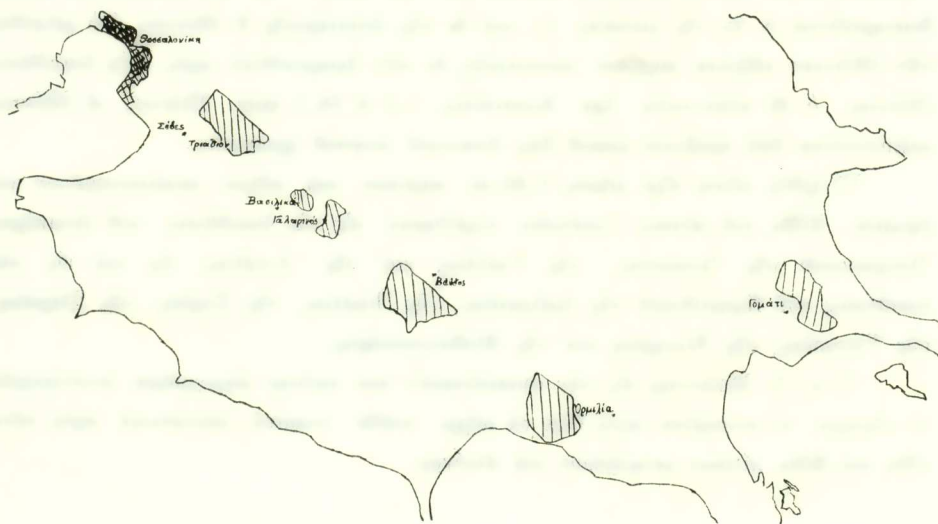


ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ. — Ἐπὶ τοῦ χημισμού τῶν χρωμιτῶν τῆς Χαλκιδικῆς, ὑπὸ Ἄθαν. Γ. Πανάγου*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Μ. Κ. Μητροπούλου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Χρωμίται τῶν ὑπερβασικῶν χρωμιτοφόρων ἐμφανίσεων τῆς Χαλκιδικῆς διερευνῶνται ἐνταῦθα ἀπὸ ἀπόψεως χημισμού.

Οἱ χρωμίται εἰς Χαλκιδικὴν ἐντοπίζονται ἐντὸς τῶν σερπεντινωμένων δουνιτικῶν μαζῶν τῶν βασικῶν καὶ ὑπερβασικῶν ἐμφανίσεων, αἱ ὁποῖαι, ὡς γνω-



Εἰκ. 1.

στόν, ὑπάγονται εἰς τὴν ζώνην Ἀξιοῦ. Αἱ μάζαι αὗται ἐκτείνονται ὑπὸ μορφὴν ζωνώδους ἀναπτύγματος ἀπὸ Σέδες μέχρι τοῦ κόλπου τῆς Κασσιάνδρας. Εἰς τὰς ὡς ἄνω ἐμφανίσεις δέον ὅπως προστεθοῦν καὶ αἱ δουνιτικαὶ μάζαι μικρᾶς καὶ ἀνεξαρκήτου γεωλογικῆς ἐμφανίσεως τῆς περιοχῆς Γοματίου.

Αἱ ὡς ἄνω ὑπερβασικαὶ χρωμιτοφόροι ἐμφανίσεις τῆς Χαλκιδικῆς ἐμφαίνονται εἰς τὸν χάρτην τῆς εἰκόνης 1 συνταχθέντα βάσει τοῦ γνωστοῦ ἔργου τοῦ Hiessleitner.

* A. G. PANAGOS, *Zum Chemismus der Chromite von Chalkidike*.

Π Ι Ν Α Κ Η 1.
Χημικοί αναλύσεις χρωμιτών των χρωμιτοφόρων εμφανίσεων της Χαλκιδικής.

