

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 21ΗΣ ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 1993

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΔΕΣΠΟΤΟΠΟΥΛΟΥ

---

ΓΕΩΛΟΓΙΑ.— Γενικές παρατηρήσεις, που αναφέρονται στη χημική και όρυκτο-  
λογική σύσταση των ελληνικών βωξιτών, υπό του Δημ. Α. Κισκύρα\*,  
διὰ του Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκᾶ Μουσοῦλου.

Οἱ βωξίτες σήμερα ἀποτελοῦν τὸ σπουδαιότερο μετάλλευμα τῆς χώρας μας, ἀφ' ὅσον σ' αὐτοὺς βασίζεται ἡ σημαντικότερη μεταλλουργικὴ βιομηχανία μας, δηλ. τὸ Ἔργοστάσιο Ἀλουμινίου στὴν παραλία τοῦ Διστόμου Βοιωτίας.

Στὴν παρούσα ἐργασία θὰ μελετηθοῦν ἀπὸ χημικὴ ἀποψη τὰ κύρια συστατικὰ τῶν ἐλληνικῶν βωξιτικῶν κοιτασμάτων, δηλ. οἱ ἐνώσεις ἀργιλίου, σιδήρου, πυριτίου καὶ τιτανίου, ποὺ ὅπως φαίνεται ἀπὸ τὸν Πίν. Α, ποικίλλουν ἀνάλογα μὲ τὸν ὀρίζοντα τοῦ βωξιτικοῦ κοιτάσματος καὶ ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἐξαρτᾶται ἡ καταλληλότητα τῶν βωξιτῶν γιὰ τὴ χρησιμοποίησή τους στὴ βιομηχανία Ἀλουμίνας, τσιμέντων, λειαντικῶν ἢ χημικῶν προϊόντων. Ἐπίσης θὰ μελετηθοῦν καὶ τὰ όρυκτολογικὰ συστατικὰ τῶν κοιτασμάτων αὐτῶν, ὁ σχηματισμὸς τῶν ὁποίων ἔχει ἐξαρτηθεῖ κατὰ κύριο λόγο ἀπὸ τὶς τεκτονικὲς συνθῆκες, ποὺ ἐπικρατοῦσαν τόσο κατὰ τὴν ἀπόθεση τῶν βωξιτικῶν ὑλικῶν, ὅσο καὶ τοὺς μετέπειτα χρόνους μέχρι σήμερα.

#### **Α. Χημικὴ σύσταση τῶν ἐλληνικῶν βωξιτῶν.**

Ἀπὸ τὶς χημικὲς ἀναλύσεις δειγμάτων ἀπὸ βωξιτικὰ κοιτάσματα (βλ. Πίν. Α) προκύπτει ὅτι ὁ βωξίτης εἶναι ἓνα πέτρωμα, στὴ σύσταση τοῦ ὁποῖου μετέχουν

---

\* D. A. KISKYRAS, **General remarks on the chemical and the mineralogical composition of the Greek bauxites.**

Πίν. Α. Χημικές αναλύσεις ελληνικών βωξιτών

Περιοχή	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> 'Απ. Δια.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	'Αριθ. άνθλ.	'Ηλικία/ Β. όριζοντας
Μάνδρα	4.63	36.86	2.30	48.17	0.36	9.66	0.00	20	Κ. Κρητιδ. 2ος
'Ελευσίνα	4.32	27.89	2.71	54.34	1.98	12.04	0.20	19	» 2ος
Γκιώνα	2.50	23.60	2.57	56.85	0.65	12.77	0.14	28	Α. Κρητιδ. 3ος
Γκιώνα	8.29	23.10	2.34	54.31	0.21	11.84	0.04	10	'Ιουρασικ. 2ος
Οΐτη	6.05	20.52	2.71	57.15	0.26	12.95	0.04	41	» 2ος
Εύβοια	5.28	22.58	2.66	54.94	0.09	10.73	0.09	12	Α. Κρητιδ. 3ος
Πύλος - Νάυπακτος	4.94	21.22	2.82	55.12	0.57	14.90	0.39	10	'Ηώκινο 4ος
Σκόπελος	21.27	22.26	2.05	42.42	0.53	8.20	0.12/s*	6	'Ιουρασικ. 1ος
Ν. Παρνασσός	3.65	21.44	2.67	54.80	2.82	14.45	0.28	33	Α. Κρητιδ. 3ος
»	5.10	21.40	2.59	47.05	7.52	16.04	0.31	22	'Ιουρασικ. 2ος
»	13.58	21.72	2.54	48.05	1.06	13.06	0.07	24	'Ιουρασικ. 1ος
'Ελικώνα	5.20	20.12	2.69	55.00	2.06	14.12	0.61	18	Α. Κρητιδ. 1ος
»	6.94	21.42	2.48	57.30	0.96	11.16	n.d.	11	'Ιουρασικ. 2ος
Θεσσαλία	6.78	27.70	2.59	52.15	0.38	10.36	n.d.	18	'Ιουρασικ. 1ος
'Αταλάνη	3.20	16.47	2.57	59.23	0.92	17.71	n.d.	23	'Ιουρασικ. 1ος
Βροντερό Φλώρινας	18.02	12.56	1.87	42.90	0.94	22.57	n.d.	24	'Ιουρασικ. 1ος
Κατσία Χαλκιδικής	14.72	19.50	2.97	50.28	0.13	11.45	MgO/alk MgO/alk** 0.80/1.22	18	'Ιουρασικ. 1ος

\* 0.12% Cr έδωσε μόνο ένα δείγμα

\*\* alk = (Na<sub>2</sub>O = 0,17 και K<sub>2</sub>O = 1,05%

n.d. not determined = δεν προσδιορίστηκε

1, 2, 3, 4 = 1ος, 2ος, 3ος, 4ος βωξιτικός όριζοντας

Πίν. Β. Τα κυριότερα όξειδια άργιλίου στους βωξίτες

Όνομα όρυκτου	Χημ. σύσταση	Κρυστ. σύστημα	Ειδ. βάρος	Σκληρότητα
Ύδραργιλίτης (Γκιψίτης)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Μονοκλινές	2.42	2.5-3.0
Νορντστραντίτης	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Τρικλινές	2.43	»
Βαγερίτης	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Μονοκλινές	2.57	
Βαιμίτης	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ρομβικόν	3.02	4
Διάσπορον	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	»	3.3-3.5	6.5-7.0
Κορούνδιον	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Τριγωνικόν	3.9-4.1	9

Πίν. Γ. Άσταθεϊς μορφές Κορουνδίου

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Έξαγωνικόν σέ θερμοκρ. > 1.500 C
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Κυβικόν » < 950 C

