

## **B12**

Μελέτη του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας.

**ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ Ν.**, Τσιραμπίδης Α., Φιλιππίδης Α., Χρηστάρας Β. και Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2000.

1<sup>ο</sup> Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτικά, 184-195. (ΚΡΙΤ)

# 1<sup>ο</sup> ΣΥΝΕΔΡΙΟ

## ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

με θέμα:

### «ΟΡΥΚΤΟΣ ΠΛΟΥΤΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΤΗ ΔΥΤΙΚΗ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ»



**Τ.Ε.Ι. ΚΟΖΑΝΗΣ  
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2000**

<p style="text-align: center;"><b>1ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ</b>  <b>ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ</b>  <b>ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ &amp; ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>ΚΟΖΑΝΗ</b>  <b>ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2000</b></p>	<p style="text-align: center;">ΣΕΛ.  184-195</p>
---	---	--

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ ΑΓΙΟΥ ΠΑΝΤΕΛΕΗΜΟΝΑ ΦΛΩΡΙΝΑΣ<sup>1\*</sup>

**N. Καντηράνης<sup>1</sup>, Α. Τσιραμπίδης<sup>2</sup>, Α. Φιλιππίδης<sup>2</sup>,  
B. Χρηστάρας<sup>2</sup>, Α. Κασώλη-Φουρνάρη<sup>2</sup>**

### Περίληψη

Η περιοχή μελέτης ανήκει στο βόρειο-ανατολικό τμήμα της Πελαγονικής ζώνης που αποτελεί το ανατολικό ανθρακικό κάλυμμά της. Σ' αυτή την περιοχή το συγκεκριμένο κάλυμμα αποτελείται εξολοκλήρου από έναν τεφροπράσινο ανακρυσταλλωμένο ασβεστόλιθο που έχει έντονα καταπονεθεί τεκτονικά. Ο ιστός του είναι σπαρτικός με μέσο μέγεθος κόκκων 1,0 mm. Η ορυκτολογική του σύσταση είναι: ασβεσίτης = 98%, δολομίτης = 2% και ίχνη μωσχοβίτη, χαλαζία, αστριών, τάλκη, γλωρίτη, καολίνη, σμεκτίτη και μεταλλικών ορυκτών. Η κατεργασία του με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% δείχνει την παρουσία 0,8% οργανικού υλικού, ενώ η διαλυτοποίησή του με θερμό διάλυμα 0,5N HCl αφήνει 1,1% αδιάλυτο υπόλειμμα. Από το σχετικά χαμηλό ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος και το μικρό λόγο Sr/Ca (0,001) συμπεραίνεται ότι ο εξεταζόμενος ασβεστόλιθος είναι ένα αρκετά καθαρό ανθρακικό πέτρωμα. Επίσης, αυτός ο ασβεστόλιθος σε σχέση με τους ασβεστόλιθους άλλων χωρών είναι πλουσιότερος σε CaO και φτωχότερος στα υπόλοιπα κύρια στοιχεία. Το ποσοστό των ξένων προσμίξεων στον εξεταζόμενο ασβεστόλιθο είναι 1,95% (παγκόσμιος μέσος όρος M8%) επιβεβαιώνοντας έτσι τη σχετικά υψηλή καθαρότητά του. Με βάση τις διεθνείς ποιοτικές προδιαγραφές ο κρυσταλλικός ασβεστόλιθος του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αδρανών υλικών όλων των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων και για ποικίλες εφαρμογές, για την παραγωγή ασβέστου, για τη βελτίωση εδαφών, για την αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων και για ποικίλες περιβαλλοντικές χρήσεις.

### Abstract

The area of study belongs to the northeastern part of the Pelagonian zone which is its eastern carbonate nappe. In the studied area this nappe is completely consisted of gray-green recrystallized limestone tectonically strained. Its texture is sparitic and presents mean grain size 1.0 mm. Its mineralogical composition is: calcite = 98%, dolomite = 2% and traces of muscovite, quartz, feldspars, talc, chlorite, kaolinite, smectite, and metallic minerals. Its treatment with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% shows the presence of 0.8% organic matter, while its dissolution with hot solution of 0.5N HCl gives

\* Study of the Crystalline Limestone from Agios Panteleimonas, Florina.

1. MSc, Υποψ. Διδάκτ., Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.
2. Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 54006 Θεσσαλονίκη.



1.1% insoluble residue. From the relatively low percentage of the insoluble residue and the low ratio of Sr/Ca (0.001) it is concluded that the studied limestone is a sufficient pure carbonate rock. Additionally, this limestone in relation to worldwide limestones is richer in CaO and poorer in the rest of the main chemical elements. The percentage of the impurities in the studied limestone is 1.95% (worldwide average 1.8%) confirming thus its high purity. On the basis of international quality requirements the crystalline limestone of Agios Panteleimonas Florina may be used for the production of aggregates of all granulometric grades and for various applications, for the production of lime, for soil conditioning, for the flue-gas desulfurization of plants, and for various environmental uses.

