

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 19^{ΗΣ} ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ 1981

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΙΩΑΝΝΟΥ Ν. ΚΑΡΜΙΡΗ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ.— Περὶ τῆς ὀρυκτολογικῆς συστάσεως τῶν Μπ-ούχων κονδύλων (Manganese-nodules), τοῦ μεταλλεύματος τῆς περιοχῆς Σπαρτιᾶς Ὀθρυος, ὑπὸ Στυλιανοῦ Σκουνάκη καὶ Θεοδώρου Μαρκόπουλου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκᾶ Μούσουλου.

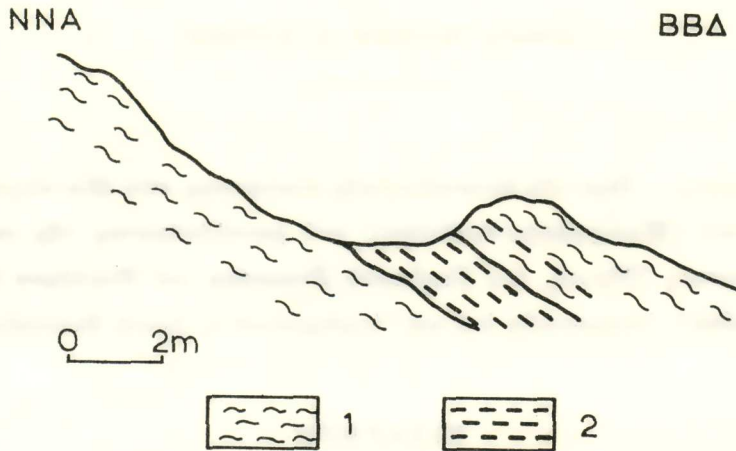
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εἰς τὴν τοποθεσίαν Λειβαδάκια τῆς περιοχῆς Σπαρτιᾶς Ὀθρυος συναντῶνται μικροεμφανίσεις μαγγανιούχου μεταλλεύματος ἐντὸς σχιστοκερατολίθων. Τὸ μέταλλευμα συνίσταται κυρίως ἐκ σφαιρικῶν συσσωματώσεων αἱ ὁποῖαι εἶναι γνωστὰ ὡς nodules. Μεταλλεύματα Μπ ἀναλόγων συνθηκῶν ἐμφανίσεως εἶναι γνωστὰ καὶ ἐξ ἄλλων περιοχῶν τῆς Ὀθρυος ὡς εἰς Κούρνοβον καὶ Λυγαριά. (Μαρῖνος, Γ. 1956, Σπαθῆ, Α. 1964, Μαρκόπουλος, Θ. - Σκουνάκης, Σ. 1979).

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν γεωλογικὴν δομὴν τῆς περιοχῆς Σπαρτιᾶς, αὕτη ἀποτελεῖ τμῆμα τῆς δομῆς τῆς εὐρυτέρας περιοχῆς τῆς Ὀθρυος. Εἰς τὴν γεωλογικὴν κατασκευὴν τῆς Ὀθρυος, ὡς γνωστὸν κατ' ἐξοχὴν συμμετέχουν πετρώματα μεσοζωϊκῆς ἡλικίας (Μαρῖνος, Γ. 1974, Hynes, Α. J. κ. ἄ. 1972). Τὰ πετρώματα αὐτὰ συνίστανται ἐξ ἀβεστολίθων, σχιστοκερατολίθων, ραδιολαριτῶν καὶ ὀφιολί-

* ST. SKOUNAKIS - TH. MARKOPOULOS, Zur mineralogischen Zusammensetzung der Manganerzknollen bei Spartia/Othrys - Gebirge, Griechenland.

θων. Οί όφιόλιθοι συνίστανται εκ περιδοτιτών και σερπεντινών, γάββρων, δολε-
ριτών, σπιλιτών και pillow-λαβών. Η ηλικία τών πετρωμάτων του όφιολιθικού
συμπλέγματος είναι Άνωτριάδικη - Κατωκρητιδική. Έπί τούτων έπίκεινται έπι-
κλυσιγενώς άνωκρητιδικοί άσβεστόλιθοι, οί όποιοι δια την άνατολικήν Όθρου
είναι Καμπανίου - Μαιστριχτίου ηλικίας. Ο φλύσχης καλύπτει έν συμφωνία τούς
άνωκρητιδικούς άσβεστόλίθους. Κατά τόν Μαρίνον (1956), ή γένεσις τών Μπ-χων



Είκ. 1. Γεωλογικόν σκαρίφημα της έμφανίσεως Μπ
της τοποθεσίας Λειβαδάκια Σπαρτιάς της Όθρου.
1. Σχιστοκερατόλιθοι, 2. Μετάλλευμα Μπ.