Πίν. Δ. Πολύτιμοι λίθοι τής ομάδας Κορουνδίου

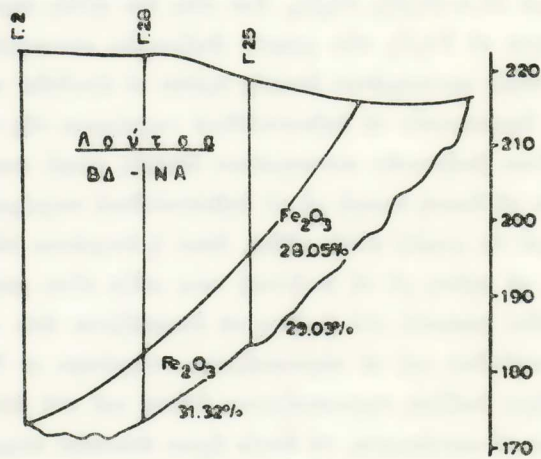
Όνομα πολυτ. λίθου	Χρῶμα	Χρωματοφόρα στοιχεία
Ρουμπίνι (Μπούρμα καί Σιάμ)	Κόκκινο	Λίγο χρώμο (Cr=0.1%-0.6%)+V
Ρουμπίνι Κεϋλάνης	Ήχοροκόκκινο	Λίγο χρώμο (Cr=0.02%)+Fe
Σάπφειρος	Κυανούν	Λίγος σίδηρος (Fe=0.01-1.0%)+ + Τιτάνιο (Ti)
(Ζαφείρι)	(μπλέ)	έπικρατεϊ ό δισθενής (Fe'')
Τοπάζι Άνατολῆς	Κίτρινο	Λίγος σίδηρος (Fe=0.005-0.75%)+ έπικρατεϊ ό τρισθενής (Fe''')
Σμαράγδι Άνατολῆς	Πράσινο	Λίγος σίδηρος (Fe=0.9%) δισθενής καί τρισθενής (Fe''+Fe''')
Άμέθυστος Άνατολῆς	Ήδωδες	Λίγο βανάδιο (V=0,005-0.2%)

κατά κύριο λόγο ύδροξειδία. Τοῦτο κατ' ἀρχὴν σημαίνει ὅτι γιὰ τὸ σχηματισμὸ τοῦ βωξίτη σημαντικότερο ρόλο ἔχει παίζει τὸ νερὸ, τὸ ὁποῖο πιθανότατα ἔγινε πολὺ ἐνεργὸ μὲ τὸν ἐμπλουτισμὸ τῆς ἀτμόσφαιρας σὲ  $\text{CO}_2$  (Kiskyras 1978, σ. 395). Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ ὑδροξειδία ἀργιλίου στὴ σύσταση τοῦ βωξίτη μετέχουν καὶ ὑδροξειδία σιδήρου σὲ διαφορετικὰ ποσοστά, ἀνάλογα μὲ τὸ ἐκάστοτε βωξιτικὸ κοίτασμα. Ἐδῶ θὰ πρέπει νὰ προστεθεῖ ὅτι ὁ σίδηρος σὲ πολλὰ κοιτάσματα παρουσιάζεται καὶ ὑπὸ μορφή ὀξειδίων. Σὲ γενικὲς γραμμὲς μποροῦμε νὰ ποῦμε ὅτι οἱ ἑλληνικοὶ βωξίτες εἶναι πλούσιοι σὲ σίδηρο. Σὲ λίγες μόνο περιπτώσεις, π.χ. σὲ μερικὰ κοιτάσματα τῆς Λοκρίδας ("Αγ. Κωνσταντῖνος καὶ Ἐξαρχος) ποὺ ἀνήκουν στὸν 1ο βωξιτικὸ ὀρίζοντα, συναντῶνται βωξίτες μὲ λίγο σίδηρο, συνήθως θειοῦχο, ποὺ προσδίνει στὸ μέταλλευμα ἀνοικτὰ χρώματα, ὑποπράσινα, ὑποκίτρινα, ἀνοικτὰ φαιὰ κλπ. (λευκοὶ βωξίτες). Βωξίτες μὲ ἀνοικτὰ χρώματα παρουσιάζονται καὶ στὰ κοιτάσματα τῆς Πύλου, Καϊάφα καὶ Ναυπάκτου (4ος βωξ. ὀρίζοντας). Ἀντίθετα στὰ κοιτάσματα τοῦ 3ου καὶ ἰδιαίτερα τοῦ 2ου ὀρίζοντα οἱ βωξίτες κατὰ κανόνα εἶναι πλούσιοι σὲ σίδηρο, ποὺ τοὺς δίνει χρῶμα καστανωπὸ, κοκκινωπὸ, κίτρινο καὶ σοκολατί. Ἔτσι, στὰ βωξιτικὰ κοιτάσματα τῆς περιοχῆς Ἐλευσίνας (2ος βωξιτικὸς ὀρίζοντας) π.χ. στὶς θέσεις Λούτσα, Μαλιαζέζα, Μακελάρη καὶ Μάνδρα παρουσιάζονται βωξίτες μὲ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 25\%$ , ὥστε σύμφωνα μὲ τὴν ταξινόμηση τοῦ De Lapparent κατατάσσονται στοὺς μεγασιδηρούχους βωξίτες, ἐνῶ σὲ ἄλλα κοιτάσματα τῆς ἴδιας περιοχῆς π.χ. στὴ Βλύχα, Πλαγιά καὶ ἰδιαίτερα στὴ Σωτηρόζα ἐπικρατοῦν βωξίτες μὲ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 25\%$ , δηλαδὴ σιδηρούχοι βωξίτες. Ἡ διαφορὰ αὐτὴ στὴν περιεκτικότητά τῶν βωξιτῶν τῆς περιοχῆς αὐτῆς σὲ σίδηρο ὀφείλεται στὶς φυσικοχημικὲς συνθήκες ἀπόθεσης τῶν βωξιτικῶν ὑλικῶν. Στὴν πρώτη περίπτωσι, δηλ. τῶν μεγασιδηρούχων βωξιτῶν, τὰ ὑλικά ἀποτέθηκαν πλησίον τῶν μητρικῶν ἀνθρακικῶν πετρωμάτων (Kiskyras 1978, σ. 392), δηλ. σὲ ὄξινο περιβάλλον, ἐνῶ στὴ δευτέρη περίπτωσι τῶν σιδηρούχων βωξιτῶν, δηλ. τῆς Βλύχας, Πλαγιάς καὶ Σωτηρόζας, ποὺ παρουσιάζονται ΝΔ τῆς Μάνδρας, ἡ ἀπόθεση τῶν βωξιτικῶν ὑλικῶν ἔγινε πλησιέστερα πρὸς τὴ θάλασσα (ἀλκαλικὸ περιβάλλον) ἐφόσον νότια αὐτῶν, ὅπου βρίσκεται ἡ σημερινὴ νῆσος Σαλαμίνα, ἦταν θάλασσα κατὰ τὴν ἐποχὴ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν βωξιτῶν τῆς περιοχῆς Ἐλευσίνας-Μάνδρας-Μεγάρων (Kiskyras 1978, σ. 436). Τὸ ἀλκαλικὸ περιβάλλον εὐνοεῖ τὴν ὀξείδωση τοῦ σιδήρου τῶν βωξιτῶν καὶ τὴν ἀπομάκρυνση αὐτοῦ σὲ μορφή ἀνθρακικοῦ σιδήρου. Διαφορὲς στὴν περιεκτικότητά τῶν βωξιτῶν σὲ σίδηρο παρουσιάζονται ἀκόμη καὶ σὲ περιορισμένους βωξιτικούς χώρους τῆς περιοχῆς Ἐλευσίνας. Στὶς τοποθεσίαι Μακελάρη καὶ Μαλιαζέζα π.χ. τὰ κοιτάσματα ἐπαφῆς δίνουν βωξίτες μὲ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 30-35\%$ , ἐνῶ λίγες δεκάδες μέτρα μακρύτερα οἱ κάβες, δηλαδὴ τὰ ἀκάλυπτα καρστικὰ ἔγκοιλα τοῦ δαπέδου, παρου-

