειώθηκε η παρουσία ασβεστίτη, ενώ με καφέ η παρουσία λοιπών ανθρακικών ορυκτών (πιθανώς ανκερίτης, δολομίτης).

Στο 1<sup>ο</sup> δείγμα από την παραλία του Οξυγόνου παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε Si, Fe, Ca, Al, O. Μικρότερη συγκέντρωση σε S, Mg, Cl, Zn, Mn, K, As, Na, Ti, Pb, Cu.

Στο 2<sup>ο</sup> δείγμα από την παραλία του Οξυγόνου παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε Si, Fe, Ca, Al, O. Μικρότερη συγκέντρωση σε S, Mg, Cl, Zn, Mn, K, As, Na, Ti, Pb, Cu.

Στο 3<sup>ο</sup> δείγμα από την παραλία του Οξυγόνου παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε Si, Fe, Ca, Cl, O, As. Μικρότερη συγκέντρωση σε Pb, Cu, Cd, Ti, K, Mn, Zn, Al, S.

Στο 1<sup>ο</sup> δείγμα από την παραλία του Θορικού παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε Si, Fe, S, Ca, Mg, O, K, Cd. Μικρότερη συγκέντρωση σε As, Cl, Mn, Zn, Al.

Στο 2<sup>ο</sup> δείγμα από την παραλία του Θορικού παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε Si, Fe, S, Ca, Mg, O, K, Cd. Μικρότερη συγκέντρωση σε As, Cl, Mn, Zn, Al.

Στο 3<sup>ο</sup> δείγμα από την παραλία του Θορικού παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση σε Si, Fe, S, Ca, Mg, O, K, Al. Μικρότερη συγκέντρωση σε As, Cl, Mn, Zn, Cd.

Όλοι οι χάρτες κατανομής των χημικών στοιχείων που ανιχνεύθηκαν, βρίσκονται στο Παράρτημα.

### 3.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΝΑΚΛΩΜΕΝΟΥ ΦΩΤΟΣ

Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τις παραλίες του Θορικού και του Οξυγόνου. Οι ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

#### Αποτελέσματα Οπτικής Μικροσκοπίας (Ορυκτολογικές φάσεις)

Δείγμα	Τοποθεσία	Σιδηροπυρίτης	Αρσеноπυρίτης	Γαληνίτης	Σφαλερίτης	Χαλκοπυρίτης	Γκαιοίτης	Αιματίτης
3	Οxygono bay	XXX	X				XXX	X
7	Οxygono bay	XXX	X	X	X		XXX	XXX
4	Οxygono bay	XXX	X	X			X	X
8	Thoriko bay	XXXXX	XXX	X	X		XXX	XXX
10	Thoriko bay	XXXXX	XXX	X			XXX	XXX
SN1	Οxygono bay	XXX	X			X	X	X
SN2	Οxygono bay	XXX					X	
SN3	Οxygono bay	XXX	X			X	XXX	
SN4	Οxygono bay	XXX	X				X	
SN5	Οxygono bay	XXXXX	XXX			X	XXX	X

XXXXX ΚΥΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ  
 XXX ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ  
 X ΕΠΟΥΣΙΩΔΕΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ

Πίνακας 4: Αποτελέσματα Οπτικής Μικροσκοπίας (Ορυκτολογικές φάσεις)

### 3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ XRF

#### Αποτελέσματα ανάλυσης XRF

	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	ME-XRF15c	OA-GRA05x
SAMPLE	As	Bi	Co	Cu	Mo	Pb	Sb	Sn	WO3	LOI 1000	
DESCRIPTION	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
SN1	0.55	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.26	<0.01	0.02	<0.01	11.30	
SN2	0.58	<0.01	<0.01	0.01	0.03	0.32	<0.01	0.02	<0.01	14.77	
SN3	0.26	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.32	<0.01	0.01	<0.01	23.36	
SN4	0.26	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.23	<0.01	0.01	<0.01	15.12	
SN5	1.00	<0.01	0.01	0.02	0.07	0.41	<0.01	0.02	0.01	11.12	
S1	1.02	0.01	0.01	0.02	0.09	0.49	<0.01	0.02	0.01	12.75	
S2	2.30	0.02	0.01	0.04	0.16	0.49	0.01	0.01	0.02	23.36	
S3	0.60	<0.01	<0.01	0.05	0.05	0.49	<0.01	0.02	0.01	12.43	

Πίνακας 5: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF. Τα δείγματα SN1-SN5 αφορούν την παραλία Οξυγόνο, ενώ τα δείγματα S1-S3 αφορούν την παραλία του Θορικού.

## ΚΕΦ. 4 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

---

Με βάση την ορυκτοχημεία της περιοχής που εξετάστηκε μέσω του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (SEM) προέκυψε ότι, στην παραλία του Οξυγόνου παρατηρούμε ότι έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση Πυριτίου (Si), Σιδήρου (Fe), Ασβεστίου (Ca), Αργιλίου (Al) και Οξυγόνου (O). Αντίστοιχα, στην παραλία του Θορικού παρατηρούμε μεγαλύτερη συγκέντρωση Πυριτίου (Si), Σιδήρου (Fe), Θείου (S), Αρσενικού (As), Ασβεστίου (Ca), Μαγνησίου (Mg), Οξυγόνου (O).

Επίσης, η παραλία Οξυγόνο εμφανίζει τυπικά χαρακτηριστικά παράκτιου υλικού, το οποίο έχει τροφοδοτηθεί και από απορρίμματα της επίπλευσης. Αντίθετα, η παραλία Θορικού εμφανίζει χαρακτηριστικά από απορρίμματα επίπλευσης.

Δηλαδή, στην παραλία Οξυγόνο εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό πυριτικά ορυκτά, οξείδια του σιδήρου, ενώ σε πιο μικρό ποσοστό εμφανίζονται μικτά θειούχα ορυκτά και ανθρακικά ορυκτά, και αυτά εμφανίζονται ως σιδηροπυρίτης και ασβεστίτης, αντίστοιχα.

Αντίθετα, στην παραλία του Θορικού εμφανίζονται χαρακτηριστικά επίπλευσης, όπου παρατηρείται μεγάλη εμφάνιση θειούχων ορυκτών, ειδικά σιδηροπυρίτη. Επιπλέον, υπάρχει και εμφάνιση και άλλων θειούχων ορυκτών όπως του Σφαλεριτη και του Αρσενοπυρίτη. Επίσης, υπάρχουν και μεγάλα ποσοστά χαλαζία, όπως και στην παραλία του Οξυγόνου. Ακόμη, δεν απουσιάζουν τα οξείδια του Σιδήρου. Εμφανίζονται και πυριτικά ορυκτά, όπως ο μοσχοβίτης, ενώ δεν λείπει και η παρουσία ανθρακικών ορυκτών.

Όσον αφορά τις γεωχημικές αναλύσεις που έγιναν μέσω XRF, παρατηρούμε ότι υπάρχει σε υψηλή συγκέντρωση το Αρσενικό και ειδικά στην παραλία του Θορικού, όπου σε ένα δείγμα υπάρχει συγκέντρωση 2,30%. Αξιοσημείωτη, επίσης είναι και η παρουσία του Μολυβδαίνιου, το οποίο υπάρχει σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση και στις δύο (2) παραλίες. Ακόμη, αξιόλογη είναι και η παρουσία μολύβδου, ο οποίος βρίσκεται στις δύο (2) παραλίες και είναι πολύ πιθανόν να προέκυψε ως υπόλειμμα της επεξεργασίας.

Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω XRD, μας δείχνουν ότι στην παραλία Οξυγόνο έχουμε κυρίως Χαλαζία, αλλά και διάφορα πυριτικά ορυκτά, όπως για παράδειγμα ο Μοσχοβίτης. Παρατηρείται μικρότερη εμφάνιση θειούχων μεταλλευμάτων, όπως Σιδηροπυρίτη, με πολύ πιθανή αιτία να είναι η ανακύκλωση που έγινε μέσα στο χρόνο του υλικού της παραλίας από τα ρεύματα της θάλασσας.

<b>ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΑΡΑΛΙΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΘΟΡΙΚΟΥ</b>	
<u>ΠΑΡΑΛΙΑ ΟΞΥΓΟΝΟΥ</u>	<u>ΠΑΡΑΛΙΑ ΘΟΡΙΚΟΥ</u>
Τυπικά χαρακτηριστικά παράκτιου υλικού, τροφοδοτημένο και από απορρίμματα της επίπλευσης	Χαρακτηριστικά από απορρίμματα επίπλευσης
Μικρή εμφάνιση θειούχων ορυκτών	Μεγάλη εμφάνιση θειούχων ορυκτών (μεγαλύτερη εμφάνιση σιδηροπυρίτη, ακολουθεί αρσеноπυρίτης).
Μικρή εμφάνιση οξειδίων του σιδήρου	Μεγάλη εμφάνιση οξειδίων του σιδήρου
Μικρή εμφάνιση πυριτικών ορυκτών	Υψηλή εμφάνιση πυριτικών ορυκτών
Μεγάλη εμφάνιση χαλαζία	Μεγάλη εμφάνιση χαλαζία
Εμφάνιση μολυβδαινίου	Εμφάνιση μολυβδαινίου
Μικρή εμφάνιση ανθρακικών ορυκτών	Μεγάλη εμφάνιση ανθρακικών ορυκτών
	Υψηλή συγκέντρωση σε Αρσενικό
	Κύριο υλικό επίπλευσης είναι ο ασβεστίτης

Πίνακας 4.1: Συγκριτικός πίνακας παραλιών Θορικού και Οξυγόνου

## ΚΕΦ. 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

- Κατά κύριο λόγο, παρατηρείται μεγαλύτερη συγκέντρωση σιδηροπυρίτη στην παραλία του Θορικού σε σχέση με την παραλία Οξυγόνο, όπου βοηθά στο συμπέρασμα ότι προήλθε από μεταλλοφορία θειούχων μεταλλευμάτων.
- Η παρουσία Τιτανιούχου Μαγνητίτη καταδεικνύει ότι προήλθε από τροφοδοσία τύπου skarn.
- Η εμφάνιση Μολυβδαίνιου δείχνει ότι πιθανώς οι παραλίες τροφοδοτήθηκαν από την μεταλλοφορία πορφυρικού τύπου με μολυβδαινίτη.
- Στην παραλία Θορικού κύριο υλικό επίπλευσης είναι ο ασβεστίτης.
- Επίσης, η εμφάνιση αρσενικού οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανώς να προήλθε η τροφοδοσία από μεταλλοφορία τύπου αντικατάστασης από ανθρακικά.
- Ο σιδηροπυρίτης επικρατεί σε συγκέντρωση έναντι άλλων θειούχων μεταλλευμάτων όπως ο αρσενοπυρίτης, γαληνίτης και σφαλερίτης. Ειδικά, η εμφάνιση σφαλερίτη και γαληνίτη είναι πολύ μικρή. Επίσης, η εμφάνιση σιδηροπυρίτη στην παραλία Θορικού μπορεί να παρατηρηθεί μακροσκοπικά.
- Η παραλία Οξυγόνο, λόγω της ανακύκλωσης που έγινε μέσα στο πέρασμα των χρόνων των υλικών της από τα ρεύματα της θάλασσας, εμφανίζει κυρίως τυπικά χαρακτηριστικά άμμου, μαζί με κάποια χαρακτηριστικά απορριμμάτων επίπλευσης, ενώ η παραλία Θορικού εμφανίζει εντονότερα χαρακτηριστικά επίπλευσης
- Με την παρούσα εργασία όμως δεν μπορεί να εξαχθεί ξεκάθαρο συμπέρασμα, αφού και οι δύο παραλίες παρουσιάζουν κυρίως χαρακτηριστικά από μεταλλοφορίες τύπου skarn, αλλά και από μεταλλοφορίας από αντικατάστασης σε ανθρακικά.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- Altherr R., Kreuzer H., Wendt I., Lenz H., Wagner G.A., Keller J., Harre W., Höndorf A. (1982). A late Oligocene/early Miocene high temperature belt in the Attic-Cycladic crystalline complex (SE Pelagonian, Greece). *Geologisches Jahrbuch*, 23, 97–164.
- Baltatzis E. (1996). Blueschist-to-greenschist transition and the P-T path of prasinites from the Lavrion area, Greece. *Mineralogical Magazine*, 60, 551-561.
- Baltatzis E., (1981). Contact metamorphism of a calc-silicate hornfels from Plaka area, Laurium, Greece, *N. Jb. Miner. Mh.*, 11, 481-488
- Baumgärtl, U. and Burow, J. (2002). Laurion, *Aufschluss*, 53, 5/6, 245-362
- Bragg W.H. & Bragg W.L. (1913). The Reflection of X-Rays by Crystals, *Proc R. Soc. Lond. A*, Vol.88. 428-438
- Brocker M, Bieling D, Hacker B, Gans P (2004) High-Si phengite records the time of greenschist facies overprinting implications for models suggesting mega-detachments in the Aegean Sea. *J Metam Geol* 22: 427–442
- Bröcker M., Franz L. (2006). Dating metamorphism and tectonic juxtaposition on Andros Island (Cyclades, Greece): results of a Rb-Sr study. *Geological Magazine*, 143, 609-620.
- Bröcker M., Pidgeon R.T. (2007). Protolith ages of meta-igneous and metatuffaceous rocks from the Cycladic Blueschist Unit, Greece: results of a reconnaissance U-Pb zircon study. *J Geol* 115, 83-98.
- Currell G. (2007). *Analytical Instrumentation - Performance, Characteristics and Quality*. John Wiley & sons Ltd, England.
- Economou, M., Skounakis, S. and Papathanasiou, C. (1981). Magnetite deposits of skarn type from the Plaka area of Laurium, Greece, *Chemie der Erde*, 40, 241-252.
- Forster M.A., Lister G.S. (2005). Several-distinct tectono-metamorphic slices in the Cycladic eclogite-blueschist belt, Greece. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150, 523-545.
- Harris D.C. and Bertolucci M.D. (1978). *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, INC, New York
- Iglseider C., Grasemann B., Rice A.H., Petrakakis K., Schneider D. (2011) Miocene south directed low-angle normal fault evolution on Kea Island (West Cycladic Detachment System, Greece). *Tectonics*, 30, TC4013.
- Jacobshagen, V. (1986). *Geologie von Griechenland*. Borntraeger, Berlin.
- Jolivet L., Faccenna C. (2000). Mediterranean extension and the Africa-Eurasia collision. *Tectonics*, 19, 1095–1106
- Katsikatsos, G.(1991) Geological map of Greece, Rafina sheet. I.G.M.E., Athens, Greece.
- Katsikatsos, G., Migiros, G., Triantaphyllis, M., Mettos, A. (1986). Geological structure of internal Hellenides (E. Thessaly, SW Macedonia, Euboea, Attica, Northern Cyclades islands and Lesvos). I.G.M.E. Geological and Geographical Research, special issue, 191 – 212.
- Kontopoulos A, Komnitsas K., Xenidis A and Papassiopi N. (1995). Environmental characterization of the sulphidic tailings in Lavrion
- Krohe A., Mposkos E., Diamantopoulos A. & Kaouras G. (2010). Formation of basins and mountain ranges in Attica (Greece): The role of Miocene to Recent low-angle normal detachment faults
- Leleu, M. (1969). Essai d'interprétation thermodynamique en métallogenie: les minéralisations karstiques du Laurium (Grece), *Bull. B. R. G. M.*, 2ieme serie, II, No 4, 1-66.
- Leleu, M. (1966). Les gisements plombo-zinciferes du Laurium (Grece), *Sci. de la Terre*, XI, 3, 293-343.

- Lin-Vien D., Colthup N., Fateley W., Grasselli J. (1991). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press
- Marinos G., Petrascheck W.E. (1956). Lavrion: geological and geophysical research. *Inst Geol Subsurf Res*, 4, 246.
- McHale J.L. (1999). *Molecular Spectroscopy – First Edition*. Pearson Education, Prentice-Hall, Inc, USA.
- Melfos V. & Voudouris P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration
- Okrusch M. & Brocker M. (1990) Eglocites associated with high-grade blueschists in the Cyclades archipelago, Greece: a review. *European journal of Mineralogy*, 2, 451-478
- Papanikolaou DJ (1987) Tectonic evolution of the Cycladic blueschist belt (Aegean Sea, Greece). In: Helgeson HC (ed) *Chemical transport in metasomatic processes*, NATO ASI series, 218: 429–450
- Parra T., Vidal O., Jolivet L. (2002). Relation between the intensity of deformation and retrogression in blueschist metapelites of Tinos Island (Greece) evidenced by chloritite local equilibria. *Lithos*, 63, 429–450.
- Pavia D.L. Lampman G.M., Kriz G.S. (1996). *Introduction to Spectroscopy. A guide for students of organic chemistry*. Department of Chemistry, Western Washington University, 2nd Edition, Harcourt Brace College Publishers, ISBN 0-03-058427-2, USA.
- Pe-Piper G., Piper D.J. (2002). *The igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen, Beit region*. *Geol. Erde* 30. Berlin-Stuttgart, Germany
- Photiades A, Carras N (2001) Stratigraphy and geological structure of the Lavrion area (Attica, Greece). *Bull Geol Soc Greece* 34: 103–109
- Photiades A., Saccani E. (2006). Geochemistry and tectono-magmatic significance of HP/LT metaophiolites of the Attic-Cycladic zone in the Lavrion area (Attica, Greece). *Ophioliti*, 31, 89-102
- P. Voudouris, V. Melfos, P. G. Spry, T. Bonsall, M. Tarkian, M. Economou-Eliopoulos (2008) Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece
- Schliestedt M, Altherr R, Matthews A (1987) Evolution of the Cycladic crystalline complex: petrology, isotope geochemistry and geochronology. In: Helgeson HC (ed) *Chemical transport in metasomatic processes* (in press)
- Shaked, Y., Avigad, D. & Garfunkel, Z. (2000). Alpine high-pressure metamorphism at the Almyropotamos window (southern Evia, Greece). *Geological Magazine*, 137, 367–380.
- Skarpelis N. (2002). Geodynamics and evolution of the Miocene mineralization in the Cycladic-Pelagonian belt, Hellenides. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 34, 2191-2206.
- Skarpelis N. (2007). The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): geology, mineralogy and minor elements chemistry. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 83, 227-249.
- Skarpelis N., Tsikouras B., Pe-Piper G. (2008). The Miocene igneous rocks in the Basal unit of Lavrion (SE Attica, Greece): Petrology and geodynamic implications: *Geological Magazine*, 145, 1–15
- Solomos C., Voudouris P., Katerinopoulos A. (2004). Mineralogical studies of a bismuth-gold-antimony mineralization in Kamariza Lavrion. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36, 387-396.
- Stuart B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. ATTS-Analytical Techniques in the Sciences Series. ISBN: 978-0-470-85428-0.

- Theophanides T. (1978), Infrared and Raman spectroscopy of biological molecules. NATO Advanced Study Institute. D Reidel Publishing Co, Dodrecht,.
- Tomaschek F., Kennedy A.K., Villa I.M., Lagos M., Ballhaus C. (2003) Zircons from Syros, Cyclades, Greece—recrystallization and mobilization of zircon during high-pressure metamorphism. *Journal of Petrology*, 44, 1977–2002.
- Voudouris P. (2018) A Field Guide on the Geology and Mineralogy of Lavrion, Attica, Greece
- Wendel, W. and Markl, G., 1999. Lavrion, *Mineralogische Klassiker und Raritäten für Sammler*, Lapis, 24, 7/8, 34-52.
- Werner, K. (2003). XRAY diffraction analysis in the forensic science: The last resort in many criminal cases, *Advances in XRAY analysis*, Vol. 46
- Xenidis A., Papassiopi N., Komnitsas K. (2002). Carbonate-rich mining tailings in Lavrion: risk assessment and proposed rehabilitation schemes
- Zeffren S., Avigad D., Heimann A., Gvirtzman Z. (2005). Age resetting of hanging wall rocks above a low-angle detachment fault: Tinos Island (Aegean Sea). *Tectonophysics*, 400, 1-25.
- Θεοδώρικας Στ. (2010). Ορυκτολογία-Πετρολογία. Θεσσαλονίκη. Εκδόσεις Ερώδιος
- Θεοφανίδης Θ. και Αναστασοπούλου Ι. (1997). *Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία*. ΕΜΠ, Αθήνα.
- Κατερινόπουλος, Α. & Ζησιμοπούλου Ε. (1994). Τα ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου. Αθήνα, Έκδοση Συλλόγου Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών και Απολιθωμάτων, 304σ.
- Κουή Μ. & Λυμπερόπουλου Θ. (2009). Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις, Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. 3<sup>η</sup> Έκδοση, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ
- Κουή Μ., Χειλάκου Ε., Θεοδωρακάς Π., Δρίτσα Β., Αβδελίδης Ν. (2015). Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών
- Κυριακίδης Γ. & Δρ. Μπίνας Β. (2014). Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, Ηράκλειο
- Λιοδάκης Στ. (2001). Αναλυτική Χημεία. Αθήνα. Εκδόσεις Παπασωτηρίου
- Μαράκης, Γ. (1968). Παρατηρήσεις επί της ηλικίας της θειούχου μεταλλογενέσεως εις την περιοχή των Κυκλάδων, *Ann. Geol. Pays Hell.*, 19, 695-700.
- Μανουσάκη-Ορφανουδάκη Α. (2005), Σημειώσεις μαθήματος Ορυκτολογίας 1<sup>ο</sup> Εξάμηνο Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ
- Μπίτζιος Δ. (2017) Εντυπώσεις από ένα οδοιπορικό στο αρχαίο και νεότερο μεταλλευτικό Λαύριο
- Παπασταύρου, Σ., Θεοφιλόπουλος, Δ., Τζανικιάν, Ζ., Βέργος, Σ., Ζαγκούρογλου, Κ., Καραντάσης, Σ., Μαυρίδου-Κανάκη, Φ. (1987). Τα αποτελέσματα της έρευνας στο Λαύριο για τον εντοπισμό μικτής θειούχου μεταλλοφορίας, *Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ*, 124σ.

## ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

-[http://www.geo.auth.gr/212/0\\_properties/microscope/microscope.gif](http://www.geo.auth.gr/212/0_properties/microscope/microscope.gif) Ιστοσελίδα τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ

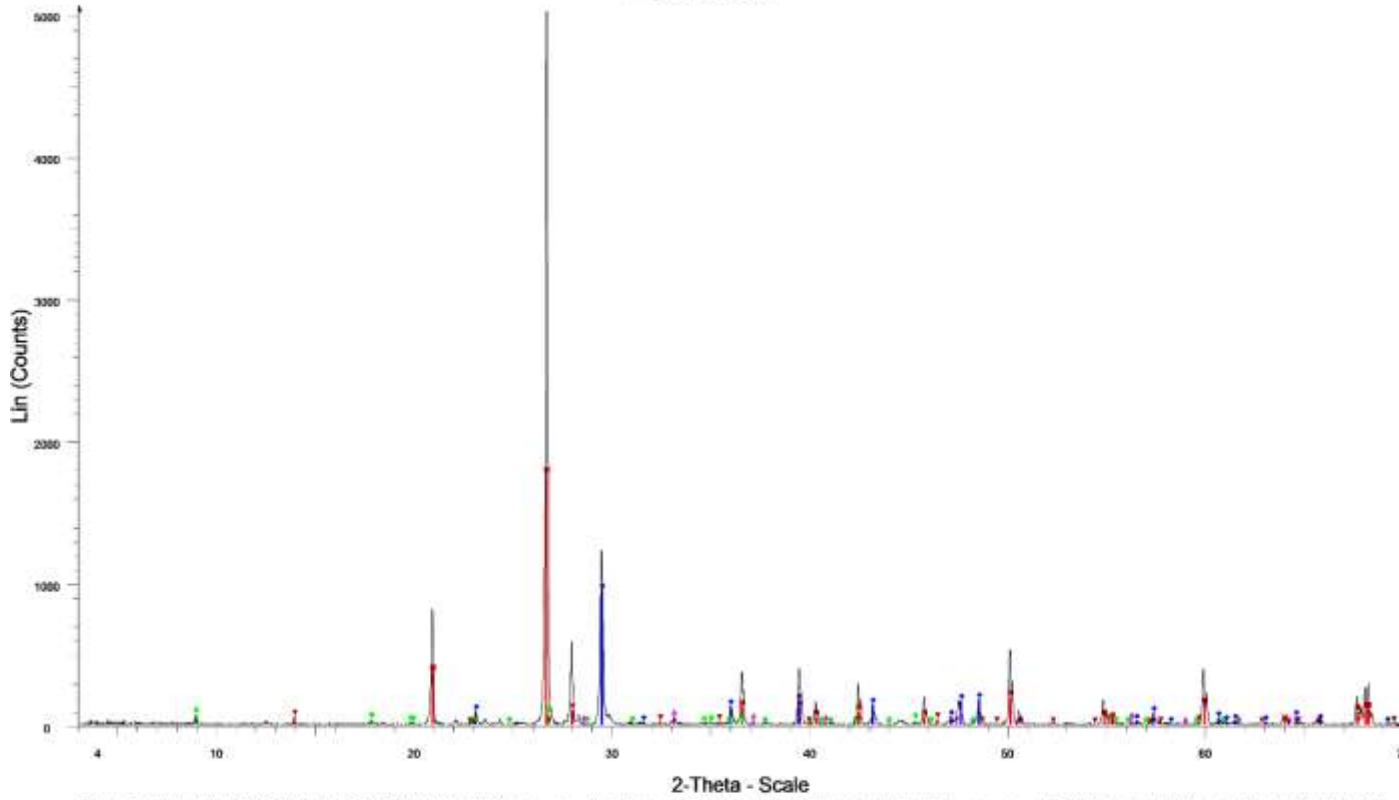


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

---

## **I. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ XRD**

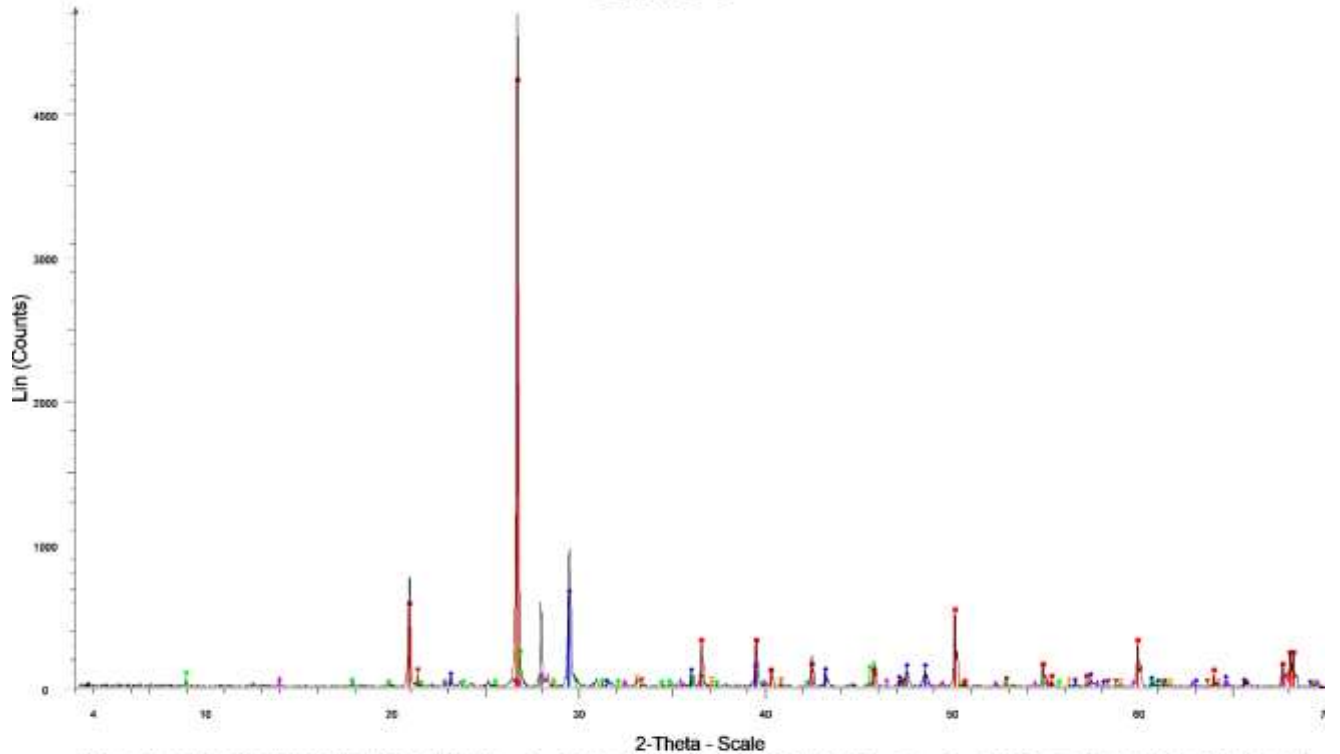
# Lavrio 2



File: 1 A XDRS PASS SEP 18 RDCV 2-35 3 SEC\_F0537 NO-2 OKONOMOI.saw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.010° - End: 69.990° - Step: 0.020° - Step time: 2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.010° - Theta: 1.50°  
Operations: Background 1.000,1.000 | Import

- 01-078-2315 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 34.80 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 3.1 -
- 01-072-1652 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 18.70 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Rhombo R axes - I/c PDF 3.2 -
- 00-007-0042 (I) - Muscovite-3T - (K,Na)(Al,Mg,Fe2)3(Si3,Al0.9)O10(OH)2 - Y: 1.45 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal -
- 00-042-1340 (\*) - Pyrite - FeS2 - Y: 1.14 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Cubic - I/c PDF 1.6 -
- 01-072-1333 (C) - Anserinite - As2O3 - Y: 1.95 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Cubic - I/c PDF 6.4 -

### Lavrio 3

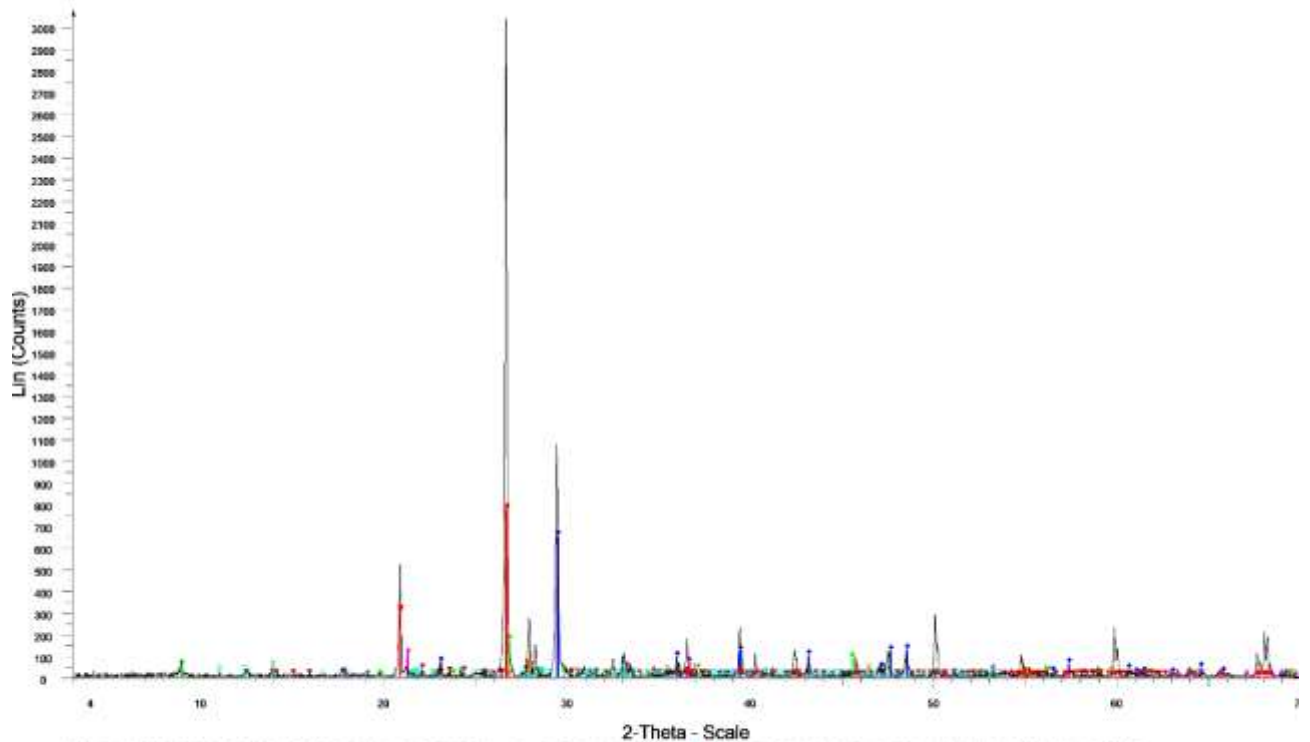


File: 1.A\_XDRS PASS SEP 18 REC V 2-35 3 SEC\_F0538 NO-3 OKRONOMOU raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.010 ° - End: 69.990 ° - Skip: 0.020 ° - Skip time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.010 ° - Theta: 1.50

Options: Background 1.000,1.000 Input

- 01-085-0797 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 35.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - IIC PDF 3.3 -
- 01-083-0575 (C) - Calcite - Ca(CO3) - Y: 13.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo R\_axis - IIC PDF 3.2 -
- 00-046-1409 (J) - Muscovite, vanadate bastard - (K,Ba,Na)0.75(Mg,Cr,V)2(Si,AlV)4O10(OH)2O2 - Y: 4.57 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic -
- 01-072-1333 (C) - Arsenolite - As2O3 - Y: 1.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - IIC PDF 6.4 -
- 00-003-0251 (D) - Goethite - FeO(OH) - Y: 1.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
- 01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS2 - Y: 0.74 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - IIC PDF 2.6 -