μεταλλευμάτων ως και τών έμφανίσεων Cu-χου σιδηροπυρίτου της Όθρου, είναι
συνδεδεμένη με τα βασικά πετρώματα του όφιολιθικού συμπλέγματος.

Είς την περιοχήν Σπαρτιάς εκ τών άνωτέρω πετρωμάτων εμφανίζονται σπι-
λίται και διαβάσαι έναλλασόμενοι μετά σχιστοκερατολίθων και επικλυσιγενείς
άνωκρητιδικοί άσβεστόλιθοι. Το μετάλλευμα αναπτύσσεται έντός τών σχιστοκερα-
τολίθων υπό μορφήν φακών πάχους έως 2 m, ένω είς την γειτονίαν τών φακοει-
δών έμφανίσεων συναντιώνται έντός τών σχιστοκερατολίθων και λεπτά στρωματί-
δια Μπ (είκ. 1). Κατά την Σπαθή (1964) είς την σύστασιν τών Μπ-χων μεταλ-
λευμάτων της Όθρου συμμετέχουν τα όρυκτά πυρολουσίτης (β - MnO_2), βραουνί-
της ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$), κρητομέλας ($K_{1-2}Mn_8O_{16}$), και μαγγανίτης (γ - $MnOOH$).

Οί Μαρκόπουλος και Σκουνάκης (1979) διεπίστωσαν ότι εις τὴν σύστασιν τοῦ Mn-χου μεταλλεύματος τῆς περιοχῆς Κουρνόβου Ὁθρος συμμετέχουν τὰ ὄρυκτὰ ὄλλανδίτης ($Ba_{1-2}Mn_8O_{16}$), πυρολουσίτης, μαγγανίτης καὶ πυροχρωΐτης ($Mn(OH)_2$).

Τὸ μέταλλευμα τῆς περιοχῆς Λειβαδακίων Σπαρτιάς εἶναι συμπαγὲς καὶ συνίσταται ἐκ μικροκονδύλων μεγέθους τῆς τάξεως 300 - 600 μ. Ἐνίοτε οἱ κόνδυλοι συνίστανται ἐκ συγκεντρικῶν στρωματιδίων καὶ ὁμοιάζουν πρὸς ὠλίθους. Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον διὰ τὸ μελετηθὲν μέταλλευμα παρουσιάζει ἡ ὄρυκτολογικὴ του σύστασις. Τοῦτο συνίσταται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἐκ τῶν ὄρυκτῶν μπιρνεσσίτου (birnessite) ($(Ca, Na)Mn_7O_{14} \cdot 3H_2O$) καὶ βερναδίτου (vernadite) ($MnO(OH)_2$). Ἡ μελέτη καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς συστάσεώς του ἐγένετο διὰ συνδυασμοῦ ἀκτινογραφικῶν μεθόδων ἔρευνῆς καὶ ἠλεκτρονικῆς μικροαναλύσεως.

Ἔρευνα δι' ἀκτίνων X.

Ἡ ἀκτινογραφικὴ μελέτη τοῦ μεταλλεύματος Λειβαδακίων ἐγένετο τῇ βοηθεΐᾳ διαγραμμάτων κόνεως, τὰ ὅποια ἐλήφθησαν διὰ περιθλασιμέτρου Phillips τοῦ Ἐργαστηρίου Ὁρυκτολογίας - Πετρολογίας. Ἐχρησιμοποιήθη ἀκτινοβολία Fe K α , τάσις διεγέρσεως 30 KV καὶ ἔντασις ρεύματος 10 mA. Ὡς ἔσωτερικὸν standard ἐχρησιμοποιήθη ὁ χαλαζίας.

Ἐκ τῆς γενομένης μελέτης διεπιστώθη κατ' ἀρχὴν ἡ παρουσία τῶν ὄρυκτῶν μπιρνεσσίτου (birnessite) καὶ πυρολουσίτου. Κατόπιν τούτου ἐγένετο περαιτέρω διερεύνησις διὰ τὴν διαπίστωσιν τῆς παρουσίας καὶ ἐτέρων ὄρυκτῶν συγγενῶν πρὸς τὴν δομὴν τοῦ μπιρνεσσίτου (Chukhrov, F. V. et al. (1979), Cronan, D. S. (1979)).

Ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἀκτινοβολίας FeK α με $\lambda=1$, 937 Å, λόγῳ τῆς διευρύνσεως τῶν ἀνακλάσεων (peak), ἀπεδείχθη ἡ ἐνδεικνυόμενη διὰ τὴν ἔρευναν. Ἡ ἀκτινοβολία MoK α με $\lambda=0$, 709 Å δὲν ἐπιτρέπει διάκρισιν τῶν παραπλησίως δομῆς Mn-χων ὄρυκτῶν, ἀν καὶ χρησιμοποιεῖται ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν (Giovanolì, 1980).

