



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Της

ΣΑΛΜΑΝΙΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑΣ-ΜΑΚΡΙΝΑΣ Α.Ε.Μ.4352

ΧΗΜΙΚΗ ΖΩΝΩΣΗ ΤΩΝ ΓΡΑΝΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ SKARN ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΛΑΜΠΡΙΝΗ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ



006120344

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια του υποχρεωτικού μαθήματος του Ζ' εξαμήνου του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.) μου ανατέθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Χημική ζώνωση των γρανατών από το skarn του πλουτωνίτη της Ξάνθης» η οποία εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της χημικής ζώνωσης των γρανατών που βρίσκονται στην άλω επαφής μεταξύ των πλουτωνικών και ανθρακικών πετρωμάτων της Ξάνθης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη λέκτορα κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου για το ενδιαφέρον της, την πολύτιμη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ επίσης θερμά τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Χριστοφίδη για την ανάθεση της διπλωματικής πριν από τη συνταξιοδότησή του, την παροχή του υλικού και τη συνεχή παροχή συμβουλών.

120344

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ	6
3. Ο ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ	8
4. SKARN	10
4.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ SKARN	10
4.2. Η ΜΕΤΑΜΟΡΦΙΚΗ ΑΛΩΣ ΕΠΑΦΗΣ ΤΩΝ ΚΙΜΜΕΡΙΩΝ, ΒΑ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ	11
5. ΓΡΑΝΑΤΕΣ	15
5.1. Η ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΓΡΑΝΑΤΩΝ	15
5.2. ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	15
5.3. ΕΜΦΑΝΙΣΗ	17
5.4. ΧΗΜΕΙΑ ΓΡΑΝΑΤΩΝ	20
6. ΓΡΑΝΑΤΕΣ ΤΟΥ SKARN ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ	23
6.1. ΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	23
6.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	23
7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	31
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	35
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	38

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη Βόρειο Ελλάδα και ειδικότερα στη Μάζα της Ροδόπης συναντώνται πολλές μαγματικές διεισδύσεις γρανιτικής συστάσεως, οι οποίες διακόπτουν το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της περιοχής. Ανάμεσα τους συγκαταλέγεται και ο πλουτωνίτης της Ξάνθης, ένα γρανοδιοριτικό σώμα φακοειδούς σχήματος με διαστάσεις 10,5 χμ. σε μήκος και 4,5 χμ. σε πλάτος.

Η διείσδυση του πλουτωνίτη χρονολογείται στο Άνω Ολιγόκαινο. Κατά την τοποθέτηση του προκάλεσε εκτεταμένα φαινόμενα μετασωμάτωσης στα γειτονικά πετρώματα της περιοχής (κυρίως σε μάρμαρα, γνευσίους και αμφιβολίτες) και το σχηματισμό skarn. Μεταξύ των ορυκτών που σχηματίστηκαν από τις διεργασίες θερμομεταμόρφωσης είναι ο κλινοπυρόξενος, το επίδοτο, ο χλωρίτης, ο βολλαστονίτης, ο βεζουβιανίτης, ο γρανάτης κ.α.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη των γρανατών που παρουσιάζονται στο skarn του πλουτωνίτη της Ξάνθης. Πιο συγκεκριμένα, τη μελέτη της χημικής ζώνωσης που έχουν οι κρύσταλλοι, έτσι ώστε μέσα από τη δημιουργία διαγραμμάτων κατανομής της περιεκτικότητάς τους σε κύρια στοιχεία, να εξαχθούν συμπεράσματα για τις συνθήκες σχηματισμού τους.

Παρακάτω παρατίθενται τα στάδια της παρούσης μελέτης:

1. Βιβλιογραφική ενημέρωση σχετικά με τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής μελέτης.
2. Συλλογή δειγμάτων skarn με έμφαση στους γρανάτες (παραχωρήθηκαν από τον κ. Γεώργιο Χριστοφίδη).
3. Μελέτη στο εργαστήριο κατά την οποία:
 - Έγινε επιλογή των καταλληλότερων αντιπροσωπευτικών δειγμάτων γρανατών.
 - Κατασκευάστηκαν λεπτές-στιλπνές τομές από τα δείγματα που επιλέχθηκαν.

4. Ορυκτοχημεία:

- Έγιναν χημικές αναλύσεις των ορυκτών ως προς τα κύρια στοιχεία τους με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ.
- Βρέθηκαν οι χημικοί τύποι των γρανατών με τη χρήση της μεθόδου του Locock (2008) και δημιουργήθηκαν διαγράμματα των συγκεντρώσεων σε κύρια στοιχεία (και ειδικότερα για τα οξείδια Al_2O_3 , FeO και MnO) των κρυστάλλων των γρανατών.
- Έγιναν ακτινογραφήματα γρανατών στον Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

5. Επεξεργασία των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων.

2.ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

Η περιοχή της Ξάνθης ανήκει από γεωτεκτονικής άποψης στη Μάζα της Ροδόπης, η οποία αποτελεί μια πολυμεταμορφική περιοχή που εκτείνεται κατά μήκος των Ελληνοβουλγαρικών συνόρων . Στον Ελλαδικό χώρο καλύπτει τη Β.Α. Μακεδονία, όπου έχει ως όριο τη ρηξιγενή ζώνη του Στρυμώνα ποταμού, τη νήσο Θάσο και τη Δ. Θράκη (Μουντράκης, 1986). Στο δυτικό της τμήμα η Μάζα της Ροδόπης συνορεύει με τη Σερβομακεδονική Μάζα, ενώ στο νότιο-νοτιοανατολικό τμήμα με την Περιροδοπική Ζώνη.

Η μάζα της Ροδόπης αντιπροσωπεύει το βορειότερο τμήμα του νοτιοδυτικού Αλπικού περιθωριακού καλλύματος που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια της σύγκλισης μεταξύ της Αφρικής και της Ευρώπης από την περίοδο του Ιουρασικού έως το Νεογενές (Burg et al., 1996; Ricou et al., 1998).

Η Ελληνική μάζα της Ροδόπης χωρίζεται σε δύο γεωτεκτονικές ενότητες (Papanikolaou & Panagoulas, 1981, Μποσκος, 1989): την Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα ή Ενότητα Σιδηρόνερου και την Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα ή Ενότητα Παγγαίου. Η ενότητα Σιδηρόνερου είναι η παλαιότερη ενότητα πετρωμάτων και είναι υψηλότερου βαθμού μεταμόρφωσης. Αποτελείται από ορθογνεύσιους, αμφιβολίτες, μιγματίτες και μάρμαρα και επωθείται νότια στην Ενότητα Παγγαίου η οποία αποτελείται από τρεις κύριους ορίζοντες πετρωμάτων, τον ανώτερο με εναλλαγές σχιστόλιθων και μαρμάρων, το μεσαίο ορίζοντα μαρμάρων και τον κατώτερο ορίζοντα αποτελούμενο από γνεύσιους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες.

Μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης με τοπικές εμφανίσεις γρανουλιτικής φάσης μεταμόρφωσης και υπολείμματα εκλογιτικής φάσης μεταμόρφωσης βρίσκονται διάσπαρτα στη λιθολογία της Ροδόπης(Liati, 1986; Mposkos, 1990; Mposkos & Liati, 1993). Σύμφωνα με μελέτες (Paradopoulos & Kiliass, 1985) η αμφιβολιτική και η πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης είναι αποτέλεσμα ενός μεταμορφικού γεγονότος που έλαβε χώρα το Α. Κρητιδικό ή παλαιότερα. Στο ανώτερο τμήμα της

κεντρικής και ανατολικής Ροδόπης έχει αναγνωριστεί φάση μεταμόρφωσης πολύ υψηλής και υπερ-υψηλής πίεσης (Mroskos & Kostopoulos, 2001; Kostopoulos et al., 2003; Liati, 2005; Perraki et al., 2006; Bauer, 2007).

Η Μάζα της Ροδόπης θεωρούνταν ότι είχε σχηματιστεί στο τέλος ενός γεωτεκτονικού εξελικτικού κύκλου, με το κλείσιμο του ωκεανού της Παλαιο-Τηθύος. Με βάση τα πολλά φαινόμενα μεταμόρφωσης υψηλής πίεσης σε πολλά μέρη της Ροδόπης, η Liati (2005) πρότεινε την αρχική ύπαρξη διαφορετικών τεμαχών (μικροηπείρων), τα οποία αποσπάσθηκαν από τα ηπειρωτικά περιθώρια της Γκοντβάνα, στο πλαίσιο ενός μακρόχρονου συμπιεστικού περιβάλλοντος με πολλαπλούς κύκλους καταβύθισης και σύγκρουσης αυτών των τεμαχών. Ο Jahn-Awe et al. (2011) υποστήριξε ότι το συγκρότημα Παγγαίου-Πιρίν αντιπροσωπεύει την ανατολική προέκταση της ανθρακικής πλατφόρμας της Απουλίας (Εξωτερικές Ελληνίδες), ενώ η υπόλοιπη μάζα αποτελεί μέρος της ζώνης Αξιού που υποβυθίστηκε προς τα ΒΑ κατά το Παλαιογενές.

Η μάζα της Ροδόπης χαρακτηρίζεται από έντονη μαγματική δραστηριότητα, καθώς και από την ύπαρξη διαφορετικών τύπων μεταλλευμάτων. Πιο συγκεκριμένα, έχουμε σε όλη την περιοχή ενδείξεις μαγματισμού (πλουτωνικού και ηφαιστειακού) ο οποίος έλαβε χώρα μετά τη σύγκρουση και ποικίλει ως προς τη σύσταση, το μέγεθος και το χρόνο. Αυτός ο μαγματισμός συσχετίζεται με την υποβύθιση της ωκεάνιας λιθόσφαιρας της Πελαγονικής ή της ζώνης του Αξιού. (Κυριακοπουλος, 1987, Eleftheriadis, 1995; Christofides et al., 2001; Christofides et al., 2004; Yanev, 2003; Marchev et al., 2004, Soldatos et al., 2008).

Μεταξύ των πλουτωνικών σωμάτων που διεισδύουν στο υπόβαθρο της Ροδόπης είναι και ο πλουτωνίτης της Ξάνθης (Χριστοφίδης, 1977) ο οποίος περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο.

3. Ο ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ

Ο πλουτωνίτης της Ξάνθης αποκαλύπτεται βόρεια από το δρόμο Ξάνθη-Κιμμέρια-Φίλια. Έχει ένα φακοειδές σχήμα και διαστάσεις 10,5 χλμ. σε μήκος και 4,5 χλμ. σε πλάτος. Είναι ένας σύνθετος πλουτωνίτης. Ο Χριστοφίδης (1977) αναφέρει ότι ο πλουτωνίτης της Ξάνθης συγκροτείται από ένα σημαντικό αριθμό πετρογραφικών τύπων. Η σύστασή του αλλάζει σταδιακά προς τα Ανατολικά, με το εξωτερικό περιθώριο να γίνεται πιο βασικό. Ο κυρίαρχος πετρογραφικός τύπος είναι ο γρανοδιορίτης που καταλαμβάνει περίπου το 75% του εκτεθειμένου πλουτωνίτη και μεταβαίνει σταδιακά σε μονζογρανίτη. Το ανατολικό τμήμα του πλουτωνίτη αποτελείται κυρίως από μονζονίτη και δευτερευόντως από χαλαζιακό μονζονίτη, χαλαζιακό μονζοδιορίτη και μονζογάββρο. Στο βορειοανατολικό άκρο του πλουτωνίτη υπάρχει μία εμφάνιση ολιβινικού γάββρου.

Τέλος, μικρές εμφανίσεις χαλαζιακού γάββρου και χαλαζιακού διορίτη καθώς και μονζονιτικού πορφύρη βρίσκονται στο ανατολικό και βορειοανατολικό τμήμα του πλουτωνίτη. Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του γρανοδιορίτη της Ξάνθης είναι η παρουσία εγκλεισμάτων με ελλειψοειδές κυρίως σχήμα. Οι διαστάσεις τους ποικίλουν από 1 έως 20 εκατοστά. Τα εγκλείσματα είναι περισσότερο λεπτόκοκκα και έχουν υψηλότερη συγκέντρωση σε φεμικά ορυκτά από ότι το πέτρωμα ξενιστής (Liati A., 1986). Η παρουσία μικρόκοκκων εγκλεισμάτων σε μαγματικά πετρώματα συνηγορεί για μίξη μαγμάτων.

Ο πετρογραφικός τύπος που δημιουργεί μια εκτεταμένη άλω μεταμόρφωσης στα γειτονικά πετρώματα - μάρμαρα, γνευσίους, αμφιβολίτες και στα υπερβασικά πετρώματα που συνδέονται με τους αμφιβολίτες - είναι ο γρανοδιορίτης.

Ο γρανοδιορίτης αποτελείται από πλαγιόκλαστο σύστασης An_{30-55} , ορθόκλαστο, χαλαζία, κεροστίλβη και βιοτίτη. Ως επουσιώδη ορυκτά συναντώνται ο απατίτης, ο τιτανίτης και το ζirkόνιο. Ο κλινοπυρόξενος εμφανίζεται σπάνια (Χριστοφίδης, 1977).

Ο πλουτωνίτης της Ξάνθης δεν είναι παραμορφωμένος και κόβει τις παραμορφωμένες δομές των μεταμορφωμένων περιβαλλόντων πετρωμάτων, υποδεικνύοντας ότι η τοποθέτησή του έλαβε χώρα μετά την παραμόρφωση (μετα-τεκτονικός πλουτωνίτης). Τα έντονα φαινόμενα μεταμόρφωσης επαφής είναι απόδειξη των μεγάλων θερμοκρασιακών διαφορών ανάμεσα στο διεισδύον μάγμα και στα γειτονικά πετρώματα, οι οποίες χαρακτηρίζουν τους μετατεκτονικούς πλουτωνίτες.