### Lavrio 4

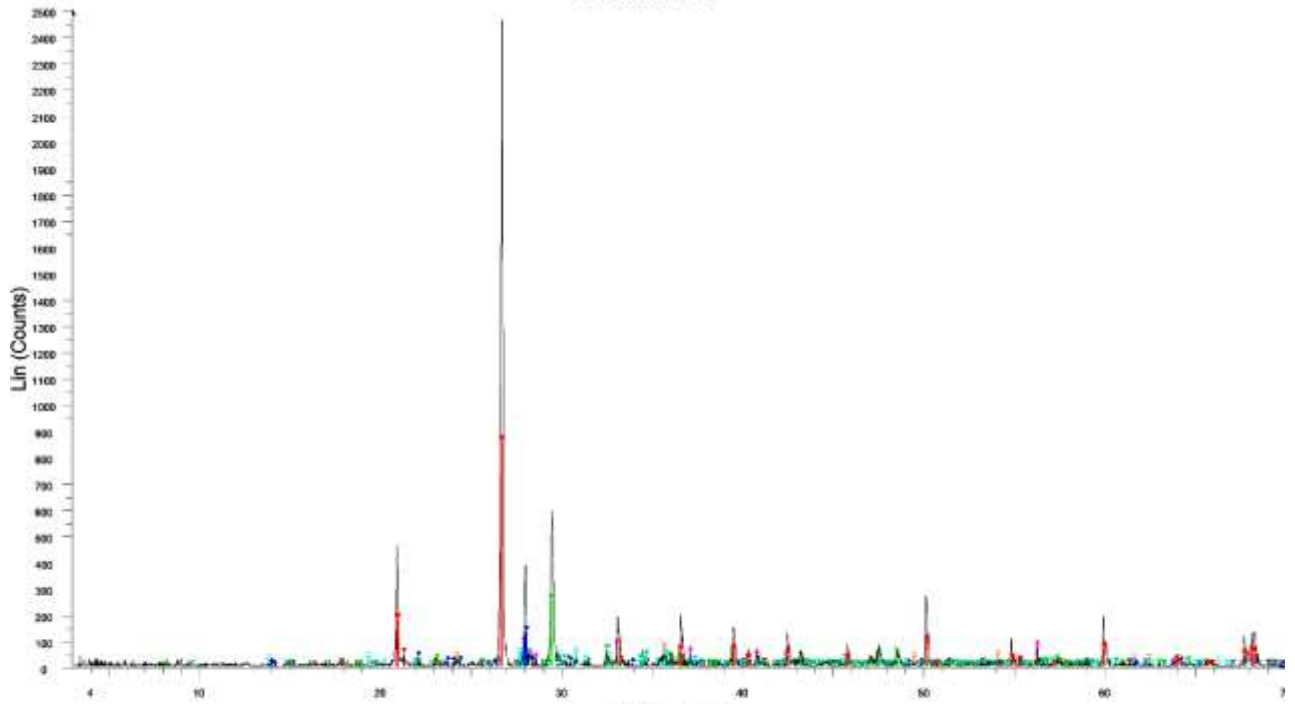


File: 1.A\_XDRS PASS SEP 18 REC V 2-35 3 SEC\_F0549 NO-4 OKRONOMOU raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.010 ° - End: 69.990 ° - Skip: 0.020 ° - Skip time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.010 ° - Theta: 1.50

Options: Background 1.000,1.000 Input

- 01-083-2485 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 25.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - IIC PDF 0.6 -
- 01-072-1652 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 21.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo R\_axis - IIC PDF 3.2 -
- 00-046-1409 (J) - Muscovite, vanadate bastard - (K,Ba,Na)0.75(Mg,Cr,V)2(Si,AlV)4O10(OH)2O2 - Y: 5.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic -
- 01-081-0464 (C) - Goethite, spn - FeO(OH) - Y: 3.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - IIC PDF 2.7 -
- 01-083-1466 (C) - Albite low - Na2.998(Al1.005Si2.995)O6 - Y: 1.28 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - IIC PDF 0.8 -
- 01-072-1333 (C) - Arsenolite - As2O3 - Y: 2.74 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - IIC PDF 6.4 -
- 01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS2 - Y: 1.52 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - IIC PDF 2.6 -
- 01-072-0145 (C) - Harmotome - Ba2Al6Si12O32(H2O)12 - Y: 0.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - IIC PDF 1.1 -

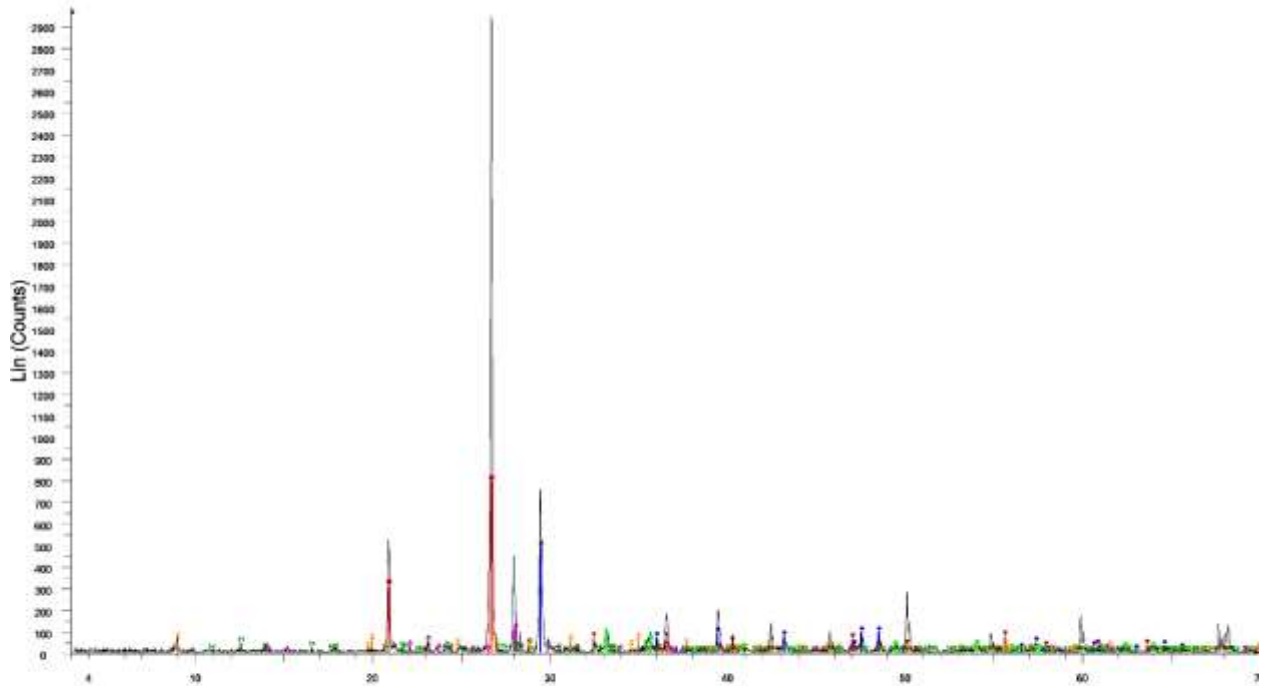
## Lavrio 5



File: 1A\_XDR6 PASS SEP 18 REC 2-35 3 SEC\_70541 NO-6 OKONOMOU.raw - Type: 2Th/Th locked - Stat: 3  
 Operations: Background 1.000,1.000 [Import]

- 01-078-2310 (C) - Quartz - SiO<sub>2</sub> - Y: 34.31 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - IIC PDF 3.1 -
- 00-041-1480 (I) - Abite, calcian, exsord - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 5.29 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Triclinic - IIC PDF
- 01-063-1762 (C) - Calcite - CaCO<sub>3</sub> - Y: 10.13 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Rhombo.R.ases - IIC PDF 3.3 -
- 01-071-1690 (C) - Pyrite - FeS<sub>2</sub> - Y: 3.41 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Triclinic - IIC PDF 0.9 -
- 00-029-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 1.01 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Orthorhombic -
- 01-079-1761 (C) - Hematite, syn - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y: 3.57 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Rhombo.R.ases - IIC PDF 3.2 -
- 00-038-0474 (I) - Vesuvianite, ferrian - Ca19(AlMgFe)11(SiAl)18O49(OH)6 - Y: 2.54 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Tet
- 01-072-0406 (C) - Orthopyroxene - (Mg,29Fe,75)Ca0.04Fe0.96SiO3O2 - Y: 1.83 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Other

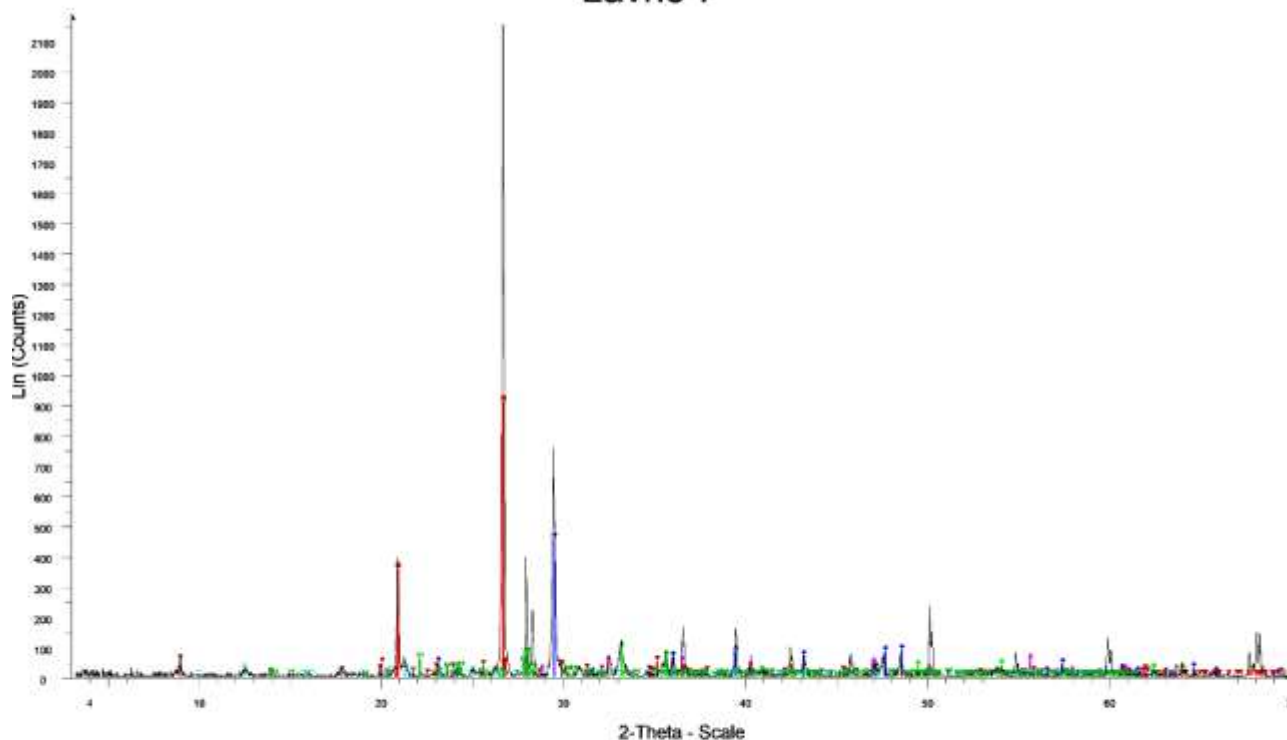
## Lavrio 6



File: 1A\_XDR6 PASS SEP 18 REC 2-35 3 SEC\_70542 NO-6 OKONOMOU.raw - Type: 2Th/Th locked - Stat: 3  
 Operations: Background 1.000,1.000 [Import]

- 01-083-2465 (C) - Quartz - SiO<sub>2</sub> - Y: 28.51 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - IIC PDF 0.4 -
- 01-083-0577 (C) - Calcite - CaCO<sub>3</sub> - Y: 18.32 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Rhombo.R.ases - IIC PDF 3.2 -
- 00-041-1480 (I) - Abite, calcian, exsord - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 3.71 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Triclinic - IIC PDF
- 01-086-0550 (C) - Hematite - synthetic - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y: 2.32 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Rhombo.R.ases - IIC PDF 3.3 -
- 00-003-1366 (C) - Pyrite - FeS<sub>2</sub> - Y: 2.33 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Cubic -
- 01-082-1852 (C) - Muscovite - (K,3Na)3(O,OH)3Al3Si3Al9O27H2O - Y: 2.00 % - d x
- 01-073-1416 (C) - Phillipsite - Na46M59H10329(O)10 - Y: 1.43 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Orthorhombic - IIC PD

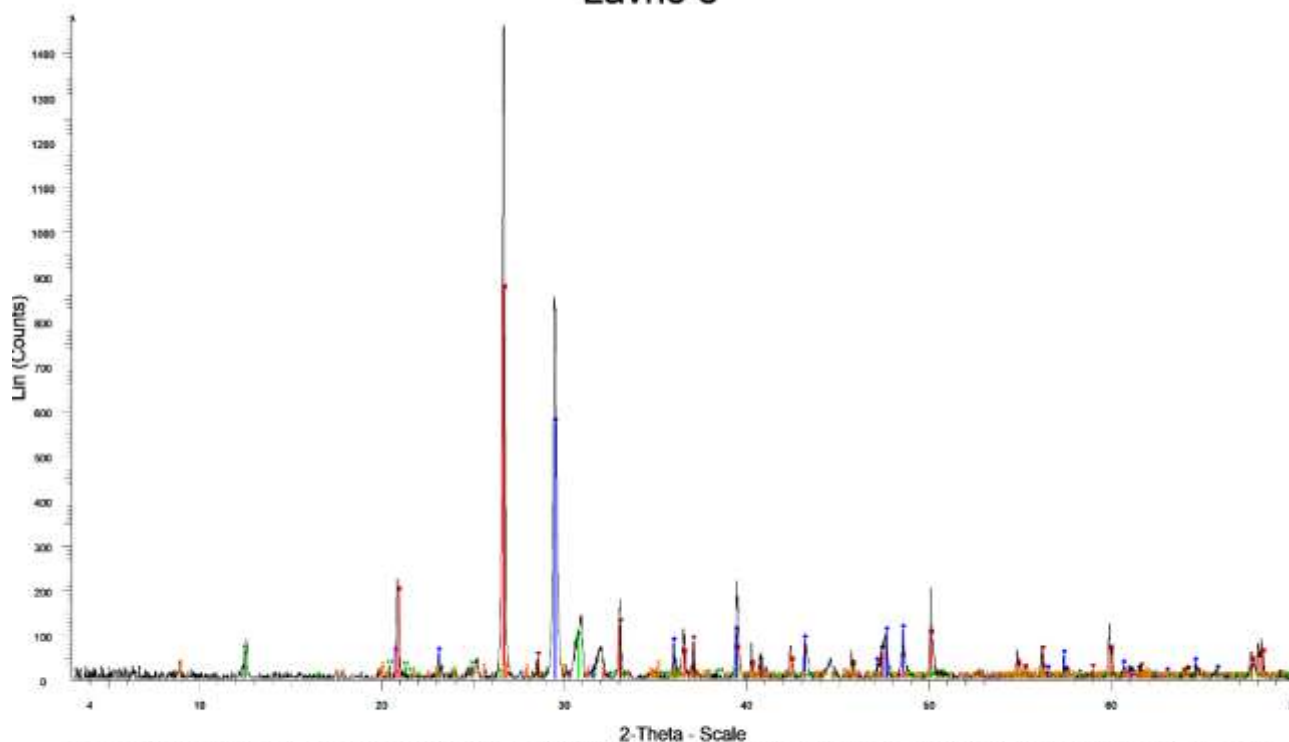
## Lavrio 7



File: 1 A\_XORIS PASS SEP 18 REC V2-35 3 SEC\_P0543 NO-7 ORIONOMOU.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3  
 Operations: Background 1.000,1.000 [Import]

01-083-2465 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 41.57 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 5.8 -	01-084-0732 (C) - Abite low - Mg(AlSi3O6) - Y: 3.65 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Triclinic - I/c PDF 6.8 -
01-072-1652 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 20.80 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Rhombo R. axes - I/c PDF 3.2 -	01-075-2110 (C) - Kaolinite - Al(OH)(Si2O5)(OH) - Y: 1.56 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Triclinic - I/c PDF 0.9 -
01-086-0503 (C) - Hercynite - synthetic - Fe2O3 - Y: 4.20 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Rhombo R. axes - I/c PDF 3.3 -	
00-002-1366 (D) - Pyrite - FeS2 - Y: 2.64 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Cubic -	
01-086-1366 (C) - Muscovite 2M1 - from Himalaya mine, Mesa Grande, California, USA - KD 3441 96/AB 9552 8501	
01-072-1333 (C) - Arsenite - As2O3 - Y: 0.38 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Cubic - I/c PDF 6.4 -	

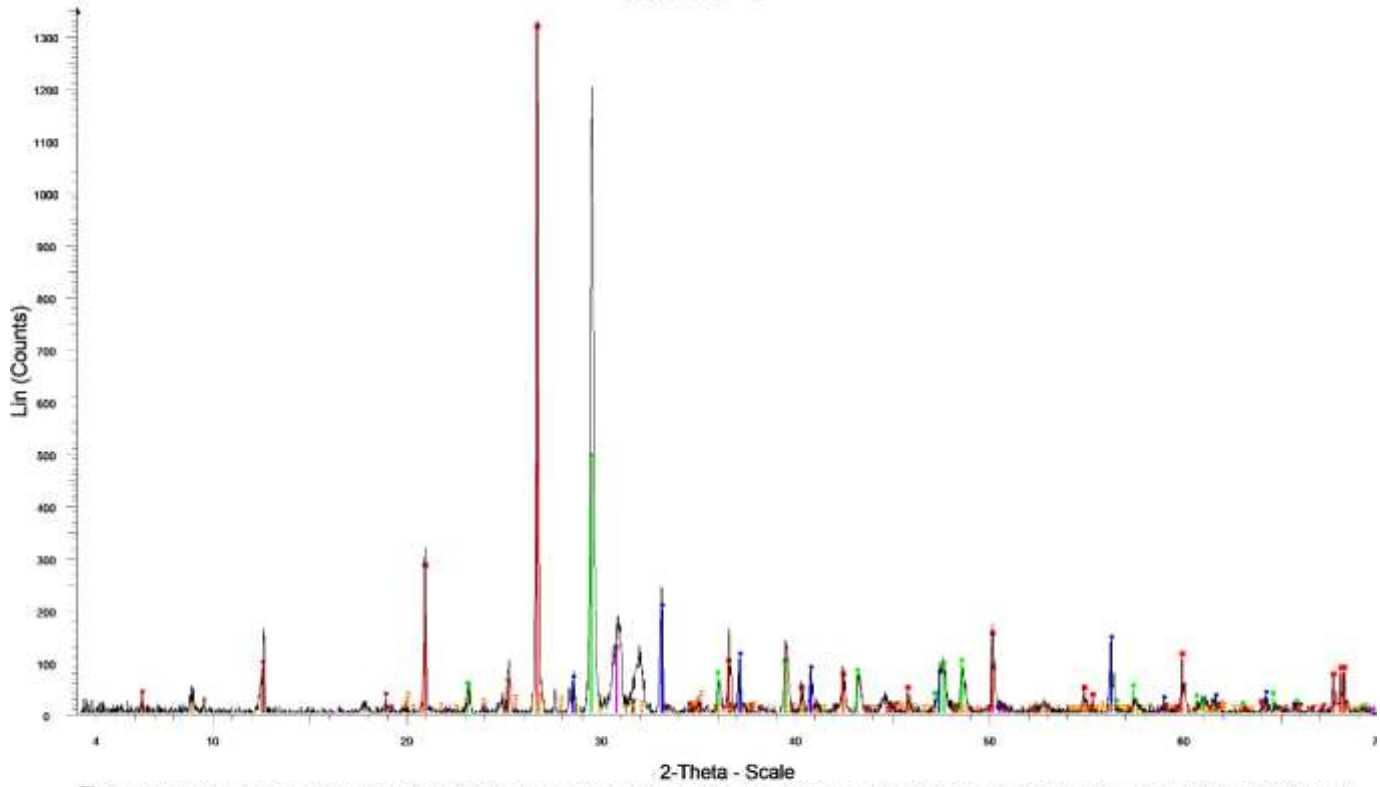
## Lavrio 8



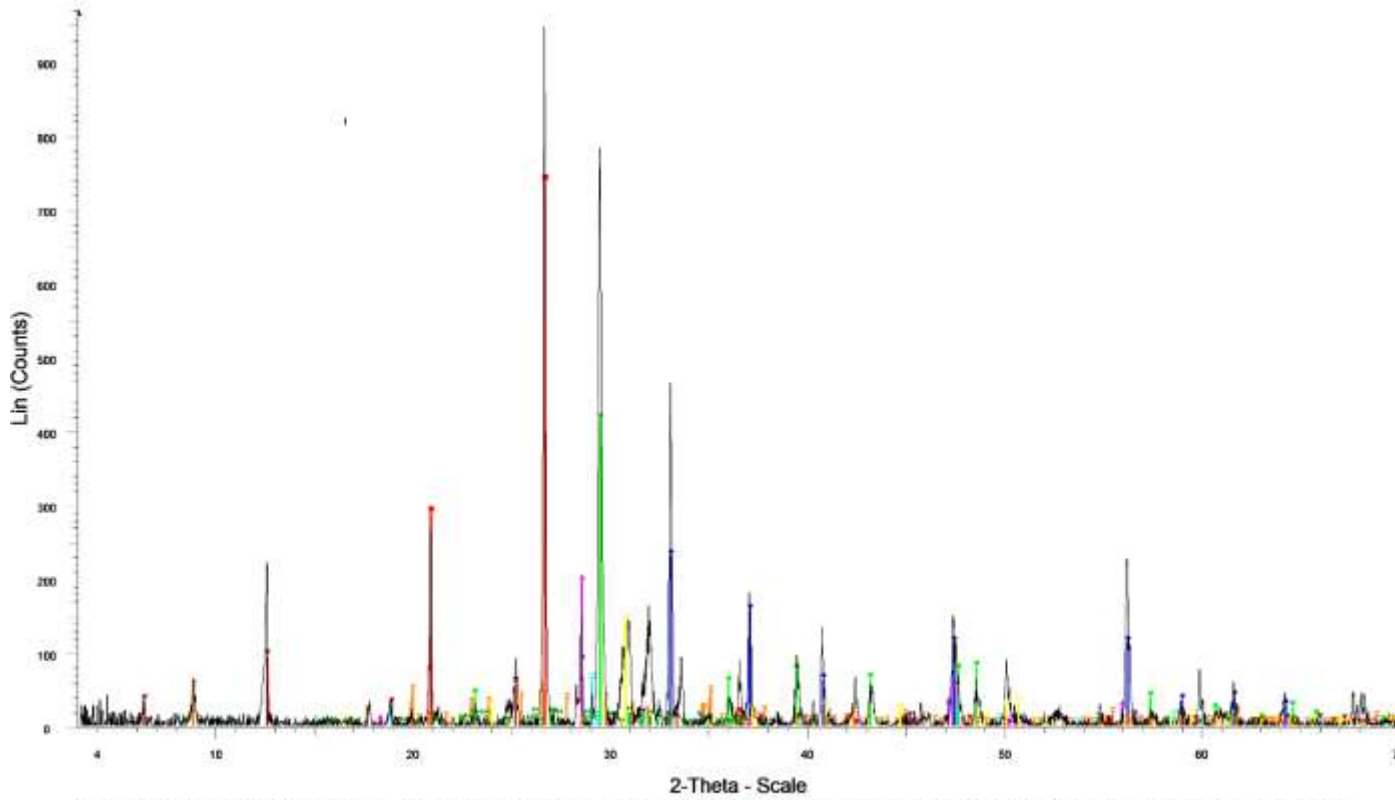
File: 1 A\_XORIS PASS SEP 18 REC V2-35 3 SEC\_P0544 NO-8 ORIONOMOU.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3  
 Operations: Background 1.000,1.000 [Import]

01-083-0930 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 58.54 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 3.1 - S-Q 40.9 % -	01-083-0971 (C) - Kaolinite - Al2(Si2O5)(OH)4 - Y: 4.23 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Triclinic - I/c PDF 1.1 - S-Q 8.7 % -
01-072-1652 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 30.50 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Rhombo R. axes - I/c PDF 3.2 - S-Q 25.8 % -	
00-041-0588 (*) - Ankerite - Ca(Fe,Mg)(CO3)2 - Y: 6.15 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Rhombo R. axes - I/c PDF 2.8 - S-Q	
01-075-0948 (C) - Muscovite - KAl3(Si3O10)(OH)2 - Y: 4.06 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Monoclinic - I/c PDF 2.9 - S-Q	
01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS2 - Y: 6.02 % - d x by 1 - WL: 1.5406 - Cubic - I/c PDF 2.6 - S-Q 6.6 % -	
01-086-1366 (C) - Muscovite 2M1 - from Himalaya mine, Mesa Grande, California, USA - KD 3441 96/AB 9552 8501	

# Lavrio 9



# Lavrio 10



File: 1\_A\_XDRS\_PASSI SEP 18 RECIV 2-35 3 SEC\_F0546 NO-10 ORIONOMOU.raw - Type: 2Th/Th locked - Slit: 3  
Operations: Background 1,000,1,000 | Import

01-063-2495 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 76.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 0.6 -	00-030-0693 (C) - Metamorphite - Pb7Sb8S19 - Y: 1.82 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - I/c PDF 1.6 -
01-071-2219 (C) - Pyrite - FeS2 - Y: 23.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - I/c PDF 2.6 -	01-077-2240 (C) - Scheelite - CaMoO4 - Y: 6.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - I/c PDF 7.3 -
01-072-1652 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 42.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - I/c PDF 3.2 -	01-084-2067 (C) - Arkanite - CaMg0.27Fe0.73CO3]2 - Y: 14.52 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - I/c PD
00-044-1476 (*) - Stannite - Cu2FeSnS4 - Y: 20.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal -	
00-029-0701 (S) - Clinoclino-1MnS, ferrian - (Mg,Fe)6(Si,Al)H10(OH)6 - Y: 9.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monocli	
01-084-1306 (C) - Muscovite - KAl3Si3O10(OH)2 - Y: 5.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - I/c PDF 0.4 -	



## **II. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ SEM-EDS**

# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

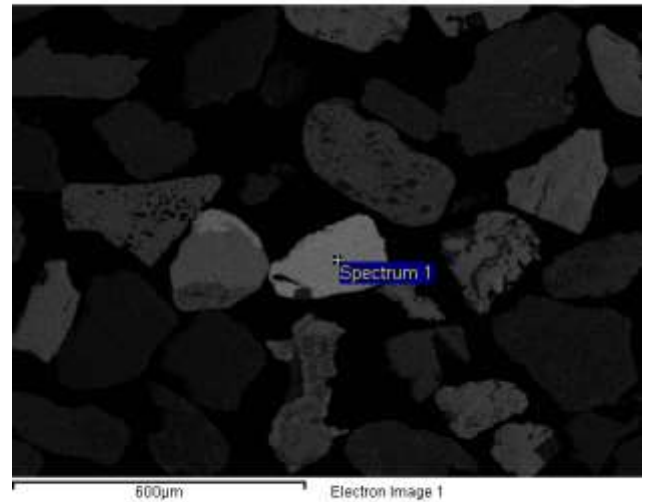
Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 2

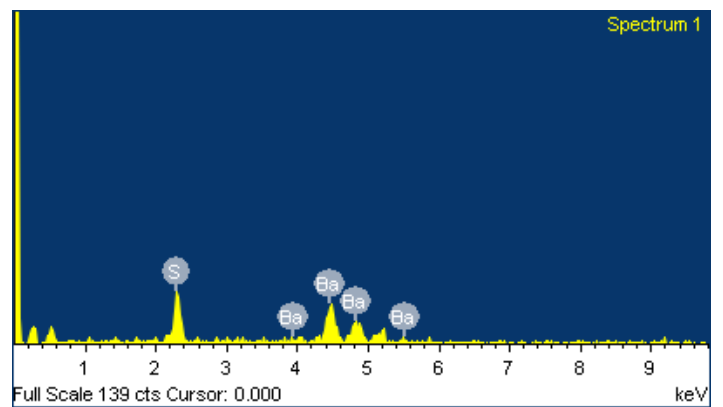
Standard :

S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM

Ba BaF2 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
S K	14.34	17.03	35.81	SO3
Ba L	57.49	15.94	64.19	BaO
O	28.16	67.03		
Totals	100.00			



Comment: barite 7\_1

**INCA**

# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

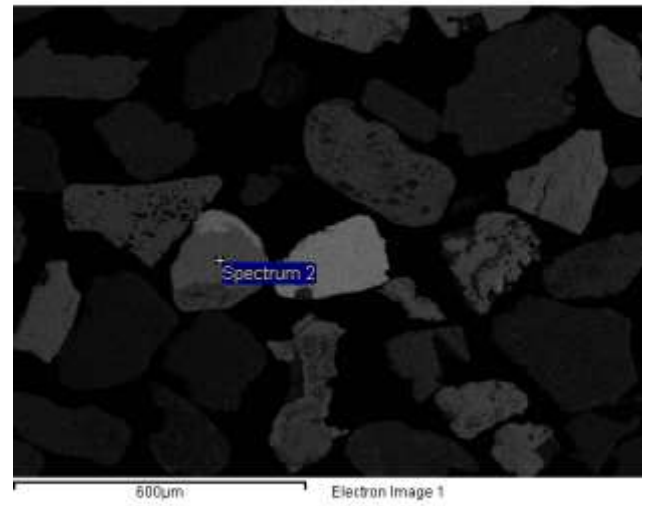
Number of iterations = 2

Standard :

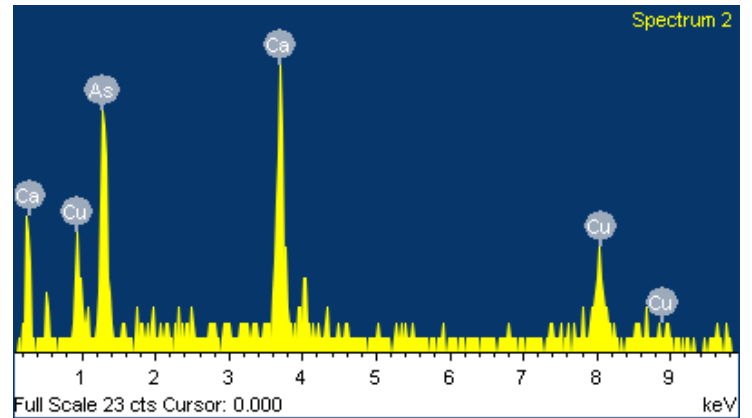
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

As InAs 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ca K	19.99	17.73	27.98	CaO
Cu K	23.98	13.41	30.02	CuO
As L	31.81	15.09	42.00	As2O3
O	24.21	53.77		
Totals	100.00			



Comment: Ca-Cu arsenate? 7\_2



# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 3

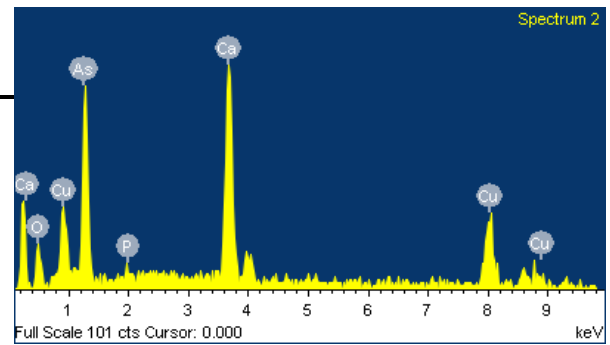
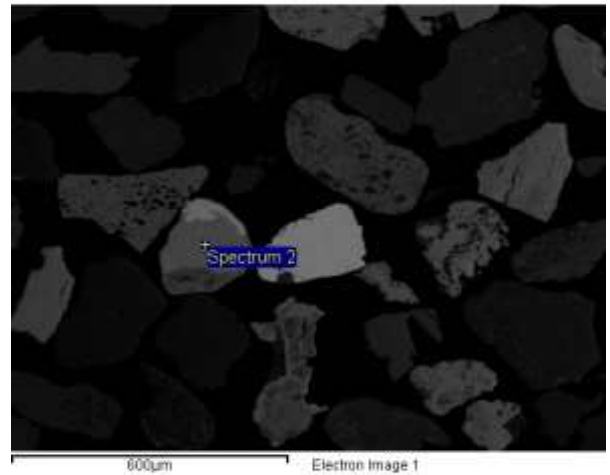
Standard :

P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

As InAs 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
P K	0.47	0.55	1.09	P2O5
Ca K	17.54	15.61	24.54	CaO
Cu K	27.86	15.64	34.88	CuO
As L	29.91	14.24	39.49	As2O3
O	24.21	53.97		