### Εισαγωγή

Τα ανθρακικά πετρώματα βρίσκουν σήμερα πολλές εφαρμογές και συγκαταλέγονται μεταξύ των 30 σπουδαιότερων πρώτων υλών. Σ' ότι αφορά την παγκόσμια σειρά κατάταξης ανάλογα με την αξία τους οι βιομηχανικοί ασβεστόλιθοι για όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές κατέχουν την 11η θέση, εκτός της βιομηχανίας τσιμέντου όπου κατέχουν την 5η θέση (LUTTING 1980).

Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες θρυμματίζονται για παραγωγή αδρανών υλικών όλων των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων και χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές (ως συστατικά τσιμέντων, ως οδικά ή σιδηροδρομικά υποστρώματα, ως φίλτρα καθαρισμού νερών κ.ά.). Ως διακοσμητικοί λίθοι, μαζί με τα μάρμαρα, εμφανίζουν ιδανικά χρώματα και αισθητική, υψηλή θλιπτική αντοχή, καθώς και υψηλή αντοχή στην κάμψη και στην αποσάθρωση (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ 1996). Ως ευτηκτικά υλικά κατά την εκκαμίνευση σιδηρούχων ενώσεων, για την απομάκρυνση του SiO<sub>2</sub> κατά τον εξευγενισμό του αργιλίου και ως σταθεροποιητικά και ενισχυτικά υλικά στις ασβεστονατριούχους υάλους. Χρησιμοποιούνται στην κατεργασία του χαρτοπολτού για την αφαίρεση του SO<sub>2</sub> σχηματίζοντας Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ως ευτηκτικά ή πληρωτικά συστατικά σε υλικά στίλβωσης ή σμάλτου (κεραμικές βιομηχανίες). Για παραγωγή MgO που είναι σημαντικό δύστηκτο υλικό. Το CaO μαζί με πυριτία, αλουμίνα, θεικές ενώσεις και ενώσεις σιδήρου σε ποικίλες αναλογίες παράγουν τσιμέντο κατασκευών. Επίσης, χρησιμοποιούνται στην αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων και στον καθαρισμό ποικίλων αποβλήτων, υδάτινων συστημάτων και εδαφών (π.χ. περιβαλλοντικές εφαρμογές, γεωργία κ.ά.). Το Ca και το Mg είναι απαραίτητα στοιχεία στην παρασκευή λιπασμάτων. Το Ca είναι συστατικό πολλών ζωοτροφών. Πύρωση των ανθρακικών πετρωμάτων σε 1.000-1.100 °C δημιουργεί άσβεστο (HARBEN 1992).

Μια σοβαρή αδυναμία πλήθους ασβεστοκαμίνων της χώρας μας ήταν μέχρι πρόσφατα η παραγωγή ασβέστου μη σταθερής ποιότητας. Κατά τον ΠΕΝΤΑΡΑΚΗ (1981) αυτό το γεγονός ήταν συνέπεια της παλαιάς τεχνολογίας και τεχνικής του ψήσιματος, καθώς και της χρήσης πρώτης ύλης διάφορων ποιοτήτων.

Ο ΛΑΣΚΑΡΙΔΗΣ (1989) εξετάζοντας τη δυνατότητα χρήσης των λευκών ασβεστόλιθων και δολομιτών στη βιομηχανία, διαπίστωσε ότι μεταξύ των κατάλλη-

λων ως υλικών πλήρωσης στη χαρτοβιομηχανία είναι εκείνα που προέρχονται από την περιοχή Βεύης και ακατάλληλα των περιοχών Παναγίτσας και Περαίας-Πύργων, γιατί παρουσιάζουν υψηλό βαθμό απόξεσης.

Οι ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ & ΣΟΥΛΙΟΣ (1990) μελετώντας τις μαρμαροφόρες περιοχές μεταξύ της λίμνης Βεγορίτιδος, τεναγών του Αγρα, νότιων παρυφών του Βόρα και βόρειων παρυφών του Βερμίου, συμπέραναν ότι πρόκειται για ενδιαφέροντα κοιτάσματα, τόσο ως προς τα αποθέματα όσο και ως προς την εμφάνιση και τις φυσικομηχανικές ιδιότητες. Τα αποτελέσματα όλων των δοκιμών εμπίπτουν στα αποδεκτά όρια που προβλέπονται από τις αμερικάνικες και ελληνικές προδιαγραφές.

Οι ΚΑΝΤΙΡΑΝΙΣ et al. (1999) εξετάζοντας τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά της παραγόμενης ασβέστου από τον τεφρό ασβεστόλιθο του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας, διαπίστωσαν ότι είναι υψηλής ποιότητας.

Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα προσφέρονται άφθονα σε παγκόσμια κλίμακα και σε χαμηλές τιμές. Για τις περισσότερες χρήσεις σημαντικό ρόλο παίζουν η τιμή και η προσφορά των ανθρακικών πετρωμάτων στο εμπόριο. Η συμβολή του ασβεστόλιθου σε παραδοσιακές εφαρμογές (π.χ. οδοποιία, οικοδομική) είναι τόσο μεγάλη, ώστε δεν έχουν εκτιμηθεί οι δυνατότητες χρήσεών του και σε άλλους τομείς της βιομηχανίας ή γεωργίας.

