



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΠΑΚΟΣ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΥΣΕΙΑΚΩΝ  
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ  
ΓΕΩΛΟΓΙΑ',  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2024





ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΜΠΑΚΟΣ

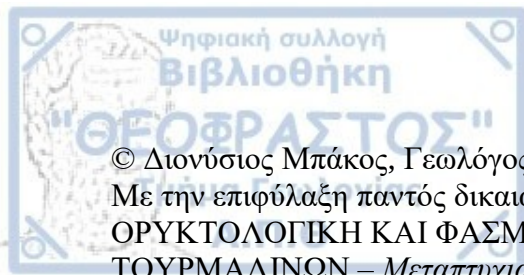
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΥΣΕΙΑΚΩΝ  
ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΩΝ.

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία', Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 20/09/2024

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

Παπαδοπούλου Α., Καθηγήτρια, Επιβλέπουσα  
Καντηράνης Ν., Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής  
Μέλφος Β., Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Διονύσιος Μπάκος, Γεωλόγος, 2024

Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΥΣΕΙΑΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ  
ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΩΝ. – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Dionysios Mpakos, Geologist, 2024

All rights reserved.

Mineralogical and spectroscopic study of museum tourmalines. – *Master 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.

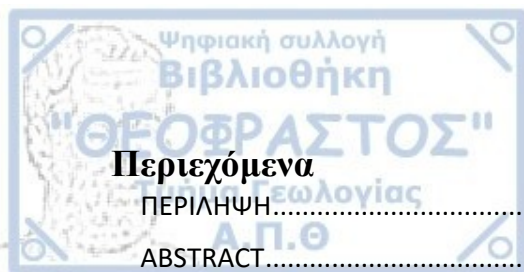


## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

*Η παρούσα μελέτη αποτελεί μια διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών της Εφαρμοσμένης & Περιβαλλοντικής Γεωλογίας και κατεύθυνσης “Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον” του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.*

*Η εργασία χωρίζεται στο θεωρητικό μέρος (Α) και το πειραματικό-ερευνητικό μέρος (Β). Στην παρούσα διπλωματική αναλύονται 3 διαφορετικά δείγματα ορυκτών της ομάδας του τουρμαλίνη τα οποία αποτελούν μουσειακά εκθέματα του μουσείου Ορυκτολογίας-Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ. Για την διεξαγωγή των συμπερασμάτων εφαρμόστηκαν μη καταστροφικές και μερικώς επεμβατικές αναλυτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι όπως η φασματοσκοπία υπέρυθρων (FTIR) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS).*

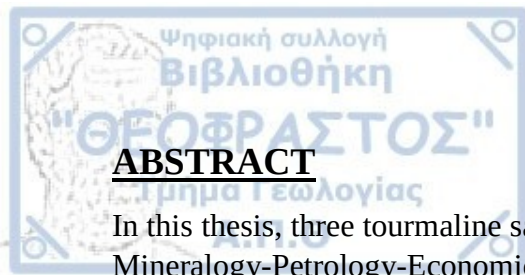
*Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ, τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, κα Λαμπρινή Παπαδοπούλου για την καταλυτική της βοήθεια, στήριξη και καθοδήγηση σε όλα τα στάδια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και στην εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση του θέματος της εργασίας. Επίσης ευχαριστώ θερμά την κα Τριανταφυλλιά Ζορμπά, του τμήματος Φυσικής ΑΠΘ, για την πολύτιμη συμβολή της στην εφαρμογή της μεθόδου φασματοσκοπίας υπέρυθρων (FTIR).*



## Περιεχόμενα

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....                                                                                                                  | 1  |
| ABSTRACT.....                                                                                                                  | 2  |
| ΣΚΟΠΟΣ.....                                                                                                                    | 3  |
| A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....                                                                                                       | 4  |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                                                                                              | 4  |
| 1.1.Χημική σύσταση τουρμαλίνη.....                                                                                             | 4  |
| 1.2.Κρυσταλλική δομή του τουρμαλίνη .....                                                                                      | 6  |
| 1.3. Κυριότερες ποικιλίες τουρμαλίνη.....                                                                                      | 9  |
| 1.4. Πετρώματα ξενιστές και Περιβάλλοντα σχηματισμού .....                                                                     | 10 |
| 2.Εργαστηριακές Τεχνικές .....                                                                                                 | 23 |
| 2.1.Μέθοδος SEM-EDS.....                                                                                                       | 23 |
| 2.2. Μέθοδος FTIR .....                                                                                                        | 26 |
| B.ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....                                                                                  | 29 |
| 1.Τα δείγματα μακροσκοπικά.....                                                                                                | 29 |
| 2. Μελέτη των δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM-EDS) .....                                                    | 29 |
| 3. Μελέτη δειγμάτων στο Φασματοσκόπιο Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Φουριέ - Fourier Transform InfraRed (FTIR)..... | 41 |
| 4. Περιβάλλοντα σχηματισμού και Συμπεράσματα .....                                                                             | 46 |
| 4.1.Περιβάλλοντα σχηματισμού των μουσειακών δειγμάτων .....                                                                    | 46 |
| 5. Συμπεράσματα.....                                                                                                           | 47 |
| Βιβλιογραφία.....                                                                                                              | 49 |

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μελετώνται τρία δείγματα τουρμαλίνη από το Μουσείο Ορυκτολογίας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ., με σκοπό την ταυτοποίησή τους. Για το σκοπό αυτό τα δείγματα μελετήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (EDS) και με φασματοσκόπιο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR-ATR). Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας περιγράφονται η χημική σύσταση, η κρυσταλλική δομή, οι κυριότερες ποικιλίες και τα πετρώματα ξενιστές του τουρμαλίνη. Στο εργαστηριακό μέρος, τα τρία μουσειακά δείγματα διαχωρίστηκαν με βάση το χρώμα τους σε μαύρο, πράσινο και ρόδινο τουρμαλίνη. Όπως προέκυψε από τη μελέτη, ο μαύρος τουρμαλίνης ανήκει στη σειρά Σορλίτη-Ντραβίτη, ο πράσινος τουρμαλίνης στη σειρά Ελβαίτη-Τσιλαϊσίτη και ο ρόδινος τουρμαλίνης στη σειρά Ελβαίτη-Λιδδικοατίτη. Όπως διαπιστώνεται, το χρώμα ενός ορυκτού με τόσο πολύπλοκο χημικό τύπο, όπως ο τουρμαλίνης, δεν αποτελεί αξιόπιστο κριτήριο για την κατάταξη και την ονοματολογία του. Τέλος, για πολύτιμους λίθους και δείγματα από μουσειακές συλλογές, απαιτούνται μη καταστρεπτικές αναλυτικές μέθοδοι για την αναγνώριση και ταξινόμηση των δειγμάτων.



## **ABSTRACT**

In this thesis, three tourmaline samples from the Mineralogical Museum of the Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology of Aristotle University of Thessaloniki are studied in order to define the tourmaline variety. For this purpose the samples were studied using a scanning electron microscope (SEM) coupled with an energy dispersive spectrometer (EDS) and a Fourier-transform infrared spectroscope (FTIR-ATR). In the theoretical section, the chemical composition, crystal structure, major varieties, and host rocks of tourmaline are discussed. In the experimental section, the three museum samples defined by their color as black, green, and pink, were analyzed and classified as follows: the black tourmaline as a member of the Schorl-Dravite series, the green tourmaline as a member of the Elbaite-Tsilaisite series and the pink tourmaline as a member of the Elbaite-Liddicoatite series. As it is demonstrated, the color of a mineral with such a complex chemical composition such as tourmaline is not a reliable criterion for classification and nomenclature. Finally, for valuable gemstones and samples from museum collections, non-destructive analytical methods should be used for identification and classification of samples.





## **1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

### **ΣΚΟΠΟΣ**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη 3 δειγμάτων τουρμαλινών από το Μουσείο Ορυκτολογίας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, ώστε να προσδιοριστεί η χημική τους σύσταση και η ακριβής ποικιλία του τουρμαλίνη, καθώς και η πιθανή προέλευσή τους.

## **Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

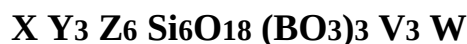
Το όνομα «τουρμαλίνης» προέρχεται από τη σιναλέζικη λέξη tourmali ή touramali, που χαρακτήριζε τους πολύτιμους λίθους (ιδιαίτερα το ζirkόνιο) που μετέφεραν οι έμποροι από τη Σρι Λάνκα. Στις αρχές του 19ου αιώνα, όμως, αποκαλύφθηκε ότι ορισμένα καστανά «ζirkόνια» ήταν, στην πραγματικότητα, τουρμαλίνες.

Πολύχρωμες ποικιλίες τουρμαλινών ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται σε κοσμήματα και να μεταφέρονται μέσω εμπορίου από Αφγανιστάν, Πακιστάν, Ινδία και Σρι Λάνκα μετά τις εκστρατείες του Μ. Αλεξάνδρου στην Ανατολή. Μέχρι τον 19ο αιώνα (όπου τεκμηριώθηκε η ύπαρξη της ορυκτολογικής ομάδας του τουρμαλίνη) κόκκινοι και πράσινοι τουρμαλίνες χαρακτηρίζονταν ως ρουμπίνια και σμαράγδια, αντίστοιχα. Επομένως, στην αναγνώριση του τουρμαλίνη δεν υπήρχε μόνο σύγχυση με το ζirkόνιο αλλά και με άλλα ορυκτά λόγω της μεγάλης γκάμας χρωμάτων, διαφάνειας, εγκλεισμάτων και οπτικών φαινομένων αυτού του ορυκτού (Karampelas et al., 2020).

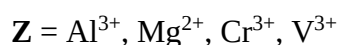
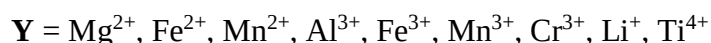
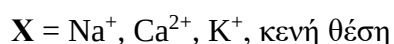
Τα περισσότερα ορυκτά της ομάδας του τουρμαλίνη χρησιμοποιούνται ως πολύτιμοι ή ημιπολύτιμοι λίθοι. Οι πιο σκούρες ποικιλίες (ακατάλληλες ως πολύτιμοι λίθοι) χρησιμοποιούνται σε συσκευές μέτρησης πίεσης, λόγω της πιεζοηλεκτρικής ιδιότητας που εμφανίζει. Οι τουρμαλίνες εμφανίζονται, κυρίως, σε υδροθερμικές φλέβες, ενίοτε και σε πηγματίτες. Εξαλλοιώνονται προς μαρμαρυγίες (κυρίως μοσχοβίτη και βιοτίτη) και προς χλωρίτες. Ανευρίσκονται σε αρκετά μέρη του κόσμου. Κυριότεροι παραγωγοί πολύτιμων ποικιλιών είναι η Σρι Λάνκα, η Μαδαγασκάρη, η Βραζιλία, η Ρωσία, η Ινδονησία και η Κίνα, η Αλάσκα, η Ουάσιγκτον, η Βιρτζίνια και η Καλιφόρνια των ΗΠΑ, η Αυστραλία και η Νέα Ζηλανδία. Από τη νήσο Elba της Ιταλίας προέρχονται πολλοί Na-τουρμαλίνες, από τους οποίους έχει δοθεί και ο όρος ελβαίτης. Στην Ελλάδα έχουν βρεθεί τουρμαλίνες κυρίως στη νήσο Σέριφο.

#### **1.1.Χημική σύσταση τουρμαλίνη**

Με τον όρο τουρμαλίνη αναφερόμαστε σε μια σειρά κυκλοπυριτικών ορυκτών στα οποία το στοιχείο βόριο συνδέεται με στοιχεία όπως αργίλιο, σίδηρος, μαγνήσιο, νάτριο, λίθιο ή κάλιο. Η βοριούχα αυτή ομάδα κυκλοπυριτικών ορυκτών που αποτελείται από 11 βασικά μέλη (Πίν. 1) δομεί τον πιο πολύπλοκο, σε σχέση με τα υπόλοιπα πυριτικά ορυκτά, χημικό τύπο ο οποίος, σύμφωνα με τους Henry et al. (2011), είναι:



Όπου στις θέσεις



Όπου **B** το στοιχείο Βόριο



Στη θέση **X**, το Na μπορεί να αντικατασταθεί εν μέρει από K ή Ca εάν πληρούνται οι συνθήκες σθένους. Η πιο συνήθης αντικατάσταση είναι αυτή του Ουβίτη όπου το Ca αντικαθιστά το Na. Στην θέση **Y** τα πιο κοινά κατιόντα είναι ο  $\text{Fe}^{2+}$  (Σορλίτης) και ακολουθούν το Mg (Ντραβίτης) και το Al μαζί με το Li (Ελβαΐτης). Ανάμεσα σε Ντραβίτη – Σορλίτη καθώς και Σορλίτη – Ελβαΐτη υπάρχει μία συνεχής σειρά, ενώ ανάμεσα σε Ελβαΐτη – Ντραβίτη υπάρχει ένα χάσμα μίξης (Deer et al. 1997). Ο Σορλίτης αποτελεί τον πιο κοινό τουρμαλίνη στον φλοιό της Γης και κατέχει ποσοστό μεγαλύτερο του 95% των συνολικών τουρμαλινών που συναντάμε στην φύση.

Πίνακας 1 Μέλη της ομάδας του τουρμαλίνη ανάλογα με την θέση των κατιόντων στις X, Y και Z θέσεις.

| Ορυκτά τουρμαλίνη | (X) | (Y)              | (Z)                  |
|-------------------|-----|------------------|----------------------|
| Ελβαΐτης          | Na  | Al, Li           | Al                   |
| Ολενίτης          | Na  | Al               | Al                   |
| Ντραβίτης         | Na  | Mg               | Al                   |
| Σορλίτης          | Na  | $\text{Fe}^{2+}$ | Al                   |
| Τσιλαϊσίτης       | Na  | Al, Mn           | Al                   |
| Μπυργκερίτης      | Na  | $\text{Fe}^{3+}$ | Al                   |
| Λιντικοατίτης     | Ca  | Li, Mg           | Al                   |
| Ουβίτης           | Ca  | Mg               | Al, Mg               |
| Φερρουβίτης       | Ca  | $\text{Fe}^{2+}$ | Al, Mg               |
| Χρωμιοντραβίτης   | Na  | Mg               | Cr                   |
| Φοϊτίτης          | □   | $\text{Fe}^{2+}$ | Al, $\text{Fe}^{3+}$ |

Περαιτέρω διαχωρισμός ανάλογα με τα ιόντα στις V και W θέσεις μας δίνουν και τα υπόλοιπα 27 μέλη (Πίν. 2) της ομάδας του τουρμαλίνη (Henry et al. 1999).

Πίνακας 2. Τα 37 μέλη της ομάδας του τουρμαλίνη κατά Henry et al 1999.