Οὕτω κατόπιν ἐπιπλέον καὶ λεπτομερειακῆς διερευνήσεως τοῦ μεταλλεύματος διεπιστώθη καὶ ἡ παρουσία τοῦ ὄρυκτοῦ βερναδίτου (vernadite), τοῦ ὁποίου αἱ μετρηθεῖσαι τιμαὶ d δίδονται εἰς τὸν πίνακα 1.

Π Ι Ν Α Ξ 1

Αί τιμαί d [\AA] τοῦ ὀρυκτοῦ βερναδίτου (vernadite)
ἐκ τῆς περιοχῆς Λειβαδακίων Σπαρτιᾶς Ὄθρου.

Τιμαί μετρηθεῖσαι		Τιμαί A. S. T. M. 15-604	
d [\AA]	I/I_1	d [\AA]	I/I_1
6,87	35	6,81	30
4,94	20	4,92	20
3,12	55	3,11	60
2,45	20	2,45	20
2,38	100	2,39	100
2,19	22	2,19	20
2,16	40	2,15	60
1,83	25	1,827	40
1,66	20	1,649	30
1,539	20	1,537	40
1,422	30	1,422	40

Τὴν ὕπαρξιν τοῦ βερναδίτου (vernadite) ὡς αὐτοτελοῦς ὀρυκτοῦ τοῦ μαγγανίου ἀμφισβητεῖ ὁ Giovanoli R. (1980), ὁ ὁποῖος θεωρεῖ τοῦτον ὡς μορφήν random stacked τοῦ ὀρυκτοῦ μπιρνεσσίτου. Ὁ Giovanoli R. (1980) διὰ τὴν ὑποστήριξιν τῆς ἀπόψεώς του χρησιμοποιεῖ διὰ τὴν ἀκτινοσκοπικὴν διερεῦνησιν τὴν ἀκτινοβολίαν MoK α . Ἡ ἀκτινοβολία ὅμως αὐτή, ὡς προαναφέρθη, λόγῳ μικροῦ μήκους κύματος δὲν ἐπιτρέπει τὴν διάκρισιν τοῦ ὀρυκτοῦ βερναδίτου.

Οἱ Chukhrov V. F. et al. (1979, 1980), θεωροῦν τὸ vernadite ὡς αὐτοφυῆς ὀρυκτὸν τὸ ὁποῖον προκύπτει ἐκ τοῦ τοδοροκίτου (todorokite). Οὔτοι ὑποστηρίζουν ὅτι ἐκτὸς τῶν δύο χαρακτηριστικῶν ἀνακλάσεων τῶν 100 καὶ 110 μὲ τιμὰς $d = 2,45 - 2,42 \text{\AA}$ αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς τὸν μπιρνεσσίτην ἐμφανίζεται, κατὰ τὴν διερεῦνησιν δι' ἠλεκτρονικῆς περιθλασιμετρίας (electron diffraction) καὶ ἡ ἀνάκλασις μὲ τιμὴν $d = 2,2 \text{\AA}$ ἣ ὁποία εἶναι ἀνάκλασις hkl τοῦ vernadite.

Ἡ ἀνάκλασις μὲ τιμὴν $d = 2,2 \text{ \AA}$ ἐπροσδιορίσθη καὶ ὑφ' ἡμῶν κατὰ τὴν ἀκτινογραφικὴν διερεῦνησιν τῶν Mn-χων μεταλλευμάτων τῆς περιοχῆς Λειβαδακίων καὶ ἀποδίδεται εἰς τὸ ὀρυκτὸν βερναδίτη. Σημειώνεται ὅτι ἡ ἀνάκλασις $2,2 \text{ \AA}$ δὲν ἔχει μέχρι σήμερον σημειωθῆ εἰς φυσικοὺς μπιρνεσσίτας. Ἐπίσης κατὰ τὴν ἀκτινογραφικὴν ἔρευναν ἐπροσδιορίσθησαν καὶ αἱ ἀνακλάσεις $3,11$ καὶ $2,39 \text{ \AA}$. Αἱ ἀνακλάσεις αὐταὶ εἶναι βέβαιον ὅτι δὲν ἀνήκουν εἰς τὰ ὀρυκτὰ μπιρνεσσίτην καὶ πυρολουσίτην ἐκ τῶν ὁποίων συνίσταται τὸ μελετηθὲν Mn-οὔχον μετάλλευμα. Συνδυαζόμεναι αἱ ἐν λόγῳ ἀνακλάσεις μὲ τὴν ἀνάκλασιν $2,19 \text{ \AA}$ ἀποτελοῦν ὁμοῦ ἀνακλάσεις τοῦ verpaidite. Αἱ τιμαὶ αὐταὶ τῶν ἀνακλάσεων δίδονται διὰ τὸν verpaidite καὶ εἰς τὴν κάρταν A.S.T.M. N^o 15-604.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΙΣ

Ἡ ἔρευνα τῆς συστάσεως τοῦ μεταλλεύματος τῆς περιοχῆς Λειβαδακίων Σπαρτιαῖς ἐγένετο δι' ἠλεκτρονικοῦ μικροαναλυτοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου Κοιτασματολογίας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τύπου Microscan 5. Ἐχρησιμοποιήθη τάσις διεγέρσεως 15 KV καὶ ἔντασις ρεύματος 50 nA . Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν διορθώσεων ἐγένετο τῇ χρήσει τοῦ προγράμματος διορθώσεων Magic IV.

Κατὰ τὴν γενομένην ἔρευναν διεπιστώθη ἡ συμμετοχὴ ἠϋξημένης περιεκτικότητος Na εἰς τὴν σύστασιν ὀρισμένων κονδύλων τοῦ μεταλλεύματος. Περαιτέρω λεπτομερῆς ἔρευνα τοῦ μεταλλεύματος ἔδειξεν ἐπίσης συμμετοχὴν εἰς τὴν σύστασιν τοῦ μεταλλεύματος τῶν στοιχείων Ca, Mg, Si, Ba καὶ Fe. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πραγματοποιηθεισῶν ἀναλύσεων ἐμφανίζονται εἰς τὸν πίνακα 1. Ἐκ τούτων διαπιστοῦται ἡ ὑψηλὴ περιεκτικότης τοῦ μεταλλεύματος εἰς Mn ἢ ὁποία κυμαίνεται περίξ τῆς τιμῆς 56% καὶ ἡ ἀπουσία πρακτικῶς τοῦ Fe. Ἀνάλογος σύστασις ὡς πρὸς τὴν συμμετοχὴν τοῦ Mn καὶ Fe ἀναφέρεται καὶ εἰς τὰς Mn-χους ἐμφανίσεις τῆς Πελοποννήσου (Πανάγος, Βαρνάβας, 1980).

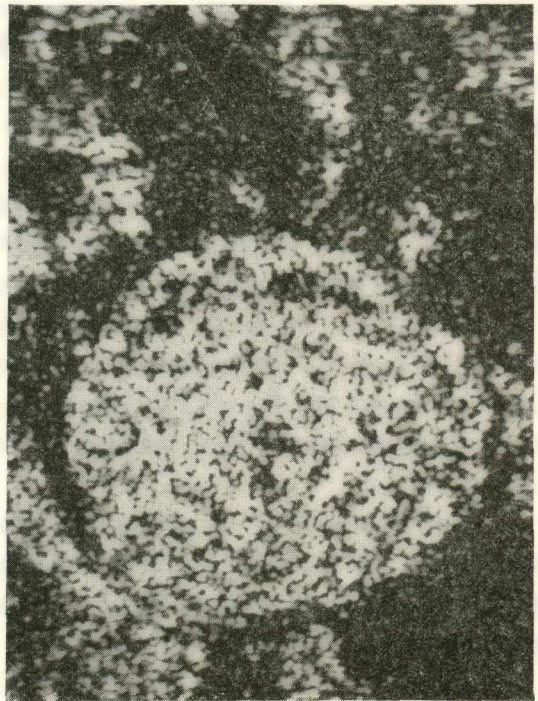
Τὰ στοιχεῖα Na καὶ Ca συμμετέχουν εἰς σταθερὰν ἀναλογίαν εἰς τὴν σύστασιν τῶν nodules. Περιορισμένην συμμετοχὴν ἀλλὰ μὲ διακυμάνσεις ἐμφανίζουν τὰ στοιχεῖα Si, Mg καὶ Ba. Τέλος πρέπει νὰ ἀναφερθῆ ὅτι διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ μικροαναλυτοῦ δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ διαπίστωσις τῆς παρουσίας Cu, Ni καὶ Co.

Ἐκ τῶν γενομένων μετρήσεων (πίναξ 2) δύναται νὰ ὑποστηριχθῆ ὅτι τὰ στοιχεῖα Na, Ca καὶ Mg ὑποκαθιστοῦν ἀλλήλα εἰς τὴν σύστασιν τοῦ μεταλλεύματος. Εἰς τὰς εἰκ. 3, 4 καὶ 5 δίδεται ἡ κατανομὴ τοῦ Mn, Si καὶ Ca εἰς τὸν κόνδυλον τῆς εἰκ. 2.