Comment: 7\_2b

# Project 1

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 0.264 keV

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 3

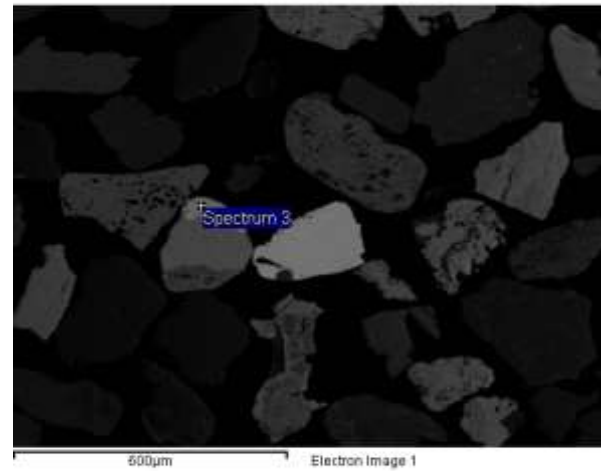
Standard :

S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM

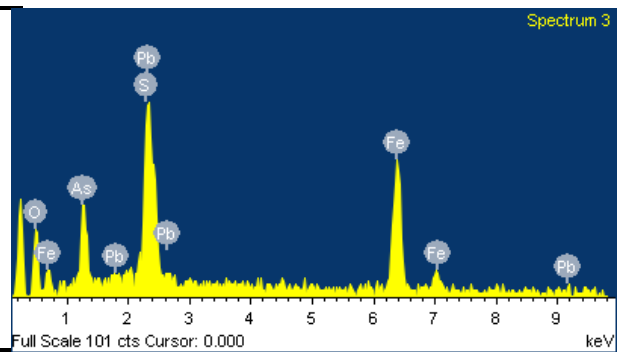
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

As InAs 1-Jun-1999 12:00 AM

Pb PbF2 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
S K	3.41	4.67	8.51	SO3
Fe K	32.06	25.23	41.24	FeO
As L	11.69	6.86	15.44	As2O3
Pb M	32.32	6.86	34.81	PbO
O	20.52	56.39		



Comment: mixed analysis 7\_3



# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

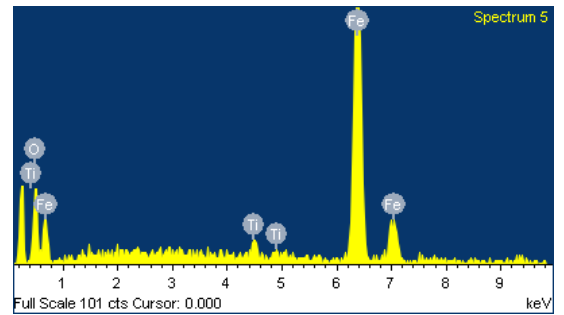
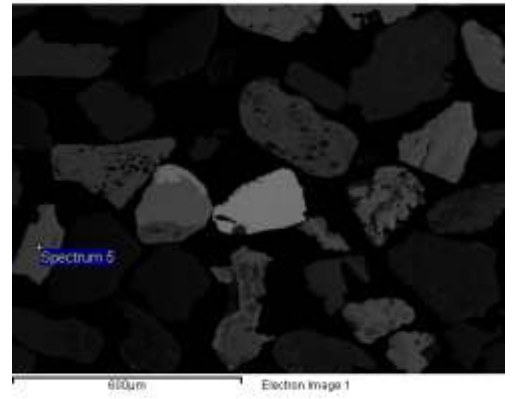
Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 2

Standard :

Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ti K	1.59	1.05	2.64	TiO2
Fe K	68.09	38.74	97.36	Fe2O3
O	30.32	60.21		

Comment: Ti-magnetite 7\_4



# Project 1

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 0.267 keV

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

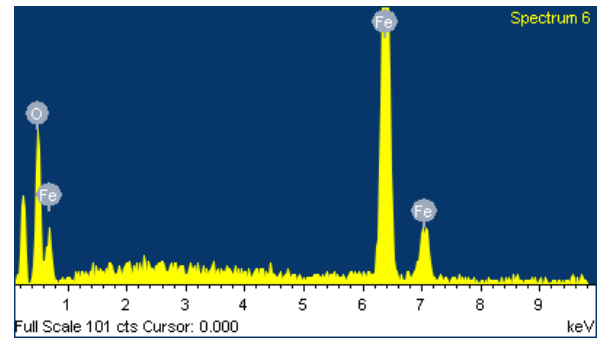
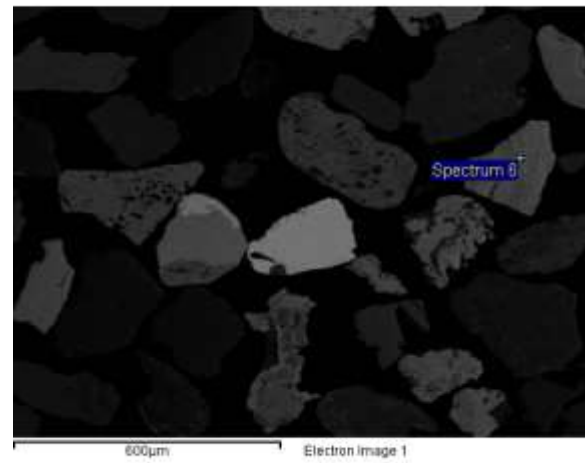
Number of iterations = 2

Standard :

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Fe K	69.94	40.00	100.00	Fe2O3
O	30.06	60.00		
Totals	100.00			

Comment: 7-5



**INCA**

# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 3

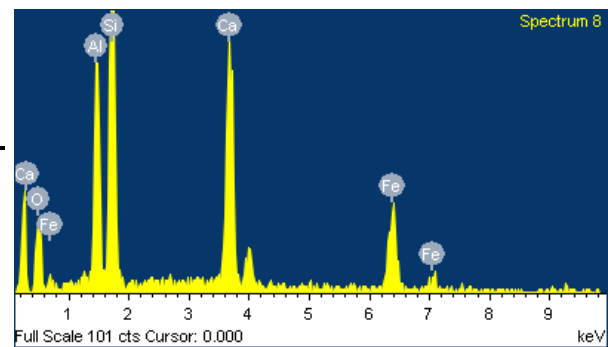
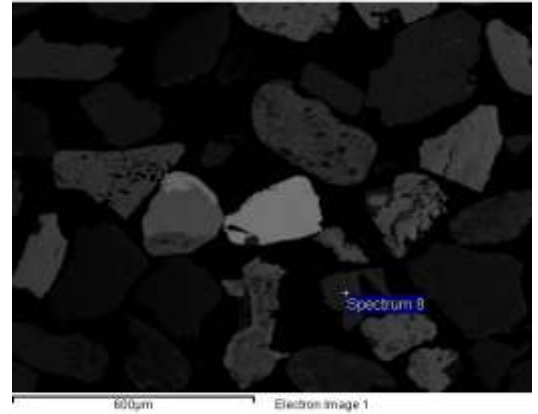
Standard :

Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	9.99	8.69	18.88	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	18.87	15.77	40.37	SiO <sub>2</sub>
Ca K	16.92	9.91	23.67	CaO
Fe K	13.27	5.58	17.08	FeO
O	40.94	60.06		

Comment: 7\_6

**INCA**



# Project 1

Spectrum processing :

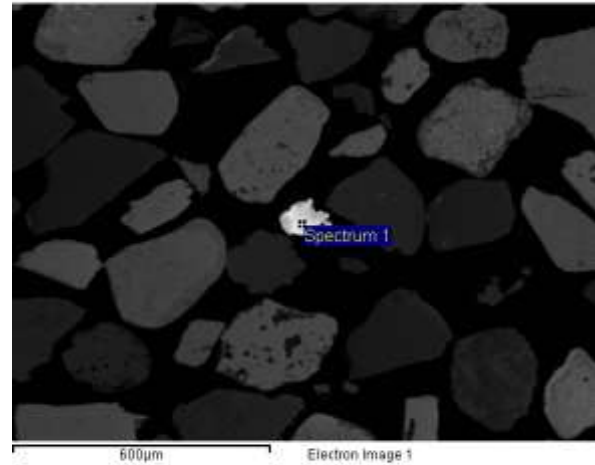
Peak possibly omitted : 0.264 keV

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

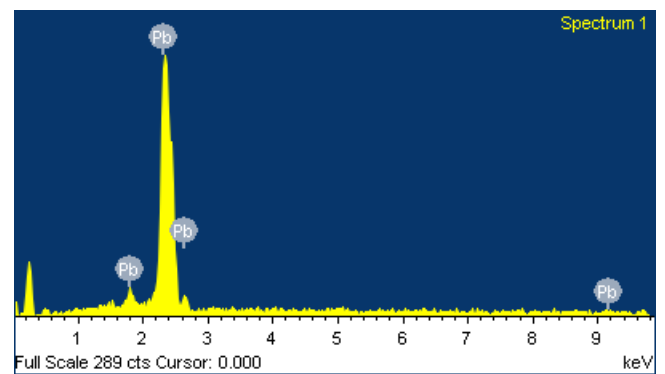
Number of iterations = 2

Standard :

Pb PbF2 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Pb M	92.83	50.00	100.00	PbO
O	7.17	50.00		
Totals	100.00			



**INCA**

Comment: 7-7

# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 3

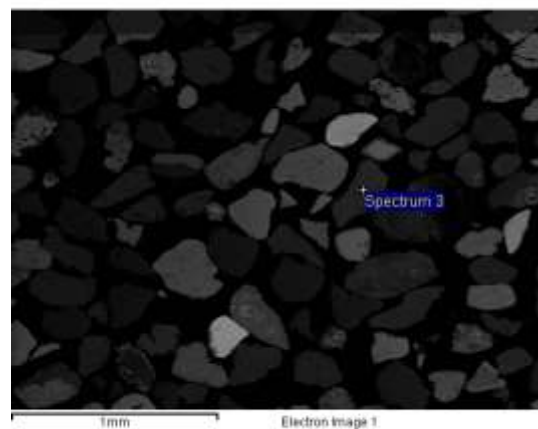
Standard :

Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

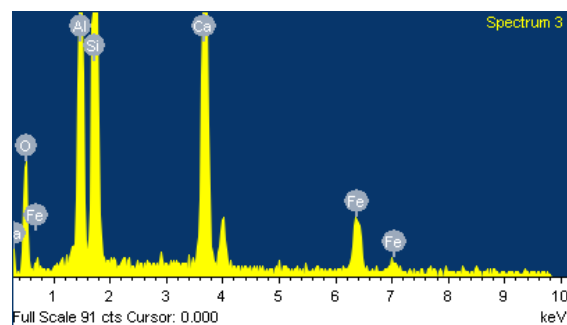
Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	13.14	11.08	24.83	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	18.93	15.33	40.50	SiO <sub>2</sub>
Ca K	17.42	9.89	24.38	CaO
Fe K	8.00	3.26	10.29	FeO
O	42.50	60.44		



Comment: 7\_15



# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 3

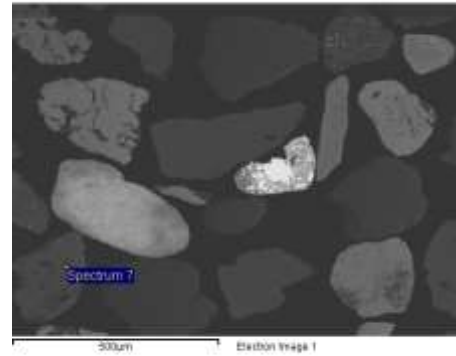
Standard :

Al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

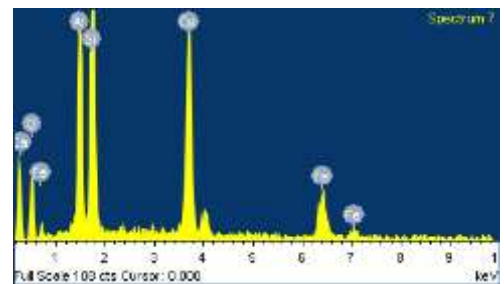
Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	11.76	10.01	22.22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	19.10	15.61	40.85	SiO <sub>2</sub>
Ca K	17.97	10.30	25.14	CaO
Fe K	9.17	3.77	11.79	FeO
O	42.01	60.31		



Comment: 7\_24

# Project 1

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

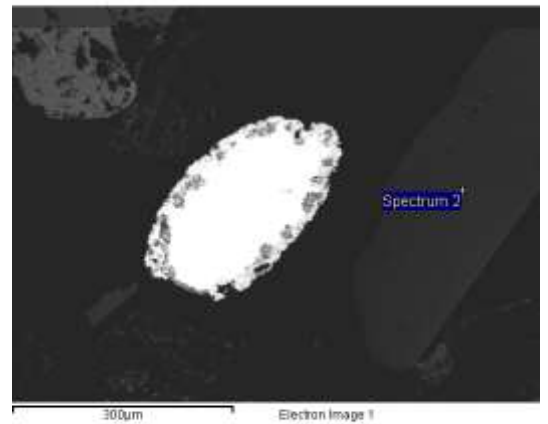
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

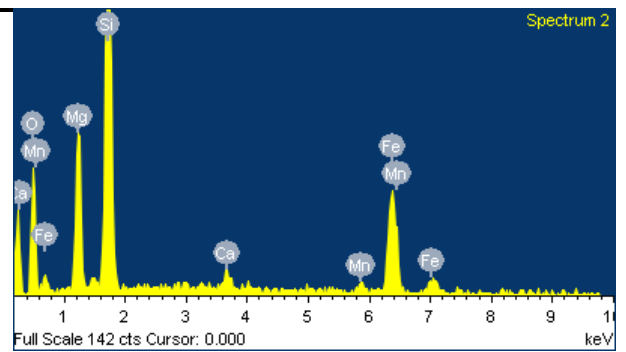
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight %	Atomic%	Compd%	Formula
Mg K	10.21	9.65	16.93	MgO
Si K	25.07	20.52	53.64	SiO2
Ca K	1.09	0.63	1.53	CaO
Mn K	1.47	0.61	1.89	MnO
Fe K	20.22	8.32	26.01	FeO
O	41.94	60.26		
Totals	100.00			



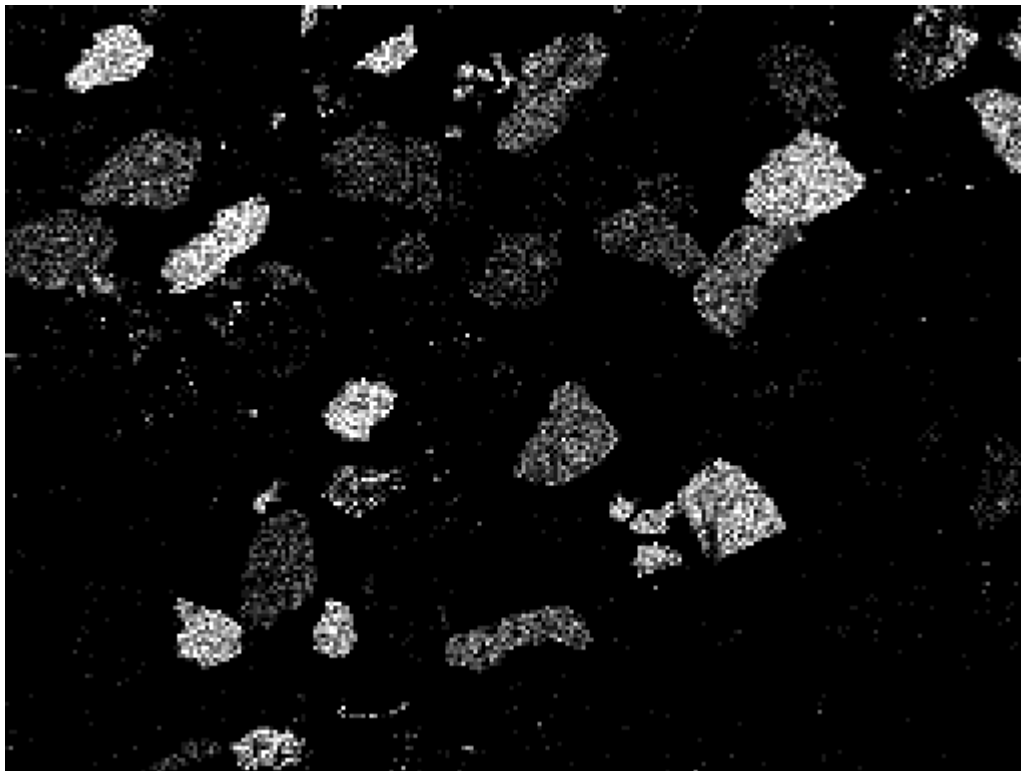
Comment: 7\_26

Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις πρενίτη και υπολογισμός ατομικών αναλογιών						
Δείγμα/Ανάλυση	7_6	7_15	7_24			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.88	24.83	22.22			
SiO <sub>2</sub>	40.37	40.50	40.85			
CaO	23.67	24.38	25.14			
FeO	17.08	10.29	11.79			
SO <sub>3</sub>	ND	ND	ND			
K <sub>2</sub> O	ND	ND	ND			
Υπολογισμός ατομικών αναλογιών στα 11 οξείδια						
Al	0,9559	1,2188	1,1011			
Si	1,7347	1,6863	1,7171			
S	ND	ND	ND			
K	ND	ND	ND			
Ca	1,0901	1,0879	1,133			
Fe	0,6138	0,3586	0,4147			
Επομένως ο χημικός τύπος του πρενίτη στο δείγμα που αναλύθηκε είναι:						
(Ca <sub>1,088</sub> )(Al <sub>0,9559-1.2188</sub> ,Fe <sub>0,3586-0,6138</sub> )Si <sub>1,6863-1,7347</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>						

Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις πυρόξενου και υπολογισμός ατομικών αναλογιών		
Δείγμα/Ανάλυση	7_26	
MgO	16,93	
SiO <sub>2</sub>	53,64	
CaO	1,53	
MnO	1,89	
FeO	N.D	
Υπολογισμός ατομικών αναλογιών στα 6 οξείδια		
Mg	0,58	
Si	1,23	
Ca	0,038	
Mn	0,0367	
Fe	0	
Επομένως ο χημικός τύπος του πυρόξενου στο δείγμα που αναλύθηκε είναι:		
(Ca <sub>0,038</sub> )(Mg <sub>0,58</sub> Mn <sub>0,0367</sub> )Si <sub>1,23</sub> O <sub>6</sub>		

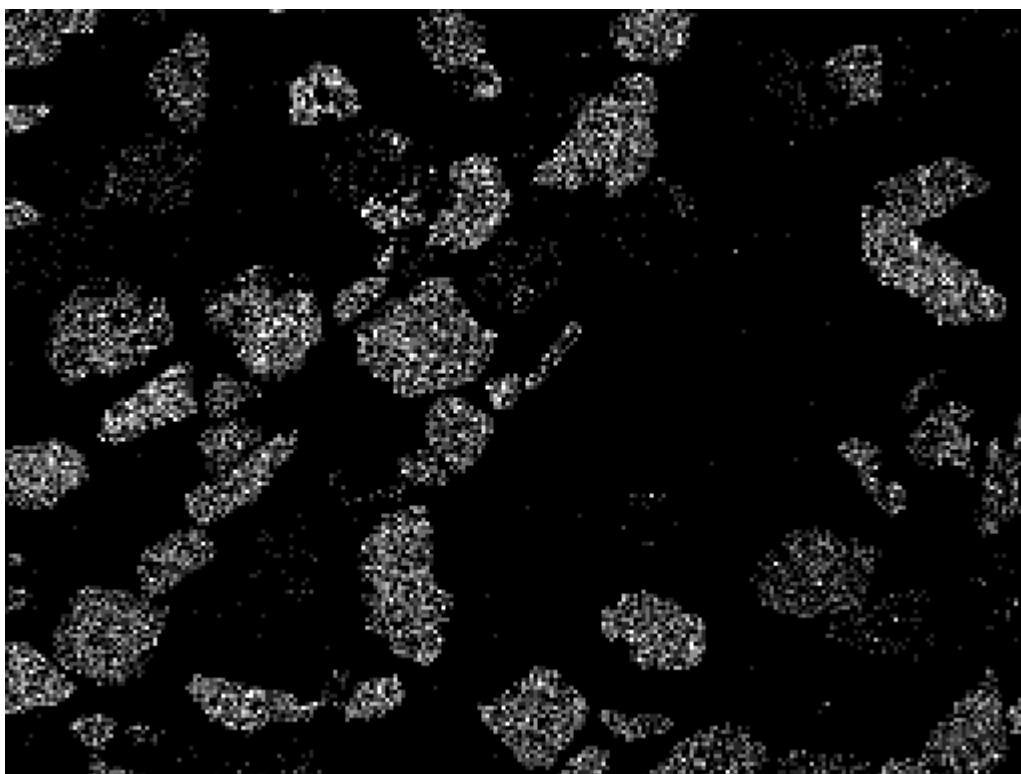
### **III. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (MAPPING)**