Σύμφωνα με τη μέθοδο Rb-Sr και K-Ar σε ολικό πέτρωμα και ορυκτά (Meyer, 1968; Liati, 1986; Kyriakopoulos, 1987) η ηλικία του γρανοδιορίτη έχει βρεθεί ότι είναι Άνω Ολιγόκαινο (οι K-Ar ηλικίες του βιοτίτη είναι ανάμεσα στα 27-29 Ma και της κερυστίλης 31 Ma). Δύο ηλικίες που προσδιορίστηκαν σε ίχνη διάσπασης απατίτη (Bigazzi et al., 1994) δίνουν ηλικίες λίγο νεότερες ($26 \pm 1,8$ και $25,5 \pm 1,2$ Ma).

4.SKARN

4.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ SKARN

Κατά την τοποθέτηση ενδιάμεσων έως γρανιτικών - σπάνια βασικών - μαγμάτων σε σχετικά μικρά βάθη, τα ακόλουθα στάδια εξέλιξης λαμβάνουν χώρα, κυρίως λόγω των υψηλών θερμοκρασιακών διαφορών ανάμεσα στις διεισδύσεις και τα γειτονικά πετρώματα (Burt, 1977; Einaudi et al., 1981):

- (1) **Μεταμόρφωση επαφής.** Έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πρωταρχικού όγκου των περιβαλλόντων πετρωμάτων εξαιτίας αντιδράσεων αφυδάτωσης ή/και απελευθέρωσης διοξειδίου του άνθρακα. Τα πετρώματα που προκύπτουν χαρακτηρίζονται ως κερατίτες. Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αυτού του σταδίου αναφέρονται οι 700-750°C. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου δεν υπάρχει προσθήκη νέου υλικού, έχουμε δηλαδή ισοχημική μεταμόρφωση. Νέα ορυκτά σχηματίζονται μόνο από την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο σχηματισμός κερατιτών δεν συνοδεύεται από μεταλλοφορία.
- (2) **Μετασωμάτωση (σχηματισμός skarn).** Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου ρευστά πλούσια σε Fe και Si απελευθερώνονται από το κρυσταλλούμενο μάγμα. Αυτά τα ρευστά αναμιγνύονται αργότερα με μεταμορφικό και πιθανότατα και μετεωρικό νερό και αναπτύσσεται ένα σύστημα μεταφοράς θερμότητας. Τα άνυδρα ορυκτά του skarn (γρανάτες και/ή κλινοπυρόξενοι) δημιουργούνται από την αντίδραση των μετασωματικών ρευστών με τα περιβάλλοντα πετρώματα. Τα ένδο-skarn αναπτύσσονται από την αντίδραση των μετασωματικών ρευστών με τα εξωτερικά περιθώρια του διεισδύοντος σώματος, τα οποία και κρυσταλλώνονται πρώτα. Σαν αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες αυτού του σταδίου θεωρούνται οι 600-400 °C. Τα skarn διαφέρουν από τα ορυκτολογικά όμοια ασβεστοπυριτικά πετρώματα, γιατί σε σύγκριση με αυτά, αποτελούνται από ευμεγέθη ορυκτά, παρουσιάζουν ζώνωση

γύρω από τις θέσεις διέλευσης των μετασωματικών ρευστών, είναι σημαντικά πλούσια σε Fe και συνδέονται με μεταλλοφορίες.

- (3) **Απόθεση μεταλλεύματος.** Αυτή μπορεί να συμβεί καθώς η ανάπτυξη του skarn συνεχίζεται. Από τα μεταλλικά ορυκτά που σχηματίζονται, τα οξειδία και ο σχεελίτης φαίνεται να σχηματίζονται πρώτα, ενώ τα σουλφίδια στη συνέχεια. Τα πετρώματα που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία είναι τα skarn. Ως αντιπροσωπευτικές θερμοκρασίες αυτού του σταδίου θεωρούνται οι 500-300°C.
- (4) **Ανάδρομη μεταμόρφωση.** Ενώ η απόθεση μεταλλεύματος συνεχίζεται ο σχηματισμός skarn δέχεται την επίδραση ανάδρομης μεταμόρφωσης. Τα ορυκτά του skarn μετατρέπονται σε ένυδρα ορυκτά. Οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες αυτού του σταδίου είναι 400-200°C.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα υπάρχει μια συνέχεια στη μεταμόρφωση επαφής και στις μετασωματικές διεργασίες και ο διαχωρισμός στα επιμέρους στάδια γίνεται μόνο για λόγους ευκολίας (Liati A., 1986).

4.2. Η ΜΕΤΑΜΟΡΦΙΚΗ ΑΛΩΣ ΕΠΑΦΗΣ ΤΩΝ ΚΙΜΜΕΡΙΩΝ, ΒΑ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ

Δύο χιλιόμετρα βόρεια του χωριού Κιμμέρια, εμφανίζεται μια μεταμορφική ζώνη επαφής, που επεκτείνεται περίπου 300 μέτρα από την επαφή με το γρανοδιορίτη ως αποτέλεσμα της διείσδυσης του γρανοδιορίτη στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο. Σημαντικές αποθέσεις μαγνητίτη, καθώς και ορυκτογενέσεις σχεελίτη-παουελίτη, μολυβδαινίτη και σουλφιδίων συνοδεύουν τα skarn. Τα skarn στα Κιμμέρια ακολουθούν γενικά τη στρωμάτωση των μαρμάρων (στρωματομόρφα) ενώ παρατηρούνται και ακανόνιστες μορφές.

Η εμφάνιση κερατιτών είναι περιορισμένη. Στην περιοχή συναντώνται ασβεστούχα και μαγνησιούχα skarn τα οποία σχηματίστηκαν σε βάρος των

ασβεστιτικών και δολομιτικών μαρμάρων, αντίστοιχα. Τα μαγνησιούχα skarn έχουν τυχαία κατανομή, υποδεικνύοντας ότι ο δολομίτης ήταν ακανόνιστα διασκορπισμένος στα μάρμαρα. Τα skarn στα Κιμμέρια είναι κατά κύριο λόγο ασβεστούχα.

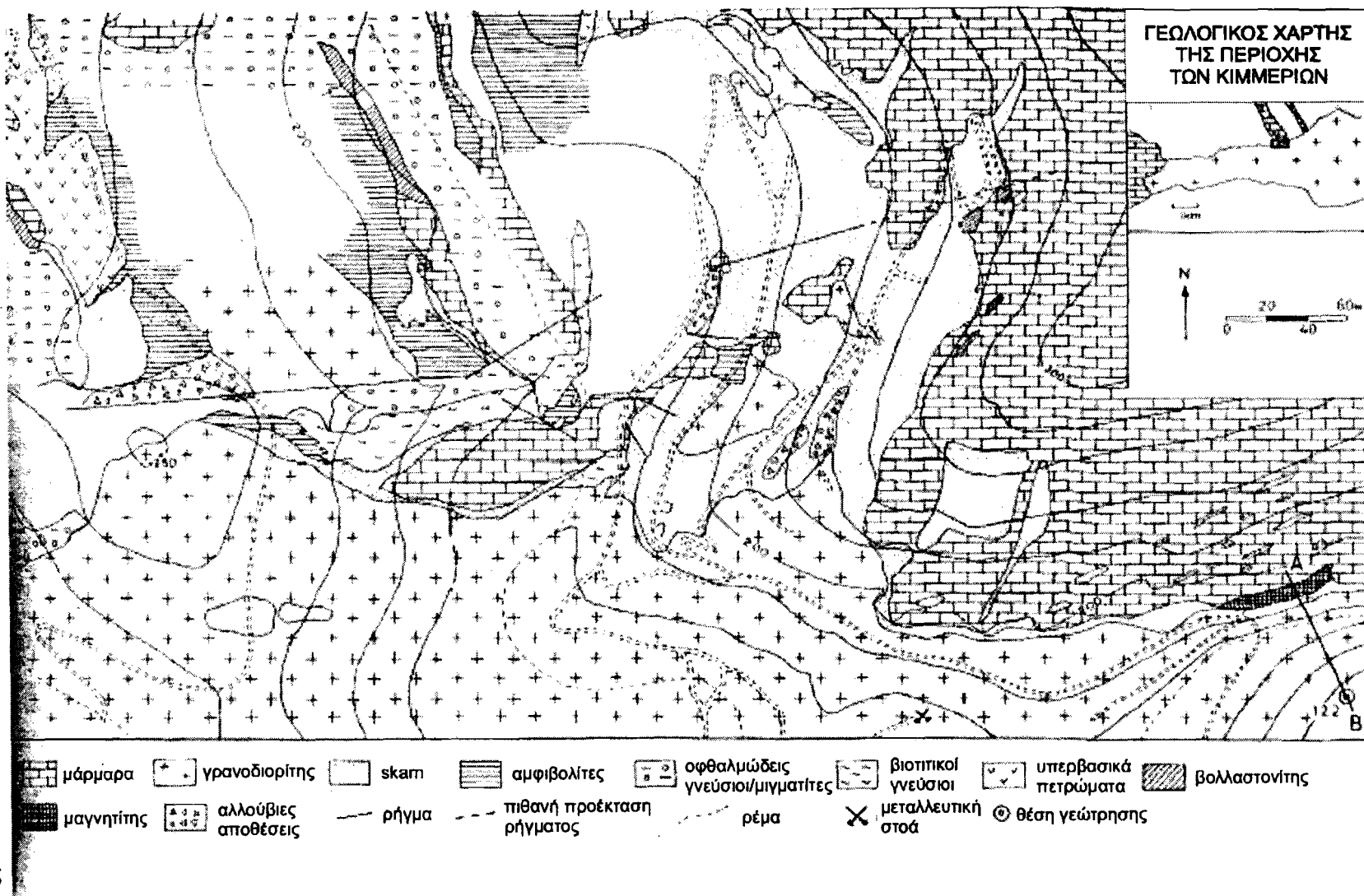
Όπως φαίνεται στο σχήμα 1, υπάρχει μια εκτεταμένη εμφάνιση skarn στο ανατολικό μέρος της άλω και χαρακτηρίζεται από την παρουσία συμπαγών γρανιτικών-πυροξενιτικών πετρωμάτων και ενός κοιτάσματος μαγνητίτη. Η πιο εκτεταμένη εμφάνιση skarn (140x120x100 μέτρα) αποτελούμενη ουσιαστικά από γρανατίτη (garnetite) με επουσιώδη ορυκτά πυρόξενο, επίδοτο και ασβεστίτη ανιχνεύτηκε νότια του μεγάλου Α-Δ ρήγματος (σχήμα 1) με γεώτρηση (Ayme et al., 1979).

Η ανάπτυξη των skarn στην περιοχή της Ξάνθης έλαβε χώρα ως αποτέλεσμα της διείσδυσης του γρανοδιορίτη και αναπτύσσεται σε βάρος των μαρμάρων. Στο δρόμο Ξάνθη- Εχίνος, 2 χλμ. Βόρεια της Ξάνθης, μια εκτεταμένη εμφάνιση βολλαστονίτη, η οποία ακολουθεί το στρώμα των μαρμάρων, εμφανίζεται 150 μ. ΒΑ της Μονής του Κάλαμου.

Ο βολλαστονίτης είναι συμπαγής, λευκού έως ελαφρώς ρόδινου χρώματος και παρουσιάζει κρυστάλλους έως 20 εκ. σε μήκος. Μερικές φορές εμπεριέχει κρυστάλλους γρανάτη και πυροξένου.

Εκτός από τα ασβεστούχα και τα μαγνησιούχα skarn, εμφανίζονται και μετασωματικοί αμφιβολίτες στη μεταμορφική άλω επαφής των Κιμμερίων. Αποτελούνται από αμφιβολιτικά υπολείμματα μέσα σε μια ανοιχτοπράσινη μάζα αποτελούμενη κυρίως από πυρόξενο.

Τα ασβεστούχα skarn χαρακτηρίζονται από την παρουσία άφθονων γρανατών κυρίως των σειρών γροσσουλάριου-ανδραδίτη. Ο κλινοπυρόξενος και το επίδοτο απαντώνται επίσης πολύ συχνά. Ο βεζουβιανίτης, ο ιλβαίτης, ο σχεελίτης, ο παουελίτης και τα πλούσια σε Ca πλαγιόκλαστα συναντώνται σε μικρά ποσοστά. Τα ανάδρομα ορυκτά είναι οι αμφίβολοι (ακτινόλιθος-τρεμολίτης), ο χλωρίτης, το επίδοτο, ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής των Κιμμερίων από τον Ayme et al. (1979), τροποποιήθηκε και συμπληρώθηκε από τη Liati A. (1986).

Οι γρανάτες έχουν ένα ωχρό καστανό χρώμα με μία κιτρινωπή χροιά και συνδέονται με πυροξένους, επίδοτο, βολλαστονίτη, χαλαζία και μαγνητίτη. Είναι συνήθως ανισότροποι με εναλλαγές ισότροπων και διαθλαστικών ζωνών παράλληλων στα (110) επίπεδα ανάπτυξης και συχνά εμφανίζουν μια διδυμία κατά τομείς. Ο σχηματισμός των ανισότροπων γρανατών έχει αποδοθεί σε μια ελαφρά παραμόρφωση των κυβικών κυψελίδων σε μονοκλινείς (Takeuchi & Haga, 1976), σε μια υπολειπόμενη πίεση στη δομή (Chase & Lefever, 1960; Kitamura & Komatsu, 1978), καθώς και στην ταξινόμηση των οκταεδρικών κατιόντων Fe^{3+} και Al, με παράλληλη μείωση της συμμετρίας (Takeuchi et al., 1982). Οι Hagiya και Kimura (1978) υποστήριξαν ότι οι εναλλαγές ισότροπων και ανισότροπων ζωνών - που προφανώς οφείλονται στις διαδικασίες ανάπτυξης - μπορεί να προέκυψαν από ρυθμικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και/ή των P_{H_2O} και P_{CO_2} της ρευστής φάσης.

