



ΒΑΣΙΛΗΣ Σ. ΣΙΩΜΟΣ

<u>ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ - ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥΧΟΥ</u> <u>ΑΝΔΡΑΔΙΤΗ ΑΠΟ ΤΟ ΣΚΑΡΝ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ</u>

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019-2020





ΒΑΣΙΛΗΣ ΣΙΩΜΟΣ Φοιτητής Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5255

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ - ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥΧΟΥ ΑΝΔΡΑΔΙΤΗ ΑΠΟ ΤΟ ΣΚΑΡΝ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέποντες καθηγητές

Λαμπρινή Παπαδοπούλου Βασίλης Μέλφος Βασίλης Σ. Σιώμος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας 2019 - 2020 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ-ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥΧΟΥ ΑΝΔΡΑΔΙΤΗ ΑΠΟ ΤΟ ΣΚΑΡΝ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ - Διπλωματική Εργασία

Vassilis Siomos, School of Geology, Department of Mineralogy – Petrology – Economic Geology 2019-2020 All rights reserved. MINERALOGICAL - GEOCHEMICAL STUDY OF TITANIUM-RICH ANDRADITE FROM THE MARONIA SKARN-Bachelor Thesis

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



Εικόνα Εξωφύλλου: Τιτανιούχος ανδραδίτης από το ορυκτολογικό κοίτασμα Candelaria στη Χιλή (εικόνα από mindat.org)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη	
"OFOBPASTOS"	
Τμήμα Γεωλονίας	
ПЕРІЛНҰН.	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	13
2.1 Η ΜΑΖΑ ΤΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ	13
2.1.1. Γεωτεκτονική Θέση	
2.1.2. Τεκτονική και πετρογραφία	14
2.1.3. Μαγματισμός και ηφαιστειότητα	15
2.2. Η ΠΕΡΙΡΟΔΟΠΙΚΗ ΖΩΝΗ	16
2.2.1 Γεωτεκτονική Θέση	16
2.2.2. Τεκτονική και πετρογραφία	16
2.2.3. Μαγματισμός και ηφαιστειότητα	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Ο ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	24
4.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	24
4.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΜΕΤΑΣΩΜΑΤΩΣΗ	
5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
5.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΚΑΡΝ	
5.3 TO Σ KAPN TH Σ MAP Ω NEIA Σ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΓΡΑΝΑΤΕΣ	35
6.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΓΡΑΝΑΤΩΝ	
6.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
6.3 ΕΜΦΑΝΙΣΗ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΤΙΤΑΝΙΟΥΧΟΣ ΑΝΔΡΑΔΙΤΗΣ	40
7.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	40
7.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ	41
7.3 OPYKTOXHMEIA	44
7.4 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	56

Η παρούσα πτυχιακή εργασία ασχολείται με τη μελέτη των τιτανιούχων γρανατών από το σκαρν της Μαρώνειας στη νοτιοδυτική Θράκη, το οποίο σχηματίστηκε γύρω από τον πλουτωνίτη της Μαρώνειας. Επιπλέον παρέχει πληροφορίες για τα πετρώματα και τους σχηματισμούς της ευρύτερης περιοχής. Το συγκεκριμένο σκαρν προέκυψε ως αποτέλεσμα μεταμόρφωσης επαφής κατά την διείσδυση του πλουτωνίτη της Μαρώνειας στα ψυχρότερα ανθρακικά πετρώματα της ενότητας Μάρκης. Τα πετρώματα αυτά ανήκουν στο ανατολικό τμήμα της Περιροδοπικής ζώνης. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας διείσδυσε στα πετρώματα της Περιροδοπικής κατά το Ολιγόκαινο (31-29 Ma). Είναι μια υψηλού καλίου μαγματική διείσδυση που αποτελείται από τρεις κύριους πετρογραφικούς τύπους: μια βασική γαββρικής σύστασης, μια ενδιάμεση μονζονιτικής σύστασης και μία όξινη με πορφυριτικό μικρογρανίτη και απλιτικές φλέβες. Το σκαρν της Μαρώνειας εμφανίζεται στο δυτικό περιθώριο του πλουτωνίτη, στην επαφή του με μάρμαρα και ασβεστιτικούς φυλλίτες. Είναι μια λεπτή ζώνη επαφής γύρω στα 3-5 μέτρα πάχος, ανοιχτού χρώματος και αποτελείται από δύο κύριες ζώνες, το ενδοσκάρν και το εξωσκάρν, οι οποίες γωρίζονται σε τέσσερις υποζώνες: τις Α και Β για το ενδοσκαρν και τις C και D για το εξωσκάρν. Οι τιτανιούχοι γρανάτες βρίσκονται στις A, B και C υποζώνες και κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: τους τιτανιούχους ανδραδίτες, τους τιτανιο-χρωμιο-ζιρκονιούχους ανδραδίτες και τους τιτανιούχους γροσσουλάριους. Αυτοί οι γρανάτες είναι μαύροι έως καστανόμαυροι και σχηματίζουν δωδεκαεδρικούς κρυστάλλους. είναι ισότροποι κάτω από το μικροσκόπιο ενώ κάποιες φορές μπορούν να εμφανιστούν και ανισότροποι. Η συγκεκριμένη εργασία περιλαμβάνει τη μελέτη 4 δειγμάτων τιτανιούχων γρανατών. Τα τρία πρώτα δείγματα περιέχουν κυρίως ανδραδίτη, σε ποσοστό που φτάνει περίπου το 70%, ενώ στο τέταρτο δείγμα το ποσοστό του ανδραδίτη φτάνει το 54,74%. Όλα τα δείγματα περιέχουν μοριμοτοΐτη σε ποσοστό μέχρι 46,7%. Σε μικρότερες ποσότητες συμμετέχει ο γροσσουλάριος (μέχρι 17% στο 4° δείγμα), ο αλμανδίνης και ο αργιλούχος σκορλομίτης με ψηλότερα ποσοστά στο 2° και 4° δείγμα. Σε όλα τα δείγματα ο πυρήνας του κρυστάλλου είναι πιο πλούσιος σε τιτανιούχα φάση μοριμοτοΐτη, γεγονός που δείχνει την παρουσία ζώνωσης. Από τις μικροαναλύσεις προκύπτει μια θετική συσχέτιση μεταξύ ΤiO2 και Al2O3 και αρνητική συσχέτιση αυτών των οξειδίων με το FeOolikó. Ο πυρήνας των γρανατών, που είναι πλούσιος σε Τi, σχηματίστηκε σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ



A This bachelor thesis deals with the study of Ti-rich garnets from the Maronia skarn in Southern-West Thrace, which is associated with the Maronia pluton. It also gives information about the geological formations of the region. This specific skarn was formed by contact metamorphism during the intrusion of the Maronia pluton in the cooler carbonate rocks of the Makri Unit. These rocks belong to the eastern part of the Circum Rhodope Belt. The Maronia pluton intruded the rocks of the Circum-Rhodope belt during the Oligocene (31-29 Ma ago). It is a high-K intrusion that consists of three major petrographic types: a basic gabbroic, an intermediate composed mainly of monzonite and an acid composed of microgranite and aplitic veins. The Maronia skarn is located at the western side of the pluton, due to the contact of the pluton with marbles and calc-phyllites. It is a narrow zone 3-5 m in thickness, light colored and is composed of 2 major zones, the endoskarn and the exoskarn, divided in 4 subzones: A and B for the endoskarn and C and D for the exoskarn. The Ti-rich garnets can be found in the A, B and C subzones of the skarn. They are classified in three major types: Ti-rich andradites, Ti-Cr-Zr-rich andradites and Ti-rich grossulars. These garnets have black or brownish black color and they form well-shaped dodecahedral crystals. They are isotropic under microscope although sometimes they can appear as anisotropic. Four samples of Ti-rich garnet were studied. The first three samples are composed mainly of andradite, which reaches a percentage of about 70%, while in the fourth sample andradite reaches 54.74%. All samples contain morimotoite up to 46.7%. Smaller amounts of grossular (up to 17% in sample 4), almandine and Al-schorlomite participate with higher amounts in samples 2 and 4. In all samples the core of the garnets are richer in Ti-phase morimotoite, indicating crystal zonation. From microanalyses, a positive correlation is observed between TiO2 and Al2O3, which in turn show a negative correlation with FeOtotal. The core of the garnet crystals which is enriched in Ti, was formed under high temperatures while their rim which is enriched in andradite, was formed under lower temperatures and oxidizing conditions.



Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη τιτανιούχων ανδραδιτών που συλλέχθηκαν από το σκαρν που σχηματίζεται στην επαφή του πλουτωνίτη της Μαρώνειας με τα μάρμαρα της ενότητας Μάκρης.

Η Μαρώνεια είναι ένα χωριό του Νομού Ροδόπης 29 χλμ. νοτιοανατολικά της Κομοτηνής. Ανήκει στον δήμο Μαρώνειας-Σαπών με έδρα τις Σάπες. Πριν το 17° αιώνα, η Μαρώνεια ήταν παραθαλάσσια. Ωστόσο οι πειρατικές επιδρομές οδήγησαν στην μεταφορά του οικισμού στους πρόποδες του Ισμάρου.

Η Μαρώνεια ανήκει γεωλογικά στην Περιροδοπική ζώνη και συγκεκριμένα στο ανατολικό τμήμα. Η Περιροδοπική ζώνη έχει τη μορφή δακτυλίου και περικλείει τη μάζα της Ροδόπης και τη Σερβομακεδονική μάζα. Το ανατολικό τμήμα της συνορεύει με τη μάζα της Ροδόπης (Δορυφόρου, 1990). Η Μαρώνεια παρουσιάζει πλούσιο γεωλογικό και κοιτασματολογικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, το Ι.Γ.Μ.Ε. διοργανώνει επισκέψεις στο σπήλαιο της Μαρώνειας, καθώς και στο ρήγμα Μαρώνειας-Θράκης, το οποίο καταλήγει στη θάλασσα. Στο ρήγμα Μαρώνειας-Θράκης μπορεί να συναντήσει κανείς τα αρχαία λατομεία μαρμάρων, καθώς και φλέβες σιδηρομεταλλεύματος. Από τη διείσδυση του πλουτωνίτη έχουν προκύψει κοιτάσματα μολυβδαινίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και πορφυριτικού χαλκού (Melfos and Vavelidis, 2002).

Το βόρειο και το δυτικό του τμήμα του πλουτωνίτη διεισδύει εντός των ανθρακικών πετρωμάτων (μαρμάρων) της ενότητας Μάκρης (Παπαδοποπούλου, 2003). Σε αυτή την επαφή εμφανίζεται το σκαρν της Μαρώνειας, το οποίο αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών γεωλόγων. Η μοναδικότητά του οφείλεται στην ορυκτολογική του σύσταση και στις συνθήκες κρυστάλλωσής του. Πρόκειται για ένα ασβεστούχο σκαρν υψηλής θερμοκρασίας με τέσσερις υποζώνες και σπάνια ορυκτά (Βουδούρης, 2005). Τα σκαρν είναι αποτέλεσμα θερμικής μεταμόρφωσης και σχηματίζονται σε χαμηλές πιέσεις μερικών kbar, χωρίς να υποστούν τήξη.

Στο σκαρν της Μαρώνειας εμφανίζονται σπάνιες ποικιλίες γρανατών πλούσιων σε τιτάνιο, καθώς επίσης και σε χρώμιο και ζιρκόνιο (Katerinopoulou et al, 2009). Οι γρανάτες αυτοί εμφανίζουν ζώνωση και αποτελούν στερεά διαλύματα που ανήκουν στη σειρά των γρανδιτών με μέγιστη διάμετρο 7 cm (Μέλφος, 1995). Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει με λεπτομέρεια τις τιτανιούχες φάσεις αυτών των στερεών διαλυμάτων, καθώς και τη ζώνωση και τις συνθήκες σχηματισμού τους. Στην παρούσα εργασία μελετώνται δείγματα τα οποία είναι πλούσια σε μοριμοτοΐτη. Το συγκεκριμένο ορυκτό αποτελεί μια σπάνια ποικιλία τιτανιούχου ανδραδίτη που ανακαλύφθηκε μόλις το 1995 (mindat.org). Οι εμφανίσεις του, καθώς και οι μελέτες γύρω από αυτό είναι σχετικά περιορισμένες. Άλλες εμφανίσεις τιτανιούχων γρανδιτών στην Ελλάδα βρίσκονται στο σκαρν του Πανοράματος (Παπασπύρου, 2014) και στο σκαρν του Θεραπειού (Βουδούρης, 2004). Τιτανιούχοι γρανάτες βρίσκονται και σε άλλα πετρώματα όπως καρμπονατίτες και αλκαλικά πετρώματα ως πετρογενετικά ορυκτά (Howie and Woolley, 1968).

Παρακάτω παρατίθενται τα στάδια της παρούσας μελέτης:

 Βιβλιογραφική ενημέρωση σχετικά με το αντικείμενο μελέτης και συλλογή πληροφοριών.

2. Συλλογή δειγμάτων με τιτανιούχο ανδραδίτη.

3. Επεξεργασία των δειγμάτων και κατασκευή λεπτών-στιλπνών τομών.

4. Μακροσκοπική εξέταση.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

 Χημικές αναλύσεις των ορυκτών με τη χρήση Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (S.E.M.).

6. Επεξεργασία των αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων.

Παρακάτω, δίνεται συνοπτικά, το περιεχόμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί την εισαγωγή και ταυτόχρονα μια μικρή σύνοψη για το θέμα της εργασίας.

Το δεύτερο κεφάλαιο αφορά τη γεωλογία της περιοχής και παρέχει πληροφορίες για τη λιθολογία και τη στρωματογραφία των πετρωμάτων, καθώς και για την ιστορία σχηματισμού τους.

Το τρίτο κεφάλαιο δίνει εκτενείς πληροφορίες για τη σύσταση του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, καθώς και ορισμένες πληροφορίες για τα πετρώματα στα οποία διεισδύει. Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται οι έννοιες της μεταμόρφωσης και πιο συγκεκριμένα της θερμικής μεταμόρφωσης.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύεται η διαδικασία της μετασωμάτωσης, ο σχηματισμός των σκαρν και άλλων πετρωμάτων ως αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας, ενώ τέλος δίνεται μια σαφής περιγραφή για το σκαρν της Μαρώνειας που αφορά αυτή την εργασία.

Στο έκτο κεφάλαιο, κεντρικό θέμα είναι τα ορυκτά της ομάδας των γρανατών, οι φυσικές και οπτικές τους ιδιότητες και τα πετρώματα στα οποία σχηματίζονται.

Στο έβδομο κεφάλαιο πραγματοποιείται μελέτη για τον τιτανιούχο ανδραδίτη μέσα από βιβλιογραφικές πηγές και εργαστηριακές μεθόδους με αναλύσεις δειγμάτων.

Το όγδοο και τελευταίο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των τιτανιούχων ανδραδιτών.