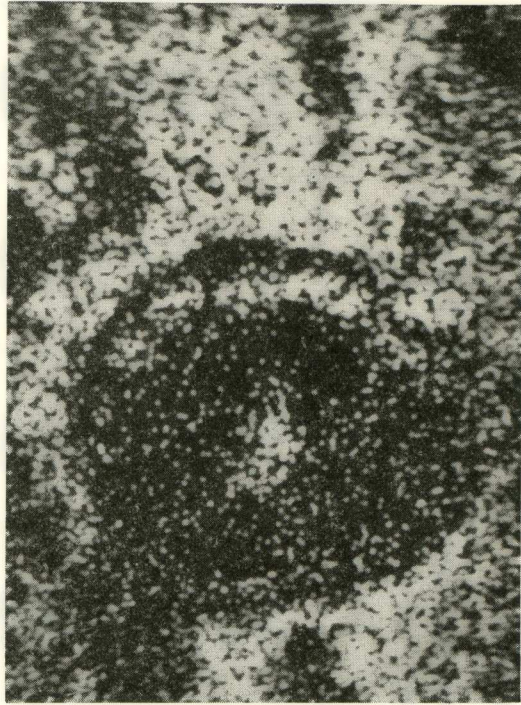


Είκ. 2. Κόνδυλος (podule), εκ του μεταλλεύματος τής περιοχής Λειβαδακίων. Είκ. ηλεκτρονίων απορροφήσεως $\times 300$.

Είκ. 3. Κατανομή του Mn εις τον κόνδυλον τής είκ. 2. Αναλυθείσα άκτιβολία $K\alpha_{1,2}$ Mn.



Είκ. 4. Κατανομή του Si εις τόν κόνδυλον τῆς είκ. 2. Ἀναλυθεῖσα ἀκτινοβολία $K\alpha_{1,2}$ Ca.



Είκ. 5. Κατανομή τοῦ Ca εις τόν κόνδυλον τῆς είκ. 2. Ἀναλυθεῖσα ἀκτινοβολία $K\alpha_{1,2}$ Ca.

Π Ι Ν Α Κ 2

Ήλεκτρονική μικροανάλυσις μεταλλευμάτων Λειβαδακίων Σπαρτιάς "Όθρυος.

α/α	Mn	Na	Ca	Mg	Si	Ba	Fe
1	56,72	1,81	1,39	0,58	0,33	0,43	0,42
2	55,13	2,03	1,28	0,36	0,90	0,37	0,41
3	57,13	1,92	1,46	0,57	0,66	0,55	0,37
4	56,10	1,93	1,63	0,61	0,84	0,69	0,36
5	54,88	2,11	1,27	0,19	0,22	0,48	0,27
6	53,76	1,44	1,23	0,35	1,81	0,61	0,45
7	54,35	1,92	1,45	0,43	0,80	0,43	0,31
8	55,13	2,18	1,83	0,17	0,31	0,34	0,20
9	56,27	2,04	2,01	0,14	0,27	1,1	0,19
10	55,22	1,33	1,15	0,43	1,47	0,97	0,36
11	54,78	1,57	1,45	0,39	1,03	0,73	0,17
12	56,36	1,85	1,15	0,35	0,82	0,81	0,29
13	55,08	2,76	0,96	0,27	0,82	0,63	0,17
14	54,71	1,96	1,87	0,65	0,37	0,77	0,36
15	53,96	1,77	1,96	0,98	2,45	0,57	0,71