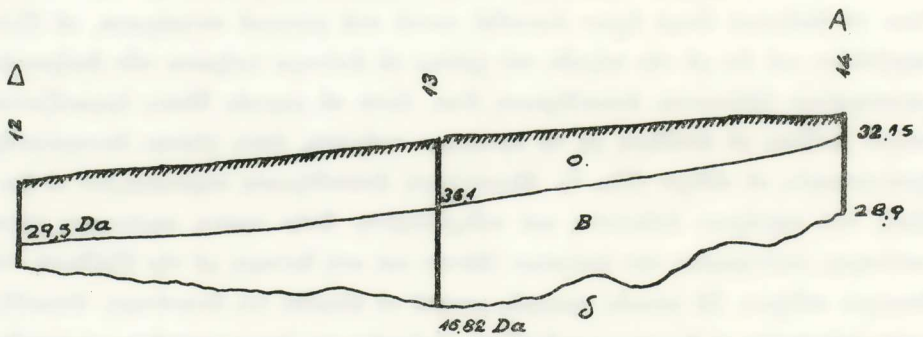
σιάζουν βωξίτες με 21,4-29,2%  $Fe_2O_3$ . Καί στις δύο αυτές περιπτώσεις ή μικρότερη περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  τών μικρών βωξιτικών κοιτασμάτων κάβας έναντι εκείνης τών βωξιτικών κοιτασμάτων επαφής πρέπει να αποδοθεί στο αλκαλικό περιβάλλον, τὸ ὁποῖο δημιουργοῦν τὰ ἀββεστολιθικά τοιχώματα τῆς κάβας. Στὴν περίπτωση τών μεγάλων βωξιτικών κοιτασμάτων επαφής μικρὸ ποσοστὸ τῆς βωξιτικής μάζας ἔρχεται σὲ ἄμεση ἐπαφή με τὰ ἀββεστολιθικά τοιχώματα τοῦ κοιτάσματος σὲ ἀντίθεση με τὶς μικρὲς αὐτὲς κάβες, ὅπου ἡ ἐπιφάνεια τών ἀββεστολιθικῶν τοιχωμάτων τους σὲ σχέση με τὴ βωξιτικὴ τους μάζα εἶναι μεγαλύτερη, με ἀποτέλεσμα ἕνα μεγάλο ποσοστὸ τοῦ βωξίτη νὰ ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὸ αλκαλικὸ περιβάλλον τών ἀββεστόλιθων καὶ νὰ παρουσιάζεται πτωχότερο σὲ  $Fe_2O_3$ .

Μεγασιδηροῦχοι βωξίτες παρουσιάζονται ἐπίσης καὶ στὸ δεύτερο ὀρίζοντα τῆς περιοχῆς Ἐλικώνα σὲ κοιτάσματα, τὰ ὁποῖα ἔχουν ἀποτεθεῖ πλησίον τών μητρικῶν πετρωμάτων. Σὲ γενικὲς γραμμὲς μπορούμε νὰ ποῦμε (Kiskyras 1983) ὅτι ἡ περιεκτικότητα τών βωξιτῶν σὲ σίδηρο παρουσιάζεται αὐξημένη στις περιπτώσεις, ὅπου τὰ βωξιτικά ὑλικά ἔχουν ἀποτεθεῖ κοντὰ στὰ μητρικά πετρώματα, σὲ ὄξινο περιβάλλον καὶ ὅτι με τὴν πάροδο τοῦ χρόνου τὰ ἀνώτερα τμήματα τών βωξιτικῶν κοιτασμάτων ὑφίστανται ἀποσιδήρωση ἔτσι, ὥστε σὲ μερικὲς θέσεις ἐμφανίζονται λευκοὶ βωξίτες σὲ ἀντίθεση με τὰ κατώτερα τμήματα, ὅπου γίνεται δευτερογενὲς ἐμπλουτισμὸς σὲ σίδηρο (Εἰκ. 1). Μεγαλύτερη ἀποσιδήρωση παρουσιάζουν οἱ βωξίτες, πού περιέχουν ἀββεσίτη καὶ σιδηροπυρίτη. Στὴν πρώτη περίπτωση λόγω καλύτερης κυκλοφορίας τών ὑπόγειων ὑδάτων καὶ στὴ δεύτερη με τὴν δξείδωση τοῦ θειοῦχου σιδήρου. Σὲ γενικὲς γραμμὲς μπορεῖ νὰ εἰπωθεῖ ὅτι ἐντονότερη ἀποσιδήρωση ὑφίστανται οἱ διασπορικοὶ βωξίτες, οἱ ὁποῖοι περιέχουν γκαιίτη καὶ λεπιδοκροίτη. Τὰ ὀρυκτὰ αὐτὰ εἶναι πιὸ διαλυτὰ ἀπὸ τὸν αἱματίτη, πού περιέχουν οἱ βαιμιτικοὶ βωξίτες (Kiskyras 1983). Ἐδῶ θὰ πρέπει νὰ σημειωθεῖ ὅτι λευκοὶ βωξίτες ἔχουν παρατηρηθεῖ σὲ ὅλους τοὺς βωξιτικὸς ὀρίζοντες.

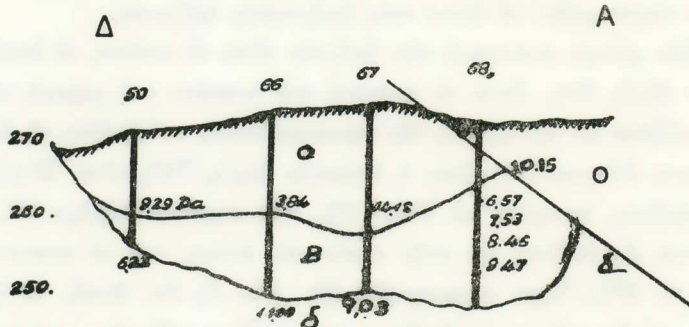
Ἐνα ἄλλο μόνιμο συστατικὸ τών βωξιτῶν εἶναι τὸ τιτάνιο, τὸ ὁποῖο συνοδεύει πάντοτε τὸ  $Al_2O_3$  ἔτσι, ὥστε τὸ ποσοστὸ τοῦ τιτανίου στὴ χημικὴ σύσταση τοῦ βωξίτη νὰ αὐξάνει με τὴν αὐξηση τῆς περιεκτικότητας τοῦ βωξίτη σὲ  $Al_2O_3$ . Στους ἐμπορεύσιμους ἑλληνικοὺς βωξίτες ἡ ἀναλογία  $Al_2O_3/TiO_2$  εἶναι  $20 \pm 2$  (Kiskyras 1982). Ἐπομένως, λατερίτες με  $TiO_2 < 2\%$ , πού σημαίνει  $Al_2O_3 < 40\%$ , δὲν πρέπει νὰ θεωροῦνται ὡς βωξίτες καὶ στὴν περίπτωση ἀκόμη, πού τὸ ποσοστὸ σὲ  $Al_2O_3$  ὑπερβαίνει τὸ 40%. Ἐχει παρατηρηθεῖ (βλ. Πίν. Α) ὅτι ὑλικά, τὰ ὁποῖα ἔχουν  $TiO_2 < 2\%$  καὶ θεωροῦνται ὡς βωξίτες παρουσιάζουν αὐξημένη περιεκτικότητα σὲ  $SiO_2$ , τὸ ὁποῖο δεσμεύει μεγάλο μέρος τοῦ  $Al_2O_3$  γιὰ σχηματισμὸ καολίνιτη με ἀποτέλεσμα νὰ μὴν μπορεῖ νὰ ἀξιοποιηθεῖ αὐτὸ ὡς ἄλουμίνα. Ἐτσι, ἡ μικρὴ περι-



Είκ. 1. 'Αποσιδήρωση τών άνωτέρων τμημάτων βωξιτικού κοιτάσματος 'Ελευσίνας και έμπλουτισμός τών κατωτέρων σέ σίδηρο.