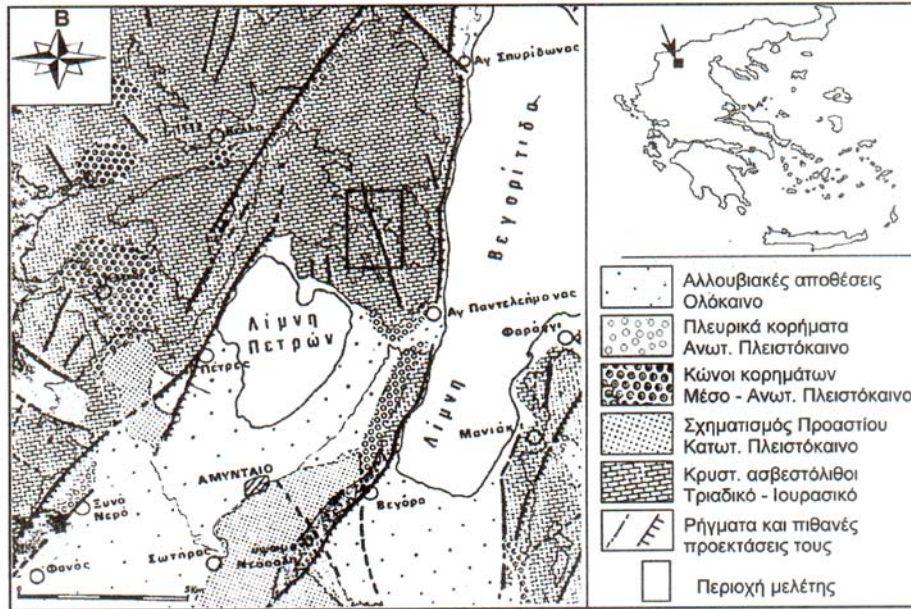
Στην εργασία αυτή εξετάζεται η ορυκτολογική και χημική σύσταση, καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τεφροπράσινου κρυσταλλικού ασβεστόλιθου της περιοχής Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας και προτείνονται νέοι τομείς για βιομηχανική του εκμετάλλευση.

### Γεωλογική τοποθέτηση

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται μεταξύ των λιμνών Βεγορίτιδος και Πετρών, περίπου 2 km ΒΔ του χωριού Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας (Σχ. 1). Πρόκειται για μια περιοχή έντονου τεκτονισμού (Σχ. 2) και αναγλύφου που χαρακτηρίζεται από την απουσία αξιόλογης βλάστησης (ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ 1998). Η περιοχή ανήκει στο βόρειο-ανατολικό τμήμα της Πελαγονικής ζώνης που αποτελεί το ανατολικό ανθρακικό κάλυμμα της ηλικίας Τριαδικού-Ιουρασικού. Αυτό το κάλυμμα αποτελείται από ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μάρμαρα, σιπολίτες και δολομίτες και χαρακτηρίζεται καθαρά ως νηριτικής προέλευσης (ΠΑΥΛΙΔΗΣ 1985).

Η κύρια τεκτονική γραμμή που δεσπόζει στη δομή της περιοχής είναι το μεγάλο ρήγμα της Βεγορίτιδος. Η παράταξή του είναι ΒΒΑ-ΝΝΔ, το μήκος του στη ΒΔ πλευρά της λίμνης την οποία οριοθετεί, είναι περίπου 12 km και είναι τυπικό κανονικό ρήγμα. Οι παρατάξεις των διακλάσεων και των μικρορηγμάτων είτε ταυτίζονται με εκείνες των μεγάλων ρηγμάτων, είτε σχηματίζουν μικρές γωνίες (15°-20°) με αυτά. Με γεωλογικά κριτήρια ορισμένα από τα ρήγματα της περιοχής μπορούν να χαρακτηριστούν ενεργά και η περιοχή στο σύνολό της, παρουσιάζοντας έντονη τεκτονική δραστηριότητα και σχεδόν καθόλου σεισμική δράση, χαρακτηρίζεται γεωλογικά ενεργός (ΠΑΥΛΙΔΗΣ 1985).





Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Πετρών-Βεγορίτιδος (ΠΑΥΛΙΔΗΣ 1985).

Figure 1. Geological map of the Petron-Vegoritida area (PAVLIDES 1985).



Σχήμα 2. Τεκτονικά καταπονημένος ασβεστόλιθος της περιοχής μελέτης.

Figure 2. Tectonically strained limestone of the studied area.

### **Υλικά και μέθοδοι**

Από τον ασβεστόλιθο πάρθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα και κατασκευάστηκαν λεπτές και στιλπνές λεπτές τομές για εξέταση στο πολωτικό και μεταλλογραφικό μικροσκόπιο των ιστολογικών χαρακτηριστικών και ορυκτολογικών συστατικών του.

Αντιπροσωπευτικό υλικό του ασβεστόλιθου κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Philips με ακτινοβολία  $\text{CuK}_\alpha$ , φίλτρο Ni, ταχύτητα γωνιομέτρου  $1,2^\circ/\text{min}$ , ταχύτητα καταγραφικού  $1 \text{ cm}/\text{min}$  και περιοχή σάρωσης  $3\text{-}53^\circ 2\theta$ . Η μορφή των παρασκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τυχαία προσανατολισμένα (κόνεως). Η ημιποσοτική εκτίμηση των ορυκτών φάσεων έγινε από αυτά τα περιθλασιογράμματα χρησιμοποιώντας τις μεθόδους των SCHULTZ (1964) και PERRY & HOWER (1970).