5. ΓΡΑΝΑΤΕΣ

5.1 Η ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΓΡΑΝΑΤΩΝ

Τα ορυκτά της ομάδας των γρανατών εμφανίζονται σε μεταμορφωμένα πετρώματα, ενώ ορισμένα βρίσκονται επίσης σε κάποιους πυριγενείς τύπους καθώς και σαν κλαστικοί κόκκοι σε ιζήματα (Deer et al. 1996). Οι τύποι της ομάδας αποτυπώνουν τα ακραία μέλη των ισόμορφων σειρών. Όμως κρύσταλλοι γρανατών που η σύστασή τους αντιστοιχεί σε καθαρό ακραίο μέλος είναι σπάνιοι και το όνομα τους προσδίδεται σύμφωνα με τον κυρίαρχο «μοριακό» τύπο που εμφανίζουν.

Οι γρανάτες είναι δυνατόν να διαιρεθούν σε δύο σειρές: στη σειρά του πυραλοπίτη (πυρωπό, αλμανδίνης, σπεςσαρτίνης) και στη σειρά του ουγρανδίτη (ουβαροβίτης, γροσσουλάριος, ανδραδίτης). Πλήρεις ή μερικές σειρές μικτών κρυστάλλων μπορεί να σχηματίζονται μεταξύ των σειρών αυτών, όμως είναι πολύ σπάνια η ύπαρξη σειρών μεταξύ του πυραλοπίτη και του ουγρανδίτη.

5.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι γρανάτες είναι νησοπυριτικά ορυκτά και ανήκουν στο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης. Χαρακτηρίζονται από ισχυρή κρυστάλλωση, ενώ οι μορφές που εμφανίζονται συχνότερα είναι η ρομβοδωδεκαεδρική, η εικοσιτετραεδρική ή ορισμένες φορές ο συνδυασμός των δύο (Deer et al. 1996).

Τα ορυκτά έχουν αδύναμη σκέδαση και υαλώδη, ρητινώδη λάμψη. Δεν εμφανίζουν σχισμό, η σκληρότητα τους κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 6-7_{1/2} στην κλίμακα του Mohs.

Η σύσταση των κυρίων μελών της ομάδας των γρανατών επέτρεψε να καθοριστούν συγκεκριμένες τιμές του δείκτη διάθλασης, του ειδικού βάρους και των σταθερών της κυψελίδας και να κατασκευαστούν ποικίλα διαγράμματα που συσχετίζουν τη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων με τη μεταβολή της σύστασης των γρανατών. Από τις τρεις κυριότερες φυσικές

παραμέτρους αυτή του ειδικού βάρους (D) είναι η λιγότερο αξιόπιστη εξαιτίας της συχνής παρουσίας στους γρανάτες, μικρού μεγέθους, εγκλεισμάτων χαλαζία ή άλλων ορυκτών.

Οι γρανάτες εμφανίζουν διδυμίες κατά τομείς (sector twins) και ζώνωση, η οποία γίνεται εμφανής σε διπλοθλαστικές μορφές. Παρόλο που χαρακτηρίζονται κατά κανόνα ως ισότροπα ορυκτά, ο αλμανδίνης και το πυρωπό παρουσιάζουν συνήθως ισοτροπία, ο σπессαρτίνης μπορεί να είναι ελαφρά ανισότροπος και η σειρά του ουγρανδίτη συχνά να παρουσιάζει σημαντική ανισοτροπία. Μικρού μεγέθους κρύσταλλοι ανδραδίτη, γροσσουλάριου και ουβαροβίτη μπορεί να είναι ισότροποι όμως μεγαλύτεροι κρύσταλλοι αυτών των τύπων μπορεί να παρουσιάζουν ασθενή διπλοθλαστικότητα καθώς και διδυμίες, πιθανότατα λόγω εσωτερικών τάσεων (strain) των κρυστάλλων. Στη σειρά των ουγρανδιτών παρατηρείται επίσης ζώνωση. Ιδιαίτερα χαρακτηριστική ζώνωση και διδυμία εμφανίζουν κρύσταλλοι ανδραδίτη σε κοιτάσματα skarn μεταμόρφωσης επαφής.

Το χρώμα των γρανατών είναι άκρως ευμετάβλητο αλλά καθορίζεται κυρίως από τα ποσοστά Fe, Mn (και Cr) που εμπεριέχονται στα ορυκτά. Μπορεί να είναι κόκκινο, καστανό, μαύρο, πράσινο, κίτρινο, ρόδινο ή λευκό. Η γραμμή σκόνης είναι σε όλες τις σειρές λευκή ή με μια ελαφρά απόχρωση του δείγματος.

Το πυρωπό έχει ένα τυπικό ροδαλό-κόκκινο χρώμα που κυμαίνεται από βαθυκόκκινο ως πορφυρό (η ποικιλία χρωμιούχου πυρωπού παρουσιάζει μια πρασινωπή βιολετί ή πορφυρή χροιά). Οι καθαρές ποικιλίες χρησιμοποιούνται ως πολύτιμοι λίθοι.

Ο αλμανδίνης είναι τυπικά βαθυκόκκινος έως καστανόμαυρος ενώ σε λεπτές τομές παρουσιάζεται λευκός έως ροδοκόκκινος.

Ο σπессαρτίνης κυμαίνεται από μαύρος, μέχρι κόκκινος, καστανωπός και πορτοκαλής.

Το χρώμα του γροσσουλάριου καθορίζεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από το σίδηρο και το μαγγάνιο που περιέχει. Μπορεί να εμφανίζεται

άχρωμος, ροδοπράσινος ή κιτρινοπράσινος. Σημαντικές ποσότητες Cr αποδίδουν ένα ζωντανό πράσινο χρώμα στο ορυκτό.

Ο ανδραδίτης ποικίλλει από κιτρινωπός έως σκούρος καστανός, ενώ οι τιτανιούχες ποικιλίες (μελανίτης, σορλομίτης) είναι μαύρες σε μακροσκοπικά δείγματα και καστανές σε λεπτές τομές.

Ο ουβαροβίτης κυμαίνεται από σκουροπράσινος έως σμαραγδοπράσινος.

Οι γρανάτες διαλύονται με δυσκολία στο υδροφθόριο (HF), ενώ οι υδρογροσσουλάριοι καθίστανται διαλυτοί στο υδροχλωρικό (HCl) ή στο νιτρικό οξύ (HNO₃). Αλλοιώνονται και μετατρέπονται κυρίως σε τάλκη, χλωρίτη, σερπεντίνη, επίδοτο, σκαπόλιθο, ασβεστίτη και λειμωνίτη.

5.3 ΕΜΦΑΝΙΣΗ

Οι γρανάτες αποτελούν χαρακτηριστικά ορυκτά των μεταμορφωμένων πετρωμάτων, ενώ βρίσκονται επίσης και σε ορισμένους γρανίτες και πηγματίτες, όξινα ηφαιστειακά πετρώματα και κιμπερλίτες. Καθώς είναι αρκετά ανθεκτικοί στη μηχανική και στη χημική αποσάθρωση βρίσκονται συχνά σε κλαστικά ιζήματα (Deer et al. 1996). Οι τυπικότερες κλαστικές μορφές είναι αυτές του αλμανδίνη και του πυρωπού και αντανakλούν την επικράτηση αυτών των μελών σε μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα.

Το πυρωπό εμφανίζεται σε ορισμένα υπερβασικά πετρώματα, όπως οι μαρμαρυγιακοί περιδοτίτες ή οι κιμπερλίτες και σε σερπεντινίτες που συνδέονται μ' αυτά. Αρκετές φορές μπορεί να βρεθεί σε άμμους που προκύπτουν από τέτοιου είδους υπερβασικά σώματα. Οι γνωστοί γρανάτες «Βοημίας» που αναφέρονται ως πολύτιμοι λίθοι είναι συστάσεως πυρωπού και εμφανίζονται ως θραύσματα βασαλτικών λατυποπαγών που προέρχονται από περιδοτίτες. Το πυρωπό αποτελεί ένα από τα πιο χαρακτηριστικά διαγνωστικά ορυκτά για τους κιμπερλίτες. Οι γρανάτες εμφανίζονται όχι ως πρωτογενή κιμπερλιτικά ορυκτά αλλά ως απομονωμένοι μεγακρύσταλλοι στη μάζα των κιμπερλιτών και σε τεμάχια ή

ξενόλιθους γρανατούχων περιδοτιτών, γρανατούχων πυροξενιτών και εκλογιτών.

Το χρωμιούχο πυρωπό βρίσκεται σε κιμπερλίτες και σε περιδοτιτικούς ξενόλιθους και αποτελεί έναν από τους χαρακτηριστικούς τύπους γρανάτη που βρίσκονται ως εγκλείσματα στα διαμάντια. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μία παραγενετική σχέση ανάμεσα στα διαμάντια από τη μία πλευρά και τους κιμπερλίτες και τους περιδοτιτικούς τους ξενολίθους από την άλλη.

Ο **αλμανδίνης** συνιστά τον τυπικό γρανάτη των γρανατιούχων σχιστολίθων που προέρχονται από την περιοχική μεταμόρφωση αργιλικών πετρωμάτων. Σε χαμηλό βαθμό μεταμόρφωσης σχηματίζεται στη βιοτιτική ζώνη ως προϊόν αντίδρασης του χλωρίτη, ενώ σε υψηλότερο βαθμό μπορεί να προέλθει από τη διάσπαση του μαρμαρυγία, ο οποίος δίνει γρανάτη και Κ-άστριο, ή από την αντίδραση του σταυρόλιθου με χαλαζία που δίνει γρανάτη σε συνδυασμό με κυανίτη ή συλλιμανίτη. Η αύξηση του λόγου $(\text{FeO}+\text{MnO})/(\text{CaO}+\text{MnO})$ στο γρανάτη, καθώς και η μείωση των σταθερών της κυψελίδας υποδηλώνει μια αύξηση του βαθμού μεταμόρφωσης.

Σε πετρώματα της γρανουλιτικής φάσης οι γρανάτες είναι τυπικοί αλμανδίνες ή πιο σπάνια αλμανδίνης-πυρωπό. Σε πολλούς γλαυκοφαντικούς σχιστολίθους ο γρανάτης που συνοδεύει το γλαυκοφανή, το επίδοτο και το λοσονίτη είναι ασβεστούχος αλμανδίνης-πυρωπό. Σε εκλογίτες ο γρανάτης είναι συνήθως αλμανδίνης-πυρωπό με σύσταση περίπου $\text{Alm}_{60}\text{Py}_{40}$. Ο αλμανδίνης είναι δυνατό επίσης να προκύψει ως προϊόν θερμικής μεταμόρφωσης των πηλιτικών πετρωμάτων.

Η παρουσία αλμανδινικού γρανάτη σε πυριγενή πετρώματα δεν είναι σπάνιο φαινόμενο. Συναντάται σε τρεις διαφορετικές παραγενέσεις: με τελευταίου σταδίου ορυκτά που βρίσκονται σε γρανιτικούς απλίτες και πηγματίτες, ως τυχαίοι ξενοκρύσταλλοι από πηλιτικό υλικό και ως πρωταρχικές φάσεις ισορροπίας σε ορισμένους ασβεσταλκαλικούς γρανίτες και ρυόλιθους.

Ο **σπεσσαρτίνης** είναι λιγότερο συνηθισμένος από τους υπόλοιπους τύπους της ομάδας των γρανατών. Παρά το γεγονός ότι το μόριο του

σπεσσαρτίνη καταλαμβάνει σημαντικό ποσοστό στη σύσταση του αλμανδίνη από γρανίτες, ρυόλιθους και μεταμορφωμένα πετρώματα, σπάνια κυριαρχεί σε τέτοια περιβάλλοντα. Συνήθως γρανάτες με κυρίαρχο το μόριο του σπεσσαρτίνη συναντώνται σε κοιτάσματα skarn, σε παραγενέσεις πλούσιες σε μαγγάνιο με ροδονίτη, πυροξμανγκίτη, τεφροΐτη και άλλα ορυκτά μετασωματικής προέλευσης που συνδέονται είτε με παρακείμενες πλουτωνικές διεισδύσεις είτε με περιοχική μεταμόρφωση. Στα πυριγενή πετρώματα ο σπεσσαρτίνης συνδέεται κυρίως με γρανιτικούς πηγματίτες και απλίτες.

Ο **γροσσουλάριος** είναι χαρακτηριστικός γρανάτης των περιοχικά και θερμικά μεταμορφωμένων μη αμιγών ασβεστιτικών πετρωμάτων καθώς και πετρωμάτων που έχουν υποστεί ασβεστιτική μετασώματωση. Κατά τη μεταμόρφωση επαφής, συναντάται σε μεταμορφωμένες μάργες, σε ασβεστιτικούς αργιλικούς σχιστόλιθους και σε αφθονία σε ορισμένα skarn (αν και ο πιο συνηθισμένος γρανάτης είναι ο ανδραδίτης). Ο γροσσουλάριος βρίσκεται επίσης σε ζεολιθοφόρες κοιλότητες μεταμορφωμένων βασαλτών και ορισμένες φορές με διοψίδιο ή σκαπόλιθο ως αποτέλεσμα πνευματόλυσης που σχετίζεται με γρανιτικούς πηγματίτες.

