

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ. -- Ἀκτινογραφική διερεύνησις ἑλληνικῶν χρωμοσπινελ-
λίων, ὑπὸ Ἀθαν. Γ. Πανάγου*. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ
κ. Μ. Κ. Μητσοπούλου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ὁ συνδυασμὸς χημικῆς ἀναλύσεως χρωμοσπινελλίων τῶν χρωμιτοφόρων
ἐμφανίσεων Ἑλλάδος καὶ ἀκτινογραφικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς σταθεροῦς τοῦ πλέ-
γματός των α.ο. χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν πρὸς διερεύνησιν τῆς
σχέσεως τοῦ λόγου Cr/Al πρὸς τὴν α.ο.

Ἡ προσπάθεια αὕτη ἀποβλέπει εἰς τὴν ἀναζήτησιν χρησίμου καὶ προσιτῆς
μεθόδου διὰ μίαν «ταχεῖαν διερεύνησιν τοῦ χημισμοῦ χρωμοσπινελλίων» ἐνὸς κοι-
τάσματος διὰ μετρήσεων καὶ μόνον τῆς σταθεροῦς τοῦ πλέγματος αὐτῶν, ἀποφεν-
γομένης οὕτω τῆς δαπανηροῦς καὶ μακροχρονίου μεθόδου χημικῆς ἀναλύσεως των.

Ἐπιχειρεῖται δηλονότι ἡ ἀναζήτησις καὶ ἀπόδοσις ἐνὸς διαγράμματος ἀντα-
ποκρινόμενου εἰς πραγματικὰ δεδομένα ἐνὸς διαγράμματος τὸ ὁποῖον νὰ ἔχη ὡς
βάσιν φυσικοῦς (ὄχι συνθετικοῦς) χρωμοσπινελλίους καὶ τὸ ὁποῖον νὰ εἶναι χρησί-
μιον διὰ τὴν διερεύνησιν τῶν χρωμοσπινελλίων μιᾶς χρωμιτοφόρου ἐμφανίσεως.

Ἡ παρόρησις διὰ μίαν τοιαύτην διερεύνησιν ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι
ἡ τιμὴ τῆς σταθεροῦς πλέγματος τῶν χρωμοσπινελλίων ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς
κυρίως ἀπὸ τὰ δύο ὡς ἄνω συστατικὰ τρισθενῆ κατιόντα χρώμιον καὶ ἀργίλιον
τοῦ πλέγματός των, καὶ τοῦτο, ἐπειδὴ αἱ ἀκτῖνες ἰόντων τῶν δύο ὡς ἄνω στοι-
χείων παρουσιάζουν αἰσθητὴν διαφορὰν. Μεταβαλλομένης ἐπομένως τῆς ἀναλο-
γίας χρωμίου καὶ ἀργιλίου εἰς τὸ πλέγμα, ἡ α.ο. μεταβάλλεται αἰσθητῶς καὶ εἰς
μεγέθη πειραματικῶς ὑπολογιζόμενα.

Δεδομένου ὅτι α') Χρώμιον καὶ ἀργίλιον εἶναι πρακτικῶς τὰ μόνα ἀξιόλογα
τριθενῆ κατιόντα τοῦ μορίου τῶν χρωμοσπινελλίων μας (ὁ Fe³⁺ μετέχει εἰς ἀση-
μάντους ἀναλογίας, 0 - 1%), β') τὰ δύο ὡς ἄνω κατιόντα ἀνταγωνίζονται
ἄλληλα (8), γ') εὐρίσκονται ταῦτα εἰς γενετικὴν σειρὰν ἐνσωματώσεως εἰς τὸ
πλέγμα τῶν χρωμοσπινελλίων (διαδοχή), ἡ ἀναλογία Cr/Al εἶναι ἡ «κυρία μετα-
βλητὴ» τοῦ χρωμιτικοῦ μορίου. Ἀκόμη, ὄχι μόνον ὁ λόγος Cr/Al μεταβάλλεται

* ATHAN G. PANAGOS, *Röntgenographische Untersuchung griechischer Chromspinelliden.*

ἐπιηρεάζων τὴν σταθερὰν πλέγματος a_0 τῶν χρωμοσπινελλίων, ἀλλ' ἔτι πλέον, ἢ μεταβολὴ αὕτη τῶν δύο ὡς ἄνω μεγεθῶν πρέπει νὰ παρουσιάζῃ συγκεκριμένην νομοτέλειαν (κανονικότητα).

Ἡ σχέσηις αὕτη ἀνεζητήθη τόσον θεωρητικῶς ὅσον καὶ πειραματικῶς, ἀποδίδεται δὲ εἰς τὸ κατωτέρω ἀντιστοιχοῦν διάγραμμα (γραφικὴ παράστασις) τῆς σχέσεως $Cr/Al = \sigma(a_0)$.

Ἡ τιμὴ a_0 (ὑψηλὴ ἢ χαμηλὴ) ἐκφράζει, ὡς γνωστόν (7), τὸν χημισμὸν τοῦ διερευνωμένου χρωμοσπινελλίου, καὶ ποικιλότης τῶν τιμῶν τῆς a_0 σημαίνει (κατὰ κανόνα) ποικίλλοντα χημισμὸν. Γενικῶς, χαμηλαὶ τιμαὶ τῆς a_0 τονίζουσι σημαντικὴν ὑποκατάστασιν τοῦ χρωμίου ($R = 0.63$) ὑπὸ ἀργιλίου ($R = 0.51$) εἰς τὰ ὀκτάεδρα τοῦ πλέγματος — ἢ καί, ἐν μέρει, ὑποκατάστασιν τοῦ δισθενοῦς σιδήρου ($R = 0.74$) ὑπὸ τοῦ μαγνησίου ($R = 0.66$) εἰς τὰ τετράεδρα τοῦ πλέγματος —, ἐνῶ ἀντιστρόφως μεγάλαί τιμαὶ τῆς a_0 συνεπάγονται αὔξησιν τοῦ χρωμίου καὶ ἀντίστοιχον ἐλάττωσιν τοῦ ἀργιλίου. Ὅμως, ὁ ἐπιηρεασμὸς τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος ὑπὸ τῶν δισθενῶν κατιόντων εἶναι πρακτικῶς ἀμελητέος, κυρίως ἐπειδὴ ἡ ἀναλογία Fe^{2+}/Mg παρουσιάζει περιορισμένην διακύμανσιν. Βαρύνουσαν σημασίαν παρουσιάζει μόνον ἡ διερευνωμένη σχέσηις Cr/Al .