Δέκα γραμμάρια του κονιοποιημένου ασβεστόλιθου κατεργάστηκαν με  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% για την αφαίρεση της οργανικής ύλης (JACKSON 1974). Σε φιάλη φυγοκέντρησης των 250 ml ρίχνουμε το κονιοποιημένο υλικό, την τοποθετούμε σε υδρόλουτρο με θερμοκρασία περίπου  $80^\circ\text{C}$  και προσθέτουμε σταδιακά συνολική ποσότητα  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 ml, αναδεύοντας συνεχώς. Αφήνουμε στο υδρόλουτρο περίπου για 2,5 ώρες. Κατόπιν, χρησιμοποιώντας ρυθμιστικό διάλυμα με  $\text{pH}=5,0$ , φυγοκεντρούμε και αποχύνουμε. Ακολουθεί νέα φυγοκεντρική πλύση με το ίδιο διάλυμα. Η διαφορά βάρους αρχικού και κατεργασμένου υλικού εκφρασμένη επί τοις % είναι το οργανικό περιεχόμενο του δείγματος που εξετάζεται.

Μέρος του κονιοποιημένου ασβεστόλιθου διαλυτοποιήθηκε σε θερμό διάλυμα 0,5N HCl με μαγνητικό αναδευτήρα για 15 λεπτά. Ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση στις 1.000 στροφές/min, ξεράθηκε σε θερμοκρασία  $80^\circ\text{C}$  και ζυγίστηκε. Η κατεργασία αυτή έγινε τρεις φορές για διάφορες αρχικές ποσότητες υλικού (5, 10 και 47 g). Η διαφορά βάρους σε ποσοστό επί τοις % αποτελεί το αδιάλυτο υπόλειμμα του ασβεστόλιθου. Μετά από αυτή την κατεργασία το αδιάλυτο υπόλειμμα υποβλήθηκε σε περίθλαση ακτίνων-Χ για τον προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών του.

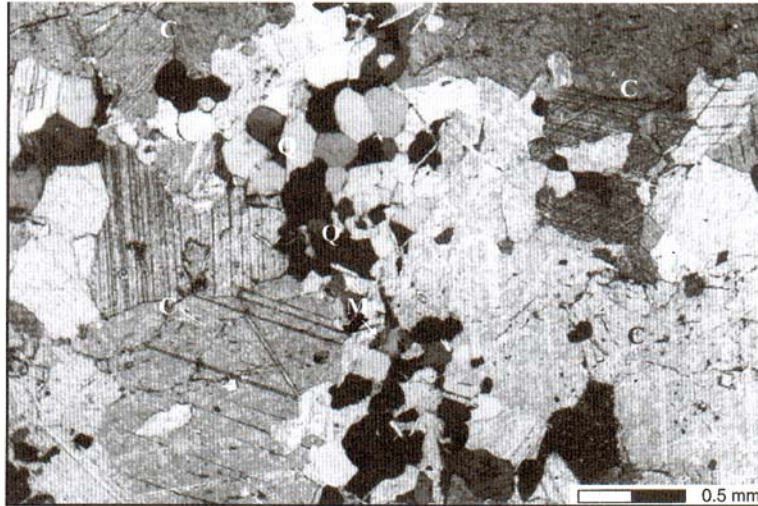
Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τη χημική ανάλυση του ασβεστόλιθου αυτής της μελέτης ήταν η επαγωγική ακτινοβολία διπλού πλάσματος σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (ICP-MS). Χρησιμοποιείται για την ανάλυση των κύριων στοιχείων, καθώς και ενός ευρέως φάσματος ιχνοστοιχείων με διαλυτοποίηση μικρής ποσότητας κονιοποιημένου δείγματος.

### **Αποτελέσματα**

#### *Πετρογραφική εξέταση*

Από τη μικροσκοπική εξέταση των λεπτών τομών σε πολωμένο διερχόμενο φως ο ασβεστόλιθος διαπιστώνεται ότι είναι ολοκρυσταλλικός. Ο ιστός του είναι





*Σχήμα 3. Μικροφωτογραφία λεπτής τομής του ασβεστόλιθου που εξετάζεται. C = ασβεστίτης, M = μοσχοβίτης, Q = χαλαζίας. N<sup>+</sup>.*

*Figure 3. Microphotograph of thin section of the studied limestone. C = calcite, M = muscovite, Q = quartz. N<sup>+</sup>.*