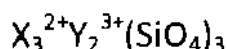
Ο **ανδραδίτης** εμφανίζεται σε εξ επαφής ή θερμικά μεταμορφωμένα μη αμιγή ασβεστιτικά πετρώματα και πιο συγκεκριμένα σε μετασωματικά κοιτάσματα skarn. Προκύπτει ακόμη από μετασώματωση που συνδέεται με θερμική μεταμόρφωση ασβεστιτικών πυριγε-νών πετρωμάτων όπως οι ανδεσίτες.

Ο **ουβαροβίτης** είναι ο σπανιότερος από τους έξι κοινούς τύπους της ομάδας των γρανατών. Παρά το γεγονός ότι σχετίζεται στενά με το γροσσουλάριο, οι γρανάτες με κυρίαρχο το μόριο του ουβαροβίτη είναι περιορισμένης εμφάνισης και βρίσκονται κυρίως σε σερπεντινίτες, συχνά με χρωμίτη, σε μεταμορφωμένους ασβεστόλιθους και σε κοιτάσματα skarn. Η δημιουργία ουβαροβίτη σε ασβεστιτικά πετρώματα εξαρτάται από τη δυνατότητα μετασωματικής εισαγωγής Cr από τα βασικά ή υπερβασικά πυριγενή πετρώματα.

Ο υδρογροσσουλάριος είναι περισσότερο συνηθισμένος από όσο πιστεύεται και πολλοί γρανάτες που χαρακτηρίζονται ως γροσσουλάριοι είναι πιθανό να ανήκουν σε αυτή τη σειρά. Βρίσκονται σε μεταμορφωμένες μάργες, σε αλλοιωμένα γαββρικά πετρώματα και σε ροδιγκίτες.

5.4 ΧΗΜΕΙΑ ΓΡΑΝΑΤΩΝ

Ο γενικός χημικός τύπος της ομάδας των γρανατών είναι:



όπου (X=Mg,Fe,Mn,Ca) και (Y=Al,Cr,Fe). Οι χημικοί τύποι των ορύκτων των πυραλοπίτη και ουγρανδίτη είναι οι ακόλουθοι:

- Σειρά του πυραλοπίτη
 - ο Πυρωπό ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)
 - ο Αλμανδίνης($Fe_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$)
 - ο Σπессαρτίνης($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$)
- Σειρά του ουγρανδίτη
 - ο Γροσσουλάριος ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$)
 - ο Ανδραδίτης ($Ca_3(Fe^{3+},Ti)_2Si_3O_{12}$)
 - ο Ουβαροβίτης($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$)
 - ο Υδρογροσσουλάριος($Ca_3Al_2Si_2O_8(SiO_4)_{1-m}(OH)_{4m}$)

Εκτός από τους παραπάνω κύριους τύπους των γρανατών είναι θεωρητικά δυνατό να σχηματιστεί ένα σύνολο 16 τύπων, από το συνδυασμό των δισθενών μετάλλων Ca, Mg, Fe, Mn με τα τέσσερα τρισθενή μέταλλα Al, Fe, Mn και Cr (όλα με το Si κυρίαρχο στην τετραεδρική θέση). Μερικοί από αυτούς τους συνδυασμούς έχουν αναφερθεί ενώ άλλοι φαίνεται ελάχιστα πιθανό να εμφανίζονται στη φύση μέσα σε γεωχημικά πλαίσια (Deer et al. 1996). Αντικαταστάσεις που ενδέχεται να λάβουν μέρος στη δομή των γρανατών περιλαμβάνουν την πιθανή αντικατάσταση του Si από P και του Al ή Fe^{3+} από Ti. Στους υδρογρανάτες παρουσιάζεται μια αντικατάσταση του SiO_2 από $2H_2O$ με κενούς χώρους Si στην δομή.

Οι γρανάτες συστάσεως πυρωπού, οι οποίοι περιέχουν περισσότερο από 80% μόριο πυρωπού είναι σπάνιοι. Το τυπικό πυρωπό των υψηλού βαθμού μεταμορφωμένων πετρωμάτων περιέχει περίπου 40-70% του συγκεκριμένου μορίου, ενώ ακολουθεί το μόριο του αλμανδίνη και δευτερευόντως του γροσσουλάριου. Αρκετά συνηθισμένοι είναι οι γρανάτες με περιεκτικότητα 3-8% σε Cr_2O_3 . Πολλοί τέτοιοι γρανάτες παρουσιάζουν μία χαρακτηριστική πρασινωπή βιολετί ή πορφυρή χροιά και βρίσκονται συνήθως με διαμαντοφόρους κιμπερίτες.

Ο αλμανδίνη αποτελεί έναν από τους πιο κοινούς τύπους των γρανατών. Οι αλμανδινικοί γρανάτες γενικά περιέχουν υπολογίσιμα ποσοστά μορίων πυρωπού και σπессαρτίνη και πιθανώς σημαντικές ποσότητες γροσσουλάριου. Μια τυπική σύσταση γρανάτη για τους γρανατούχους μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους περιοχικής μεταμόρφωσης θα μπορούσε να είναι $\text{Alm}_{66}\text{Gro}_{25}\text{Py}_5\text{Sr}_4$. Έχει διαπιστωθεί ότι αρκετοί κρύσταλλοι αλμανδίνη, αν και ομοιόμορφα χρωματισμένοι και ισότροποι, παρουσιάζουν χημική ζώνωση. Για παράδειγμα, αλμανδίνες που προκύπτουν από περιοχική μεταμόρφωση εμφανίζουν αντίστροφη σχέση μεταξύ Fe και Mn, παρουσιάζοντας τυπική ζωνώδη δομή μ' έναν πλούσιο σε Mn πυρήνα και μια πλούσια σε Fe περιφέρεια. Σε άλλες περιπτώσεις οι πυρήνες μπορεί να είναι πλούσιοι σε Ca και Mn και οι περιφέρειες πλουσιότερες σε Fe και Mg. Ένα τυπικό προϊόν εξαλλοίωσης του αλμανδίνη είναι ο χλωρίτης.

Οι σπессαρτίνες παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα συστάσεων με ανώτερη περιεκτικότητα περίπου 97% σε μόριο σπессαρτίνη. Το επόμενο σημαντικότερο σε περιεκτικότητα μόριο αποτελεί ο αλμανδίνη. Έχουν βρεθεί όμως και σπессαρτίνες που περιέχουν ένα υπολογίσιμο ποσοστό γροσσουλάριου και σε μέτριες πιέσεις υπάρχει ολική ανάμειξη μεταξύ των δύο αυτών ακραίων μελών. Η εξαλλοίωση και η επιφανειακή οξείδωση του σπессαρτίνη δίνει γένεση σε ένα μίγμα οξειδίων και υδροξειδίων του μαγγανίου.

Γροσσουλάριοι με σύσταση πολύ κοντά στο ακραίο μέλος δεν είναι σπάνιοι. Πολλοί γρανάτες με πρασινωπή χροιά θεωρούνται ουβαροβίτες

ενώ στην πραγματικότητα το χρωμιούχο ποσοστό τους είναι ελάχιστο και αποτελούν χρωμιούχους γροσσουλάριους.

Οι τυπικοί ανδραδίτες περιέχουν σε ποσοστό υψηλότερο από 90% το μόριο του ανδραδίτη. Εντούτοις, στις περισσότερες περιπτώσεις, αποτελούν στερεά διαλύματα μεταξύ ανδραδίτη-γροσσουλάριου. Πολλοί κρύσταλλοι ανδραδίτη σε σκληρή παρουσιάζουν συστασιακή (και χρωματική) ζώνωση. Οι εναλλασσόμενες ζώνες ποικίλλουν στη σύσταση μεταξύ αυτών του σχεδόν καθαρού ανδραδίτη και του $\text{And}_{50}\text{Gro}_{50}$. Κρύσταλλοι γκραντών ενδιάμεσοι μεταξύ του ανδραδίτη και του σπεςσαρτίνη είναι επίσης γνωστοί. Πρωτογενείς ανδραδίτες σε αλκαλικά πυριγενή πετρώματα μπορεί να περιέχουν υπολογίσιμα ποσοστά τιτανίου.

Ο ουβαροβίτης είναι μέλος της σειράς του ουγκρανδίτη όμως οι γρανάτες με κυρίαρχο μόριο τον ουβαροβίτη είναι σπάνιοι. Κυρίως περιέχουν το μόριο του γροσσουλάριου που με μικρότερες ποσότητες ανδραδίτη σχηματίζει στερεό διάλυμα με τον ουβαροβίτη.

Το όνομα υδρογροσσουλάριος έχει δοθεί για τα μέλη της ισόμορφης παράμειξης $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με σύσταση μεταξύ γροσσουλάριου και ιμπσκήτη (πλαζολίτης) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Τα ορυκτά αυτής της σύστασης έχουν επίσης ονομαστεί υδρογγρανάτες ή γρανατοειδή, η τελευταία ονομασία τους πιο συγκεκριμένα παρατίθεται με το γενικό τύπο $X_3Y_2(\text{ZO}_4)_{3-m}(\text{OH})_{4m}$. Οι υδρογροσσουλάριοι είναι λιγότερο ανθεκτικοί χημικά από τους γροσσουλάριους.

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

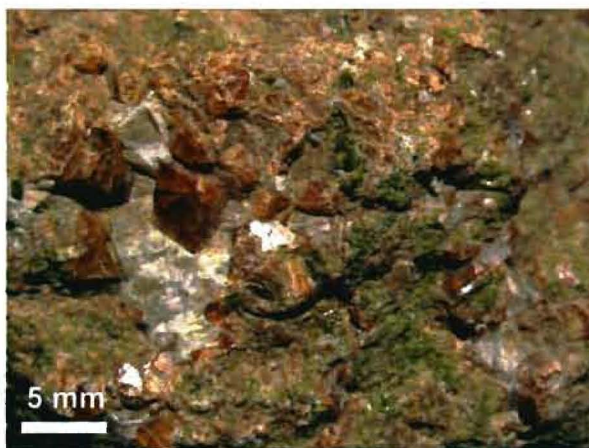
6. ΓΡΑΝΑΤΕΣ ΤΟΥ SKARN ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ

6.1 ΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Παρατηρήθηκε η ύπαρξη δύο γρανατών στο skarn της Ξάνθης. Ο πρώτος είναι κιτρινοπράσινου χρώματος και χαρακτηρίζεται από κρυστάλλους με μέγεθος, 1mm έως 4 cm, ενώ ο δεύτερος είναι καστανοκίτρινος με μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων που δεν ξεπερνά τα 0.5 cm (σχ. 2).



(α)



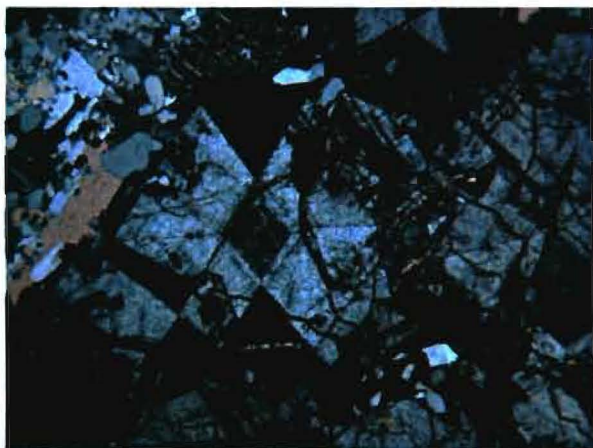
(β)

Σχήμα 2. Μακροσκοπικές φωτογραφίες κρυστάλλου πράσινου γρανάτη (α) και κρυστάλλων καστανών γρανατών (β).

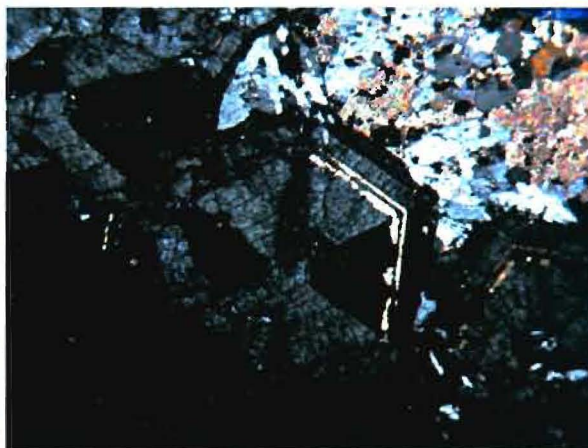
Μακροσκοπικά, τα δείγματα των γρανατών παρουσιάζουν μια σταδιακή μεταβολή στο χρώμα τους από την περιφέρεια προς τον πυρήνα του κρυστάλλου. Όπως φαίνεται στο Παράρτημα Ι, οι πράσινοι γρανάτες είναι πιο σκουρόχρωμοι στον πυρήνα και γίνονται σταδιακά πιο ανοιχτόχρωμοι καθώς προχωράμε προς την περιφέρεια του κρυστάλλου. Το γεγονός από μόνο του προμηνύει μια ύπαρξη ζώνωσης. Το ίδιο συμβαίνει και στους καστανούς γρανάτες, με το φαινόμενο να είναι ιδιαίτερα διακριτό στον πρώτο και στο δεύτερο κρύσταλλο. Με εξαίρεση το τέταρτο δείγμα, όπου το χρώμα γίνεται πιο ανοιχτό από τον πυρήνα προς την περιφέρεια, οι άλλοι κρύσταλλοι παρουσιάζουν ανοιχτόχρωμο καστανό πυρήνα και γίνονται σταδιακά πιο σκουρόχρωμοι καστανοί όσο πλησιάζουμε στην

περιφέρεια. Κατά συνέπεια, η χημική ζώνωση των γρανατών του skarn είναι εμφανής και με γυμνό μάτι.

Μικροσκοπικά οι γρανάτες του skarn της Ξάνθης παρουσιάζονται ιδιόμορφοι έως υπιδιόμορφοι. Είναι ανισότροποι και εμφανίζουν διδυμίες κατά τομείς(σχ. 3α).