1ο Δείγμα παραλίας Οξυγόνου



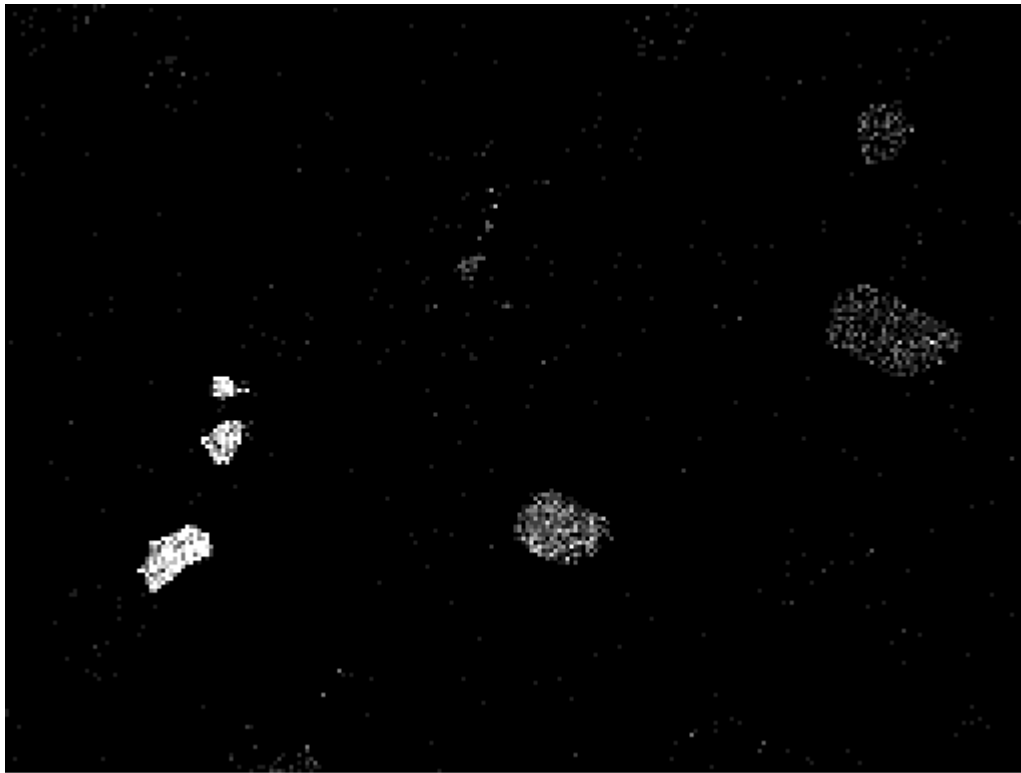
1mm

Si



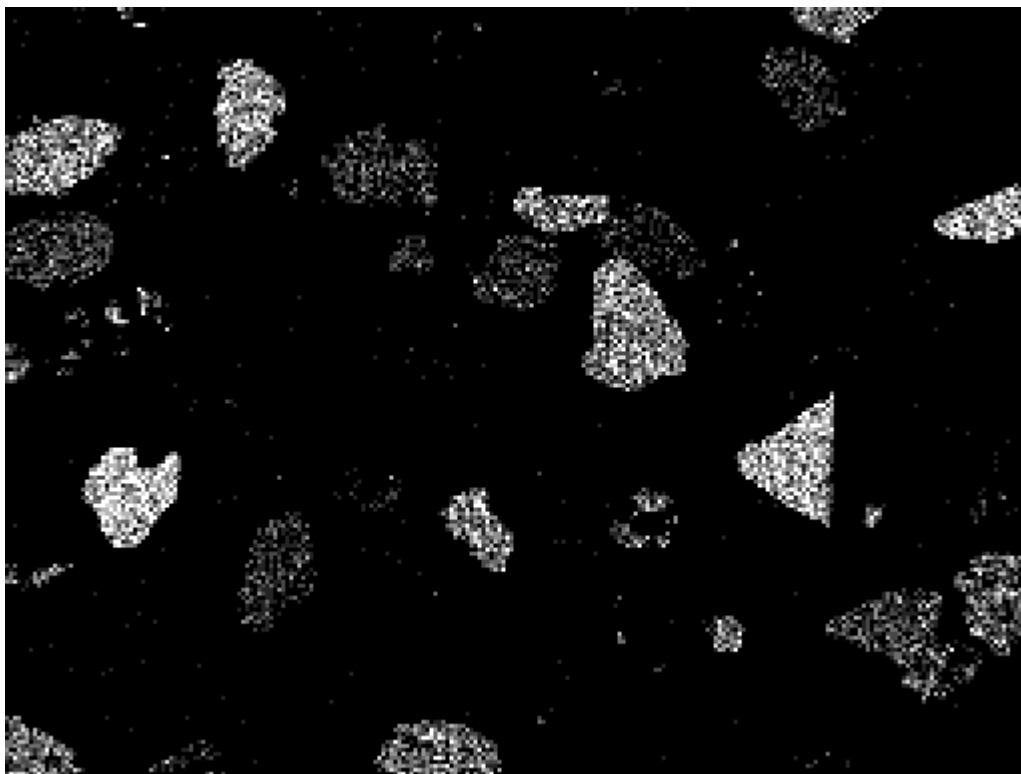
1mm

Fe



1mm

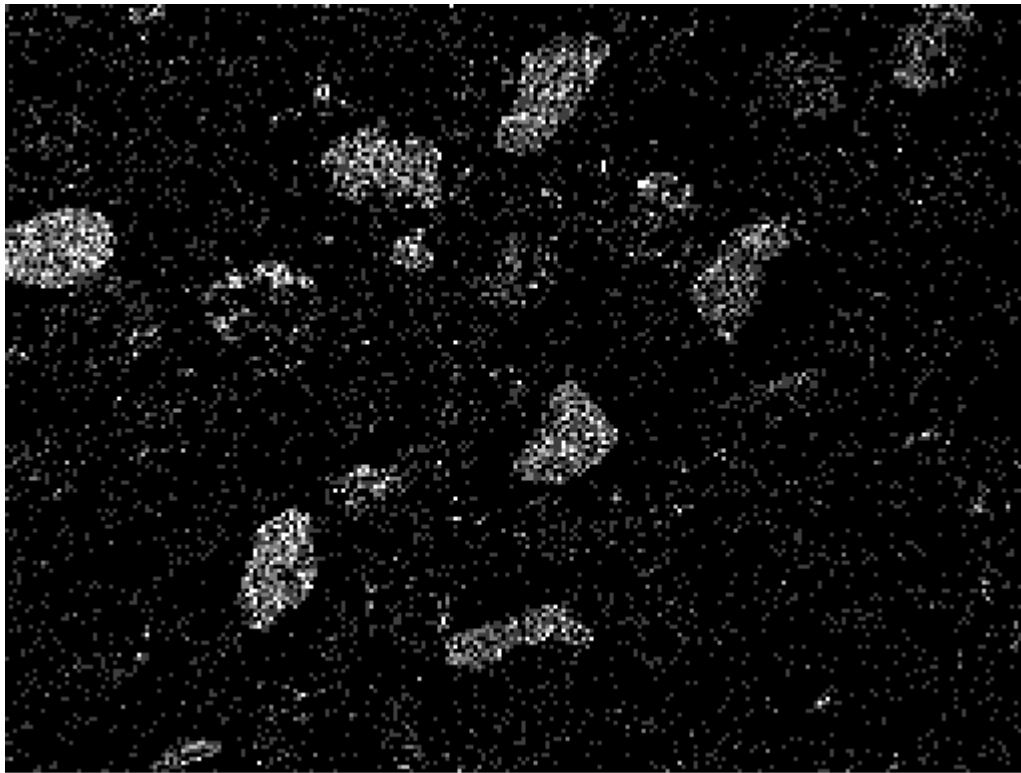
S



1mm

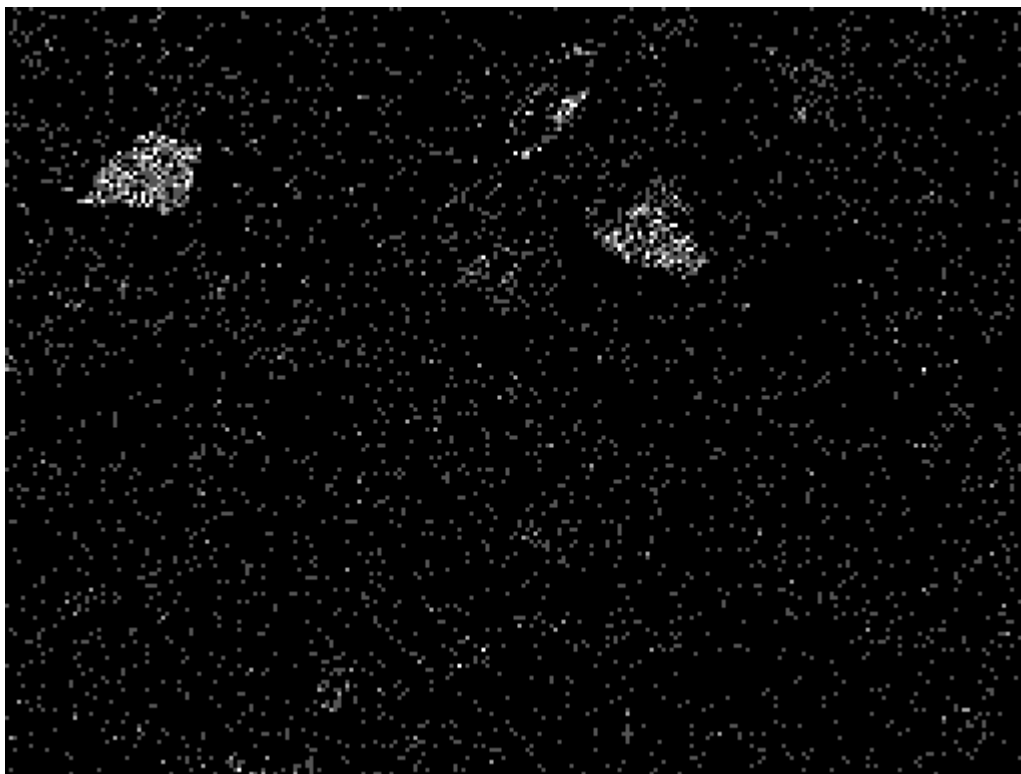
Ca





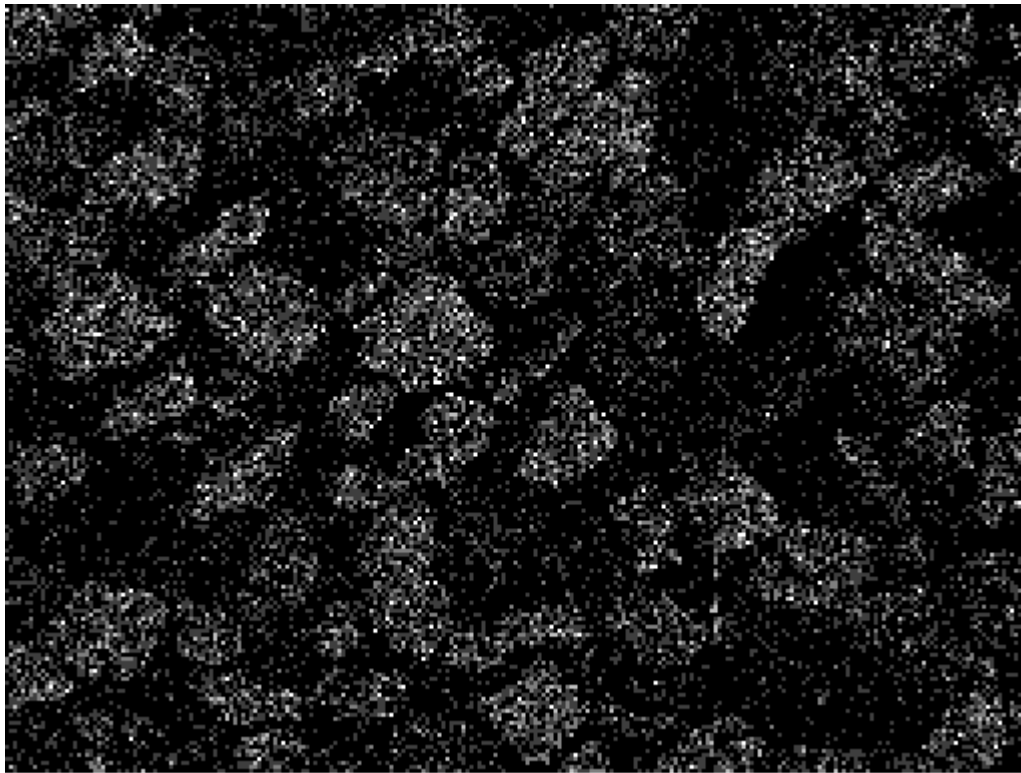
1mm

Al



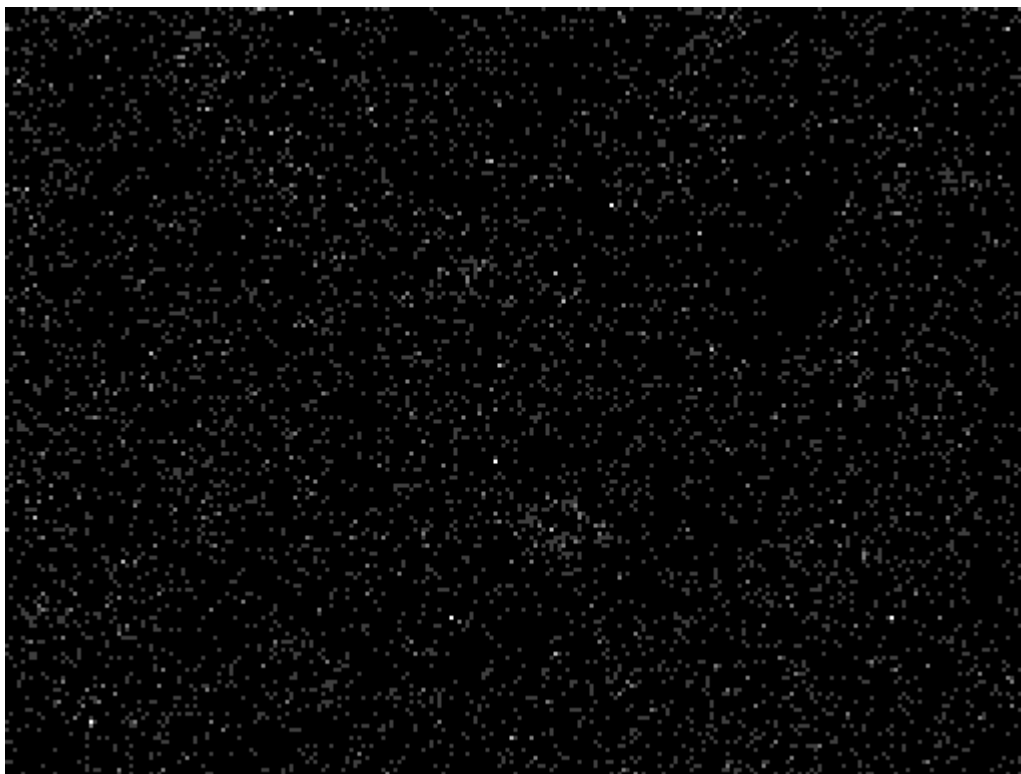
1mm

Mg



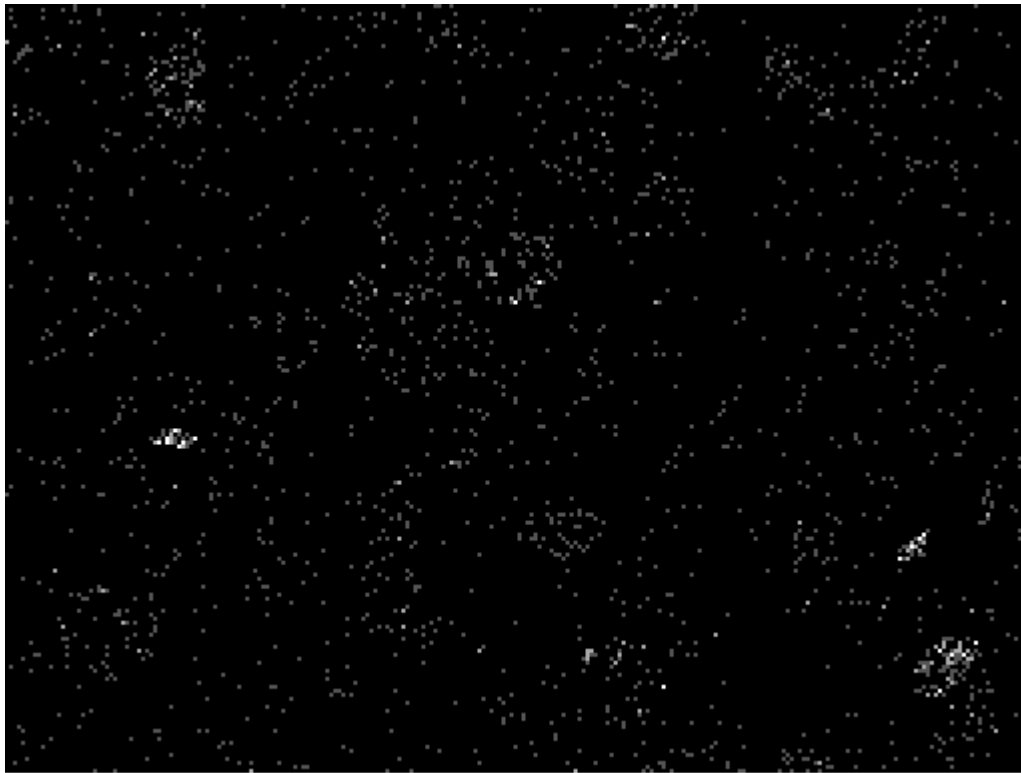
1mm

O



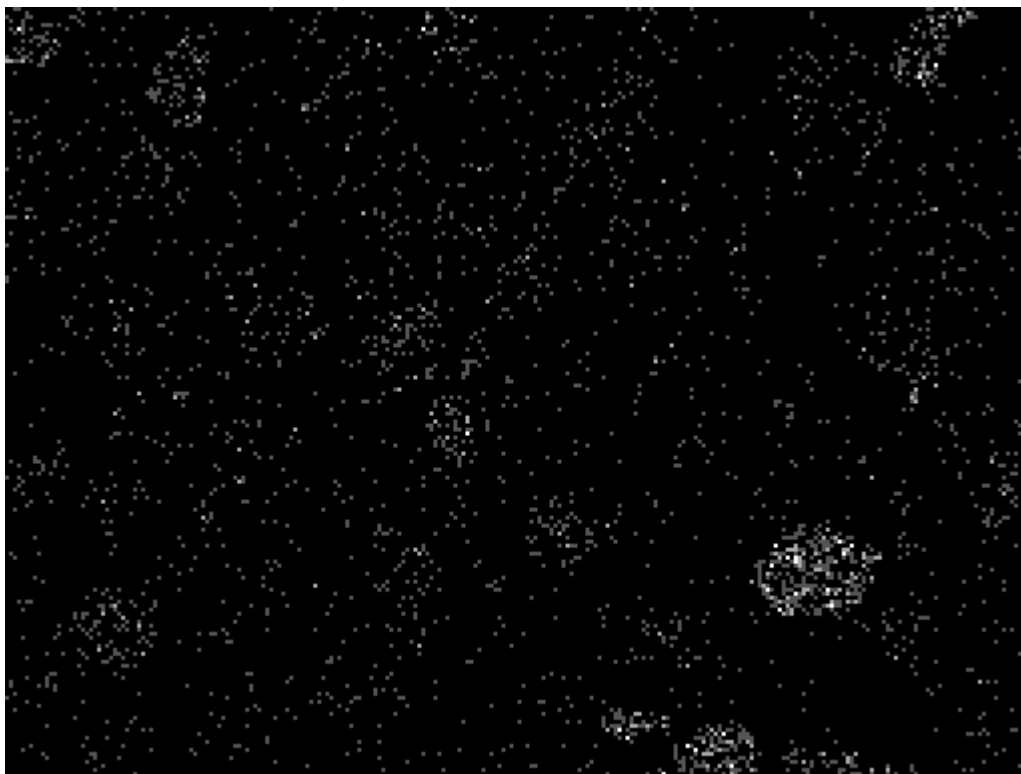
1mm

Cl



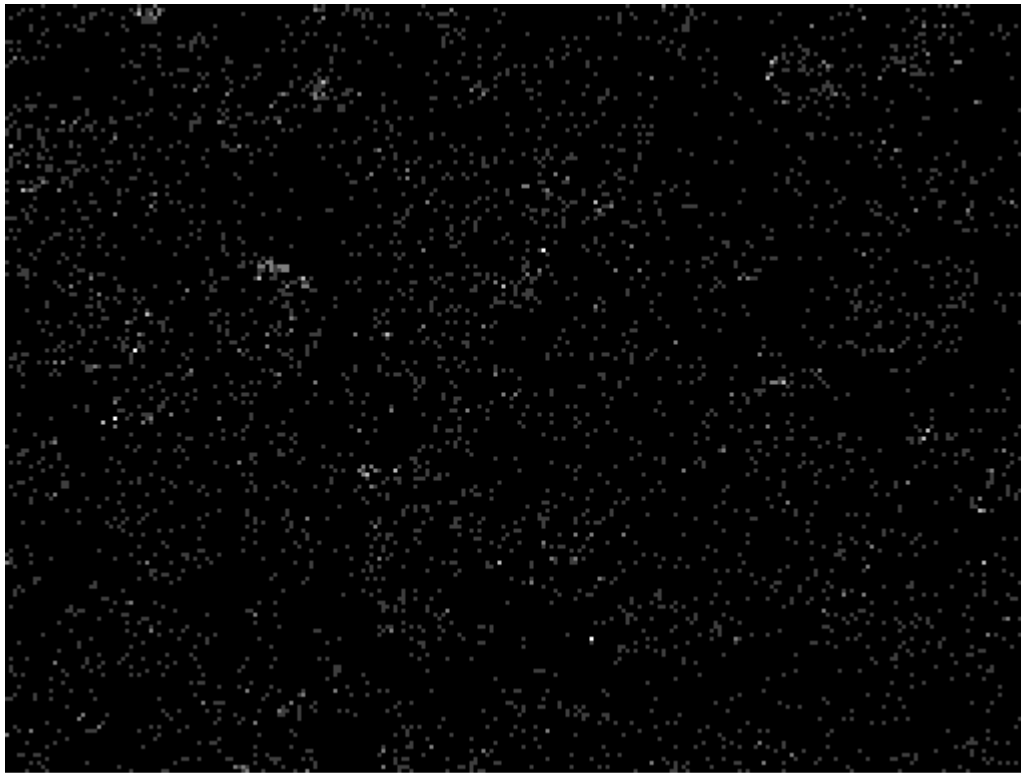
1mm

Zn



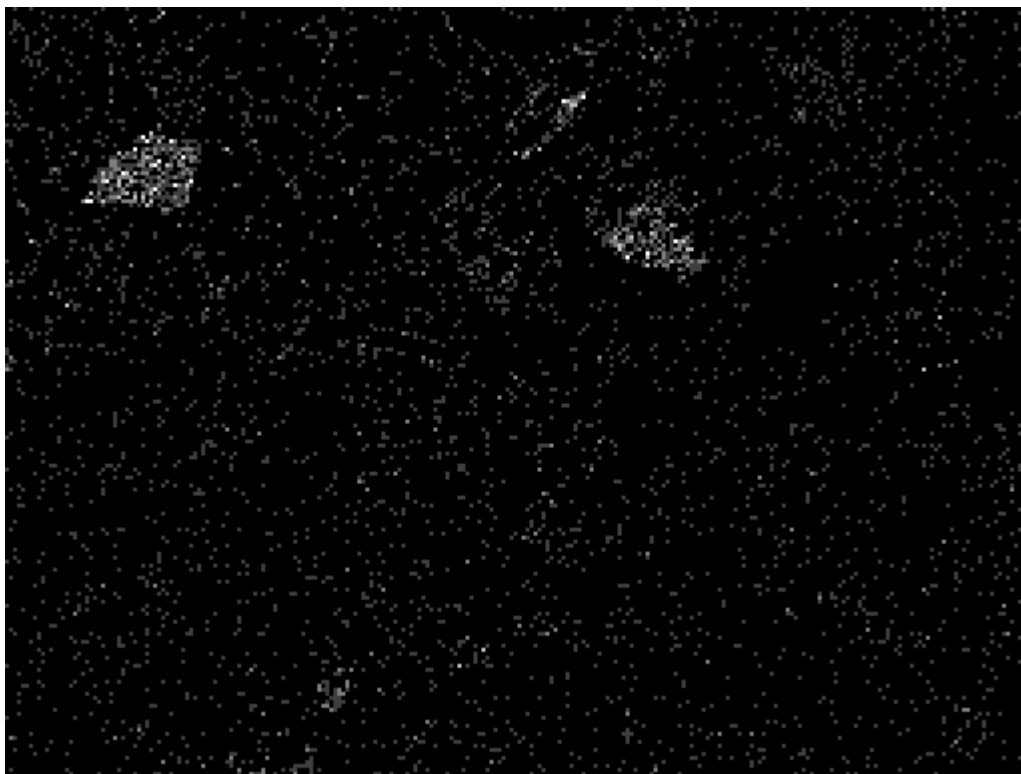
1mm

Mn



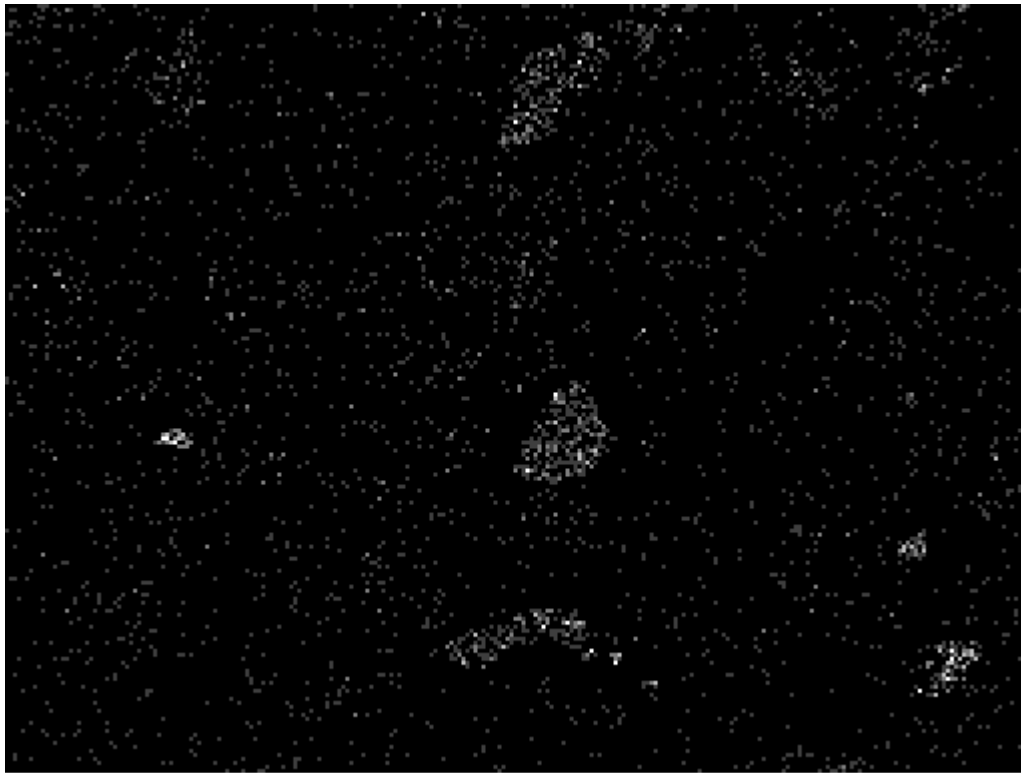
1mm

K



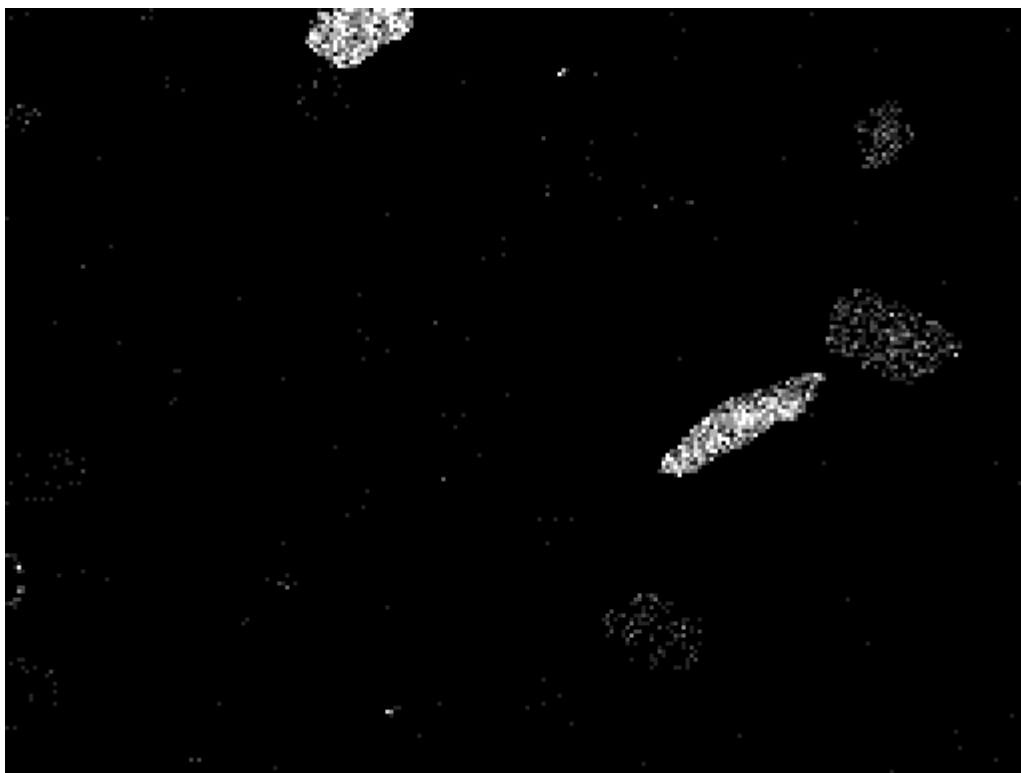
1mm

As



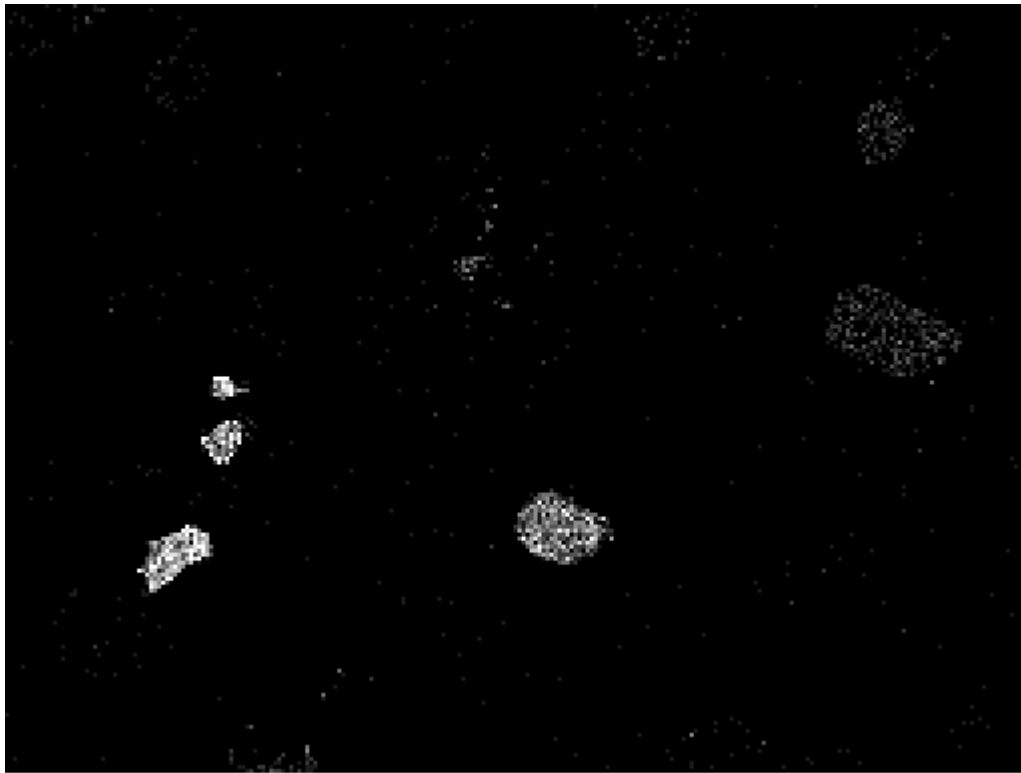
1mm

Na



1mm

Ti



1mm

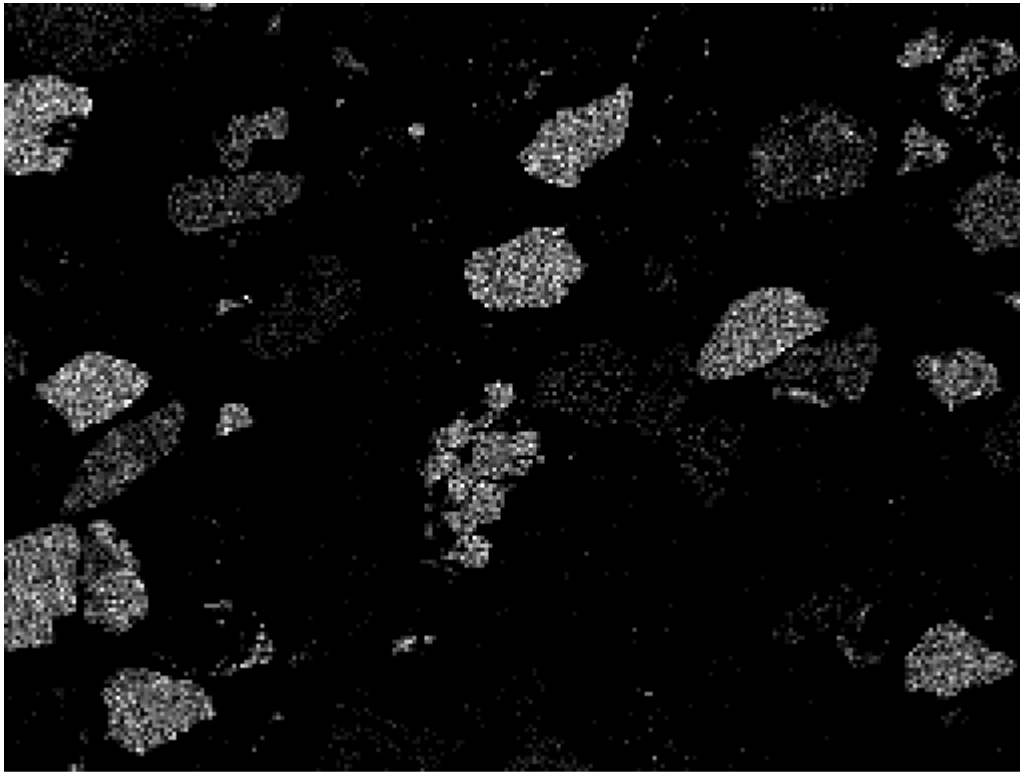
Pb



1mm

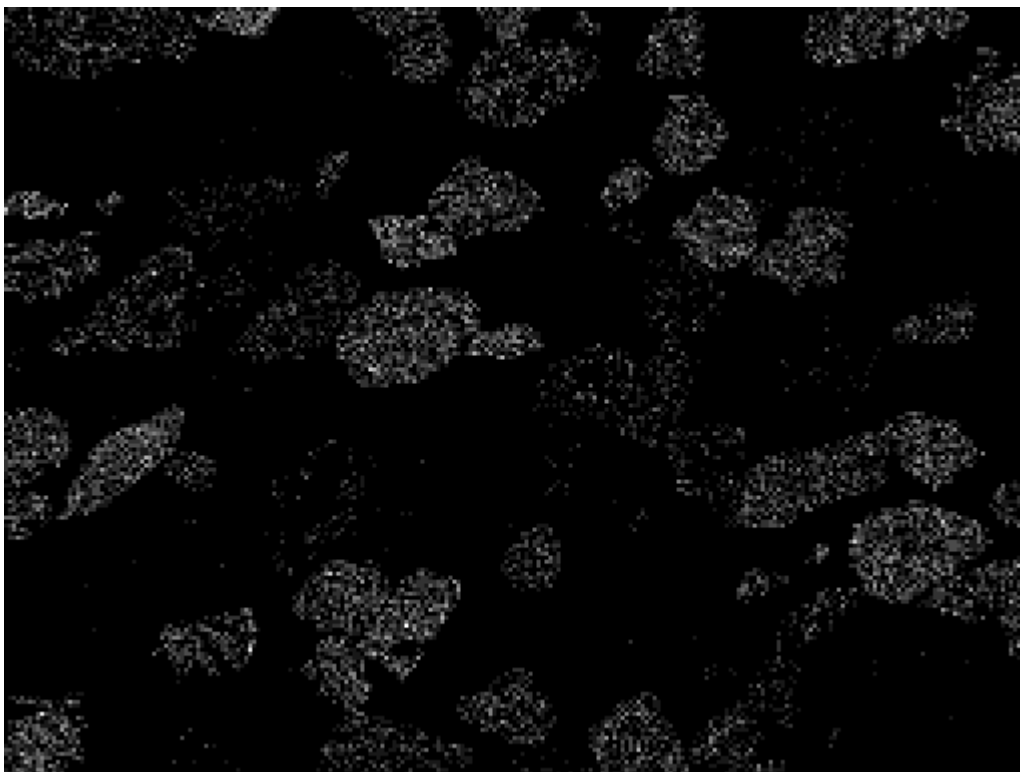
Cu