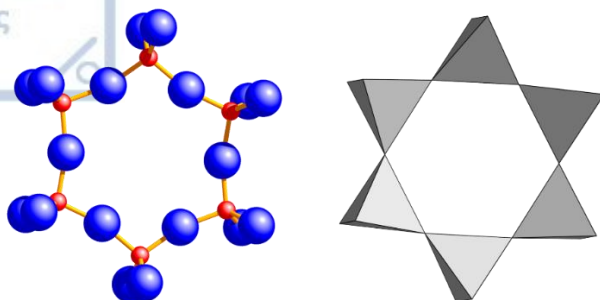
| Μέλη της ομάδας του<br>Τουρμαλίνη | X                     | $Y_3$                            | $Z_6$                    | $T_6O_{18}$                | $(BO_3)_3$ | $V_3$    | W  |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------|----------|----|
|                                   | Αλκαλικοί τουρμαλίνες |                                  |                          |                            |            |          |    |
| Ελβαΐτης                          | Na                    | $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5}$ | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | OH |
| Ντραβίτης                         | Na                    | $\text{Mg}_3$                    | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | OH |
| Χρωμιοντραβίτης                   | Na                    | $\text{Mg}_3$                    | $\text{Cr}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | OH |
| Σορλίτης                          | Na                    | $\text{Fe}^{+2}_3$               | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | OH |
| Ολενίτης                          | Na                    | $\text{Al}_3$                    | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $O_3$    | OH |
| Τσιλαϊσίτης                       | Na                    | $\text{Mn}_3$                    | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | OH |
| Φθοριούχος-ελβαΐτης               | Na                    | $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5}$ | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | F  |
| Φθοριούχος-ντραβίτης              | Na                    | $\text{Mg}_3$                    | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | F  |
| Φθοριούχος-τσιλαϊσίτης            | Na                    | $\text{Mg}_3$                    | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | F  |
| Φθοριούχος-σορλίτης               | Na                    | $\text{Fe}^{+2}_3$               | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | F  |
| Φθοριούχος-μπυργκερίτης           | Na                    | $\text{Al}_3$                    | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $O_3$    | F  |
| Μποσιΐτης                         | Na                    | $\text{Fe}_3$                    | $\text{Mg}_2\text{Al}_4$ | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | O  |
| Νταρελχενριΐτης                   | Na                    | $\text{LiAl}_2$                  | $\text{Al}_6$            | $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ | $(BO_3)_3$ | $(OH)_3$ | O  |

|                                 |    |                                     |                                 |                                   |                                 |                   |    |
|---------------------------------|----|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------|----|
| Ντουτροίτης                     | Na | Ti <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Μαρυαμαίτης                     | K  | MgAl <sub>2</sub>                   | MgAl <sub>5</sub>               | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Πριντσιβαλείτης                 | Na | AlMn <sub>2</sub>                   | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Ποβοντραίτης                    | Na | Fe <sup>+3</sup> <sub>3</sub>       | Mg <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Χρωμιο-αλουμινο-ποβοντραίτης    | Na | Cr <sub>3</sub>                     | Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Οξυ-σορλίτης                    | Na | AlFe <sub>2</sub>                   | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Οξυ-ντραβίτης                   | Na | MgAl <sub>2</sub>                   | MgAl <sub>5</sub>               | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Οξυ-χρωμιο-ντραβίτης            | Na | Cr <sub>3</sub>                     | Mg <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Οξυ-βανάδιο-ντραβίτης           | Na | V <sub>3</sub>                      | Mg <sub>2</sub> V <sub>4</sub>  | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Βανάδιο-οξύ-ντραβίτης           | Na | V <sub>3</sub>                      | Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Βανάδιο-οξυ-χρώμιο-ντραβίτης    | Na | V <sub>3</sub>                      | Mg <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| <b>Ασβεστιτικοί Τουρμαλίνες</b> |    |                                     |                                 |                                   |                                 |                   |    |
| Αντατσιίτης                     | Ca | Fe <sub>3</sub>                     | Al <sub>6</sub>                 | AlSi <sub>5</sub> O <sub>18</sub> | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Φθοριούχος Λιντικοαίτης         | Ca | Li <sub>2</sub> Al                  | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | F  |
| Ουβίτης                         | Ca | Mg <sup>3</sup>                     | MgAl <sub>5</sub>               | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Φερρουβίτης                     | Ca | Fe <sub>3</sub>                     | MgAl <sub>5</sub>               | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Λουκεσίτης                      | Ca | Fe <sub>3</sub>                     | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Μαγνησιούχος Λουκεσίτης         | Ca | Mg <sup>3</sup>                     | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Φθοριούχος Ουβίτης              | Ca | Mg <sup>3</sup>                     | MgAl <sub>5</sub>               | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | F  |
| <b>Χ θέση κενή-Τουρμαλίνες</b>  |    |                                     |                                 |                                   |                                 |                   |    |
| Ροσμανίτης                      | □  | LiAl <sub>2</sub>                   | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Φοϊτίτης                        | □  | Fe <sub>2</sub> Al                  | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Τσελερίτης                      | □  | Mn <sub>2</sub> Al                  | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Μαγνησιούχος Φοϊτίτης           | □  | Mg <sub>2</sub> Al                  | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | OH |
| Αλλουμινό-όξυ-ροσμανίτης        | □  | Al <sub>3</sub> Al <sub>6</sub>     | Al <sub>6</sub>                 | AlSi <sub>5</sub> O <sub>18</sub> | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |
| Οξυ-φοϊτίτης                    | □  | FeAl <sub>2</sub>                   | Al <sub>6</sub>                 | Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>   | (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | (OH) <sub>3</sub> | O  |

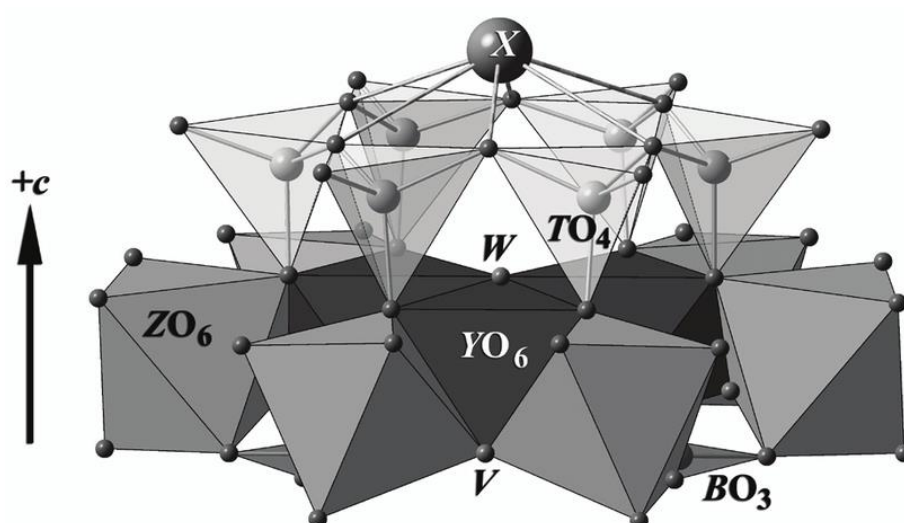
## 1.2.Κρυσταλλική δομή του τουρμαλίνη

Ο τουρμαλίνης κρυσταλλώνεται στην ανθιμιεδρία του τριγωνικού συστήματος και ανήκει στα κυκλοπυριτικά ορυκτά.

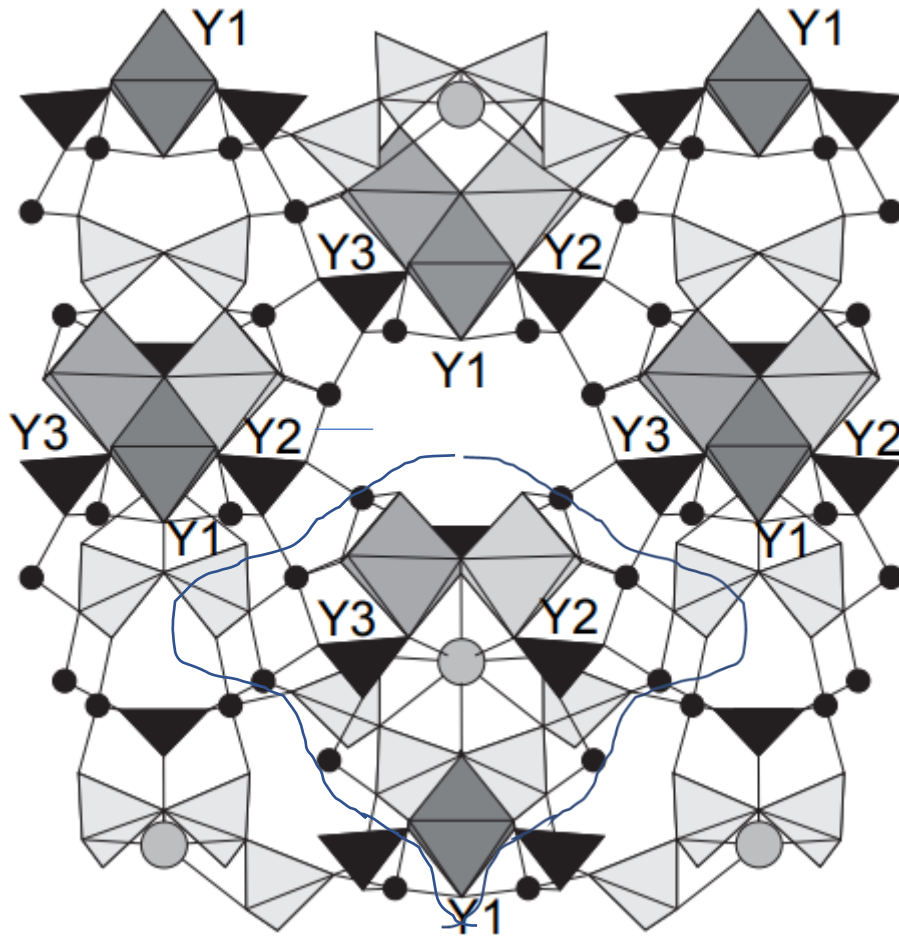
Τα πυριτικά τετράεδρα των ορυκτών της ομάδας του τουρμαλίνη ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μονούς δακτυλίους 6 πυριτικών τετραέδρων. Όπως φαίνεται άλλωστε και στον γενικό χημικό τύπο (T<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, όπου T=Si) ο τουρμαλίνης ανήκει μαζί με την βήρυλλο στην ομάδα των κυκλοπυριτικών ορυκτών (Εικ. 1).



Εικόνα 1. Ο πυριτικός δακτύλιος της ομάδας των κυκλοπυριτικών ορυκτών. Κόκκινο: Si, Μπλέ: O (<https://handwiki.org/wiki/index.php?curid=1485628>)



Εικόνα 2. Μοναδιαία κυψελίδα του τουρμαλίνη σε προβολή  $\perp$  στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$  (Henry & Dutrow, 2018).



Εικόνα 3 Προβολή της κρυσταλλικής δομής του τουρμαλίνη κατά (2021). Τετράεδρα με ανοιχτό γκρι=SiO<sub>4</sub>, κύκλος με ανοιχτό γκρι=θέση X (Na ή Ca), μαύροι κύκλοι=θέση Z (Al), μαύρα τρίγωνα=BO<sub>3</sub>, τετράεδρα με γκρι διακυμάνσεις =παράλληλες των θέσεων Y (Y1,Y2,Y3). Μπλε περίγραμμα=Μοναδιαία κυψελίδα: XY<sub>3</sub>Z<sub>6</sub>(T<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>V<sub>3</sub>W.

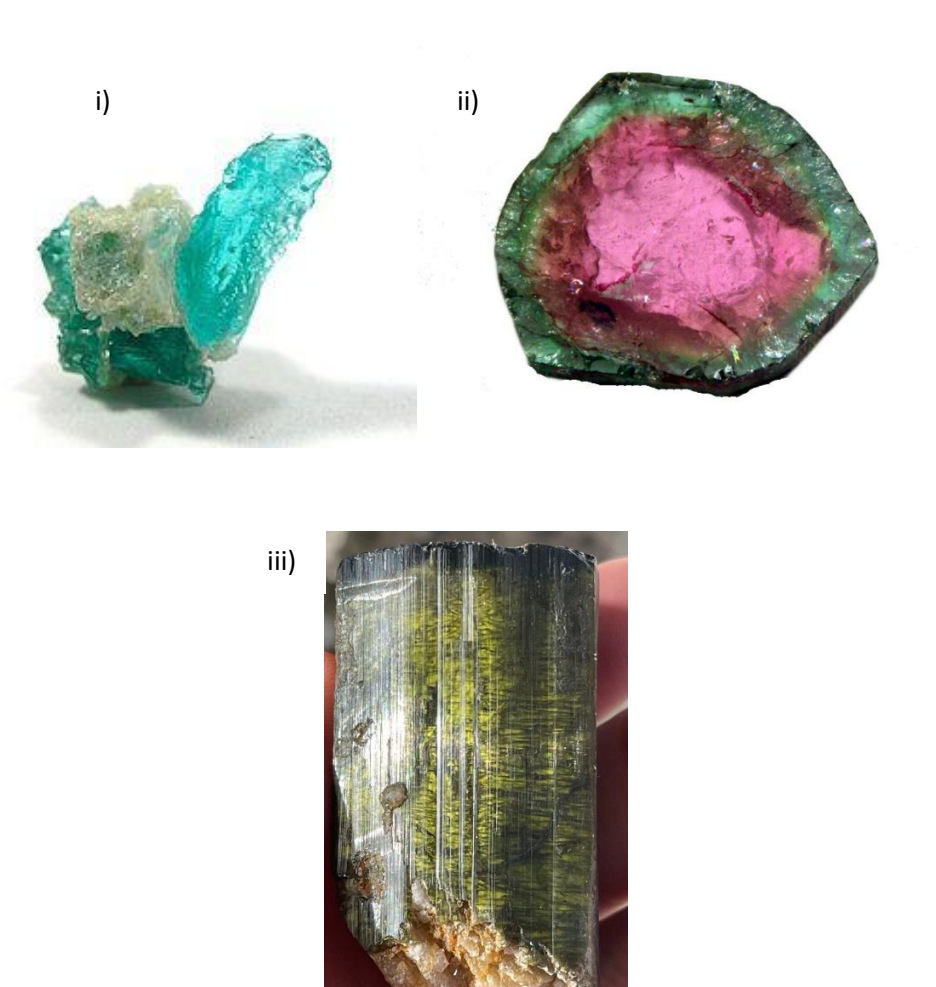
Ο δακτύλιος των τετραέδρων πυριτίου συνδέεται από πάνω με ένα μεγάλο κατιόν (κυρίως Na, αλλά και Ca ή κενό). Από κάτω τα τετράεδρα πυριτίου συνδέονται με ένα στρώμα μεταλλικών ιόντων και υδροξυλίων ή αλογόνων, που δομικά μοιάζει με ένα θραύσμα καολίνη. Αυτό με τη σειρά του συνδέεται με τρεις βορικές ρίζες (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Εικ. 2). Οι μονάδες αυτές που ενώνονται από άκρη σε άκρη σχηματίζουν στήλες. Κάθε στήλη συνδέεται με άλλες δύο στήλες μετατοπίζοντας το 1/3 και τα 2/3 του κατακόρυφου μήκους μιας μεμονωμένης μονάδας για να σχηματίσουν δέσμες τριών στηλών. Τέλος, οι δέσμες ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν την τελική κρυσταλλική δομή (Εικ. 3). Επειδή οι γειτονικές στήλες είναι μετατοπισμένες δεν μπορεί να καθοριστεί μια στοιχειώδης κυψελίδα διότι η πραγματική δομή περιέχει τμήματα πολλών μονάδων που ανήκουν σε γειτονικές στήλες. Επίσης, λόγω του ότι οι εξαμελείς δακτύλιοι των πυριτικών τετραέδρων (TO<sub>4</sub>) έχουν τις κορυφές τους προς την ίδια κατεύθυνση (-c), δημιουργούν κρυσταλλική ασυμμετρία. Η ασυμμετρία αυτή είναι υπεύθυνη για τις πιεζοηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες που φέρουν κάποιες από τις ποικιλίες του τουρμαλίνη.



### 1.3. Κυριότερες ποικιλίες τουρμαλίνη

Στο σημείο αυτό τονίζεται ότι εάν τα κοσμηματοπωλεία πωλούσαν πολύτιμους λίθους τουρμαλίνη με τα επιστημονικά τους ονόματα, θα έπρεπε να προσδιοριστεί η χημική σύσταση κάθε πολύτιμου λίθου για να διασφαλιστεί ότι τα ονόματα που χρησιμοποιούνται προς πώληση είναι απολύτως ακριβή. Αυτό όμως θα δημιουργούσε σύγχυση, σπατάλη χρόνου και θα αποτελούσε τεράστιο κόστος. Ο τουρμαλίνης δεν θα ήταν τόσο δημοφιλής εάν τα ονόματα προκαλούσαν αναστάτωση τόσο στους καταναλωτές, όσο και στους κοσμηματοπώλες. Τις πιο εμπορικά πολύτιμες ποικιλίες τουρμαλίνη αποτελούν ο Paraiba, οι ζωνώδεις τουρμαλίνες με μορφή καρπουζιού (Watermelon Tourmaline) και ο τουρμαλίνης που εμφανίζει το φαινόμενο «μάτι της γάτας» (Cat's Eye Tourmaline) (Εικ. 4).

Η πρώτη δημοφιλής ποικιλία προέρχεται από τουρμαλίνες που βρέθηκαν το 1989-1990 σε πηγματίτες στα ορυχεία των πολιτειών Paraiba και Rio Grande do Norte της Βραζιλίας. Ο Paraiba τουρμαλίνης χρώματος μπλε έως ανοιχτού πράσινου έχει διάφορες συστάσεις, όπως αυτή του ελβαίτη, χρωματισμένος από ίχνη χαλκού ή μαγγανίου, αυτή του ουβίτη και του λιτθοκοαίτη. Ωστόσο τουρμαλίνες παρόμοιου χρώματος βρέθηκαν αργότερα, το 2001 στην Νιγηρία και το 2005 στην Μοζαμβίκη. Η διαφοροποίηση Paraiba τουρμαλινών από Βραζιλία, Νιγηρία ή Μοζαμβίκη γίνεται με βάση τη χημική τους σύσταση.



Εικόνα 4. Οι πιο γεωλογικά δημοφιλείς τουρμαλίνες με τις εμπορικές τους ονομασίες: i) Paraiba, ii) Τουρμαλίνης μορφής καρπουζιού, iii) Τουρμαλίνης που παρουσιάζει το φαινόμενο «μάτι της γάτας».