(α)

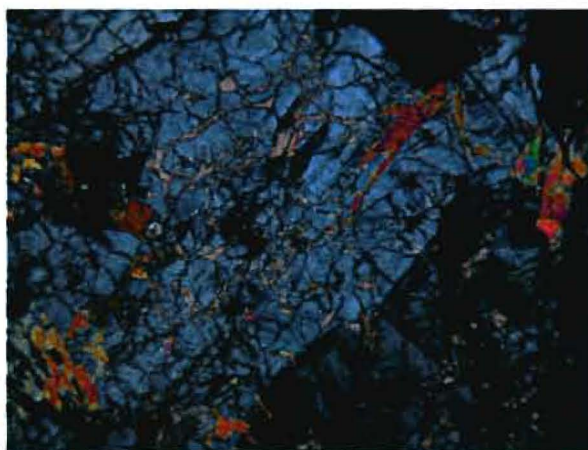


(β)

Σχήμα 3. Μικροσκοπικές εικόνες ανισότροπων γρανατών που παρουσιάζουν διδυμία κατά τομείς(α) και στη συνέχεια ανάπτυξη ζώνωσης (β).



(α)



(β)

Σχήμα 4. Μικροσκοπικές εικόνες ανισότροπων γρανατών σε παραγένεση με κλινοπυρόξενο και ασβεστίτη (α) και ανάπτυξη ασβεστίτη και επιδότου στα σπασίματα του κρυστάλλου.

Στα τελευταία στάδια της ανάπτυξής τους εμφανίζουν ζώνωση (σχ. 3β). Βρίσκονται σε παραγένεση με κλινοπυρόξενο, επίδοτο και ασβεστίτη. Σε αρκετές περιπτώσεις εμφανίζουν θραυσμό. Στα σπασίματα των γρανατών αναπτύσσεται επίδοτο και ασβεστίτης (σχ. 4).

6.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Από τα δείγματα των γρανατών αναλύθηκαν δύο δείγματα πράσινων γρανατών και τέσσερα δείγματα καστανών γρανατών.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε εποξική ρητίνη, λειάνθηκαν και στη συνέχεια στιλβώθηκαν. Η χημική σύσταση των γρανατών προσδιορίστηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) τύπου JEOL JSM 840-A συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (EDS) με τάση επιτάχυνσης 20kV και χρόνο ανάλυσης 80sec. Οι κρύσταλλοι των γρανατών αναλύθηκαν κατά μήκος μιας ευθείας γραμμής η οποία άρχιζε από την περιφέρεια και κατέληγε στον πυρήνα του κρυστάλλου.

Στη συνέχεια, σύμφωνα με τη μέθοδο του Locock (2008) βρέθηκαν οι μοριακές αναλογίες των δειγμάτων. Ο Locock υπολόγισε τις μοριακές αναλογίες των μελών της ομάδας των γρανατών από χημικές αναλύσεις μέσω ενός υπολογιστικού φύλλου του Microsoft Excel. Οι πρόσφατες πρόοδοι στην κατανόηση της χημείας των κρυστάλλων των φυσικών γρανατών, ειδικά των Ti-ούχων γρανατών, χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των 29 ακραίων μελών (15 είδη και 14 υποθετικά ακραία μέλη) σε κάθε ανάλυση. Τα ποσοστά σε Fe^{2+} και Fe^{3+} (ακόμα και Mn^{3+} εφόσον είναι απαραίτητο) υπολογίζονται με στοιχειομετρικούς περιορισμούς σε περίπτωση που αυτές οι ποσότητες δεν έχουν μετρηθεί. Τα εισαγόμενα δεδομένα περιλαμβάνουν SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , Sc_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , H_2O^+ και F. Το φύλλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλα σύνολα δεδομένων (έως 100 αναλύσεις τη φορά), και συνοδεύεται από υπολογισμένα αποτελέσματα για 470 αναλύσεις γρανατών που προέρχονται από την βιβλιογραφία. Στο τέλος των υπολογισμών χρησιμοποιείται ένας απλός αλγόριθμος για να αξιολογήσει την ποιότητα των αναλύσεων.

Στους πίνακες 1 και 2 παρατίθενται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των πράσινων γρανατών και των καστανών γρανατών, αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των πράσινων γρανατών.

	grt3g					
	1	2	5	6	12	13
SiO ₂	36.44	36.49	36.53	36.77	36.21	36.70
Al ₂ O ₃	0.40	0.29	2.95	0.82	0.88	0.54
FeO	30.23	29.16	26.30	28.24	28.69	29.34
MnO	0.44	0.04	0.32	0.23	0.67	0.13
MgO	0.00	0.00	0.33	0.07	0.24	0.01
CaO	32.37	33.79	33.95	34.06	33.46	33.47
Σύνολο	99.88	99.77	100.38	100.19	100.15	100.19

	Περιφέρεια				Πυρήνας	
Σπессαρτίνης	1.02%	0.09%		0.37%		0.30%
Πυρωπό			1.32%	0.28%	0.97%	0.01%
Αλμανδίνης	0.80%	0.69%				1.94%
Γροσσουλάριος		0.39%	10.09%	3.14%	1.03%	0.34%
Ανδραδίτης*	95.10%	98.67%	86.84%	96.02%	96.51%	97.38%

Πίνακας 1. (συνέχεια).

	grt4g					
	1	3	4	7	10	11
SiO ₂	36.52	36.53	37.04	36.77	36.44	36.62
Al ₂ O ₃	2.22	0.60	3.12	1.88	0.23	0.14
FeO	26.89	28.57	27.14	26.91	29.32	29.28
MnO	1.00	0.37	0.00	0.64	0.22	0.41
MgO	0.17	0.00	0.13	0.00	0.00	0.07
CaO	33.38	33.86	32.87	33.73	33.43	33.87
Σύνολο	100.18	99.93	100.30	99.93	99.64	100.39

	Περιφέρεια				Πυρήνας	
Σπессαρτίνης		0.43%		1.47%	0.51%	0.12%
Πυρωπό	0.69%		0.52%			0.00%
Αλμανδίνης			4.39%	0.24%	0.51%	
Γροσσουλάριος	8.26%	1.99%	9.89%	7.13%		
Ανδραδίτης*	88.58%	97.01%	85.14%	91.03%	98.23%	98.73%

*Τα υπολειπόμενα ποσοστά ανήκουν στα θεωρητικά μέλη σκιαίτης, μπλυθίτης, κοχαρίτης και καλδερίτης με βάση στοιχειομετρικούς υπολογισμούς κατά Locock (2008).

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Πίνακας 2. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των καστανών γκρανατών.

	grt2b			
	1	2	3	4
SiO ₂	35.28	34.78	35.32	37.66
Al ₂ O ₃	6.03	7.09	6.5	9.04
FeO	23.6	23.13	23.2	18.47
MnO	0.83	0.79	0.97	1.02
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	34.17	34.32	34.21	33.44
Σύνολο	99.91	100.11	100.20	99.63

Περιφέρεια → Πυρήνας

Σπασσαρτίνης				2.29%
Πυρωπό				
Αλμανδίνης				2.57%
Γροσσουλάριος	20.50%	22.68%	22.17%	37.52%
Ανδραδίτης*	74.11%	70.14%	72.15%	57.59%

Πίνακας 2. (συνέχεια).

	grt3b							
	1	2	4	4	5	3	3	4
SiO ₂	36.41	37.45	37.06	37.65	37.14	36.60	36.17	36.28
Al ₂ O ₃	4.76	5.45	3.2	7.7	7.14	0.00	4.54	3.26
FeO	24.08	22.54	26.07	19.26	20.44	29.76	24.30	25.75
MnO	0.68	0.82	0.55	0.00	0.58	0.68	0.73	0.53
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	34.3	34.12	33.44	35.23	34.66	33.18	34.04	34.13
Σύνολο	100.23	100.38	100.32	99.84	99.96	100.22	99.78	99.95

Περιφέρεια → Πυρήνας

Σπασσαρτίνης		1.85%	1.26%					
Πυρωπό								
Αλμανδίνης		0.53%	2.06%					
Γροσσουλάριος	18.95%	23.16%	11.78%	35.82%	31.72%		17.87%	12.64%
Ανδραδίτης*	78.65%	74.36%	84.80%	64.00%	67.04%	97.12%	79.62%	85.40%

Πίνακας 2. (συνέχεια).

	grt4b					
	1	2	9	10	2	3
SiO ₂	37.23	37.65	36.48	36.26	35.72	36.61
Al ₂ O ₃	7.33	7.87	5.39	6.01	7.10	8.00
FeO	19.96	19.41	23.26	22.52	22.25	20.07
MnO	1.31	1.03	0.58	0.62	0.75	0.82
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	33.98	33.99	34.43	34.36	34.57	34.49
Σύνολο	99.81	99.95	100.14	99.77	100.39	99.99

Περιφέρεια → Πυρήνας

Σπεσσαρτίνης	1.04%	2.32%				
Πυρωπό						
Αλμανδίνης		0.95%				
Γροσσουλάριος	32.29%	33.59%	21.90%	24.21%	25.70%	33.29%
Ανδραδίτης*	64.72%	63.09%	75.70%	72.95%	69.20%	63.88%

Πίνακας 2. (συνέχεια).

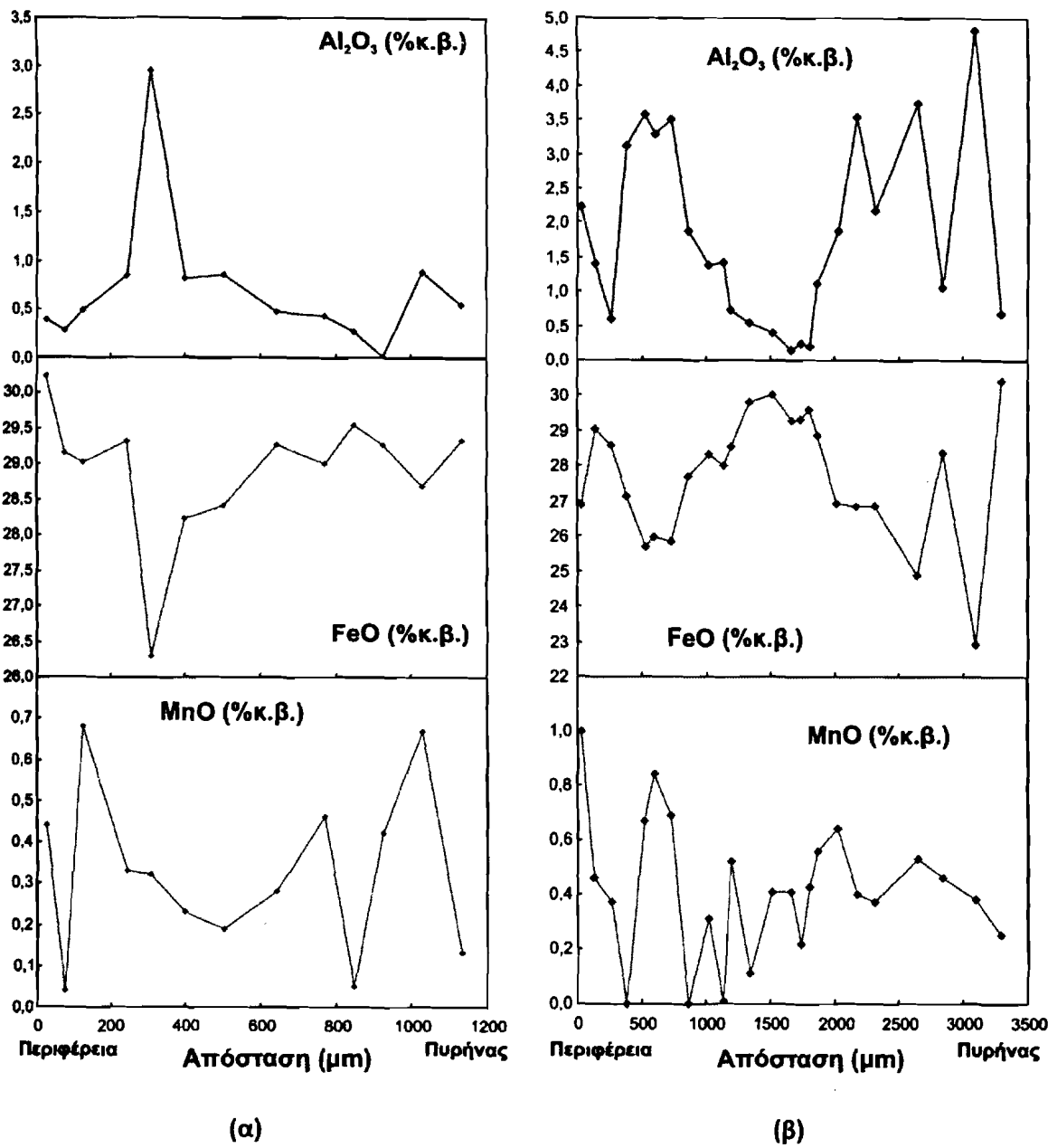
	grt5b						
	1	2	5	6	8	11	12
SiO ₂	36.83	37.33	35.60	37.19	37.56	36.30	35.93
Al ₂ O ₃	6.43	7.61	5.27	6.57	7.47	6.42	7.61
FeO	21.78	19.71	24.45	21.03	19.80	22.06	21.14
MnO	0.91	0.76	0.57	0.51	0.66	0.63	0.74
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	34.35	34.60	34.42	34.65	34.29	34.38	34.51
Σύνολο	100.30	100.01	100.31	99.95	99.78	99.79	99.93