Τέλος αναφέρονται οι βιβλιογραφικές και διαδικτυακές πηγές που βοήθησαν στην εκπόνηση της εν λόγω εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ 2.1 Η ΜΑΖΑ ΤΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ

2.1.1. Γεωτεκτονική Θέση

Η μάζα της Ροδόπης είναι η εσωτερικότερη γεωτεκτονική ζώνη του ελληνικού χώρου. Σε αυτήν συγκαταλέγονται οι περιοχές της Θράκης, της Ανατολικής Μακεδονίας και της Νότιας Βουλγαρίας, ο ορεινός όγκος της Ροδόπης και η νήσος Θάσος. Μαζί με τη Σερβομακεδονική μάζα συνιστούν την ελληνική Ενδοχώρα (Σχ. 1). Οριοθετείται από το ρήγμα Maritsa στη Βουλγαρία (το οποίο διαχωρίζει την ελληνική ενδοχώρα από τη ζώνη Srednogorie) και συνορεύει δυτικά με την Σερβομακεδονική μάζα και ανατολικά με την Περιροδοπική ζώνη (Δορυφόρου, 1990).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης των Ελληνίδων ζωνών (http://www.geology.bas.bg/32igc/Transect7.html)

μάζα της Ροδόπης ανήκει στο Κιμμερικό ηπειρωτικό τέμαχος που σχηματίστηκε πριν το Άνω Ιουρασικό, αλλά έχει υποστεί την επίδραση της Αλπικής Ορογενετικής Διαδικασίας. Τοποθετείται μεταξύ των Διναρίδων και των Ελληνίδων ζωνών και αποτελεί σταθερό κρατονικό σύμπλεγμα που αποτελούσε «ακρωτήρι» της Ευρασιατικής Πλάκας (Παπαδοπούλου, 2003). Η εκταφή της ξεκίνησε στο Κάτω Ηώκαινο και ολοκληρώθηκε στο Μέσο Μειόκαινο (11 Ma) κατά την οπισθοχώρηση (rollback) της πλάκας του Αιγαίου (Jolivet and Brun, 2010). Η σύστασή της είναι κυρίως ηπειρωτική και θεωρείται ότι προέρχεται από την Ευρασιατική πλάκα ή από τη συνένωση των Κιμμερικών τεμαχών με την Ευρασιατική πλάκα στο Μέσο Ιουρασικό (Μουντράκης, 2010). Οι τεκτονικές δομές που σχηματίστηκαν, οφείλονται σε μια περιστροφή από ΒΔ-ΝΑ σε ΒΑ-ΝΔ κατά το Μειόκαινο (Παπασπύρου, 2014). Τα πετρώματα της Ροδόπης έχουν περίπλοκη τεκτονική ιστορία, διότι έχουν επηρεαστεί από πτυγωσιγενείς τεκτονικές φάσεις τρεις (http://www.orykta.gr/geologia-oryktologia/geologia-elladas). Η ηλικία τους είναι δύσκολο να προσδιοριστεί λόγω της μεγάλης εξάπλωσης μεταμορφικών σχηματισμών και κατά συνέπεια της απουσίας απολιθωμάτων (Δορυφόρου, 1990). Ωστόσο, σύμφωνα με γεωγρονολογήσεις σε ηφαιστίτες και πλουτωνίτες που διεισδύουν στη μάζα της Ροδόπης, δίνονται ηλικίες Ηωκαίνου - Ολιγοκαίνου (Κυριακόπουλος 1987, Del Moro et al. 1988, Eleftheriadis et al. 1994), αλλά και Παλαιοζωικές ηλικίες σε πλουτωνίτες με τη μέθοδο U-Pb (Μουντράκης, 2010).

2.1.2. Τεκτονική και πετρογραφία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η δομή της Ροδόπης χαρακτηρίζεται από δύο κύριες τεκτονικές ενότητες (Παπαδοπούλου, 2003):

1. Την ενότητα του Παγγαίου ή Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα που αποτελείται από ορθογνεύσιους, μάρμαρα μεγάλου πάχους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες.

 Την ενότητα του Σιδηρονέρου ή Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα που αποτελείται από ορθογνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και μιγματίτες.

 Σε αυτές μπορούν να προστεθούν και οι μικρότερες ενότητες της Κύμης, του Καρδάμου και του Κέχρου, που προέκυψαν όμως από τη διαίρεση της αρχικής ενότητας Σιδηρόνερου με βάση πετρολογικά κριτήρια (Mposkos and Krohe, 2000, Mposkos, 2002).

Το Παγγαίο υπέστη αναθόλωση λόγω εφελκυσμού και χαρακτηρίζεται ως ένα τυπικό σύμπλεγμα μεταμορφικού πυρήνα (metamorphic core complex). Κατά το Μέσο Μειόκαινο έφτασε στην επιφάνεια και άρχισε να παραμορφώνεται υπό την επίδραση πιο θραυσιγενών συνθηκών (Kilias and Mountrakis, 1998). Πάνω σε αυτό τοποθετείται τεκτονικά η ενότητα του Σιδηρόνερου με διεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ. Οι δύο ενότητες διαχωρίζονται από ένα κύριο ρήγμα επώθησης που είναι γνωστό ως το thrust του Νέστου και ερμηνεύεται ως ζώνη συρραφής (Meinhold et al, 2010).

2.1.3. Μαγματισμός και ηφαιστειότητα

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο σχηματισμός των περισσότερων πλουτωνικών διεισδύσεων έλαβε χώρα κατά το Τριτογενές. Σύμφωνα με ορισμένους επιστήμονες (Μουντράκης, 2010), οι προαναφερθείσες Παλαιοζωικές ηλικίες σε πλουτωνίτες (μέθοδος U-Pb) οφείλονται στην αφομοίωση σχιστολιθικών πετρωμάτων και τα αποτελέσματά τους χρήζουν αμφισβήτησης. Οι γρανίτες της Καβάλας και της Βροντού διεισδύουν στο Κατώτερο Παγγαίο, ενώ οι γρανίτες της Ξάνθης διεισδύουν στο Ανώτερο Σιδηρόνερο (Kilias and Mountrakis, 1998). Η σύσταση του πλουτωνιτών ποικίλει από γρανιτική έως διοριτική και γαρακτηρίζεται από σημαντικά φαινόμενα θερμικής μεταμόρφωσης (Μουντράκης, 2010), καθώς και από μεταλλοφορίες κοιτασμάτων skarn, επιθερμικές και πολυμεταλλικές φλέβες, σουλφίδια κ.α. που βρίσκονται σε ρηξιγενείς ζώνες και συνδέονται με γρανιτικές και γρανοδιοριτικές δεισδύσεις (Melfos and Vavelidis, 2002). Τα ηφαιστειακά πετρώματα της Ροδόπης εμφανίζονται σε τρεις κύριες περιοχές: στην περιοχή Φερρών-Σουφλίου, στην περιοχή Κίρκης-Αισύμης και στην περιοχή Μαρώνειας-(Παπαδοπούλου, 2003). Πετρωτών Ανήκουν σε ασβεσταλκαλικέςσωσσονιτικές σειρές και είναι πλούσια σε Κ2Ο (Παπασπύρου, 2014). Η σύστασή τους ποικίλει από βασαλτική έως ρυολιθική και δακιτική και τα περισσότερα είναι Ολιγοκαινικής ηλικίας. Ανάμεσά τους ξεχωρίζουν τα πυροκλαστικά της Ολιγοκαινικής σειράς Φερρών-Σουφλίου που είναι ιγκνιμβριτικής σύστασης (Innocenti et al, 1984).



Η Περιροδοπική ζώνη συγκαταλέγεται στις Εσωτερικές Ελληνίδες και περιβάλλει τις μάζες της Ροδόπης και της Σερβομακεδονικής. Η ονομασία της οφείλεται στους Kauffman et al. (1976). Ξεκινάει από τα σύνορα Ελλάδας- Π.Γ.Δ.Μ ως μια στενή λωρίδα, που καταλήγει στη θάλασσα από τη Χερσόνησο της Σιθωνίας και προεκτείνεται ημικυκλικά προς την Περιοχή της Θράκης (σχ1). Στην περιοχή της Μακεδονίας συνορεύει με τη ζώνη Αξιού και τη Σερβομακεδονική μάζα, ενώ στην περιοχή της Θράκης συνορεύει με τη μάζα της Ροδόπης. Το πλάτος της δεν ξεπερνάει τα 20 km (Μουντράκης, 2010).

Παλαιότερες αντιλήψεις υποστηρίζουν ότι η Περιροδοπική ζώνη αντιπροσωπεύει το αρχικό Μεσοζωικό στρωματογραφικό κάλυμμα του κρυσταλλικού υποβάθρου της Ροδόπης. Οι Ricou et al (1998) δεν αποδέχονται αυτή την άποψη και υποστηρίζουν το διαχωρισμό των πετρωμάτων της Περιροδοπικής σε δύο ξεχωριστές πρασινοσχιστολιθικές ζώνες. Το όριο μεταξύ Περιροδοπικής ζώνης και ζώνης Αξιού παραμένει αδιευκρίνιστο λόγω της Αύλακας της Παιονίας, τμήμα της οποίας συμπεριλήφθηκε από τον Kauffman στην Περιροδοπική ζώνη (Μουντράκης, 2010). Ωστόσο η ζώνη Παιονίας κατατάσσεται στη ζώνη Αξιού και χαρακτηρίζεται από οφιολιθικά πετρώματα. Η τεκτονική της Περιροδοπικής χαρακτηρίζεται από αλλεπάλληλα λέπια με διεύθυνση προς τα ΝΔ (Τρανός et al, 1999. Στο περιθώριο μεταξύ Σερβομακεδονικής και Περιροδοπικής ζώνης η διεύθυνση της λεπίωσης αλλάζει προς ΒΑ (Σβώλης, 2013).

2.2.2. Τεκτονική και πετρογραφία

Η Περιροδοπική ζώνη περιλαμβάνει τρεις ενότητες μεταξύ της Ζώνης Αξιού και της Σερβομακεδονικής μάζας: την ενότητα Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη, την ενότητα Μελισσοχωρίου-Χολομώντα και την ενότητα Ντεβέ Κοράν-Δουμπιά. Χαρακτηρίζονται από Τριαδικο-Ιουρασικά ανθρακικά πετρώματα και από Περμο-Τριαδικά ηφαιστειοϊζηματογενή (πλην του Μελισσοχωρίου) που οφείλονται σε διετή (bimodal) ηφαιστειότητα. Στην περιοχή της Θράκης η Περιροδοπική ζώνη περιλαμβάνει δύο ενότητες: την ενότητα Μάκρης και την ενότητα Δρυμού-Μελίας (Σχ.2).

Η ενότητα Μάκρης έχει την ίδια ηλικία και προέλευση με την ενότητα Μελισσοχωρίου-Χολομώντα (Kostopoulos and Meinhold, 2013). Σύμφωνα με τον Boyanov et al (1963) ένα τμήμα της ενότητας Μάκρης βρίσκεται στη Βουλγαρία ως πρασινοσχιστολιθικό σύμπλεγμα. Περιλαμβάνει τις σειρές (Papadopoulos et al, 1989, Meinhold et al, 2010): την υποκείμενη μεταϊζηματογενή σειρά και την υπερκείμενη μεταηφαιστειοϊζηματογενή σειρά. Το πάχος της μεταϊζηματογενούς σειράς φτάνει τα 300 μέτρα και συμπεριλαμβάνει ημιμεταμορφωμένα πετρώματα όπως μεταψαμμίτες και μετακροκαλοπαγή στη βάση και ένα σύνολο ανθρακικών πετρωμάτων (δολομιτιωμένοι ασβεστόλιθοι, μάρμαρα κ.α.) στα υπερκείμενα στρώματα. Η υπερκείμενη μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά φτάνει τα 500 μέτρα πάχος και αποτελείται από πρασινοσχιστόλιθους, χαλαζίτες και άλλα σχιστολιθικά πετρώματα (Παπαδοπούλου, 2003). Σύμφωνα με τους Papadopoulos et al (1989), η βάση της ενότητας Μάκρης τοποθετείται ασύμφωνα πάνω στο μεταμορφικό υπόβαθρο της μάζας της Ροδόπης. Αντίθετα, ο Von Braun (1993) και οι Ricou et al (1998), μεταξύ της ενότητας υποστηρίζουν ότι η επαφή Μάκρης και του μεταμορφικού υποβάθρου της Ροδόπης είναι καθαρά τεκτονική.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ενότητα Δρυμού-Μελίας καθιερώθηκε από τους Μαράτο Η και Ανδρονόπουλο το 1965 με την ονομασία Στρώματα Μελίας-Αλεξανδρουπόλεως. Εμφανίζεται βορειοδυτικά του χωριού Μελία και επικάθεται πάνω σε μαξιλαροειδείς λάβες και φλέβες, οι οποίες εντάσσονται στα οφιολιθικά του Έβρου (Μαγκανάς, 1988, Meinhold et al, 2010). Τοποθετείται ασύμφωνα μεταξύ της ενότητας Μάκρης και των υπερκείμενων Τριτογενών ιζημάτων (Παπαδοπούλου, 2003). Χαρακτηρίζεται από μεγάλο πάγος (>1000 m) και αποτελείται από ψαμμιτικά ιζήματα με πάχος έως και 2m, χαλαζίτες και σκουρόχρωμους αργιλικούς σχιστόλιθους (Meinhold et al, 2010). Τα ιζήματα αυτά περιέχουν ορυκτά όπως επίδοτα, ζοϊσίτες, γρανάτες και φεγγιτικοί μαρμαρυγίες που δεν υπάρχουν στην ενότητα Μάκρης, το οποίο υποδεικνύει την μεταμορφική προέλευση των ιζημάτων αυτών (Meinhold et al, 2010). Στη βάση της ενότητας διακρίνεται ένα τεκτονικό λατυποπαγές με μικρό πάγος (Παπαδοπούλου, 2003).



Σχήμα 2. Τεκτονοστρωματογραφική στήλη ενοτήτων Μάκρης και Δρυμού-Μελίας (Von Braun, 1993)

2.2.3. Μαγματισμός και ηφαιστειότητα

Ο μαγματισμός στην περιοχή της Μακεδονίας περιλαμβάνει πλουτωνίτες και ηφαιστίτες που ανήκουν στη μαγματική σειρά του Χορτιάτη και σχηματίστηκαν στο Μέσο Ιουρασικό κατά την υποβύθιση του ωκεανού της Παλαιοτηθύος (Μουντράκης, 2010). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ο γρανίτης του Μονοπήγαδου (ηλικίας 140-150 Ma) και ο γρανίτης του Φανού (ηλικίας 153 Ma). Στην περιοχή της Θράκης οι μαγματικές διεισδύσεις είναι πιο βασικής σύστασης και σύμφωνα με τον Μαγκανά (1988) σχηματίστηκαν από το Μεσοζωικό μέχρι το Τριτογενές. Στο ανατολικό περιθώριο της ενότητας Μάκρης εμφανίζεται ένα γαββρικό πέτρωμα, ενώ στην ενότητα Δρυμού-Μελίας οι προαναφερθέντες λάβες και φλέβες έχουν ενδιάμεση σύσταση (Melfos et al, 2002). Όπως και στη μάζα της Ροδόπης, έτσι και στην Περιροδοπική ζώνη εμφανίζεται ασβεσταλκαλικός και σωσσονιτικός μαγματισμός κατά το Τριτογενές (Papadopoulou et al, 2004). Ανάμεσα στους ηφαιστίτες της Περιροδοπικής συμπεριλαμβάνονται και τα ηφαιστειακά του Έβρου, τα οποία είναι ενδιάμεσης έως όξινης σύστασης (Magganas et al, 1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Ο ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας είναι μια υψηλού καλίου μαγματική διείσδυση στην Περιροδοπική ζώνη, που βρίσκεται νότια της Κομοτηνής στη νοτιοδυτική Θράκη. Δυτικά, βρίσκεται σε επαφή με μάρμαρα και ασβεστιτικούς φυλλίτες της ενότητας Μάκρης, ενώ ανατολικά σε επαφή με μία μεταμορφική ακολουθία που αποτελείται από φυλλίτες, πρασινοσγιστόλιθους και γνεύσιους. (σχ. 3). Στο ανατολικό περιθώριο του πλουτωνίτη σχηματίζεται μια ζώνη ασβεστιτικών κερατιτών λόγω της επαφής με τα μεταμορφωμένα της ηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (Σβώλης, 2013). Στην ευρύτερη περιοχή εμφανίζονται και άλλα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως χαλαζίτες, χλωριτικοί-επιδοτιτικοί σχιστόλιθοι, καθώς και ηφαιστειακά πετρώματα Τριτογενούς ηλικίας (Δορυφόρου, 1990). Σύμφωνα με τους Del Moro et al, (1998) ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας σχηματίστηκε στο Ολιγόκαινο και είναι η νεότερη Τριτογενής μαγματική διείσδυση στην περιοχή της Θράκης. Η ηλικία αυτή προέκυψε με βάση τις ισόχρονες Rb-Sr σε βιοτίτη και σε ολικό πέτρωμα. Ο μαγματισμός αυτός έλαβε χώρα σε εφελκυστικό περιβάλλον, ως αποτέλεσμα της κατάρρευσης του ορογενετικού συστήματος (Βουδούρης κ.α., 2005, Perkins et al, 2018).