Οἱ χρωμοσπινέλλιοι παρουσιάζουσι εἰς τὰς ἐμφανίσεις των «ποικίλλουσαν σύνθεσιν», εἶναι δὲ κατὰ τοὺς MacGregor καὶ Smith, (6) εὐαίσθητοι δείκται διὰ μίαν διερεύνησιν τῶν ἐμφανίσεων των. Λαμβανομένου μάλιστα ὑπ' ὄψιν ὅτι ἐντὸς τῶν μητρικῶν ὑπερβασικῶν ἐμφανίσεων ὁ χημισμὸς των ποικίλλει πολὺ ἰσχυρότερον ἀπὸ τὸν χημισμὸν (σύνθεσιν) τῶν πυριτικῶν ὄρυκτων τῆς παραγενέσεως, φαίνεται ὅτι εἶναι δυνατόν, πέρα τῆς διερευνήσεως αὐτῶν τούτων τῶν χρωμοσπινελλίων, νὰ ἀχθῶμεν εἰς γενικώτερα πολύτιμα συμπεράσματα, π. χ. πετρολογικά, γεωχημικά κ.λ.π.

Κατανοεῖται ἐπομένως ἡ σημασία τῆς συνδέσεως τῆς a_0 πρὸς τὸν χημισμὸν (χημ. σύνθεσιν) δι' ἀπλῆς, πρακτικῆς καὶ κατὰ συνέπειαν προσιτῆς σχέσεως, δηλ. δι' ἑνὸς ἀπλοῦ διαγράμματος.

Γ Ε Ν Ι Κ Α

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀνεφέρθησαν κατὰ καιροῦς, ἀπὸ πολὺ ἔνωρις, σκέψεις καὶ προσπάθειαι διερευνήσεως τῶν χρωμοσπινελλίων δι' ἀκτινογραφικῶν μεθόδων, ἄλλοτε μὲν ἐπιτυχεῖς, ἄλλοτε δὲ ἀμφιβόλου σημασίας.

Αἱ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῶν χρωμοσπινελλίων προσπάθειαι τοῦ εἴδους τούτου ἐρμηνεύονται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι οἱ χρωμοσπινέλλιοι, ἐκτὸς τοῦ ὅτι

είναι οικονομικῆς σημασίας ὄρυκτά, ἀποτελοῦν τομέα μεγίστου θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος.

Ὡς πρώτη σοβαρὰ προσπάθεια ἀναφέρεται ἡ τῶν Clark καὶ Ally (1932). Οἱ δύο οὔτοι ἐρευνηταὶ συμπεραίνουν ἐκ τῆς μελέτης πέντε μόλις δειγμάτων χρωμοσπινελλίων, ὅτι αἱ διαστάσεις τῆς κυψελίδος ἐλαττοῦνται, ἐφ' ὅσον ἀυξάνει ἡ περιεκτικότης της εἰς Al_2O_3 .

Ὁ Stevens (1944) σημειώνει σχέσιν ὑφισταμένην μεταξὺ τῶν διαστάσεων τῆς κυψελίδος τῶν χρωμοσπινελλίων καὶ τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς Cr_2O_3 (προφανῶς ἐννοεῖ ἀύξησιν τῶν διαστάσεων της δι' ἀύξησης τῆς συμμετοχῆς τοῦ Cr_2O_3).

Οἱ De Wet καὶ Van Niekerk (1952), τοῦναντίον, θεωροῦν τὴν ποικιλότητα τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς πλέγματος ὀκτῶ ἀναλυθέντων δειγμάτων χρωμιτῶν τοῦ Bushveld Complex ἀσήμαντον, ὑποστηρίζουν δὲ ὅτι «χρωμοσπινελλιοὶ μὲ ὁμοίαν σταθερὰν πλέγματος εἶναι δυνατὸν νὰ παραλλάσσουν χημικῶς, δηλ. νὰ διαφέρουν μεταξὺ τῶν.

Τὴν γνώμην τῶν δύο ὡς ἄνω ἐρευνητῶν ὑποστηρίζει καὶ ὁ D. C. Findlay εἰς τὴν διδακτορικὴν του διατριβὴν (Queen's University, Kingston) διὰ τοῦς μελετηθέντας ὑπ' αὐτοῦ χρωμοσπινελλίους τοῦ Tulameen τῆς Βρετανικῆς Κολομβίας.

Ἀργότερον (1960, 1963) οἱ MacGregor καὶ Smith ἐπιχειροῦν ἐπὶ τὸ ἀναλυτικώτερον τὴν συσχέτισιν τοῦ χημισμοῦ τῶν χρωμοσπινελλίων μὲ τὰς διαστάσεις τῆς κυψελίδος των.

Οὔτοι, ἐπὶ τῇ βάσει 39 χημικῶν ἀναλύσεων χρωμοσπινελλίων καὶ δι' ὑπολογισμοῦ τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος τῶν ἀναλυθέντων δειγμάτων, ἀποδίδουν γραφικῶς τὴν σχέσιν τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος a_0 πρὸς τὰ συστατικά ὀξειδία Cr_2O_3 , $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, MgO , FeO τῶν ἀναλυθέντων χρωμοσπινελλίων.

Οἱ συγγραφεῖς οὔτοι, καίτοι δὲν θεωροῦν τὸ ἀποτέλεσμα τῶν ἐρευνῶν των «ὄντως χρήσιμον» διὰ τὴν περιοχὴν αὐτῶν τούτων τῶν χρωμοσπινελλίων, ἐν τούτοις θεωροῦν τοῦτο σημαντικὸν κυρίως ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐξαγωγήν «ἐμμέσων» συμπερασμάτων, ἰδίᾳ πετρολογικῶν κ.λ.π.

Ὁ Krause (1957) κατὰ τὴν μελέτην τουρκικῶν χρωμιτῶν ὑπαινίσσεται τὴν μεταβολὴν τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματός των ἐν συναρτήσει πρὸς τὸ συμμετέχον Al_2O_3 . Τοὺς ὡς ἄνω ὅμως συλλογισμούς του οὐδὲν πειραματικὸν ἢ ἄλλο στοιχεῖον συνοδεύει.

Ἡ Jeljaskova - Panajotova (1961), ἐπὶ τῇ βάσει συνθετικῶν προϊόντων σπινελλίων, ἀποδίδει διάγραμμα τῆς σχέσεως τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματός των

πρὸς τὰ συστατικά ὀξειδία Cr_2O_3 καὶ Al_2O_3 . Διακρίνει μάλιστα εἰς τὸ ὡς ἄνω διάγραμμα καὶ τύπους χρωμοσπινελλίων, ἤτοι : χρωμοσπινέλλιον, χρωμοπικοτίτην, μαγνησιοχρωμίτην καὶ μαγνησιο-σιδηρο-χρωμίτην. Ἐπὶ τῇ βάσει δηλαδὴ τρισθενῶν κατιόντων ἀποφαίνεται παραδόξως καὶ διὰ τύπους τῶν ὁποίων ἡ διάκρισις στηρίζεται εἰς τὰ δισθενῆ κατιόντα τοῦ πλέγματος σίδηρον καὶ μαγνήσιον (μαγνησιοχρωμίτης καὶ μαγνησιο-σιδηρο-χρωμίτης).