2ο Δείγμα παραλίας Οξυγόνου



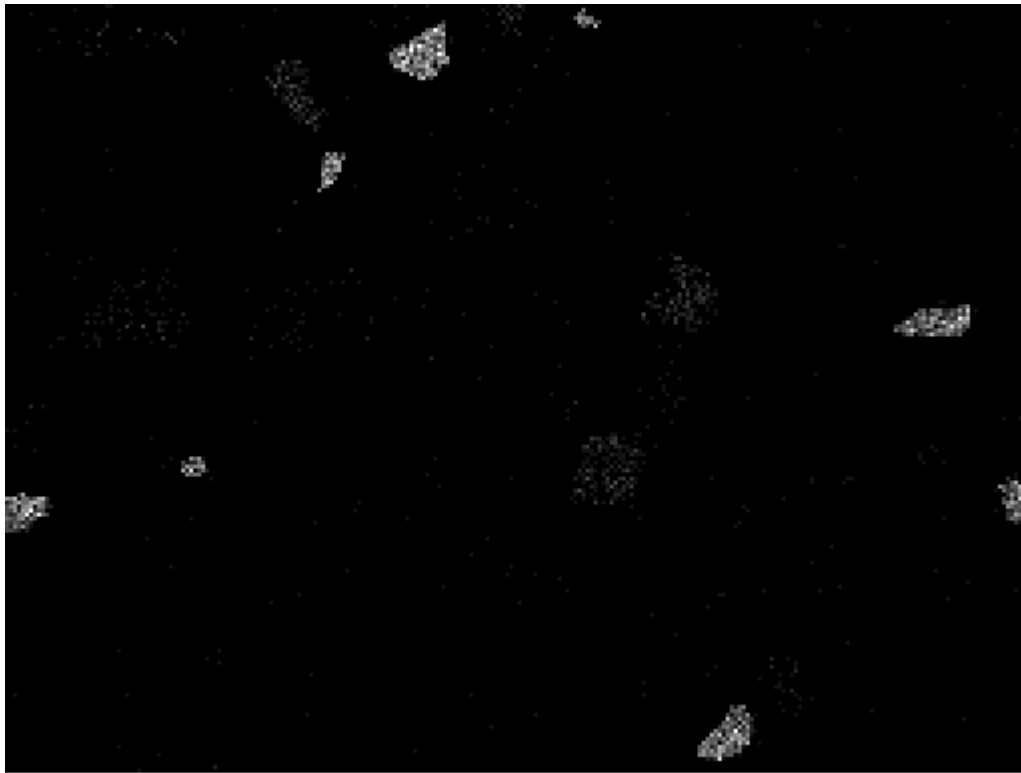
1mm

Si



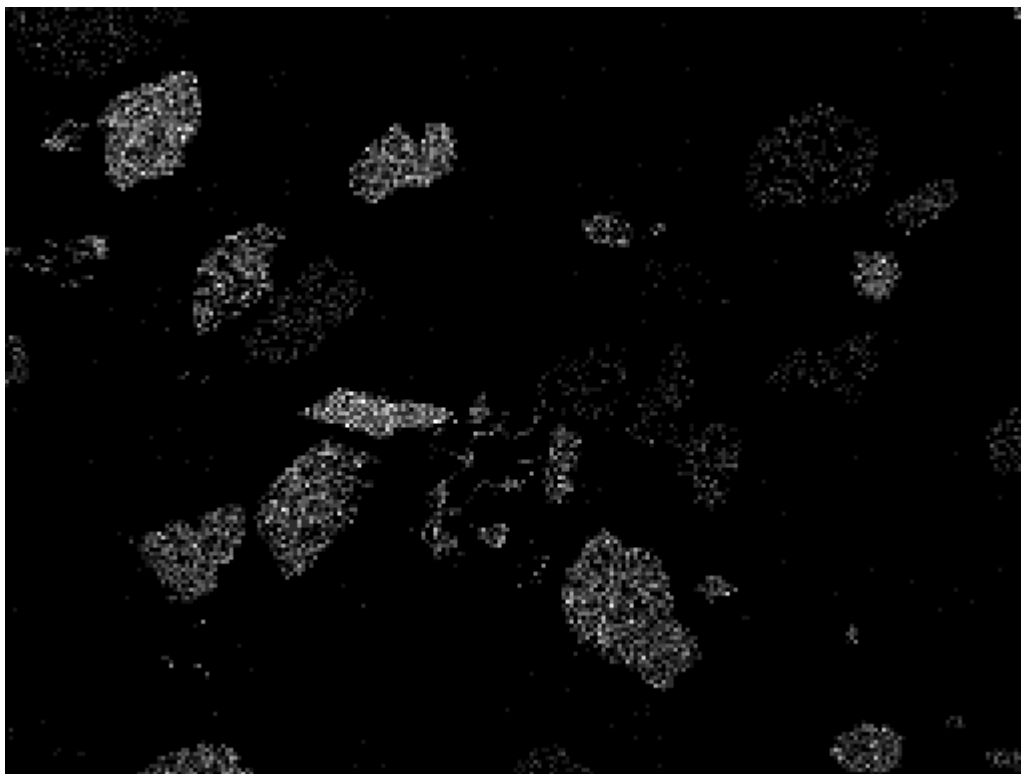
1mm

Fe



1mm

S



1mm

Ca





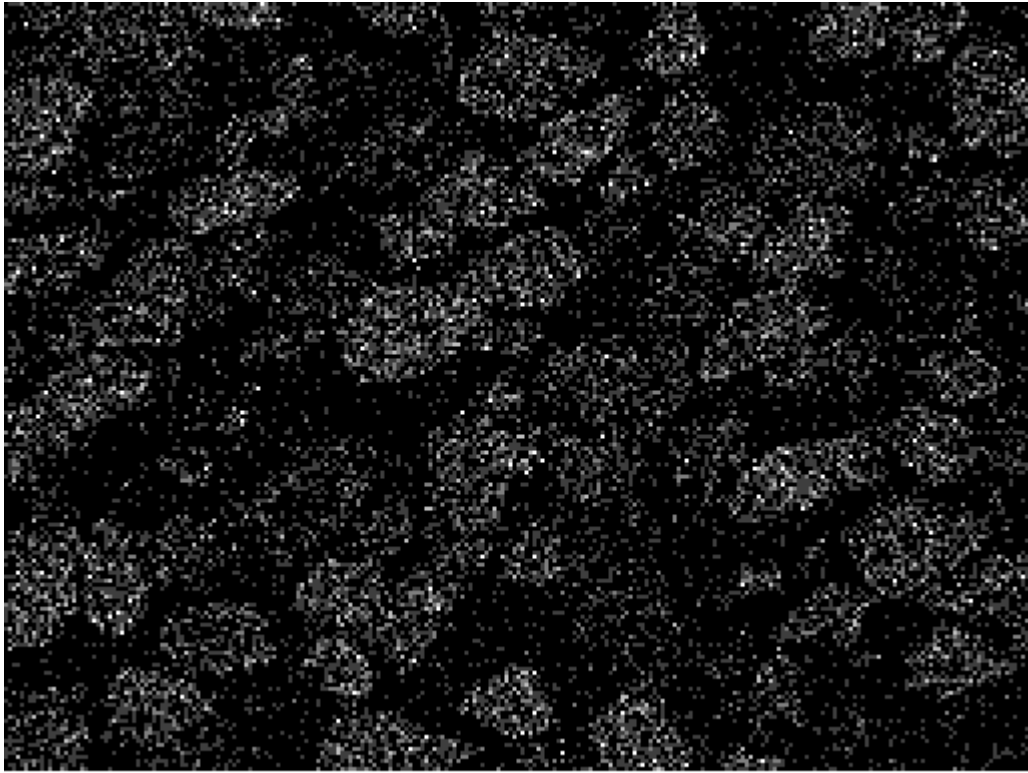
1mm

Al



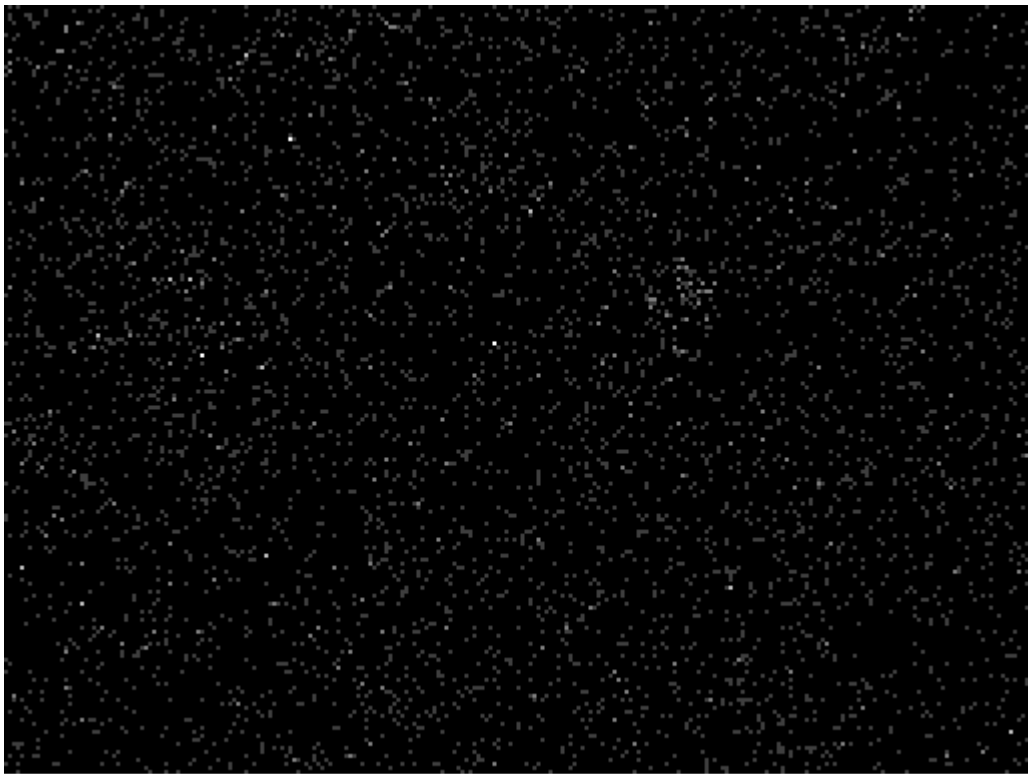
1mm

Mg



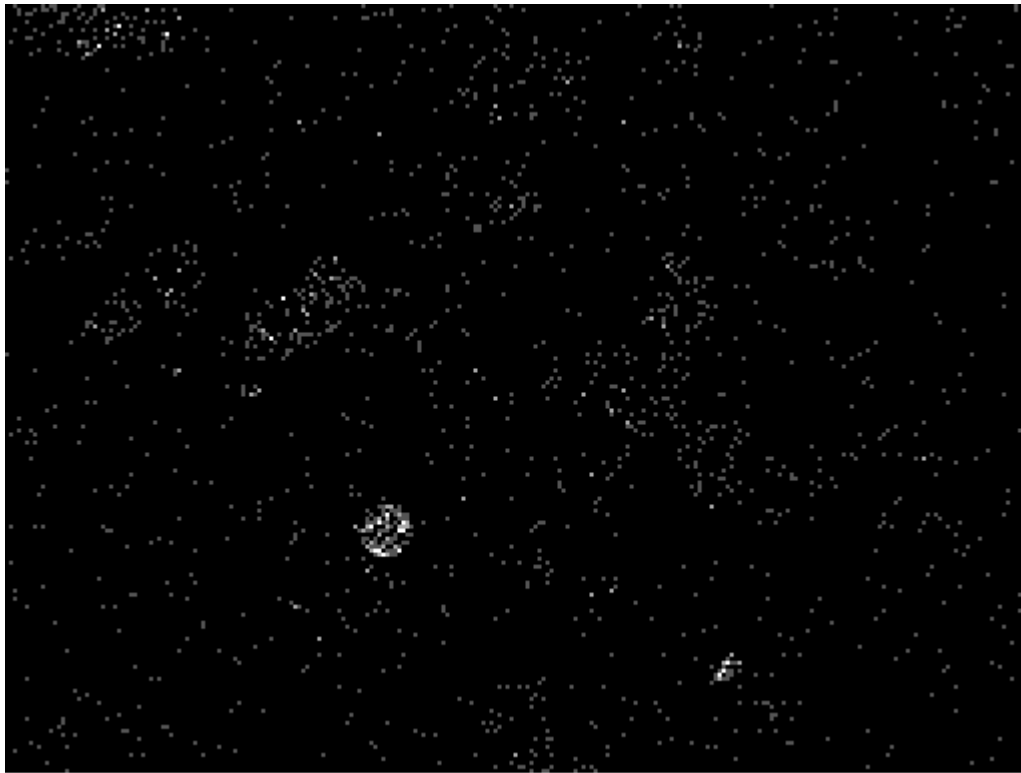
1mm

O



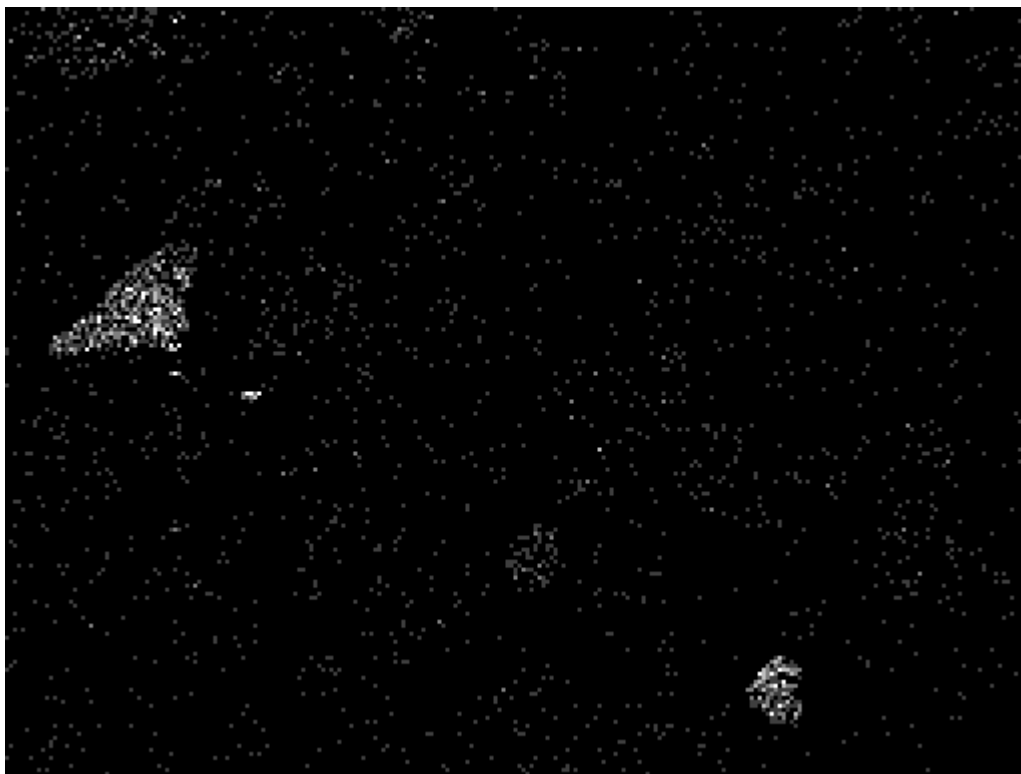
1mm

Cl



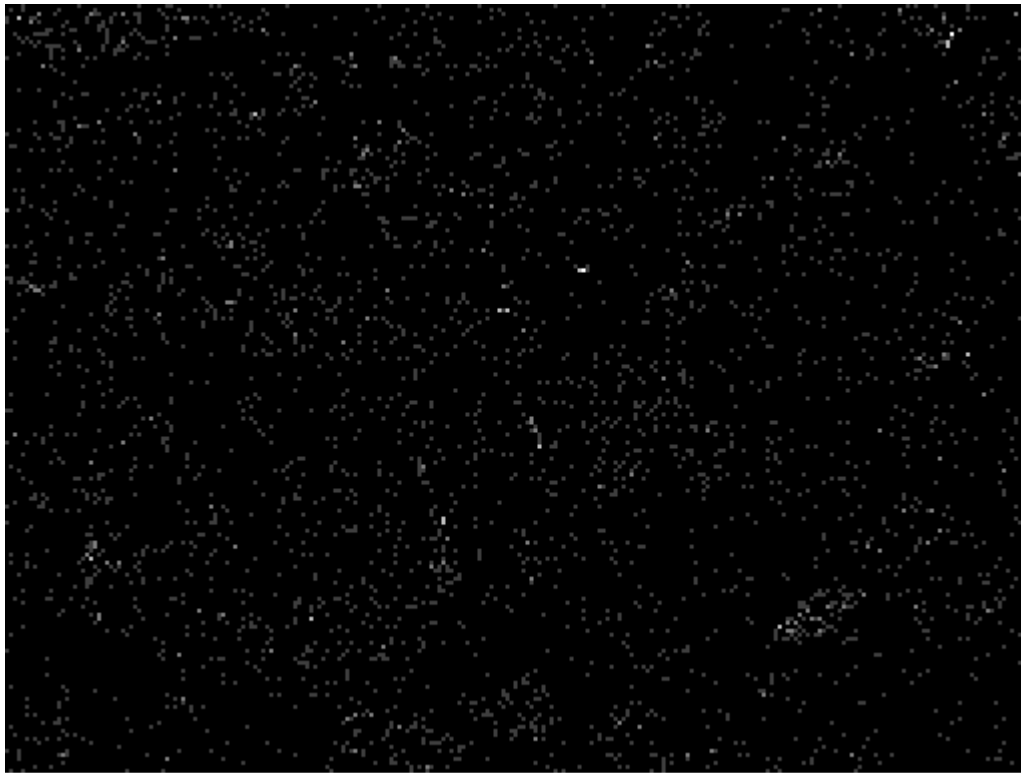
1mm

Zn



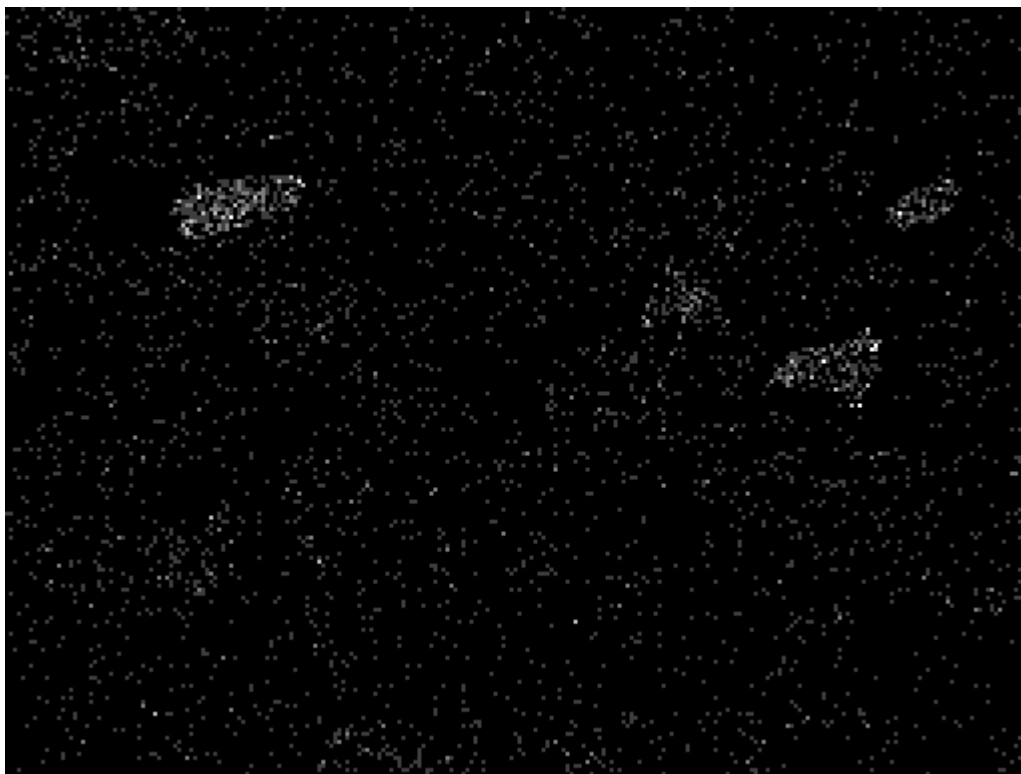
1mm

Mn



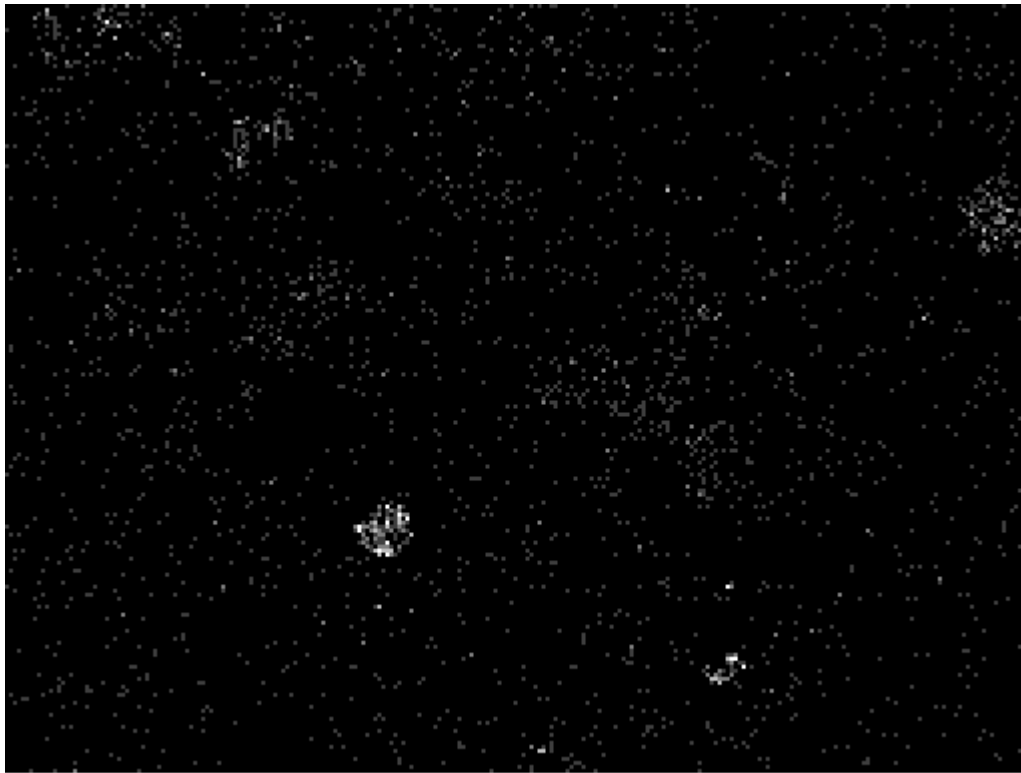
1mm

K



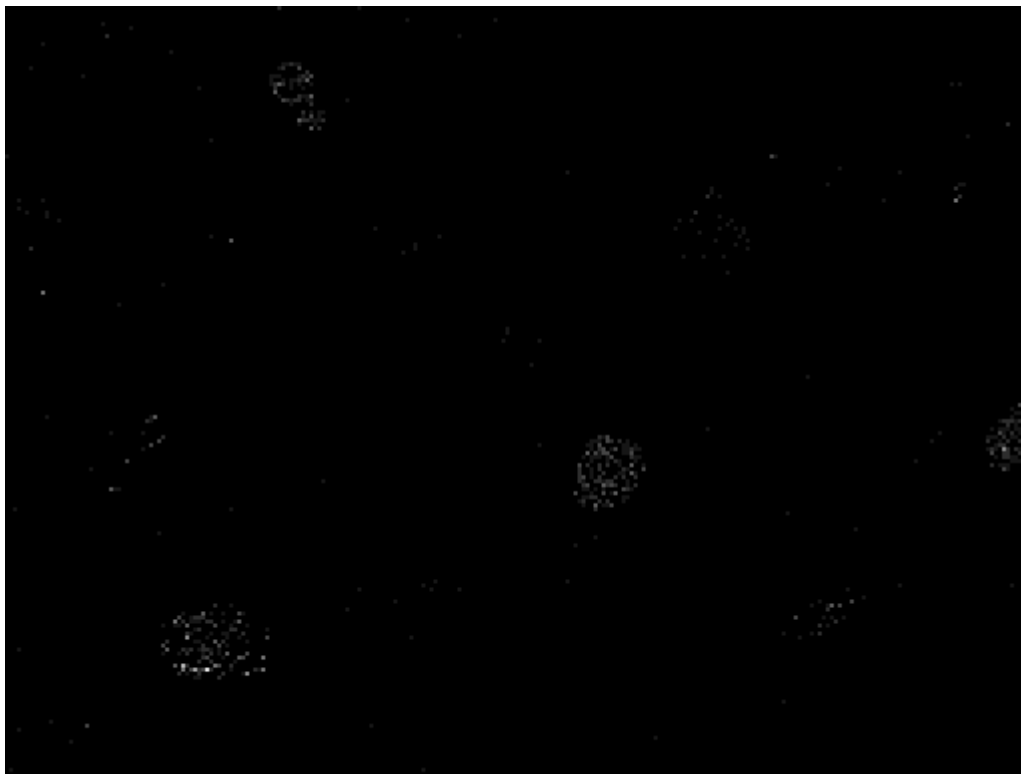
1mm

As



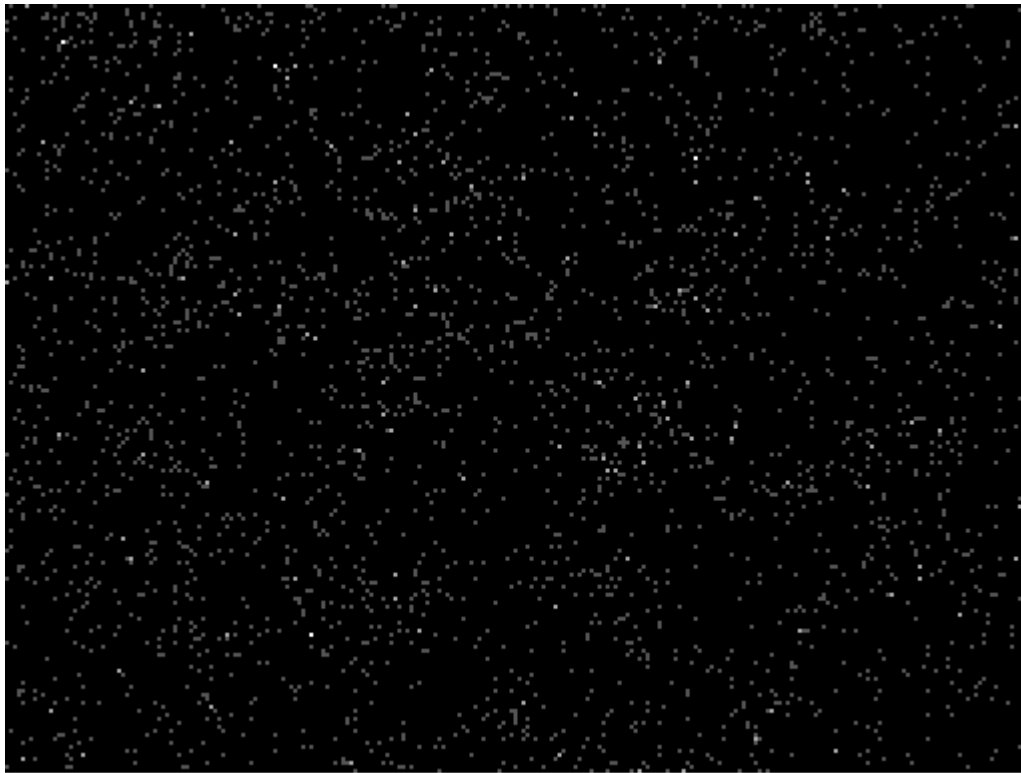
1mm

Na



1mm

Ti



1mm

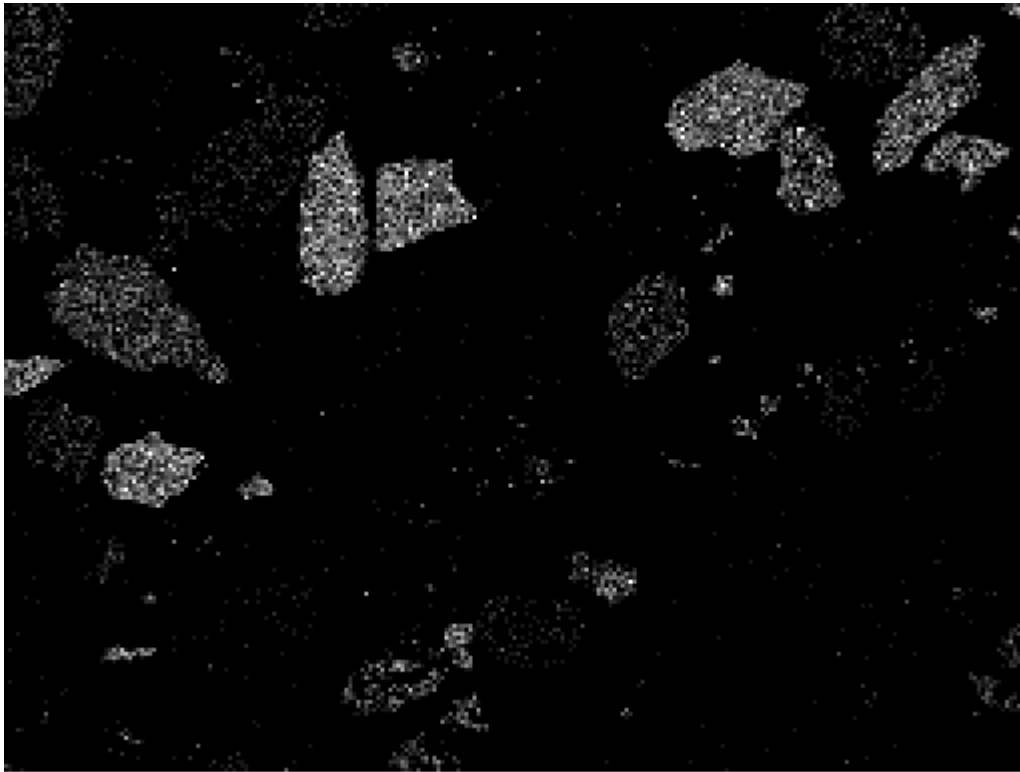
Cd



1mm

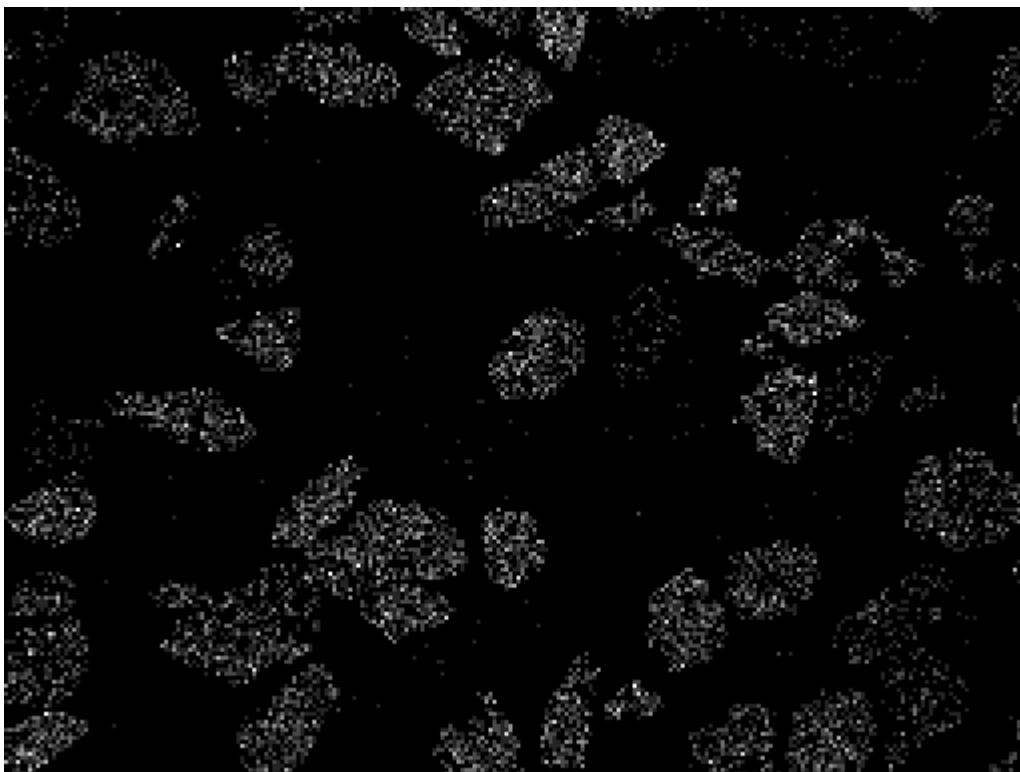
Cu

3ο Δείγμα παραλίας Οξυγόνου



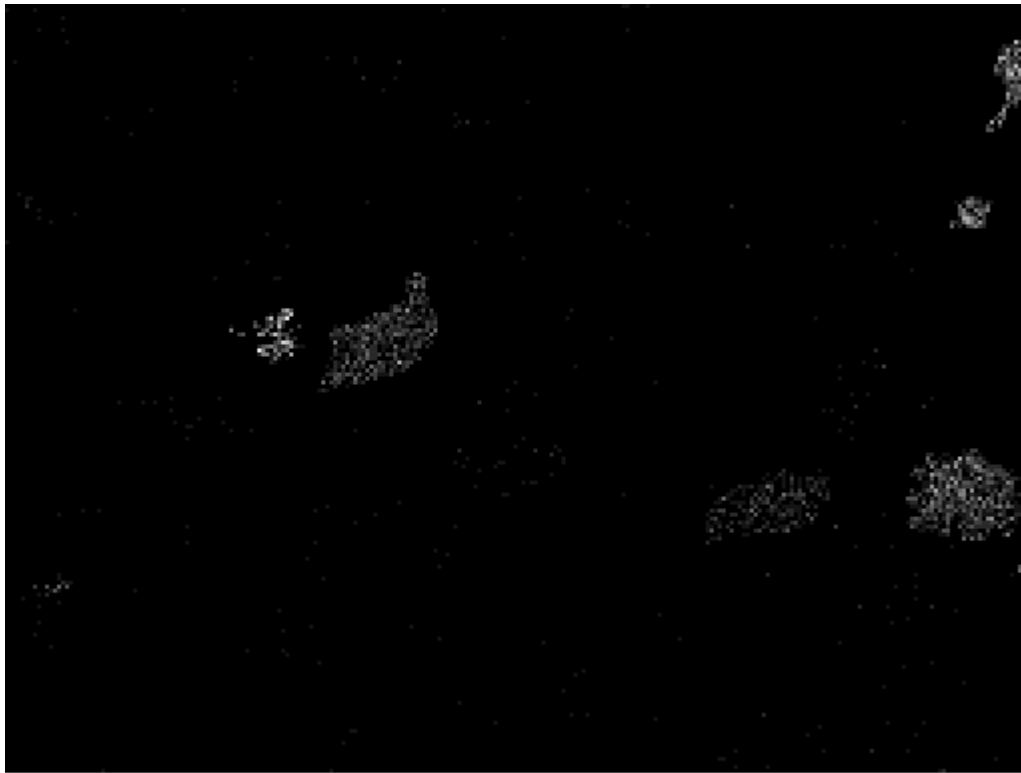
1mm

Si