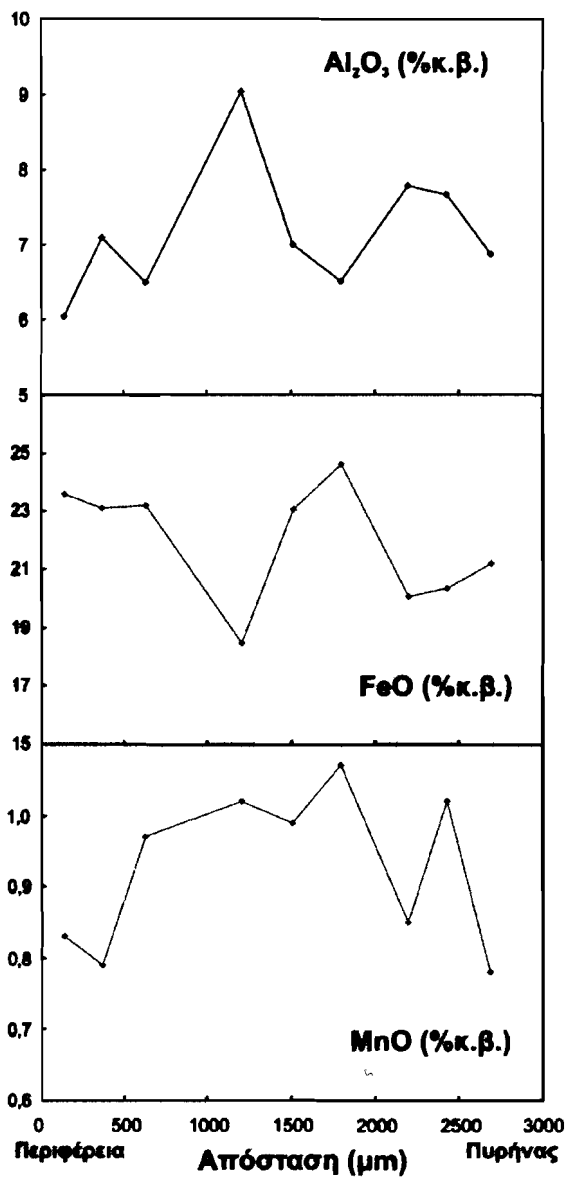
Περιφέρεια → Πυρήνας

Σπεσσαρτίνης					1.49%		
Πυρωπό							
Αλμανδίνης					0.69%		
Γροσσουλάριος	27.28%	34.28%	17.88%	29.59%	32.86%	26.02%	29.27%
Ανδραδίτης*	70.67%	64.09%	77.41%	69.33%	64.89%	71.09%	66.37%

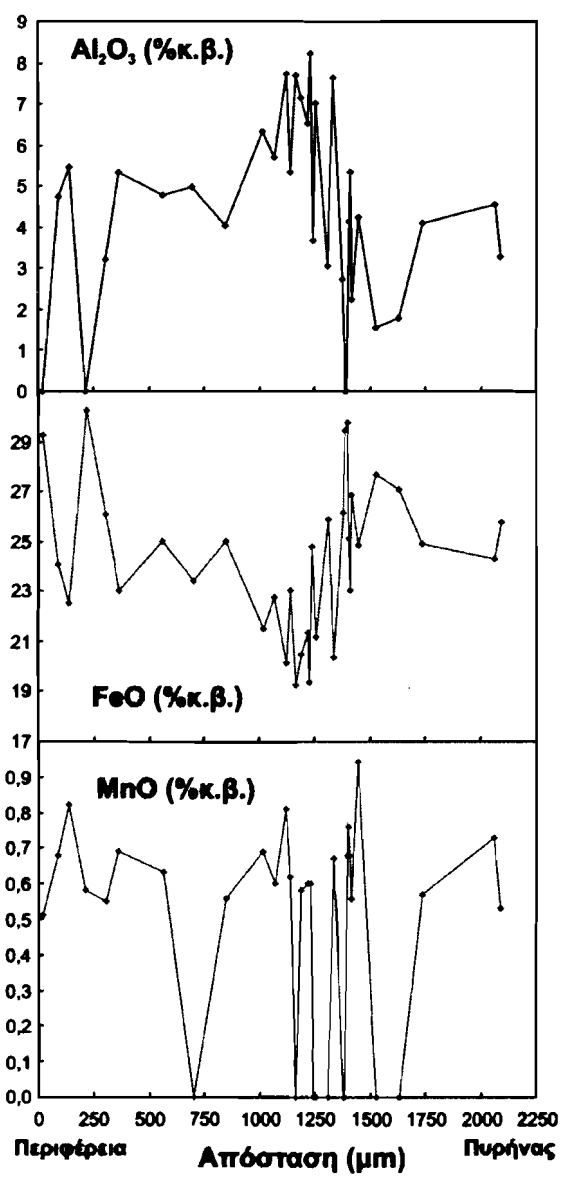
*Τα υπολειπόμενα ποσοστά ανήκουν στα θεωρητικά μέλη σκιαγιτής, μπλυθίτης, κοχαρίτης και καλδερίτης με βάση στοιχειομετρικούς υπολογισμούς κατά Locock (2008).

Με βάση τις χημικές αναλύσεις των γρανατών, απεικονίστηκαν γραφικά, οι κατανομές των οξειδίων Al_2O_3 , FeO και MnO , από την περιφέρεια των κρυστάλλων προς τον πυρήνα (Σχ. 5).

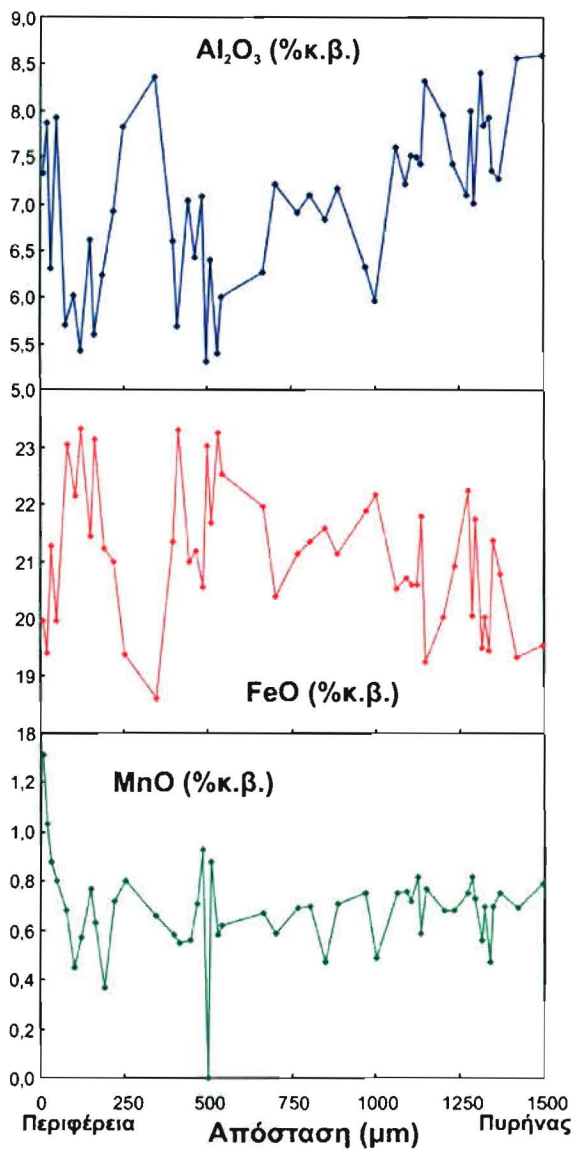




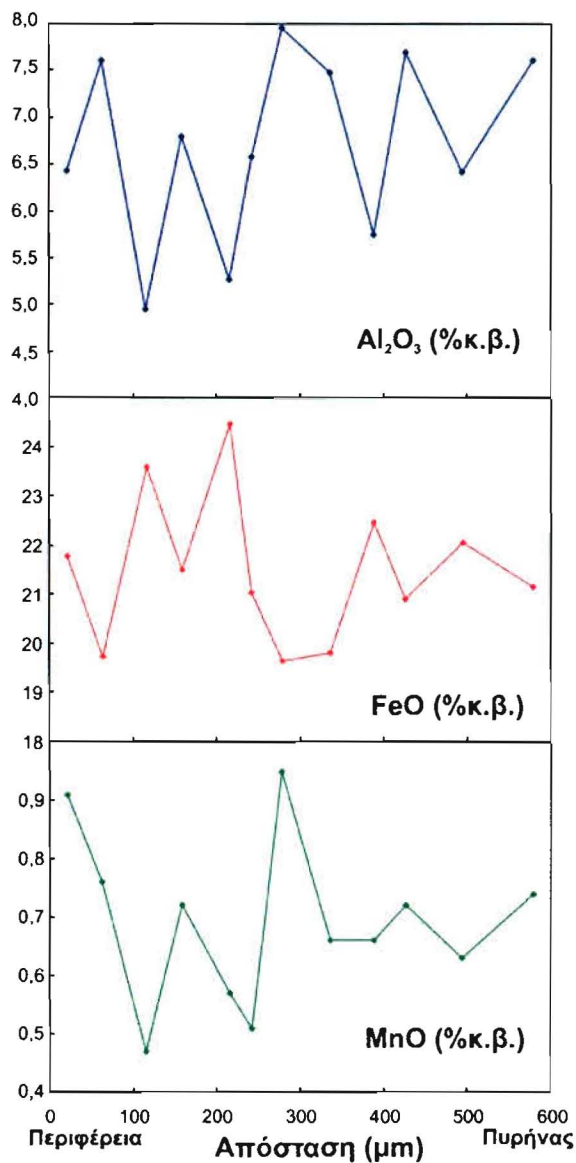
(γ)



(δ)



(ε)

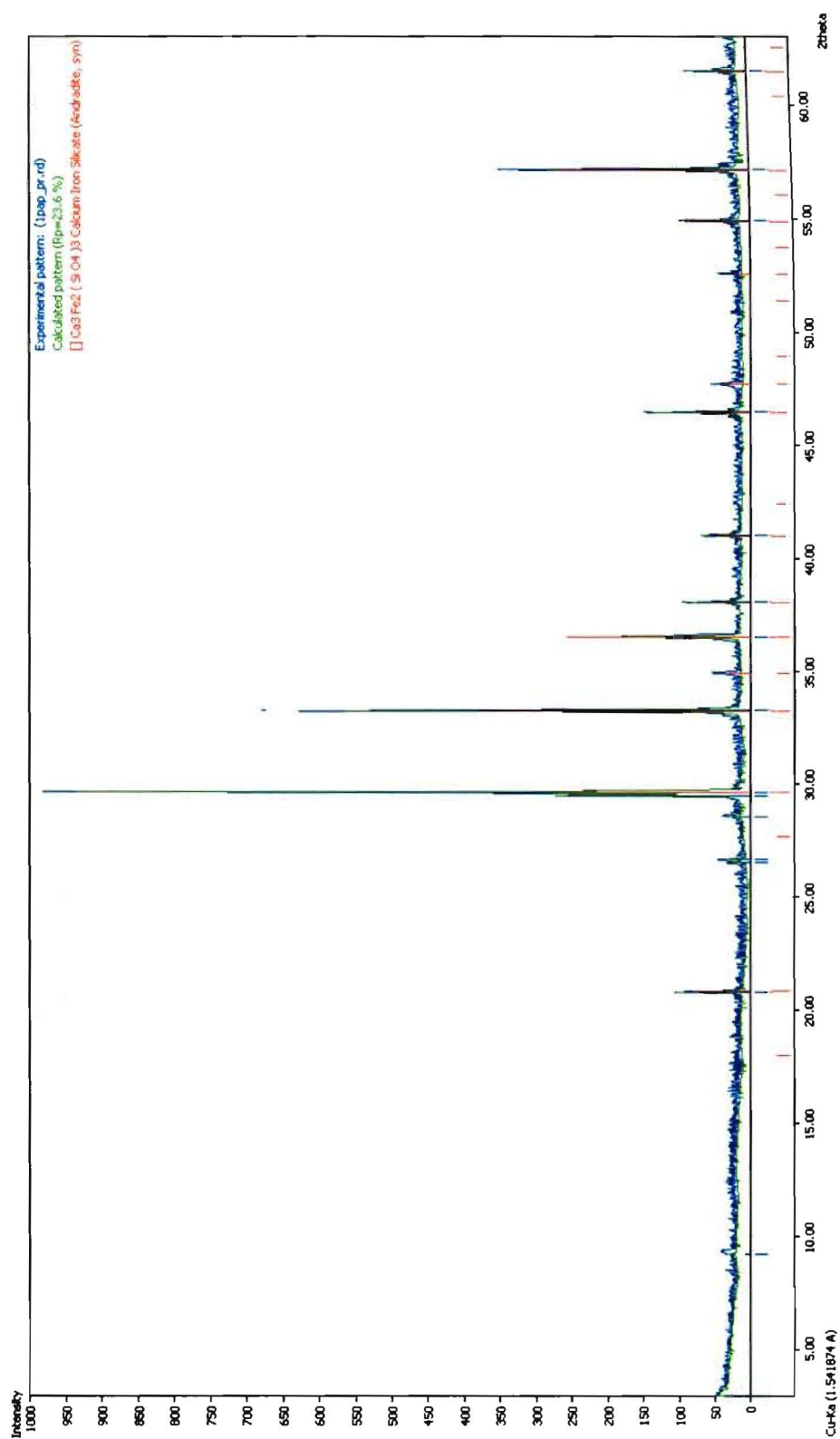


(στ)