Όπως γνωρίζουμε, οι μεταβαλλόμενες συνθήκες κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κρυστάλλων συχνά οδηγούν σε μεμονωμένους κρυστάλλους που περιέχουν δύο ή περισσότερα διαφορετικά χρώματα. Συνήθως οι πολύτιμοι λίθοι με ζωνώσεις δεν προτιμώνται, με εξαίρεση τους ζωνώδεις τουρμαλίνες με πιο γνωστό τον τουρμαλίνη μορφής καρπουζιού, ο οποίος βρέθηκε πρώτη φορά το 1902 στο Μείν των ΗΠΑ, σε ένα ορυχείο στο Νιούρι. Σήμερα, εξορύσσεται σε πολλές άλλες χώρες όπως, Βραζιλία, Μαδαγασκάρη, Σρι Λάνκα, Αυστραλία και Νιγηρία. Το εσωτερικό ρόδινο χρώμα πιθανόν οφείλεται στο μαγγάνιο κατά κύριο λόγο και το εξωτερικό πράσινο χρώμα στο σίδηρο, στο χρώμιο ή στο βανάδιο.

Η τρίτη δημοφιλέστερη ποικιλία ο cat's-eye τουρμαλίνης ανακαλύφθηκε στις αρχές του 19ου αιώνα, στη Σρι Λάνκα. Καθ' όλη τη διάρκεια της ιστορίας, η Σρι Λάνκα παρέμεινε μια από τις κύριες πηγές αυτού του μαγνητικού πολύτιμου λίθου ωστόσο, παρόμοιοι τουρμαλίνες έχουν βρεθεί και σε άλλες περιοχές σε όλο τον κόσμο, όπως Βραζιλία, Μαδαγασκάρη, Μιανμάρ και Ινδία. Βρίσκεται συνήθως σε μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως σχιστόλιθοι και γνεύσιοι. Υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες ευνοούν την ανάπτυξη επιμήκων, πρισματικών κρυστάλλων, οι οποίοι δημιουργούν λάμψη (φαινόμενο chatoyancy). Πρόκειται συνήθως για ελβαίτες που περιέχουν αργίλιο, σίδηρο, μαγνήσιο και λίθιο.

#### **1.4. Πετρώματα ξενιστές και Περιβάλλοντα σχηματισμού**

Το βόριο όταν γίνει διαθέσιμο στο σύστημα των πετρωμάτων, στις περισσότερες συνθήκες που επικρατούν στο φλοιό, είναι πιθανό να σχηματίσει τουρμαλίνη (Grew 2017). Οι παλαιότεροι κρύσταλλοι του τουρμαλίνη έχουν βρεθεί σε Αρχαιοζωικά μεταίχνηματα ηλικίας 3,7-3,8 δις ετών της κρατωνικής ζώνης Ίσουα στην Γροιλανδία (Boak and Dymek 1982, Grew et al. 2011, Mishima et al. 2016). Συνεπώς, ο τουρμαλίνης είναι ένα ορυκτό που εμφανίζεται σχεδόν σε ολόκληρο το γεωλογικό αρχείο της Γης.

Ποικιλίες του τουρμαλίνη εμφανίζονται κυρίως σε πυριγενή, αλλά και σε μεταμορφωμένα πετρώματα. Στα πρώτα, απαντώνται κυρίως σε γρανιτικούς πηγματίτες, σε πνευματολυτικές φλέβες και σε ορισμένους γρανίτες. Στα γρανιτικά πετρώματα, οι τουρμαλίνες ανήκουν στη σειρά Σορλίτη-Ελβαίτη και είναι γενικά πλούσιοι σε σίδηρο. Οι τυπικοί τουρμαλίνες που εμφανίζονται σε γρανιτικά πετρώματα έχουν μαύρους πρισματικούς κρυστάλλους μεγέθους από 0,5-50 εκ. και εμφανίζουν κίτρινο ή κυανό πλεοχροϊσμό σε λεπτή τομή. Οι τουρμαλίνες κρυσταλλώνονται στην αρχική πηγματιτική φάση, ενώ η κρυστάλλωση του ρουβελίτη (ροζ ποικιλία της ομάδας του ελβαίτη) και των χαρακτηριστικών ζωνωδών τουρμαλινών (watermelon) περιορίζεται στο πνευματολυτικό στάδιο (374-500°C), δηλαδή στην ζώνη αντικατάστασης νατρίου. Σύμφωνα με την Black (1971), ο τουρμαλίνης εμφανίζεται να κληρονομεί την σύσταση από το πέτρωμα – ξενιστή στο οποίο φιλοξενείται, και παρουσιάζει μεγαλύτερο λόγο Fe/Mg σε πετρώματα με μεγάλο λόγο Fe/Mg (όπως ρυόλιθοι, πηγματίτες), ενώ αντίθετα παρουσιάζει μικρό λόγο Fe/Mg σε μεταίχνηματα.

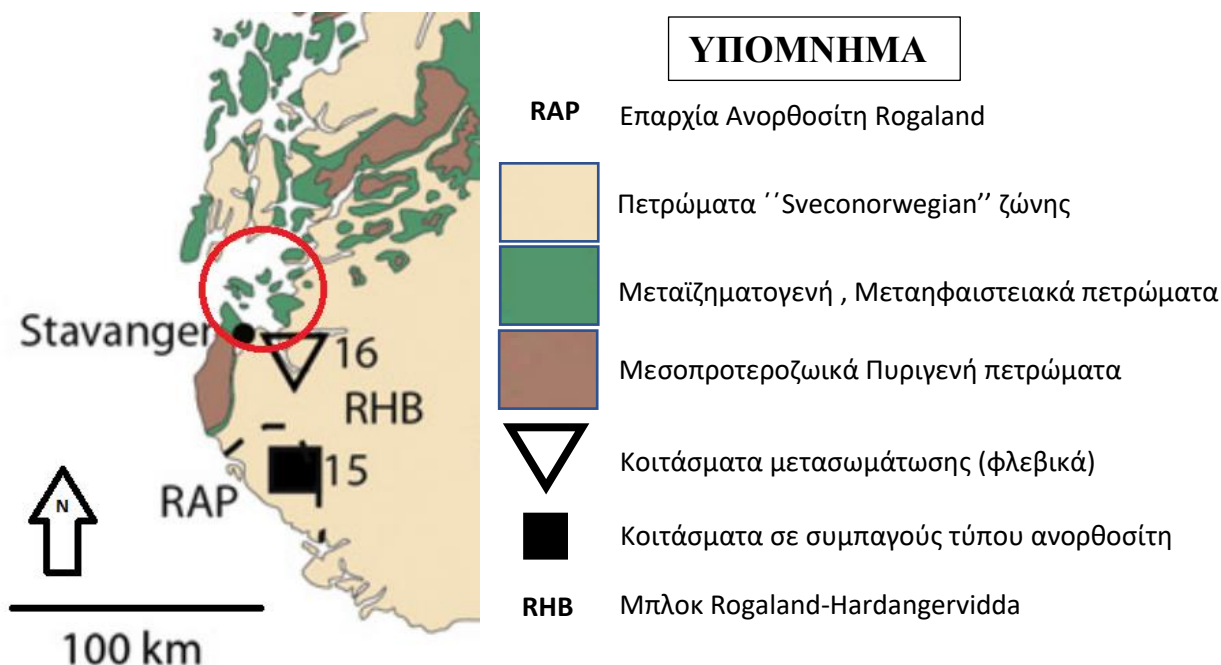
Σε μεταμορφωμένα πετρώματα, ορυκτά της ομάδας του τουρμαλίνη βρίσκονται ως προϊόντα μετασώματωσης του βορίου τόσο σε μεταίχνηματα (μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες, μετανθρακικά πετρώματα), όσο και σε μεταμαγματικά πετρώματα (μεταπυροξενίτες).



Στη συγκεκριμένη εργασία, τα 3 μουσειακά δείγματα προέρχονται από τρεις διαφορετικές χώρες: την κεντρική Μαδαγασκάρη, τη Βραζιλία (Minas Gerais) και τη Νορβηγία, όπως αναφέρεται στις ετικέτες των δειγμάτων. Στο εργαστηριακό μέρος της εργασίας που ακολουθεί, χρησιμοποιούνται τριγωνικά διαγράμματα ταξινόμησης, σελ.28, για να ανιχνεύσουμε τα περιβάλλοντα σχηματισμού των δειγμάτων, προσδιορίζοντας με μεγαλύτερη λεπτομέρεια την προέλευσή τους. Παρακάτω, παρουσιάζεται το θεωρητικό πλαίσιο των πιθανών γεωλογικών περιβαλλόντων που σχετίζονται με τα δείγματα μας :

### 1. Μεταϊζηματογενή πετρώματα από την περιοχή Rogaland, Νορβηγία

Η περιοχή Rogaland της Νορβηγίας (Σχ. 1) φιλοξενεί κυρίως πετρώματα του Παλαιοπροτεροζωικού - Νεοπροτεροζωικού της «Sveconorwegian» Ορογενετικής ζώνης καθώς και μεταϊζηματογενή και μεταηφαιστειακά πετρώματα αλλά και πυριγενή πετρώματα του Μεσοπροτεροζωικού (Ihlen et al. 2014).



Σχήμα 1. Γεωλογία περιοχής Rogaland, Νορβηγίας από Ihlen et al. 2014. Με κόκκινο η πιθανή περιοχή προέλευσης του μαύρου μουσειακού δείγματος (σορλίτη-ντραβίτη).

Η περιοχή Rogaland της Νορβηγίας χαρακτηρίζεται γεωλογικά από την παρουσία μιας σειράς διεισδύσεων που συμπεριλαμβάνει συμπαγούς τύπου ανορθοσίτες, λευκονορίτες, νορίτες και χαρνοκίτες που χαρακτηρίζονται ως Επαρχία Ανορθοσίτη Rogaland (Rogaland Anorthosite Province = RAP). Αντιπροσωπεύει ένα από τα τελευταία μαγματικά γεγονότα του Sveconorwegian ορογενούς. Τα γνευσιακά πετρώματα της περιοχής επηρεάστηκαν από μεταμόρφωση γρανουλιτικής φάσης στα 1030Ma περίπου.

Οι τουρμαλίνες σχηματίζονται σε πηγματίτες που διεισδύουν σε υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα. Πιστεύετε ότι αυτοί οι πηγματίτες προέρχονται κυρίως από τοπική μερική τήξη των μεταμορφωμένων πετρωμάτων, αφού δεν εμφανίζεται γρανίτης στην περιοχή.

Σε άλλη θέση, οι πηγματίτες διεισδύουν σε μεταγάββρο και σε αλβιτιωμένα τμήματά του. Σε αυτή την περίπτωση, οι πηγματίτες θεωρείται ότι προκύπτουν από ένα τήγμα που προέρχεται από τη μερική τήξη τόσο του μεταγάββρου όσο και των αλβιτιωμένων τμημάτων του.

Στη θέση Dalane and Havredal, οι τουρμαλίνες είναι το αποτέλεσμα της μερικής τήξης μεταϊζηματογενών πετρωμάτων που τους φιλοξενούν (Ihlen et al. 2014).

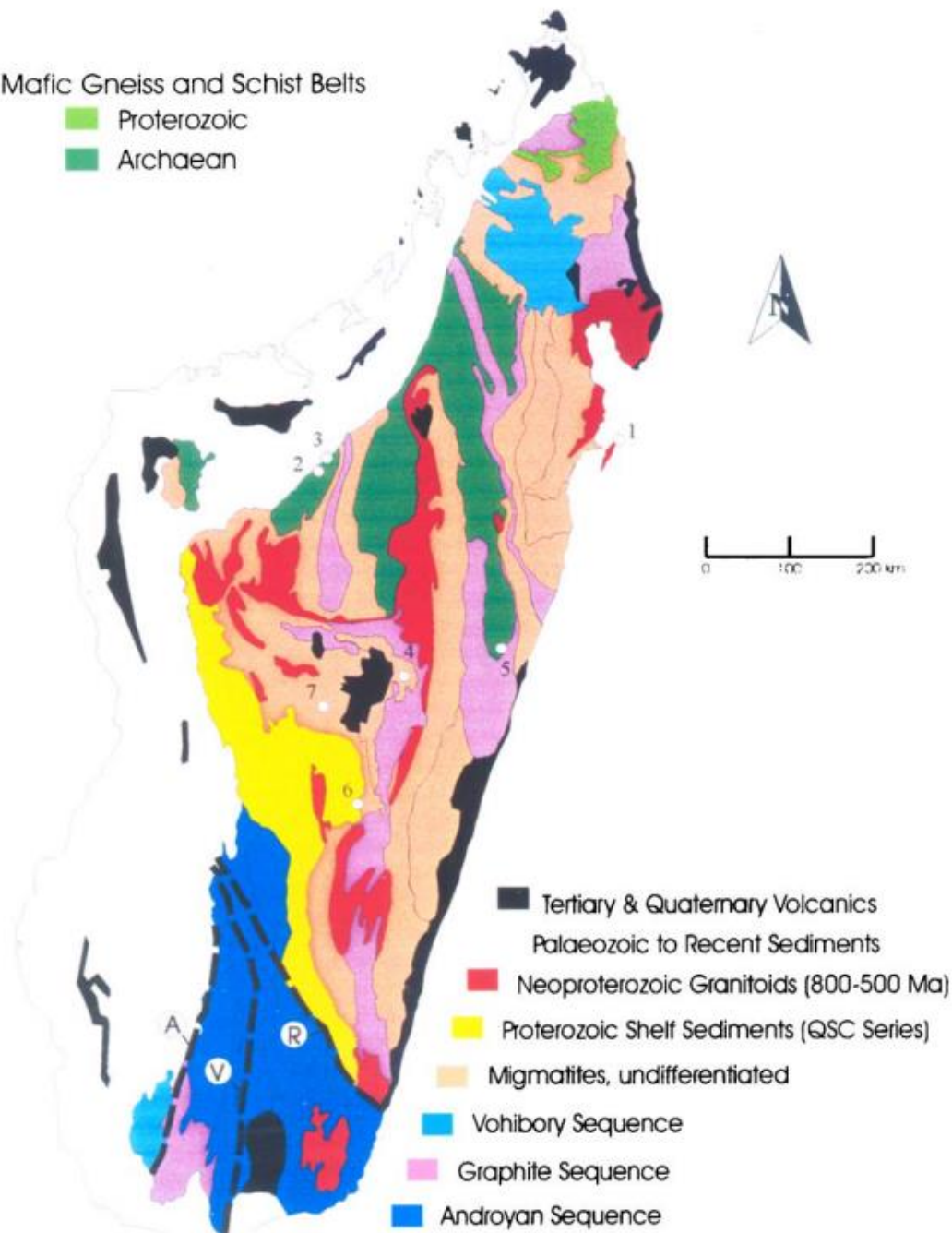
## **2. Πηγματίτες από την κοιλάδα Anjanabonoina, κεντρική Μαδαγασκάρη**

Η γεωλογία της Μαδαγασκάρης είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της θέσης της κατά τη διάρκεια της ιστορίας της Γκοντβάνα. Το δυτικό τμήμα του νησιού αποτελείται από δύο μεγάλες λεκάνες με ιζηματογενή και ηφαιστειακά πετρώματα ηλικίας Μεσοζωικού. Τα ανατολικά δύο τρίτα του νησιού κυριαρχούνται από Προκάμβρια πετρώματα, στα οποία διεισδύουν βασάλτες και ρυόλιθοι από το Κρητιδικό έως το Νεογενές. Το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Μαδαγασκάρης αποτελεί τμήμα της ορογενετικής ζώνης της Μοζαμβίκης, η οποία εκτεινόταν από την Αν. Αφρική και τη Μαδαγασκάρη, Σρι Λάνκα, Ινδία και Αν. Ανταρκτική, όταν οι περιοχές αυτές αποτελούσαν τμήματα της Γκοντβάνας. Οι βασικές τεκτονικές δομές περιλαμβάνουν διατμητικές ζώνες, με πιο σημαντική τη διατμητική ζώνη Ranotsara, η οποία διαχωρίζει το βόρειο από το νότιο τμήμα του νησιού. Τα περισσότερα Προκάμβρια πετρώματα της Μαδαγασκάρης έχουν μεταμορφωθεί σε υψηλού βαθμού συνθήκες, αμφιβολιτικής ή γρανουλιτικής φάσης μεταμόρφωσης. Κάποιες περιοχές αμφιβολιτικής φάσης θεωρείται ότι αποτελούν ανάδρομη μεταμόρφωση γρανουλιτών. Η περιοχή γρανουλιτικής φάσης στο νότιο τμήμα είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τις γνωστές γρανουλιτικές περιοχές των Adirondack στη βόρεια Νέα Υόρκη ή της ζώνης Limpopo στη Νότια Αφρική. (Σχ. 2)

Η Μαδαγασκάρη θεωρείται ότι αποτελεί μια περιοχή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για την εξόρυξη χρυσού, κρίσιμων μετάλλων και πλατινοειδών. Είναι επίσης γνωστή για την παραγωγή πολύτιμων λίθων, όπως σμαράγδια, γρανάτες, ζαφείρια και τουρμαλίνες. Αυτοί οι ορυκτοί πόροι, μαζί με την ποικίλη γεωλογική ιστορία της, καθιστούν τη Μαδαγασκάρη σημαντική τοποθεσία για γεωλογικές και ορυκτολογικές μελέτες.