	X. 510	X. 513	X. 537	X. 502	X. 540	X. 572	X. 581	X. 543	X. 545	X. 615	X. 635	X. 585	X. 634
SiO ₂	3.71	4.18	4.90	5.09	6.60	7.90	11.50	4.90	3.92	5.94	11.86	7.57	9.13
Cr ₂ O ₃	51.05	38.75	51.69	52.10	45.15	48.80	28.40	48.09	48.96	51.45	42.33	35.08	46.16
FeO	16.80	15.10	15.45	11.31	14.24	12.00	8.90	16.40	14.21	12.98	13.27	10.60	12.11
Fe ₂ O ₃	5.21	1.69	1.94	1.57	2.57	0.07	6.52	1.32	1.69	1.25	1.07	1.93	3.27
Al ₂ O ₃	12.03	23.21	13.11	14.02	14.76	15.90	22.26	13.69	13.56	13.89	9.28	27.97	14.53
CaO	0.22	1.37	2.60	1.82	2.07	5.48	9.37	2.60	2.29	1.36	2.03	2.20	0.87
MgO	10.47	12.96	10.20	13.62	12.98	9.59	12.73	13.96	15.02	13.34	17.55	15.00	14.26
MgO πάλ.	6.76	8.78	5.30	8.53	6.38	1.69	1.23	9.06	11.10	7.40	5.69	7.43	5.13

Σημ. Γαλαρινός : X. 537, X. 540, X. 543, X. 545
 Βάβδος : X. 615 (Κρεμάσματα), X. 634 (Λουκοβίτης), X. 635 (Κλιματσίδα)
 'Ορεμλία : X. 502 (Γέρο - Μανωλάκη), X. 510 (Τσιγκρικά), X. 513 (Μεγ. Ουτζάκι)
 Γομάτιον : X. 572 (Κροϋτνος), X. 581 (Πατά - άλώνι), X. 585 (Μουτσάρα)

Ἐντὸς τῶν ἐμφανίσεων τούτων ἀναπτύσσεται χρωμιτογένεσις ὑπὸ μορφὴν ταινιοειδῶν ἰδίᾳ μεταλλευμάτων, συμπαγοῦς μέχρι καὶ διασπάρου τύπου, εἰς τὰς περιοχὰς Σέδες (Τριάδιον, Βασιλικὰ)

Γαλαρινὸς

Βάβδος

Ὅρμυλία

καί, τέλος, συμπαγοῦς τύπου παρὰ τὸ Γομάτιον.

Ἐκ τῶν ἐμφανίσεων τούτων ἐγένετο συλλογὴ ὕλικου, ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ὁποίου καὶ ἐπιχειρεῖται ἡ διερεῦνησις τοῦ χημισμού καὶ ὁ καθορισμὸς τοῦ χρωμιτικοῦ τύπου τῶν χρωμιτῶν τῆς Χαλκιδικῆς.

Π Ε Ι Ρ Α Μ Α Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

Ἡ διερεῦνησις τοῦ χημισμού τῶν χρωμιτῶν τῶν χρωμιτοφόρων ἐμφανίσεων τῆς Χαλκιδικῆς στηρίζεται εἰς 13 πλήρεις χημικὰς ἀναλύσεις καὶ 4 ποιοτικὰς φασματοσκοπικὰς ἀναλύσεις δειγμάτων χρωμιτῶν τῆς περὶ ἧς ὁ λόγος περιοχῆς. Αἱ ἀναλύσεις αὗται παρατίθενται εἰς τοὺς Πίνακας 1 καὶ 2.

Π Ι Ν Α Κ Ε 2.

Φασματοσκοπικαὶ ἀναλύσεις τεσσάρων δειγμάτων χρωμιτῶν τῶν χρωμιτοφόρων ἐμφανίσεων Χαλκιδικῆς.

α/α ἀναλύσεως	Κύρια συστατικά	Μείζονα ἕχνη	Ἐλάσσονα ἕχνη
X. 517 (Ὅρμυλία)	Fe, Cr, Al, Mg	Co, Mn, Ni, Si, Ti, V	Ca, Cu, Zn
X. 541 (Γαλαρινὸς)	»	»	»
X. 586 (Γομάτιον)	»	»	»
X. 616 (Βάβδος)	»	»	»

Σημ. Ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις ἐγένετο δωρεὰν εἰς τὰ ἐργαστήρια τῆς B.A.S.F. Ludwigshafen (Γερμανία).

ΑΠΟΤΙΜΗΣΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Ἐκ τῶν πινάκων 1 καὶ 2 ἐμφαίνεται ὅτι τὰ κύρια συστατικά ὀξειδία τῶν χρωμιτῶν τῆς Χαλκιδικῆς εἶναι Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO καὶ FeO . Πάντα τὰ ὑπόλοιπα ὀξειδία συμμετέχουν εἰς ἐπουσιώδεις πρακτικῶς ἀναλογίας.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὡς ἄνω ἀναλύσεων ἐλογίσθησαν τὰ μεγέθη $R''\text{O}$, $R'''_2\text{O}_3$, $R''\text{O}/R'''_2\text{O}_3$, Cr , Fe , Cr/Fe , τὰ ὁποῖα καὶ παρατίθενται εἰς τὸν πίνακα 3.

Π Ι Ν Α Κ Ε 3.

Λογισθέντα μεγέθη $R''\text{O}$, $R'''_2\text{O}_3$, $R''\text{O}/R'''_2\text{O}_3$, Cr , Fe , Cr/Fe

$R''\text{O}$	$R'''_2\text{O}_3$	$R''\text{O}/R'''_2\text{O}_3$	Cr	Fe	Cr/Fe
.40148	.48641	.82539	34.93	16.70	2.092
.42791	.49312	.86776	26.51	12.92	2.052
.34647	.48074	.72070	35.37	13.37	2.645
.36896	.49005	.75290	35.65	0.89	3.600
.35642	.45785	.77846	30.89	12.87	2.40
.17120	.47739	.35861	33.39	9.37	3.56
.15437	.44596	.34615	19.43	11.48	1.70
.45295	.45885	.98714	32.90	13.67	2.41
.47307	.46561	1.01602	33.50	12.23	2.74
.36418	.48449	.75167	35.20	10.96	3.21
.32581	.37616	.86614	28.96	11.06	2.62
.33180	.51716	.64158	24.00	9.59	2.50
.29577	.46662	.63385	31.58	11.70	2.70

Ὑπολογίζονται ἐν συνεχείᾳ αἱ μοριακαὶ ἀναλογίαι ἐπὶ τοῖς % τῶν συστατικῶν τῶν $R''\text{O}$ καὶ $R'''_2\text{O}_3$ τῶν ἐν θέματι χρωμιτῶν, αἵτινες καὶ καταχωρίζονται εἰς τὸν πίνακα 4. Τοιοῦτοτρόπως ἐκφράζεται ἡ χημικὴ σύνθεσις τῶν χρωμιτῶν τῆς Χαλκιδικῆς διὰ τῶν μοριακῶν ἀναλογιῶν τῶν συστατικῶν ὀξειδίων τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς τὴν σύνθεσιν τοῦ μορίου τῶν.

Π Ι Ν Α Κ 4.

Μοριακai αναλογίαι επί τοίς % τών συστατικών τών R''O και R'''₂O₃ τών χρωμιτών Χαλιδικής.

R''O	FeO	MgO	R''' ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	58.25	41.75		69.20	24.20	6.60
	50.80	49.20		51.70	46.20	2.10
	62.20	37.80		70.80	26.60	2.60
	42.60	57.40		70.00	28.10	1.90
	55.60	44.40		64.90	31.50	3.60
	98.20	1.80		67.50	32.50	—
	80.40	19.60		41.80	49.10	9.10
	50.40	49.60		68.90	29.30	1.80
	41.70	58.30		69.30	28.50	2.20
	49.60	50.40		70.30	28.20	1.50
	56.70	43.30		74.20	24.20	1.60
	44.40	55.60		45.60	54.20	0.20
	56.90	43.10		65.20	30.50	4.30

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΝ ΚΥΨΕΛΙΔΟΣ

Εἶναι γνωστόν, ὅτι τὸ περιεχόμενον τῆς κυψελίδος τῶν χρωμιτῶν (δομῆ σπινελίου) δίδεται διὰ τοῦ γενικοῦ τύπου 8 R''O. R'''₂O₃ καὶ ἐπομένως εἰς τὴν συγκρότησιν τῆς κυψελίδος μετέχουν :

24 κατιόντα (Cr, Al, Fe'', Mg, Fe', . . .) καὶ

32 ἰόντα ὀξυγόνου.