Σχήμα 3 : γεωλογικός χάρτης του Πλουτωνίτη της Μαρώνειας (modified after Papadopoulou, 2004).

Τρεις κύριες πετρογραφικές ομάδες αναγνωρίστηκαν στον πλουτωνίτη της Μαρώνειας. Η ομαδοποίηση αυτή δεν προκύπτει με βάση το ποσοστό των πετρωμάτων σε SiO₂, αλλά με βάση τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους, καθώς και τη χημική τους σύσταση. Οι ομάδες αυτές είναι:

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Μια βασική ομάδα που αποτελείται από γάββρο, ένα σκούρο μεσόκοκκο πέτρωμα με πλαγιόκλαστο και κλινοπυρόξενο,
- Μια ενδιάμεση που περιλαμβάνει μονζονίτη, χαλαζιακό μονζονίτη, μονζογάββρο, χαλαζιακό μονζογάββρο και μικροκκοκώδη εγκλείσματα και
- Μια όξινη που περιλαμβάνει γρανίτη, απλιτικές φλέβες και πορφυρυτικό μικρογρανίτη.

Ο γάββρος είναι σκουρόχρωμος με τυπικό γρανιτικό ιστό. Μακροσκοπικά δε διαφέρει από το μονζογάββρο, ωστόσο κατατάσσεται ξεχωριστά με βάση τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις και τις χημικές αναλύσεις. Τα πλαγιόκλαστα συμμετέχουν σε ποσοστό 36,3%, ενώ ο κλινοπυρόξενος σε ποσοστό 38,1% (Παπαδοπούλου, 2003), ενώ στη σύσταση συμμετέχουν και άλλα ορυκτά όπως καλιούχοι άστριοι, καστανοκόκκινος βιοτίτης και απατίτης ως δευτερογενές ορυκτό. Ο μονζογάββρος διαφέρει από το χαλαζιακό μαζογάββρο μόνο ως προς την ποσότητα του χαλαζία. Αποτελείται από πλαγιόκλαστο, ορθόκλαστο, αυγίτη και βιοτίτη. Αντίστοιχη διαφοροποίηση παρουσιάζουν και ο μονζονίτης με το χαλαζιακό μονζονίτη. Οι δύο αυτοί τύποι αποτελούν την κύρια μάζα του πλουτωνίτη της Μαρώνειας (Παπαδοπούλου, 2003). Μακροσκοπικά εμφανίζουν τεφρό χρώμα λόγω της συμμετοχής φεμικών ορυκτών. Ορυκτολογικά αποτελείται από αστρίους (τόσο καλιούχους αστρίους όσο και πλαγιόκλαστα), πυροξένους, βιοτίτη και αμφιβόλους (τρεμολίτη ή φερροσιλίτη). Τα πλαγιόκλαστα συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό (>50%) και σχηματίζουν φαινοκρυστάλλους με διάμετρο 1-2 cm. Ο γρανίτης είναι λεπτόκοκκος με λευκό χρώμα και περιέχει χαλαζία, καλιούχους αστρίους, πλαγιόκλαστα και βιοτίτη, καθώς και δευτερογενή ορυκτά όπως επίδοτο, απατίτη και ζιρκόνιο. Διακόπτεται από απλιτικές φλέβες πάγους 5-25 cm και γρανιτικές φλέβες με πάχος από 0,5 cm έως μερικά μέτρα (Σβώλης, 2013). Ο πορφυριτικός μικρογρανίτης περιέχει φαινοκρυστάλλους χαλαζία, καλιούχων αστρίων και λίγα πλαγιόκλαστα σε μια λεπτόκκοκη μάζα αντίστοιχης σύστασης (Papadopoulou et al, 2001). Στην επαφή με τα μάρμαρα έχει υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση με 4 στάδια: αργιλική

ζώνωση, φυλλιτική ζώνωση, προπυλιτική ζώνωση και πυριτίωση με φαινοκρυστάλλους χαλαζία (Melfos et al, 2002).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τα κυριότερα ορυκτά του πλουτωνίτη είναι τα εξής: καλιούχοι άστριοι, πλαγιόκλαστα, αμφίβολοι, πυρόξενοι και βιοτίτης και είναι όλα τους κύρια πετρογενετικά ορυκτά. Οι άστριοι διακρίνονται σε καλιούχους αστρίους και πλαγιόκλαστα. Τα πλαγιόκλαστα αποτελούν ισόμορφες παραμείξεις αλβίτη και ανορθίτη. Στη Μαρώνεια σχηματίζουν ιδιόμορφους τραπεζοειδείς κρυστάλλους, ενίοτε ζωνώδεις με την περιεκτικότητα σε ανορθίτη να ποικίλει από 70% έως 45% (Mposkos and Doryphoros, 1993). Οι καλιούχοι άστριοι αποτελούν ισόμορφες παραμείξεις ορθοκλάστου και αλβίτη. Στον πλουτωνίτη της Μαρώνειας παρατηρείται με δύο μορφές (Παπαδοπούλου, 2003): η πρώτη μορφή που εμφανίζεται σε όλους τους κύριους πετρογραφικούς τύπους είναι ορθόκλαστο του οποίου η σύσταση κυμαίνεται από Or65 έως Or85, ενώ η δεύτερη μορφή που εμφανίζεται σε τυχαίες θέσεις είναι αλλοτριόμορφος μεσοπερθιτικός κρύσταλλος που είτε αποτελεί τον κύριο καλιούχο άστριο του πετρώματος είτε βρίσκεται ως έγκλεισμα στον προηγούμενο καλιούχο άστριο. Ο βιοτίτης ανήκει στην ομάδα των μαρμαρυγιών και είναι αρκετά συνηθισμένος σε όξινους και ενδιάμεσους πλουτωνίτες. Στον πλουτωνίτη παρουσιάζει καστανοκόκκινο πλεοχροϊσμό και σχηματίζει ιδιόμορφους πρισματικούς κρυστάλλους (Παπαδοπούλου, 2003). Σύμφωνα με ορισμένους επιστήμονες (Hall, 1941), οι χρωματισμοί του βιοτίτη οφείλονται στην παρουσία σιδήρου και τιτανίου σε υψηλές συγκεντρώσεις. Οι πυρόξενοι είναι τα κύρια φεμικά ορυκτά των βασικών πλουτωνιτών. Ανήκουν στα ινοπυριτικά ορυκτά σχηματίζουν μεικτούς κρυστάλλους μεταξύ τριών σειρών: ενστατίτη-φερροσιλίτη, αυγίτη-πιζεονίτη και αιγιρίνηαιγιρινικού αυγίτη (Κορωναίος και Ελευθεριάδης, 2004). Οι ορθοπυρόξενοι είναι πλούσιοι σε μαγνήσιο και έχουν σύσταση ενστατίτη (Παπαδοπούλου, 2003). Οι κλινοπυρόξενοι έχουν σύσταση διοψιδίου και κυρίως αυγίτη (Mposkos and Doryphoros, 1993). Τέλος, οι αμφίβολοι είναι μια ομάδα ινοπυριτικών ορυκτών παρόμοια με τους πυροξένους, με τη διαφορά όμως ότι είναι ένυδροι (Κορωναίος και Ελευθεριάδης, 2004). Η αμφίβολος, με τη μορφή της κεροστίλβης, εμφανίζεται σε ορισμένα δείγματα του μονζονίτη και του μονζογάββρου σε μικρότερα πάντα ποσοστά από τους πυροξένους και το βιοτίτη (Παπαδοπούλου, 2003).

Η διεξαγωγή συμπερασμάτων για τη γεωχημεία του πλουτωνίτη προκύπτει με βάση τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία. Τα κύρια στοιχεία εκφράζονται σε βάρος επί τοις εκατό (wt%) με τη μορφή οξειδίων, ενώ τα ιχνοστοιχεία εκφράζονται σε μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) (Κορωναίος, 2004). Απαραίτητες προϋποθέσεις για την εισχώρηση ιχνοστοιχείων στο πλέγμα είναι να έχουν ίδιο ηλεκτρικό φορτίο και παρόμοια ιοντική ακτίνα με το στοιχείο που αντικαθιστούν (Θεοδωρίκας, 2013). Στα επουσιώδη ορυκτά βρίσκονται σε αφθονία. Σε ορισμένες περιπτώσεις καταλαμβάνουν κενούς χώρους στην κρυσταλλική δομή ενός ορυκτού. Παρακάτω αναφέρονται κάποια δεδομένα για κύρια στοιχεία του πλουτωνίτη με βάση τις αναλύσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων (Papadopoulou et al, 2001, 2004):

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Βασική ομάδα: ποσοστό SiO₂: 46,5 wt% έως 49,5 wt%. Όσο μεγαλύτερη είναι η συμμετοχή του SiO₂ τόσο μικρότερη είναι η συμμετοχή των υπολοίπων κύριων στοιχείων (π.χ. MgO, FeO). Εξαίρεση αποτελούν το Al₂O₃, το K₂O και το Na₂O, καθώς και το TiO₂ που μένει σταθερό.
- Ενδιάμεση ομάδα: ποσοστό SiO₂: 49,3 wt% έως 58,6 wt%. Τα κύρια στοιχεία παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά που παρουσιάζουν και στην βασική ομάδα με εξαίρεση το Al₂O₃ που μειώνεται αντί να αυξάνεται με το SiO₂.
- Οξινη ομάδα: ποσοστό SiO₂: 73,4 wt% έως 78,1 wt%. Τα κύρια στοιχεία μειώνονται, με εξαίρεση τα αλκάλεα (K₂O και Na₂O) που μένουν σταθερά.

Αντίστοιχα δεδομένα ισχύουν για τα ιχνοστοιχεία και για τις σπάνιες γαίες που συμπεριλαμβάνονται σε αυτά (Papadopoulou, 2001, 2004):

- Βασική ομάδα: παρατηρείται πολύ υψηλή συμμετοχή από Ba, V και Sr. Αντίστοιχα, πολύ χαμηλή είναι η συμμετοχή του Pb, του Zr και του Nb. Με την αύξηση του SiO₂, μειώνεται η συμμετοχή V, Ni και Cr που αφθονούν σε πιο βασικά ορυκτά. Το Sr, το Zr και το Nb παραμένουν σταθερά.
- Ενδιάμεση ομάδα: τα περισσότερα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν την ίδια γεωχημική συμπεριφορά με αυτή στη βασική ομάδα, με εξαίρεση το Sr και τον Cu, που μειώνονται με το SiO2.
- 3. Όξινη ομάδα: η συμπεριφορά των περισσότερων ιχνοστοιχείων διαφέρει σημαντικά σε αυτή την ομάδα. Τα περισσότερα (Rb, Ba, Sr, Nb, Zr, V, Ni) μειώνονται με το SiO₂, ενώ ο Cu και ο Pb αυξάνονται. Τέλος το Co μειώνεται αλλά παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές στον πορφυριτικό μικρογρανίτη.

- ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Ως μεταμόρφωση στην πετρολογία ορίζεται το σύνολο των διεργασιών που προκαλούν αλλαγές στην ορυκτολογική και χημική σύσταση ενός πετρώματος, όπως και στον ιστό του, όταν αυτό βρίσκεται σε στερεά κατάσταση (www.alexstrekeisen.it). Αυτή η διαδικασία συμβαίνει λόγω της προσαρμογής του πετρώματος σε συνθήκες που διαφέρουν από αυτές της γένεσής του. Η διαδικασία της μεταμόρφωσης μπορεί να συνυπάρχει με μερική τήξη και να περιλαμβάνει αλλαγές στη χημική σύσταση του πετρώματος (Harlov and Austrheim, 2013). Τα μεταμορφωμένα πετρώματα αποτελούν το 27.4% του φλοιού της γης (Θεοδωρίκας, 2013).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

4.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

κεφαλαίο 4

Για να υποστεί μεταμόρφωση ένα πέτρωμα πρέπει να βρίσκεται σε κάποιο βάθος στο εσωτερικό της γης. Οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις που επικρατούν εκεί είναι μεγαλύτερες από αυτές που επικρατούν στην επιφάνεια της γης και κατά τη διάρκεια της διαγένεσης (Θεοδωρίκας, 2013). Οι μεταμορφικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με κατώτερο όριο 0.5 kbar και 150 \pm 50°C αντίστοιχα. Το ανώτερο όριο εξαρτάται από τη σύσταση του πετρώματος και το βάθος στο οποίο βρίσκεται. Η ρευστή φάση παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, διότι αλληλοεπιδρά φυσικοχημικά και θερμικά με τα κρυσταλλικά μέρη και επιταχύνει τις αλλαγές στη σύσταση και τη δομή του πετρώματος (Best, 2003).

Σε περίπτωση που ένα μεταμορφωμένο πέτρωμα έχει υποστεί μεταμόρφωση περισσότερες από μια φορά, χαρακτηρίζεται πολυμεταμορφωμένο (Δημητριάδης, 1988). Το αρχικό υλικό μπορεί να είναι πυριγενές, ιζηματογενές ή κάποιο άλλο μεταμορφωμένο πέτρωμα. Οι τροποποιήσεις που υφίσταται το υλικό κατά τη μεταμόρφωση πρέπει να είναι σταδιακές για να μπορεί να αναγνωριστεί το αρχικό υλικό. Σε αντίθετη περίπτωση, η αναγνώριση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων γίνεται με έμμεσο τρόπο (Θεοδωρίκας, 2013). Οι βασικές τροποποιήσεις που υφίσταται ένα πέτρωμα κατά τη μεταμόρφωση είναι οι εξής (Δημητριάδης, 1988):

 Α) Νεοορυκτογένεση: η εμφάνιση νέων ορυκτών που δεν υπήρχαν στο αρχικό πέτρωμα.

B) Ιστολογική μετάπλαση: παραμόρφωση ή ανακρυστάλλωση των ορυκτών του αρχικού πετρώματος.

Ο τύπος της μεταμόρφωσης καθορίζεται ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Ωστόσο, κατηγοριοποίηση των μεταμορφικών φαινομένων συντελείται και με βάση την έκταση στην οποία λαμβάνουν χώρα. Με αυτόν τον τρόπο, η μεταμόρφωση χωρίζεται σε μεταμόρφωση μεγάλης κλίμακας και μεταμόρφωση τοπικής κλίμακας (Bucher and Grapes, 2010):

Μεγάλης Κλίμακας:	Τοπικής κλίμακας:
Ορογενετική μεταμόρφωση	Μεταμόρφωση επαφής
Μεταμόρφωση υποβύθισης	Κατακλαστική μεταμόρφωση
Ωκεάνια μεταμόρφωση	Υδροθερμική μεταμόρφωση
Θαπτική μεταμόρφωση	Μεταμόρφωση πρόσκρουσης (μετεωρίτες και
	ηφαιστειακές εκρήξεις)

Οι κυριότερες κατηγορίες μεταμόρφωσης είναι οι εξής (Δημητριάδης, 1988): η θερμική μεταμόρφωση (γνωστή και ως μεταμόρφωση επαφής), η δυναμική μεταμόρφωση και η περιοχική μεταμόρφωση. Για τους σκοπούς αυτής της εργασίας θα γίνει αναφορά στη θερμική μεταμόρφωση.