Mafic Gneiss and Schist Belts

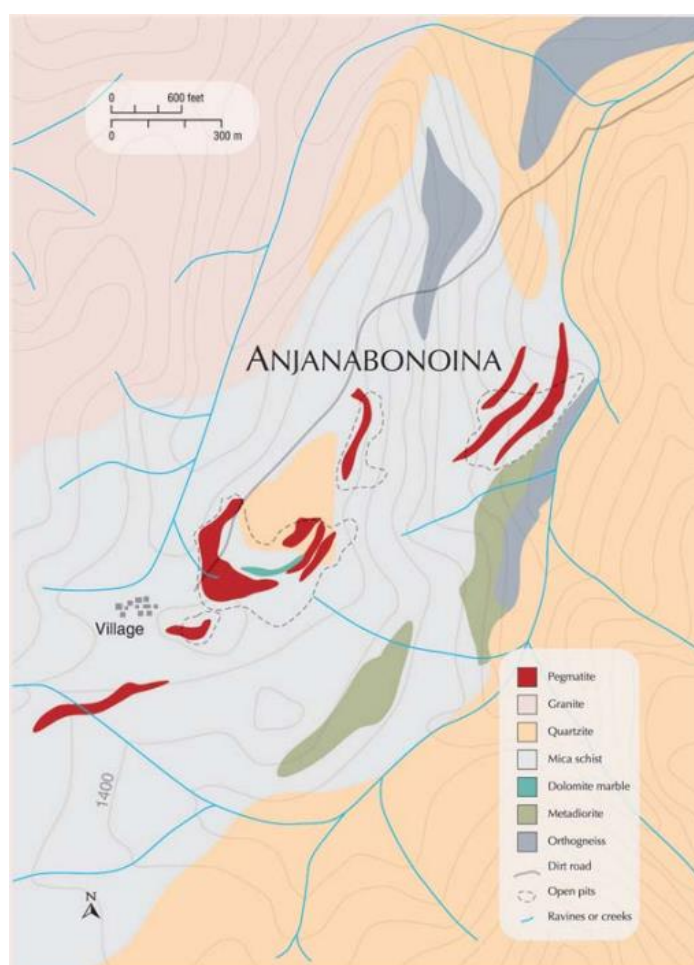
- Proterozoic
- Archaean



Σχήμα 2. Γεωλογικός χάρτης της Μαδαγασκάρης, απλουστευμένος από τον Besairie (1964). Οι παχιές διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις κατά προσέγγιση θέσεις των κυριότερων νεοπροτεροζωικών ζωνών διάτμησης: A = διατμητική ζώνη Amparihy, V = διατμητική ζώνη Vorokofotra, R = διατμητική ζώνη Ranotsara. Οι λευκοί αριθμημένοι κύκλοι δείχνουν τις θέσεις των Αρχαϊκών πετρωμάτων που χρονολογήθηκαν με μεθόδους U-Pb (Tucker et al., 1999): 1 = le Sainte Marie ( $3187 \pm 2$  Ma), 2 = Maevatanana ζώνη βασικού γνεύσιου/σχιστόλιθου, τοναλιτικός γνεύσιος ( $2502 \pm 3$  Ma), 3 = Maevatanana οφθαλμοειδής γνεύσιος ( $2514 \pm 2$  Ma), 4 = Ambatolamy γνεύσιος ( $2505 \pm 4$  έως  $259 \pm 3$ ), 5 = Alaoatra Beforona βασικός γνεύσιος/ζώνη σχιστόλιθου, όξινοι και βασικοί γνεύσιοι ( $2494 \pm 4$  to  $2517 \pm 2$  Ma), 6 = Ambatomarina γνεύσιος ( $251 \pm 3$  Ma), 7 = γνεύσιοι δυτικά της Antsirabe ( $2503 \pm 4$  Ma).

Το Σχήμα 2 από Ashwal & Tucker (1999), απεικονίζει έναν απλουστευμένο γεωλογικό χάρτη της Μαδαγασκάρης, στον οποίο φαίνονται τα βασικά τεκτονοστρωματογραφικά χαρακτηριστικά, συμπεριλαμβανομένων της διατμητικής ζώνης Ranotsara, η οποία χωρίζει το βόρειο από το νότιο τμήμα του νησιού. Ο χάρτης παρουσιάζει περιοχές με πετρώματα της Αρχαϊκής περιόδου, καθώς και τεκτονικά χαρακτηριστικά, υποδεικνύοντας την πολυπλοκότητα της γεωλογικής ιστορίας του νησιού. Παλαιότερες δομές, όπως οι διατμητικές ζώνες Ampanihy και Vorokofotra, σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια έντονων γεγονότων επιπεδοποίησης που σχετίζονται με υψηλού βαθμού μεταμόρφωση γρανουλιτικής φάσης.

Η πιο πιθανή περιοχή προέλευσης του ρόδινου μουσειακού δείγματος τουρμαλίνη είναι η κοιλάδα Anjanabonoïna της κεντρικής Μαδαγασκάρης (Σχ. 3). Το κοίτασμα πηγματίτη στην περιοχή Anjanabonoïna της Μαδαγασκάρης αποτελεί παγκοσμίως την πιο σημαντική ιστορική πηγή λιθδικοατίτη.



Σχήμα 3. Γενικευμένος γεωλογικός χάρτης των πηγματιτικών κοιτασμάτων της κοιλάδας Anjanabonoïna (Simmons et al. 2002). Παρουσιάζεται μια σειρά από πηγματίτες με νότιο-νοτιοδυτικό προσανατολισμό που έχουν διεισδύσει σε σχιστόλιθο, χαλαζίτη και μάρμαρο της ομάδας Itremo. Τα κύρια ελουβιακά κοιτάσματα βρίσκονται στη νότια πλευρά του λόφου κοντά στο χωριό (village).



Πολλά κοιτάσματα πολύτιμων λίθων σχετίζονται με τη ζώνη της Μοζαμβίκης. Τα πετρώματα αυτής της ζώνης έχουν υποστεί εκτεταμένη μεταμόρφωση, μαγματισμό, πτύχωση και τεκτονισμό κατά τη διάρκεια της Παναφρικανικής ορογένεσης. Ο τελευταίος μαγματικός κύκλος, μεταξύ 570 και 455 Ma, έδωσε γρανιτικούς πλουτωνίτες και συσχετιζόμενους με αυτούς πηγματίτες. Οι πηγματίτες που φέρουν πολύτιμους λίθους είναι ανεπηρέαστοι από μεγάλα τεκτονικά γεγονότα και θεωρούνται ηλικίας μικρότερης των 490Ma.

Αυτοί οι οικονομικά εκμεταλλεύσιμοι πηγματίτες είναι γνωστοί για την παραγωγή μερικών από τους πιο διάσημους τουρμαλίνες στον κόσμο, ιδιαίτερα του λιδδικοατίτη, ενός πλούσιου σε ασβέστιο λιθιούχου τουρμαλίνη. Εκτός από λιδδικοατίτη, αυτοί οι πηγματίτες περιέχουν ακόμη αμαζονίτη, σποδουμένη, μοργκανίτη, σκαπόλιθο και άλλα ορυκτά που περιβάλλονται από καολίνη.

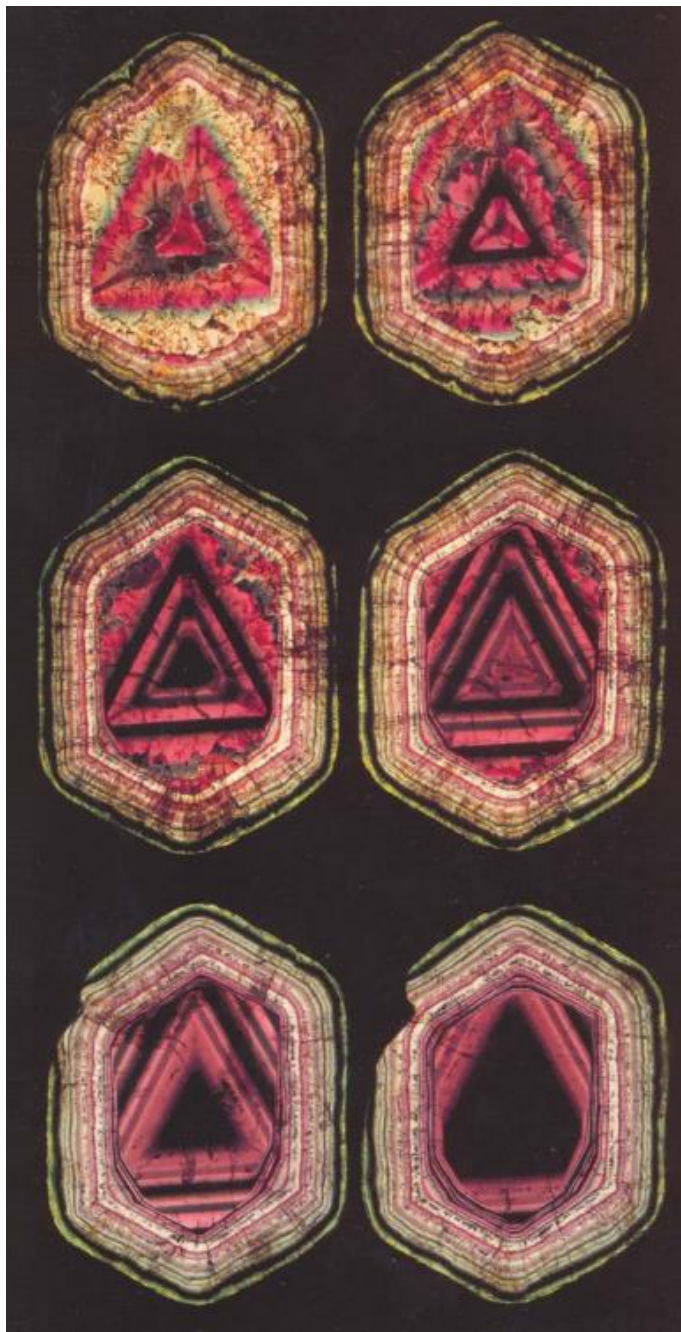
Οι πηγματίτες της περιοχής Anjanabopoina διεισδύουν στα μεταμορφωμένα πετρώματα της ομάδας Itremo, η οποία αποτελείται από μια κατώτερη ενότητα γνευσίων και μία ανώτερη ενότητα με χαλαζίτες, σχιστόλιθους και μάρμαρα. Και οι δύο ενότητες διακόπτονται από πηγματίτες που πιθανόν προκύπτουν από την κλασματική κρυστάλλωση των γρανιτικών διεισδύσεων σε μικρά βάθη. Μεγάλα τμήματα των πηγματιτών καολινιωθεί λόγω εκτεταμένης υδροθερμικής εξαλλοίωσης (Simmons et al 2002).

Οι πηγματίτες που φέρουν πολύτιμους λίθους φιλοξενούνται από χαλαζίτες, σχιστόλιθους και μάρμαρα, τα οποία υφίστανται τουρμαλινίωση κοντά στην επαφή τους με τους πηγματίτες (Εικ. 5). Θεωρείται ότι το ασβέστιο που απαιτείται για το σχηματισμό του λιδδικοατίτη πιθανόν να προήλθε από τα μάρμαρα.



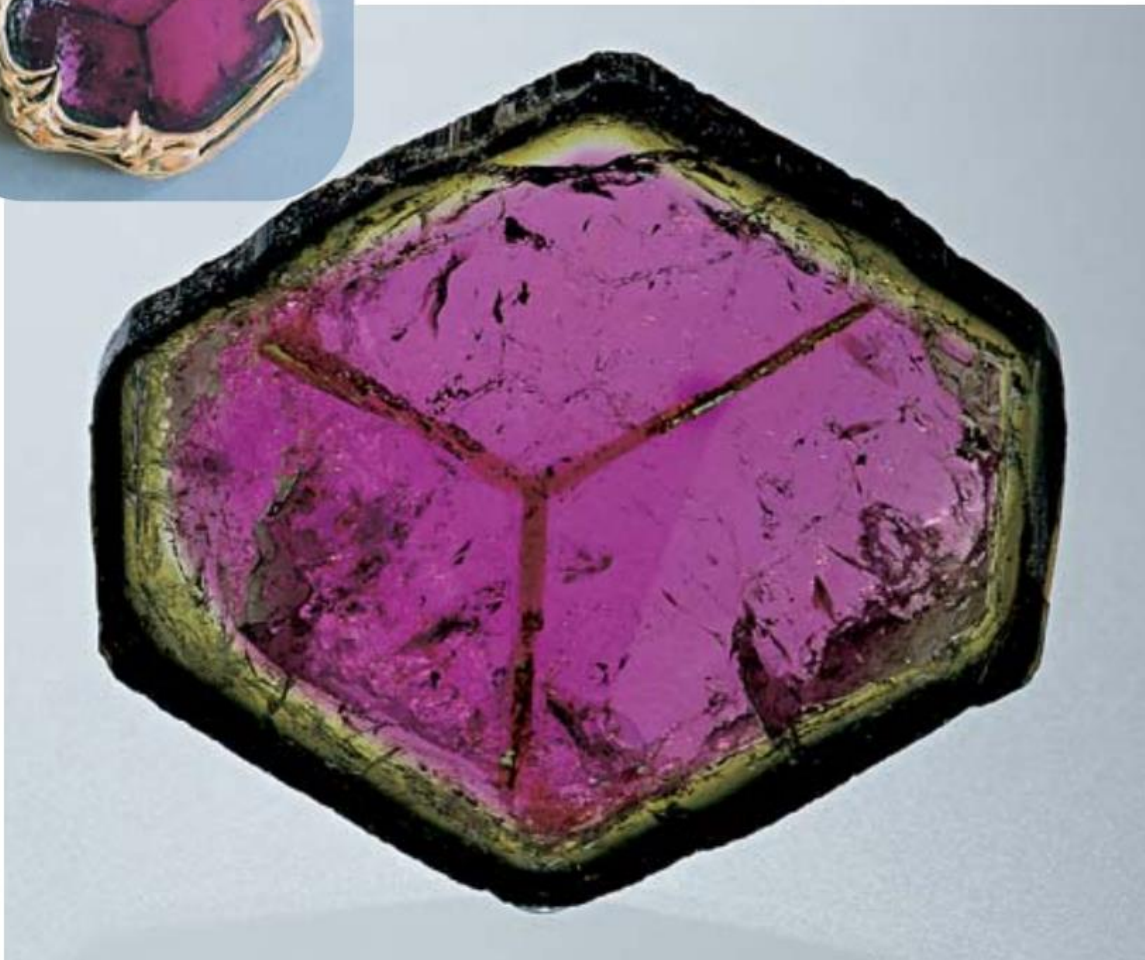
*Εικόνα 5. Εκτεταμένη υδροθερμική εξαλλοίωση του μητρικού πετρώματος που σημειώνεται δίπλα στους πηγματίτες Anjanabopoina. Το ασβέστιο που απαιτείται για το σχηματισμό του λιδδικοατίτη προέρχεται πιθανώς από τα μεταϊζηματογενή μητρικά πετρώματα. Εδώ φαίνεται η επαφή μεταξύ ενός πηγματίτη (πάνω δεξιά) και ενός μαρμάρου (κάτω αριστερά). Μαύρες φλέβες τουρμαλίνη διακρίνονται κατά μήκος της επαφής που διεισδύουν στο μάρμαρο (Simmons et al 2002).*

Ο Λιδδικοατίτης, που αναγνωρίστηκε ως ξεχωριστό ορυκτό είδος το 1977, ονομάστηκε προς τιμήν του γεωλόγου ερευνητή Richard T. Liddicoat. Είναι διάσημος για τα ζωηρά πολύχρωμα μοτίβα και την περίπλοκη ζώνωση, που συχνά εμφανίζει γεωμετρικούς σχηματισμούς όπως τρίγωνα και μοτίβα σε σχήμα αστεριού. Αυτά φαίνονται καλύτερα σε φέτες που κόβονται κάθετα στον άξονα  $c$  (Εικ. 6 και 7).



Εικόνα 6. Αυτές οι τομές τουρμαλίνη της *Ahjanabonoina* κόπηκαν από έναν ενιαίο κρύσταλλο, και δείχνουν τη μεταβολή της χρωματικής ζώνωσης που παρατηρείται κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$  (από πάνω προς τα κάτω). Οι δύο πάνω τομές παρουσιάζουν ένα τριγωνικό αστέρι, και ζώνωση τύπου «συσσωματώματος» (βλέπε Benesch, 1990). Όλες έχουν μια εξωτερική περιοχή που αποτελείται από λεπτής κλίμακας χρωματική ζώνωση που είναι περίπου παράλληλη με τις πρισματικές επιφάνειες. Οι τομές έχουν μήκος 10 cm (Simmons et al 2002).