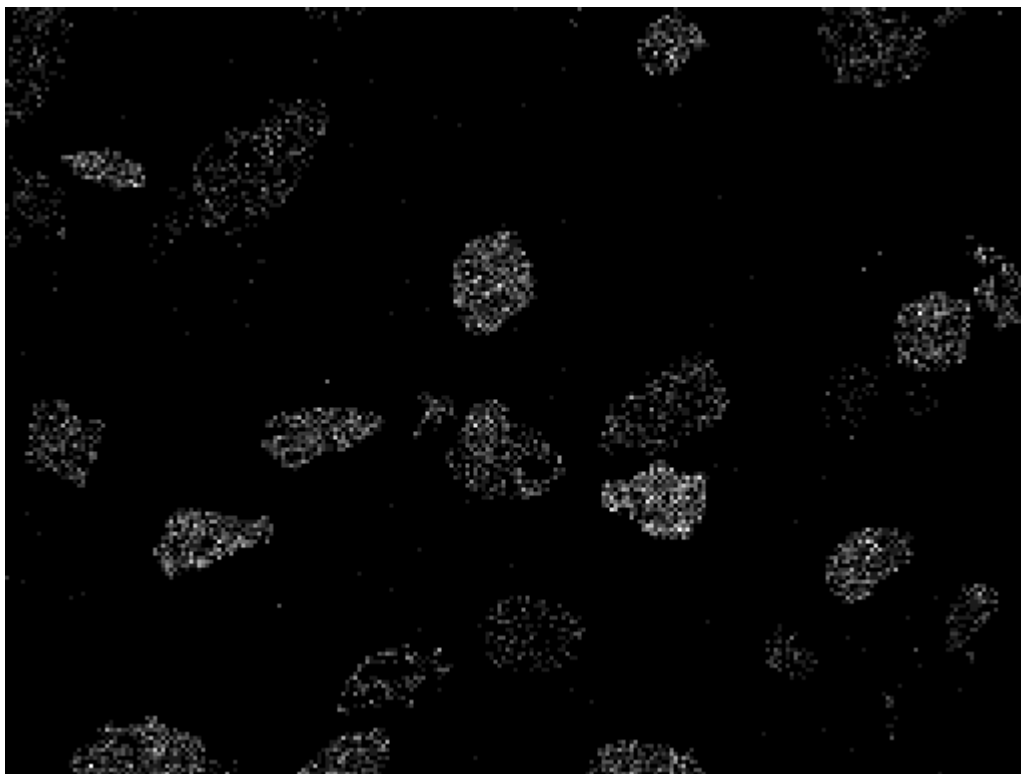
1mm

Fe



1mm

S



1mm

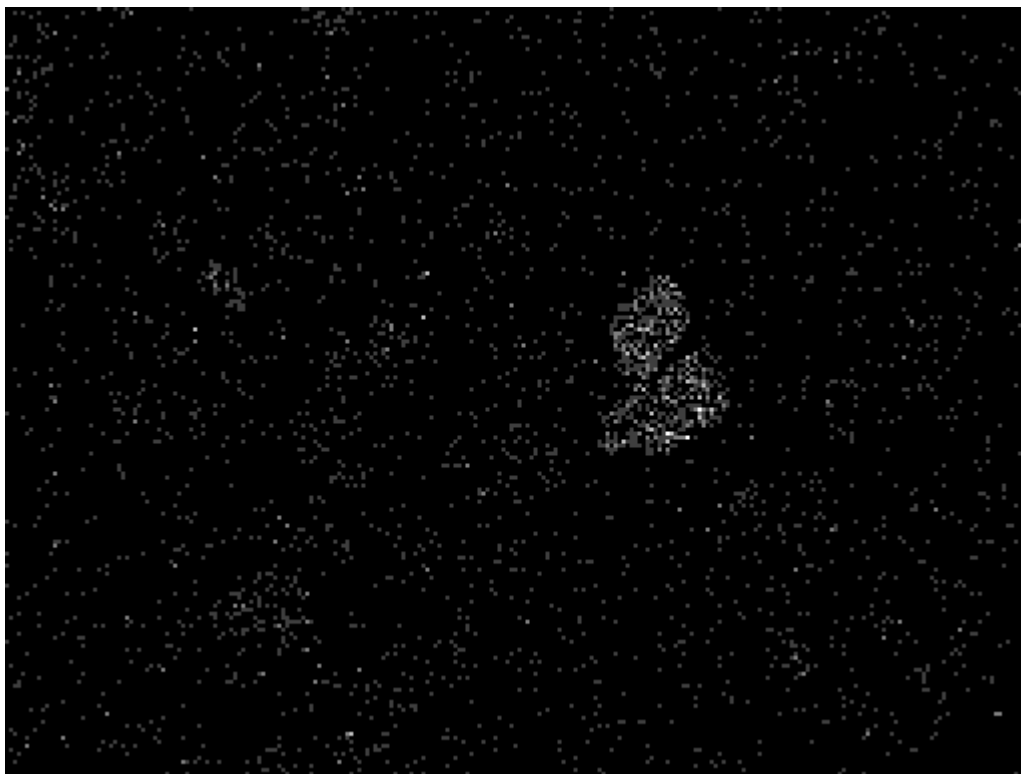
Ca





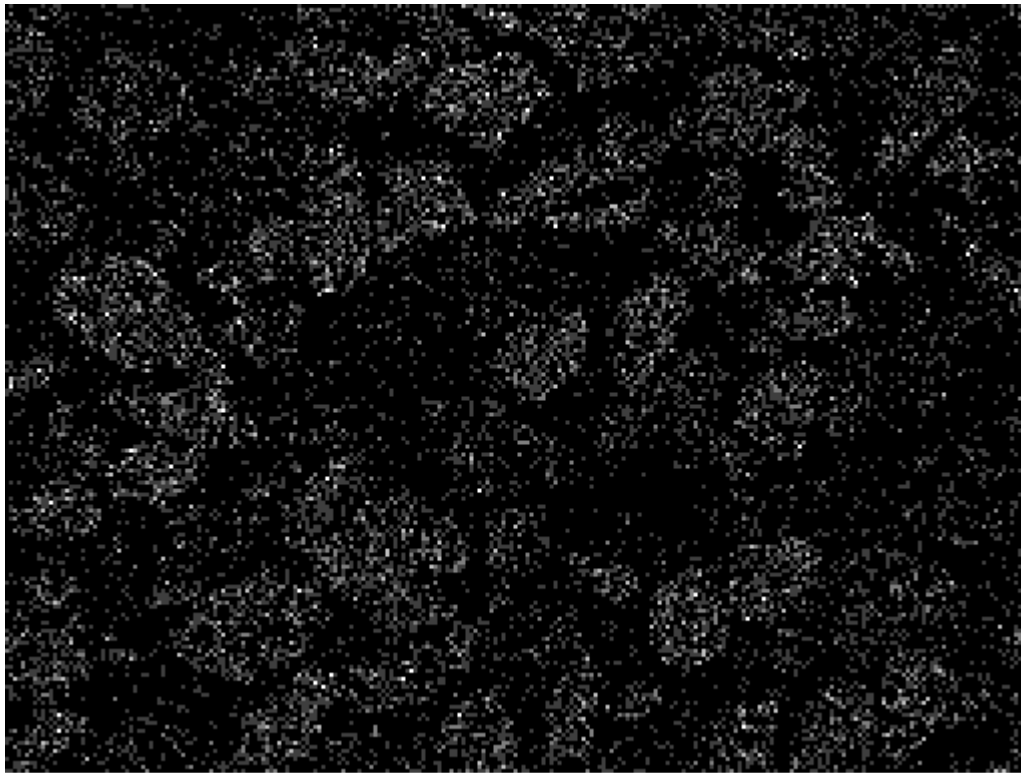
1mm

Al



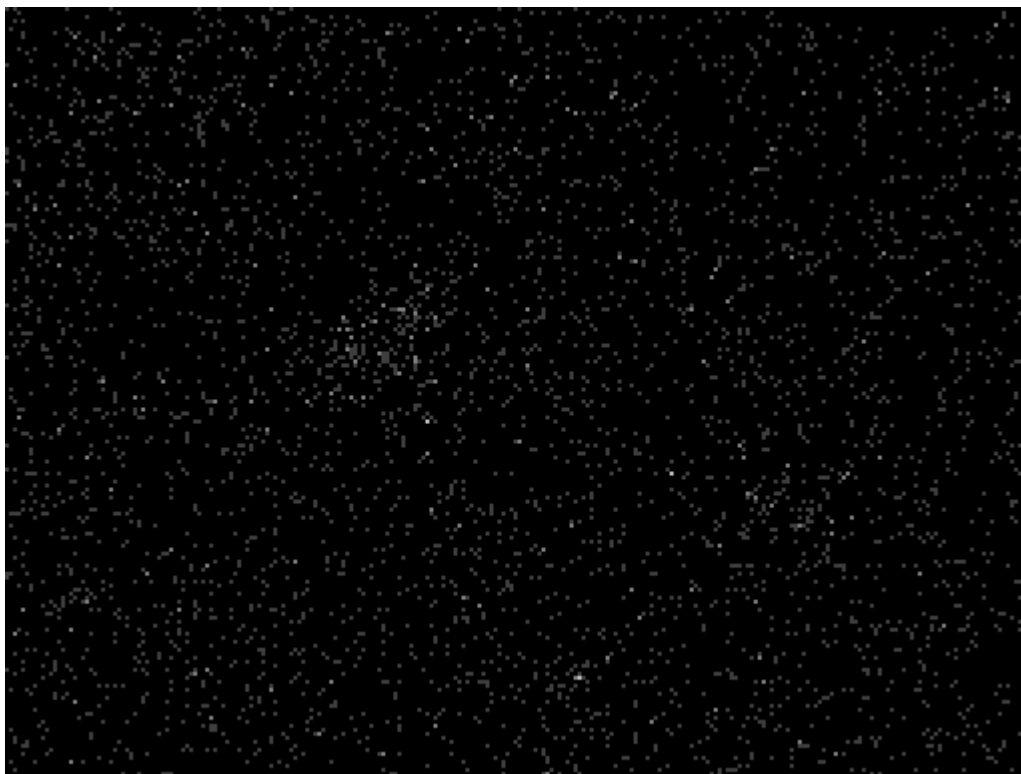
1mm

Mg



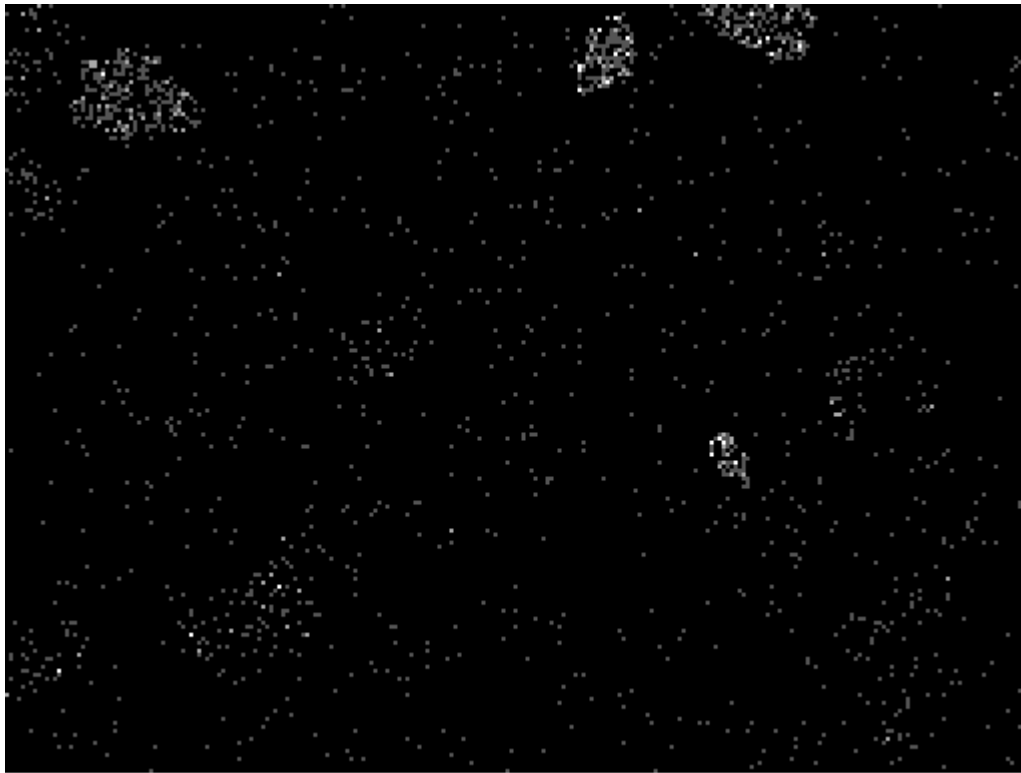
1mm

O



1mm

Cl



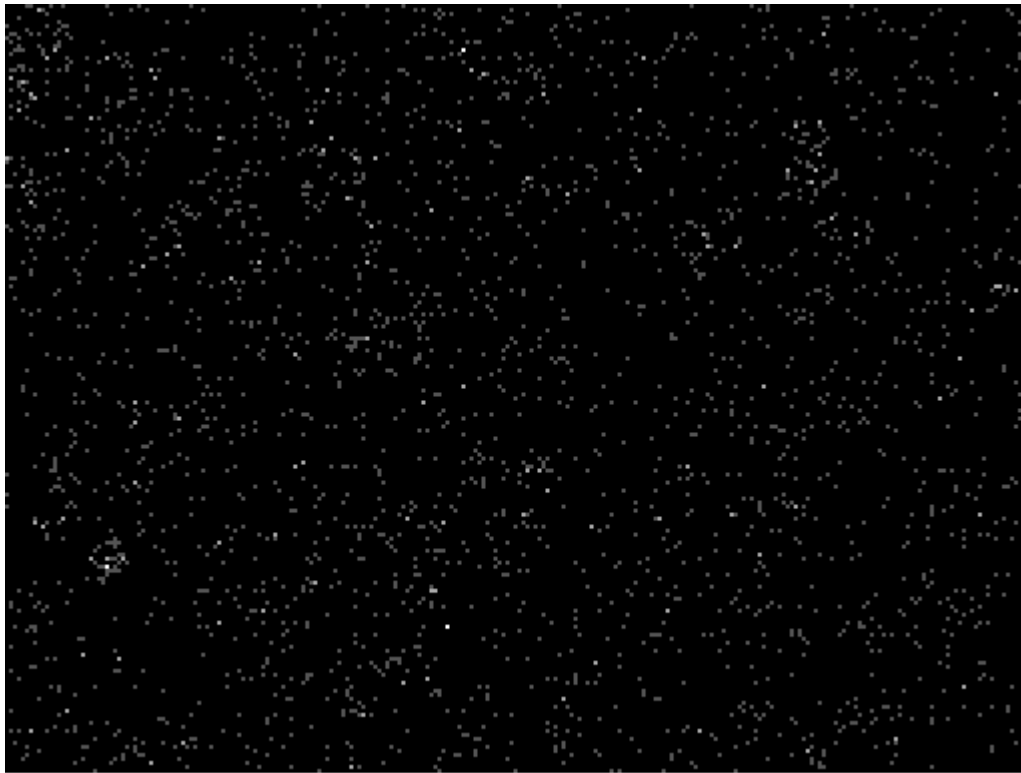
1mm

Zn



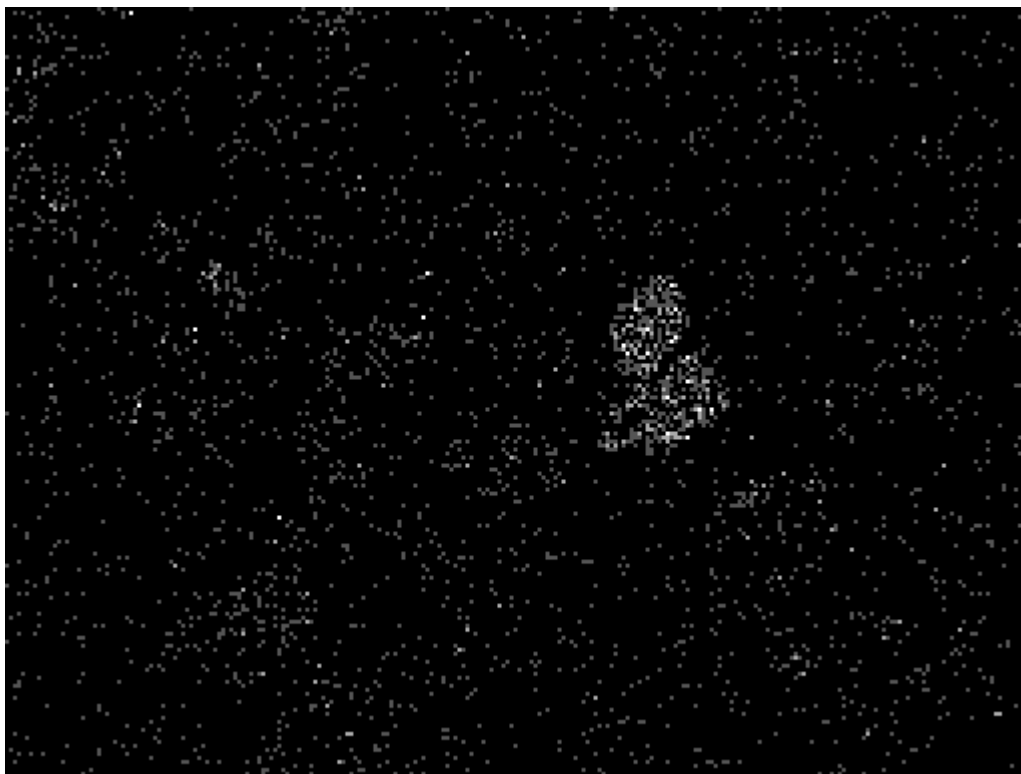
1mm

Mn



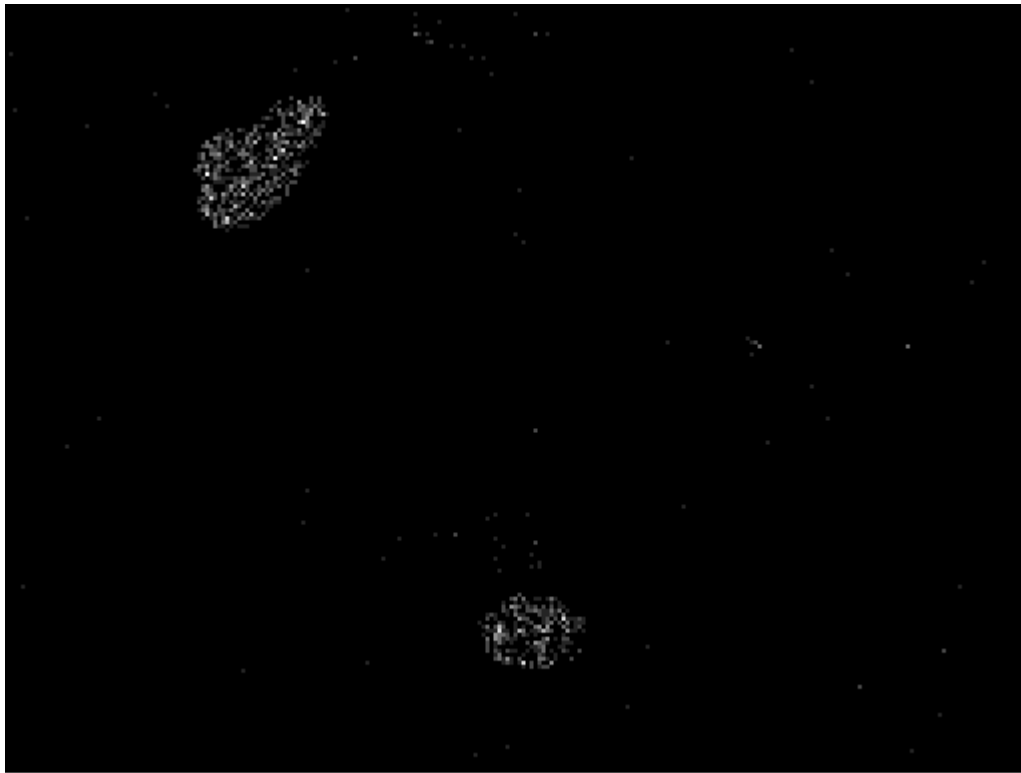
1mm

K



1mm

As



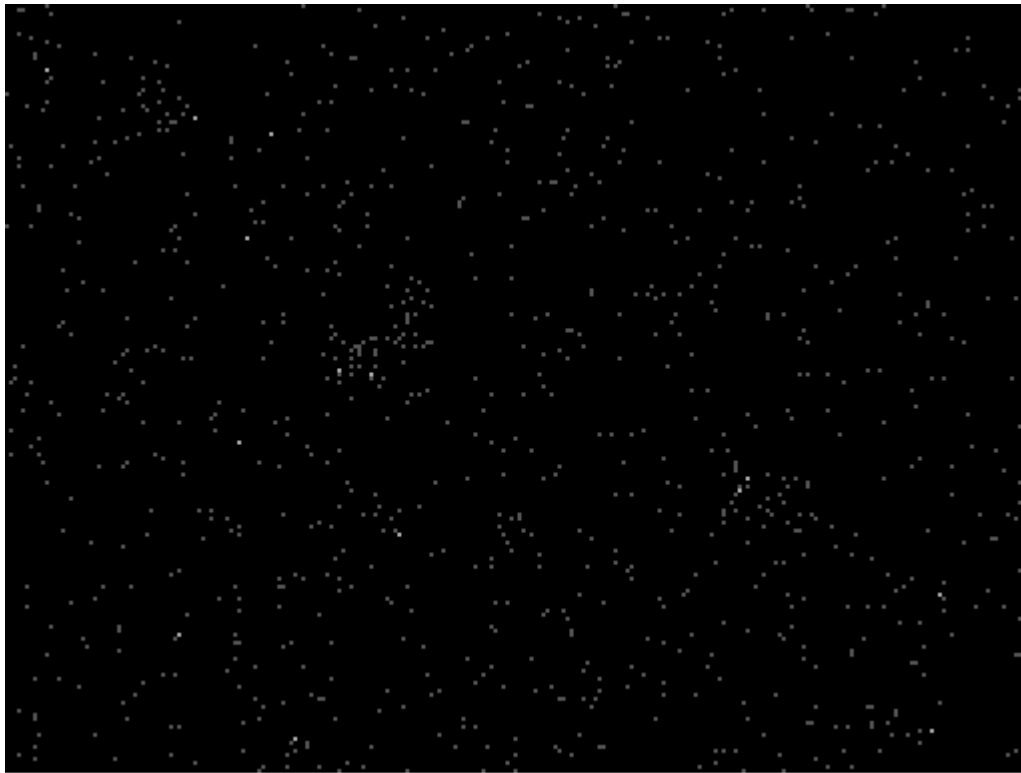
1mm

Ti



900µm

Cd



1mm

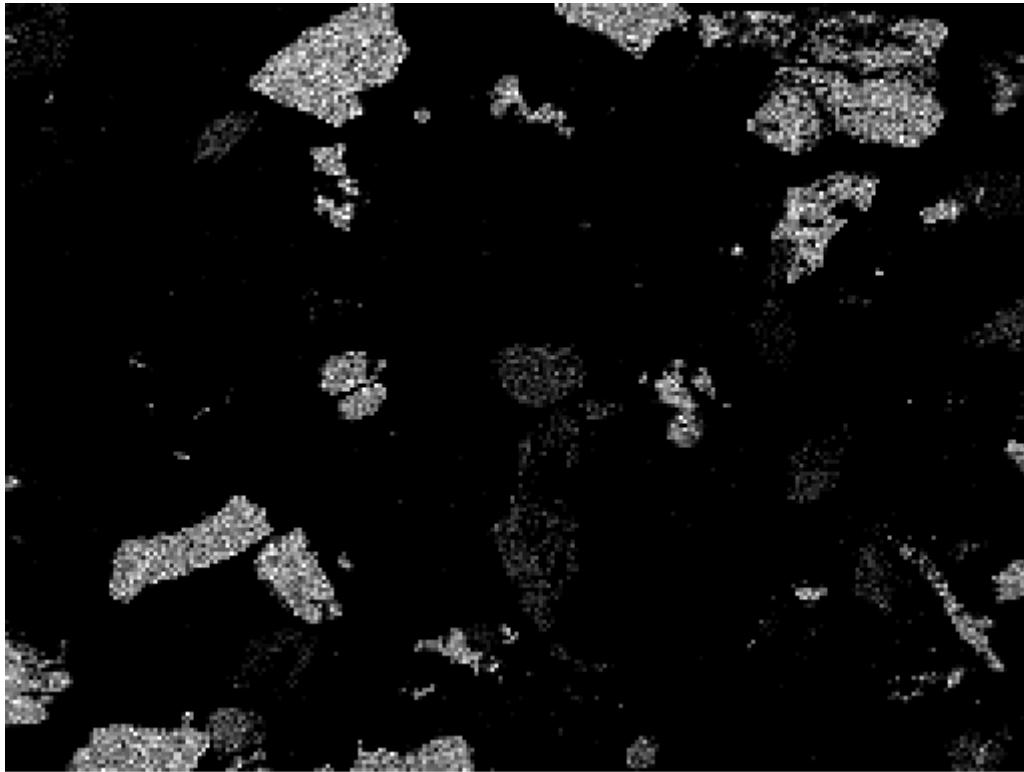
Cu



1mm

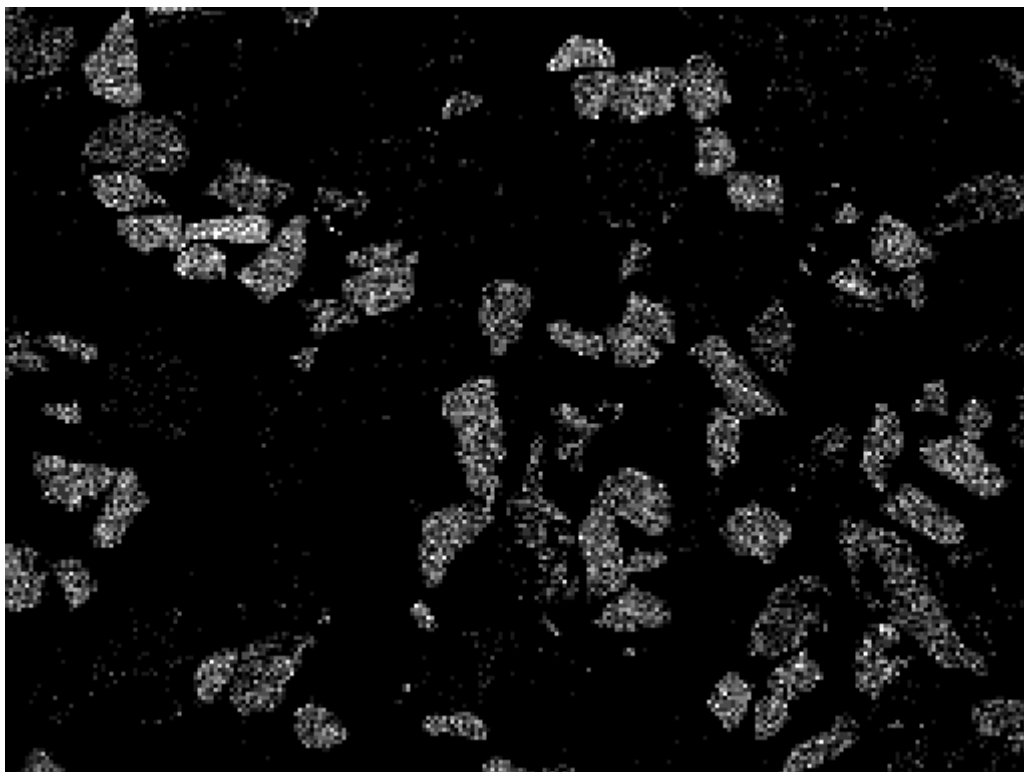
Pb

1ο Δείγμα παραλίας Θορικού



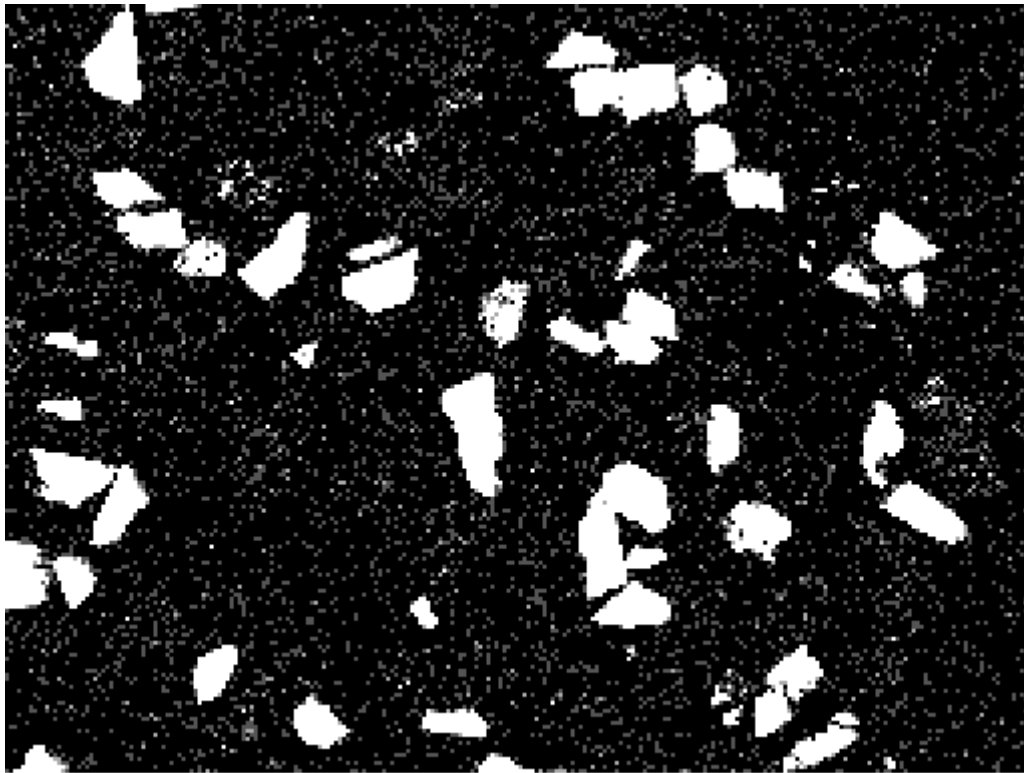
700µm

Si



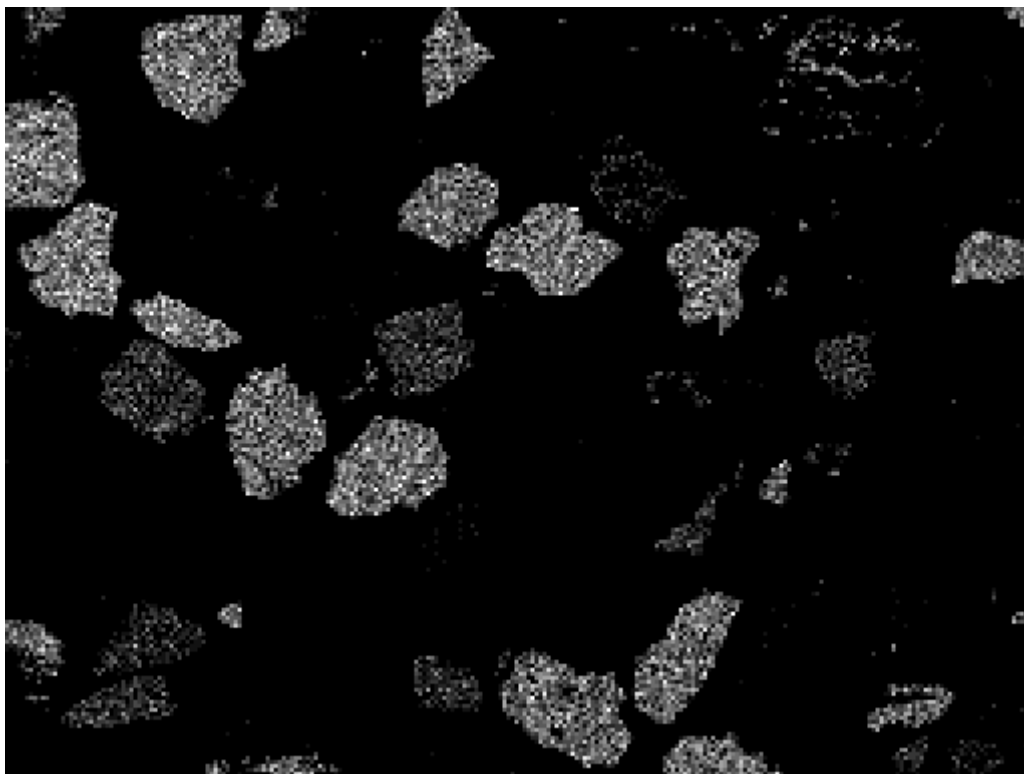
700µm

Fe



700µm

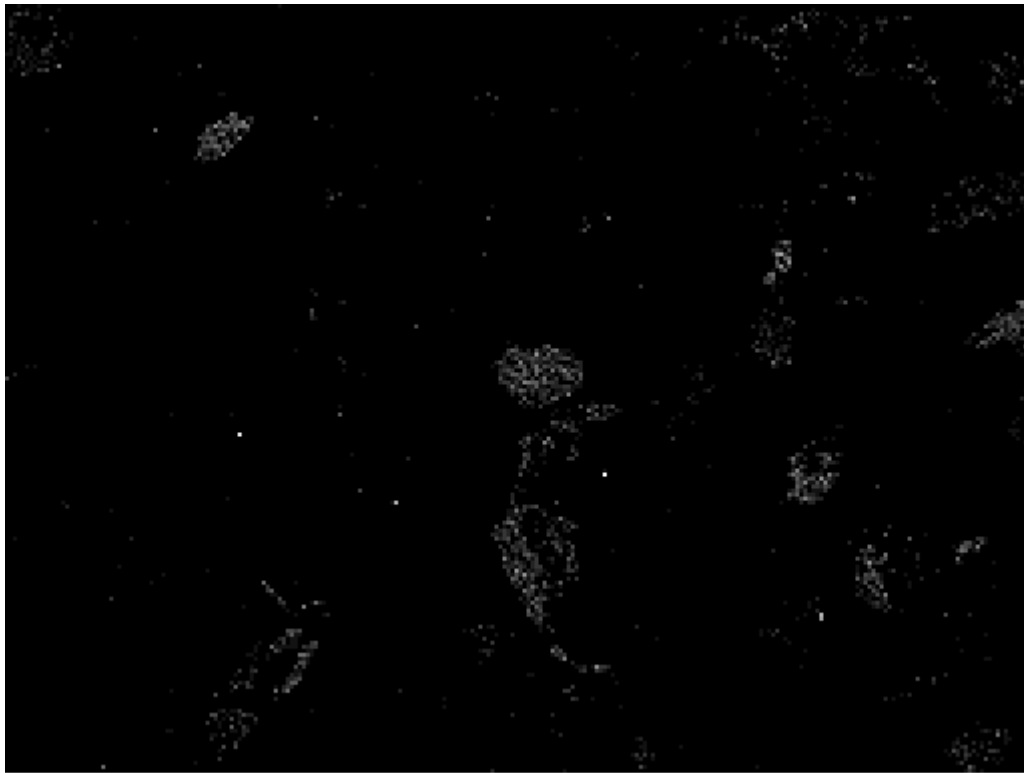
S



700µm