σπαριτικός με μέσο μέγεθος κόκκων 1,0 mm και μέγιστο μέγεθος 2,5 mm. Κατά FOLK (1959) θεωρείται σπαριτικός ασβεστόλιθος, ενώ κατά DUNHAM (1962) κρυσταλλικός ασβεστόλιθος, εξαιτίας της παντελούς απουσίας αλλόχθωνων συστατικών και του σχετικά μεγάλου μεγέθους των κρυστάλλων του ασβεστίτη. Μικροσκοπικά, αναγνωρίστηκαν ασβεστίτης που είναι το κυρίαρχο ορυκτό, χαλαζίας, κυρίως σε φλεβίδια που διαπερνούν τη μάζα του ασβεστόλιθου (Σχ. 3) και μοσχοβίτης με μορφή επιμήκων κρυστάλλων οι οποίοι είναι τεκτονικά καταπονημένοι και φαίνεται να ακολουθούν τις διευθύνσεις των μικροδιακλάσεων που υπάρχουν στον ασβεστόλιθο. Σε μικρά ποσοστά αναγνωρίστηκε και τάλκης η παρουσία του οποίου σημαίνει επίδραση χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης στο αρχικό ασβεστολιθικό υλικό. Επομένως, το αρχικό ανθρακικό πέτρωμα ανακρυσταλλώθηκε σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης και προέκυψε έτσι ο τεφροπράσινος ανακρυσταλλωμένος ασβεστόλιθος. Εκτός των παραπάνω ορυκτών εντοπίστηκαν και κρύσταλλοι μεταλλικών ορυκτών στα φλεβίδια που διατρέχουν τη μάζα του ασβεστόλιθου και που προέκυψαν κατά τη μεταμόρφωσή του. Τέλος, βρέθηκαν και ελάχιστοι κρύσταλλοι αστρίων.

Η μέση τιμή του οργανικού υλικού που περιέχεται στον ανακρυσταλλωμένο ασβεστόλιθο βρέθηκε ίση με 0,8%, ενώ του αδιάλυτου υπολείμματος βρέθηκε ίση με 1,1%.

**Πίνακας 1.** Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση (κ.β. %) του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου και του αδιάλυτου υπολείμματός του

**Table 1.** Semi-quantitative mineralogical composition (wt. %) of the crystalline limestone and its insoluble residue

	Ασβεστόλιθος	Αδιάλυτο υπόλειμμα
Ασβεσίτης	98	-
Δολομίτης	2	-
Χαλαζία	Ίχνη	17
Πλαγιόκλαστο	Ίχνη	5
Κ-άστριος	-	3
Μοσχοβίτης	Ίχνη	59
Τάλκης	Ίχνη	-
Καολινίτης + Σμεκτίτης	Ίχνη	9
Χλωρίτης	Ίχνη	-
Μεταλλικά ορυκτά	Ίχνη	7

Ίχνη = < 2%, - = δεν ανιχνεύθηκε

#### **Ακτινογραφική εξέταση**

Στον Πίνακα 1 δίνεται η εκατοστιαία ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση του ασβεστόλιθου και του αδιάλυτου υπολείμματός του με χρήση των περιθλασιογραφημάτων τους. Ο ασβεσίτης (98%) είναι το κύριο συστατικό αυτού του ασβεστόλιθου. Επίσης, αναγνωρίστηκαν δολομίτης (2%) και ίχνη μοσχοβίτη, χαλαζία, αστρίων, χλωρίτη, τάλκη, αργιλικών ορυκτών (καολινίτης+σμεκτίτης) και μεταλλικών ορυκτών. Η αναλογία αυτών στο αδιάλυτο υπόλειμμα επιβεβαιώνει την επικράτηση του μοσχοβίτη.

Πρέπει πάντα να έχουμε υπόψη μας ότι τα ορυκτά του αδιάλυτου υπολείμματος αποτελούν κατά μέσο όρο μόλις το 1,1% του αρχικού ασβεστολιθικού πετρώματος. Από το σχετικά χαμηλό ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος και το μικρό λόγο Sr/Ca (0,001), συμπεραίνεται ότι ο ασβεστόλιθος που εξετάζεται είναι ένα αρκετά καθαρό ανθρακικό πέτρωμα (ΡΗΓΑΣ κ.α. 1990).

#### **Χημική ανάλυση**

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων του ασβεστόλιθου δίνονται στους Πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα. Στους ίδιους πίνακες δίνονται για σύγκριση δεδομένα της χημικής σύστασης των ανθρακικών πετρωμάτων του φλοιού της γης (MASON & MOORE 1982) και των ελληνικών εμπορικών ασβεστόλιθων, δολομιτών και μαρμάρων (H.E.P.O. 1997). Διαπιστώνεται ότι ο ασβεστόλιθος του Αγίου Παντελεήμονα σε σχέση με τους ασβεστόλιθους σε παγκόσμια κλίμακα είναι πλουσιότερος σε CaO και φτωχότερος στα υπόλοιπα κύρια χημικά στοιχεία, σε σχέση όμως με το σύνολο των ελληνικών α-



**Πίνακας 2.** Χημική σύσταση (κ.β. %) του κρυσταλλικού ασβεστόλιθου  
**Table 2.** Chemical composition (wt. %) of the crystalline limestone

	Ασβεστόλιθος <sup>1</sup>	Παγκόσμιος μ.ο. ασβεστόλιθων <sup>2</sup>	Μ.ο. ελληνικών ασβεστόλιθων, δολομιτών και μαρμάρων <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub>	1,57	5,19	0,87
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,06	δ.α. <sup>4</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	0,81	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,54	0,23
MnO	< 0,01	0,11	0,02
MgO	1,51	7,89	4,77
CaO	52,96	42,57	50,02
Na <sub>2</sub> O	< 0,01	0,05	0,06
K <sub>2</sub> O	< 0,01	0,33	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,01	0,04	δ.α. <sup>4</sup>
L.O.I. <sup>5</sup>	43,63	42,36	43,62
<b>Σύνολο</b>	<b>100,05</b>	<b>99,95</b>	<b>99,94</b>

<sup>1</sup>Μέσος όρος οκτώ αναλύσεων, <sup>2</sup>MASON & MOORE (1982), <sup>3</sup>H.E.P.O. (1997), <sup>4</sup>Δεν αναλύθηκε, <sup>5</sup>Απώλεια πύρωσης.