Τέλος, ὁ Πανάγος (1965), τονίζει ἐπὶ τῇ βάσει ἀκτινογραφικῶν δεδομένων τὴν συνάρτησιν τῆς σταθερᾶς πλέγματος τῶν χρωμιτῶν ἐκ τῆς συμμετοχῆς εἰς τὸ πλέγμα κυρίως τοῦ χρωμίου καὶ ἀργιλίου.

Ἡ σταθερὰ τοῦ πλέγματος a_0 τῶν χρωμοσπινελλίων κυμαίνεται λαμβάνουσα τιμὰς, αἱ ὁποῖαι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπερβοῦν ὄρισμένα ὄρια.

Κατὰ τὴν μελέτην τῶν χρωμοσπινελλίων τοῦ Mount Albert οἱ MacGregor καὶ Smith (6) διαπιστώνουν, ὅτι τὸ εὖρος τοῦ χώρου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου κυμαίνονται αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματός των, εἶναι

$$8.14 - 8.32 \text{ \AA}$$

Ὅμοίως οἱ Clark καὶ Ally (2), κατὰ τὴν ἀκτινογραφικὴν μελέτην χρωμιτῶν, καθορίζουν ὡς ὄρια τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματός των

$$8.179 - 8.285 \text{ \AA}$$

Παρ' ἡμῖν (7) αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς πλέγματος τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν πρακτικῶς κυμαίνονται μεταξὺ 8.18 καὶ 8.32 \AA καὶ ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συνθέσεως ἐκτείνονται εἰς τὰ πεδία τοῦ χρωμοπικοτίτου, ἀργιλοχρωμίτου καὶ τυπικοῦ χρωμίτου, μὲ τὴν κυρίαν ἐκπροσώπησίν των εἰς τὸ πεδῖον τῶν ἀργιλοχρωμιτῶν (9).

Εἰς τὸ παρατιθέμενον «διάγραμμα ποικιλότητος» τῆς Εἰκ. 1 διακρίνει τις εὐχερῶς κατανομήν καὶ ὄρια τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς πλέγματος τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν. Τὸ διάγραμμα τοῦτο ἀνεπτύχθη διὰ τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς σταθερᾶς πλέγματος 382 δειγμάτων χρωμίτου ἐξ ὅλων τῶν χρωμιτοφόρων ἐμφανίσεων τῆς Ἑλλάδος.

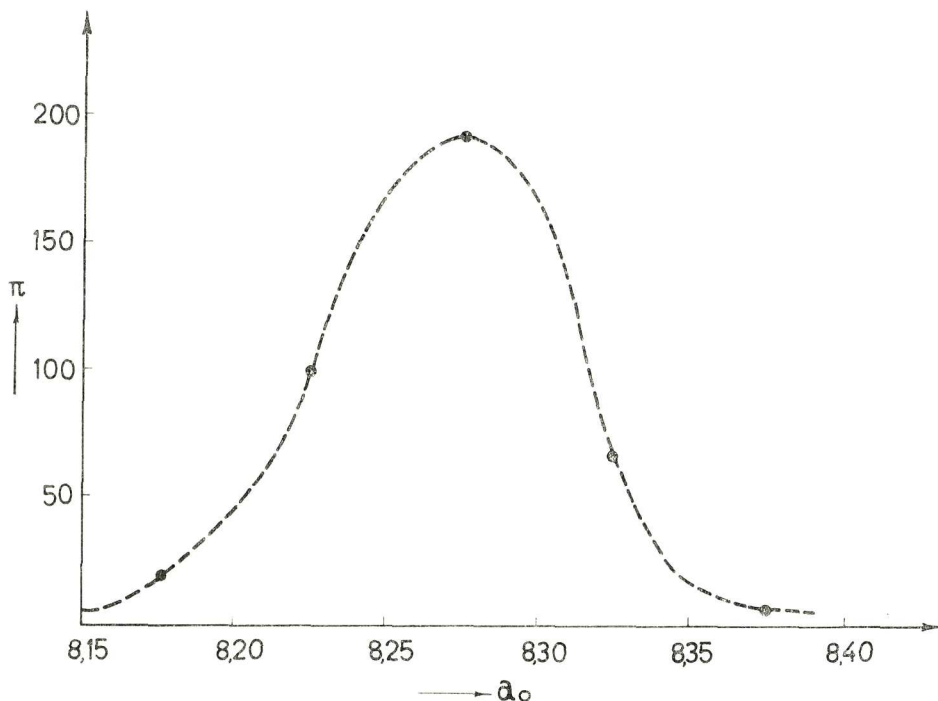
Ἡ κατανομή τῶν τιμῶν ἔχει ὡς κάτωθι :

Τιμαὶ τῆς	a_0	8.150	—	8.199	\AA	ἐν συνόλῳ	19 *
»	»	8.200	—	8.249	»	»	100
»	»	8.250	—	8.299	»	»	192
»	»	8.300	—	8.349	»	»	66
»	»	8.350	—	8.399	»	»	5 **

* Τιμαὶ κυρίως μεταξὺ $8.180 - 8.199 \text{ \AA}$.

** Τιμαὶ ἐγγὺς τῶν 8.35 \AA .

Καθίσταται επομένως φανερόν, ότι αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς πλέγματος τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν ἐκτείνονται εἰς εὐρῆα ὅρια καλύπτονται περισσοτέρους τοῦ ἑνὸς χρωμιτικούς τύπους, ὡς ἀναπτύσσεται κατωτέρω.



Εἰκ. 1.— Διάγραμμα ποικιλότητος τῶν τιμῶν a_0 τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἡ ὅλη πειραματικὴ ἐργασία ἀνάγεται εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς πλέγματος 68 δειγμάτων χρωμίτου γνωστῆς χημικῆς συνθέσεως.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς πλέγματος ἐγένετο διὰ «Diffraktometer» τύπου «Phillips» (Cu — $K\alpha_1$ ἀκτινοβολία, 36 KV, 20 mA) μετὰ λίαν ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν (4).

Τεχνικὴ τῶν μετρήσεων.