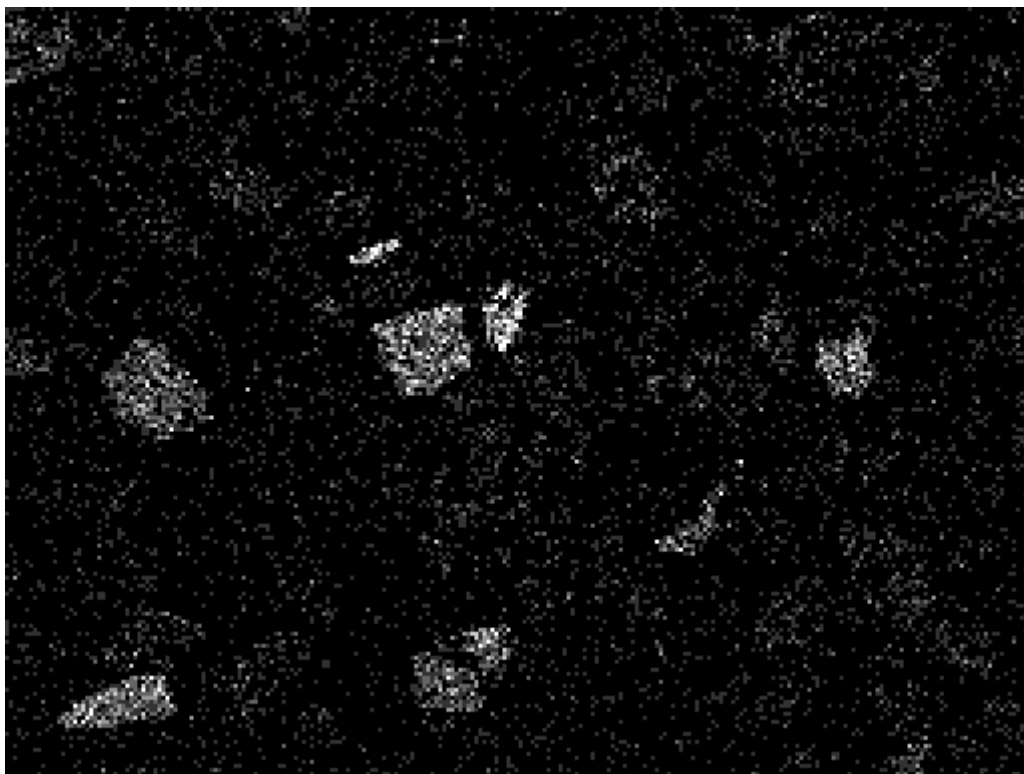
Ca





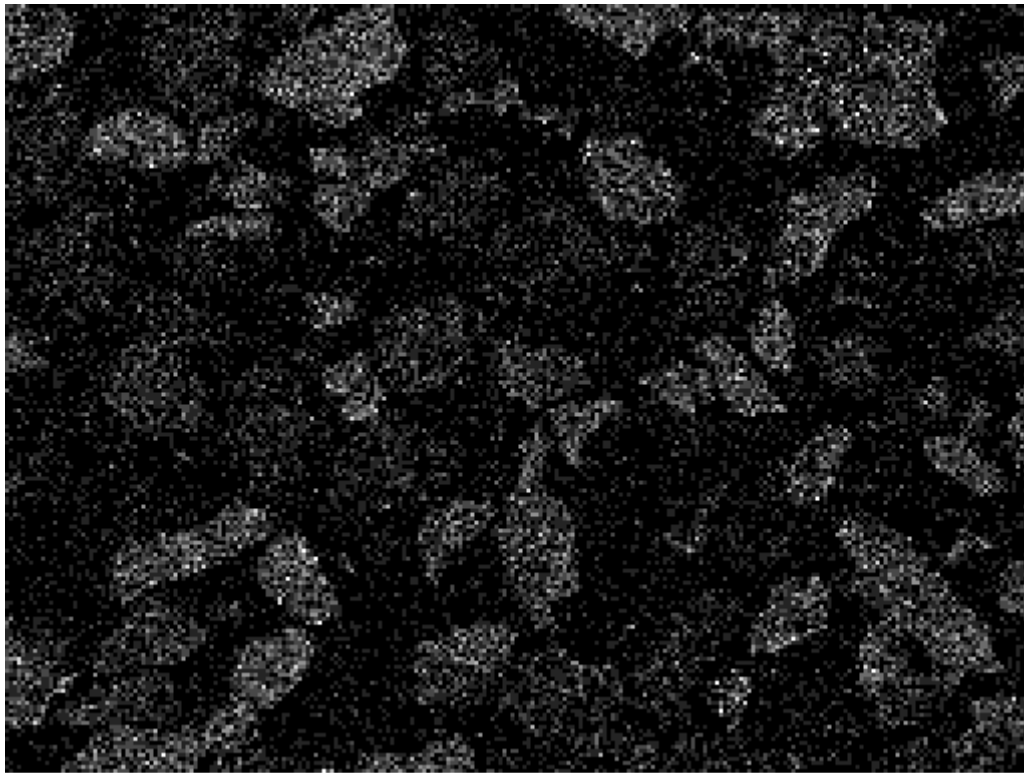
700µm

Al

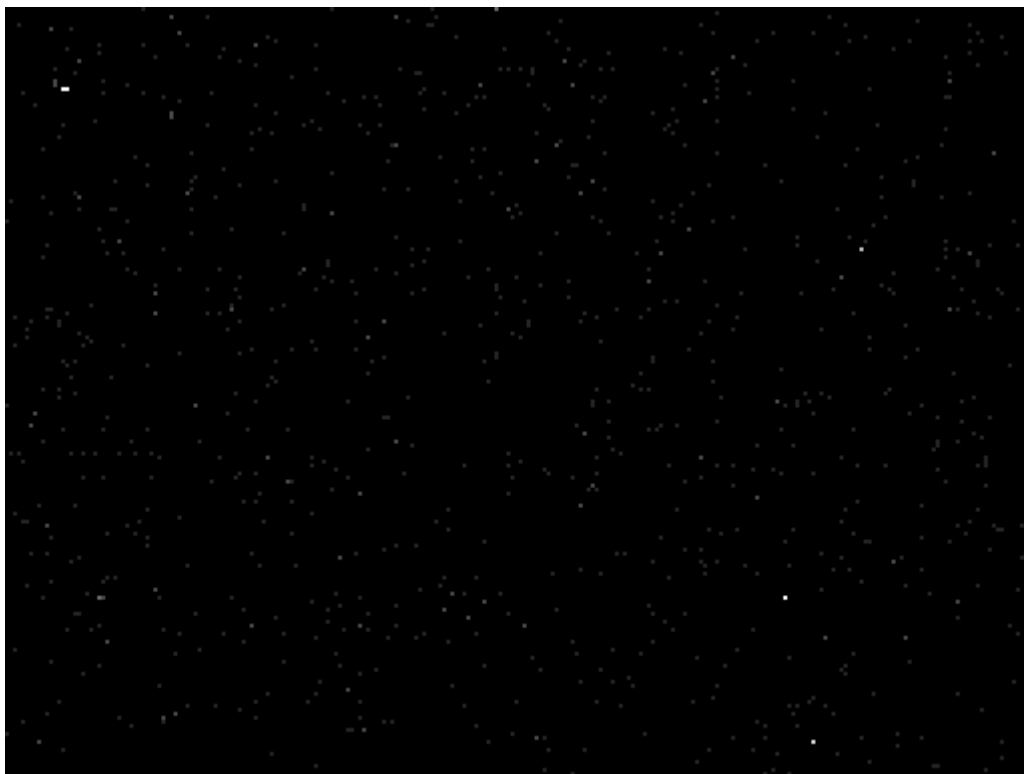


700µm

Mg



O

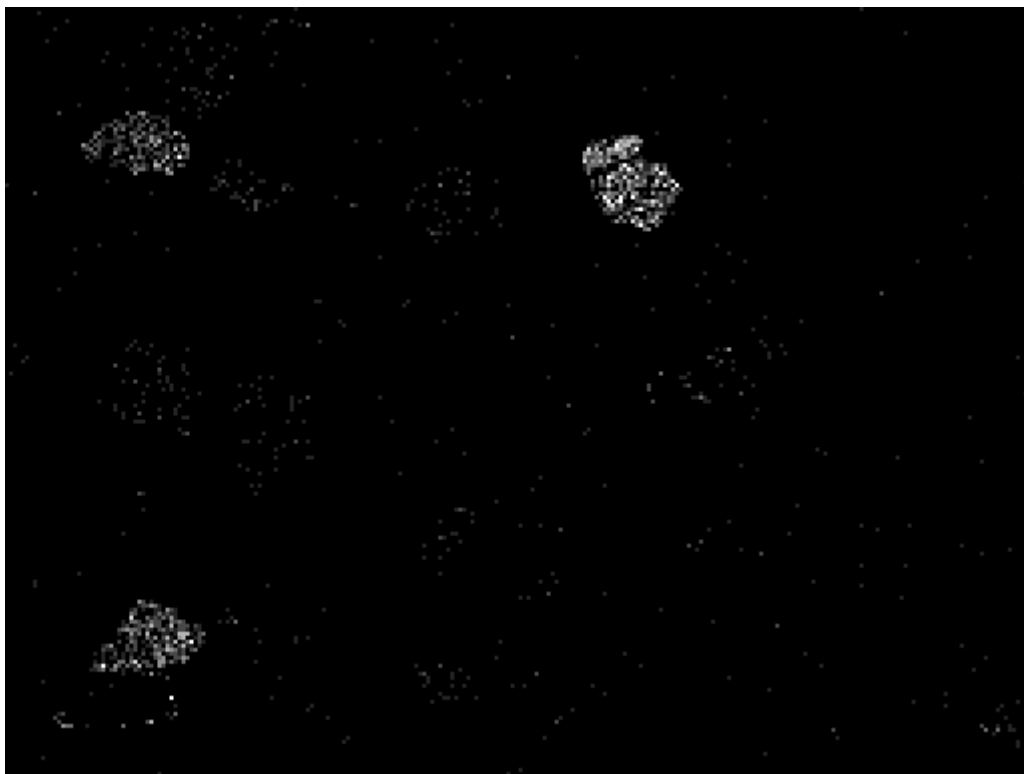


CI



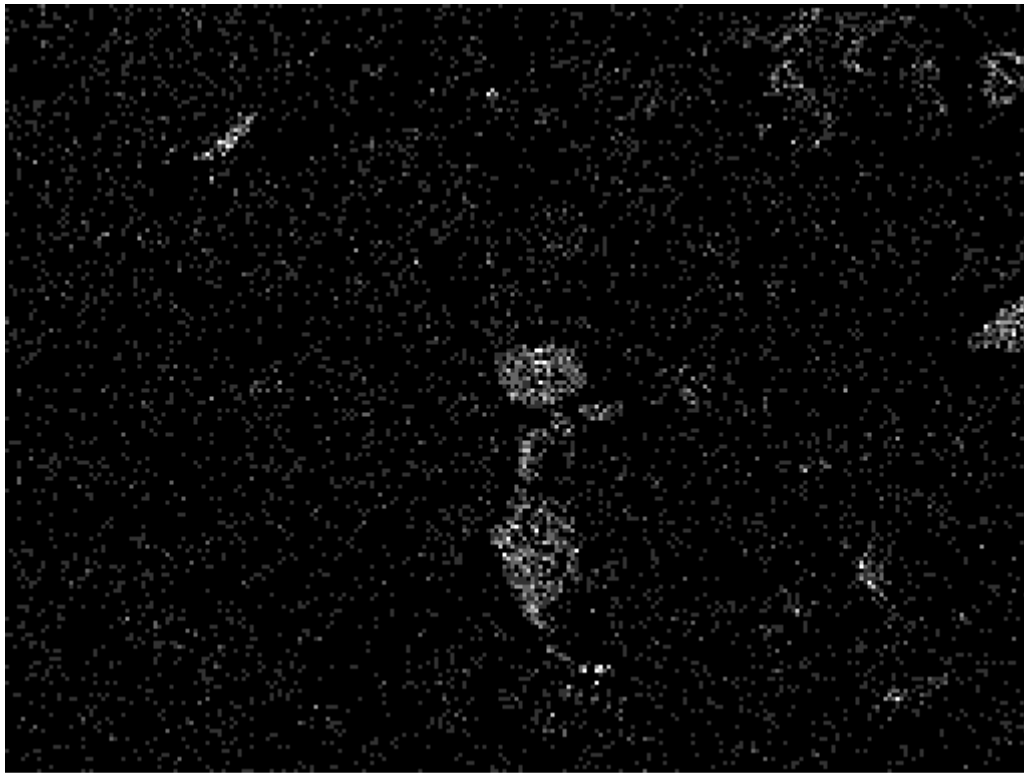
700µm

Zn



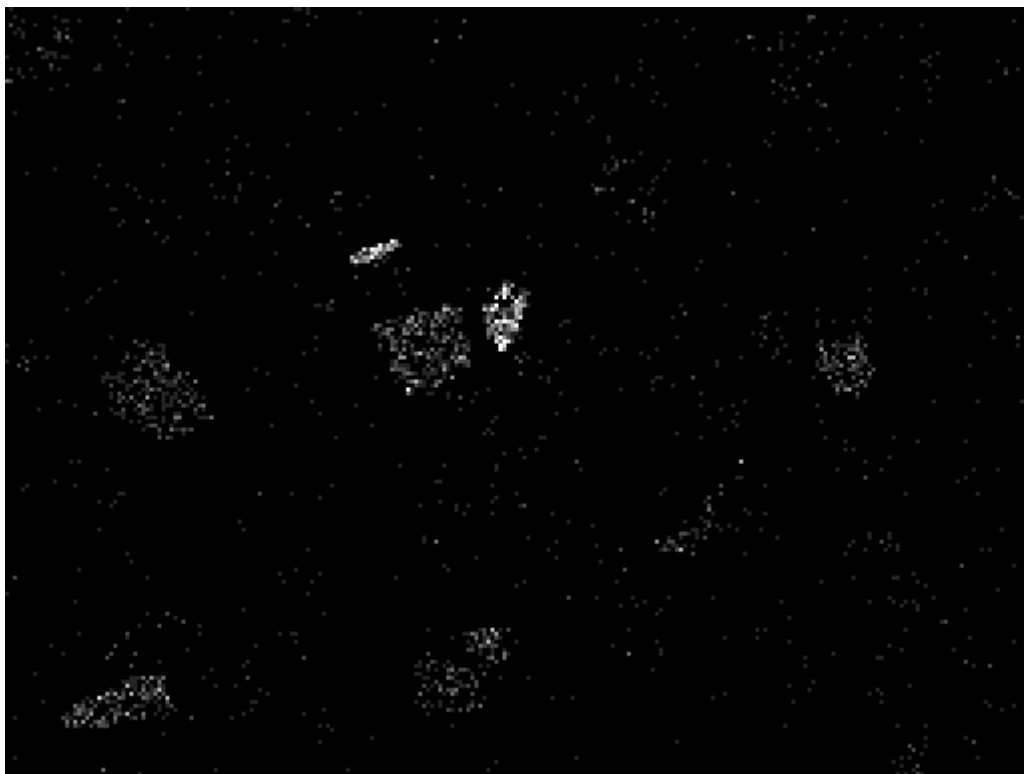
700µm

Mn



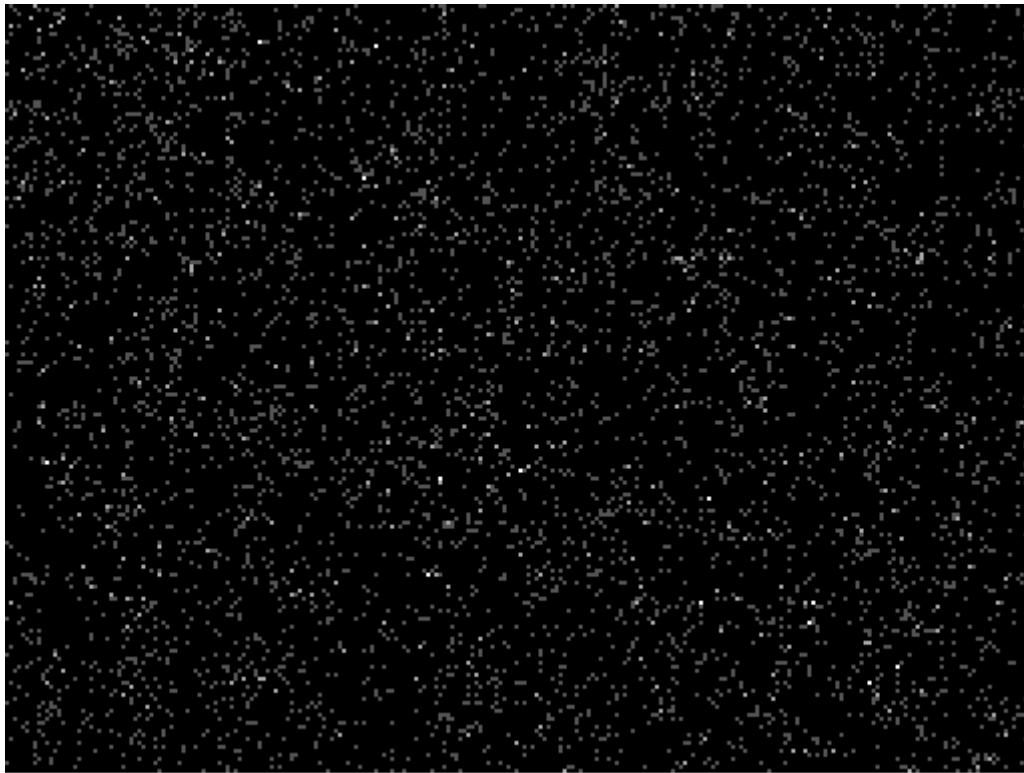
700µm

K



700µm

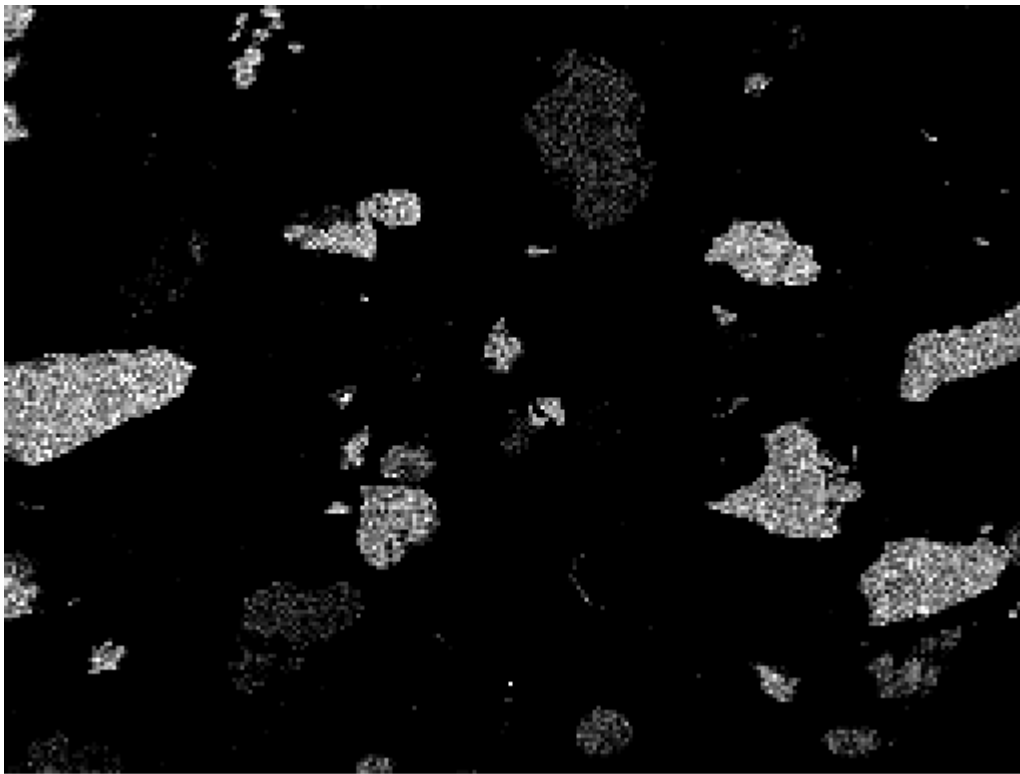
As



700µm

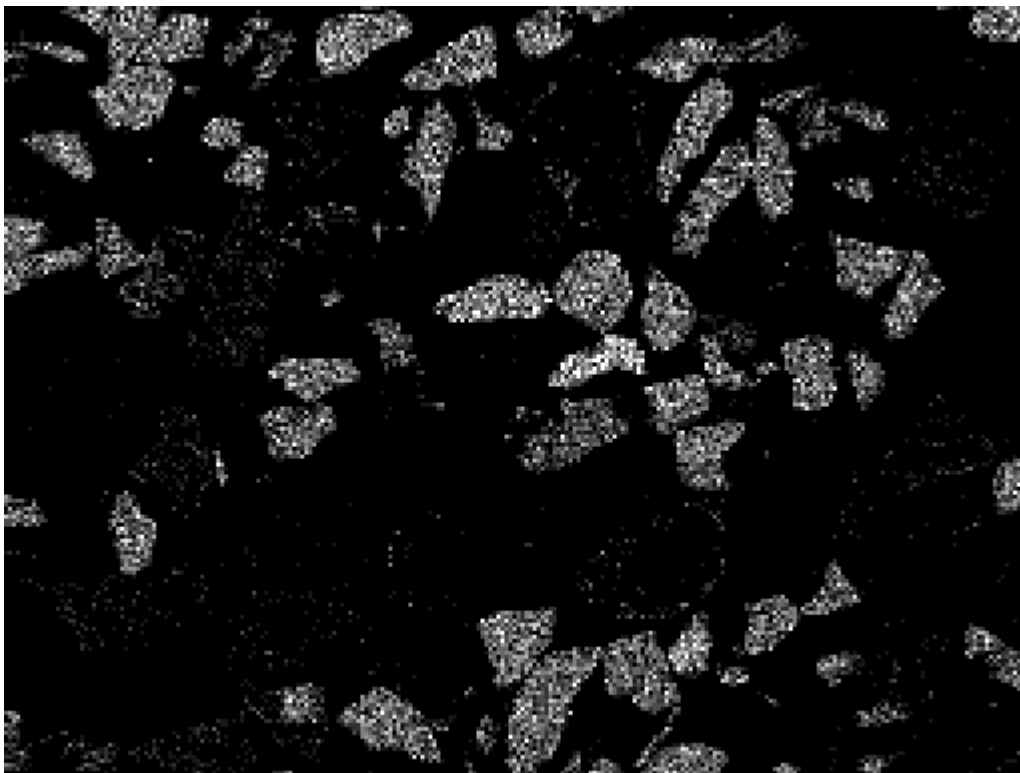
Cd

2ο Δείγμα παραλίας Θορικού



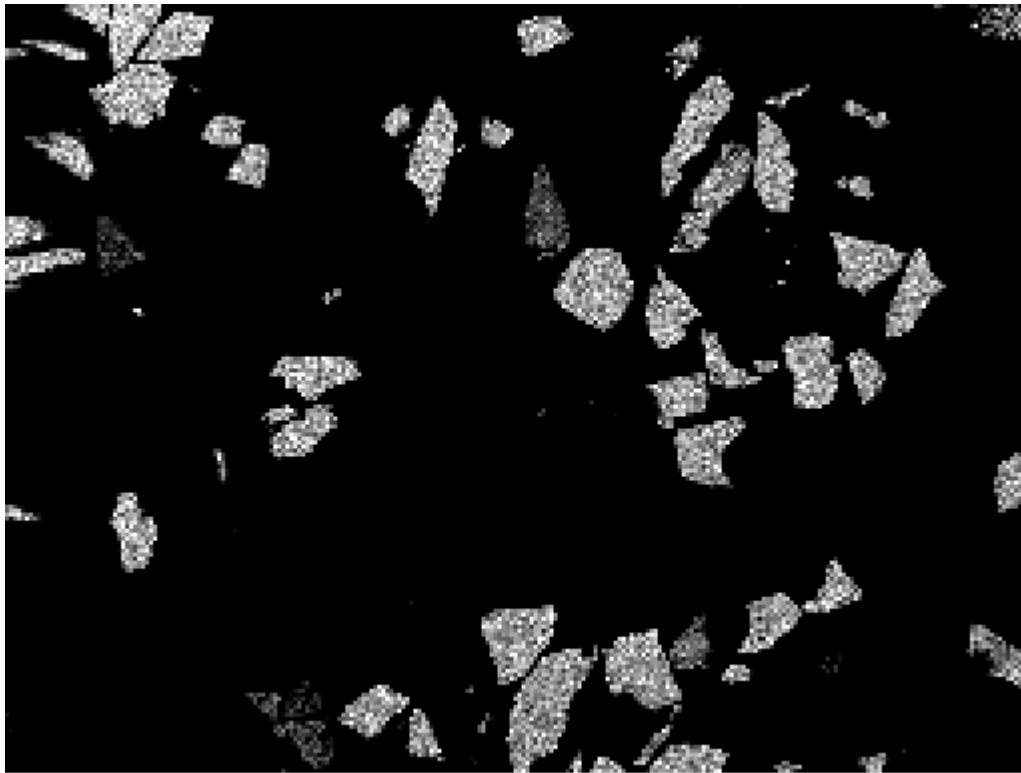
600μm

Si



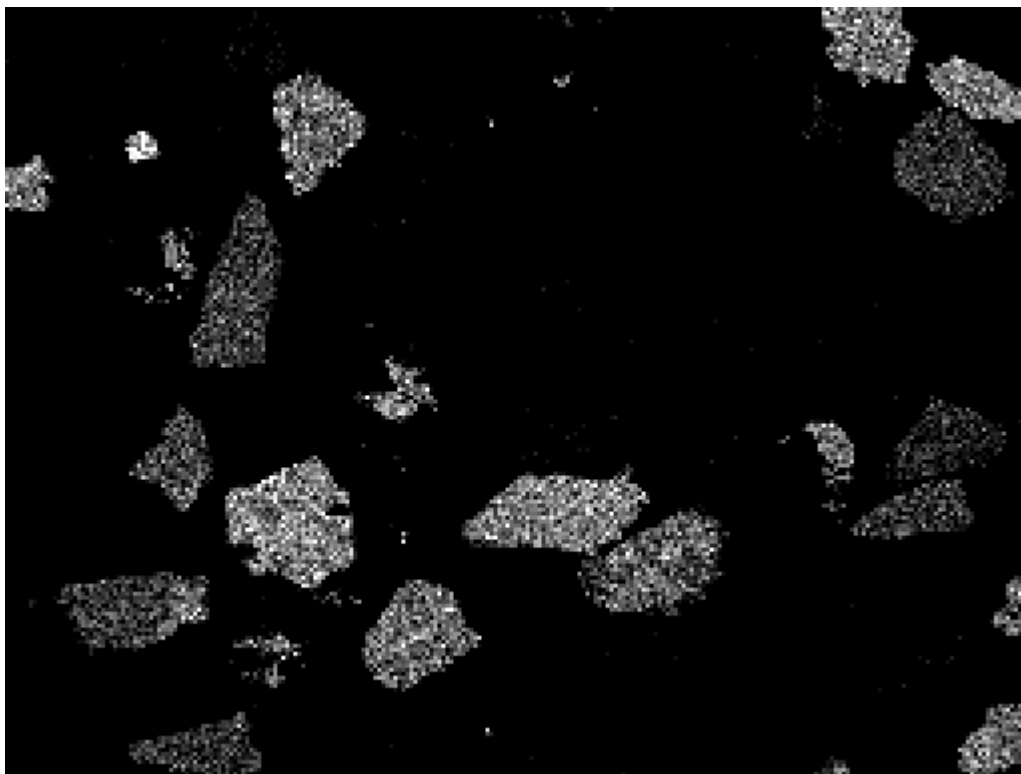
600μm

Fe



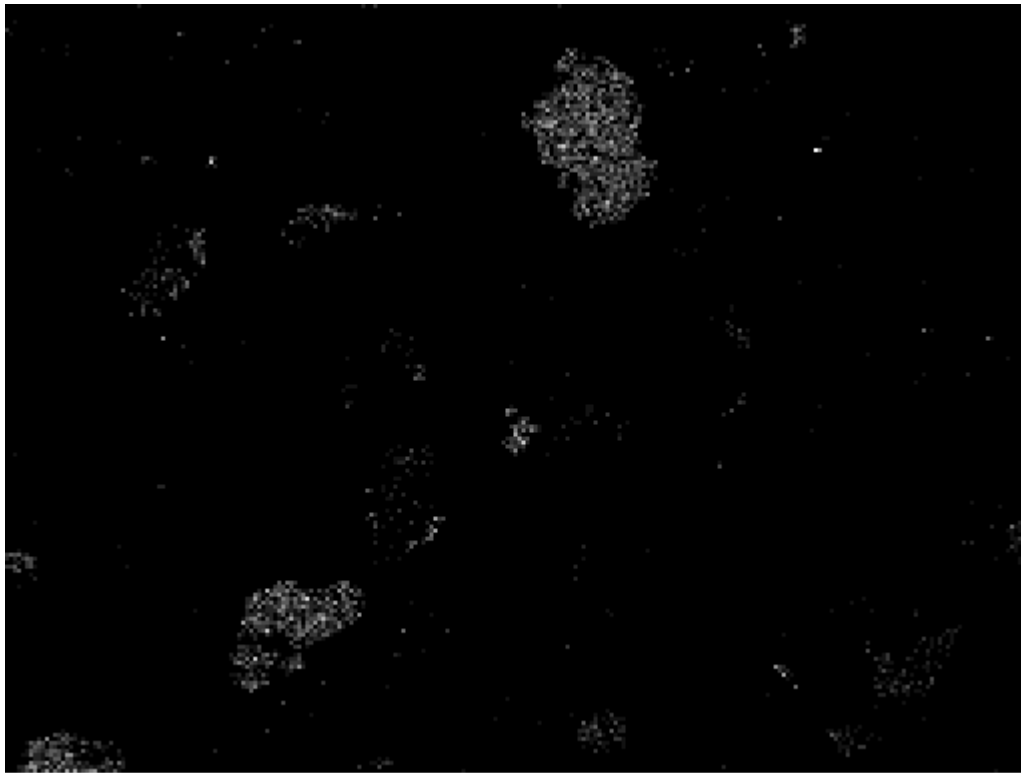
600 $\mu$ m

S



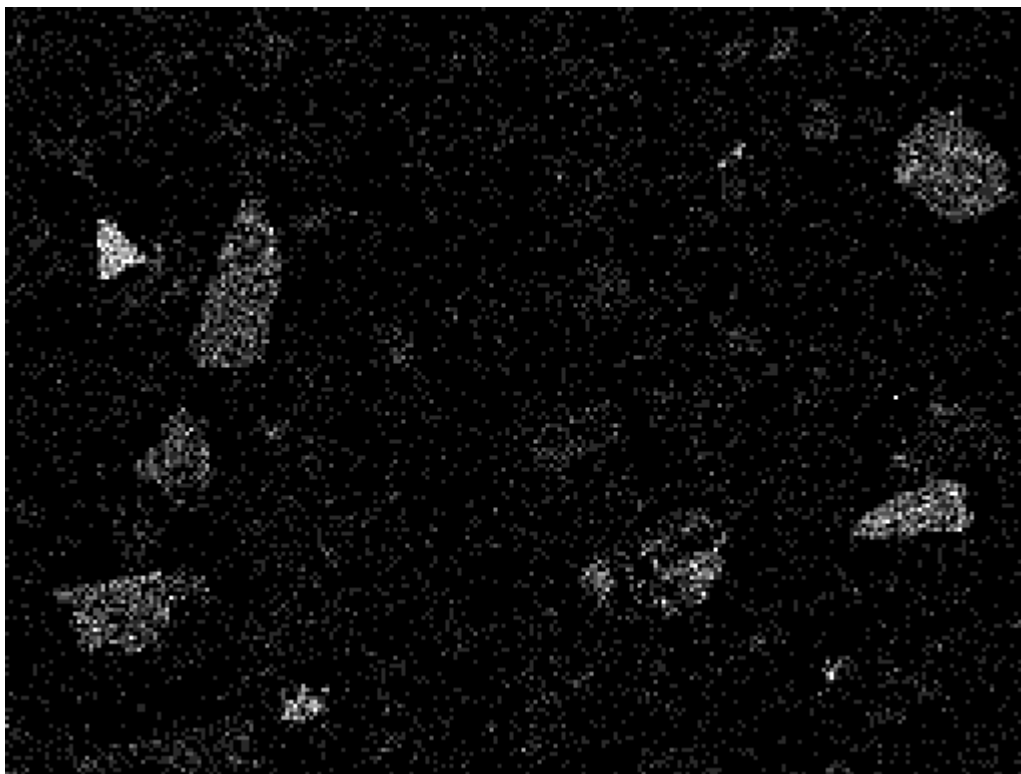
600 $\mu$ m

Ca



600 $\mu$ m

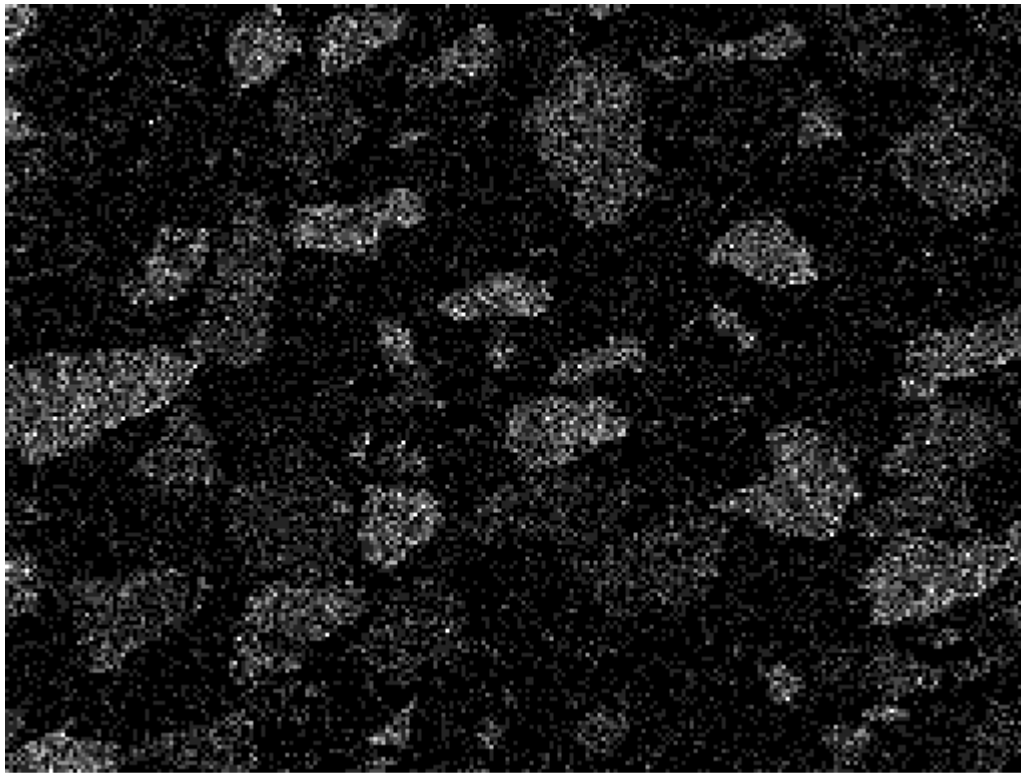
Al



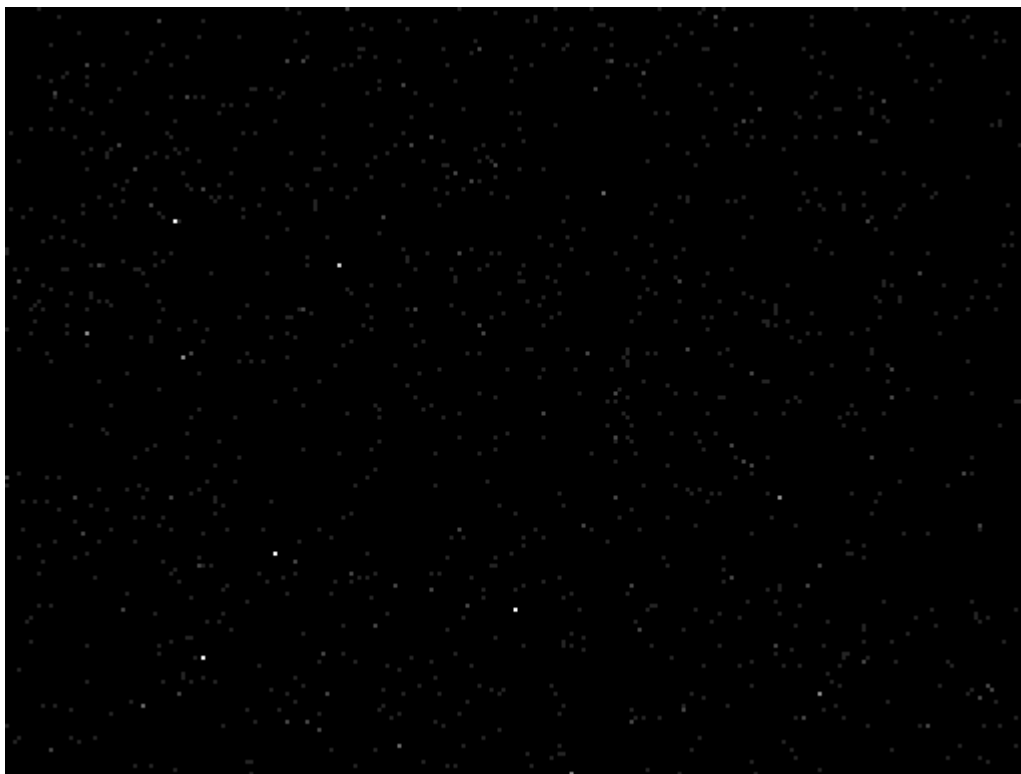
600 $\mu$ m