**Πίνακας 3.** Αφθονία των ιχνοστοιχείων (ppm) στον κρυσταλλικό ασβεστόλιθο  
**Table 3.** Abundance of the trace elements (ppm) in the crystalline limestone

Ασβεστ. <sup>1</sup>	Παγκόσμιος μ.ο. ανθρακικών <sup>2</sup>		Ασβεστόλιθος	Παγκόσμιος μ.ο. ανθρακικών		Ασβεστόλιθος	Παγκόσμιος μ.ο. ανθρακικών	
Li	1	5	Zr	2	19	Tb	0,0	0,2
Be	0,1	0,X3 <sup>†</sup>	Nb	0,6	0,3	Dy	0,1	1,1
B	4	20	Mo	0,5	0,4	Ho	0,0	0,3
V	<5	20	Ag	0,9	0,0X	Er	0,1	0,7
Cr	11	11	Cd	0,3	0,09	Tm	0,0	0,1
Co	2,5	0,1	Sn	1,3	0,X	Yb	0,1	0,7
Ni	26	20	Sb	0,4	0,2	Lu	0,0	0,2
Cu	6	4	Cs	0,2	0,X	Hf	0,3	0,3
Zn	29	20	Ba	10	10	Ta	0,1	0,0X
Ga	0,5	4	La	0,9	6,3	W	0,7	0,6
Ge	0,1	0,2	Ce	2	10	Tl	0,2	0,2
As	8	1	Pr	0,2	1,5	Pb	3	9
Se	7	0,08	Nd	0,8	6,2	Bi	0,3	0,2
Rb	3	3	Sm	0,2	1,4	Th	0,3	1,7
Sr	376	610	Eu	0,1	0,3	U	1,4	2,2
Y	0,9	6,4	Gd	0,1	1,4			

<sup>1</sup>Μέσος όρος οκτώ αναλύσεων, <sup>2</sup>MASON & MOORE (1982), <sup>3</sup>Τάξη μεγέθους

σβεστόλιθων, δολομιτών και μαρμάρων είναι πλουσιότερος σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Πίν. 2). Περιέχει 1,95% ξένες προσμίξεις γεγονός που επιβεβαιώνει τη σχετικά υψηλή καθαρότητά του. Μεταξύ των ιχνοστοιχείων επικρατούν τα (ppm): Sr (376), Zn (29), Ni (26), Cr (11) και Ba (10) από τα οποία το Sr περιέχεται σε πολύ μικρότερη αναλογία σε σχέση με τον παγκόσμιο μέσο όρο του. Απεναντίας, η περιεκτικότητα ορισμένων σημαντικών ιχνοστοιχείων όπως του As και του Se, είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με τον παγκόσμιο μέσο όρο τους σε ανθρακικά πετρώματα (Πίν. 3).

### **Ποιοτικά χαρακτηριστικά**

Για την επιλογή ενός ασβεστολιθικού πετρώματος σε διάφορες χρήσεις πρέπει να εκπληρώνονται ορισμένες προδιαγραφές. Στον Πίνακα 4 δίνονται οι κύριες προδιαγραφές χρήσεων (κ.β.%) των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση τη χημική τους σύσταση και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους. Είναι δυνατό για ορισμένες χρήσεις όπως στη χαρτοβιομηχανία, να είναι σημαντικότερες άλλες παράμετροι όπως η λευκότητα, η αποξεστικότητα, η απορροφητικότητα ελαίου, η υγρασία και το μέγεθος κόκκων (ΛΑΣΚΑΡΙΔΗΣ 1989) και όχι η ορυκτολογική και χημική σύσταση. Επίσης, είναι σημαντικό να εξετάζονται επιμέρους ιδιότητες ανάλογα με τη χρήση όπως είναι η πτητικότητα των ιχνοστοιχείων που περιέχονται σ' έναν ασβεστόλιθο κατά την ασβεστοποίηση και η οργανική ή ανόργανη χημική τους συγγένεια (KANTIRANIS et al. 1999).

Από την ορυκτολογική ανάλυση βρέθηκε ότι ο εξεταζόμενος ασβεστόλιθος είναι πολύ πλούσιος σε ασβεσίτη (98%), ενώ η χημική του ανάλυση έδειξε ότι οι τιμές των  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  κυμαίνονται μεταξύ 0,3% και 1,57%. Η συμμετοχή των υπόλοιπων οξειδίων είναι οριακή ή κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (0,01%).