Κονιοποιημένον ὑλικὸν τοῦ χρωμοσπινελλίου τοῦ ὁποίου ζητεῖται ἡ σταθερὰ πλέγματος τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ ὑποδοχῆς τοῦ «Diffraktometer». Τὸ γωνιό-

μετρον τοῦ ὄργανου στρέφεται καὶ τοποθετεῖται οὕτως, ὥστε νὰ κινῆται εἰς πορείαν $4^\circ - 5^\circ$ εἰς τὴν περιοχὴν μιᾶς συγκεκριμένης γνωστῆς «ἀνακλάσεως» μεγάλης γωνίας 2θ τοῦ ἀκτινογραφικοῦ διαγράμματος τῶν σπινελλίων (ἐν προκειμένῳ π.χ. τῆς ἀνακλάσεως $2\theta = 63^\circ - 64^\circ$). Τὸ ἀποτέλεσμα ἀποτυπῶνται ἐπὶ τῆς ταινίας ἀναγραφῆς τοῦ ὄργανου.

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος γίνεται ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ γνωστοῦ τύπου

$$\eta\mu^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (q^2 + r^2 + s^2)$$

ὡς κάτωθι :

- 1) Ἡ γωνία θ (δηλ. 2θ) ἀναγινώσκεται ἐπὶ τῆς ταινίας ἀναγραφῆς μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν.
- 2) Τὸ μῆκος κύματος λ τῆς ἀκτινοβολίας X τῆς ἐκ χαλκοῦ ἀντικαθόδου ($\text{CuK}\alpha_1$) εἶναι γνωστὸν καὶ ἴσον πρὸς 1.5405 \AA .
- 3) Τὸ ἄθροισμα $q^2 + r^2 + s^2 = 4^2 + 4^2 + 0$ τῆς «ἀνακλάσεως» 044 εἶναι ἐπίσης γνωστὸν καὶ ἴσον πρὸς 32.

Λύοντες ἐπομένως ὡς πρὸς a_0 ἔχομεν ἐντὸς ἐλαχίστου χρόνου (περίπου $10'$) τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος ἐνὸς δείγματος χρωμοσπινελλίου.

Εἰς τὸν πίνακα 1 ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς χημικῆς ἀναλύσεως (Cr_2O_3 καὶ Al_2O_3), αἱ λογισθεῖσαι τιμαὶ Cr, Al καὶ Cr/Al, ὡς καὶ αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ τῆς σταθερᾶς πλέγματος a_0 .

Ἀποδίδεται ἐν συνεχείᾳ (Ἐἰκ. 2) καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν Cr/Al καὶ τῶν ἀντιστοίχων τιμῶν a_0 τῆς σταθερᾶς πλέγματος ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς σχέσεως $\text{Cr}/\text{Al} = \sigma$ (a_0).

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω «ἀποδίδεται εἰς τὴν ἔρευναν τῶν χρωμιτῶν πρακτικὸν διάγραμμα, τὸ ὁποῖον βασίζεται εἰς τὸν λόγον Cr/Al τῶν δύο κυριωτέρων τρισθενῶν κατιόντων τοῦ χρωμιτικοῦ μορίου καὶ τὴν σχέσιν αὐτοῦ πρὸς τὴν σταθερὰν τοῦ πλέγματός των».

Τὸ διάγραμμα τοῦτο ἐξεπονήθη, ὡς ἐτονίσθη, βάσει ἀναλύσεων φυσικῶν χρωμοσπινελλίων καὶ ἐπιτρέπει κατ' ἀρχὴν τὴν δι' ἀπλοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς a_0 (δηλ. ἐντὸς ἐλαχίστου χρόνου) διάγνωσιν τοῦ λόγου Cr/Al, τουτέστι τὸν ὑπολογισμὸν τῆς συμμετοχῆς τῶν κυριωτέρων συστατικῶν ὀξειδίων Cr_2O_3 καὶ Al_2O_3 ἐντὸς τοῦ χρωμιτικοῦ μορίου.

Ὡς εὐκόλως διαπιστοῦται, τὸ διάγραμμα $\text{Cr}/\text{Al} = \sigma$ (a_0) εἰκονίζει «γραμμικὴν συνάρτησιν», τῆς ὁποίας ὅμως τὰ σημεία προβολῆς καθορίζουν ὄχι «γραμμὴν», ἀλλὰ πεδίου, λόγῳ διασπορᾶς τῶν προβολῶν. Ἡ διασπορὰ αὕτη τῶν

Π Ι Ν Α Κ Ε 1.

Χημικαὶ ἀναλύσεις ἑλληνικῶν χρωμοσπινελλίων (Cr_2O_3 , Al_2O_3), αἱ λογιθεῖσαι τιμαὶ Cr, Al καὶ Cr/Al καὶ αἱ ἀντίστοιχοι τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος a_0 .