4.2 ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η θερμική μεταμόρφωση (γνωστή και ως μεταμόρφωση επαφής) προκύπτει όταν ένα πέτρωμα θερμαίνεται από μια μαγματική διείσδυση, με αποτέλεσμα να υποστεί ιστολογικές και ορυκτολογικές αλλαγές, χωρίς να υποστεί τήξη (εικ. 4). Ξεχωρίζει από τα άλλα είδη μεταμόρφωσης διότι δεν υπάρχουν παραμορφωτικές τάσεις κατά τη διάρκεια του φαινομένου και η μεταμόρφωση οφείλεται καθαρά στη μεταφορά θερμότητας από το μάγμα στο περιβάλλον πέτρωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα θερμικά μεταμορφωμένα πετρώματα να στερούνται οποιασδήποτε σχιστότητας και φολίδωσης. Σε αντίθεση με τις βασικές μαγματικές διεισδύσεις, οι όξινες παράγουν θερμά διαλύματα (Θεοδωρίκας, 2013). Η κλίμακα της θερμικής μεταμόρφωσης ποικίλει από μερικά εκατοστά σε μικρές διεισδύσεις, έως αρκετές εκατοντάδες μέτρα γύρω από μεγάλα πυριγενή σώματα όπως οι βαθύλιθοι. Στη δεύτερη περίπτωση σχηματίζεται μια ζώνη ανάμεσα στη μαγματική διείσδυση και στο ανεπηρέαστο από τη θερμότητα πέτρωμα που είναι γνωστή ως ζώνη ή άλως επαφής.







Οι πιο διαδεδομένες ζώνες επαφής προκύπτουν γύρω από γρανιτικά σώματα λόγω της ευρείας παρουσίας τους στον ηπειρωτικό φλοιό (Bucher and Grapes, 2010). Το εύρος μιας ζώνης επαφής εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους (Δημητριάδης, 1988):

- τον όγκο και το είδος της μαγματικής διείσδυσης. Μεγάλοι πυριγενείς όγκοι που διεισδύουν σε μεγάλα βάθη μεταφέρουν θερμότητα που διαχέεται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα (δεκάδες εκατομμύρια χρόνια), με αποτέλεσμα να είναι μεγάλο το εύρος της μεταμόρφωσης. Αντίθετα, μικροί πυριγενείς όγκοι μεταφέρουν πολύ λίγη θερμότητα στο περιβάλλον και δεν επηρεάζουν τόσο τα γειτονικά πετρώματα. Οι βασικές μαγματικές διεισδύσεις εμφανίζουν υψηλότερες θερμοκρασίες από τις γρανιτικές.
- το είδος του πετρώματος που δέχεται τη θερμότητα του μάγματος και επηρεάζεται από αυτή. Αν τα πετρώματα που περιβάλλουν τον μαγματικό όγκο εμφανίζουν υψηλό πορώδες με ισχυρή παρουσία ρευστής φάσης, η

μεταφερόμενη θερμότητα δεσμεύεται από τη ρευστή φάση και εμποδίζεται ο σχηματισμός ζώνης επαφής.

- 3. το βάθος της μαγματικής διείσδυσης. Σε μεγάλα βάθη τα πετρώματα μένουν ανεπηρέαστα από τις μαγματικές διεισδύσεις γιατί περιέχουν ορυκτά που είναι σταθερά σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Συνήθως έχουν υποστεί και κάποιο άλλο είδος μεταμόρφωσης.
- 4. την επιφάνεια επαφής. Το σχήμα της μαγματικής διείσδυσης επηρεάζει το εύρος της ζώνης επαφής. Μεγαλύτερο εύρος εμφανίζουν οι ζώνες επαφής με μεγαλύτερη κλίση, ενώ μικρότερο εύρος εμφανίζουν οι ζώνες επαφής με μικρότερη κλίση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΜΕΤΑΣΩΜΑΤΩΣΗ 5.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Ψηφιακή συλλογή

Ανάλογα με τις χημικές μεταβολές στη σύσταση του πετρώματος, η μεταμόρφωση χαρακτηρίζεται ως ισοχημική, όταν η χημική σύσταση του πετρώματος παραμένει σταθερή, ή αλλοχημική, όταν η χημική σύσταση του πετρώματος μεταβάλλεται. Η μετασωμάτωση είναι αλλοχημική μεταμόρφωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της μετατροπής του ασβεστολίθου σε σκαρν ως εξής: CaCO₃ + SiO₂ → CaSiO₃ + CO₂. Ο όρος "Μετασωμάτωση" εισήχθη από τον Naumann στη Λειψία το 1826 (Harlov and Austrheim, 2013). Ως μετασωμάτωση ορίζεται η μεταμορφική διαδικασία κατά την οποία η χημική σύσταση ενός πετρώματος ή μέρους του πετρώματος μεταβάλλεται με έναν έντονο τρόπο που περιλαμβάνει την προσθήκη και απομάκρυνση χημικών στοιχείων σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του πετρώματος με το περιβάλλον του εξαρτάται από την ορυκτολογική και χημική σύσταση των μετασωματικών ρευστών (Θεοδωρίκας, 2013).

Η διαδικασία της μετασωμάτωσης αρχίζει αμέσως μετά τη διείσδυση του πυριγενούς όγκου και συνεχίζεται κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης των εξωτερικών τμημάτων του (Βαβελίδης κ.α., 2001). Κατά τη διάρκεια της μετασωμάτωσης το πέτρωμα παραμένει σε στερεή κατάσταση. Τα μετασωματικά πετρώματα έχουν γενικά γρανοβλαστικό ιστό ή γρανοβλαστική υφή, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να εμφανίζουν στρωμάτωση. Οι κυριότερες κατηγορίες μετασωμάτωσης είναι οι εξής (Θεωδορίκας, 2013):

- 1. Αλκαλιούχος μετασωμάτωση
- 2. Ασβεστιούχος μετασωμάτωση
- 3. Σιδηρο-μαγνησιοπυριτική μετασωμάτωση
- 4. Βοριούχος μετασωμάτωση και
- 5. Μετασωμάτωση CO2.

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι μετασωμάτωσης που καθορίζονται με βάση την επικρατέστερη φύση της μάζας μεταφοράς (geology-themesblogspot.com). Οι τύποι αυτοί είναι οι εξής: Διαχυτική μετασωμάτωση: ο τύπος μετασωμάτωσης που λαμβάνει χώρα με τη διάχυση διαλυμένης ουσίας μέσω ρευστών (fluids). Η κινητήρια δύναμη της διάχυσης είναι το χημικό δυναμικό των συστατικών που βρίσκονται διαλυμένα στους πόρους του πετρώματος.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

> Διηθητική μετασωμάτωση: ο τύπος μετασωμάτωσης που προκύπτει από τη μεταφορά υλικού σε διάλυμα που διηθείται διαμέσου των πετρωμάτων στα οποία εμπεριέχεται.

Η ρευστή φάση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της θερμικής μεταμόρφωσης, προκαλώντας το σχηματισμό νέων ορυκτών (π.χ. βεζουβιανίτης) και λαμβάνοντας μέρος σε μετασωματικά φαινόμενα (Θεοδωρίκας, 2013). Η μετακίνηση των στοιχείων της ρευστής φάσης γίνεται με διάχυση ιόντων, η οποία οφείλεται στη διαφορά χημικού δυναμικού. Στη ρευστή φάση κυριαρχεί συνήθως το νερό, ενώ μπορεί να υπάρχουν σύμπλοκα πυριτίου, διοξείδιο του άνθρακα και διαλυμένα άλατα όπως γλωριούγο νάτριο. Η πίεση των πόρων οφείλεται στην ύπαρξη ρευστής φάσης και ασκείται στα περιβάλλοντα πετρώματα μαζί με την πίεση του μάγματος που διεισδύει σε αυτά. Συνήθως δεν ξεπερνά τα 2 kb. Η επίδραση του μάγματος αργίζει στους 200°C. Τα όρια μεταξύ του ανεπηρέαστου πετρώματος και του τροποποιημένου δεν είναι σαφή. Ωστόσο υπάρχουν κάποια διαγνωστικά στοιχεία που βοηθούν στην αναγνώριση μετασωματικών φαινομένων, όπως οι ψευδόμορφοι κρύσταλλοι και οι συμφύσεις κρυστάλλων. Κατά τις μετασωματικές αντιδράσεις είναι συχνή η παρουσία ανιόντων όπως το Cl⁻ και το CO3²⁻, τα οποία συμβάλλουν ιδιαίτερα στη μεταφορά άλλων υλικών (Θεοδωρίκας, 2013). Η μεταφορά των χημικών στοιχείων επιτυγχάνεται με τη μετακίνηση ιόντων από θέσεις ψηλού χημικού δυναμικού σε θέσεις με χαμηλό χημικό δυναμικό. Τα προϊόντα της μετασωμάτωσης ποικίλλουν ανάλογα με τη σύσταση του μάγματος. Τα φαινόμενα μετασωμάτωσης εξαρτώνται από τις συνθήκες pH και T που επικρατούν και περιλαμβάνουν μια ποικιλία πετρωμάτων. Αλκαλιούγος μετασωμάτωση σε όξινα πλουτωνικά θα δώσει greisen (εικ. 5.1), ενώ μετασωμάτωση που σχετίζεται με υπερβασικά πετρώματα θα δώσει ροδινγκίτες και λιστβενίτες (Harlov and Austrheim, 2013).





Εικόνα 5.1. Greisen (www.virtualmicroscope.org)

5.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΣΚΑΡΝ

Το σκαρν (εικ. 5.2) είναι ένας παλιός σουηδικός όρος που χρησιμοποιήθηκε αρχικά για να περιγράψει στείρο υλικό πυριτικής σύστασης που πλαισιώνει τα μεταλλοφόρα κοιτάσματα σουλφιδίων, τα οποία αντικαθιστούν προτεροζωικούς ασβεστόλιθους στο Persberg της Σουηδίας (www.alexstrekeisen.it). Σήμερα ο όρος σκαρν χρησιμοποιείται για ασβεστοπυριτικούς σχηματισμούς οποιασδήποτε ηλικίας. Πιο συγκεκριμένα, το σκαρν είναι ένα μετασωματικό πέτρωμα που προκύπτει σε ζώνη γύρω από την επαφή μιας μαγματικής διείσδυσης με ανθρακικό πέτρωμα. Οι μαγματικές διεισδύσεις που δημιουργούν τις ζώνες σκαρν είναι κυρίως γρανιτικές και διοριτικές. Σύμφωνα με τον Goldschmidt (1911), τα σκαρν σχηματίζουν επίπεδους σχηματισμούς κατά μήκος της επαφής (σκαρν επαφής) ή φλέβες κατά μήκος των πυριτικών ή ανθρακικών σχηματισμών (φλεβικά σκαρν). Οι κύριες διαδικασίες που οδηγούν στο σχηματισμό του skarn είναι: α) ανακρυστάλλωση των ανθρακικών πετρωμάτων β) μετασωματικές αντιδράσεις μεταξύ διαφορετικών λιθολογιών και γ) μετασωμάτωση μέσω διήθησης με τη συμβολή υδροθερμικών ρευστών μαγματικής προέλευσης (Παπασπύρου, 2014). Α Τα σκαρν κατηγοριοποιούνται με πολλά κριτήρια. Ανάλογα με τη σύσταση του πρωτόλιθου χαρακτηρίζονται ως ενδοσκάρν, όταν αυτός είναι πυριγενούς σύστασης και ως εξωσκάρν, όταν είναι ανθρακικής σύστασης. Οι ζώνες ενδοσκάρν σχηματίζονται πιο κοντά στη μαγματική διείσδυση, ενώ οι ζώνες εξωσκάρν πιο κοντά στο περιβάλλον πέτρωμα. Η ύπαρξη ζώνωσης στα skarn συνδέεται με τη ροή ρευστών, η κινητικότητα των οποίων μπορεί να οδηγήσει σε ζώνες ακόμη και μερικά km σε απόσταση από το skarn (Meinert, 2005). Ανάλογα με τα γενετικά χαρακτηριστικά τους διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (geology-themesblogspot.com):

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

μήμα Γεωλογίας

- τα μαγνησιούχα σκαρν που προκύπτουν στις επαφές των μαγματικών διεισδύσεων με δολομίτες και μάρμαρα πλούσια σε Mg. Στις ζώνες τους εμφανίζονται ορυκτά όπως φορστερίτης, περίκλαστο, διοψίδιος, σπινέλλιος και φλογοπίτης. Η θερμοκρασία σχηματισμού τους ποικίλει από 450 έως 700°C, με τις πιέσεις να κυμαίνονται από 0.5 έως 10 kbar.
- 2) τα ασβεστούχα σκαρν που προκύπτουν σε ζώνες επαφής των μαγματικών διεισδύσεων με ασβεστολίθους και μάρμαρα φτωχά σε Mg. Στις ορυκτολογικές παραγενέσεις εμφανίζεται πάντα ασβεστούχος πυρόξενος και γρανάτες όπως γροσουλάριος η ανδραδίτης.
- 3) Στις παραπάνω κατηγορίες μπορούν να προστεθούν και τα μαγγανιούχα σκαρν, τα οποία είναι μια σπάνια περίπτωση σκαρν ανάλογη με αυτή των μαγνησιούχων, με τη διαφορά ότι το Mg αντικαθίσταται από Mn (www.mindat.org).

Τα σκαρν περιέχουν κυρίως Ca-Fe-Mg-Mn- πυριτικά ορυκτά, όπως: γρανάτες, βολλαστονίτης, βεζουβιανίτης, σκαπόλιθος, μοντισελλίτης, τιτανίτης και άλλα σπάνια ορυκτά (Δημητριάδης, 1988). Η ορυκτολογική τους σύσταση διαφοροποιείται ανάλογα με τον τύπο στον οποίο ανήκουν. Τα μαγνησιούχα σκαρν, χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις ορυκτών όπως πυρόξενοι, φορστερίτης (Mg-ούχος ολιβίνης), σπινέλλιος, ενστατίτης, μοντισελλίτης. Αντίστοιχα, στα ασβεστούχα σκαρν, τυπικά ορυκτά είναι οι γρανάτες, οι κλινοπυρόξενοι, ο βεζουβιανίτης και άλλα ορυκτά.



Eικόνα 5.2. Skarn photographed by Michael Klimetz (http://earthphysicsteaching.homestead.com/skarn.html)

Αν και τα περισσότερα σκαρν σχετίζονται με μαγματικές διεισδύσεις, μπορούν επίσης να προκύψουν κατά μήκος ρηγμάτων και ζωνών διάτμησης, σε ρηχά γεωθερμικά συστήματα και σε μικρά βάθη θαμμένων μεταμορφικών σχηματισμών (Meinert et al, 2005). Η πλειοψηφία των σκαρν συνδέεται με μαγματικά τόξα, τα οποία σχηματίστηκαν σε ζώνη υποβύθισης κάτω από ηπειρωτικό φλοιό (Meinert et al, 2005). Ορισμένα σκαρν χρυσού (Au) φαίνεται να δημιουργήθηκαν σε οπισθοτόξειες λεκάνες ωκεάνιων ηφαιστειακών τόξων και συνδέονται με διοριτικούς και γαββρικούς πλουτωνίτες (Ray et al, 1996).