### **Συμπεράσματα**

Ο ιστός του ασβεστόλιθου από τον Άγιο Παντελεήμονα Φλώρινας είναι σπαρτικός με μέσο μέγεθος κόκκων 1,0 mm και μέγιστο μέγεθος 2,5 mm. Από τη μικροσκοπική και ακτινογραφική εξέτασή του διαπιστώνεται ότι αποτελείται από ασβεσίτη 98%, δολομίτη 2% και ίχνη μοσχοβίτη, χαλαζία, πλαγιόκλαστου, κालιούχου αστρίου, τάλκη, χλωρίτη, καολινίτη, σμεκτίτη και μεταλλικών ορυκτών. Η ύπαρξη του τάλκη σημαίνει δράση χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης (πρασινοσχιστολιθική φάση).

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης επαλήθευσαν τα συμπεράσματα των μικροσκοπικών και ακτινογραφικών παρατηρήσεων. Ο ασβεστόλιθος που εξετάζεται αποτελείται από  $\text{CaO}$  53%, ενώ το σύνολο των προσμίξεων του (οξείδια εκτός των  $\text{CaO}$  και  $\text{MgO}$ ) αποτελούν το 1,95% του αρχικού υλικού, από τις οποίες το  $\text{SiO}_2$  είναι 1,57%. Ο μέσος όρος των προσμίξεων των ασβεστολιθικών πετρω-



μάτων του φλοιού της γης είναι M8% (MASON & MOORE 1982), ενώ των ελληνικών εμπορικών ασβεστόλιθων, δολομιτών και μαρμάρων είναι M1,5% (H.E.P.O. 1997) (Πίν. 2). Άρα, ο εξεταζόμενος ασβεστόλιθος είναι ένα αρκετά καθαρό ανθρακικό πέτρωμα.

Με βάση τις προδιαγραφές του Πίνακα 4 ο ασβεστόλιθος του Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

**Πίνακας 4.** Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση τη χημική σύστασή τους (κ.β. %) και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους (CARR & ROONEY 1975, BOYNTON 1980, POWER 1985, HARBEN 1992)

**Table 4.** Main quality requirements for use of the carbonate rocks on the basis of their chemical composition (wt. %) and values of their physicochemical properties (CARR & ROONEY 1975, BOYNTON 1980, POWER 1985, HARBEN 1992)

Παραγωγή αδρανών	Μέγεθος τεμαχιδίων = 1-200 mm
Παραγωγή ασβέστου	Μέγεθος τεμαχιδίων < 40 mm, CaCO <sub>3</sub> > 95, SiO <sub>2</sub> < 1
Βελτιωτικά εδαφών	Μέγεθος τεμαχιδίων < 5 mm, MgO < 5
Περιβαλλοντικές χρήσεις	Μέγεθος τεμαχιδίων < 2 mm, CaCO <sub>3</sub> = 85-95, MgO + A.Y. < 5
Τσιμεντοβιομηχανία	CaCO <sub>3</sub> > 65, MgO < 5, A.Y. < 1,5, F < 0,1
Βιομηχανία λιπασμάτων	Μέγεθος τεμαχιδίων = 0,2-2 mm, CaCO <sub>3</sub> > 60, MgO = 5-20
Μεταλλουργία	Μέγεθος τεμαχιδίων < 30 mm, CaCO <sub>3</sub> > 97, SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO + MnO < 3, P < 0,02, S < 0,1
Κατεργασία σακχαρότευτλων	CaCO <sub>3</sub> > 98,5, SiO <sub>2</sub> < 0,5
Αποθείωση καπνοδόχων	Μέγεθος τεμαχιδίων < 0,1 mm, CaCO <sub>3</sub> > 95, SiO <sub>2</sub> < 2, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 1, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 1, MgO < 1, MnO < 0,02, Cl < 0,1
Συμπληρώματα ζωοτροφών	CaCO <sub>3</sub> > 98, SiO <sub>2</sub> ~ 0, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~ 0, As+F+Hg+Pb+H.M. ~ 0
Παραγωγή υαλοπινάκων	Μέγεθος τεμαχιδίων = 1-5 mm, CaO > 55, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,35, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,08, MgO < 0,8, SO <sub>3</sub> < 0,05, A.Y. < 0,6, C < 0,1, υγρασία < 0,05
Παραγωγή φιαλών	Μέγεθος τεμαχιδίων = 1-5 mm, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,1, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,001, υγρασία < 0,1
Χαρτοβιομηχανία	Μέγεθος κόκκων < 10 μm, CaCO <sub>3</sub> = 95-97, λευκότητα > 90%, αποξεστικότητα < 35 mg, απορροφητικότητα ελαίου < 30 ml/100 g
Βιομηχανία ελαστικών	Μέγεθος κόκκων < 10 μm, CaCO <sub>3</sub> > 98, (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) < 0,03, MnO < 0,02, CuO < 0,005, L.O.I. < 0,2
Παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου	CaCO <sub>3</sub> > 97, SiO <sub>2</sub> < 1,2, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) < 0,5, MgO < 0,5, P < 0,004, S = ίχνη
Φαρμακευτική	CaCO <sub>3</sub> > 98,8, (Mg+αλκάλια) < 1, Fe < 0,05, H.M. < 0,002, F < 0,0005, As < 3 (ppm), Pb < 3 (ppm), Hg < 0,5 (ppm), A.Y. < 0,2

A.Y. = αδιάλυτο υπόλειμμα, H.M. = βαρέα μέταλλα, L.O.I. = απώλεια πύρωσης.