Εικόνα 7. Ένα τριγωνικό αστέρι κόκκινου χρώματος σχηματίζεται στο κέντρο του ρόδινου τμήματος αυτής της τομής τουρμαλίνη (λιδδικοατίτη) , διαστάσεων  $5,5 \times 4,5$  cm, της κοιλάδας Αηjanabonoína. Το ένθετο δείχνει την ίδια τομή τοποθετημένη και σε μενταγιόν από χρυσό 18 καρατίων (Simmons et al 2002).

Οι πηγματίτες Αηjanabonoína υπήρξαν ιστορική πηγή λιδδικοατίτη, παράγοντας κρυστάλλους με ποικιλία χρωμάτων που περιλαμβάνουν ροζ, πράσινες, κόκκινες και άχρωμες ζώνες, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 8.





Εικόνα 8. Δείγματα που απεικονίζουν τη χρωματική ποικιλομορφία που βρέθηκε σε τουρμαλίνες της Μαδαγασκάρης. Τα έξι αριστερά δείγματα (με μέγεθος από 1,9 έως 7,0 cm) προέρχονται από την κοιλάδα Αηjanaboποίη, το ρόδινο και ανοιχτό πράσινο κάτω δεξιά δείγμα έχει επαληθευτεί ως λιθδικοατίτης. Τα δύο δεξιά δείγματα (3,0 και 4,4 cm) είναι επίσης λιθδικοατίτες, εκτός από δύο αναλύσεις ελβαΐτη στην πράσινη περιφέρεια του κάτω δεξιά δείγματος (Simmons et al 2002).

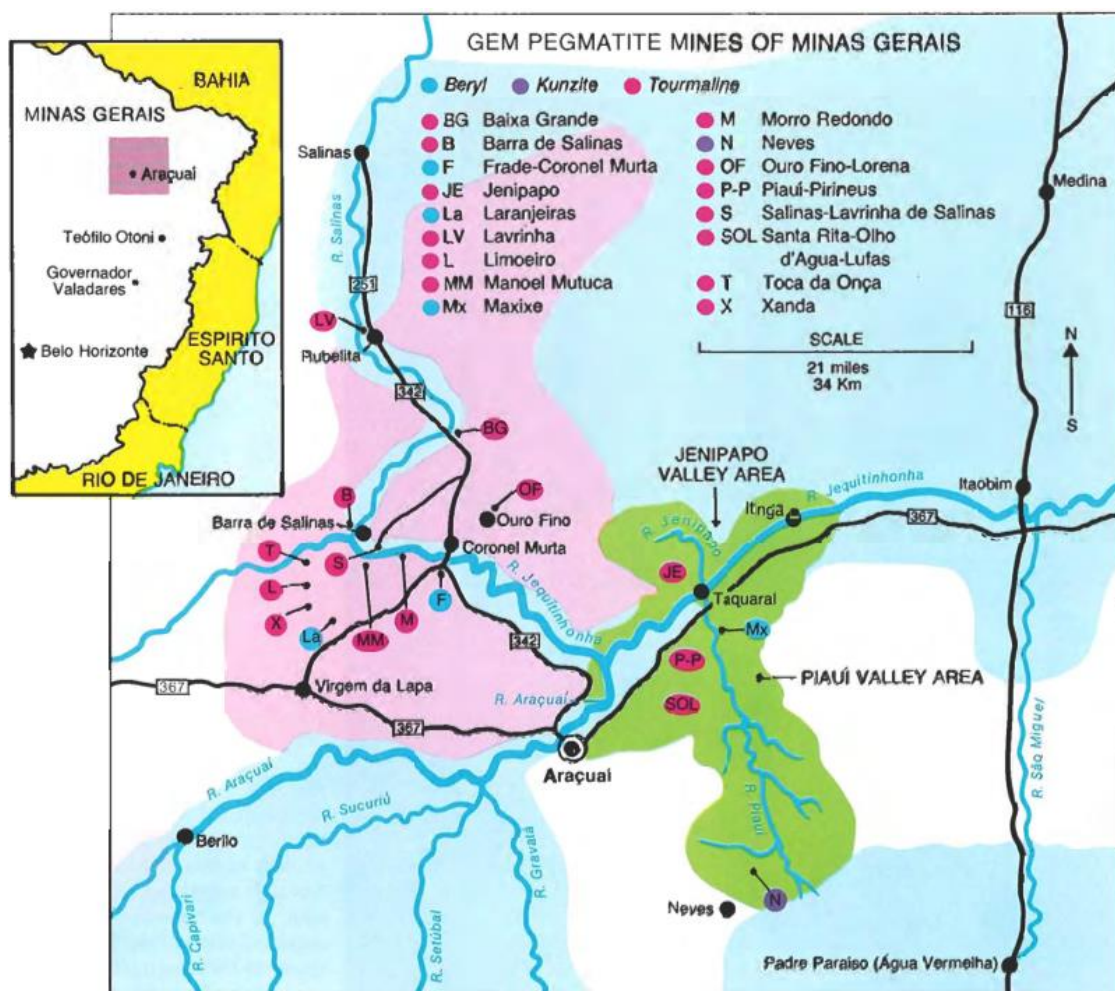
Με την πάροδο των ετών, αυτά τα κοιτάσματα πηγματίτη έχουν δώσει μεγάλους, ζωνώδεις κρυστάλλους τουρμαλίνη, οι οποίοι συχνά λειαινούνται, γυαλίζονται και σκαλίζονται ώστε να πωληθούν ως διακοσμητικά κομμάτια ή κοσμήματα. Οι πολύπλοκες εσωτερικές ζωνώσεις των κρυστάλλων και τα ζωηρά χρώματά τους, τους έχουν καταστήσει ιδιαίτερα περιζήτητους από συλλέκτες πολύτιμων λίθων και κοσμηματοποιούς. Οι εξορυκτικές δραστηριότητες στην Αηjanaboποίη κορυφώθηκαν στις αρχές του 20ού αιώνα και αναβίωσαν κατά διαστήματα τη δεκαετία του 1970, ενώ σποραδικές εργασίες μικρής κλίμακας συνεχίζονται τα τελευταία χρόνια.

### 3. Πηγματίτες από τις περιοχές Araçuaí, Itinga και Salinas στη Minas Gerais, Βραζιλίας.

Στα 400 χρόνια από την ανακάλυψη του τουρμαλίνη στη Βραζιλία, εκατομμύρια καρατια τουρμαλινών γεωλογικής αξίας έχουν εξορυχθεί από γρανιτικούς πηγματίτες από την ΒΑ περιοχή της Minas Gerais, όπου μπορεί να βρεθεί σχεδόν κάθε χρωματική ποικιλία τουρμαλίνη. Οι κυριότερες πηγματιτικές περιοχές είναι: 1) η Araçuaí-Itinga και η Araçuaí-Salinas και 2), η περιοχή γύρω από την πόλη Governador Valadares.

Οι πηγματίτες της περιοχής Araçuaí-Itinga έτυχαν εκμετάλλευσης από τα τέλη του 1800 ως τις αρχές του 1900. Είναι χαρακτηριστικά εξαλλοιωμένοι και τόσο τα πρωτογενή, όσο και τα δευτερογενή κοιτάσματα είναι εκμεταλλεύσιμα για τους πράσινους, γαλαζοπράσινους και γαλάζιους τουρμαλίνες.

Αυτοί οι πηγματίτες σχηματίστηκαν κατά τα τελικά στάδια της κρυστάλλωσης γρανιτικών σωμάτων και η εμφάνισή τους συνδέεται στενά με την τεκτονική και μαγματική δραστηριότητα στην περιοχή. Ο γενικός γεωλογικός χάρτης (Σχ. 8) δείχνει την κατανομή αυτών των πηγματιτών, που βρίσκονται κυρίως στο βορειοανατολικό τμήμα της Minas Gerais.



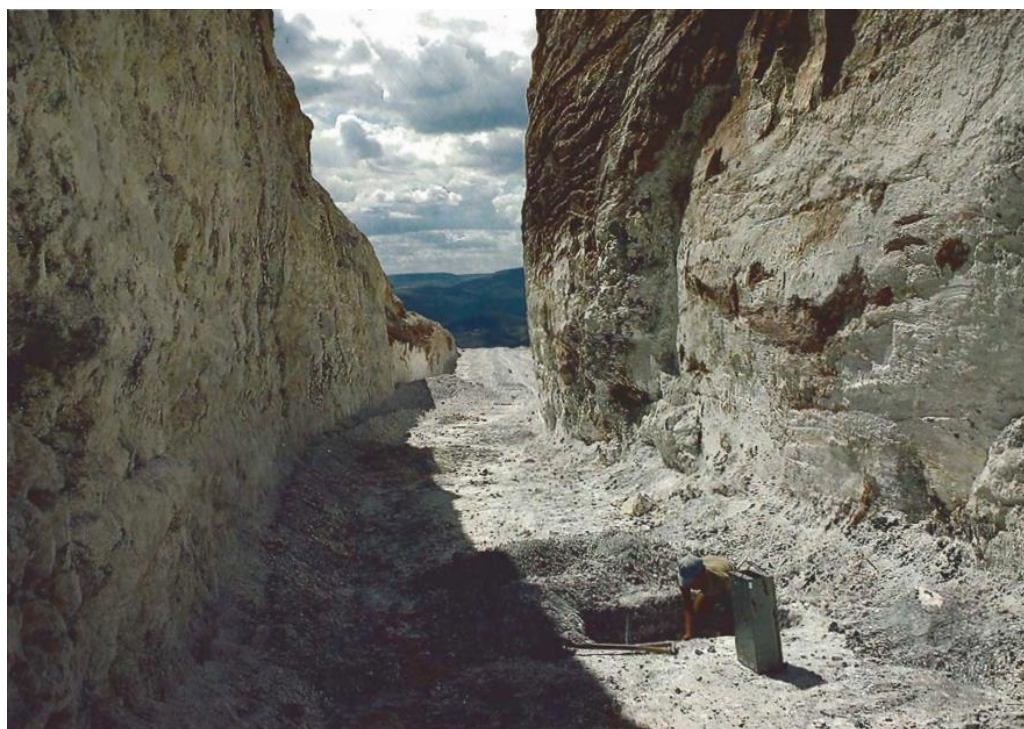
Σχήμα 8. Η περιοχή Aracuaí, στο βορειοανατολικό μέρος της Minas Gerais της Βραζιλίας, είναι γνωστή για την παραγωγή υψηλής ποιότητας τουρμαλινών. Οι δύο κύριες περιοχές πηγματιτών είναι οι Aracuaí-Itinga (με πράσινο χρώμα επειδή παράγει κυρίως πράσινο και μπλε τουρμαλίνη) και Aracuaí-Salinas (με ρόδινο χρώμα επειδή φιλοξενεί κυρίως κόκκινους και πολύχρωμους τουρμαλίνες). Επίσης, προσδιορίζονται τα κυριότερα ορυχεία. Σε αυτές τις δύο περιοχές, καθώς και σε εκείνες με γαλάζιο χρώμα, απαντάται επίσης βήρυλλος (Proctor, 1985).

Η περιοχή Itinga, αποτελεί σημαντική πηγή λιθούχων ορυκτών, όπως λεπιδόλιθος, σποδουμένης, πεταλίτης και αμβλυγωνίτης. Στους πρωτογενείς πηγματίτες έχουν βρεθεί μεγάλες κοιλότητες με πολύτιμους λίθους και μεγάλες συγκεντρώσεις πολύτιμων λίθων στις δευτερογενείς αποθέσεις. Ορισμένες από αυτές τις κοιλότητες έχουν δώσει εξαιρετικά ευρήματα κρυστάλλων τουρμαλίνη, συμπεριλαμβανομένου ενός μοναδικού κοιτάσματος που απέδωσε έως και 300 κιλά κρυστάλλων το 1966.



Οι πιο παραγωγικές τοποθεσίες πολύτιμου τουρμαλίνη στην περιοχή Itinga βρίσκονται στις κοιλάδες των ποταμών Piauí και Jeniparo. Ορυχεία όπως το Pirineus και το Piauí έχουν παράγει μερικούς από τους καλύτερους πράσινους και μπλε τουρμαλίνες της περιοχής. Αυτοί οι τουρμαλίνες παρουσιάζουν συχνά πολλαπλές αποχρώσεις του πράσινου σε έναν μόνο κρύσταλλο, αντανακλώντας τις χημικές μεταβολές στο περιβάλλον κατά την ανάπτυξή τους (Σχ. 8). Εκτός από το υψηλής ποιότητας χρώμα τους, οι κρύσταλλοι από αυτά τα ορυχεία εκτιμώνται ιδιαίτερα για το γεγονός ότι όταν κοπούν κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c δεν εμφανίζουν αλλαγή της ποιότητας του χρώματος, ένα χαρακτηριστικό που είναι σπάνιο μεταξύ των πράσινων τουρμαλινών από άλλες τοποθεσίες. Το πράσινο μουσειακό δείγμα μας που παρουσιάζεται στην συνέχεια είναι πολύ πιθανόν από αυτήν την περιοχή.

Η περιοχή Araçuaí-Salinas, που βρίσκεται δυτικότερα, είναι η πλουσιότερη παραγωγική περιοχή τουρμαλινών, γνωστή κυρίως για την παραγωγή κόκκινων και πολύχρωμων τουρμαλινών. Οι πηγματίτες στην περιοχή αυτή, αν και λιγότερο πλούσιοι σε λιθιούχα ορυκτά από εκείνους της περιοχής Itinga, έχουν δώσει πολυάριθμους πολύτιμους λίθους, όπως βηρύλλους τοπάζια και τουρμαλίνη. Αυτοί οι πηγματίτες έχουν υποστεί σημαντική αποσάθρωση, η οποία έχει οδηγήσει στο σχηματισμό δευτερογενών κοιτασμάτων όπου οι πολύτιμοι λίθοι βρίσκονται μαζί με καολίνη, χαλαζία και άστριο.



Εικόνα 9. Πάνω από 30 χρόνια εκσκαφών με μπουλντόζες στον πηγματίτη του ορυχείου Salinas έχουν δημιουργήσει ένα «φαράγγι» βάθους 30 μέτρων σε ορισμένες περιοχές. Εδώ ένας ανθρακωρύχος πολύτιμων λιθών (garimpeiro) εργάζεται σε μια κοιλότητα στην οποία εντοπίστηκαν πολύτιμοι λίθοι όταν η μπουλντόζα έκανε το πιο πρόσφατο πέρασμά της. Το μεταλλικό κουτί του εργαζομένου είναι για να διαφυλάξει τυχόν κρυστάλλους που βρέθηκαν. Στον δεξιό τοίχο, είναι εμφανής η επαφή μεταξύ του καολίνη με τον πηγματίτη και του κόκκινου λατεριτικού εδάφους που τον καλύπτει.

Το ορυχείο Salinas, ειδικότερα, αποτελεί βασική πηγή πολύχρωμου τουρμαλίνη και άλλων πολύτιμων λίθων, όπως ο μοργκανίτης και η ακουαμαρίνα. Η συνεχιζόμενη διάβρωση και αποσάθρωση των πηγματιτικών σωμάτων στην περιοχή αυτή είναι ορατή στο ορυχείο Salinas, όπου η εκσκαφή με μπουλντόζα έχει αποκαλύψει βαθιές τάφρους μέσα στο εξαλλοιωμένο πέτρωμα (Σχ. 9).

Το ορυχείο Virgem da Lapa, που βρίσκεται στην περιοχή Salinas, είναι ένα ακόμη σημαντικό κοίτασμα που αποτελείται από μη αλλοιωμένους γρανιτικούς πηγματίτες που σχηματίζουν τραπεζοειδή και φακοειδή σώματα, πλούσια σε τουρμαλίνες. Αυτοί οι πηγματίτες είναι οι πιο διαφοροποιημένοι και ετερογενείς που έχουν βρεθεί στη Βραζιλία. Από το 1974, έχουν ανακαλυφθεί μεγάλοι κρύσταλλοι πράσινου τουρμαλίνη, μερικοί από τους οποίους έχουν μήκος έως 33 εκατοστά και βάρος έως και 2,4 κιλά. Το πηγματιτικό κοίτασμα σε αυτή την περιοχή είναι πρωτογενές (Σχ. 10) και έχουν βρεθεί εκτός από πράσινο και κυανό τουρμαλίνη, τέλειοι άστριοι, γαλάζιο τοπάζιο, λεπιδόλιθος και πράσινοι βήρυλλοι. Στις κοιλάδες αυτών των πηγματιτών έχουν εξορυχθεί μερικούς από τους πολυτιμότερους τουρμαλίνες που έχουν βρεθεί ποτέ, με χρώματα που κυμαίνονται από μπλε έως βαθύ πράσινο.