5.3 TO Σ KAPN TH Σ MAP Ω NEIA Σ

Το σκαρν της Μαρώνειας δημιουργήθηκε από την επαφή του πλουτωνίτη της Μαρώνειας με τα μάρμαρα και τους ασβεστιτικούς φυλλίτες της ενότητας Μάκρης. Αναπτύσσεται στο κεντρικό, βόρειο και δυτικό τμήμα του πλουτωνίτη και συνδέεται με την ενδιάμεση ομάδα πετρωμάτων (Βουδούρης κ.α., 2005). Τα μάρμαρα είναι ολοκρυσταλλικά και έχουν υποστεί ανακρυστάλλωση, ως αποτέλεσμα της μεταμόρφωσης επαφής (Δορυφόρου, 1990). Το συγκεκριμένο σκαρν διαθέτει μια σειρά από χαρακτηριστικά που το καθιστούν ιδιαίτερα σπάνιο και άξιο επιστημονικής μελέτης. Πρόκειται για ένα ασβεστιούχο σκαρν υψηλής θερμοκρασίας με σπάνιες ορυκτές φάσεις τόσο στις εσωτερικές ζώνες (ενδοσκάρν) όσο και στις εξωτερικές (εξωσκάρν), που προσελκύουν το ενδιαφέρον πετρολόγων και κοιτασματολόγων (Βουδούρης κ.α., 2005). Η ζώνη του ενδοσκάρν έχει πάχος λίγα εκατοστά, ενώ αυτή του εξωσκάρν έχει πάχος που φτάνει τα 3 με 5 μέτρα (Δορυφόρου, 1990). Σύμφωνα με τα λεγόμενα των Einaudi et al. (1981), τα χαρακτηριστικά του εξωσκάρν υποδηλώνουν ότι ο πλουτωνίτης διείσδυσε σε μικρό σχετικά βάθος. Το χρώμα του σκαρν είναι ανοιχτό λόγω της απουσίας σιδηρούχων ορυκτών (Παπαδοπούλου, 2003).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σύμφωνα με τους Mposkos and Doryphoros (1993), το σκαρν της Μαρώνειας αποτελείται από 2 μεγάλες ξεχωριστές ζώνες: το ενδοσκάρν και το εξωσκάρν. Ωστόσο με βάση νεότερες μελέτες, ο διαχωρισμός του σκαρν εξελίχθηκε σε τέσσερις υποζώνες. Η υποζώνη Α διατηρεί τα πρωτογενή ορυκτά του πλουτωνίτη, ταυτόχρονα όμως εμφανίζονται και νέα ορυκτά όπως τιτανίτης, τιτανιούγος ανδραδίτης, βολλαστονίτης και απατίτης και άλλα θειούγα ορυκτά (Σβώλης, 2013). Η υποζώνη Β αποτελεί το εξωτερικό μέτωπο του ενδοσκάρν και χαρακτηρίζεται αρχικά από την απόθεση τιτανίτη, ακολουθούμενη από την απόθεση τιτανιούχου ανδραδίτη, περοβσκίτη, κλινοπυρόξενο (διοψίδο ή ενδεμβεργίτη), και τέλος από βολλαστονίτη σοδάλιθο και πεκτόλιθο (Katerinopoulou et al, 2009). Η υποζώνη C χαρακτηρίζεται ως εξωσκάρν και περιλαμβάνει ιδιόμορφους κρυστάλλους γροσσουλάριου σε συμφύσεις με φλογοπίτη και σοδάλιθο, καθώς και τιτανιούχες παραγενέσεις γροσσουλάριου, ανδραδίτη και περοβσκίτη (Βουδούρης κ.α., 2005). Μεταξύ του εξωτερικού σκαρν και του ανθρακικού σχηματισμού εμφανίζεται ακόμα μία υποζώνη (D), η οποία γαρακτηρίζεται από την παρουσία φλεβικών μελιλιθικών σωμάτων, με τεφρό χρώμα και υαλώδη λάμψη, το πάχος των οποίων δεν ξεπερνάει τα 2 μέτρα (Παπαδοπούλου, 2003).

Με βάση την ορυκτοχημική τους σύσταση, οι γρανάτες του σκαρν διακρίνονται σε τρεις ομάδες: α) τους Ti-ούχους ανδραδίτες και τους Ti-Cr-Zr-ούχους ανδραδίτες, β) τους Ti-ούχους γρασσουλάριους και γ) τους γροσσουλάριους (Βουδούρης κ.α., 2005). Οι Ti-ούχοι ανδραδίτες αποτελούν ένα στερεό διάλυμα ανδραδίτη (61-77 mol% And), γροσσουλάριου (4 - 12 mol% Gross), σκορλομίτη (10 - 31 mol% Schr) με μικρό ποσοστό κιμζεΐτη (0,2 – 1,4 mol% Kimz), ενώ οι Ti-Cr-Zrούχοι ανδραδίτες αποτελούν στερεά διαλύματα με υψηλό ποσοστό ανδραδίτη (32 - 38 mol% And) και υψηλές τιμές σε Cr, Ti και Zr (Βουδούρης, 2005). Οι Ti-ούχοι γροσσουλάριοι είναι στερεά διαλύματα που εμφανίζονται σε ζώνες γύρω από πυρήνες Ti-ούχων ανδραδιτών και Ti-Cr-Zr-ούχων ανδραδιτών (Katerinopoulou et al, 2009). Η 3^η ομάδα γρανατών που χαρακτηρίζονται γροσσουλάριοι, εμφανίζονται στα εξωσκάρν με εγκλείσματα ασβεστίτη, φλογοπίτη και επιδότου (Δορυφόρου, 1990). Στα μελιλιθικά σώματα της υποζώνης D εμφανίζεται καθαρός ανδραδίτης (Katerinopoulou et al, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΓΡΑΝΑΤΕΣ 6.1 οργκτολογία και λομή γρανατων

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Γρανάτες ονομάζονται τα πυριτικά ορυκτά με γενικό χημικό τύπο $M_3^{2+}M_2^{3+}(SiO_4)_3$ ή αλλιώς $X_3Y_2(SiO_4)_3$. Αποτελούν ένα σύνολο ορυκτών το οποίο χαρακτηρίζεται σαν ομάδα και ανήκουν στην κατηγορία των νησοπυριτικών ορυκτών, τα οποία έχουν σαν βασική δομική μονάδα το τετράεδρο πυριτίου. Το όνομά τους προέρχεται από τη λατινική λέξη granatus (ρόδι), λόγω της ομοιότητας με τους σπόρους του συγκεκριμένου φρούτου (www.alexstreckeisen.it). Κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα, σε ευδιάκριτους κρυστάλλους ή σε κοκκώδη συσσωματώματα (Σαπουντζής και Χριστοφίδης, 1985).

Οι γρανάτες με βάση το χημικό τους τύπο χωρίζονται σε δύο βασικές σειρές:

- 1. Τους πυρασλπίτες και
- 2. τους ουγρανδίτες.

Στους πυραλοπίτες ανήκουν το πυρωπό, ο αλμανδίνης και ο σπεσσαρτίνης. Κοινό τους γνώρισμα είναι η παρουσία του αργιλίου (Al) ως M2³⁺ κατιόν. Στους ουγρανδίτες ανήκουν ο ουβαροβίτης, ο γροσσουλάριος και ο ανδραδίτης. Κοινό τους γαρακτηριστικό είναι το ασβέστιο (Ca) στη θέση M32+. Η δομή των γρανατών χαρακτηρίζεται από τετράεδρα πυριτίου (SiO4), που συνδέονται με τρισθενή κατιόντα στη θέση Υ τα οποία εμφανίζουν οκταεδρική διάταξη. Τα διάκενα ανάμεσα στα πυριτικά τετράεδρα και τα τρισθενή κατιόντα συμπληρώνονται από δισθενή κατιόντα με εξαεδρική διάταξη (Χριστοφίδης και Σολδάτος, 2013). Τις εξαεδρικές θέσεις Χ καταλαμβάνουν δισθενή κατιόντα όπως Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , ενώ τις οκταεδρικές θέσεις Y τρισθενή κατιόντα όπως Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Zr^{3+} (Θεοδωρίκας, 2013). Στο τετράεδρο πυριτίου μπορεί να προστεθεί Al, Si, Fe⁺³, καθώς και F στη θέση του οξυγόνου, διατηρώντας την ισορροπία του φορτίου (Παπασπύρου, 2014). Η ταξινόμηση των γρανατών βασίζεται στη χημική σύσταση των ακραίων μελών των ισόμορφων παραμείξεων, αν και στη φύση δεν παρατηρούνται γρανάτες με καθαρή γημική σύσταση κάποιου ακραίου μέλους (Παπασπύρου, 2014). Η ονομασία τους καθορίζεται από τους επικρατέστερους τύπους της παράμειξης (Χριστοφίδης και Σολδάτος, 2013). Με βάση την πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν οι γρανάτες χημικά και δομικά, διακρίνονται 15 ακραία μέλη που κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα (Mandarino and Black, 2004). Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

Αλμανδίνης Fe⁺²Al₂Si₃O₁₂

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Ανδραδίτης Ca₃Fe₂⁺³Si₃O₁₂
- Καλντερίτης MnO₃⁺²Fe₂⁺³Si₃O₁₂
- Χρυσομανίτης Ca₃V₂Si₃O₁₂
- Γροσσουλάριος Ca₃Al₂Si₃O₁₂
- Κνορινγκίτης Mg₃Cr₂Si₃O₁₂
- Μοριμοτοΐτης Ca₃(TiFe⁺²)Si₃O₁₂
- Πυρωπό Mg3A12Si3O12
- Σπεσσαρτίνης MnO₃A₁₂Si₃O₁₂
- Ουβαροβίτης Ca₃Cr₂Si₃O₁₂

Tα υπόλοιπα εξιδανικευμένα ακραία μέλη είναι ο κατοΐτης Ca₃Al₂O₁₂, ο κιμζεΐτης Ca₃Zr₂(SiAl₂)O₁₂, ο μαζορίτης (Mg₃)[MgSi](Si₃)O₁₂, ο χενριτερμιερίτης (Ca₃)[MnO₂³⁺](SiO₄)₂(OH)₄ και ο σκορλομίτης (Ca₃Ti₂(SiFe₂³⁺)O₁₂).

6.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Μακροσκοπικά, οι γρανάτες εμφανίζονται με διάφορα χρώματα, με το σκούρο κόκκινο και το κοκκινοκάστανο να είναι τα επικρατέστερα. Οι πυραλσπίτες εμφανίζονται κρασοκόκκινοι ή κοκκινοκάστανοι, ενώ ο σπεσσαρτίνης (εικ. 6.1) εμφανίζει και πορτοκαλί απογρώσεις (Χριστοφίδης και Σολδάτος, 2013). Στους ουγρανδίτες διακρίνεται μια μεγαλύτερη ποικιλία χρωμάτων. Ο γροσσουλάριος εμφανίζει μια ποικιλία χρωμάτων από άχρωμο-λευκό και κίτρινο έως καφέ και σκούρο ουβαροβίτης (εικ. 6.2) εμφανίζεται σμαραγδοπράσινος κόκκινο, ενώ 0 (www.mindat.org). Τέλος, ο ανδραδίτης εμφανίζει μια ποικιλία χρωμάτων από κίτρινοκαφέ και πρασινοκίτρινο έως γκρι και μαύρο (www.webmineral.com). Χάρη στην υψηλή σκληρότητα των γρανατών (6.5-7.5 στην κλίμακα Mohs), οι διαφανείς ποικιλίες των γρανατών χαρακτηρίζονται ως πολύτιμοι λίθοι. Μικροσκοπικά οι γρανάτες είναι άχρωμοι έως ελαφρά χρωματισμένοι με πολωτή, με εξαίρεση τον ουβαροβίτη που διατηρεί το μακροσκοπικό του χρώμα και τις τιτανιούχες ποικιλίες που εμφανίζουν βαθύ καστανό χρώμα (Χριστοφίδης και Σολδάτος, 2013). Παρουσιάζουν πολύ υψηλό ανάγλυφο (εικ. 6.3) και είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτοι στο πολωτικό μικροσκόπιο

(Δημητριάδης, 1988). Σχηματίζουν ιδιόμορφους έως υπιδιόμορφους κρυστάλλους, ενίστε πολύ μεγαλύτερους από αυτούς των υπόλοιπων ορυκτών, δημιουργώντας χαρακτηριστικό πορφυροβλαστικό ιστό (Παπασπύρου, 2014). Με πολωτή και αναλυτή εμφανίζονται συνήθως ισότροποι με διαρκή κατάσβεση (εικ. 6.4). Ωστόσο υπάρχουν ποικιλίες με ελαφρά ανισοτροπία που παρουσιάζουν ζώνωση και διδυμίες (Χριστοφίδης και Σολδάτος, 2013). Κατά τη διάρκεια μελέτης δειγμάτων παρατηρήθηκαν αλλοιώσεις σε χλωρίτη.



Εικόνα 6.1. Κρύσταλλος σπεσσαρτίνη (web mineral.com)



Εικόνα 6.2. Κρύσταλλοι ουβαροβίτη (mindat.org)



Εικόνα 6.3. Ισότροποι κρύσταλλοι γρανατών στο μικροσκόπιο με πολωτή (www.alexstreckeisen.it)



Εικόνα 6.4. Ισότροποι κρύσταλλοι γρανατών στο μικροσκόπιο με πολωτή και αναλυτή (www.alexstreckeisen.it)

6.3 ΕΜΦΑΝΙΣΗ

Οι γρανάτες εμφανίζονται σε μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα, καθώς και σε προϊόντα μετασωματικής διαδικασίας. Το κάθε μέλος μιας ομάδας μπορεί να

εμφανίζεται σε διαφορετικά πετρώματα (εικ. 6.5). Για παράδειγμα το πυρωπό εμφανίζεται με τη μορφή του κνορρινγκίτη (Mg₃Cr₂(SiO4)₃ σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα, όπως οι περιδοτίτες και οι κιμπερλίτες (Θεοδωρίκας, 2013). Αντίστοιχα, ο γροσσουλάριος βρίσκεται σε θερμικά μεταμορφωμένους ασβεστόλιθους μαζί με διοψίδιο, βεζουβιανίτη και βολλαστονίτη (www.alexstrekeisen.it). Στο σκαρν της Μαρώνειας, εμφανίζονται πολλές ποικιλίες γρανατών, οι κυριότεροι των οποίων αποτελούν στερεά διαλύματα γροσσουλάριου-ανδραδίτη με εντυπωσιακό μέγεθος και χρώματα που ποικίλουν από ανοιχτό πράσινο και σκούρο καφέ έως πορτοκαλί (Mposkos and Doryphoros, 1993). Για ορισμένες από αυτές τις ποικιλίες θα γίνει αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 6.5. Κρύσταλλοι γρανατών σε όξινο γρανουλίτη (από το sandatlas.com)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΤΙΤΑΝΙΟΥΧΟΣ ΑΝΔΡΑΔΙΤΗΣ 7.1 γενικά χαρακτηριστικά

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο ανδραδίτης ανήκει στην ομάδα των γρανατών και προσδιορίζεται από τον χημικό τύπο Ca₃Fe³⁺₂(SiO₄)₃. Το συγκεκριμένο ορυκτό πήρε το όνομά του από τον J. B. de βραζιλιάνο ορυκτολόγο Andrada Silva, (1763 - 1838)e (www.webmineral.com). Εμφανίζεται κυρίως σε υποπυριτικά αλκαλικά πυριγενή πετρώματα, όπως οι νεφελινικοί συηνίτες και τα αντίστοιγά τους ηφαιστειακά (Χριστοφίδης και Σολδάτος, 2013). Οι τιτανιούχες ποικιλίες του ανδραδίτη ονομάζονται μελανίτες και σκορλομίτες, ανάλογα με το ποσοστό του TiO2. Ο Zedlitz (1993) πρότεινε σαν όριο ανάμεσα σε μελανίτη και σκορλομίτη το TiO2 σε ποσοστό 15%, ενώ οι Howie and Wolley (1968) πρότειναν ένα διαφορετικό τρόπο διαχωρισμού. το 1% Τί στη δομή των 24 οξυγόνων που δίνει ποσοστό ΤίΟ2 περίπου 8%. Ο όρος μελανίτης χρησιμοποιείται για εκείνες τις ποικιλίες τιτανιούχων ανδραδιτών που έχουν Fe³⁺>Ti στις οκταεδρικές θέσεις, ενώ για τις ποικιλίες ασβεστιτικών γρανατών με Fe^{3+} <Ti χρησιμοποιείται ο όρος σκορλομίτης (Katerinopoulou et al, 2009). Ο χημικός τύπος του σκορλομίτη είναι Ca₃(Ti,Fe³⁺)₂((Si,Fe³⁺)O₄)₃ και διαφέρει από αυτόν του καθαρού ανδραδίτη λόγω της περιεκτικότητάς του σε Ti (www.mindat.org). Οι τιτανιούγες ποικιλίες του ανδραδίτη, ανεξαρτήτως περιεκτικότητας σε Τi, είναι αρκετά διαδεδομένες σε σκαρν και άλλα μεταμορφωμένα ανθρακικά πετρώματα, καθώς και σαν ξεχωριστή φάση σε συγκεντρώσεις υδροθερμικών εξαλλοιώσεων (Lang et al, 1995). Χαρακτηριστικές εμφανίσεις μελανιτών βρίσκονται σε φωνολιθικούς φωνόλιθους και αστριοειδούχα πτερώματα με τη ιγκνιμβρίτες, μορφή φαινοκρυστάλλων στο ηφαίστειο του Monte Vulture στην Ιταλία (De Fino et al, 1986). Αντίστοιχοι μελανίτες βρίσκονται και στον καρμπονατίτη του Amba Dongar στην Ινδία (Howie and Wolley, 1968). Γνωστές εμφανίσεις σκορλομιτών βρίσκονται στα Κενοζωικά ηφαιστειακά της Βόρειας Βοημίας (Fediukova and Fediuk, 2009), στον καρμπονατίτη του Tamazert στο Μαρόκο (Howie and Wolley, 1968) και αλλού. Γνωστές τοποθεσίες τιτανιούχων γρανατών είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη μελέτη των εν λόγω ορυκτών.