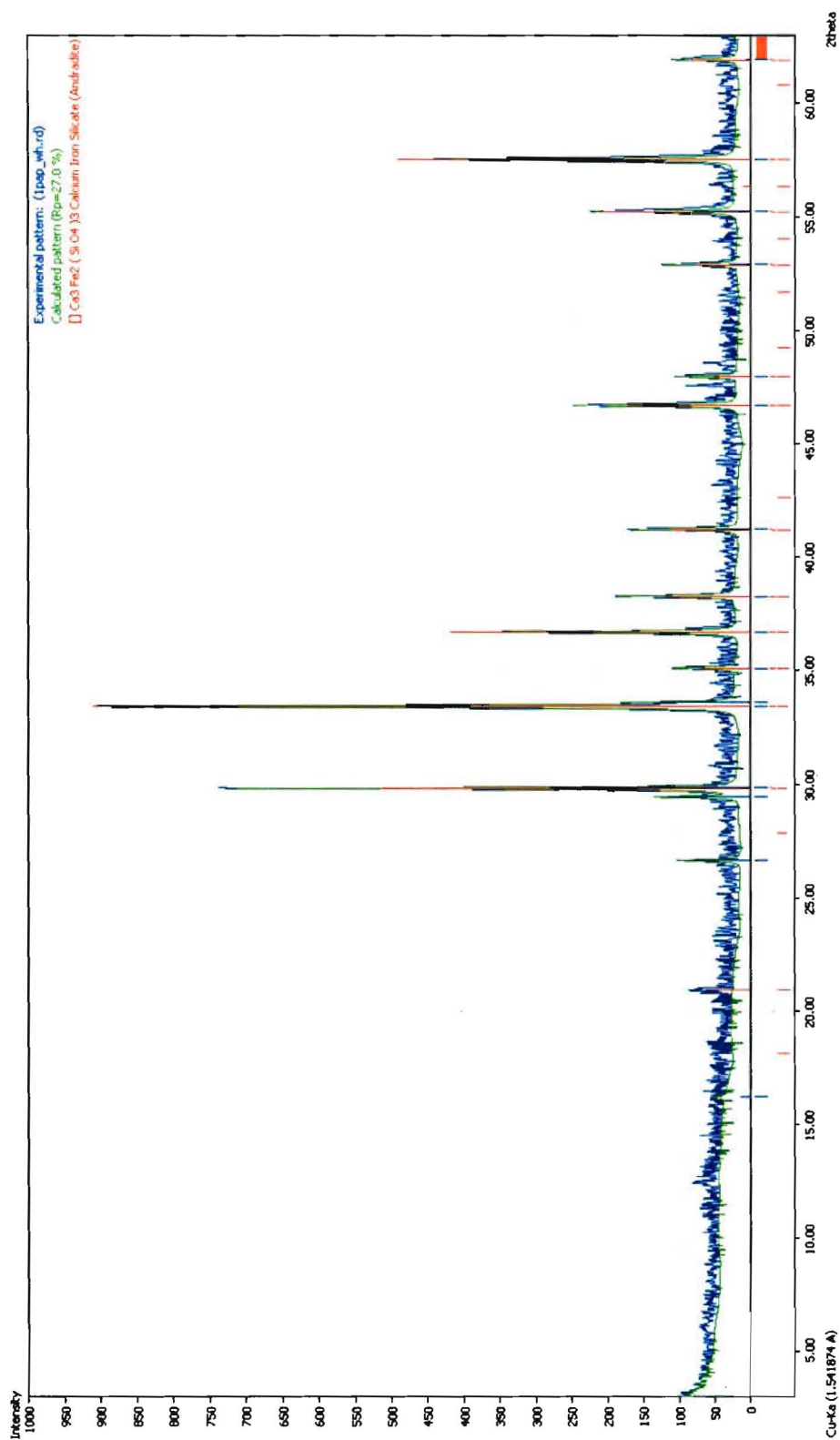
Σχήμα 5. Διαγράμματα κατανομής των οξειδίων Al₂O₃, FeO και MnO από την περιφέρεια των κρυστάλλων των γρανάτων προς τον πυρήνα. α) και β) πράσινοι γρανάτες, δείγματα grt3g και grt4g, αντίστοιχα. γ), δ), ε) και στ) καστανοί γρανάτες, δείγματα grt2b, grt3b, grt4b και grt5b, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια επιλέχθηκε ένα δείγμα πράσινου και ένα δείγμα καστανού γρανάτη για ακτινογραφική μελέτη. Τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί σε μέγεθος αναφούς σκόνης. Για τη λήψη των ακτινογραφημάτων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1820/00 εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Οι συνθήκες λειτουργίας του μηχανήματος ήταν 35 kV και 25 mA χρησιμοποιώντας ακτινοβολία χαλκού (CuK_α) και φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η περιοχή σάρωσης της γωνίας 2θ ήταν 3° έως 63° και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^\circ/\text{min}$. Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα PC-APD (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή. Τα ακτινογραφήματα παρατίθενται στα σχήματα 6 και 7.

Η ταυτοποίηση του ορυκτού έγινε από τη βάση δεδομένων ICDDPDF data. Όπως προκύπτει από τα ακτινογραφήματα και οι δύο κρύσταλλοι των γρανατών πλησιάζουν κρυσταλλογραφικά το πρότυπο του ανδραδίτη.



Σχήμα 6. Ακτινογράφημα δείγματος πράσινου γρανάτη

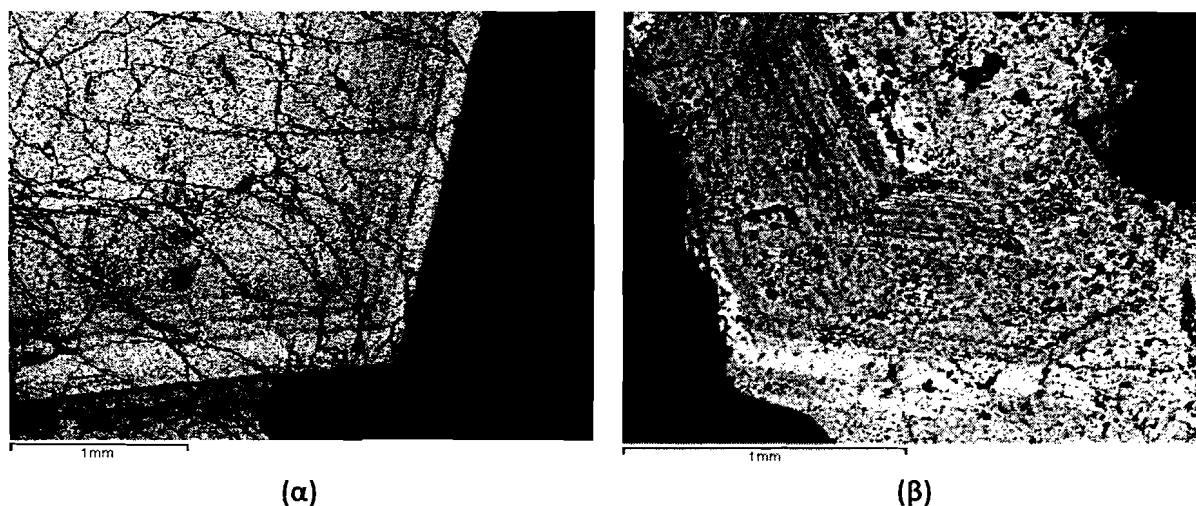


Σχήμα 7. Ακτινογράφημα δείγματος καστανού γρανάτη

7.ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ζώνωση των πυριτικών ορυκτών έχει αναγνωριστεί ως ένα κοινό χαρακτηριστικό σε πολυάριθμα γεωλογικά περιβάλλοντα (Cygan και Lasaga, 1982). Αυτή η χαρακτηριστική “ανισορροπία” παρατηρείται συχνότερα στους μεταμορφικούς γρανάτες όπου οι σχετικά αργές κινήσεις διάχυσης αποτρέπουν τη δημιουργία χημικής ομογένειας στον κρύσταλλο.

Όπως προκύπτει από τις χημικές αναλύσεις των γρανατών, πρόκειται για γρανδίτες, μέλη της σειράς ανδραδίτη-γροσσουλάριου (Σχ. 8). Οι πράσινοι γρανάτες εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό ανδραδίτη (>75%) ενώ το ποσοστό του γροσσουλάριου κυμαίνεται από 0,1-10,0%. Το ποσοστό του αλμανδίνη φτάνει το 4%, ενώ τα ποσοστά σπесσαρτίνη και πυρωπού δεν ξεπερνούν το 2%. Ο ουβαροβίτης απουσιάζει.



Σχήμα 8. Οπισθοσκεδαζόμενες μικροφωτογραφίες σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου διακρίνεται η ζώνωση α) του πράσινου γρανάτη (grt4g) και β) του καστανού γρανάτη (grt3g).

Από την άλλη πλευρά, οι καστανοί γρανάτες εμφανίζουν χαμηλότερο ποσοστό ανδραδίτη, από 60-75%, μ' εξαίρεση το δείγμα grt3b όπου το ποσοστό του ανδραδίτη φτάνει σε ορισμένες ζώνες και το 98%, και υψηλότερο ποσοστό γροσσουλάριου από 17-38%. Τα ποσοστά του σπесσαρτίνη και του αλμανδίνη φτάνουν και εδώ το 2%, ενώ απουσιάζει το μόριο του πυρωπού και του ουβαροβίτη.

Τα διαγράμματα που προέκυψαν υποδεικνύουν μια ακριβώς αντίστροφη σχέση του FeO σε σύγκριση με το Al_2O_3 . Το Mn κατά βάση παρουσιάζει αυξομειώσεις ανεξάρτητες ως προς την ποσοστιαία αναλογία του Al_2O_3 και του FeO. Σε κάποιες περιπτώσεις όμως, ακολουθεί γενικά μια πορεία ανάλογη με την πορεία του Al_2O_3 .

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τους κρυστάλλους των πράσινων γρανατών, παρατηρείται ότι το ποσοστό του FeO αυξάνει όταν μειώνεται η συγκέντρωση του γρανάτη σε Al_2O_3 . Άρα φαίνεται πως υπάρχει μία αντικατάσταση του Fe από Al καθώς προχωράει η ανάπτυξη του κρυστάλλου. Το ποσοστό του MnO, αν και φαίνεται να αυξομειώνει ανεξάρτητα από το ποσοστό των άλλων δύο οξειδίων, η πορεία του γενικά ακολουθεί αυτή του Al_2O_3 .

Η ίδια συσχέτιση παρουσιάζεται και στους κρυστάλλους των καστανών γρανατών. Το Al_2O_3 παρουσιάζει αντίστροφη σχέση με το FeO, από την περιφέρεια προς τον πυρήνα του κρυστάλλου, άρα υπάρχει και πάλι αντικατάσταση του ενός στοιχείου από το άλλο, ενώ το MnO ακολουθεί παρόμοια πορεία με αυτήν του Al_2O_3 .

Κατά συνέπεια και οι πράσινοι και οι καστανοί κρύσταλλοι των γρανατών παρουσιάζουν ομοιότητες ως προς τον τρόπο κατανομής των κύριων στοιχείων τους σε Al_2O_3 , FeO και MnO.

Οι ζωνώδεις γρανάτες παρέχουν μία συνεχόμενη καταγραφή των μεταμορφικών συνθηκών που λαμβάνουν χώρα στα πετρώματα. Η μεταβολή των κυρίων στοιχείων στις διάφορες ζώνες αποκαλύπτει πολλά για τις διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια σχηματισμού των ορυκτών. Παραδείγματος χάρη η ταχεία και επιταξιακή ανάπτυξη ανδραδιτών σε πυρήνες γροσσουλάρων αποδίδεται στην έναρξη έντονης και ελεγχόμενης ροής των ρευστών σε ζώνες υψηλής διαπερατότητας (Anderson et al., 1973). Οι λεπτές στρώσεις, φτωχές σε σίδηρο (Fe) και σε ορισμένα ιχνοστοιχεία, αλλά σχετικά πλούσιες σε αργίλιο (Al) και μαγγάνιο (Mn) αντιπροσωπεύουν αργούς ρυθμούς ανάπτυξης.

Η ζώνωση των γρανατών έχει αποδοθεί σε μεταβολές στη σύσταση των υδροθερμικών διαλυμάτων στις θέσεις ανάπτυξης των γρανατών ή/και

σε διαδικασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια επαφής γρανάτη και ρευστού (Jamtveit et al., 1993). Η μεταβολή της σύστασης του υδροθερμικού ρευστού μπορεί να οφείλεται στη σχέση μεταξύ των ρευστών που διεισδύουν στο σύστημα και των ρευστών που προκύπτουν από τις αντιδράσεις των ορυκτών του συστήματος λόγω της μεταμόρφωσης.

Έτσι, παρατήρησαν ότι ενώ το Al και άλλα στοιχεία υψηλού ιοντικού δυναμικού (HFSE) είναι δυσκίνητα σε υδροθερμικά διαλύματα, σε γρανάτες skarn παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας του Al σε ορισμένες ζώνες όταν αυτοί αναπτύσσονται με αργούς ρυθμούς. Αυτό το γεγονός θεωρήθηκε ότι οφείλεται σε διάσπαση των αργιλούχων ορυκτών κατά τη μεταμόρφωση και κορεσμό των υδροθερμικών διαλυμάτων σε Al.

Στα υδροθερμικά συστήματα, οι ρυθμικές ή μη ρυθμικές ζωνώσεις των ορυκτών είναι πιθανόν να οφείλονται στο ρυθμό ροής των ρευστών προς την επιφάνεια των κρυστάλλων. Μεταβολές στο ρυθμό ροής των ρευστών μπορεί να προκαλέσουν τη δημιουργία ζωνωδών κρυστάλλων, όπως συμβαίνει με τους γρανάτες των skarn, οι οποίοι είναι και χαρακτηριστικοί υδροθερμικών συστημάτων. Κατά τη διάρκεια της ροής ρευστών, έχουμε παράλληλα τη δημιουργία ενός κρυστάλλου. Όταν ο κρύσταλλος αυτός αναπτυχθεί αρκετά, αποτελεί εμπόδιο στη ροή των ρευστών. Αποτέλεσμα, η πίεση των ρευστών ν' αυξηθεί, να προκληθεί υδραυλικός θραυσμός των ορυκτών και ν' αρχίσει μια νέα περίοδος αυξημένης ροής ρευστών και σχηματισμού ορυκτών. Αυτή η περιοδική μεταβολή μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ζώνωσης (Jamtveit et al., 1995).