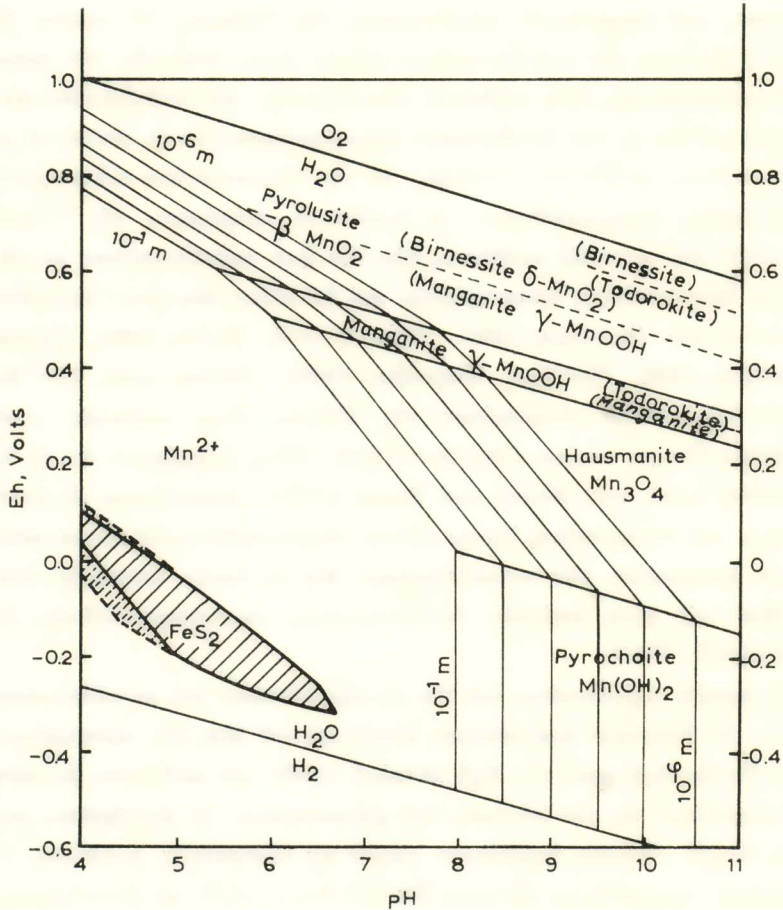
ΣΥΝΘΗΚΑΙ ΓΕΝΕΣΕΩΣ

Τὰ Mn-χα μεταλλεύματα τῆς μελετηθείσης περιοχῆς συναντῶνται, ὡς προαναφέρθη, ἐντὸς σχιστοκερατολίθων, οἱ ὅποιοι ἐναλλάσσονται μετὰ σπιλιτικῶν πετρωμάτων, τοῦ ὀφιολιθικοῦ συμπλέγματος τῆς Ὁθρουοῦ, ὁ τρόπος ἐμφάνισης καὶ ἡ σύσταση τῶν μεταλλευμάτων τούτων εἶναι ἀνάλογος τῶν σχηματιζομένων κοιτασμάτων εἰς τοὺς πυθμένας τῶν ὠκεανῶν καὶ ἐπιβεβαιώνει τὴν γενετικὴν σχέσιν αὐτῶν μὲ τὴν ὑποθαλάσσιον ἠφαιστειότητα. Ὡς ἐκ τούτου αἱ μελετηθεῖσαι ἐμφανίσεις συνδέονται γενετικῶς μὲ τὴν ἠφαιστειότητα τοῦ μικροωκεανοῦ ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐσχηματίσθησαν τὰ ὀφιολιθικά πετρώματα τῆς Ὁθρουοῦ. Ἡ ἄποψις αὐτῆ τῆς γενετικῆς συνδέσεως τῶν Mn-χων μεταλλευμάτων μὲ τὴν ὑποθαλάσσιον ἠφαιστειότητα ὑποστηρίζεται καὶ δι' ἄλλας Mn-χους ἐμφανίσεις τοῦ Ἑλληνικοῦ χώρου (Κισκύρας 1957, Μαρίνος 1956, Σπάθη 1964, Skounakis, Markopoulos 1980, Πανάγος, Βαρνάβας 1980). Ἐπίσης μετὰ τῶν βασικῶν μελῶν τῶν ὀφιολιθικῶν πετρωμάτων τῆς Ὁθρουοῦ εἶναι γενετικῶς συνδεμένη μεταλλοφορία Cu-χου πυρίτου (Marinos 1956). Τέλος ἀναφέρεται ὅτι τὸ ὄρυκτον μπιρνεσσίτης κατὰ τοὺς Burns and Burns (1979) σχηματίζεται εἰς μεσοωκεανίους ράχεις καὶ τεμαχισμένας ζώνας. Οὕτω τὸ μελετηθὲν μετάλλευμα ταξινομεῖται εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν μεταλλευμάτων Mn τὰ ὅποια ἀπαντοῦν ἐντὸς τῶν κερατολίθων τῆς μετὰ σπιλιτῶν ἐναλλασσομένης σχιστοκερατολιθικῆς διαπλάσεως (Shatskij, 1954).

Ἡ χαμηλὴ περιεκτικότης τοῦ Fe εἰς τὴν σύστασιν τοῦ μεταλλεύματος ἀποδίδεται εἰς τὴν διαφορὰν διαλυτότητος αὐτοῦ καὶ τοῦ Mn. Εἰς προκειμένην περίπτωσιν ὁ Fe ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ H₂S (Kinkel 1966) καὶ καθιζάνει ὡς σιδηροπυρίτης ἢ συμμετέχει εἰς τὴν σύστασιν τοῦ χαλκοπυρίτου. Αἱ ἀντιδράσεις σχηματισμοῦ τῶν S-χων ὄρυκτῶν λαμβάνουν χώραν εἰς ἀναγωγικὰς συνθήκας. Οὕτω ὁ σιδηροπυρίτης σχηματίζεται σὲ τιμὰς Eh 0,2 ἕως (-0,3) μὲ ἀντιστοίχους τιμὰς pH 2 - 7. Τὰ ὄρυκτὰ τοῦ Mn σχηματίζονται εἰς διαφορετικὰς συνθήκας pH καὶ Eh. Ἐκτὸς τοῦ πυροχρῶϊτου καὶ τοῦ χασουμανίτου τὰ ὅποια σχηματίζονται εἰς pH 8 καὶ ἀρνητικὰς τιμὰς Eh καὶ τὰ ὅποια δὲν ἀπαντοῦν εἰς τὸ μελετηθὲν μετάλλευμα, τὰ ὑπόλοιπα ὄρυκτὰ τοῦ Mn σχηματίζονται εἰς τιμὰς Eh 0,2 καὶ pH 8. Εἰς ὑψηλότερας τιμὰς Eh δύνανται νὰ σχηματισθῶν ὀξειδία τοῦ Mn καὶ εἰς μικρότερον pH (εἰκ 6).