*Εικόνα 10. Στη φωτογραφία διακρίνονται παλαιοεπιφάνειες και βαθύλιθοι της κοιλάδας Itinga. Η φωτογραφία δείχνει προς το δυτικό μέρος της κοιλάδας Itinga και έχει τραβηχτεί από ένα σημείο κοντά στο ποταμό Jequitinhonha. Κοιτάσματα πολύτιμων λίθων συχνά γειτνιάζουν με αυτούς τους βαθύλιθους (Proctor 1985).*

Οι πηγματίτες του Minas Gerais έχουν παράγει μια μεγάλη ποικιλία τουρμαλίνων, με τον ελβαΐτη να είναι το πιο κοινό είδος που συναντάται. Ελβαΐτες από αυτή την περιοχή

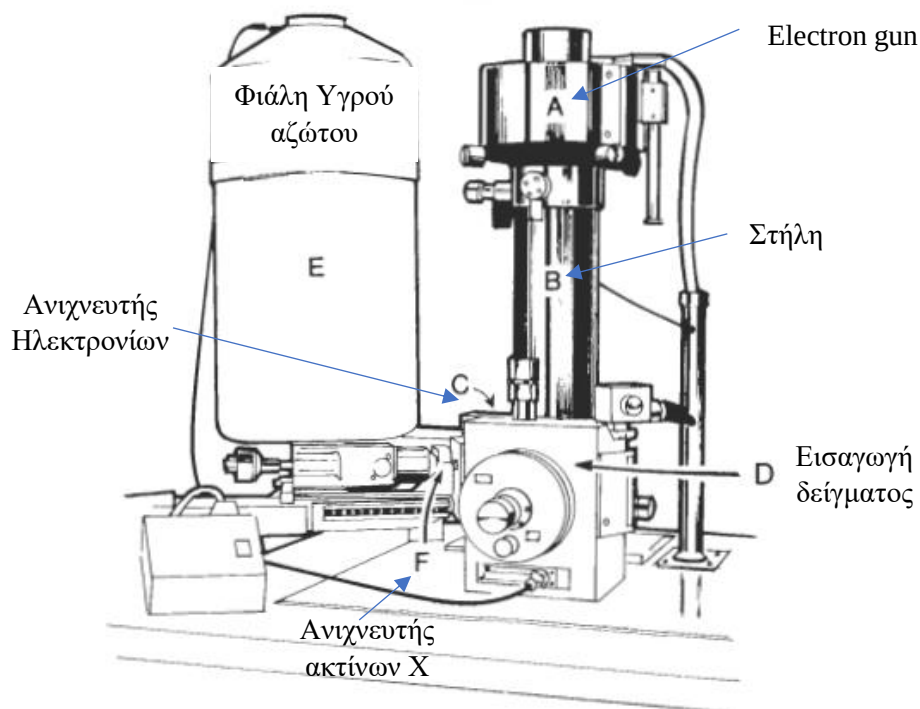
παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα χρωμάτων, από τα βαθύ κόκκινο μέχρι ζωηρό πράσινο και μπλε χρώμα για τα οποία είναι γνωστές οι περιοχές Itinga και Salinas.

Ο τσιλαϊσίτης, ένας πλούσιος σε μαγγάνιο τουρμαλίνη, είναι λιγότερο κοινός στην περιοχή, αλλά έχει βρεθεί σε δείγματα που παρουσιάζουν διαβαθμίσεις μεταξύ ελβαΐτη και τσιλαϊσίτη, όπως φαίνεται σε μερικούς πολύχρωμους κρυστάλλους από τα ορυχεία Jeniparo και Piauí. Αυτοί οι κρύσταλλοι, που συχνά παρουσιάζουν πολύπλοκη ζώνωση, αποτελούν απόδειξη της χημικής διαφοροποίησης των πηγματιτών κατά την κρυστάλλωση τους.

Συμπερασματικά, η γεωλογία της Minas Gerais, ιδίως στις περιοχές Araçuaí/ Itinga - Salinas, χαρακτηρίζεται από την παρουσία πλούσιων σε λίθιο γρανιτικών πηγματιτών που έχουν παράγει μερικούς από τους καλύτερους τουρμαλίνες στον κόσμο. Οι μοναδικές γεωλογικές συνθήκες σε αυτή την περιοχή, συμπεριλαμβανομένης της διαφοροποίησης των σωμάτων πηγματίτη και του σχηματισμού μεγάλων κρυσταλλοφόρων κοιλοτήτων, έχουν οδηγήσει σε μια πλούσια ποικιλία ορυκτών ποιότητας πολύτιμων λίθων, καθιστώντας το Minas Gerais μια σημαντική παγκόσμια πηγή πολύτιμων λίθων. Η συνεχιζόμενη εξερεύνηση αυτών των πηγματιτών, σε συνδυασμό με την προσεκτική διαχείριση των εξορυκτικών δραστηριοτήτων, συνεχίζει να αποκαλύπτει νέα και εξαιρετικά δείγματα, προσθέτοντας στη μακρά ιστορία της περιοχής στην παραγωγή πολύτιμων λίθων (Proctor 1985).



Με τον όρο SEM (Scanning Electron Microscope-Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης) αναφερόμαστε στο μικροσκόπιο εκείνο που έχει ως αρχή λειτουργίας του την πρόσπτωση μιας δέσμης ηλεκτρονίων σε ένα δείγμα και όχι του φωτός, όπως στα συμβατικά πολωτικά μικροσκόπια. Η ένταση και η κατανομή των ηλεκτρονίων που επιστρέφονται δίνουν πληροφορίες για την χημική σύσταση της επιφάνειας του δείγματος. Σε αντίθεση με τα πολωτικά μικροσκόπια, τον ρόλο του ματιού μας τον παίρνει ένας ανιχνευτής ο οποίος χαρτογραφεί ένα ομοίωμα σε μια οθόνη παρόμοιο με την επιφάνεια του δείγματος. Τα μέρη του μικροσκοπίου φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (Σχ. 9).



Σχήμα 9. Μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDS) (Stockton et al. 1981).

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας του οργάνου είναι εύλογο να αναφερθεί πως η ενέργεια που μεταφέρεται από ένα φωτόνιο είναι ανάλογη της συχνότητας:

$$E = h \times f$$

Όπου, E: Ενέργεια (J)

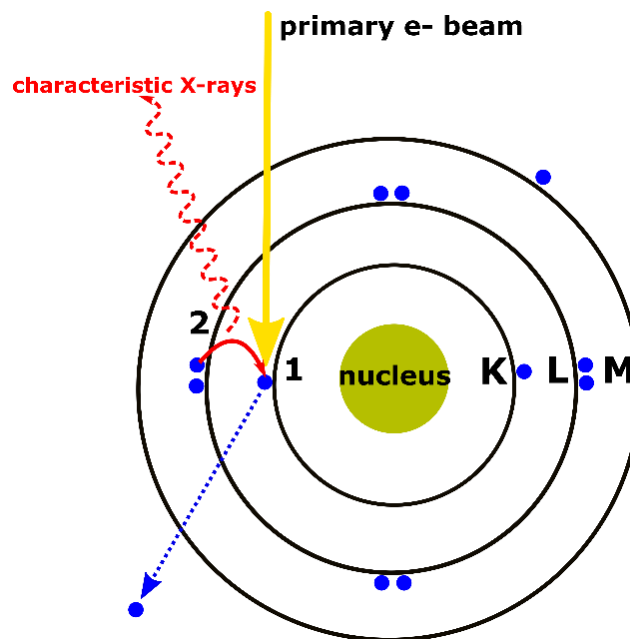
h: σταθερά του Πλανκ=  $6,62607015 \times 10^{-34}$  (m<sup>2</sup>kg s<sup>-1</sup>)

f: συχνότητα (Hz)

Όμως, η συχνότητα που έχει ένα φωτόνιο μπορεί να ερμηνευθεί ως ο λόγος της ταχύτητας του φωτός στο κενό προς το μήκος κύματος του φωτονίου (m), οπότε η εξίσωση παίρνει την μορφή

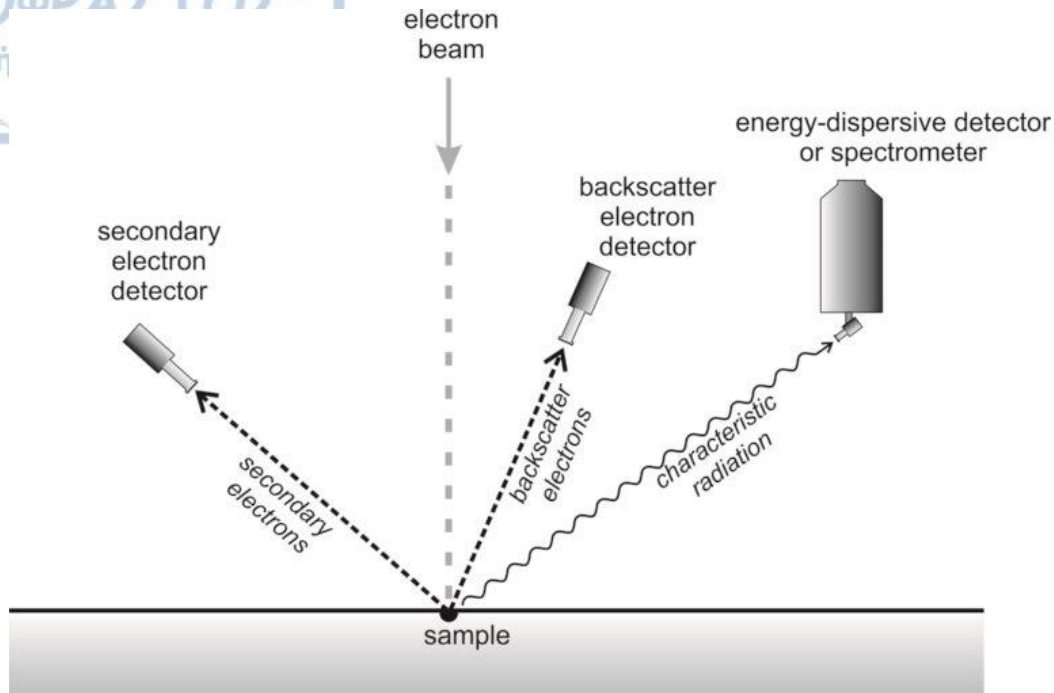
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Όταν λοιπόν ένα άτομο ενός υπό μελέτη δείγματος "βομβαρδίζεται" από μια δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας, χάνει λόγω της πρόσκρουσης ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στοιβάδα, την K. Το κενό που δημιουργείται στην στοιβάδα K έρχεται να καλύψει ηλεκτρόνιο από μια πιο εξωτερική στοιβάδα στη συγκεκριμένη περίπτωση, από τη στοιβάδα L. Η μεταφορά αυτή, του ηλεκτρονίου (-) της πιο εξωτερικής στοιβάδας L, πλησιέστερα στον θετικά φορτισμένο πυρήνα (στοιβάδα K) ερμηνεύεται ως πτώση ενέργειας. Όμως, η πτώση αυτή στην ενέργεια κάπως πρέπει να ισοσταθμιστεί, εφόσον γνωρίζουμε ότι στην φύση η ενέργεια δεν μπορεί να χαθεί ή να παραχθεί αλλά μόνο να μεταφερθεί σε άλλη μορφή. Η ενεργειακή διαφορά ισοσταθμίζεται με την εκπομπή ακτινοβολίας ακτίνων-X χαρακτηριστικού μήκους κύματος ( $\lambda$ ), το οποίο ανιχνεύεται από το όργανο και συγκεκριμένα από τον ανιχνευτή διόδου λιθίου – πυριτίου, με τον οποίο ανιχνεύουμε την ενεργειακή διασπορά των ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) (Σχ. 10).



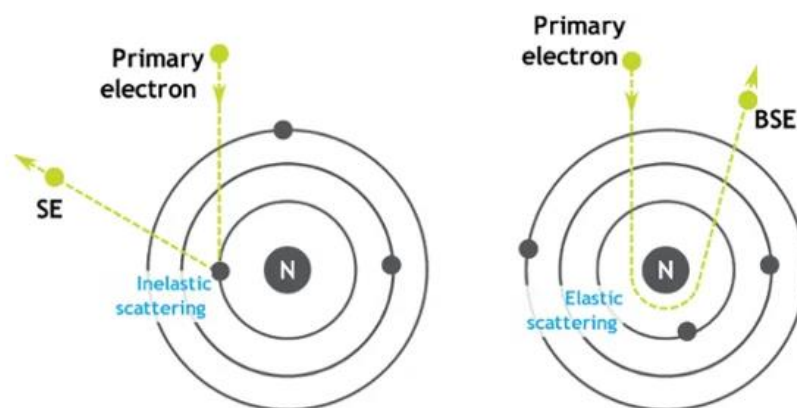
Σχήμα 10. Ο "βομβαρδισμός" ενός ατόμου από την πηγή ηλεκτρονίων (primary e-beam) του SEM-EDS.

Η υπάρχουσα γνώση των διαφορών ενέργειας για κάθε στοιχείο οδηγεί στην τοποθέτηση μοναδικών κορυφών συγκεκριμένου μήκους κύματος ( $\lambda$ ) για το κάθε στοιχείο. Η ένταση των μοναδικών αυτών κορυφών ( $\lambda$ ) προσδιορίζει και το ποσοστό του εκάστοτε στοιχείου στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα στον ανιχνευτή EDS όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Σχ. 11).



Σχήμα 11. Απλοποιημένο σχήμα όπου διακρίνονται: ο ανιχνευτής EDS πάνω δεξιά και οι ανιχνευτές των οπισθοσκεδαζόμενων (BSE) και δευτερογενών (SE) ηλεκτρονίων.

Υπάρχουν δύο είδη ηλεκτρονίων που μπορούν να ανιχνευτούν από το SEM τα δευτερογενή (secondary) και τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια. Τα πρώτα είναι ηλεκτρόνια του δείγματος τα οποία αφού "βομβαρδιστούν" από τα ηλεκτρόνια της πηγής χάνουν την θέση τους στην στοιβάδα του ατόμου και ανακλώνται (ανελαστική σκέδαση), ενώ τα δεύτερα είναι τα ηλεκτρόνια της πηγής τα οποία προσπίπτουν στα ηλεκτρόνια του δείγματος και ανακλώνται (ελαστική σκέδαση) (Σχ. 12).

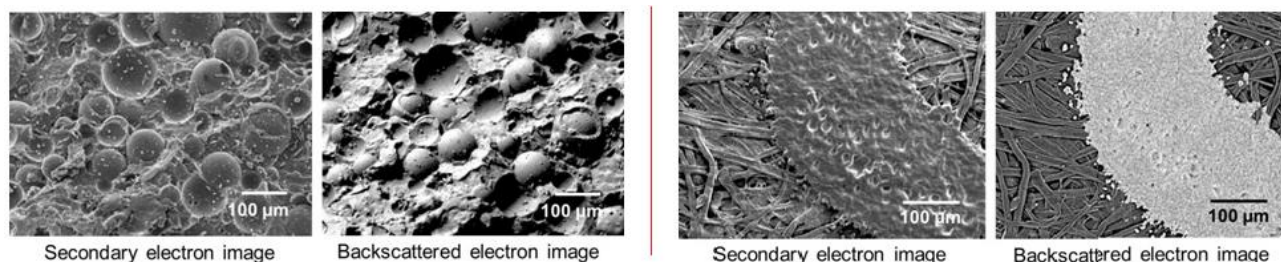


Σχήμα 12. Αριστερά: δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται ανελαστικά Δεξιά: ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης με ελαστική σκέδαση.

Αν τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται στο δείγμα είναι περισσότερα ή λιγότερα από τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από αυτό τότε υπάρχει φόρτιση (charging) η οποία επηρεάζει

αρνητικά τα αποτελέσματα. Όσο λιγότερο αγωγίμο είναι το δείγμα, τόσο πιο πιθανό είναι να υποστεί φόρτιση, γι' αυτό επικαλύπτουμε τα δείγματα με λεπτό στρώμα μετάλλου (χρυσού ή λευκόχρυσου) ή γραφίτη για την αύξηση της αγωγιμότητας. Στην παρούσα εργασία τα δείγματα τουρμαλίνη επικαλύφθηκαν με λεπτό επίστρωμα γραφίτη (πάχους 15 nm και πυκνότητας 2,25 g/cm<sup>3</sup>).

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν εικόνες μεγάλης ευκρίνειας όσον αφορά την επιφανειακή μορφολογία (Εικ. 11). Οι εικόνες των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων απεικονίζουν την χημική ομοιογένεια ή ανομοιογένεια του υπό εξέταση υλικού που προκύπτει από την αντίθεση μεταξύ των στοιχείων με υψηλότερο ατομικό αριθμό (φωτεινότερα μιας και ανακλούν περισσότερα ηλεκτρόνια) από αυτά με μικρότερο (σκοτεινά).