7.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο καθαρός ανδραδίτης εμφανίζει μια ποικιλία χρωμάτων από κίτρινο έως σκούρο καφέ που οφείλεται στις διάφορες προσμείξεις των ενδιάμεσων μελών (εικ. 7.1). Η πράσινη ποικιλία του ανδραδίτη ονομάζεται διαμαντοειδής και χρησιμοποιείται σαν πολύτιμος λίθος εξαιτίας της μεγάλης λάμψης του, που είναι παρόμοια με αυτή του διαμαντιού (www.mindat.org). Οι μελανίτες και οι σκορλομίτες έχουν σκούρο μαύρο η καφέ-μαύρο χρώμα (εικ. 7.2). Οι Howie and Wolley (1968) μελέτησαν ζωνώδεις γρανάτες από τη Σκωτία και παρατήρησαν μακροσκοπικά ότι το βάθος του χρώματος αυξάνεται με την περιεκτικότητα του Τi αλλά όχι του Fe. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το χρώμα του αντίστοιχου γρανάτη γίνεται πιο σκούρο όσο αυξάνει το Ti.



Εικόνα 7.1. Κρύσταλλοι καθαρού ανδραδίτη από τα Κιμμέρια Χάνθης (www.mindat.org)



Εικόνα 7.2. Κρύσταλλοι σκορλομίτη από τον καρμπονατίτη του Tamazert (www.mindat.org)

Στο σκαρν της Μαρώνειας εμφανίζονται σπάνιες ποικιλίες ανδραδίτη που είναι πλούσιες σε τιτάνιο (Ti), χρώμιο (Cr) και ζιρκόνιο (Zr) και αποτελούν στερεά διαλύματα ανδραδίτη, ουβαροβίτη, σκορλομίτη και κιμζεΐτη (Katerinopoulou et al, 2009). Αυτές οι ποικιλίες εμφανίζονται τόσο στις ζώνες Α και Β του ενδοσκάρν όσο και στη ζώνη C του εξωσκάρν. Ο υπολογισμός των ιόντων υπολογίστηκε με βάση τα 8 κατιόντα και τα 12 ανιόντα (Locock, 2008). Η αναλογία δισθενούς και τρισθενούς Fe υπολογίστηκε με βάση την εξισορρόπηση των σθενών: οι εξαεδρικές θέσεις X συμπληρώνονται από Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ και Fe²⁺, ενώ οι οκταεδρικές θέσεις Y από Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ και Fe³⁺ μέχρι να υπάρξει πληρότητα. Ο υπόλοιπος Fe³⁺ εισέρχεται στο τετράεδρο μέχρι να εξισορροπηθεί η ανεπάρκεια σε Si. Για την ανάλυση των δειγμάτων έγινε χρήση του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (EDS), τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται παρακάτω.



Εικόνα 7.3. Δείγμα τιτανιούχων γρανατών από το skarn της Μαρώνειας



Εικόνα 7.4. Δείγμα τιτανιούχων γρανατών από το skarn της Μαρώνειας

Οι τιτανιούχοι γρανάτες που μελετήθηκαν εμφανίζουν μακροσκοπικά σκούρο μαύρο χρώμα (εικόνες 7.3 και 7.4). Είναι ευμεγέθη ορυκτά που σχηματίζουν

συσσωματώματα και καλοσχηματισμένους ισομετρικούς κρυστάλλους μεγέθους περίπου 1 cm. Στο πολωτικό μικροσκόπιο είναι ισότροποι και εμφανίζουν ζώνωση. Ορισμένοι γρανάτες είναι πλούσιοι σε εγκλείσματα.

7.3 OPYKTOXHMEIA

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στο δείγμα Grt1 (εικόνα 7.5.) πραγματοποιήθηκαν 8 χημικές αναλύσεις από την περιφέρεια προς το κέντρο. Η περιεκτικότητά του σε ανδραδίτη κυμαίνεται από 31,5% στον πυρήνα έως 70% στην περιφέρεια, ενώ το ποσοστό του γροσσουλάριου από 2,56 έως 14,27% παρουσιάζοντας ρυθμική εναλλαγή. Ο μοριμοτοΐτης παρουσιάζει επίσης διακύμανση από 10,32% στην περιφέρεια έως 46,21% στον πυρήνα. Το ποσοστό του SiO₂ κυμαίνεται από 36,06-37,07%. Το ποσοστό του Al₂O₃ είναι χαμηλό με διακύμανση 1,49 έως 4,71%. Το ποσοστό του FeO_{ολικό} κυμαίνεται από 22 με 24.4% στην περιφέρεια, ενώ στον πυρήνα μειώνεται στο 18.89%. Το CaO κυμαίνεται από 31.49 έως 34.19%. Οι τιμές του CaO είναι μεγαλύτερες των υπολοίπων οξειδίων διότι συμμετέχει στον χημικό τύπο και των δύο ακραίων μελών της σειράς. Οι τιμές του TiO₂ κυμαίνονται από 2.51 έως 3.95% στην περιφέρεια, αυξάνονται όμως στον πυρήνα με ποσοστά 6.5 και 7.5%. Οι παραπάνω διακυμάνσεις του TiO₂ αποδεικνύουν την παρουσία ζώνωσης του κρυστάλλου.



Εικόνα 7.5. Δείγμα Grt1. Οπισθοσκεδαζόμενες μικροφωτογραφίες σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (S.E.M.). Στην ανάλυση 1 εμφανίζεται καθαρός ανδραδίτης.

Στο δείγμα Grt2 πραγματοποιήθηκαν 9 σημειακές αναλύσεις (εικ. 7.6). Το συγκεκριμένο δείγμα ανήκει στη σειρά ανδραδίτη-σκορλομίτη και αποτελεί ισόμορφη παράμειξη καθαρού ανδραδίτη και μοριμοτοΐτη. Ο ανδραδίτης αποτελεί το κυρίαρχο ακραίο μέλος, με το ποσοστό συμμετοχής του να κυμαίνεται από 37,6 έως 75,46%. Ο μοριμοτοΐτης συμμετέχει σε ποσοστό 20,05 έως 44,65%, ενώ τα υπόλοιπα ακραία μέλη συμμετέχουν σε χαμηλότερα ποσοστά, λιγότερο από 12%. Ο κρύσταλλος περιέχει ποσότητες Al-ούχου σκορλομίτη με ποσοστό διακύμανσης 0 έως 4,98% στην περιφέρεια, ενώ σε ενδιάμεση θέση φτάνει το 12,29%. Αντίστοιχες διακυμάνσεις παρουσιάζονται στα ποσοστά του αλμανδίνη (0-11,39%) και του γροσσουλάριου (0-9,24%). Το TiO₂ είναι υψηλό με τιμές που κυμαίνονται από 4,9-7,86%, γεγονός που δικαιολογεί τα ποσοστά συμμετοχής μοριμοτοΐτη. Ο FeO και το CaO παρουσιάζουν τιμές που κυμαίνονται από 20,71 έως 24,43% και από 29,61 έως 33,53% αντίστοιχα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 7.6. Δείγμα Grt2. Οπισθοσκεδαζόμενες μικροφωτογραφίες σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (S.E.M.)

Στο δείγμα Grt3 (εικ. 7.7) πραγματοποιήθηκαν 8 χημικές αναλύσεις από την περιφέρεια προς το κέντρο του κρυστάλλου. Αποτελείται από ανδραδίτη που γίνεται Ti-ούχος προς το κέντρο του κρυστάλλου με υψηλή ποσότητα μοριμοτοΐτη (Ti-ούχος ποικιλία ανδραδίτη) που φτάνει το 45,01%. Το TiO₂ είναι χαμηλό στην περιφέρεια του κρυστάλλου ποσοστό διακύμανσης 2,34 με 4,04%, αυξάνει προς τον πυρήνα (7,31%), όπου φτάνει το ποσοστό 6,67%. Αντίστροφη πορεία ακολουθούν ο FeO και το CaO. Τα ποσοστά τους στην περιφέρεια είναι υψηλά με διακύμανση 21,26 με 23,67% και 33,30 με 33,86% αντίστοιχα, ενώ στον πυρήνα είναι μικρότερα κατά δύο μονάδες. Οι παραπάνω ποσότητες των οξειδίων και των ακραίων μελών αποδεικνύουν την παρουσία ζώνωσης του κρυστάλλου. Το ποσοστό του Al₂O₃ κυμαίνεται από 2,94% έως 4,90%.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 7.7. Δείγμα Grt3. Οπισθοσκεδαζόμενες μικροφωτογραφίες σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (S.E.M.)

Στο δείγμα Grt4 (εικ. 7.8) πραγματοποιήθηκαν 9 χημικές αναλύσεις. Ανήκει στη σειρά ανδραδίτη-μοριμοτοΐτη και περιέχει TiO₂ που φτάνει το 8,04%. Ο ανδραδίτης, αν και κυρίαρχος στη σύσταση, δεν ξεπερνάει το 54,74%. Το δείγμα περιέχει υψηλές ποσότητες μοριμοτοΐτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 6,7-46,7%. Το Al₂O₃ κυμαίνεται από 1,78 έως 9,5% με το υψηλότερο ποσοστό να εμφανίζεται στην περιφέρεια τουκρυστάλλου. Σε σχετικά υψηλό ποσοστό συμμετέχει ο αλμανδίνης (έως και 15,79% στην περιφέρεια) και ο γροσσουλάριος (17,7% στην περιφέρεια). Το πυρωπό συμμετέχει σε ποσοστό 0,8 με 3,28%, ενώ ο ουβαροβίτης και ο σπεσσαρτίνης βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Ο FeO παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις (20,05-23,23%) και το CaO από 28,73 έως 32,37%.



Εικόνα 7.8. Δείγμα Grt4. Οπισθοσκεδαζόμενες μικροφωτογραφίες σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (S.E.M.)

Οι μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους γρανάτες της υποζώνης C έγιναν από την περιφέρεια προς το κέντρο ώστε να διαπιστωθεί αν υπάρχουν διαφοροποιήσεις τόσο μεταξύ των κρυστάλλων όσο και εσωτερικά του κρυστάλλου. Σε κάθε ανάλυση περιλαμβάνονται οι ποσοστιαίες συμμετοχές των βασικών οξειδίων, καθώς και των ακραίων μελών κάθε παράμειξης. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 35 χημικές αναλύσεις στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Οξείδια (%κβ)	2	3	4	5	6	7	8	9
	περιφέρεια							πυρήνας
SiO ₂	37,02	36,31	37,07	36,54	36,06	36,67	37,03	36,94
TiO ₂	2,51	3,95	2,77	5,50	4,42	4,73	6,44	7,54
Al ₂ O ₃	3,10	1,49	3,76	3,98	4,71	4,01	3,72	4,40
Cr ₂ O ₃	0,23	-	0,08	0,03	-	-	0,35	-
FeO / FeOtot	22,05	24,46	23,00	22,44	22,47	21,05	20,71	18,89
MnO	0,63	0,63	0,55	-	0,28	0,30	0,35	0,32
MgO	0,32	0,15	1,12	0,16	0,14	-	0,22	-
CaO	34,19	32,77	32,10	31,49	32,04	33,41	31,66	31,98
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	100,05	99,76	100,45	100,14	100,12	100,17	100,47	100,07
Ακραία μέλη (%)								
Σκορλομίτης-Al	0,15	0,82	0,86	1,07	3,57	1,25	-	-
Μοριμοτοΐτης	10,32	22,76	15,03	31,59	19,87	26,36	39,41	46,21
Μοριμοτοΐτης-Mg	3,84	-	-	-	-	-	-	-
Ουβαροβίτης	0,74	-	0,26	0,10	-	-	1,13	-
Σπεσσαρτίνης	1,43	1,46	1,25	0,00	0,64	0,69	0,80	0,74
Πυρωπό	-	0,63	4,49	0,66	0,57	-	-	-
Αλμανδίνης	-	1,76	2,01	7,66	5,86	2,51	6,75	6,15
Γροσσουλάριος	13,19	2,56	9,25	9,72	11,91	14,72	10,28	14,27
Ανδραδίτης	69,48	70,00	66,86	49,20	57,59	54,47	40,59	31,50
Μαζορίτης	-	-	-	-	-	-	0,52	-

Πίνακας 1	. Mıк	ροαναλύσεις	του δείγματος	ς γρανάτη	Grt1	από την	ν Μαρα	ώνεια.

ł	Πίνακας 2.	Μικροαναλύσεια	ς του δείγματος	ς γρανάτη Grt2	από την Μαρώνεια
	A COMPANY OF A COMPANY	a hora an an an an			

1170

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

A DA

Οξείδια (%κβ)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AILO	περιφέρεια								πυρήνας
SiO ₂	35,62	36,37	36,38	34,90	36,89	33,47	36,02	36,67	35,83
TiO ₂	4,90	7,18	5,62	7,86	5,25	5,51	7,20	6,35	7,27
Al ₂ O ₃	4,08	2,29	2,67	2,06	2,55	2,54	3,14	4,38	3,11
Cr_2O_3	-	0,01	-	0,03	-	0,43	-	0,21	0,05
FeO / FeOod	24,43	23,20	24,01	21,55	20,71	23,44	22,51	21,63	21,82
MnO	0,17	0,12	-	0,87	0,84	-	0,18	0,25	0,29
MgO	1,23	0,07	0,19	0,06	0,68	0,62	0,31	0,40	0,22
CaO	29,61	30,53	31,34	31,92	32,94	33,53	31,10	29,59	31,02
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	100,04	99,78	100,21	99,25	99,85	99,54	100,46	99,48	99,61
Ακραία μέλη (%)									
Σκορλομίτης	-	-	-	-	-	0,26	-	-	-
Σκορλομίτης-Al	4,98	-	1,07	5,06	0,00	12,29	2,83	-	2,34
Μοριμοτοΐτης	20,05	44,65	32,50	39,00	31,20	6,28	38,61	39,25	40,39
Μοριμοτοΐτης-Mg	-	-	-	-	0,61	2,66	-	-	-
Ουβαροβίτης	-	0,03	-	0,10	-	1,40	-	0,68	0,16
Σπεσσαρτίνης	0,39	0,28	-	2,04	1,93	-	0,42	0,58	0,67
Πυρωπό	4,98	-	0,79	0,25	2,54	-	1,26	-	0,90
Αλμανδίνης	8,52	9,53	7,57	2,74	-	-	7,56	11,39	7,11
Γροσσουλάριος	0,71	1,35	3,47	-	7,76	-	3,06	9,24	4,08
Ανδραδίτης	60,37	43,56	54,60	50,54	54,96	75,46	46,27	37,60	44,34
Μαζορίτης	-	0,09	-	-	-	-	-	1,21	-

Πίνακας 3. Μικροαναλύσεις του δείγματος γρανάτη Grt3 από την Μαρώνεια.