Ἐκ τῶν 24 κατιόντων τὰ 8 παρουσιάζουν τετραεδρικήν καὶ τὰ 16 ὀκταεδρικήν σύνταξιν.

Ἔχοντες ὑπ' ὄψιν τοῦτο καὶ βάσει τῶν ἀναλύσεων τοῦ πίνακος 1 ὑπολογίζεται ὁ ἀριθμὸς τῶν πρὸς ταξιθέτησιν κατιόντων (συνεπῶς καὶ τῶν ἀναλογούντων ἀνιόντων ὀξυγόνου) τῶν ἀναλυθέντων χρωμιτῶν ἐντὸς τῆς κυψελίδος.

Ὁ λογισθεὶς ἀριθμὸς δισθενῶν καὶ τρισθενῶν κατιόντων δι' ἐκάστην χρωμιτικήν κυψελίδα περιλαμβάνεται εἰς τὸν πίνακα 5.

Π Ι Ν Α Κ Σ 5.

Ἀριθμὸς δισθενῶν καὶ τρισθενῶν κατιόντων, κατὰ κυψελίδα, τῶν ἀναλυθέντων χρωμιτῶν Χαλκιδικῆς.

Fe''	Mg	Cr	Al	Fe'''
4.66	3.34	11.05	3.88	1.07
3.93	4.07	8.27	7.38	0.35
4.97	3.03	11.31	4.28	0.41
3.42	4.58	9.48	3.80	2.72
4.45	3.55	10.38	5.06	0.56
2.28	5.72	10.75	5.23	0.02
2.31	5.69	6.70	7.83	1.47
4.03	3.97	9.50	4.02	2.48
3.34	4.66	11.07	4.57	0.36
3.97	4.03	9.80	3.94	2.26
4.53	3.47	10.21	3.34	2.45
3.91	4.09	7.14	8.49	0.37
4.59	3.41	10.41	4.89	0.70

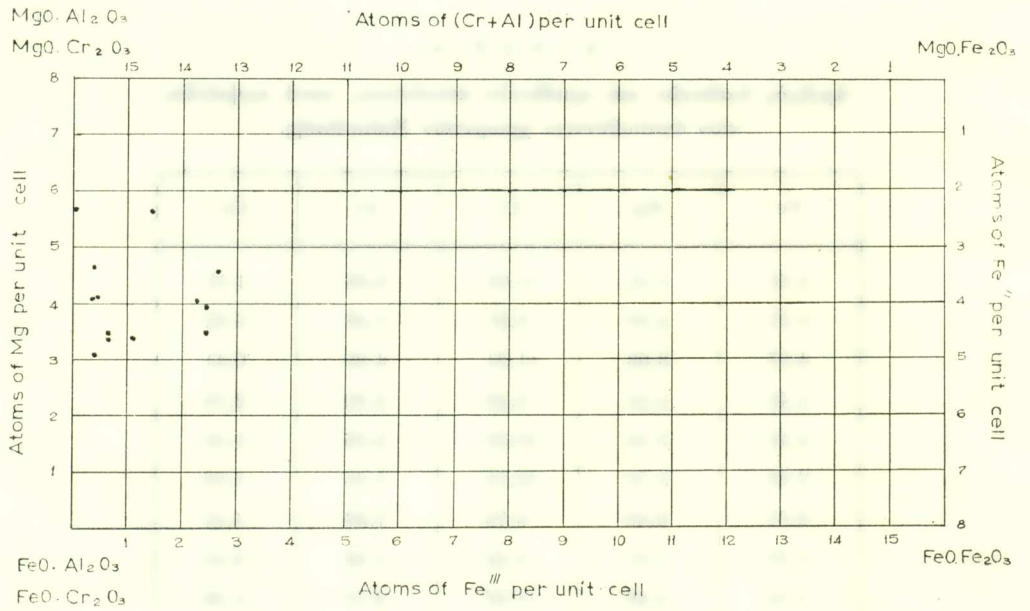
Ἐν συνεχείᾳ καὶ πρὸς ἐποπτικὴν ἀντίληψιν τῶν ἀνωτέρω ἀποδίδονται, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος 5, τὰ διαγράμματα συνθέσεως σπινελίων κατὰ Stevens, ἧτοι :