- Για την παραγωγή αδρανών υλικών όλων των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων και για ποικίλες εφαρμογές (π.χ. σε διάφορα σκυροδέματα, σε οδικά ή σιδηροδρομικά υποστρώματα, σε τοίχους αντιστήριξης πρανών, σε φράγματα, σε αναβαθμίδες ποταμών, ως φίλτρα διήθησης ή καθαρισμού νερών κ.ά.).
- Για την παραγωγή ασβέστου, αν και η περιεκτικότητά του σε  $\text{SiO}_2$  (1,57%) θεωρείται οριακή. Ο έντονος τεκτονισμός του πετρώματος δημιουργεί θραύσματα μεγέθους 6-20 cm που είναι ιδανικά για την απευθείας τροφοδοσία κατακόρυφης υψικαμίνου (BOYNTON 1980).
- Για τη βελτίωση εδαφών ως συλλίπασμα.
- Για την αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων.
- Για ποικίλες περιβαλλοντικές χρήσεις (π.χ. καθαρισμός νερών κ.ά.).

### **Ευχαριστίες**

Ο υποψήφιος διδάκτορας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κ. Νικόλαος Καντηράνης ευχαριστεί θερμά το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την υποστήριξη των σπουδών του.

### **Βιβλιογραφία**

- BOYNTON R.S. (1980). *Chemistry and Technology of Limestone*, (2nd ed.). Wiley & Sons, N. York, p. 577.
- CARR D.D. & ROONEY L.F. (1975). *Limestone and Dolomite*. In: S. J. Lefond (ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, N. York, 757-789.
- DUNHAM R.J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: W. E. Ham (ed.), *Classification of Carbonate Rocks*. Mem. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1, 108-121.
- FOLK R.L. (1959). Practical petrographic classification of limestones. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 43, 1-38.
- HARBEN P.W. (1992). *The Industrial Minerals Handybook*. Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, London, p. 148.
- Hellenic Export Promotion Organization (1997). *Hellenic Marble Directory*, (3rd ed.). Athens, p. 66.
- JACKSON M.L. (1974). *Soil chemical analysis*. Adv. course. Madison, Wisconsin, p. 690.
- KANTHPANHS N. (1998). Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των Ιουραϊκών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ. 69.
- KANTIRANIS N., TSIRAMBIDES A., FILIPPIDIS A. & CHRISTARAS B. (1999). Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials & Structures*, 32, 546-551.
- KANTIRANIS N., FILIPPIDIS A., TSIRAMBIDES A., CHRISTARAS B. & KASSO-



- LI-FOURNARAKI A. (1999). Volatilization of arsenic during calcination of crystalline limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. Proc. 4th Int. Congr. Envir. Pollution, Toxic metals, Thessaloniki, 73-78.
- ΛΑΣΚΑΡΙΔΗΣ Κ. (1989). Εξέταση λευκών Ελληνικών ασβεστόλιθων και δολομιτών για τη χρήση τους στη βιομηχανία (π.χ. στη χαρτοβιομηχανία). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 23/2, 295-304.
- LUTTING G. (1980). Industrial minerals and rocks in the area of the Federal Republic of Germany. In: General geology of the Federal Republic of Germany. Schweizerbart, Stuttgart, 37-59.
- MASON B. & MOORE C.B. (1982). Principles of Geochemistry, (4th ed.). Wiley & Sons, N. York, p. 344.
- ΠΑΥΛΙΔΗΣ Σ. (1985). Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Φλώρινας-Βεγορίτιδας-Πτολεμαΐδας (Δ. Μακεδονία). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ. 265.
- PENTAPAKHS E. (1981). Συνοπτική θεώρηση των δυνατοτήτων και των εφαρμογών του ασβεστόλιθου και της ασβέστου. Η σημερινή κατάσταση και οι δυνατότητες για την Ελλάδα. Ορυκτός Πλούτος, 11, 23-44.
- PERRY E. & HOWER J. (1970). Burial diagenesis in Gulf coast pelitic sediments. Clays Clay Miner., 18, 165-177.
- POWER T. (1985). Limestone specifications. Limiting constraints on the market. Ind. Minerals, 65-91.
- ΡΗΓΑΣ Κ., ΣΟΥΝΔΟΥΛΟΥΝΑΚΗΣ Ν. & ΓΕΩΡΓΟΥΣΗΣ Γ. (1990). Ορυκτολογική - ορυκτοχημική σύσταση, δομή και φυσικομηχανικές ιδιότητες των ελληνικών μαρμάρων. Πρακτ. Συνεδρίου "Το Ελληνικό Μάρμαρο", ΓΕΩΤ.Ε.Ε., Θεσσαλονίκη, 179-187.
- SCHULTZ L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 391-C, p. 33.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ Α. (1996). Τα ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σ. 310.
- ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ Β. & ΣΟΥΛΙΟΣ Γ. (1990). Τεχνικογεωλογική μελέτη μερικών κοιτασμάτων μαρμάρου στα όρια των ζωνών Αλμωπίας και Πελαγονικής. Πρακτ. Συνεδρίου "Το Ελληνικό Μάρμαρο", ΓΕΩΤ.Ε.Ε., Θεσσαλονίκη, 131-140.