Οξείδια (%κβ)	1	2	3	4	5	6	7	8
	περιφέρεια							πυρήνας
SiO ₂	37,14	37,05	36,60	36,81	36,93	35,81	34,21	36,76
TiO ₂	2,34	4,04	4,25	7,31	6,47	7,20	6,00	6,67
Al ₂ O ₃	3,42	4,34	3,41	2,94	3,68	4,12	4,75	4,90
Cr_2O_3	0,07	0,06	-	-	0,01	0,27	0,46	-
FeO / FeOtot	23,67	21,26	21,60	19,00	21,53	21,39	22,09	19,61
MnO	-	-	0,77	0,17	-	0,30	0,87	-
MgO	0,10	0,60	-	0,74	0,55	0,31	0,42	0,04
CaO	33,86	33,30	32,53	32,47	31,33	30,48	31,19	33,05
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	100,60	100,66	99,17	99,45	100,51	99,88	99,99	101,03
Ακραία μέλη (%)								
Σκορλομίτης-Al	0,27	1,21	-	-	0,08	3,18	10,28	2,11
Μοριμοτοΐτης	13,67	22,00	26,25	45,01	39,34	38,07	16,30	36,16
Ουβαροβίτης	0,23	0,20	-	-	0,03	0,88	1,49	-
Σπεσσαρτίνης	-	-	1,79	0,40	-	0,69	2,01	-
Πυρωπό	0,42	2,39	-	1,20	2,22	1,26	1,70	0,16
Αλμανδίνης	2,08	2,09	2,77	2,07	6,93	8,78	5,30	4,86
Γροσσουλάριος	13,47	14,85	11,96	10,50	8,38	6,00	3,57	16,10
Ανδραδίτης	69,86	57,27	56,63	39,44	43,01	41,15	59,35	40,61
Μαζορίτης	-	-	-	1,37	-	-	-	-

Οξείδια (%κβ)	1/	2	3	4	5	6	7	8	9
ATTO	περιφέρεια								πυρήνας
SiO ₂	34,13	36,38	33,89	36,52	35,75	36,29	36,10	37,24	35,82
TiO ₂	5,36	6,11	5,03	6,01	5,46	6,95	8,04	6,08	6,56
Al ₂ O ₃	9,50	1,78	7,76	3,75	3,79	3,74	4,07	4,11	4,12
Cr ₂ O ₃	0,29	-	0,41	0,01	-	0,47	0,21	-	0,32
FeO / FeOtot	21,36	23,23	21,09	21,62	21,13	21,81	20,05	20,18	22,90
MnO	0,07	0,77	0,53	-	0,13	0,51	0,26	-	-
MgO	0,20	0,67	0,21	0,43	0,78	0,50	0,12	0,82	-
CaO	28,73	30,91	30,55	31,63	32,37	29,71	30,78	32,43	30,31
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σύνολο	99,64	99,84	99,47	99,96	99,41	99,98	99,63	100,86	100,03
Ακραία μέλη (%)									
Σκορλομίτης-Al	11,51	0,39	12,04	1,07	4,01	1,19	1,53	0,30	3,03
Μοριμοτοΐτης	9,68	37,04	6,70	34,74	25,53	40,50	46,70	36,18	34,43
Ουβαροβίτης	0,94	-	1,32	0,03	-	1,52	0,68	-	1,04
Σπεσσαρτίνης	0,15	1,78	1,22	-	0,30	1,18	0,60	-	-
Πυρωπό	0,80	2,75	0,83	1,76	3,17	2,04	0,49	3,28	-
Αλμανδίνης	15,79	3,69	9,13	6,10	2,11	9,76	8,48	3,60	11,17
Γροσσουλάριος	17,17	-	14,02	9,08	8,65	3,90	8,62	12,29	5,72
Ανδοαδίτης	43.96	53.37	54.74	47.21	56.23	39.90	32.89	44.35	44,61

7.4 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η σύσταση των δειγμάτων Grt1, Grt2 και Grt3 παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες. Η περιεκτικότητά τους σε ανδραδίτη κυμαίνεται από 31,50-70,00%, 37,60-75,46% και 39,44-69,86% αντίστοιχα. Στις αναλύσεις με υψηλότερες ποσότητες ανδραδίτη (έως και 70%), το ποσοστό του μοριμοτοΐτη μειώνεται (έως και 13%). Αντίθετα στις αναλύσεις με χαμηλότερα ποσοστά ανδραδίτη (π.χ. 32%), τα ποσοστά του μοριμοτοΐτη αυξάνουν (46% μοριμοτοΐτης στην αντίστοιχη ανάλυση). Παρουσιάζουν επίσης σχετικά χαμηλές ποσότητες αλμανδίνη, με ποσοστό μικρότερο του 8% και πολύ μικρή συμμετοχή (Al-ούχου) σκορλομίτη στο κέντρο των κρυστάλλων. Το ποσοστό του γροσσουλάριου φτάνει το 14% περίπου στα δείγματα Grt1 και Grt3 αλλά μόλις 9% στο δείγμα Grt2 με ορισμένες αναλύσεις να δείχνουν ποσοστό συμμετοχής 0%. Τα υπόλοιπα ακραία μέλη συμμετέχουν σε ποσότητες πολύ μικρές έως αμελητέες, με εξαίρεση την περιφέρεια του δείγματος Grt2, όπου εμφανίζεται πυρωπό σε ποσοστό 4,98%.

Οι ποσότητες των οξειδίων SiO₂ και Al₂O₃ παραμένουν σταθερές με σχετικά μικρή διακύμανση (35-37% για το SiO₂ και 2,5-4,5% για το Al₂O₃). Αντίστοιχη διακύμανση παρουσιάζουν το FeO και το CaO με ποσοστό συμμετοχής 20-24% και

30-34% αντίστοιχα. Το TiO₂ παρουσιάζει εντονότερες διακυμάνσεις (από 2,5-7,5%), το αποτέλεσμα των οποίων αποτυπώνεται και στη σύσταση των ακραίων μελών. Στα δείγματα Grt1 και Grt3 παρατηρείται μια αντιστρόφως ανάλογη μεταβολή του FeO σε σχέση με το TiO₂.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το δείγμα Grt4 παρουσιάζει μια μικρή διαφοροποίηση στη χημική του σύσταση σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Ο ανδραδίτης κυμαίνεται σε ποσοστά από 32,89-56,23%. Η διαφορά είναι εμφανής αν το συγκρίνει κανείς με τα ποσοστά των Grt1 και Grt2 που φτάνουν το 70% και 75% αντίστοιχα. Από την άλλη, ο γροσσουλάριος εμφανίζει ψηλότερα ποσοστά με τιμές που φτάνουν το 17,17%. Επιπλέον, στη σύσταση του κρυστάλλου συμμετέχει Al-ούχος σκορλομίτης σε ποσότητες που φτάνουν το 11,51% στην περιφέρεια του κρυστάλλου. Ο μοριμοτοΐτης συμμετέχει επίσης σε ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό, φτάνει το 30% κατά μέσο όρο (με μέγιστο το 46,7%). Ο αλμανδίνης παρουσιάζει διακύμανση από 2,11-15,79%. Για τα υπόλοιπα ακραία μέλη ισχύει ότι και για τα υπόλοιπα δείγματα.

Οι τιμές του SiO₂ είναι παρόμοιες με αυτές των υπολοίπων δειγμάτων με λίγο μεγαλύτερη διακύμανση (33-37%). Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην αντικατάσταση Si απο Fe³⁺ στις τετραεδρικές θέσεις. Το TiO₂ είναι αρκετά υψηλότερο από τα υπόλοιπα δείγματα σε ποσοστά 5-8%, γεγονός που εξηγεί την παρουσία σκορλομιτικής φάσης. Το FeO παρουσιάζει αντίστοιχη διακύμανση στο Grt4 με τα υπόλοιπα δείγματα (20-23%), ενώ το CaO παρουσιάζει την ίδια διακύμανση αλλά σε μικρότερες ποσότητες (28-32%). Μικρότερη ποσότητα Ca συνεπάγεται μικρότερη ποσότητα ανδραδίτη. Το Al₂O₃ είναι αυτό που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διακύμανση από όλα τα οξείδια του δείγματος (1,78-9,5%), χωρίς να παρουσιάζει κάποια κανονικότητα στη μεταβολή των δειγμάτων από το κέντρο προς την περιφέρεια ή κάποιο συσχετισμό μεταβολής σε σχέση με τα υπόλοιπα οξείδια. Ωστόσο η μεταβολή της ποσότητας Al₂O₃ είναι ανάλογη με τη μεταβολή του σκορλομίτη και του γροσσουλάριου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η ενσωμάτωση του Τi στον ανδραδίτη προκύπτει με αντικατάσταση του Fe. Υπάρχουν 2 κύριοι μηχανισμοί αντικατάστασης: η σκορλομιτική και η μοριμοτοϊτική. Στον πρώτο μηχανισμό, το Ti⁴⁺ εισέρχεται στις οκταεδρικές θέσεις ενώ ο Fe³⁺ αντικαθιστά το Si στις τετραεδρικές (Ambruster et al, 1998). Το Si αντικαθίσταται πολύ συχνά και από Al³⁺ (Shingaro et al, 2016). Στον δεύτερο μηχανισμό, ο Fe³⁺ αντικαθίσταται στις οκταεδρικές θέσεις από Ti⁴⁺ και Fe²⁺ (Hemni et al, 1995). Το Ti μπορεί να εισέλθει τόσο στις οκταεδρικές θέσεις όσο και στις τετραεδρικές όταν υπάρχουν κενές θέσεις Si (Howie and Wolley, 1965). Τα δείγματα Grt1 και Grt3 αποτελούν στερεά διαλύματα ανδραδίτη, μοριμοτοΐτη (σε ποσοστό έως και 45%) και γροσσουλάριου. Σύμφωνα με το www.webmineral.com, οι μοριμοτοΐτες εμφανίζονται σε σκαρν που προέκυψαν από την επαφή φλεβών χαλαζιακού μονζονίτη με ασβεστόλιθους. Η παρουσία λοιπόν αυτής της φάσης δικαιολογείται, καθώς το σκαρν της Μαρώνειας σχηματίστηκε από την επαφή χαλαζιακού μονζονίτη με μάρμαρα (ασβεστόλιθοι που υπέστησαν μεταμόρφωση).

Οι ορυκτοχημικές αναλύσεις των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία δίνουν λεπτομέρειες τόσο σχετικά με την συμμετοχή των ακραίων μελών (ιδιαίτερα της Ti-ούχας φάσης) όσο και για τις διακυμάνσεις των οξειδίων. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα Grt1 το ποσοστό του ανδραδίτη κυμαίνεται από 31,5 έως 70% και του γροσσουλάριου από 2,56 έως 14,72%. Στο δείγμα Grt3 τα ποσοστά ανδραδίτη και γροσσουλάριου είναι αντίστοιχα με αυτά του δείγματος Grt1 (39,44-69,86% για τον ανδραδίτη και 3,57-16,1% για τον γροσσσουλάριο). Ο μοριμοτοΐτης συμμετέχει σε ποσοστό 14 έως 46% στο δείγμα Grt1 και σε ποσοστό 13 έως 45% στο δείγμα Grt3. Τα ποσοστά αλμανδίνη και πυρωπού φτάνουν μέχρι το 8% και το 4% αντίστοιχα, ενώ ο ουβαροβίτης και ο σπεσσαρτίνης βρίσκονται σε ίχνη.

Στο δείγμα Grt2 η συμμετοχή ανδραδίτη είναι παρόμοια με αυτή των Grt1 και Grt3, ενώ οι τιμές του γροσσουλάριου είναι αισθητά μικρότερες (κάτω από 10%). Το δείγμα Grt4 έχει τελείως διαφορετική σύσταση με λιγότερο ανδραδίτη (32-56%), ενώ απαντάται Al-ούχος σκορλομίτης και αλμανδίνης σε υψηλό ποσοστό τόσο στο κέντρο όσο και στην περιφέρεια του κρυστάλλου. Στο δείγμα Grt4 οι μεταβολές των οξειδίων δείχνουν ακανόνιστες, χωρίς κάποια εμφανή αλληλεπίδραση.

Οι σχέσεις μεταξύ των οξειδίων και οι διακυμάνσεις που παρουσιάζουν αποτυπώνονται ξεκάθαρα στα διαγράμματα χημικών μεταβολών.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στα δείγματα Grt1 (Σχ. 8.1), και Grt3 (Σχ. 8.2) ο FeO ακολουθεί αντίστροφη πορεία από αυτή του TiO₂. Αντίστοιχα, τα ποσοστά του CaO μειώνονται με την αύξηση του Al₂O₃. Επιπλέον, το CaO ακολουθεί αντίθετη πορεία σε σχέση με το TiO₂ και το Al₂O₃.

Ορισμένα δείγματα γρανατών της Μαρώνειας παρουσιάζουν ζώνωση. Τα διαγράμματα χημικών μεταβολών δίνουν ασφαλή συμπεράσματα για τη μεταβολή των οξειδίων κατά μήκος της ζώνωσης των κρυστάλλων.

Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα Grt1, το ποσοστό του FeO μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα σε σχέση με το TiO₂ και το Al₂O₃ από την περιφέρεια προς τον πυρήνα (Σχ. 8.1). Τα δύο τελευταία αυξάνονται ταυτόχρονα κατά μήκος της ζώνωσης. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ο Fe αντικαθίσταται από Ti⁴⁺ στις οκταεδρικές θέσεις και (σε μικρότερο βαθμό) από Al³⁺ στις τετραεδρικές

Ο σχηματισμός του πυρήνα προηγείται της περιφέρειας. Η μείωση της Τi-ούχας φάσης και η αντικατάσταση του Ti από Fe στους ζωνώδεις γρανάτες, υποδεικνύει ένα δεύτερο στάδιο μετασωμάτωσης που χαρακτηρίζεται υδροθερμικό και οι παραγενέσεις του σχηματίστηκαν σε οξειδωτικές συνθήκες με πτώση της θερμοκρασίας πιθανόν λόγω της εισόδου μετεωρικών νερών στο σύστημα (Βουδούρης 2005). Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, η ρευστή φάση αλληλοεπιδρά με τις κρυσταλλικές φάσεις του συστήματος. Κατά συνέπεια, εφόσον το σύστημα είναι ανοιχτό, επηρεάζει και τη χημική σύσταση των κρυστάλλων. Στα υδροθερμικά συστήματα, οι ρυθμικές και οι μη ρυθμικές ζωνώσεις οφείλονται στο ρυθμό ροής των υδροθερμικών ρευστών στην επιφάνεια των κρυστάλλων (Σβώλης, 2013). Επομένως, η ζώνωση των γρανατών επηρεάζεται και από το ρυθμό μεταβολής της ρευστής φάσης.

Η παρουσία των υδροθερμικών ρευστών έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό εγκλεισμάτων. Στο SEM, παρατηρήθηκε μεγάλος αριθμός εγκλεισμάτων στα δείγματα Grt2 και Grt4 που ενδεχομένως να είναι υπεύθυνα για τις μεγάλες διακυμάνσεις στις μεταβολές των οξειδίων και κατά επέκταση των ακραίων μελών.