Εἰδικώτερον εἰς τὸ μελετηθὲν μετάλλευμα ἡ παρουσία τοῦ ὄρυκτοῦ μπιρνεσσίτου καὶ τοῦ πυρολουσίτου ὑποδηλοῦν ὀξειδωτικὰς συνθήκας μὲ τιμὰς Eh ὑψηλότερας τοῦ 0,4. Κατὰ τοὺς Burns and Burns (1979) ὁ τοδοροκίτης (todo-

rookite) και ο μπιρνεσίτης (birnessite) σχηματίζονται εις μεσοωκεανίους ράχεις και η προσρόφησης δισθενών κατιόντων Ni, Cu, Zn, Mg σταθεροποιούν την δομήν αυτών. Κατά τους Cronan and Tooms (1969) και Moorby (1979) ο



Είχ. 6. Διάγραμμα των συνθηκών ευσταθείας των ορυκτών Mn (Burns and Burns, 1979) και σιδηροπυρίτου (Krauskopf, 1967).

Todorokite έχει μικρότερον λόγον O : Mn και σχηματίζεται σε ολιγότερον οξειδωτικόν περιβάλλον του μπιρνεσίτου. Ός εκ τούτου η απουσία του ορυκτού τοδοροκίτου του μεταλλεύματος, επιβεβαιώνει το ισχυρως οξειδωτικόν περιβάλλον σχηματισμού τής μελετηθείσης εμφάνισως (είχ. 6).

Όσον αφορά την παρουσίαν του ορυκτού Βερναδίτου (Vernadite), ο Chukhrov et al. (1979) υποθέτουν ότι ούτος προκύπτει εκ του todorokite. Οί

Burns and Burns (1979) θεωροῦν ὅτι ἡ ἀπουσία δυσθενῶν κατιόντων ἐκ τοῦ τοδοροκίτη καὶ μπιρνεσσίτου εὐνοεῖ τὴν δυνατότητα μετατροπῆς αὐτῶν εἰς βερναδίτην. Εἰς τὸ μελετηθὲν μετάλλευμα, ὡς ἔχει ἤδη ἀναφερθῆ ἀπουσιάζουν τὰ δυσθενῆ κατιόντα Ni, Cu, Co.

Οὕτω ἐκ τῆς γενομένης ἐρεῦνης τοῦ μεταλλεύματος Λειβαδακίων προκύπτουν τὰ κάτωθι :

1. Τὸ μετάλλευμα συνδέεται γενετικῶς μὲ τὰ διαλύματα τῆς ὑποθαλασίου ἠφαιστειότητος τοῦ μικροωκεανοῦ ἔνθα ἐσχηματίσθησαν τὰ ὀφιολιθικά πετρώματα τῆς Ὀθρυος.

2. Τοῦτο συνίσταται ἐκ τῶν ὀρυκτῶν πυρολουσίτου, μπιρνεσσίτου καὶ βερναδίτου καὶ χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν ἀπουσίαν Fe καὶ δυσθενῶν κατιόντων Cu, Ni, Co.

3. Ἡ παραγένεσις πυρολουσίτου, μπιρνεσσίτου καὶ βερναδίτου ὑποδηλοῖ ὀξειδωτικὰς συνθήκας σχηματισμοῦ τοῦ μεταλλεύματος μὲ τιμὰς pH 8,0 καὶ Eh 0,4.

4. Ἡ παρουσία τοῦ βερναδίτου εἶναι ἀναμφισβήτητος καὶ προκύπτει οὗτος ἐκ τοῦ μπιρνεσσίτου.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Gegeng von Livadakia-Spartia, Othrys-Gebirge, Mittelgriechenland kommen Manganerze vor, die mit dem an der Grenze Jura/Kreide einsetzenden Geosynklinalvulkanismus in Verbindung stehen. Sie treten als Zwischenmittel von Hornsteinen auf, die das Hangende von spilitischen Gesteinen bilden. Nach mikroskopischen Untersuchungen besteht das Erz aus Mn-Knollen. Durch röntgenographische Untersuchungen und Mikrosondenanalysen wurden die Minerale Pyrolusit, Vernadit und Birnessit identifiziert.