Είκ. 2. Τομή βωξιτικού κοιτάσματος τής περιοχής Νοτ. Παρνασσού, όπου φαίνεται ότι τά άνωτέρα τμήματα είναι πλουσιότερα σέ διάσπορο. Da = Διάσπορο /  $Al_2O_3$ , B = βωξιτικός, ο = όροφή και δ = δάπεδο βωξίτη. (Kiskyras, 1960).



Είκ. 3. Τομή βωξιτικού κοιτάσματος 'Ελευσίνας, που δείχνει ότι τó ποσοστό διασπόρου είναι αύξημένο πλησίον τών λεκανών τών άσβεστολίθων και μειωμένο πλησίον τών σαγμάτων.

κτικότητα ενός βωξίτη σε  $TiO_2$  αποτελεί σαφή ένδειξη, από τη μιὰ μεριά για τὴ μείωση τῆς περιεκτικότητάς του σε  $Al_2O_3$  καὶ ἀπὸ τὴν ἄλλη για τὴν αὐξηση τοῦ ποσοστοῦ τοῦ  $SiO_2$  στὸ βωξίτη. Ἀπὸ τοὺς ἑλληνικοὺς βωξίτες τὴ μικρότερη περιεκτικότητα σε  $SiO_2$  παρουσιάζουν οἱ κρητιδικοὶ βωξίτες καὶ τὴ μεγαλύτερη οἱ ἰουρασικοί, ποὺ προδίνεται καὶ ἀπὸ τὴν αὐξημένη τους περιεκτικότητα σε καολίνη. Στὴν αὐξημένη περιεκτικότητα τῶν βωξιτῶν τοῦ 2ου ὀρίζοντα τῆς ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας σε καολίνη ἔχουν συμβάλει καὶ κλιματολογικοὶ λόγοι, δηλ. τὸ ψυχρότερο κλίμα κατὰ τὴν ἐποχὴ (Ἰουρασικὴ) τοῦ σχηματισμοῦ τους σε σύγκριση μὲ τὸ κλίμα τῆς ἄνω κρητιδικῆς περιόδου, ὅποτε σχηματίσθηκαν οἱ βωξίτες τοῦ 3ου ὀρίζοντα. Ἡ μεγαλύτερη περιεκτικότητα τῶν ἰουρασικῶν βωξιτῶν Ἐλικώνα σε  $SiO_2$  (Πίν. Α) ἀπ' ὅ,τι στοὺς ἀντίστοιχους τοῦ Ν. Παρνασσού ὀφείλεται στὸ ὅτι ἔχουν ἀποτεθεῖ πλησιέστερα στὰ μητρικὰ πετρώματα ἀπ' ὅ,τι οἱ δεῦτεροι.

Ἀπὸ τὰ ἀναφερθέντα προκύπτει ὅτι οἱ ἑλληνικοὶ βωξίτες στὴν πλειονότητά τους θεωροῦνται κατὰλληλοι για παραγωγή ἀλουμίνας, ἐφόσον ἔχουν  $Al_2O_3 > 50\%$ ,  $SiO_2 < 3\%$  καὶ  $CaO < 2\%$ . Ἀλλὰ καὶ οἱ μεγασιδηροῦχοι βωξίτες τῆς Μάνδρας μὲ  $Al_2O_3 = 48,17\%$ , θεωροῦνται πολὺ καλοί, διότι ἔχουν μικρὴ περιεκτικότητα σε  $SiO_2$  καὶ  $CaO$  (βλ. Πίν. Α). Οἱ ἄλλοι βωξίτες μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθοῦν στὴ βιομηχανία πυρίμαχων ὑλικῶν, τσιμέντων, τεχνητῆς σμύριδας, κλπ.

## **Β. Ὄρυκτολογικὴ σύσταση τῶν ἑλληνικῶν βωξιτῶν.**

Τὰ κύρια ὄρυκτολογικὰ συστατικὰ τοῦ βωξίτη εἶναι τὰ ὑδροξείδια τοῦ ἀργιλίου, ὑδραργιλίτης ἢ γκιψίτης [ $\gamma-Al(OH)_3$ ], βαιμίτης ( $\gamma-AlOOH$ ) καὶ τὸ διάσπορον ( $\alpha-AlOOH$ ). Κατόπιν ἀκολουθοῦν τὰ ὑδροξείδια σιδήρου μὲ τὴ μορφή τῶν ὄρυκτῶν γκαϊτίτη ( $\alpha-FeOOH$ ) καὶ λεπιδοκροκίτη ( $\gamma-FeOOH$ ) καὶ λιγότερο τοῦ σιδηροσίτη ( $Fe^{II}, Fe^{III}$ )<sub>3</sub>  $Al(Si_3AlO_{10})(OH)_6$ . Σὲ μερικοὺς βωξίτες, π.χ. στοὺς πλούσιους σε βαιμίτη τὸ κύριο σιδηροῦχο ὄρυκτὸ εἶναι ὁ αἰματίτης ( $Fe_2O_3$ ). Ἀπὸ τὰ ἄλλα ὄρυκτά, ποὺ ὑπάρχουν στὸ βωξίτη θὰ πρέπει νὰ ἀναφερθοῦν τὰ ὀξείδια τιτανίου, ρουτίλιο ( $TiO_2$ ) καὶ ἀνατάσης ( $TiO_2$ ) για τὸ λόγο ὅτι δὲν ἐννοεῖται βωξίτης χωρὶς τιτάνιο (βλ. Πίν. Α καὶ Γ).

Οἱ περισσότεροι ἑλληνικοὶ βωξίτες εἶναι μονοϋδρικοί, δηλ. ἀποτελοῦνται ἀπὸ ὀξείδια ἀργιλίου μὲ ἓνα μόριο ὕδατος, τὰ ὅποια ἀντιστοιχοῦν στὰ ὄρυκτὰ βαιμίτη καὶ διάσπορο, ἐνῶ σπανίζουν οἱ τριϋδρικοὶ βωξίτες, δηλ. αὐτοὶ μὲ κύριο ὄρυκτολογικὸ συστατικὸ τὸν ὑδραργιλίτη. Οἱ πλούσιοι σε διάσπορο βωξίτες συναντῶνται κατὰ προτίμηση στὰ κοιτάσματα τοῦ 1ου, 3ου καὶ 4ου ὀρίζοντα, μαζὶ μὲ ὑδροξείδια σιδήρου, ἐνῶ οἱ βαιμιτικοὶ βωξίτες σε κοιτάσματα τοῦ 2ου ὀρίζοντα μαζὶ μὲ αἰματίτη καὶ καολίνη [ $Al_4(OH)_5Si_4O_{11}$ ]. Ἐνα ἄλλο χαρακτηριστικὸ τῶν διασπορικῶν

βωξιτών είναι ότι έχουν πηλολιθική έως ωολιθική ύφή, που συνήθως απουσιάζει στους βαιμιτικούς βωξίτες. Τοῦτο σημαίνει ότι οί διασπορικοί βωξίτες σχηματίσθηκαν σέ αναγωγικό περιβάλλον.