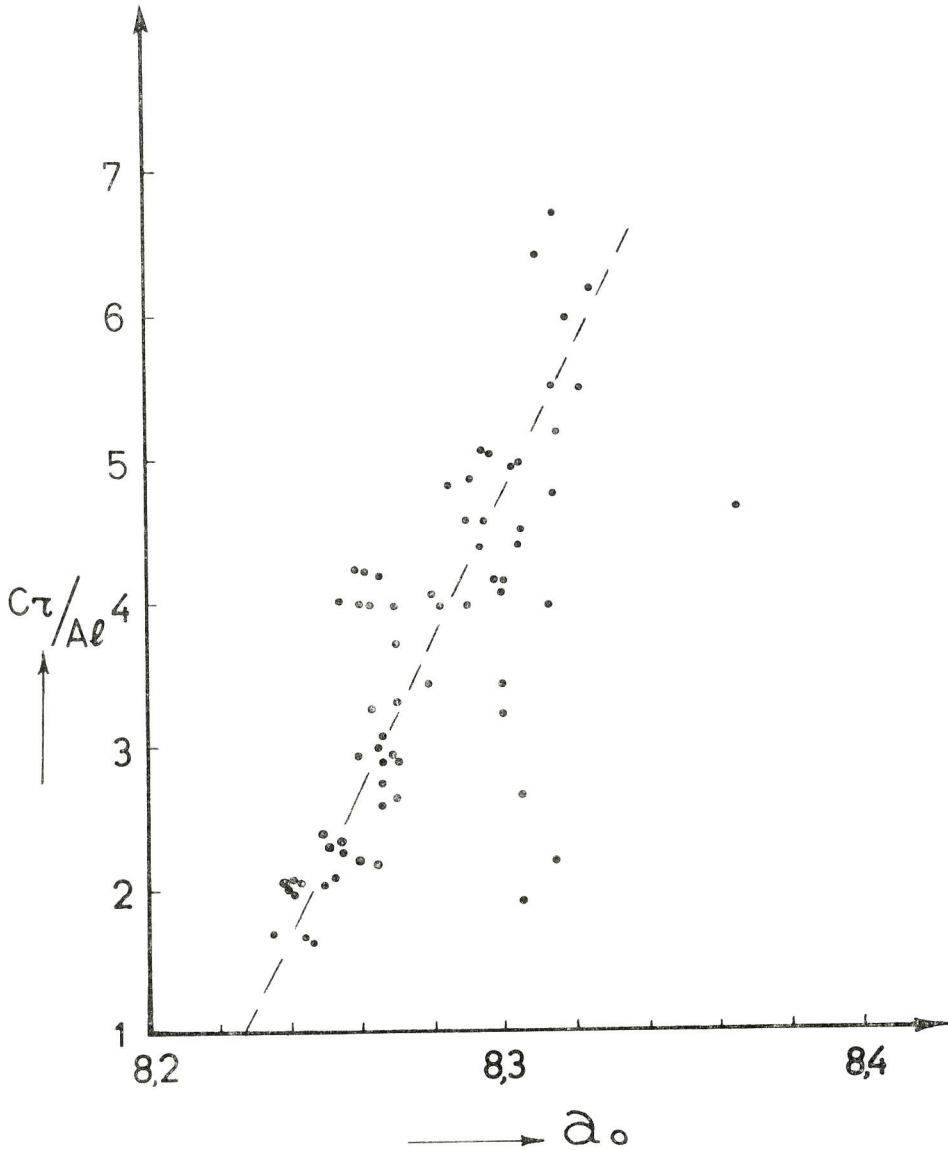
α/α	Cr_2O_3	Al_2O_3	Cr	Al	Cr/Al	a_0
S. 23	42.90	13.12	29.35	6.94	4.23	8.257 Å
S. 24	42.20	13.87	28.87	7.34	3.93	8.264
S. 27	46.15	14.21	31.58	7.52	4.20	8.259
S. 28	50.0	19.1	34.21	10.11	3.38	8.299
Ar. 1	42.38	19.10	28.99	10.11	2.87	8.268
Ar. 2	46.67	18.46	31.93	9.77	3.27	8.268
Ar. 3	45.14	15.80	30.89	8.36	3.69	8.269
Ar. 4	46.57	15.11	31.86	7.99	3.98	8.262
Ar. 6	44.87	14.80	30.70	7.83	3.92	8.259
A. 2	44.55	13.74	30.48	7.27	4.19	8.264
A. 10	34.88	19.61	23.87	10.37	2.30	8.253
A. 12	31.04	13.71	21.24	7.25	2.93	8.257
A. 17	36.71	20.67	25.11	10.94	2.29	8.253
A. 18	40.38	16.25	27.63	8.59	3.22	8.262
O. 431	52.62	12.50	36.01	16.61	5.45	8.322
X. 502	52.10	14.02	35.65	7.42	4.80	8.292
X. 510	51.02	12.03	34.93	6.36	5.49	8.313
X. 513	38.75	23.21	26.51	12.28	2.16	8.304
X. 517	54.85	16.37	37.53	8.66	4.33	8.294
X. 537	51.69	13.11	35.37	6.94	5.09	8.294
X. 540	45.15	14.76	30.89	7.81	3.95	8.289
X. 541	56.55	14.43	38.69	7.63	5.07	8.297
X. 543	48.09	13.69	32.90	7.24	4.54	8.289
X. 545	48.96	13.56	33.50	7.17	4.67	8.366
X. 572	48.80	15.90	33.39	8.41	3.97	8.313
X. 581	28.40	22.26	19.43	11.78	1.65	8.243
X. 585	35.08	27.97	24.00	14.79	1.62	8.245
X. 586	40.15	25.57	27.47	13.53	2.03	8.252
X. 615	51.45	13.89	35.20	7.35	4.79	8.285
X. 616	56.93	14.61	38.95	7.73	5.04	8.294
X. 634	46.16	14.53	31.58	7.69	4.11	8.297
X. 635	42.33	9.28	28.96	15.32	1.89	8.306

(Βλέπε συνέχειαν τοῦ Πίνακος ἐν σελ. 96)

(Συνέχεια του Πίν. 1 ἐκ τῆς σελ. 95)

α/α	Cr_2O_3	Al_2O_3	Cr	Al	Cr/Al	a_0
P. 302	44.28	20.17	30.30	10.67	2.84	8.271
P. 305	34.06	19.50	23.30	10.32	2.26	8.255
P. 313	52.10	11.40	35.65	6.03	5.91	8.318
P. 318	52.78	11.12	36.11	5.88	6.14	8.325
P. 322	44.90	19.70	30.72	10.42	2.95	8.264
P. 323	33.50	22.50	22.92	11.90	1.93	8.241
P. 328	45.86	14.81	31.38	7.83	4.01	8.255
P. 331	41.52	13.54	28.41	7.16	3.97	8.283
P. 334	38.40	23.44	26.27	12.40	2.12	8.266
B. 58	48.5	20.5	33.19	10.85	3.06	8.266
B. 58a	53.84	17.12	36.24	9.06	4.07	8.280
B. 79	50.5	14.6	34.55	7.72	4.47	8.306
B. 135	51.5	13.6	35.24	7.19	4.90	8.306
B. 149	45.0	21.4	30.79	11.32	2.72	8.266
B. 152	47.00	23.02	32.16	12.18	2.64	8.306
B. 153	45.0	22.9	30.79	12.11	2.54	8.266
B. 153a	48.96	22.12	33.50	11.70	2.86	8.262
B. 160	53.6	14.0	36.67	7.41	4.94	8.306
B. 160a	58.52	11.28	40.04	5.96	6.72	8.315
B. 165	51.6	15.4	35.31	8.15	4.33	8.299
B. 165a	50.86	20.34	34.80	10.76	3.23	8.301
B. 169	53.0	16.6	36.26	8.78	4.13	8.299
B. 172	52.1	13.2	35.65	6.98	5.11	8.315
B. 182	56.80	11.48	38.86	6.07	6.40	8.310
B. 182a	52.0	14.3	35.58	7.56	4.71	8.304
B. 208	35.5	27.5	24.29	14.55	1.67	8.234
B. 219	46.1	14.8	31.54	7.83	4.03	8.301
E. 4/1	45.5	22.8	31.13	12.06	2.58	8.269
E. 6/2	38.9	24.8	26.62	13.12	2.03	8.238
E. 7	39.5	23.5	27.03	12.43	2.17	8.248
E. 7/2	39.0	25.1	26.68	13.28	2.01	8.241
E. 8	39.7	25.1	27.16	13.28	2.05	8.248
E. 8/5	39.5	24.7	27.03	13.07	2.07	8.243
N. 1	41.2	25.0	28.19	13.23	2.13	8.243
M. 5	43.0	25.0	29.42	13.23	2.22	8.257
Eu. 1	49.8	18.8	34.07	9.95	3.42	8.281

σημείων τοῦ διαγράμματος καὶ ἀνεμένετο καὶ δικαιολογεῖται ἀπολύτως, ἰδίᾳ διὰ τὸ γεγονός ὅτι τὰς τιμὰς a_0 τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος καθορίζουν καὶ ἐπηρεά-



Εἰκ. 2. — Γραφικὴ παράστασις τῆς σχέσεως $C\tau/Al^4 - \sigma(a_0)$.