Diese Mineralvergesellschaftung weist auf rein oxydierende Entstehungsbedingungen hin; Im marinen Milieu durften Werte von pH > 8,0 and Eh > 0,4 geherrscht haben. Auffallend ist, dass die Eisengehaltesehr gering sind (1 Gew%) und dass zweiwertige Elemente, wie Cu, Ni, Co, nicht vorhanden sind, Letzteres unterstützt die Annahme, dass Vernadit aus der Umwandlung von Birnessit hervorgegangen ist.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- R. D. Bignell - D. S. Cronan and J. W. Tooms, Metal dispersion in the Red Sea as an aid to marine geochemical exploration. *Trans. Inst. Min. Metall.*, (B), **85**, pp. B 274 - B 278, 1976.
- H. Borchert, *Lagerstättenkunde des Mangans*. Verlag Glückauf G. m. b. H., Essen, 160s, 1978.
- G. R. Burns and V. Burns, *Marine minerals*. Mineralogical Soc. of America, Short Course Notes, p. 1-46, 1979.
- R. Giovanoli, Vernadite is Random-Stacked Birnessite, *Min. Dep.* **15**, 251-253, 1980.
- V. F. Chukhrov - I. A. Gorshkov - V. V. Beresovskaya - V. A. Sivtsov, Contributions to the Mineralogy of Authigenic Manganese Phase from Marine Manganese Deposits. *Min. Dep.* **14**, 249-261, 1979.
- , Reply to R. Giovanoli's comment. *Min. Dep.* **15**, 225-257, 1980.
- D. S. Cronan, The Geochemistry and mineralogy of manganese nodules and associated sediments. Ph. D. Thesis. Univ. of London, 1967.
- , The Geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans. *Deep-Sea Research*, **16**, pp. 335-359, 1969.
- A. J. Hynes - E. G. Nisbet - A. G. Smith and M. J. P. Welland, Spreading and emplacement age of some ophiolites in the Othris region (eastern Greece). *Z. Dtsch. Geol. Ges.* **123/2**, 455-468, 1972.
- A. R. Jr. Kinkel, Massive pyritic deposits related to volcanism and possible methods of emplacemt. *Econ. Geol.* **61**, 4, 1966.
- Δ. Κισκύρας, Τὰ μαγγανιοῦχα μεταλλεύματα τῆς Πελοποννήσου. *Πελοποννησιακά*, Β. 1957α.
- B. K. Krauskopf, *Introduction to geochemistry*. Mc Graw-Hill book Co. 1967.
- Θ. Μαρκόπουλος - Στ. Σκουνάκης, Ἡ παρουσία βαρίου εἰς τὰς μαγγανιοῦχους ἐμφάνισεις τῆς περιοχῆς Κουρνόβου Ὀθρυος. *Ann. Géol. Pays Hellén.*, **29**, 800-807, 1979.
- G. Marinos, Über Geologie, Petrologie and Metallogenese des Ophiolit-komplexes in Ostgriechenland. *Berg-u. hüttenmänn. Monatsh.*, Wien **101**, 34-36, 1956.
- Γ. Μαρῖνος, Γεωλογία τῆς Ὀθρυος καὶ τὰ θέματα τῶν ὀφιολίθων αὐτῆς. *Ann. Géol. Pays Hellén.*, **26**, 118-148, 1974.
- S. A. Moorby, *Geochemical investigations on maganese nodules from Indian Ocean*, Ph. D. Thesis, Univ. of London, 1979.
- Γ. Α. Πανάγος - Π. Σ. Βαρνάβας, Παρατηρήσεις γιὰ τὴν γένεσιν τῶν κοιτασμάτων μαγγανίου τῆς Δυτικῆς Πελοποννήσου. Ὀρυκτὸς πλοῦτος, No **6**, σελ. 15-18, 1980.

- N. S. Shatskij, O marganzenosnych formazijach i o metallogenii marganza. Isw. Akad. Nauk USSR, Geol. Ser. 4, 3-37 (russisch), 1954
- S. Skounakis - Th. Marcopoulos, Hollandit-haltige Manganerze in spilitischen Gesteinsassoziationen bei Kurnovo, Griechenland. Chem. Erde, 133-139, 1980.
- A. Παθῆ, Περί τῆς ὀρυκτολογικῆς συστάσεως τῶν Ἑλληνικῶν μαγγανιούχων μεταλλευμάτων. Διατρ. ἐπὶ διδακτ. Παν. Θεσσαλονίκης, 1964.
- S. P. Varnavas and D. S. Cronan, Partition geochemistry of sediments from D. S. D. P. 424 in the Calapogos Hydrothermal Mounds Field. Min. Mag. (submitted), 1980.