Ἡ μεγάλη συμμετοχή τῶν ὑδροξειδίων στή σύσταση τοῦ βωξίτη σέ συνδυασμὸ μὲ τὴν πηλολιθική-ωολιθική ύφή, που παρουσιάζουν πολλοὶ βωξίτες καὶ ἡ ἀπουσία κλαστικῶν ὑλικῶν, ὀδηγεῖ στὸ συμπέρασμα ὅτι τὰ βωξιτικά πετρώματα σχηματίσθηκαν ἀπὸ ὑλικά, που μεταφέρθηκαν ἀπὸ γειτονικές περιοχές σέ κλειστὲς λεκάνες, ὅπου ἀποτέθηκαν σέ ἡρεμες συνθήκες ἰζηματογένεσης. Οἱ λεκάνες αὐτὲς ἦταν καρστικά ἔγκοιλα τῶν ἀνθρακικῶν πετρωμάτων. Ἡ κάλυψη ὅμως τῶν βωξιτῶν ἀπὸ ἄλλα ἀνθρακικά πετρώματα δείχνει ὅτι ἡ βωξιτογένεση σταμάτησε ἐπειδὴ τὴν περιοχὴ αὐτὴ κατέκλυσε ἡ θάλασσα, ἡ ὁποία παρέμεινε ἐκεῖ γιὰ μεγάλο χρονικὸ διάστημα, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἀλλάξουν οἱ φυσικοχημικές συνθήκες καὶ ἀντὶ βωξιτικῶν ὑλικῶν νὰ γίνεται ἀπόθεση ἀσβεστιτικῶν ὑλικῶν, που σχημάτισαν ἀσβεστολιθικά ἢ δολομιτικά πετρώματα, τὰ ὁποῖα πτυχώθηκαν ἀργότερα. Ἔτσι, στὴν περιοχὴ, ὅπου ἄλλοτε ἐπικρατοῦσε ἡρεμία, παρουσιάσθηκαν ἔπειτα ἀπὸ ἓνα ἐνδιάμεσο στάδιο ὀρογενετικές δυνάμεις. Μὲ ἄλλα λόγια ἀλλάξαν οἱ τεκτονικές συνθήκες τῆς περιοχῆς, οἱ ὁποῖες εἶχαν ἐπίδραση καὶ στὴν ὀρυκτολογικὴ σύσταση τῶν βωξιτῶν, που ἀποτελοῦσαν τὸ ὑπόβαθρο τῶν ἀνθρακικῶν πετρωμάτων.

Ἐπειδὴ στὰ τεκτονικῶς διαταραχμένα στρώματα ἡ τεκτονικὴ ἐπίδραση δὲν εἶναι σέ ὅλη τὴν ἔκτασή τους ὁμοίμορφη, ἀλλὰ διαφέρει ἀπὸ τμῆμα σέ τμῆμα, ὅχι μόνον ὀριζόντια ἀλλὰ καὶ κατακόρυφα, διαφορετικὴ θὰ εἶναι καὶ ἡ τεκτονικὴ ἐπίδραση στὴν ὀρυκτολογικὴ σύσταση τοῦ βωξίτη στὰ τμήματα αὐτά. Ἀπὸ τὰ ὀρυκτὰ τοῦ βωξίτη τὴ μεγαλύτερη ἐπίδραση τῶν τεκτονικῶν πιέσεων ἔχουν ὑποστῆ τὰ ἀργιλικὰ, που στὴν ἀρχὴ θὰ ἦταν ὕδραργιλίτης καὶ ἀργότερα κατὰ τὴ διαγένεση θὰ μετατράπηκε σέ βαιμίτη καὶ κατόπιν σέ διάσπορο. Τὸ δεῦτερο ὀρυκτὸ σχηματίζεται κατὰ προτίμηση στὶς θέσεις τοῦ κοιτάσματος, ὅπου ἐξασκεῖται ἡ μεγαλύτερη πίεση κατὰ τὴν πτύχωση, π.χ. στὰ σκέλη ἀντικλίνου, ἀπ' ὅ,τι στὴν κορυφὴ τους. Στὴν Εἰκ. 2 δίνονται τὰ ποσοστὰ διασπόρου ἢ ἀκριβέστερα ὁ λόγος διάσπορο πρὸς βαιμίτη καὶ ὕδραργιλίτη (Da) σέ διάφορα τμήματα τοῦ κοιτάσματος Μουκεχρί (περιοχὴ Παρνασσού). Ἔτσι, τὸ ἀνώτερο τμῆμα τοῦ κοιτάσματος, που ἔχει ὑποστῆ τὴ μεγαλύτερη τεκτονικὴ πίεση (ἐπειδὴ βρῖσκεται κοντὰ στοὺς συνθλιβόμενους κατὰ τὴν πτύχωση ἀσβεστόλιθους ὀροφῆς) παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστὸ διασπόρου. Ἀντίθετα, στὸ κατώτερο τμῆμα τοῦ βωξιτικοῦ κοιτάσματος, δηλ. κοντὰ στοὺς ἀσβεστόλιθους δαπέδου, τὸ ποσοστὸ τοῦ διασπόρου εἶναι μικρότερο. Γιὰ τὸν ἴδιο λόγο τὸ ποσοστὸ τοῦ διασπόρου εἶναι μεγαλύτερο στὰ βωξιτικά τμήματα, που βρῖσκονται στὶς λεκάνες τῶν πτυχωμένων ἀσβεστολίθων (Εἰκ. 3) καὶ λιγότερο σέ ἕσα βρῖσκον-



ται κοντά στα σάγματα (Kiskyras 1960, σ. 669). Η άποψη (Kiskyras 1960) ότι στα τμήματα των βωξιτικών κοιτασμάτων, που υπέστησαν ισχυρότερες τεκτονικές πιέσεις, ο βαιμίτης μετατράπηκε σε διάσπορο, ενισχύεται από ανάλογες παρατηρήσεις σε βωξίτες της Βοσνίας (G. Sijariz 1978, σ. 792 και 794). Η μετατροπή αυτή έγινε βραδύτατα κατά τη διάρκεια της πτύχωσης με αποτέλεσμα το νέο όρυκτο, το διάσπορο, να αποκτήσει σταθερότητα, όπως προκύπτει από τη μακροχρόνια (από το χρόνο σχηματισμού του μέχρι σήμερα) συνύπαρξη των όρυκτων βαιμίτη και διασπόρου.

Ανάλογη αύξηση παρουσιάζει και ο μαγνητίτης, που προέκυψε από μετατροπή υδροξειδίων σιδήρου, λόγω τεκτονικών πιέσεων. Η άποψη αυτή για δευτερογενή προέλευση του μαγνητίτη στους βωξίτες της Έλευσίνας εξαιτίας τεκτονικών πιέσεων δικαιώθηκε από ανάλογες παρατηρήσεις (Bardossy 1982, σ. 246) σε βωξίτες της Γιουγκοσλαβίας. Παλαιότερα, είχε γίνει μια προσπάθεια στην Έταιρία Σκαλιστήρη για να προσδιορίζεται πιο γρήγορα ή διαλυτότητα του βωξίτη απ' ό,τι με τη χρονοβόρα μέθοδο προσδιορισμού του διαλυτού βαιμίτη σε NaOH, δηλ. με γρήγορο προσδιορισμό του δισθενούς σιδήρου και συνεπώς του μαγνητίτη, που συνοδεύεται με διάσπορο, δηλ. αδιάλυτο βωξίτη κατά τη μέθοδο Bayer.