ζουν (όχι όμως αίσθητώς) κατὰ δεύτερον λόγον καὶ τὰ ὑπόλοιπα κατιόντα τοῦ πλέγματος.

ΘΕΣΙΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΤΥΠΩΝ ΧΡΩΜΙΤΩΝ ΕΙΣ ΤΟ «ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ»

Εἰς τὰ προηγηθέντα ἀπεδόθη τὸ διάγραμμα τῆς σχέσεως $Cr/Al = \sigma(a_0)$ ὑπὸ μορφὴν ἑνὸς «πεδίου σημείων», τὸ ὁποῖον πρακτικῶς ἀντιπροσωπεύει «γραμμικὴν συνάρτησιν» τῶν ὡς ἄνω μεγεθῶν.

Τὸ διάγραμμα τοῦτο καθορίζουν (ὡς ἐτονίσθη κατ' ἐπανάληψιν) δύο κύρια συστατικά κατιόντα τῶν χρωμοσπινελλίων, τὸ χρώμιον καὶ τὸ ἀργίλιον (Ὁ τρισηπταπύκου σίδηρος συμμετέχει εἰς ἀμελητέαν ἀναλογίαν).

Ἄλλὰ τὰ δύο ταῦτα συστατικά κατιόντα καθορίζουν πρακτικῶς διὰ τῆς ἀναλογίας συμμετοχῆς των τρεῖς βασικοὺς τύπους χρωμιτῶν, ἧτοι :

χρωμοπικοτίτην - ἀργιλοχρωμίτην - χρωμίτην (τυπικόν),

οἱ ὁποῖοι καὶ ἀπαντοῦν εἰς τὰς ἑλληνικὰς χρωμιτικὰς ἐμφανίσεις.

Αἱ ἀναλογίαι ἀτόμων κατὰ κυψελίδα (10) εἰς τοὺς κυριωτέρους ὡς ἄνω τύπους χρωμιτῶν τοῦ «τριγωνικοῦ διαγράμματος $Cr - Al - Fe^{3+}$ » τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν (9) εἶναι αἱ κάτωθι :

α) χρωμοπικοτίται	$Cr = 4 - 8$	ἄτομα κατὰ	κυψελίδα
	$Al = 8 - 12$	»	»
	$Fe^{3+} = 0 - 1$	»	»
β) ἀργιλοχρωμίται	$Cr = 8 - 12$	»	»
	$Al = 4 - 8$	»	»
	$Fe^{3+} = 0 - 1$	»	»
γ) χρωμίται (τυπικῶς)	$Cr = 12 - 16$	»	»
	$Al = 0 - 4$	»	»
	$Fe^{3+} = 0 - 1$	»	»

Ἐκ τῆς ὡς ἄνω κατατάξεως συμπεραίνεται ὅτι :

1) Ὁ λόγος Cr/Al ἀξιάζει κατὰ τὴν σειρὰν :

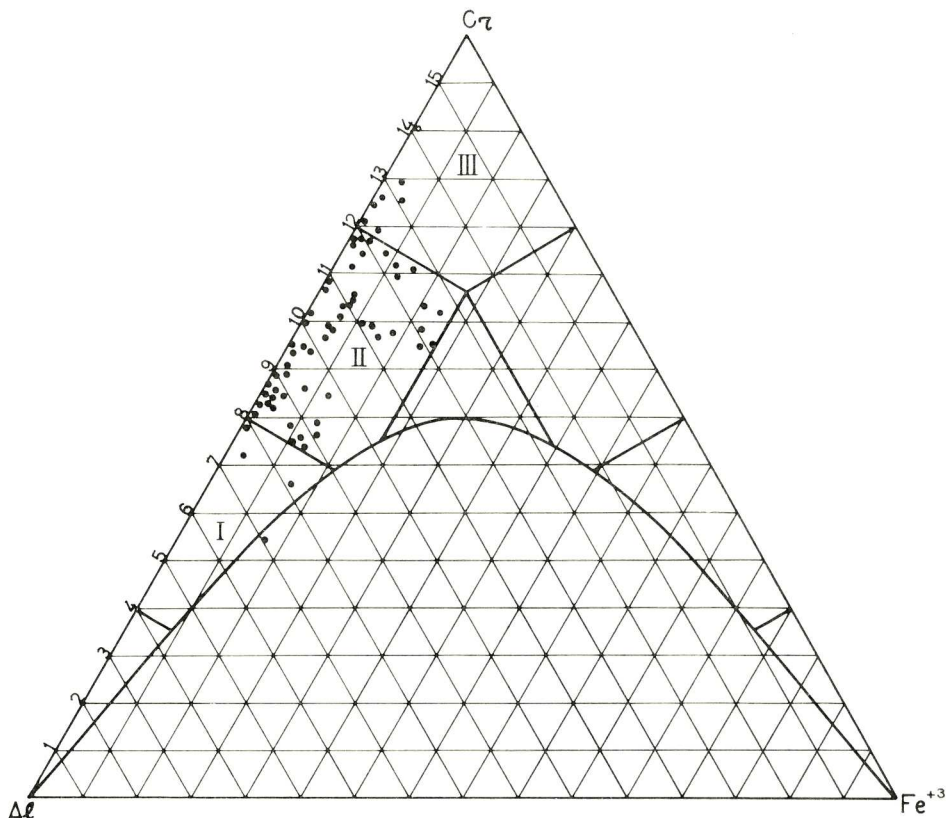
χρωμοπικοτίται - ἀργιλοχρωμίται - χρωμίται

2) Κατὰ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω σειρὰν, ἐφ' ὅσον ἔχομεν αὐξῆσιν τοῦ χρωμίου (τουτέστι μείωσιν τοῦ ἀργιλίου), θὰ ἔχομεν, κατὰ συνέπειαν, αὐξῆσιν τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ πλέγματος τῶν.