Εικόνα 11. Σύγκριση δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου αριστερά και στην επιφάνεια χαρτιού με μια γραμμή από μολύβι δεξιά. Είναι εμφανές ότι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αποτυπώνουν καλύτερα την μορφολογία και δομή, ενώ τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης την χημική διαφοροποίηση του δείγματος.

Το SEM παρέχει πληροφορίες για την επιφανειακή μορφολογία, το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων ενός δείγματος με Διακριτική Ικανότητα (Δ.Ι.) έως 0,2μm. Η Δ.Ι. εξαρτάται από i) το πάχος της προσπίπτουσας στο δείγμα δέσμης, ii) την ένταση του ρεύματος της δέσμης, iii) τον τύπο των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση, καθώς και από iv) τα σφάλματα μετρήσεων του φακού.

## 2.2. Μέθοδος FTIR

Η μέθοδος FTIR (Fourier Transform InfraRed-Μετασχηματισμός Φουριέ Υπέρυθρης Ακτινοβολίας) αποτελεί καθαρά μια φασματοσκοπική μέθοδο. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου έγκειται στην πρόσπτωση υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα. Όπως είναι γνωστό, η υπέρυθρη ακτινοβολία αποτελεί μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μεγαλύτερο μήκος κύματος από αυτό του ορατού φωτός (μεγαλύτερο μήκος κύματος συνεπάγεται πως το φως μεταφέρει λιγότερη ενέργεια με μικρότερη συχνότητα κυμάτων). Όταν αυτή προσπέσει στο δείγμα τα άτομα του δείγματος δονούνται. Οι δονήσεις αυτές χωρίζονται σε δονήσεις έκτασης (συμμετρικές-ασύμμετρες) και δονήσεις κάμψης (συμμετρικές-ασύμμετρες και εντός-εκτός επιπέδου, αντίστοιχα). Τα άτομα εκείνα που έχουν ίδια συχνότητα δόνησης με την υπέρυθρη ακτινοβολία θα την απορροφήσουν. Η ακτινοβολία που απορροφάται και παριστάνεται γραφικά με κυματάριθμο  $1/\lambda$  σε (cm<sup>-1</sup>). Από την συχνότητα

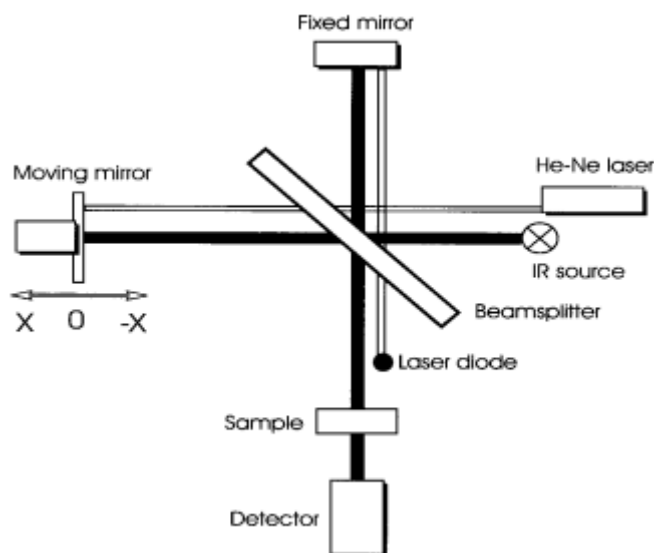


και την ένταση των κορυφών μπορούμε να προσδιορίσουμε την χημική σύσταση του δείγματος.

Πρόκειται για μια σύντομη και μη καταστροφική μέθοδο ή οποία μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια τόσο μικρό, όσο και μεγάλο όγκο υλικών. Ανάλογα με τις ανάγκες ακρίβειας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ένα από τα τρία εύρη της υπέρυθρης ακτινοβολίας:

- (Near InfraRed) NIR, εύρους ( $12800-5000\text{cm}^{-1}$ )
- (Mid InfraRed) MIR, εύρους( $5000-400\text{cm}^{-1}$ ) => η πιο χρησιμοποιούμενη
- (Far InfraRed) FIR, εύρους ( $400-10\text{cm}^{-1}$ )

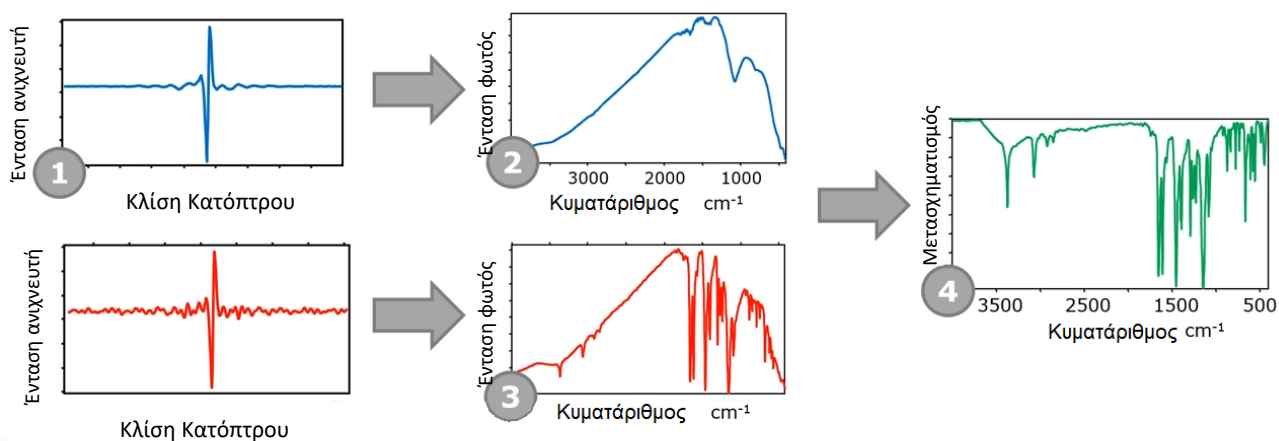
Τα πρώτα φασματομέτρα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR μέθοδος) χρησιμοποιούσαν απευθείας ένα πλέγμα περίθλασης (diffraction grating) το οποίο διαχώριζε την υπέρυθρη ακτινοβολία της πηγής σε διαφορετικές δέσμες-ακτίνες. Η κάθε δέσμη απομονωνόταν μέσω μιας σχισμής. Για να αναλυθεί ένα δείγμα έπρεπε μηχανικά να μετακινείται η σχισμή ώστε να μετρηθούν οι δονήσεις από όλες τις δέσμες φωτός που προσπίπταν στο δείγμα, ξεχωριστά. Την αρχική μέθοδο ήρθε να εμπλουτίσει η μέθοδος FTIR. Σε αυτή, το υπέρυθρο φως της πηγής προσπίπτει αρχικά σε ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter), ο οποίος χωρίζει το φως σε δύο δέσμες με διαφορετική κατεύθυνση. Η μία δέσμη προσπίπτει σε έναν σταθερό, ενώ η άλλη σε ένα κινούμενο κάτοπτρο (όπου τα κάτοπτρα είναι τοποθετημένα κάθετα μεταξύ τους) και ανακλώνται πίσω προς τον διαχωριστή. Εκεί συνδυάζονται τα πλάτη από τις δύο δέσμες με βάση την αρχή της υπέρθεσης και στέλνονται απευθείας στο δείγμα. Αυτή η διαδικασία ανάλυσης κυμάτων είναι γνωστή ως συμβολόμετρο Μίκελσον (Michelson interferometer) (Σχ. 14). Έτσι, μπορούν να μελετηθούν όλα τα μήκη κύματος απευθείας γλιτώνοντας πολύ περισσότερο χρόνο από την απλή IR μέθοδο (Mercurio et al. 2018).



Σχήμα 14. Το συμβολόμετρο Μίκελσον στην μέθοδο FTIR.

Το αρχικό διάγραμμα καταγράφεται χωρίς την τοποθέτηση του δείγματος. Το διάγραμμα έχει ως άξονες x: κλίση καθρέφτη, y: την ένταση του ανιχνευτή. Έπειτα ο μετασχηματισμός Φουριέρ αναλύει το διάγραμμα σε συνιστώσες x: κυματάρηθος  $\text{cm}^{-1}$ , y: ένταση του φωτός

δίνοντας το διάγραμμα του φάσματος αναφοράς. Η ίδια διαδικασία γίνεται και μετά την τοποθέτηση του δείγματος δίνοντας το διάγραμμα του φάσματος του δείγματος. Στο τέλος, διαιρώντας το φάσμα δείγματος με το φάσμα αναφοράς προκύπτει το διάγραμμα του φάσματος μετασχηματισμού που έχει ως συνιστώσες x: κυματάριθμος  $\text{cm}^{-1}$ , y: μετασχηματισμός (Σχ. 15).

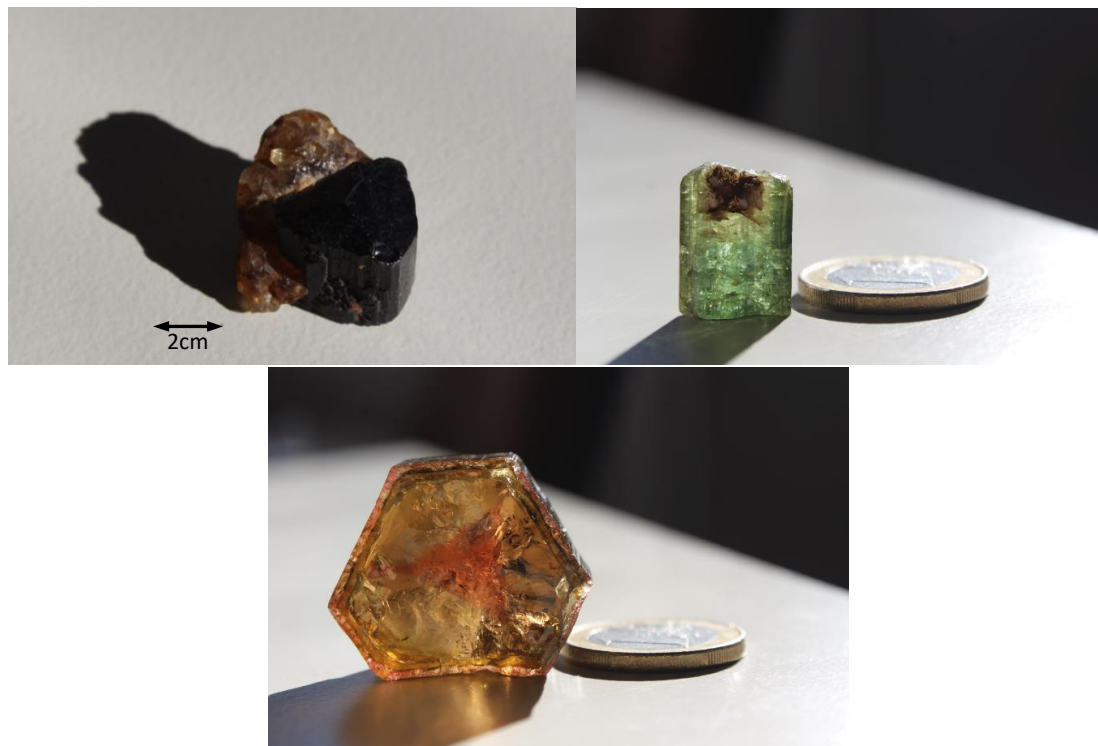


Σχήμα 15. Μπλε διάγραμμα (2): Φάσμα Αναφοράς, Κόκκινο διάγραμμα (3): Φάσμα δείγματος, Πράσινο διάγραμμα (4): Το τελικό φάσμα μετασχηματισμού από την διαίρεση των διαγραμμάτων 3/2.

## **Β.ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### **1.Τα δείγματα μακροσκοπικά**

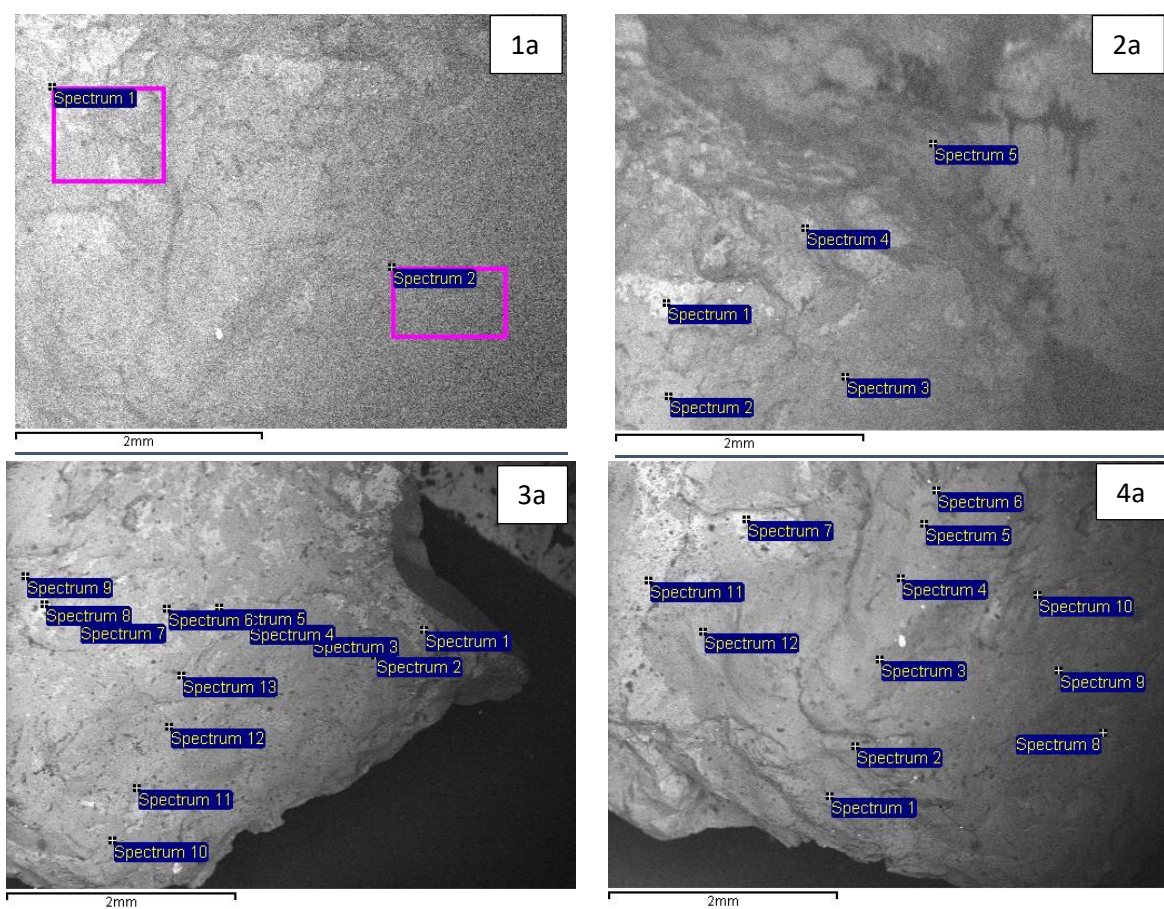
Κατά την μακροσκοπική παρατήρηση των τριών μουσειακών δειγμάτων τουρμαλινών γίνεται μια πρώτη κατηγοριοποίηση τους με βάση το χρώμα τους σε μαύρο, πράσινο και ρόδινο τουρμαλίνη (Εικ. 12). Από τα τρία δείγματα ο ρόδινος τουρμαλίνης είναι ο μόνος που παρουσιάζει ζώνωση μακροσκοπικά.



Εικόνα 12. Τα 3 μουσειακά δείγματα α) μαύρος, β) πράσινος και γ) ροζ τουρμαλίνης.