Για τον ακτινογραφικό προσδιορισμό των όρυκτολογικών συστατικών των βωξιτών της περιοχής Διστόμου επιλέγησαν δείγματα και από τους τρεις βωξιτικούς όριζοντες της ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας, για τα όποια υπήρχαν χημικές αναλύσεις από διαφορετικά βάθη της ίδιας γεώτρησης. Η έργασία αυτή έγινε σε συνεργασία με Π. Χωριανόπουλου και Έλ. Παπαζέτη στο Ι.Γ.Μ.Ε. Από την έρευνα αυτή διαπιστώθηκε ότι το όρυκτο διάσπορο παρουσιάζεται κατά προτίμηση στα κοιτάσματα του 3ου όριζοντα, όπως Άγιος Κωνσταντίνος, Λούτσα και Μεγάλο Πλάι, που έχουν υποστεί έντονες τεκτονικές διαταραχές. Η παρουσία κορονδίου στους βωξίτες αυτούς ενισχύει την άποψη (Kiskyras 1960) ότι στους βωξίτες, που έχουν υποστεί ισχυρές τεκτονικές πιέσεις, το διάσπορο προέρχεται από μετατροπή βαιμίτη. Διαπιστώθηκε επίσης ότι το διάσπορο παρουσιάζεται κατά προτίμηση στις θέσεις του βωξιτικού κοιτάσματος με το μεγαλύτερο πάχος και μάλιστα μαζί με χαμοσίτη και μαγνητίτη που περιέχουν δισθενή σίδηρο. Τουτό σημαίνει ότι τα όρυκτα αυτά (διάσπορο, χαμοσίτης και μαγνητίτης) σχηματίστηκαν σε αναγωγικές συνθήκες μαζί με γκαιίτη και λεπιδοχροκίτη. Αντίθετα, στις θέσεις του κοιτάσματος με τα μικρά πάχη παρουσιάζεται βαιμίτης με αίματίτη και καολίνη, που σημαίνει ότι στις θέσεις αυτές επικρατούσαν οξειδωτικές συνθήκες.

Οι παρατηρήσεις αυτές αναφέρονται στους βωξίτες του 1ου και 3ου όριζοντα. Η έρευνα αυτή δέν μπόρεσε δυστυχώς να προχωρήσει και για τους βωξίτες του

2ου όρίζοντα έπειδή, όπως αναφέρεται στόν πρόλογο τής μελέτης (Kiskyras et al.) πού ανακοινώθηκε στό 4ο Διεθνές Συνέδριο για βωξίτες κλπ. τό 1978, παρουσιάσθηκαν δυσκολίες κατά τήν έργαστηριακή έρευνα.

Αυτό πού μπορεί νά ειπωθεῖ έδῶ, είναι ότι οί βωξίτες τοῦ 2ου όρίζοντα από κάβες, δηλ. από καρστικά έγκοιλα χωρίς όροφή, όπου δέν παρατηρήθηκε μετατροπή βαιμίτη σε διάσπορο, δέν έχουν ύποστει έντονες τεκτονικές πιέσεις για τό λόγο ότι ήταν έξ ολοκλήρου κλεισμένοι μέσα στους άσβεστόλιθους δαπέδου. Τό φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε στις κάβες τής περιοχής Έλευσίνας (Λούτσα, Μακελάρι, Μαλιαζέζα) και τοῦ βουνού Πατέρας.

Ή διαπίστωση ότι οί τεκτονικές πιέσεις προκαλοῦν μετατροπή τοῦ βαιμίτη σε διάσπορο έρχεται σε συμφωνία με τήν παρατήρηση ότι οί βωξίτες με κύριο συστατικό τους τόν ύδραργιλίτη συναντῶνται συνήθως σε διαπλάσεις νεώτερης ήλικίας π.χ. στην Ήώκαινο, ένῶ οί βωξίτες με διάσπορο σε παλαιότερες διαπλάσεις (Κρητιδική, Ίουρασική, Τριαδική). Τοῦτο όφείλεται στό ότι με τήν πάροδο τοῦ χρόνου αύξάνουν οί δυνατότητες νά ύποστει ένας βωξίτης, ανάλογα με τή θέση πού βρίσκεται, σύνθλιψη και γενικά ισχυρότερη διαγένεση, ή όποία θα έπηρεάσει τήν όρυκτολογική του σύσταση με αποτέλεσμα τή μετατροπή μερικῶν όρυκτῶν σε άλλα με άνώτερη συμμετρία απ' ό,τι είναι. "Έτσι, ό ύδραργιλίτης, όταν αύξηθοῦν πίεση και θερμοκρασία, χάνει δύο μόρια κρυσταλλικοῦ νεροῦ, γίνεται βαρύτερος και σκληρότερος, αλλάζει κρυσταλλική μορφή και μετατρέπεται σε άλλο όρυκτό, τό βαιμίτη, ό όποῖος κρυσταλλοῦται στό ρομβικό σύστημα, δηλαδή παίρνει άνώτερη συμμετρία, από τή μονοκλινή, πού έχει ό ύδραργιλίτης (βλ. Πίν. Β). "Όταν ή θερμοκρασία και ή πίεση αύξηθοῦν εκεί ακόμα περισσότερο, τά υλικά τοῦ βαιμίτη συμπυκνώνονται πιό πολύ, ό βαιμίτης γίνεται βαρύτερος και σκληρότερος και μετατρέπεται σε νέο όρυκτό, τό διάσπορο. Τό νέο όρυκτό παραμένει όμως με τή ρομβική συμμετρία έπειδή δέν είναι δυνατό νά πάρει άνώτερη συμμετρία χωρίς νά αλλάξει κάτι, έδῶ τό κρυσταλλικό νερό, για νά αποκτήσει τή δύναμη, π.χ. θερμότητα, πού χρειάζεται για τό άνέβασμα σε άνώτερη συμμετρία. Στις περιπτώσεις όμως, πού θερμοκρασία και πίεση αύξάνονται ακόμα περισσότερο, τότε τό διάσπορο αποβάλλει τό κρυσταλλικό του νερό, γίνεται πιό βαρύτερο και σκληρότερο και συνάμα παίρνει ένέργεια με άπορρόφηση θερμότητας και μετατρέπεται σε άλλο νέο όρυκτό, τό κορούνδιο, τό όποῖο κρυσταλλοῦται στό τριγωνικό σύστημα. "Έτσι, τό νέο όρυκτό με τήν άπόκτηση άνώτερης συμμετρίας γίνεται πιό σταθερό και άνθεκτικό, όπως και ικανό νά άντιδράσει σε όλες τις έξωτερικές επιδράσεις. Στο νέο όρυκτό ένυπάρχει ή τάση νά αποκτήσει ακόμα άνώτερη συμμετρία και προς στιγμήν πετυχαίνει νά παρουσιασθεῖ με τή μορφή τοῦ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  σε κρυσταλλική συμμετρία τοῦ κυβικοῦ συστήματος (βλ.