- 1) τριγωνικὸν πρῶσιμα συνθέσεως σπινελίων
- 2) τριγωνικὸν διάγραμμα συνθέσεως σπινελίων (Εἰκ. 2 καὶ 3).

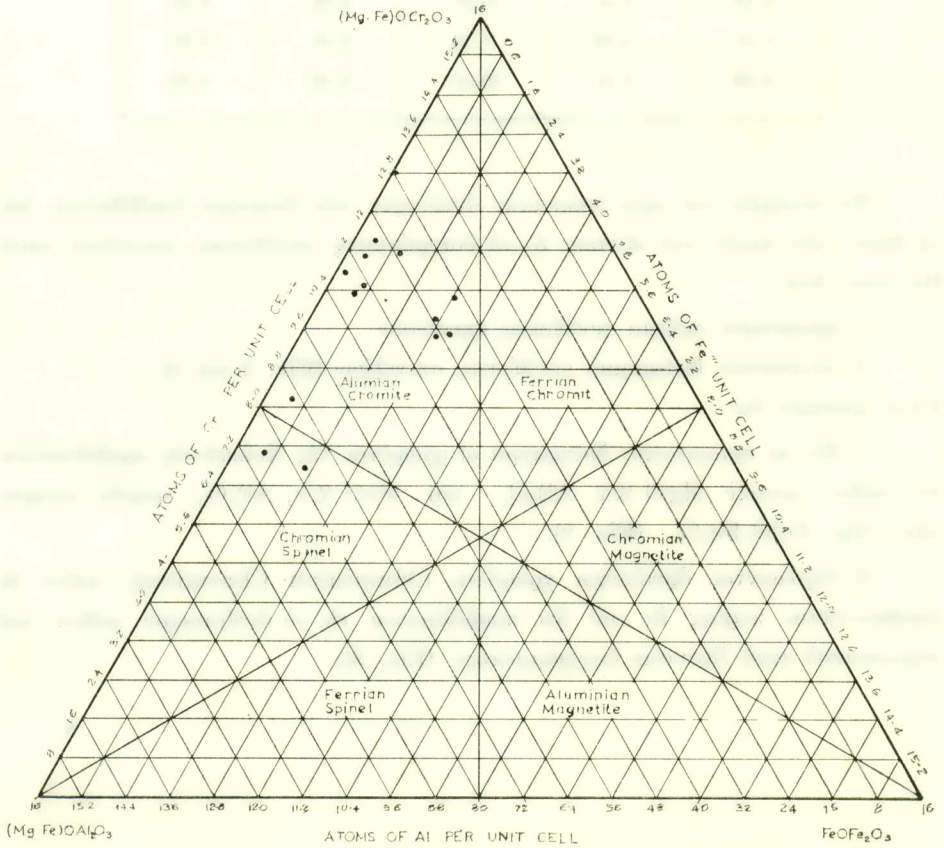
Εἶναι φανερὸν ὅτι :

1) Εἰς τὸ πρισματικὸν διάγραμμα οἱ χρωμίται τῆς Χαλκιδικῆς προβάλλονται εἰς πεδῖον μεταξὺ $MgO (Cr, Al)_2O_3$ καὶ $FeO (Cr, Al)_2O_3$ σαφῶς μακρὰν τῶν $(Mg, Fe)O \cdot Fe_2O_3$ (Εἰκ. 2).

2) Πρόκεινται ἀργιλοῦχοι χρωμίται (Aluminian Chromites), τοῦτο δὲ ἀποδεικνύεται κυρίως ἐκ τοῦ ὅτι προβάλλονται εἰς τὸ ἀντίστοιχον πεδῖον τοῦ «τριγωνικοῦ κατὰ Stevens διαγράμματος» (Εἰκ. 3).