Ἐπομένως, «πέρα τῆς γενομένης ἤδη διευρυνήσεως τοῦ τρόπου, καθ' ὃν συνδέεται ὁ λόγος Cr/Al πρὸς τὴν σταθερὰν τοῦ πλέγματος a_0 , φαίνεται δυνατὴ ἡ σύνδεσις τῶν τριῶν κυριωτέρων χρωμιτικῶν τύπων τῶν ἑλληνικῶν ἐμφανίσεων μετὰ τὸ ὡς ἄνω διάγραμμα».

Εἶναι γνωστόν (3, 9, 10), ὅτι 1) οἱ ἑλληνικοὶ χρωμίται, καθοριζόμενοι ὡς πρὸς τὰ τρία κύρια συστατικὰ τρισθενῆ κατιόντα εἰς τὸ τρίγωνον προβολῆς Cr - Al - Fe³⁺, προβάλλονται εἰς τὰ πεδία I (χρωμοπικοῦται), II (ἀργιλοχρωμίται) καὶ III (τυπικοὶ χρωμίται) (Εἰκ. 3).

Εἰς τὸ ὡς ἄνω τρίγωνον προβολῆς ἐπικρατοῦν οἱ ἀργιλοχρωμίται, ἐνῶ τυπικοὶ χρωμίται καὶ χρωμοπικοῦται ἐκπροσωποῦνται δι' ὀλίγων μελῶν.



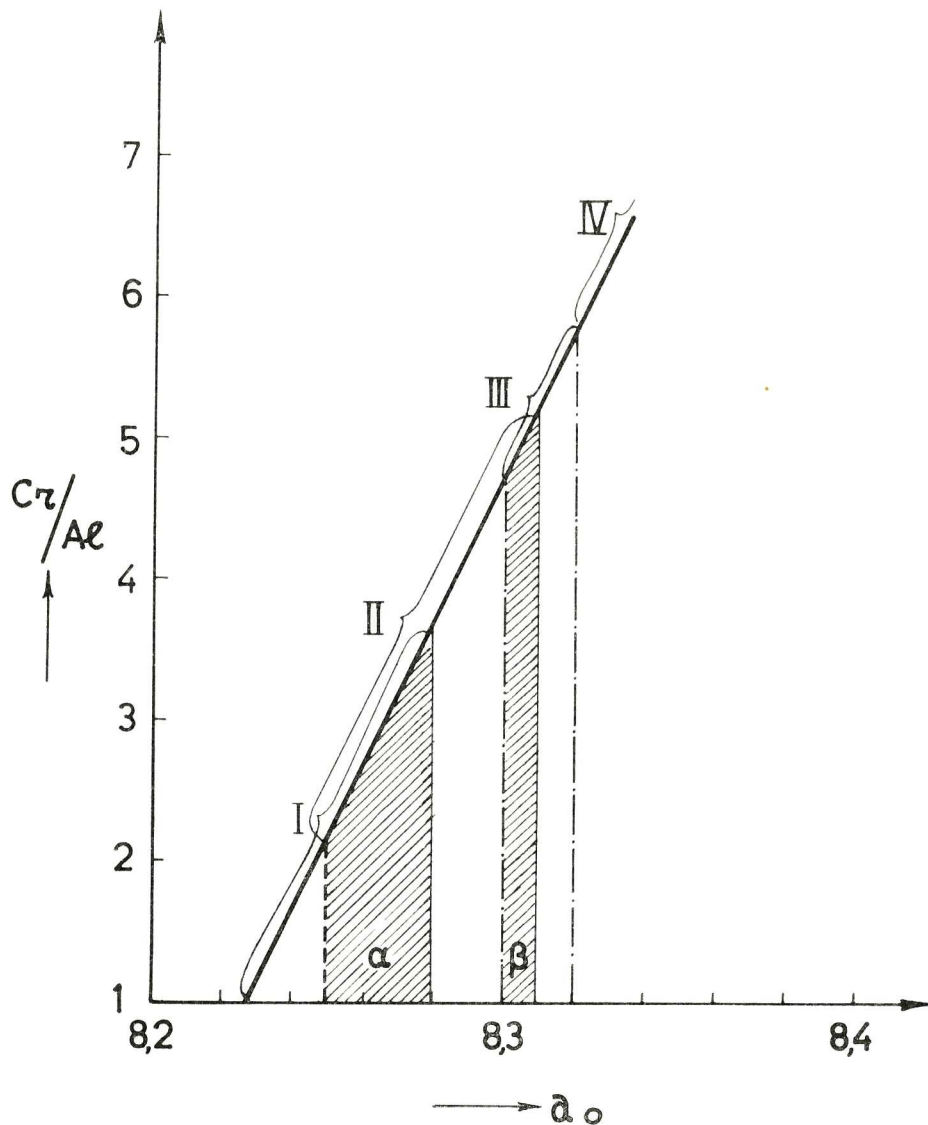
Εἰκ. 3. — Προβολὴ εἰς τὸ τριγωνικὸν διάγραμμα Cr - Al - Fe³⁺ τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν (Πανάγος, 9).

I. χρωμοπικοῦται, II ἀργιλοχρωμίται, III τυπικοὶ χρωμίται.

2) Ἡ σταθερὰ πλέγματος τῶν προαναφερθέντων τύπων χρωμιτῶν τῶν ἑλληνικῶν ἐμφανίσεων κυμαίνεται, ὡς ἐξῆς:

χρωμοπικοῦται	=	8.235	—	8.280	Å
ἀργιλοχρωμίται	=	8.250	—	8.310	Å
χρωμίται (τυπικοὶ)	=	8.300	—	8.320	Å

Ἐνωθεν τῆς τιμῆς τῶν 8.32 \AA ἀκολουθοῦν οἱ σιδηροχρωμίται, τύπος χρωμίτου μετὰ ἠῤῥημένην ἀναλογίαν σιδήρου.



Εἰκ. 4.— Ἐξιδανικευμένον διάγραμμα διαλαμβάνον τομεῖς χρωμιτικῶν τύπων.

- I Χρωμοσινοσίται
- II Ἀργιλοχρωμίται
- III Χρωμίται (τυπικοί)
- IV Σιδηροχρωμίται

Σ η μ. — Βεβαίως, ή τιμή a_0 τής σταθεράς του πλέγματος (έν συναρτήσει προς τον λόγον Cr/Al έξεταζομένη) δέν δύναται να υπερβή ώρισμένα όρια, ώς π.χ. τήν τιμήν 8.35 \AA , καθορισμένην δια τò $FeO \cdot Cr_2O_3$ ($Al=0$).