Betechtin 1964, p. 277). Τη θέση όμως αυτή δεν είναι δυνατόν να τη διατηρήσει, εφόσον έχει ήδη απολέσει το κρυσταλλικό του νερό από την ανταλλαγή του οποίου με ενέργεια θα αποκοιούσε τα απαραίτητα εφόδια για να καταλάβει ανώτερη θέση. Τελικά γίνεται πάλι κορούνδιο, που επιβεβαιώνει το ότι η φύση πολύ σπάνια παραβλέπει ή ανέχεται κάτι που είναι έξω από τους κανόνες της. Έπειτα απ' αυτά το κορούνδιο φροντίζει, θα λέγαμε, να καλυτερεύσει τη θέση του κατ' άλλο τρόπο, τόν οποίο θα μπορούσε να ανεχθεί η φύση, π.χ. την τάση να καλυτερεύσει τουλάχιστον την εξωτερική του εμφάνιση. Έτσι, παίρνοντας μικρές ποσότητες από στοιχεία, που υπάρχουν στο περιβάλλον του, το κορούνδιο εμφανίζεται με ωραία και επιβλητικά χρώματα πολύτιμων λίθων, όπως ρουμπίνι και σάπφειρος δηλ. το ζαφείρι. Με λίγο βανάδιο (V) ή μαγγάνιο (Mn) γίνεται ιώδες (Άμέθυστος της Ανατολής) με λίγο νικέλιο (Ni) γίνεται κίτρινο, ενώ με λίγο (Co) και (V) πράσινο (Σμαράγδι της Ανατολής). Το ρουμπίνι με το ωραίο κόκκινο χρώμα είναι κορούνδιο με λίγο χρώμιο (Cr), 0,1-0,6%. Ο σάπφειρος (ζαφείρι) με το ωραίο μπλε χρώμα είναι κορούνδιο με λίγο τιτάνιο (Ti) και σίδηρο (Fe). Το χρώμα αυτό μπορεί να αλλάξει ανάλογα με το ποσοστό του Fe ή και το σθένος του (Schlossmacher 1969, σ. 177). Πάντως το μπλε ζαφείρι είναι το καλύτερο στολίδι της ημέρας, ενώ το ρουμπίνι πλεονεκτεί από την άποψη αυτή τα βράδια, για το λόγο ότι στο τεχνητό φως ζωηρέουν τα χρώματα με μικρό μήκος κύματος, όπως είναι το κόκκινο. Η αξιοσημείωτη αυτή τάση των αναφερθέντων όρυκτων του άργιλιού προς απόκτηση ανώτερης συμμετρίας παρουσιάζεται και στα άλλα όρυκτολογικά συστατικά του βωξίτη. Έτσι, τα υδροξείδια σιδήρου, γκαιτίτης και λεπιδοκροκίτης ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ) με την αύξηση θερμοκρασίας και πίεσης χάνουν το νερό τους και μεταπηδούν από τη ρομβική συμμετρία στην τριγωνική, δηλ. γίνονται αίματίτης ( $Fe_2O_3$ ). Σε μερικά βωξιτικά κοιτάσματα, π.χ. στο Σάρα Καλομοίρη κοντά στο χωριό Έξαρχος Αταλάντης και στο Κορακοφωλιά (Άνδρονιάνοι Κύμης), ο αίματίτης παρουσιάζεται σε φυλλώδη μορφή (ολίγιστον). Όταν όμως αυξηθούν πίεση και θερμοκρασία, τότε ο αίματίτης σε αντίθεση προς το κορούνδιο, αν και δεν περιέχει  $H_2O$ , μπορεί να μεταπηδήσει σε όρυκτο με ανώτερη συμμετρία. Τουτό οφείλεται στο ότι παίρνοντας νέα δύναμη, δηλ. θερμότητα (эндόθερμη αντίδραση), μετατρέπεται μέρος του τρισθενούς του σιδήρου σε δισθενή, που δεσμεύει μόνο ένα άτομο οξυγόνου. Έτσι με την αποβολή του οξυγόνου σχηματίζεται άλλο όρυκτο, ο μαγνητίτης ( $Fe_2O_3 \cdot FeO$ ) με κυβική συμμετρία. Άλλα και το πέτρωμα βωξίτης αλλάζει, εφόσον αλλάζουν τα συστατικά του όρυκτα και μετατρέπεται, μεταμορφώνεται, σε άλλο πέτρωμα, τη σμύριδα, που είναι πιο δυναμικό πέτρωμα, το οποίο αντέχει στο χρόνο και μπορεί να διατηρηθεί για πολλά εκατομμύρια χρόνια. Έτσι όμως τα βωξιτικά πετρώματα παραμένουν παθητικά και δεν συμμετέ-

χουν στην περαιτέρω εξέλιξη του φλοιού της γής σε αντίθεση με τα μητρικά τους πετρώματα.

#### Συζήτηση και Συμπεράσματα

Οι πλουσιότεροι σε σίδηρο ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 25\%$ ) βωξίτες συναντώνται κατά προτίμηση σε όλα τα κοιτάσματα του 2ου όριζοντα, τα οποία έχουν σχηματισθεί από βωξιτικά υλικά, που αποτέθηκαν πλησίον των μητρικών άνθρακικών πετρωμάτων (ασβεστολίθων-δολομιτών) σε όξινο περιβάλλον, όπου εύκολα κατακρημνίζεται ο τρισεθνής σίδηρος σε μορφή του όρυκτου αίματίτη.

Το τιτάνιο ακολουθεί μὲν τὸν ἐμπλουτισμὸ τοῦ βωξίτη σε ἀργίλιο, ὅπως ἀναφέρεται στὴν βιβλιογραφία (Valeton 1972, σ. 188) ἀλλὰ αὐτὸ ἀφορᾷ μόνο τὸ ἀργίλιο, τὸ ὁποῖον περιέχεται στὰ ὕδροξειδία ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  καὶ  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) καὶ ὄχι τὸν καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Στους ἐμπορεύσιμους βωξίτες διαπιστώθηκε ὅτι ἡ σχέση τῶν δύο αὐτῶν στοιχείων εἶναι  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 20 \pm 2$ , ἐντούτοις ὅμως σε ὅλες τὶς περιπτώσεις, ὅπου ἰσχύει  $\text{TiO}_2 < 2\%$ , πρόκειται γιὰ μὴ ἐμπορεύσιμο βωξίτη μὲ πολὺ  $\text{SiO}_2$  καὶ λίγο, βιομηχανικὰ ἀπολήψιμο,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ἀπὸ τοὺς ἐλληνικοὺς βωξίτες τὴ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σὲ  $\text{SiO}_2$  ( $< 10\%$ ) παρουσιάζουν οἱ ἰουρασσιοὶ βωξίτες τῆς ζώνης Παρνασσοῦ-Γκιώνας, πού ἔχουν ἀποτεθεῖ πλησίον τῶν μητρικῶν ἀνθρακικῶν πετρωμάτων σὲ ὄξινο περιβάλλον, ὅπου παρουσιάζεται ἀφθονος καολινίτης. Αὐξημένη περιεκτικότητα σὲ  $\text{SiO}_2$  παρουσιάζουν καὶ τὰ ἐπιφανειακὰ τμήματα τῶν βωξιτικῶν κοιτασμάτων ( $\text{SiO}_2 < 15\%$ ) πού ὀφείλεται σὲ δευτερογενῆ πυριτίωσή τους. Ἐξάλλου πυριτιχοῦχοι ( $\text{SiO}_2 < 20\%$ ) εἶναι καὶ οἱ λίγοι ἐλληνικοὶ βωξίτες, οἱ ὁποῖοι γενετικὰ συνδέονται μὲ πυριγενῆ καὶ μεταμορφωσιγενῆ πετρώματα (Kiskyras 1982).

Ἡ ὀρυκτολογικὴ σύσταση τῶν βωξιτῶν, σὲ ἀντίθεση μὲ τὴ χημικὴ τους, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὶς συνθῆκες, πού ἐπικρατοῦν κατὰ τὴν ἀπόθεση τῶν βωξιτικῶν υλικῶν καὶ τὶς μετέπειτα συνθῆκες, δηλ. ἀπὸ αὐτὲς πού ἐπικράτησαν μετὰ τὸ σχηματισμὸ τους. Σὲ γενικὲς γραμμὲς μποροῦμε νὰ ποῦμε ὅτι οἱ βωξίτες, πού εἶναι πλουσιότεροι σὲ διάσπορο, σχηματίσθηκαν κάτω ἀπὸ ἀναγωγικὲς συνθῆκες καὶ περιέχουν σίδηρο μὲ τὴ μορφή ὕδροξειδίων (γκαιτίτη καὶ λεπιδοκροκίτη) καὶ ἐπιπλέον τὸ ὀρυκτὸ χαμοσίτη. Ἀντίθετα, οἱ πλούσιοι σὲ βαιμίτη βωξίτες σχηματίσθηκαν σὲ ὀξειδωτικὲς συνθῆκες καὶ περιέχουν αίματίτη καὶ καολινίτη. Ἡ παρατήρηση, ὅτι τὰ βωξιτικά κοιτάσματα δὲν εἶναι σὲ ὅλη τὴν ἔκτασή τους (ὀριζόντια καὶ κατακόρυφη) ὅμοια ἀπὸ ὀρυκτολογικὴ ἄποψη, ὀφείλεται στὶς κατὰ θέσεις διαφορετικὲς φυσικοχημικὲς συνθῆκες τόσο κατὰ τὴν ἀπόθεσή τους στὴ λεκάνη ἰζηματογένεσης, ὅσο καὶ κατὰ τοὺς μετὰ τὸ σχηματισμὸ τῶν βωξιτῶν χρόνους.