Άλλοι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τη σύσταση ενός γρανάτη φαίνεται να συνδέονται με το ρυθμό ροής των ρευστών. Ο ταχύς ρυθμός ροής ρευστών μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της πίεσης και σε βρασμό του υδροθερμικού διαλύματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεταβολή της αλατότητας και της πίεσης του ρευστού, καθώς και οξείδωσή του. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο σχηματισμός γρανάτη συνδέεται με οξείδωση του Fe από το διάλυμα (Drummond & Ohmoto, 1985).

Επομένως, η ζώνωση Al-Fe στους γρανάτες εξαρτάται σημαντικά από τις μεταβολές στη θερμοκρασία, στο pH, στη fO_2 και στην περιεκτικότητα του υδροθερμικού διαλύματος σε άλατα (Jamtveit et al., 1995). Αυτές οι μεταβολές επηρεάζουν το λόγο Al/Fe του διαλύματος που βρίσκεται στη θέση όπου αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι των γρανατών.

Το γεγονός ότι οι γρανάτες του skarn της Ξάνθης είναι φτωχοί σε MnO, είναι πιθανό να οφείλεται στην επικράτηση οξειδωτικών συνθηκών κατά τη δημιουργία του skarn. Σύμφωνα με τους Einaudi et al. (1981), οι γρανάτες των skarn μπορεί να είναι εμπλουτισμένοι σε Mn όταν σχηματίζονται από αναγωγικά ρευστά ενώ σε οξειδωμένα skarn είναι σχετικά φτωχοί σε Mn. Είναι πιθανόν η οξείδωση του υδροθερμικού διαλύματος πριν ή κατά τη διάρκεια σχηματισμού των γρανατών, να οδηγεί σε μείωση του Mn στις ζώνες του γρανάτη. Κατά την οξείδωση το δισθενές Mn μετατρέπεται σε τρισθενές. Με τη μορφή του τρισθενούς το Mn δεν μπορεί να εισέλθει στο πλέγμα του γρανάτη.

Συμπερασματικά, τόσο οι πράσινοι, όσο και οι καστανοί γρανάτες έχουν παρόμοια χημική σύσταση και παρουσιάζουν την ίδια μεταβολή κυρίων στοιχείων. Οι πράσινοι γρανάτες είναι ελαφρά πλουσιότεροι στο μόριο του ανδραδίτη και περιέχουν μόριο πυρωπού έως 2%. Αυτές οι μικρές διαφοροποιήσεις στη σύσταση των γρανατών είναι πιθανόν να οφείλονται σε διαδικασίες μεταφοράς στοιχείων, κοντά στην επιφάνεια των κρυστάλλων, οι οποίες συμβαίνουν σε τοπική κλίμακα.

Όπως παρατηρείται, οι γρανάτες του skarn της Ξάνθης είναι κυρίως ανδραδιτικής σύστασης, φτωχοί σε Mn και εμφανίζουν ζώνωση που οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αντικατάσταση Al-Fe. Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι γρανάτες προέκυψαν από ένα οξειδωμένο υδροθερμικό διάλυμα που έφτασε στο σημείο βρασμού. Οι ζώνες που είναι πλουσιότερες σε Al δημιουργήθηκαν στη συνέχεια όταν μειωνόταν ο ρυθμός ανάπτυξης του κρυστάλλου και είχαμε κορεσμό των διαλυμάτων σε Al λόγω διάσπασης αργιλούχων ορυκτών, όπως οι μαρμαρυγίες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Μουντράκης Δ. 1986. Γεωλογία Ελλάδος. Θεσ/νίκη: University Press.
- Χριστοφίδης Γ., 1977. Συμβολή στη μελέτη πλουτωνικών πετρωμάτων στην περιοχή της Ξάνθης. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ. 249 σ.
- Ayme Y., Kamche H., Larribe D. and Piotie D., 1979. cadre geologique ,petrologie et mineragraphie des mineralisations a cuivre et tungsten de le regionde Xanthi.-Unpubl. Diplome work, Centre de Geologie Generale et Miniere, EMP.
- Anderson D. E. & Buckley G. R., 1973. Zoning in garnets-Diffusion models. Contr.Mineral. and Petrol. 40, 87-104.
- Atherton M.P., 1976. Crystal growth models in metamorphic tectonites. PhilosTrans. R. Soc London Ser A283: 255 -270.
- Atherton M.P., 1968. The variation in garnet, biotite and chlorite composition in medium grade pelitic rocks from the Dalradian, Scotland, with particular reference to the zonation in garnet. Contrib Mineral Petrol. 18:347-371.
- Bigazzi N.S.G., Christofides G., Del Moro A. & Kyriakopoulos K. (1994). A contribution to the evolution of the Xanthi pluton (Northern Greece): the apatite fission track analysis. Bull. Oc. Geol. It., 113, 243-248.
- Birk D. 1973. Chemical zoning in garnets of the Kashabowie group, Shebandowan, Ontario. Can Mineral 12:124-128.
- Burg J-P, Ricou L-E, Ivanov Z., Godfriaux I., Dimov D., Klain L. (1996). Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. Terra Nova 8:6-15.
- Burt D.M., 1977. Mineralogy and Petrology of Skarn Deposits. Rendiconti, Soc. Ital. Mineral. Petrol. 33 (2), 859-873.
- Chase A.B. and Lefever R.A. 1960. Birefringence on synthetic garnet. Amer.Mineral., 45, 1126-1129.
- Christofides G., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G., & Kiliass A. (2001). Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the Internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope massif (Northern Greece). Acta Vulcanologica 13:73-89.
- Christofides G., Pecskey Z., Eleftheriadis G., Soldatos T., Koroneos A., 2004. The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, Northeastern Greece): petrology and K/Ar geochronology. Geologica Carpathica 55:397-409.
- Deer W. A., Howie R.A., Zussman J. 1996. An introduction to the rock forming minerals. Part 1: Ortho-, Di- and Ring Silicates. 31-46.
- Drummond S. E. & Ohmoto H. 1985). Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. Economic Geology, 80, 126-147.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D. and Newberry, R.J. 1981. Skarn deposits. Econ. Geology, 75th Anniversary Volume, p.317-391.

- Eleftheriadis G. (1995). Petrogenesis of the Oligocene volcanics from the Central Rhodope massif (N. Greece). – *Eur. J. Miner.* 7: 1169 –1182.
- Hariya Y. and Kimura M. 1978. Optical anomaly in garnet and its stability field at high pressures and temperatures. *J. of the Faculty of Science, Hokkaido Univ., Ser. IV, vol. 18*, 611-624.
- Jamtveit B., Ragnarsdottir K.V. and Wood, B.J. 1995. On the origin of zoned grossular-andradite garnets in hydrothermal systems.
- Jahn-Awe S., Froitzheim N., Nagel T.J., Frei D., Georgiev N., Pleuger J. (2010). Structural and geochronological evidence for Paleogene thrusting in the Western Rhodopes (SW Bulgaria), *subm. Tectonics* 29:TC3008.
- Kitamura K. and Komatsu H. 1978. Optical anisotropy associated with growth striation of yttrium garnet, $Y_3(Al,Fe)_5O_{12}$ -Kristall und Technik, 13,811-816.
- Kretz R. 1973. Kinetics of the crystallization of garnet at two localities near Yellowknife. *Can. Mineral* 12: 1-20.
- Kyriakopoulos G.K. (1987). Geochronological, geochemical, mineralogical and isotopic studies of the Tertiary plutonic rocks of the Rhodope. PhD Thesis, University of Athens, 343p..
- Liat A. 1986. Regional metamorphism and overprinting contact metamorphism of the Rhodope zone, near Xanthi (N.Greece). *Universitat Carolo Wilhelmina zu Braunschweig*. 186p.
- Liat A., (2005). Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U–Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the Rhodope zone of Northern Greece. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150:608–630.
- Locock A.J. 2008. An excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Computer & Geosciences*, 34 1769-1780.
- Marchev P., Raicheva R., Downes H., Vaselli O., Chiaradia M., Moritz R. (2004). Compositional diversity of Eocene–Oligocene basaltic magmatism in the Eastern Rhodopes, SE Bulgaria: implications for genesis and tectonic setting. *Tectonophysics* 393:301– 328.
- Meyer W. 1968. Zur Alterstellung des Plutonismus im Sudteil der Rila-Rhodope Masse (Nord Griechenland). *Geologica e Paleontologica*, 2, 173-192.
- Miyashiro A., Shido F. 1973. Progressive compositional change of garnet in metapelite. *Lithos* 6: 13-20.
- Mposkos E., Liat A., Katagas Ch., Arvanitides N. (1990). Petrology of the metamorphic rocks of Western Rhodope, Drama area, N Greece. *Geol Rhodopica* 2:127–142.
- Mposkos E., Liat A. (1993). Metamorphic evolution of metapelites in the high pressure terrain of Rhodope, N. Greece. *Can Mineral* 31:401–424.
- Papadopoulos C., Kilias A. (1985). Altersbeziehungen zwischen Metamorphose und Deformation im Zentralen Teil des Serbomazedonischen Massivs (Vertiskos Gebirge, Nord-Griechenland), *Geol. Rundsch.* 74:77–85.
- Papanikolaou D. & Panagopoulos A. 1981. On the structural style of the southern Rhodope. *Geol. Balc.*, 11, 13-22.
- Rayleigh L. 1902. On the distillation of binary mixtures. *Philos Ma g* 4:521-537

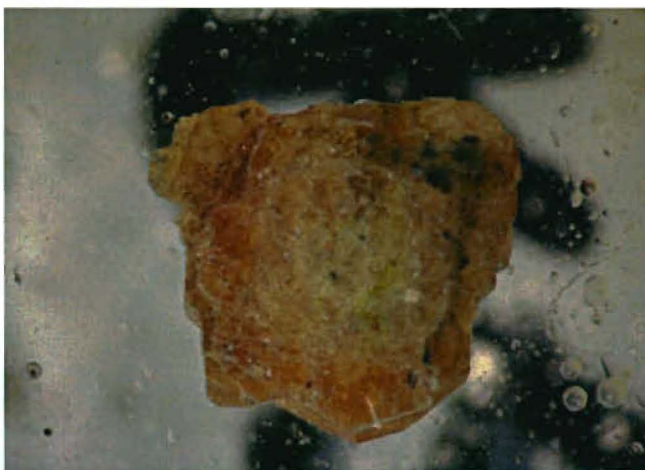
- Soldatos T., Koroneos A., Kamenov B.K., Peytcheva I., von Quadt A., Christofides G., Zheng X., Sang H. (2008). New U-Pb and Ar-Ar mineral ages for the Barutin-Buynovo-Elatia-Skaloti-Paranesti batholith (Bulgaria and Greece). Refinement of its debatable age. *Geochem. Mineral. Petrol.* 46:85-102.
- Takeuchi Y. and Haga N., Umizu S. and Sato G. 1982. The derivative structure of silicate structures in grandite. *Zeitschr. Fur Kristallogr.*, 158, 53-99.
- Takeuchi Y. and Haga N. 1976: Optical anomaly and structure of silicate garnets. *Proc. Japan. Acad.*, 52, 228-231.
- Thompson A.B., Tracy R.J., Lyttle P.T., Thompson J.B. 1977. Prograde reaction histories deduced from compositional zonation and mineral inclusions in garnet from the Gassetts schist, Vermont. *Am. J. Sci.*, 277:1152-1167.
- Yanev Y. (2003). Mantle source of the Paleogene collision-related magmas of the Eastern Rhodopes (Bulgaria) and Western Thrace (Greece): Characteristics of the mafic magmatic rocks. – *N. Jb. Miner. Abh.* 178:131–151.



Φωτογραφία 1. Πράσινος γρανάτης, δείγμα grt3g.



Φωτογραφία 2. Πράσινος γρανάτης, δείγμα grt4g.



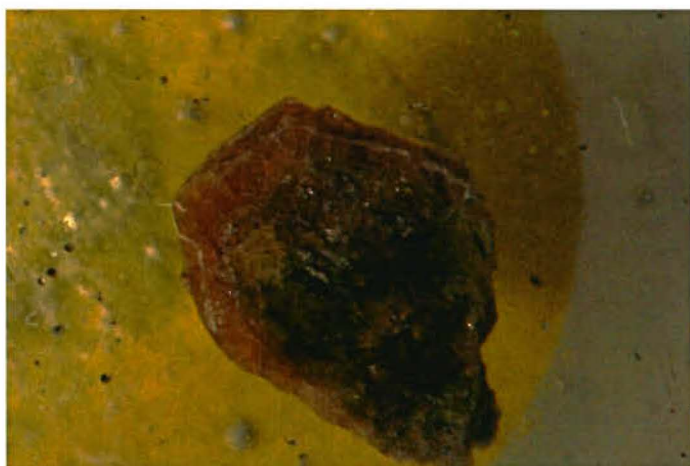
Φωτογραφία 3. Καστανός γρανάτης, δείγμα grt2b.



Φωτογραφία 4. Καστανός γρανάτης, δείγμα grt3b.



Φωτογραφία 5. Καστανός γρανάτης, δείγμα grt4b.



Φωτογραφία 6. Καστανός γρανάτης, δείγμα grt5b.