Mg

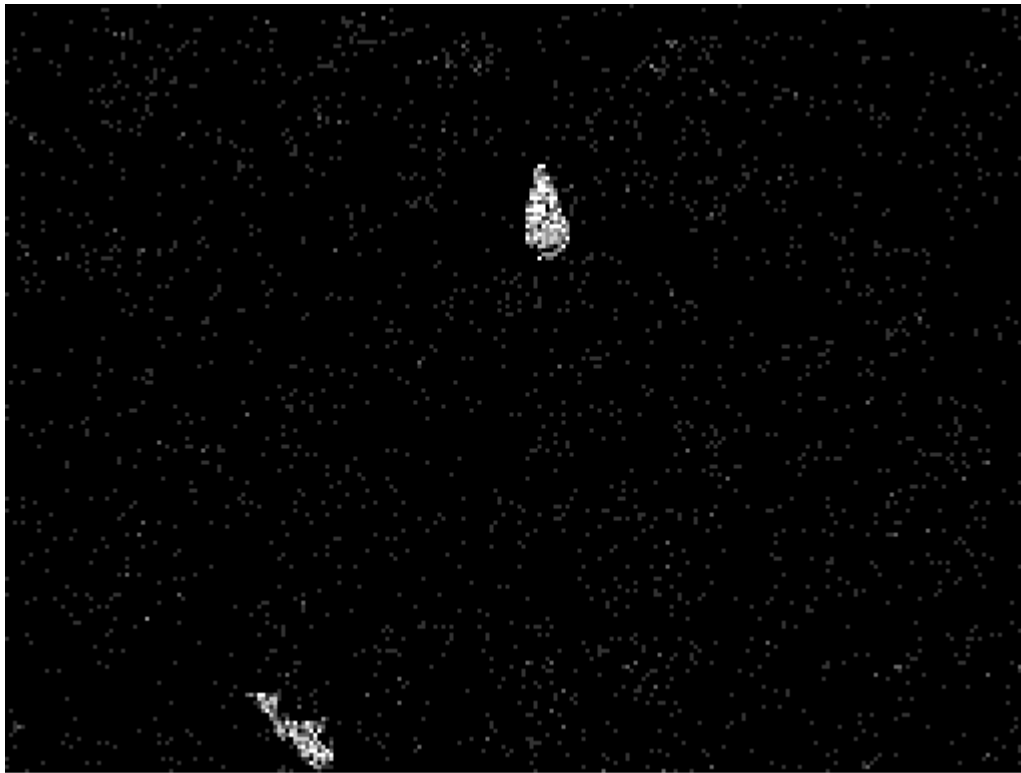




O



Cl



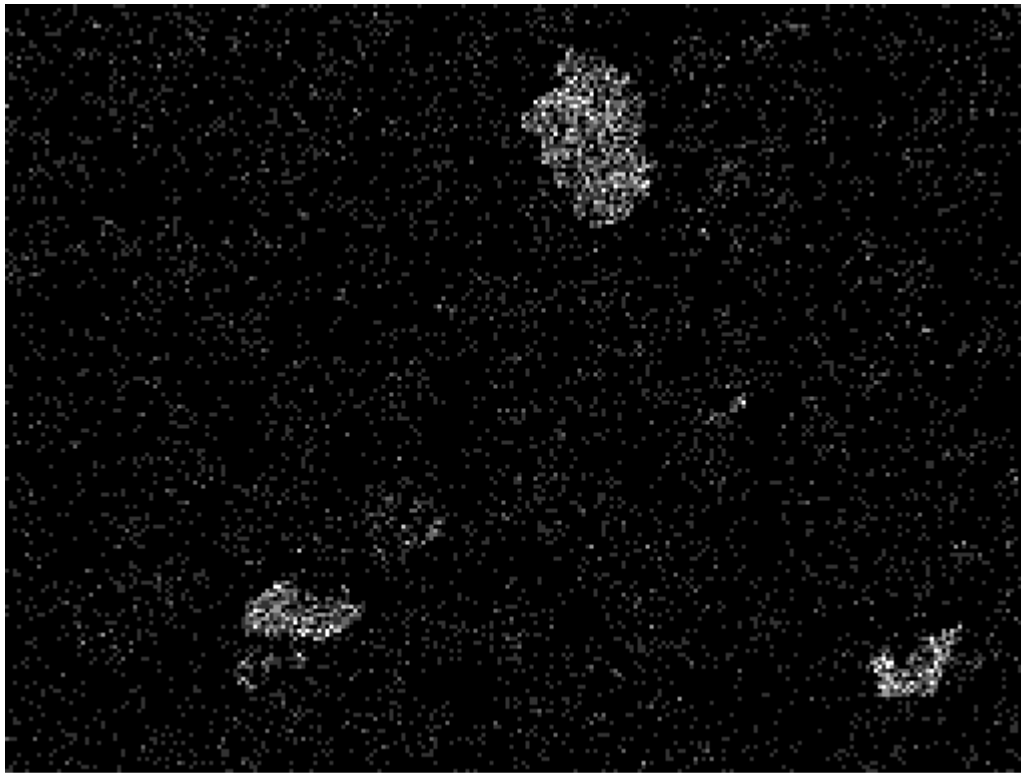
600µm

Zn



600µm

Mn



600µm

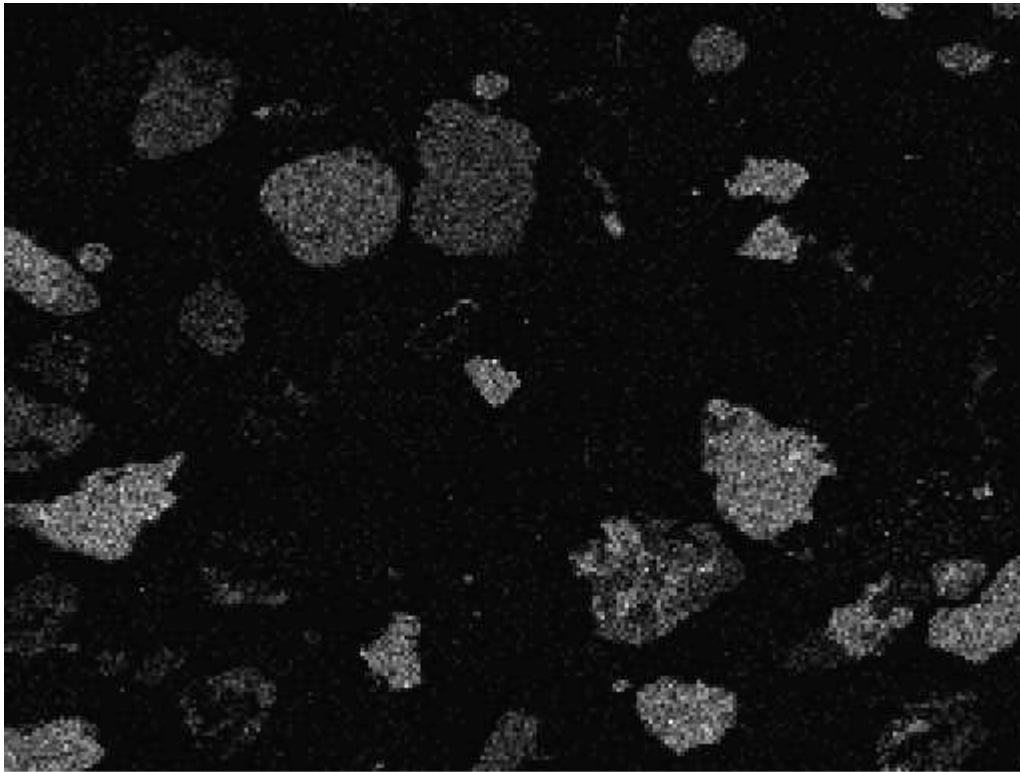
K



600µm

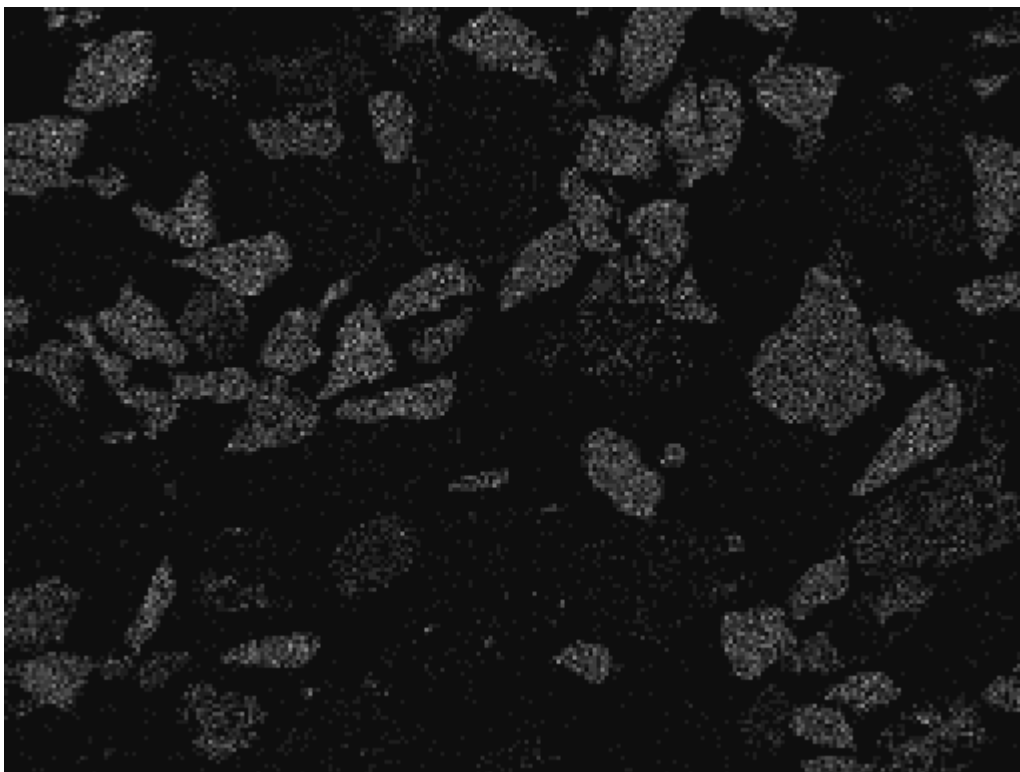
As

3ο Δείγμα παραλίας Θορικού



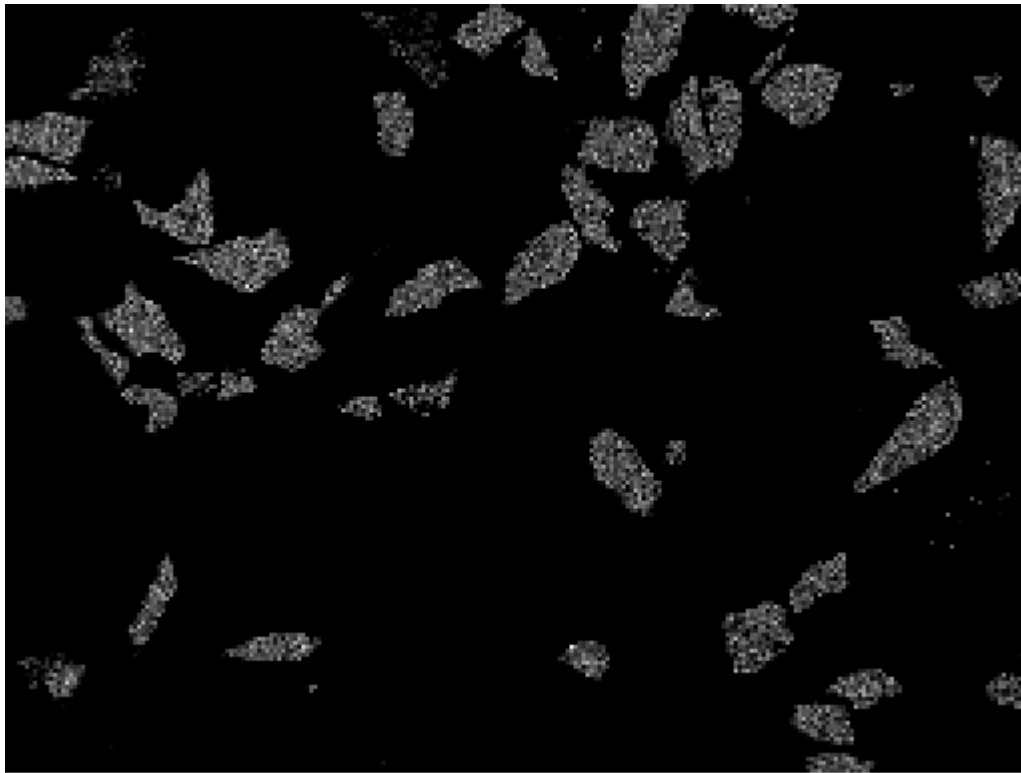
600μm

Si



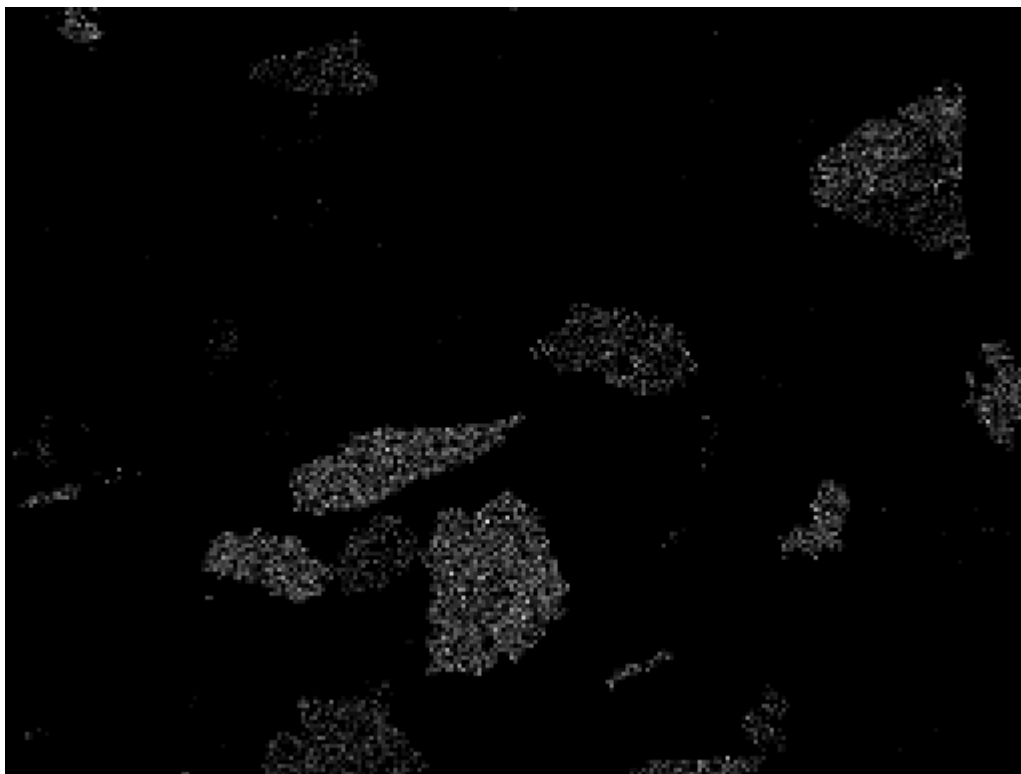
600μm

Fe



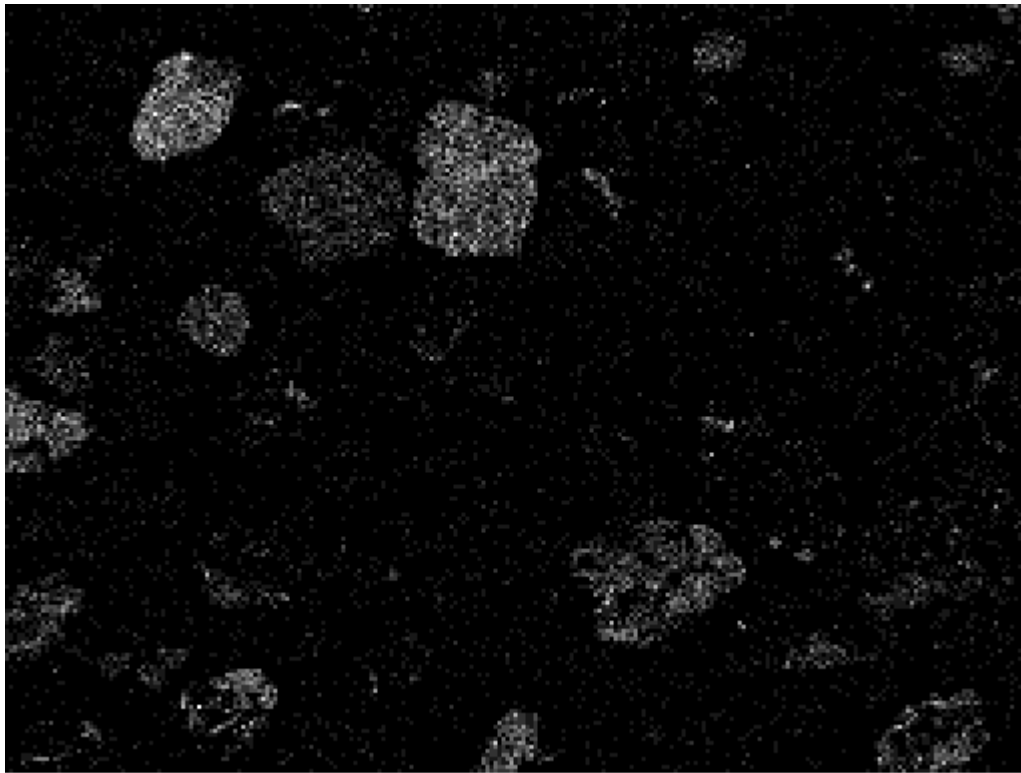
600 $\mu$ m

S



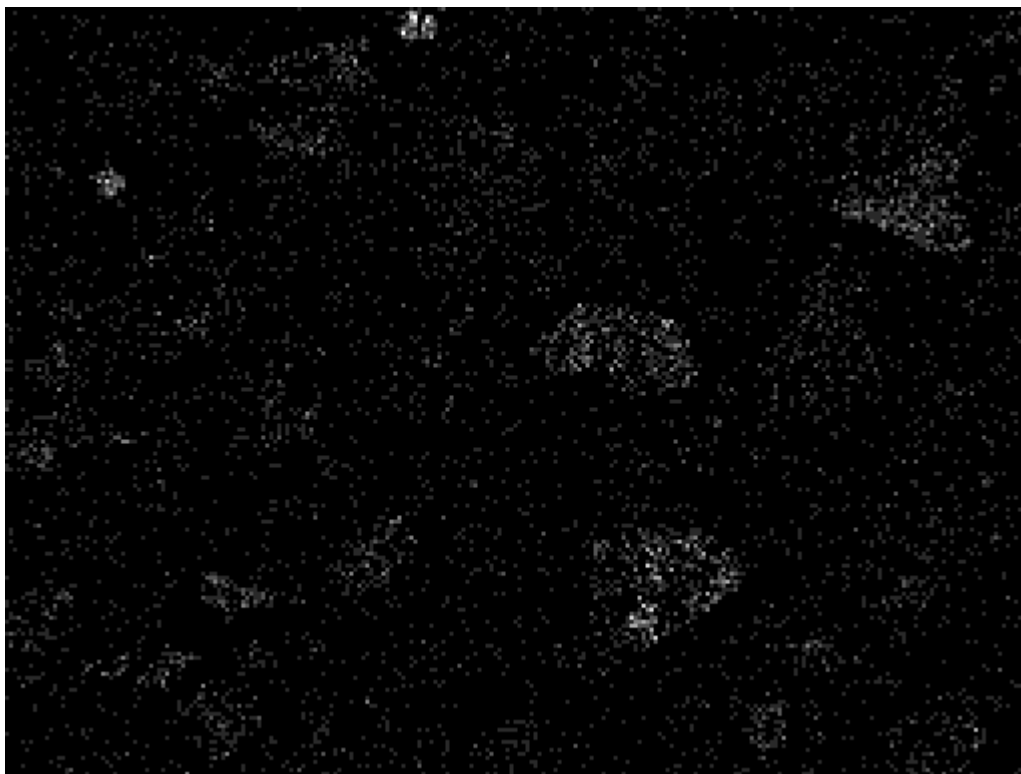
600 $\mu$ m

Ca



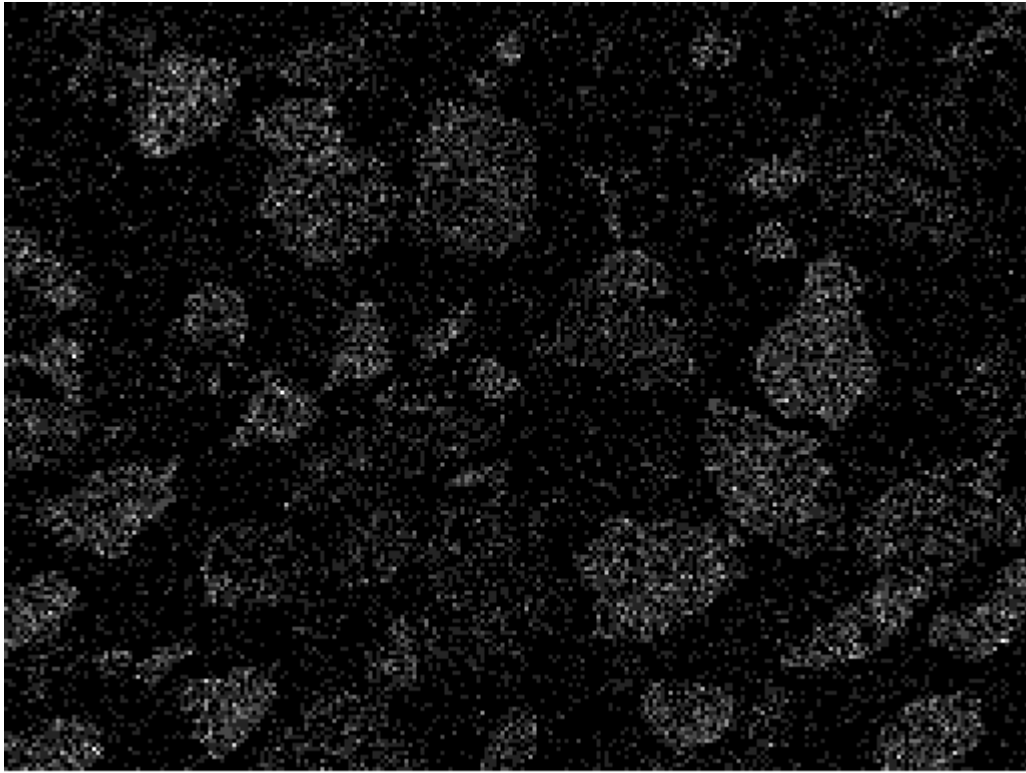
600μm

Al



600μm

Mg



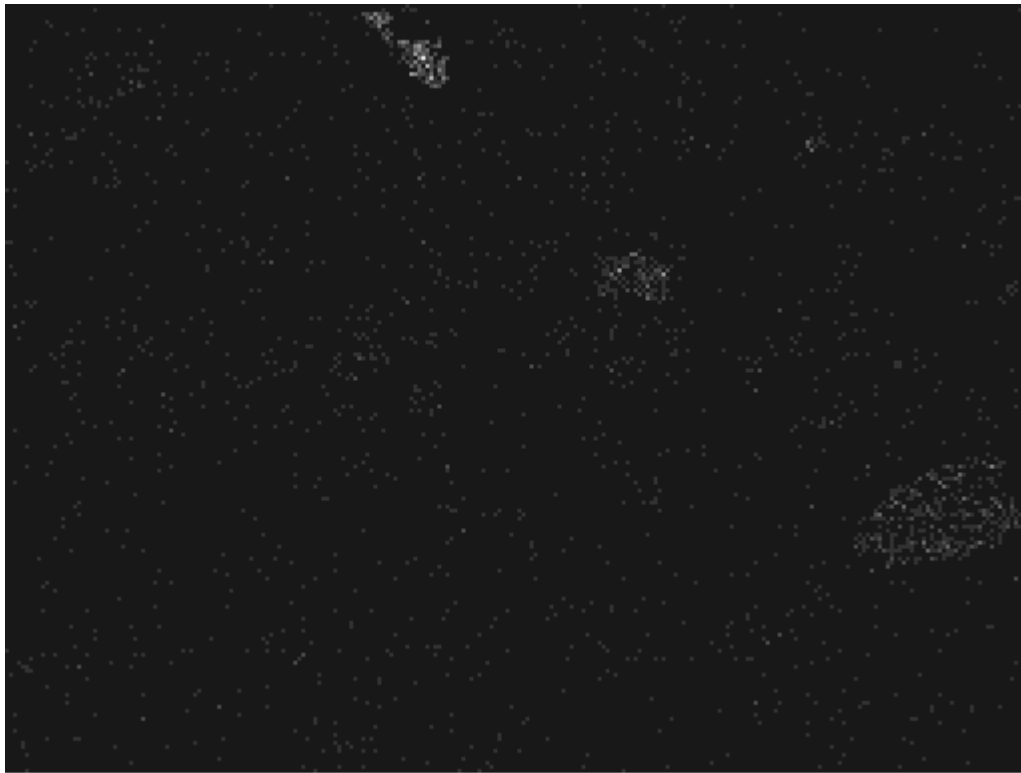
600µm

O



600µm

Cl



600μm

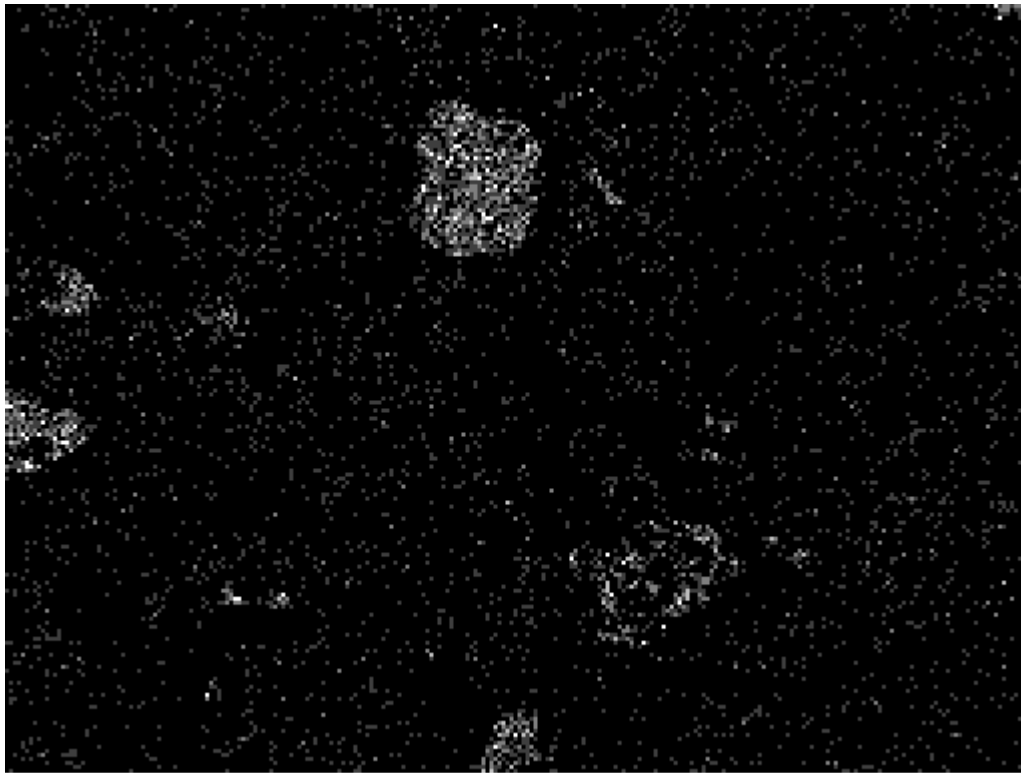
Zn



600μm

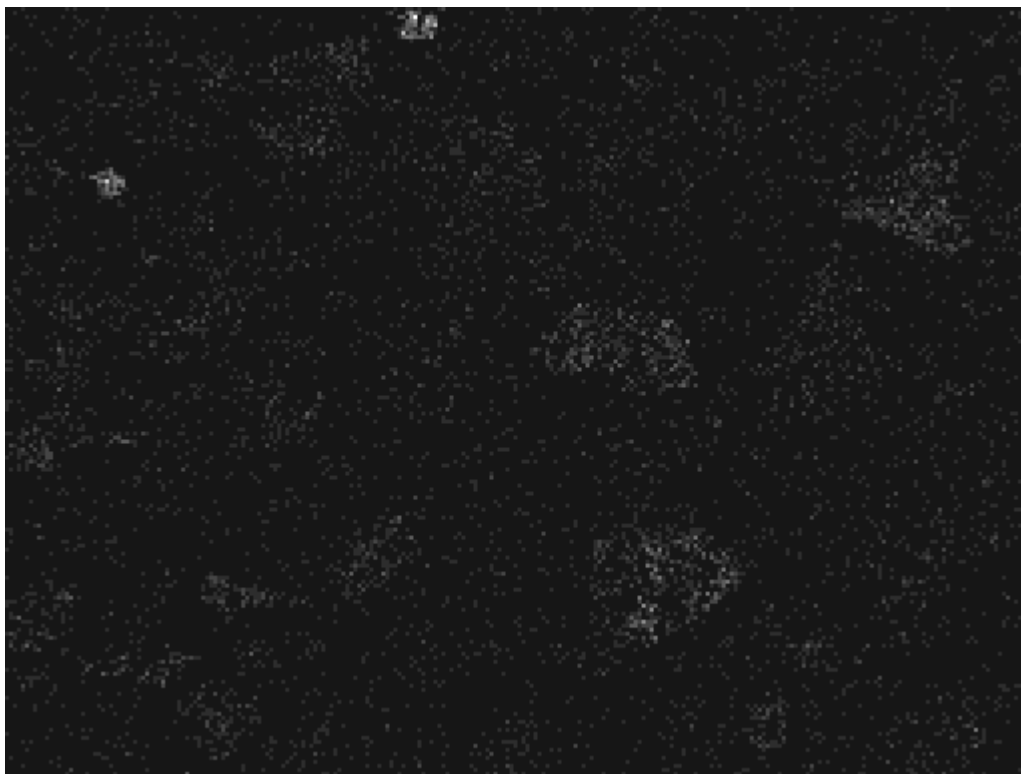
Mn





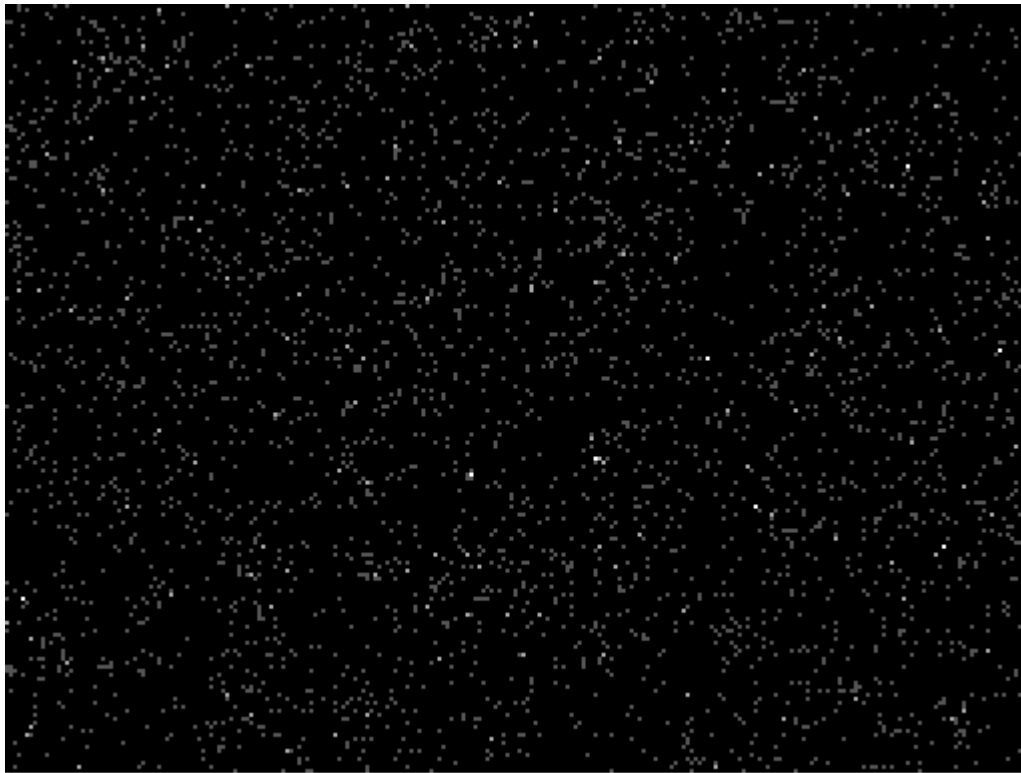
600 $\mu$ m

K



600 $\mu$ m

As



600μm

Cd