Εικ. 2.



Εικ. 3.

ΑΝΑΛΟΓΙΑΙ ΑΚΡΑΙΩΝ ΜΕΛΩΝ

Ἡ κρυσταλλοχημική σύνθεσις τῶν χρωμιτῶν εἶναι δυνατόν, ὡς γνωστόν, νὰ ἐκφρασθῇ καὶ διὰ τῶν ἀκραιῶν μελῶν τῶν μετεχόντων εἰς τὴν σύνθεσίν των :

Τὰ μέλη ταῦτα εἶναι κυρίως :

$MgO \cdot Al_2O_3$	σπινέλιος
$MgO \cdot Cr_2O_3$	μαγνησιοχρωμίτης
$FeO \cdot Cr_2O_3$	σιδηροχρωμίτης
$FeO \cdot Fe_2O_3$	μαγνητίτης

Εἰς τὸν πίνακα 6 ἐμφαίνεται ἡ συμμετοχὴ εἰς ἑκάστην (ἀντίστοιχον) χρωμικὴν κυψελίδα τῶν ὡς ἄνω ἀκραιῶν μελῶν.

Π Ι Ν Α Κ Ε 6.

Ἐναλογίαι ἀκραιῶν μελῶν τῶν χρωμιτῶν Χαλιδικῆς.

Σπινέλιος $MgO \cdot Al_2O_3$	Μαγνησιοχρωμίτης $MgO \cdot Cr_2O_3$	Σιδηροχρωμίτης $FeO \cdot Cr_2O_3$	Μαγνητίτης $FeO \cdot Fe_2O_3$
1.94	1.40	4.12	0.54
3.69	0.38	3.75	0.18
2.14	0.89	4.76	0.21
1.90	2.68	2.06	1.36
2.53	1.02	4.17	0.28
2.61	3.10	2.27	0.02
3.91	1.77	1.57	0.75
2.01	1.96	2.79	1.24
2.28	2.37	3.16	0.19
1.97	2.06	2.84	1.13
1.67	1.80	3.30	1.23
4.09	0.15	3.12	0.14
2.44	0.96	4.24	0.36

Τέλος, ὑπολογίζονται καὶ ἀποδίδονται εἰς τὸν πίνακα 7 αἱ ἑκατοστιαῖα μοριακαὶ ἀναλογίαι τῶν ἀκραιῶν μελῶν τῶν ἐν θέματι χρωμιτῶν.

Π Ι Ν Α Κ 7.

Ἑκατοστιαία μοριακὰ ἀναλογίαι τῶν ἀκραίων μελῶν
τῶν χρωμιτῶν Χαλκιδικῆς.

Σπινέλιος $MgO \cdot Al_2O_3$	Μαγνησιοχρωμίτης $MgO \cdot Cr_2O_3$	Σιδηροχρωμίτης $FeO \cdot Cr_2O_3$	Μαγνητίτης $FeO \cdot Fe_2O_3$
24.25	17.50	51.50	6.75
46.12	4.75	46.87	2.26
26.75	11.12	59.50	2.63
23.75	33.50	25.75	17.00
31.62	12.75	52.12	3.51
32.62	38.75	28.37	0.26
48.88	22.12	19.62	9.38
25.12	24.50	34.88	15.50
28.50	29.62	39.50	2.38
24.62	25.75	35.50	14.13
20.87	22.50	41.25	15.38
51.13	1.87	45.25	1.75
30.50	12.00	53.00	4.50

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ — ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην διερευνᾶται ὁ χημισμὸς χρωμιτῶν τῶν χρωμιτοφόρων ἐμφανίσεων Χαλκιδικῆς. Στηρίζεται ἡ μελέτη αὕτη εἰς 13 πλήρεις χημικὰς ἀναλύσεις καὶ 4 ποιοτικὰς φασματοσκοπικὰς ἀναλύσεις χρωμιτῶν τῆς ἐν θέματι περιοχῆς.