Έπί τή βάσει τών ήδη άνωτέρω έκτεθέντων, τò διάγραμμα $Cr/Al=\sigma$ (a_0) εΐναι δυνατόν να λάβη τήν «έξειδανικευμένην μορφήν» τής Εικ. 4 και να καταχωρισθοΐν έπ' αΐτου «τομείς» (I, II, III, IV) άναλογοΐντες εις τούς προαναφερθέντας τύπους χρωμοσπινελλίων. Έχομεν δηλ. άνεπτυγμένην εις διάγραμμα τήν σειράν :

I χρωμοπικοτΐται — II άργιλοχρωμΐται — III χρωμΐται — (IV σιδηροχρωμΐται), κατά τήν όποΐαν ή τιμή τών μεγεθών a_0 και Cr/Al εΐναι αύξουσα.

Εις τò διάγραμμα τής Εικ. 4 τὰ πεδία τών καταχωρισθέντων χρωμιτικών τύπων έπικαλύπτουν έν μέρει άλληλα κατά τήν παρυφήν των (κοινόν πεδΐον προβολής των). Οΐτω, π.χ. τò πεδΐον α εΐναι κοινή περιοχή προβολής χρωμοπικοτιτών - άργιλοχρωμιτών, ένϋ τò πεδΐον β άποτελεΐ κοινήν περιοχήν προβολής άργιλοχρωμιτών - τυπικών χρωμιτών.

Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Δια τού συνδυασμοΐ «χημικής άναλύσεως χρωμοσπινελλίων άφ' ένός και τών άντιστοιχων τιμών τής σταθεράς του πλέγματος άφ' έτέρου, άποδΐδεται εις τήν έρευναν τών χρωμιτών πρακτικόν και χρήσιμον διάγραμμα ταχυτάτης διερευνήσεώς των».

Οΐτω, δια τού ύπολογισμοΐ και μόνον τής σταθεράς του πλέγματος ίκανοΐ αριθμοΐ δειγμάτων χρωμιτών, διαγράφονται (δια τού διαγράμματος) αΐ έξής δυνατότητες :

- 1) Σύντομος κατατοπιστική γενική έννοια τής χημικής συνθέσεως τών διερευνημένων χρωμιτών.
- 2) Λιάγνωσις τής σχέσεως συμμετοχής τών δύο κυριωτέρων συστατικών όξειδίων του χρωμιτικοΐ μορίου Cr_2O_3 και Al_2O_3 .
- 3) Καθορισμός του χρωμιτικοΐ τύπου.

Τὰ άποτελέσματα τής ως άνω έρεΐνης εύρίσκονται έν άρμονία προς άνάλογα συμπεράσματα έπιτευχθέντα βάσει άλλων μεθόδων έρεΐνης, ίδΐα δέ δια τής χημικής όδοΐ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. BRAGG, W. H.: The structure of the Spinel groups of minerals. *Phil. Mag.*, 30, 1915.
2. CLARC, G. L. and ALLY, A.: X-ray examination of Chrome ores. *Am. Min.*, 17, 1932.
3. JELJASKONA - PANAJOTOVA, M.: Röntgenographische Bestimmung der Chromspinnelliden. Sofia, 1961.
4. KLUG, H. and ALEXANDER, L.: X-ray diffraction procedures. London, 1954.
5. KRAUSE, H.: Erzmikroskopische Untersuchungen an türkischen Chromiten. *N. Jb. f. Min., Abh.*, Bd. 90, 1957.
6. MacGREGOR, I. D. and SMITH, C. H.: The use of Chrome spinels in petrographic studies of ultramafic intrusions. *Geol. Surv. of Canada, Dpt. of Mines*, 59, 1963.
7. ΠΑΝΑΓΟΥ, Α.: Συμβολή εις τὴν μελέτην τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν. *Γεωλ. Χρον. Ἑλλην. Χωρῶν*, 1965.
8. ΠΑΝΑΓΟΥ, Α.: Ἀνταγωνιστικὴ ἔνσωμάτωσις χρωμίου καὶ ἀργιλίου εἰς τοὺς χρωμίτας Βουρίνου. *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν*, 40, 1965.
9. ΠΑΝΑΓΟΥ, Α.: Συγκριτικαὶ παρατηρήσεις ἐπὶ τοῦ χημιμοῦ τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν. *Γεωλ. Χρον. Ἑλλην. Χωρῶν*, 1967.
10. PONOMAREVA, M. N., PAVLOV, H. B., TSUPRININA, I. I.: Χαρακτηρισμὸς τῆς συνθέσεως ὀρισμένων ὄρυκτολογικῶν τύπων χρωμοσπινελίων συμφώνως πρὸς τὰς ἐνδείξεις τῆς ἀναπλαστικῆς ικανότητος. *Γεωλ. - Κοιτασμ.*, 1954.
11. RAIT, J. R.: An X-ray investigation into the constitution of Chrome ores. *Iron and Steel Inst.*, 1946.
12. SMITH, C. H. and MacGREGOR, I. D.: Ultrabasic intrusive conditions illustrated by the Mount Albert ultrabasic pluton, Caspé, Canada. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 71, 1960.
13. STEVENS, R. E.: Composition of some Chromites of the western hemisphere. *Am. Min.*, 29, 1944.
14. De WET, J. E. and Van NIEKERK, J. N.: The total analysis, composition and structure of Transvaal chromite. *J. Chem. Metall. Mining Soc. of S. Africa*, 53, 1952.
15. WINCHEL, N. A.: Elements of optical Mineralogy. London, 1959.

ZUSAMMENFASSUNG

Die röntgenographische Untersuchung von sämtlichen Chromitvorkommen Griechenlands entnommenen Chromspinnelliden wurde auf deren chemische Zusammensetzung bezüglich der variierenden Gitterkonstante der Chromspinnellen veranstaltet.

Bei der Chromspinelliden Griechenlands weist die Variation der Gitterkonstantenwerte eine Breite von ca. 8.18 bis 8.32 Å auf. Ausserdem wurde unter Heranziehung von etwa 400 Gitterkonstante - Bestimmungen ein Variationsdiagramm gegeben.

Die Chromspinelliden Griechenlands zeigen folgendes Bild :

Chrompikotite (wenige)
Alumochromite (Hauptmenge)
Chromite s. str. (wenige)

Auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung (Ratio der beiden dreiwertigen Kationen Cr/Al) und der entsprechenden Gitterkonstantenwerte wurde eine graphische Darstellung der Beziehung $Cr/Al = f(a_0)$ gegeben; es handelt sich um eine «lineare Beziehung».

Die obige Chromspinelltypen wurden im selbiges Diagramm eingeordnet (unter Beziehung auf die Gitterkonstantenwerte) so dass dem Diagramm gemäss, und nur auf Grund von Gitterkonstante - Bestimmungen die Möglichkeit besteht a) ein orientierende Übersicht der chemischen Zusammensetzung und b) Bestimmung des Chromspinelltyps, zu geben.