Όπως διαπιστώνεται και από τις αναλύσεις, οι Τi-ούχοι γρανάτες είναι φτωχοί σε πυρίτιο. Αυτό δεν οφείλεται τόσο στην αντικατάσταση του Si από Fe και Al στις τετραεδρικές θέσεις αλλά στη σύσταση του πλουτωνίτη και στις παραγενέσεις.



Σχήμα 8.1. Μεταβολή της σύστασης του TiO_2 του Al_2O_3 , του FeO_{tot} και του CaO από την περιφέρεια του κρυστάλλου (0) προς τον πυρήνα (9) για το δείγμα Grt1.



Σχήμα 8.2. Μεταβολή της σύστασης του TiO_2 του Al_2O_3 , του FeO_{tot} και του CaO από την περιφέρεια του κρυστάλλου (0) προς τον πυρήνα (8) για το δείγμα Grt3.

Τα ενδιάμεσα πετρώματα είναι πιο φτωχά σε Si από τα όξινα. Επιπλέον, το Si σχηματίζει πιο εύκολα ενώσεις με το Ca με τη συμβολή των υδροθερμικών ρευστών. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται ορυκτά όπως ο βολλαστονίτης και ο βεζουβιανίτης. Οι χαμηλές ποσότητες Si, σε συνδυασμό με τις οξειδωτικές συνθήκες οδήγησαν στην ελάττωση του Ti στην περιφέρεια των γρανατών (Russell et al, 1999).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η παρουσία κρυστάλλων με ζώνωση, καθώς και η μεταβολή των οξειδίων κατά μήκος αυτής αποδεικνύει τη μεταβολή των μεταμορφικών συνθηκών κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Σύμφωνα με τους Mposkos and Doryphoros (1993), οι πλούσιοι σε Ti ανδραδίτες σχηματίστηκαν κάτω από συνθήκες μετασωμάτωσης σε θερμοκρασίες άνω των 900°C. Αντίθετα, οι καθαροί ανδραδίτες είναι πλούσιοι σε Fe και σχηματίζονται κάτω από οξειδωτικές συνθήκες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι μέγιστες θερμοκρασίες των υδροθερμικών διαλυμάτων είναι 450°C. Συνεπώς, ο πυρήνας των γρανατών με ζώνωση, που είναι πλούσιος σε Ti-ούχα φάση σχηματίστηκε σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η περιφέρειά τους, που είναι πλούσια σε ανδραδίτη, σχηματίστηκε σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς προχωρούσε η διαδικασία της κρυστάλλωσης.

Παρόλο που οι Jamveit & Anderson (1992) θεώρησαν ως μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού των γρανδιτών τους 400°C, οι Mposkos and Doryphoros, 1993 παρατήρησαν γροσσουλάριους με θερμοκρασίες σχηματισμού έως και 570°C. Αντίθετα, ο καθαρός ανδραδίτης σχηματίζεται σε μεταμορφικές συνθήκες στους 300-440°C (Coombs et al, 1977).

Αντίστοιχοι γρανάτες εμφανίζονται και σε άλλα σκαρν, όπως το σκαρν του Πανοράματος (Παπασπύρου, 2014) και το σκαρν του Θεραπειού (Βουδούρης, 2004). Ανήκουν στη σειρά των γρανδιτών (ανδραδίτη-γροσσουλάριου), παρουσιάζουν σαφή ζώνωση και σχηματίζονται σε οξειδωτικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΑΩΣΣΗ ΒΙΒΑΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ambruster, T., Birrer J., Libowitzkyet, E. and Beran A. (1998). Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. Eur. J. Mineral., 10, 907-921
- Best M. Igneous and Metamorphic Petrology. Second edition. Brigham Young University, p. 729
- Bucher and Grapes, 2010. Petrogenesis of Metamorphic Rocks, 8th Edition, Springer Science & Business Media.
- Coombs D.S, Kawachi Y., Houghton B.F., Hyden G., Pringle I.J. and Williams J.G. (1977). Andradite and andradite-grossular solid solutions in very low-grade regionally metamorphosed rocks in Southern New Zealand. Contrib. Mineral. Petrol. 63, 229, 246
- De Fino M., La Volpe L., Peccerillo A., Piccaretta G. and Pou G. (1986) Petrogenesis of Monte Vulture volcano (Italy): inferences front mineral chemistry, major and trace element data. Contrib. Mineral. Petrol., 92, 135-145
- Del Moro, A., Innocenti, F., Kyriakopoulos, C., Manetti, P. and Papadopoulos, P. (1988). Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. N. Jb. Miner. Abh., 159, 2, 113-135.
- Einaudi MT., Meinert LD., Newberry RJ. (1981). Skarn deposits. Economic Geology, 75, 317–391.
- Eleftheriadis, G., Pe-Piper, G., Christofides, G., Soldatos, T. & Esson, J. (1994). K-Ar dating of the Samothraki volcanic rocks, Thrace, northeastern Aegean (Greece). Bull. Geol. Soc. Greece, 30, p. 205-212.
- Fediukova and Fediuk, 2009. Melanite Ti-Garnets of the North Bohemian Cenozoic volcanics, Geoscience Research Reports, 43, 202–206.
- Goldschmidt, V. M., (1911). Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet. Kristiania Vidensk. Skr. 1, Math-Naturv. 11

Hall, A.J. (1941). The relation between chemical composition in the biotites. Am. Miner. 26, 29-33.

- Harlov and Austrheim, 2013. Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock: The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestiral Processes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Henmi C, Kusachi I, Henmi K (1995) Morimotoite, Ca₃TiFe²⁺- Si₃O₁₂, a new titanian garnet from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. Mineral Mag, 59, p. 115–120
- Howie R.A. and Woolley A.R. (1968). The role of Titanium and the effect of TiO₂ on the cell size, refractive index and specific gravity in the andradite-melanite-schorlomite series. Mineralogical Magazine, 36, p. 775-790.
- Innocenti F., Kolios N., Manetti P., Mazzuoli R., Rita, F. & Villari L. (1984). Evolution and geodynamic significance of the tertiary orogenic volcanism in Northeastern Greece. 47, p. 37-84
- Jamtveit B. and Andersen T.B. (1992). Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets: Physics and Chemistry of Minerals
- Jolivet L. and J. B. Brun (2010). Cenozoic geodynamic evolution of the Aegean, International Journal of Earth Sciences, 99, p. 109-138
- Katerinopoulou A. Katerinopoulos A., Voudouris P., Bieniok A., Musso M., Amthauer G. (2009). A multi-analytical study of the crystal structure of unusual Ti–Zr– Cr-rich Andradite from the Maronia skarn, Rhodope massif, western Thrace, Greece, Mineralogy and Petrology, 95, p. 113-124
- Kaufmann, G., Kockel, F. and Mollat, H., (1976). Notes of stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). Bull. Soc. Geol. France, p. 18, 225-230
- Kilias, A. and Mountrakis, D. (1990). Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope massif. Geologica Rhodopica, 2, p. 100-116.
- Kilias A. and Mountrakis D. (1998): Tertiary extension of the Rhodope massif associated with granite emplacement (Northern Greece), Acta Vulcanologica, 10, p 331- 338,

Kostopoulos, D. and Meinhold, G. (2013). The Circum-Rhodope Belt, northern Greece: Age, provenance, and tectonic setting. Tectonophysics, 595-596, 55-68.

- Lang J.R., Stanley C.R., Thompson J.F.H., and Dunne K.P.E. (1995) Na-K-Ca magmatic hydrothermal alteration in alkalic porphyry)' Cu-Au deposits, British Columbia. In Magmas, fluids and ore deposits. J.F.G. Thompson, ed. Mineral. Assoc. Can. Short Course Series, 23, 339-365.
- 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, volume 34
- Magganas, A.C. (2002). Constraints on the petrogenesis of Evros ophiolite extrusives, NE Greece. Lithos, 65, 165-182.
- Magganas A., Sideris C., and Kokkinakis A. (1991).Marginal basin-island arc origin of metabasic rocks of the Circum-Rhodope belt, Thrace, Greece. Mineralogy and Petrology 44, p. 235-252
- Mandarino J. A., Black M. E., (2004): Freischer's Glossary of Mineral Species, The Mineral Record Inc., Tucson, p. 309-311
- Meinert LD., Dipple G.M and Nicolescu S. (2005). World Skarn deposits, Economic geology, 299, 313-314
- Meinhold G., Reischmann T., Kostopoulos D., Frei D., Larionov A.N. (2010). Mineral chemical and geochronological constraints on the age and provenance of the eastern Circum-Rhodope Belt low-grade metasedimentary rocks, NE Greece, Sedimentary Geology, 229,4 207-223.
- Melfos V., Vavelidis M., Christofides G. and Seidel E. (2002). Origin and evolution of the tertiary Maronia porphyry Copper-Molybdenum deposit, Mineral. Dep., 37, 648-668
- Mposkos E. and Doryphoros K. (1993). High temperature skarns in the Maronia Area, North Eastern Greece, Bull. Geol. Soc. Greece, XXVIII/2, Athens, 23-35p
- Mposkos E. and Krohe A. (2000). Petrological and structural evolution of continental high pressure metamorphic rocks in the alpine Rhodope Domain (N. Greece). Proceedings of the 3rd Intern. Conf. Geol. East. Mediterranean (Nicosia Cyprus), 221-232.

Mposkos 2002. Petrology of the ultra-high pressure metamorphic Kimi complex in Rhodope: A new insight into the Alpine geodynamic evolution of the Rhodope. Geological Society of Greece, 34, 2169-2188

- Papadopoulos, P., Arvanitidis, N.D. & Zanas, I. (1989). Some preliminary geological aspects on the Makri unit (phyllite series), Peri-Rhodope zone. Geol. Rhodopica, 1, 34-42
- Papadopoulou L., Christofides G., Bröcker M., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G. (2001). Petrology, Geochemistry and Isotopic Characteristics of the shoshonitic plutonic rocks from Maronia area, West Thrace, Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece, 34/3, 967-976.
- Papadopoulou L., Christofides G., Koroneos A., Bröcker M., Soldatos T. and Eleftheriadis G. (2004). Evolution and Origin of the Maronia Pluton, Thrace Bulletin of the Geological Society of Greece, 36/3, 568-576.
- Perkins R.J., Cooper F.J., Condon D.J. Tattich B. and Naden J. (2018). Post-collisional Cenozoic extension in the northern Aegean, the high-K to shoshonitic intrusive rocks of the Maronia Magmatic Corridor, northeastern Greece, Lithosphere, 10(5), 582-601.
- Ray, G.E., Dawson, G.L., and Webster, I.C.L., (1996). The stratigraphy of the Nicola Group in the Hedley district, British Columbia, and the chemistry of its intrusions and Au skarns: Canadian Journal of Earth Sciences, 33, p. 1105– 1126.
- Ricou, L.E., Burg, J.P., Godfriaux, I. and Ivanov, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe, Geodynamica Acta, 11, 6, 285-309
- Russell JK, Dipple GM, Lang JR, Lueck B. (1999). Major-element discrimination of titanian andradite from magmatic and hydrothermal environments: an example from the Canadian Cordillera, Eur. J. Mineral., 11, p. 919-935
- Scordari, F., Schingaro, E., and Pedrazzi, G. (1999). Crystal chemistry of melanites from Mt. Vulture (Southern Italy). Eur. J. Mineral., 11, 855-869.

Shingaro E., Lacalamita M., Mesto E., Ventrutti G., Pedrazzi G., Ottolini L. and Scordari F. (2016). Crystal chemistry and light elements analysis of Ti-rich garnets. American Mineralogist, 101, p. 371–384.

- Tranos, M.D., Kilias, A.A. & Mountrakis, D.M. (1992). Geometry and kinematics of the Tertiary post-metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), northern Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 33, 5-16.
- Von Braun, E., 1993. The Rhodope Question viewed from Eastern Greece. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, 144, p. 406–418

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βαβελίδης Μ., Φιλιππίδης Α. και Μιχαηλίδης Κ. (2001). Σημειώσεις Γενικής Κοιτασματολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- Βουδούρης, 2004. Ανάπτυξη Γρανατιτικού Sκαρν σε Αμφιβολίτες στην πειοχή ΘΕΡΑΠΕΙΟΥ, ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΕΒΡΟΥ. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. ΧΧΧVΙ
- Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανάς Α. (2005). Ορυκτολογία της ζώνης μεταμόρφωσης επαφής ενός σωσσονιτικού μαγματικού συμπλέγματος (Μαρώνεια, ΒΑ Ελλάδα) 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, σελ. 19-28
- Βουδούρης Π. (2005). Τα ορυκτά της Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης, γεωλογικό πλαίσιο και προοπτικές γεωτουριστικής ανάπτυξης. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τομ. 37, σελ. 62-77.
- Δημητριάδης, Σ.Θ., 1988. Εισαγωγή στην πετρολογία των μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.
- Δορυφόρου Κ. 1990. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας και η μεταμορφική του επίδραση του στα περιβάλλοντα πετρώματα της Φυλλιτικής σειράς. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Θεοδωρίκας, 2013. Ορυκτολογία-πετρολογία (4^η έκδοση). Εκδόσεις: ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ <<ΜΕΛΙΣΣΑ>>.

Κορωναίος Α. και Ελευθεριάδης Γ. (2004). Σημειώσεις Πετρολογίας Πυριγενών Πετρωμάτων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

- Κυριακόπουλος, Κ. (1987). Γεωχρονολογική Γεωχημική Ορυκτολογική μελέτη τριτογενών πλουτωνίων πετρωμάτων της μάζας της Ροδόπης και ισοτοπικοί χαρακτήρες αυτών. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 343.
- Μαγκανάς, Α. (1988). Μελέτη της ορυκτολογίας, πετρολογίας, γεωχημείας και των φαινομένων μεταμορφώσεως βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιροδοπικής Ζώνης στην περιοχή της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 332
- Μαράτος, Γ. και Ανδρονόπουλος, Β. (1965). Στρώματα Μελίας-Αλεξανδρουπόλεως. Η ηλικία και η τοποθέτησις των εις την δομήν της Ροδόπης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 1, 132-146
- Μέλφος Β. (1995). Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιροδοπική Ζώνη της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Μουντράκης Δ. (2010). Γεωλογία και Γεωτεκτονική Εξέλιξη της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Παπαδοπούλου Λ. (2003). Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Παπαδοπούλου Λ. Χριστοφίδης Γ., Σολδάτος Τ., Κορωναίος Α., Ελευθεριάδης Γ. (2005). Συνθήκες Κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Πρακτικά 2ου Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 299-308
- Παπασπύρου Μ-Α Γ. (2014). Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη του σχηματισμού skarn του πλουτωνίτη του Πανοράματος, Ν. Δράμας, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Σαπουντζής Η. και Χριστοφίδης Γ. (1985). Ορυκτοδιαγνωστική. University Studio Press, Θεσσαλονίκη

Σβώλης Κ. Ζ., 2013. Ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη των γρανατών από τη ζώνη skarn στη Μαρώνεια της Ροδόπης, Θράκη. Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Χριστοφίδης Γ. και Σολδάτος Τ. (2013). Οπτική Ορυκτολογία, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

www.alexstrekeisen.it

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

http://earthphysicsteaching.homestead.com/skarn.html (skarn picture)

www.geology.bas.bg (Transect VII-Bulgaria, Tectonic/geodynamic cross section)

www.geology-themesblogspot.com British Geological survey, Russian Academy of Science: Metasomatism and Metasomatic rocks

www.geologyin.com

www.mindat.org

www.orykta.gr/geologia-oryktologia/geologia-elladas

www.sandatlas.org

www.virtualmicroscope.org

www.webmineral.com

62