Συνάγονται τὰ κάτωθι συμπεράσματα :

- Οἱ χρωμίται Χαλκιδικῆς παρουσιάζουν ποικίλλοντα χημισμόν. Πράγματι, ἐκ τῶν κατὰ Stevens Διαγραμμάτων ἐμφαίνεται ὅτι ἀπὸ ἀπόψεως χημισμοῦ οἱ ὡς ἄνω χρωμίται δὲν ἀποτελοῦν συγκεκριμένην ἐνότητα, καθ' ὅσον αἱ προβολαὶ τῶν χημικῶν μεγεθῶν εἰς τὰς ὡς ἄνω προβολὰς παρουσιάζουν διασποράν.
- Τὰ κυριώτερα συστατικὰ ὀξειδία τοῦ χρωμιτικοῦ μορίου εἶναι Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , FeO .

- Ὡς σπάνια στοιχεία ἀνεγνωρίσθησαν διὰ φασματοσκοπικῆς ἀναλύσεως Co, Mn, Ni, Ti, V, Ca, Cu, Zn.
- Τὰ συστατικά ὀξειδία Cr_2O_3 καὶ Al_2O_3 διατηροῦν ὑψηλὰς σχετικῶς ἀναλογίας.
- Ἡ συμμετοχὴ τῶν κατιόντων εἰς τὴν χρωμιτικὴν κυψελίδα ἀκολουθεῖ τὸν κανόνα $Cr > Al > Mg > Fe'' > Fe'''$.
- Ἡ διερεῦνησις τοῦ χημισμοῦ τῶν ἐγένετο ἐπὶ τῇ βίσει τῆς ὑπὸ τοῦ Stevens ἐπινοηθείσης μεθόδου χημισμοῦ. Ἀποδεικνύεται ὅτι πρόκειται κυρίως περὶ ἀργιλόχων χρωμιτῶν.

Σημ.— Ἡ ἐργασία αὕτη ἐξεπονήθη εἰς τὰ πλαίσια ἀναληφθείσης ὑπὸ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Α. Ν. ΓΕΩΡΓΙΑΔΗ πρὸς τὸ Βασιλικὸν Ἰδρυμα Ἑρευνῶν ὑποχρεώσεως.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- BRAGG, W. H. : The Structure of the Spinell Group of Crystals. Phil. Mag., Vol. **30**, 1915.
- HISSLITNER, G. : Serpentin- und Chromerzgeologie der Balkanhalbinsel und eines Teiles von Kleinasien. Jb. Geol. Bund., Wien 1951 · 52.
- ΠΑΝΑΓΟΥ, Α. : Συμβολὴ εἰς τὴν μελέτην τῶν ἑλληνικῶν χρωμιτῶν. Γεωλ. Χρον. Ἑλλην. Χωρῶν, **18**, 1965.
- ΠΑΝΑΓΟΥ, Α. : Κρυσταλλοχημεία καὶ χημικὴ σύνθεσις τῶν χρωμιτῶν Ὀθρυος. Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν, **40**, 1965.
- STEVENS, R. E. : Composition of Some Chromites of the Western Hemisphere. Am. Min., Vol. **29**, 1944.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Auf Grund von 13 vollständigen chemischen Analysen und 4 Spektralanalysen von Chromiten wurde eine Untersuchung des Chemismus der Chromiten des Chromerzgebietes von Chalkidike unternommen.

Diese Chromerze weisen einen variierenden Chemismus auf. Es lässt sich auch tatsächlich keine genaue Einheitlichkeit feststellen.

Dagegen ist im Diagramm die Verteilung der entsprechenden Werte stark verstreut.

Als Spurenelemente sind Co, Mn, Ni, Ti, V, Ca, Cu und Zn vorhanden. Der Gehalt an zwei- und dreiwertigen Kationen pro Zelle wurde errechnet und im Spinell-Dreieckprisma sowie im Spinell-Dreieckdiagramm (nach Stevens) projiziert. Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass die Chromite von Chalkidike als «aluminiumchromite» (Aluminian chromites) anzusprechen sind.