Κατά τή διαγένεση τοῦ βωξιτικοῦ πετρώματος παρουσιάζεται μιὰ τάση τῶν ὀρυκτολογικῶν του συστατικῶν ν' ἀποκτήσουν μιὰ ἀνώτερη συμμετρία. Ἡ μετάταξη σέ ἀνώτερη συμμετρία γίνεται μέ ἀποβολή μορίων ὕδατος ( $H_2O$ ) ἢ ὀξυγόνου, κατὰ τήν ὁποίαν τὰ ὀρυκτὰ ἀποικοτοῦν, θά λέγαμε, δύναμη μέ ἀπορρόφηση θερμότητας ἀπό τὸ περιβάλλον. Χωρίς ἀπώλεια ὕλης δὲν μπορεῖ νὰ γίνει μετάταξη.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- G. B a r d o s s y, Karst Bauxites, Bauxite deposits on carbonate rocks. Development in Economic Geology 14, Elsevier Comp. Amsterdam - Oxford - New York 1982, pp. 1-437.
- A. G. B e t e c h t i n, Lehrbuch der speziellen Mineralogie. 3 deutsche Auflage. VEB Deutscher Verlag. Leipzig 1964, pp. 1.679.
- Γ. Γ ε ω ρ γ α λ ᾶ ς, Ἑλληνικοὶ Βωξίτες, Ἐθνικὴ Οἰκονομία, Α, ἀρ. 14, σ. 20-32, 1923.
- Γ. Γ ε ω ρ γ α λ ᾶ ς, Στοιχεῖα Ὀρυκτοδιαγνωστικῆς σ. 1-211. Ἐν Ἀθήναις, Πυρσοῦ Α.Ε., 1939.
- D e m. A. K i s k y r a s, Die mineralogische Zusammensetzung der griechischen Bauxite in Abhaengigkeit von der Tektonik, N. Jb. Miner. Abh, Festband Ramdohr, 94, p. 662-680, 1960.
- D e m. A. K i s k y r a s, P. C h o r i a n o p o u l o u and H e l. P a p a z e t i, Some remarks about the mineralogical composition of the Greek bauxites. 4th Intern. Congr. for bauxites etc. Vol. 1, p. 434-433, 1978.
- D. A. K i s k y r a s, Characteristic features of the Greek bauxites in view of their origin. Prakt. Akadem. Athens 57, p. 82-95, 1982.
- D. A. K i s k y r a s, About the favourable conditions for bauxite deferrification and the problem of the white bauxites in Greece. In: Leaching and diffusion in rocks and their weathering products, p. 441-460, Editor Prof. S. S. Augustithis, Theophrastus Pablic S.A., Athens, 1983.
- J. D e L a p p a r e n t, Les bauxites de la France méridionale Paris, Impr. Nationale 1930, p. 147.
- Γ. Ο ἰ κ ο ν ο μ ῆ δ η ς, Ὀρυκτοδιαγνωστικῆ, 1-90. Θεσσαλονίκη 1930.
- K. S c h l o s s m a c h e r, Edelsteine und Perlen. Stuttgart 1969, pp. 1-386.
- G a l i d a S i j a r i c, Minerological investigations of the bauxites for Crvene Strjene (Bosnia). 4th Congr. for the study, of Bauxites etc. (Athens, Oct. 1978), v. 2, p. 783-796.
- I d a V a l e t o n, Bauxites. Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1972, pp. 1-244.

## SUMMARY

**General remarks on the chemical and the mineralogical  
composition of the Greek bauxites.**

The iron rich bauxites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 25\%$ ) occur preferably in deposits of the second horizon, which have been formed by accumulation of bauxitic materials near the source carbonate rocks (limestones and dolomites) in an oxidizing environment, where trivalent iron is easily precipitated in form of the mineral hematite. The titanium follows aluminium enrichment in bauxites, but it concerns only the soluble Al/hydroxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and not the insoluble kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). That is the reason why bauxites with  $\text{TiO}_2 < 2\%$  are rich in silica and poor in alumina. Which may be industrially received. Therefore, such bauxites are considered as uncommercial also in the case, where  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 20 \pm 2$ , i.e. the ratio, which is valid for the Greek commercial bauxites.

Jurassic bauxites of the Parnasse-Ghiona zone, formed near the source carbonate rocks in oxidizing environment, seem to be the more rich in silica ( $\text{SiO}_2 < 10\%$ ) due to the precipitation of kaolinite. Besides, the upper parts of the bauxite deposits, owing to a silification, are usually rich in silica ( $\text{SiO}_2 < 15\%$ ). On the other hand, the Greek bauxite deposits, which rarely are genetically associated with igneous and metamorphic rocks, show particularly a high silica content ( $\text{SiO}_2 < 20\%$ ).

Mineralogical composition of bauxite principally depends on the physico-chemical conditions during the deposition of the bauxitic materials, but it may be later modified, due to high tectonic pressures. There are here the argillaceous minerals, which undergo the larger change by the diagenesis. Thus, the monoclinic mineral hydrargillite (gibbsite)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  under tectonic pressures loses two  $\text{H}_2\text{O}$ -molecules, becomes denser and harder and converts into the rhombic mineral boemite  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Later this mineral is partly converted into diaspore ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) also a rhombic mineral but denser and harder than boehmite. This process took place very slowly so that diaspore could remain stable close to boehmite. Under higher pressures diaspore due to absorption of heat energy, associated with loss of its  $\text{H}_2\text{O}$ -molecule, has been converted into the trigonal corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), i.e. a mineral with higher symmetry. But corundum owing to the lack of  $\text{H}_2\text{O}$

does not convert into another mineral with higher symmetry. The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in the cubic system, which is artificially obtained by ignition of boemite up to  $950^\circ$ , it becomes unstable at higher temperatures and alters to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

That is because Nature does not endure anything occurred out of its rules, i.e. in this case, there is no one change of the crystal symmetry without change of the chemical composition, connected with loss of molecules. Thus, corundum, what has the tendency to overtake a selected place among the other minerals, but it cannot change its crystall symmetry, searches, it might be said, for another way admissible to the Nature, f.i. its embellishment. For that reason it takes in addition small quantities of Fe, Cu, Ti etc. from the environment, unable to alter its physical and chemical properties, but sufficient to change its colour, resulting in the appearance of a gem-mineral with beatiful and bright colours, known as Sapphir (corundum + Fe, Ti) and Ruby (corundum + Cr). By the same way the rhombic goethite and lepidochrocite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) have been converted into the trigonal hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). However this mineral by heat absorption may be converted into another mineral, i.e. into the cubic magnetite ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) due to the change of a portion of the trivalent iron ( $\text{Fe}'''$ ) to the bivalent one ( $\text{Fe}''$ ). That is an evidence that the tendency of matter to receive a higher symmetry is in geological terms a habitual phenomenon in the case of the bauxite's aluminium and iron hydroxides.