### **2. Μελέτη των δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM-EDS)**

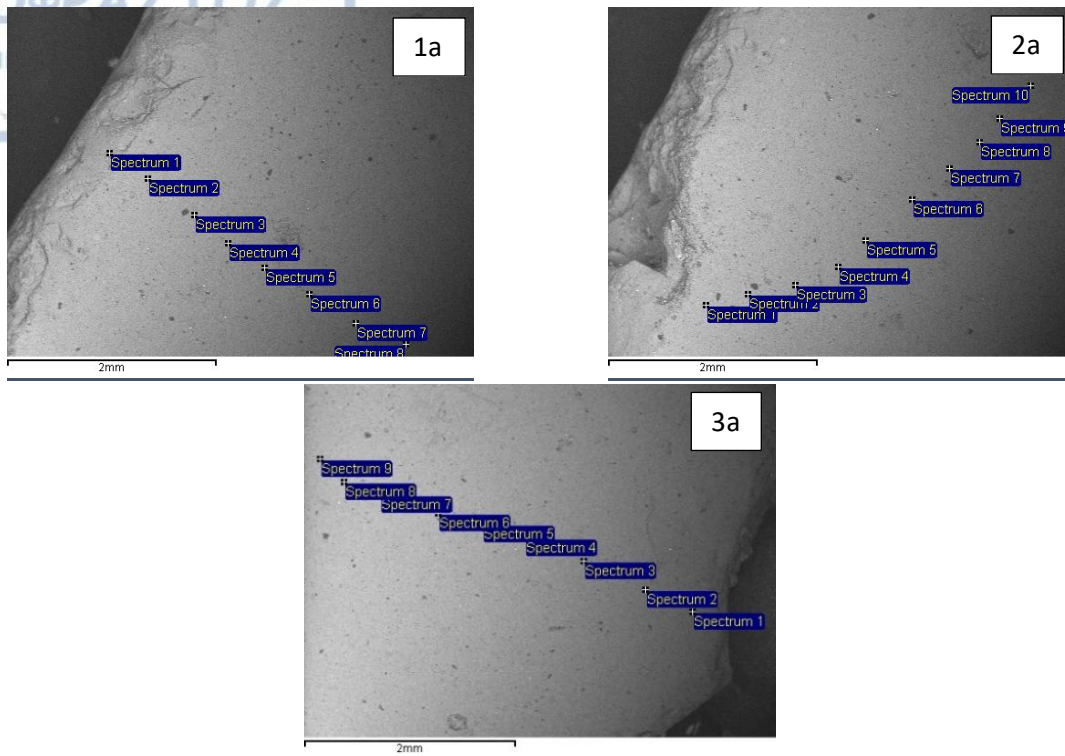
Οι χημικές αναλύσεις των 3 δειγμάτων τουρμαλίνης έγιναν σε επανανθρακωμένα δείγματα στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ με την χρήση του JEOL JSM-6390LV ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς INCA 300 (SEM-EDS). Η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων έγινε στα 20kV και ο χρόνος μέτρησης στα 80sec. Για την αύξηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων και την αποφυγή της φόρτισης που αναφέραμε παραπάνω (σελ.10), χρησιμοποιήθηκε ένα λεπτό επίστρωμα γραφίτη (πάχους 15nm και πυκνότητας 2,25gr/cm<sup>3</sup>). Παρακάτω δίνονται οι εικόνες των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων καθώς και τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν οι σημειακές αναλύσεις.



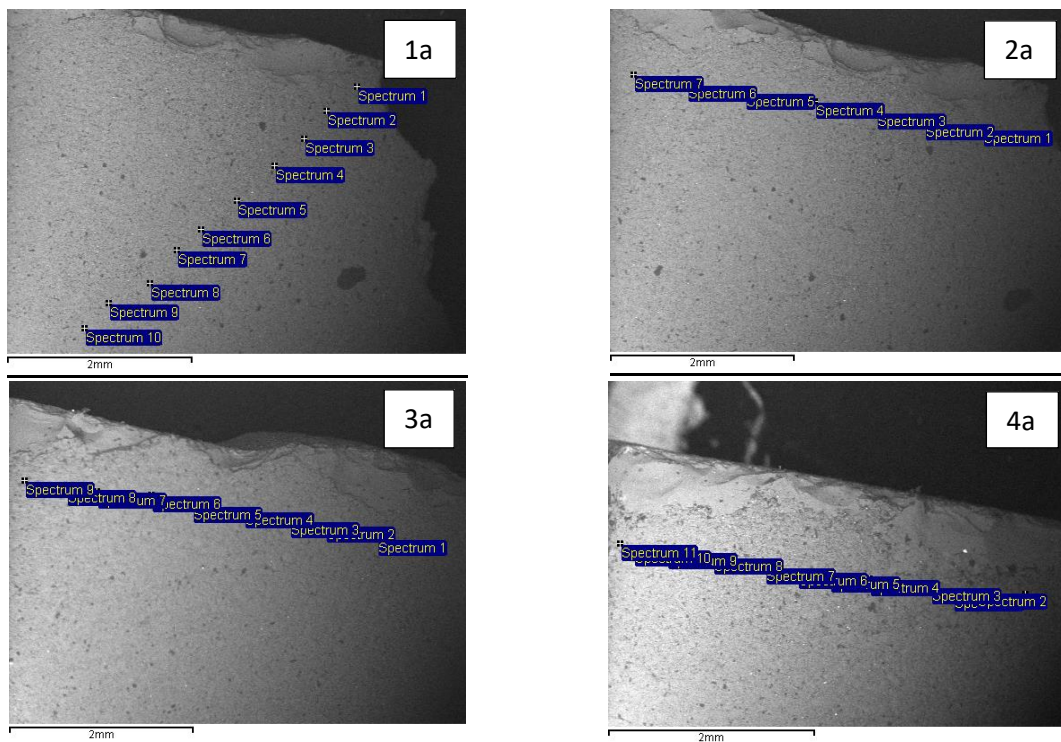
Εικόνα 13. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) από το SEM-EDS για το δείγμα μαύρου τουρμαλίνη. Όπου Spectrum τα σημεία που πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση.

Ο Fe είναι το στοιχείο με τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό στον τουρμαλίνη. Στις μικροφωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του μαύρου τουρμαλίνη (Εικ. 13) απεικονίζονται περιοχές φωτεινότερες κι επομένως, περιοχές με στοιχείο υψηλότερου ατομικού αριθμού σε σύγκριση με τις σκοτεινότερες περιοχές που έχουν στοιχεία με μικρότερο ατομικό αριθμό. Η χρωματική αντίθεση είναι ευδιάκριτη λόγω του υψηλού ποσοστού Fe στο δείγμα.





Εικόνα 14. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) από το SEM-EDS για το δείγμα πράσινου τουρμαλίνης. Όπου Spectrum τα σημεία που πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση.



Εικόνα 15. Μικροφωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSI) από το SEM-EDS για το δείγμα ροζ τουρμαλίνης. Όπου Spectrum τα σημεία που πραγματοποιήθηκε η χημική σύσταση.

Στον πίνακα 3 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των τουρμαλινών, καθώς και ο χημικός τύπος του με βάση την κατανομή στα 15 κατιόντα.

Πίνακας 3. Χημικές αναλύσεις του μαύρου τουρμαλίνη και κατανομή των στοιχείων με βάση τα 15 κατιόντα στο δομικό του τύπο.

| Περιοχή                                | 1a   | 2a   |      |      | 3a   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 4a   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Δρ.<br>ανάλυσης                        | 2    | 2    | 3    | 4    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 12   | 13   | 1    | 3    | 4    | 5    | 6    | 9    | 10   | 11   | 12   |
| SiO <sub>2</sub>                       | 35.4 | 37.0 | 37.2 | 34.9 | 36.5 | 35.4 | 35.3 | 35.8 | 35.3 | 35.5 | 34.5 | 36.6 | 36.7 | 36.9 | 35.0 | 36.7 | 36.3 | 36.5 | 36.1 | 36.6 | 37.6 | 37.3 | 35.9 | 36.9 |
| TiO <sub>2</sub>                       | 0.4  |      | 0.3  |      | 0.1  | 0.2  | 0.3  |      | 0.3  | 0.8  | 0.3  | 0.9  | 1.0  | 0.4  | 0.8  | 1.4  | 0.8  | 1.4  | 0.8  | 0.4  |      | 0.7  | 0.6  | 1.0  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 32.7 | 34.1 | 33.6 | 31.0 | 32.5 | 32.0 | 32.4 | 32.9 | 31.0 | 33.6 | 32.3 | 31.9 | 33.0 | 34.1 | 32.9 | 31.5 | 33.1 | 33.3 | 32.4 | 34.7 | 33.8 | 33.8 | 30.8 | 32.2 |
| FeO <sub>ολικός</sub>                  | 10.5 | 5.8  | 5.9  | 16.3 | 10.9 | 11.5 | 13.3 | 9.7  | 11.4 | 6.7  | 9.4  | 7.4  | 6.1  | 5.0  | 11.1 | 10.8 | 10.2 | 10.2 | 11.5 | 6.6  | 4.5  | 5.8  | 12.9 | 10.3 |
| MnO                                    | 0.8  |      |      | 0.1  |      | 0.3  |      | 0.2  |      |      | 0.4  | 0.3  | 0.2  |      |      | 0.5  |      | 1.1  | 0.0  | 0.0  | 0.6  |      |      |      |
| MgO                                    | 5.7  | 7.6  | 7.8  | 2.8  | 5.0  | 5.4  | 4.6  | 5.5  | 5.3  | 6.9  | 6.4  | 7.1  | 7.0  | 7.6  | 5.7  | 5.3  | 4.4  | 3.8  | 4.3  | 5.8  | 8.6  | 7.3  | 4.5  | 6.2  |
| CaO                                    | 1.0  | 0.2  | 0.5  | 1.1  | 0.9  | 2.0  | 0.9  | 1.3  | 2.2  | 0.4  | 2.0  | 1.0  | 0.6  | 0.8  | 0.6  | 0.9  | 1.2  |      | 1.2  | 1.3  | 0.1  | 1.4  | 1.1  |      |
| Na <sub>2</sub> O                      | 1.8  | 2.7  | 1.9  | 1.8  | 2.0  | 1.4  | 1.0  | 2.2  | 1.6  | 2.7  | 1.2  | 1.6  | 2.0  | 2.2  | 1.5  | 1.0  | 1.3  | 1.3  | 2.2  | 2.2  | 2.5  | 2.0  | 1.8  | 2.0  |
| K <sub>2</sub> O                       |      |      | 0.3  | 0.5  | 0.3  |      | 0.1  |      | 0.3  | 0.3  | 0.3  |      | 0.0  |      |      |      | 0.4  | 0.5  | 0.1  | 0.3  | 0.6  | 0.3  | 0.3  | 0.2  |
| <b>Κατανομή με βάση τα 15 κατιόντα</b> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Si                                     | 5.76 | 5.94 | 5.96 | 5.87 | 5.99 | 5.82 | 5.77 | 5.90 | 5.91 | 5.82 | 5.71 | 5.98 | 5.98 | 5.95 | 5.69 | 5.97 | 5.99 | 5.95 | 5.95 | 5.98 | 5.97 | 6.00 | 5.97 | 5.92 |
| Al                                     | 0.24 | 0.06 | 0.04 | 0.13 | 0.01 | 0.18 | 0.23 | 0.10 | 0.09 | 0.18 | 0.29 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.31 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.03 | 0.08 |
| T                                      | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                                     | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Z                                      | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                                     | 0.03 | 0.40 | 0.32 | 0.01 | 0.27 | 0.02 | 0.01 | 0.29 | 0.04 | 0.30 | 0.01 | 0.11 | 0.32 | 0.44 | 0.01 | 0.00 | 0.42 | 0.36 | 0.25 | 0.65 | 0.28 | 0.39 | 0.01 | 0.02 |
| Ti                                     | 0.05 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.04 | 0.10 | 0.04 | 0.11 | 0.12 | 0.05 | 0.09 | 0.17 | 0.10 | 0.17 | 0.10 | 0.05 | 0.00 | 0.09 | 0.07 | 0.13 |
| Fe                                     | 1.43 | 0.77 | 0.79 | 2.29 | 1.49 | 1.59 | 1.82 | 1.34 | 1.60 | 0.92 | 1.30 | 1.00 | 0.84 | 0.67 | 1.51 | 1.47 | 1.40 | 1.39 | 1.58 | 0.90 | 0.60 | 0.78 | 1.79 | 1.38 |
| Mn                                     | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.05 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.15 | 0.01 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mg                                     | 1.38 | 1.83 | 1.86 | 0.69 | 1.24 | 1.32 | 1.13 | 1.34 | 1.33 | 1.68 | 1.59 | 1.72 | 1.69 | 1.83 | 1.39 | 1.28 | 1.08 | 0.94 | 1.07 | 1.41 | 2.04 | 1.74 | 1.12 | 1.48 |
| Y                                      | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Ca                                     | 0.17 | 0.03 | 0.08 | 0.19 | 0.16 | 0.35 | 0.16 | 0.23 | 0.39 | 0.08 | 0.35 | 0.17 | 0.10 | 0.13 | 0.11 | 0.16 | 0.21 | 0.00 | 0.21 | 0.23 | 0.01 | 0.24 | 0.20 | 0.00 |
| Na                                     | 0.58 | 0.83 | 0.58 | 0.57 | 0.63 | 0.45 | 0.32 | 0.69 | 0.53 | 0.85 | 0.38 | 0.51 | 0.63 | 0.69 | 0.47 | 0.33 | 0.41 | 0.42 | 0.72 | 0.70 | 0.75 | 0.62 | 0.60 | 0.63 |
| K                                      | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.12 | 0.06 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.07 | 0.07 | 0.06 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.10 | 0.02 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.07 | 0.05 |
| Xvac                                   | 0.26 | 0.14 | 0.27 | 0.12 | 0.14 | 0.19 | 0.50 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.21 | 0.32 | 0.26 | 0.18 | 0.42 | 0.51 | 0.30 | 0.47 | 0.06 | 0.01 | 0.10 | 0.08 | 0.13 | 0.32 |
| X                                      | 0.74 | 0.86 | 0.73 | 0.88 | 0.86 | 0.81 | 0.50 | 0.93 | 0.99 | 1.00 | 0.79 | 0.68 | 0.74 | 0.82 | 0.58 | 0.49 | 0.70 | 0.53 | 0.94 | 0.99 | 0.90 | 0.92 | 0.87 | 0.68 |

Σημειώνεται : όπου Xvac=Xvacancy=Χκενό=I-X

Πίνακας 4. Χημικές αναλύσεις του πράσινου τουρμαλίνη και κατανομή των στοιχείων με βάση τα 15 κατιόντα στο δομικό του τύπο.

| Περιοχή                                | 1a   |      |      |      |      |      |      |      | 2a   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 3a   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Αρ. ανάλυσης                           | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| SiO <sub>2</sub>                       | 36.4 | 36.8 | 35.6 | 36.4 | 36.6 | 36.7 | 36.3 | 35.6 | 36.5 | 36.4 | 36.3 | 36.5 | 36.9 | 37.1 | 36.2 | 36.1 | 36.7 | 37.5 | 36.9 | 35.9 | 36.1 | 36.4 | 36.7 | 36.3 | 35.9 | 36.4 | 36.9 |
| TiO <sub>2</sub>                       |      | 0.3  | 0.3  | 0.0  | 0.4  |      | 0.6  |      | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.9  | 0.1  | 0.4  | 0.8  |      | 0.9  | 0.5  | 0.7  | 0.1  |      |      | 0.1  |      | 0.3  | 0.3  | 0.2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 43.6 | 44.0 | 42.3 | 43.6 | 45.2 | 43.7 | 44.3 | 43.8 | 42.9 | 43.0 | 43.0 | 42.5 | 44.9 | 42.3 | 43.2 | 44.5 | 44.9 | 46.8 | 40.8 | 42.1 | 43.6 | 42.9 | 43.2 | 44.4 | 43.5 | 43.2 | 45.0 |
| FeO <sub>ολικός</sub>                  | 3.6  | 3.1  | 3.6  | 3.3  | 2.3  | 2.8  | 2.5  | 3.1  | 3.2  | 3.8  | 3.6  | 2.6  | 2.7  | 3.7  | 3.6  | 2.8  | 0.9  | 1.1  | 3.3  | 3.3  | 2.4  | 3.2  | 3.5  | 2.0  | 3.4  | 3.5  | 2.1  |
| MnO                                    | 1.4  | 0.9  | 1.9  | 0.5  | 0.4  | 1.4  |      | 1.7  | 1.9  | 0.9  | 1.3  | 1.7  | 1.4  | 1.9  | 1.0  | 2.0  | 1.6  |      | 2.8  | 1.6  | 1.6  | 1.1  | 1.3  | 1.5  | 1.3  | 1.5  | 1.2  |
| MgO                                    |      |      |      |      | 0.1  | 0.3  | 0.6  | 0.1  | 0.5  |      | 0.3  | 0.3  | 0.1  | 0.9  |      |      |      | 0.1  | 1.1  | 0.1  |      | 0.8  | 0.1  |      |      | 0.0  | 0.0  |
| CaO                                    | 0.2  | 0.1  | 0.3  |      | 0.3  | 0.0  |      | 0.3  | 0.2  | 0.2  |      | 0.2  | 0.5  |      |      | 0.6  | 0.4  | 0.3  |      | 1.1  | 0.2  | 0.2  | 0.3  |      |      | 0.2  | 0.0  |
| Na <sub>2</sub> O                      | 2.4  | 3.1  | 2.8  | 2.4  | 2.7  | 2.7  | 3.0  | 2.6  | 2.1  | 3.0  | 2.4  | 2.1  | 1.9  | 1.2  | 2.5  | 2.1  | 2.7  | 1.6  | 2.6  | 1.8  | 2.6  | 2.0  | 2.5  | 3.1  | 2.2  | 2.7  | 1.3  |
| K <sub>2</sub> O                       |      |      |      | 0.4  |      | 0.4  |      | 0.1  | 0.3  |      | 0.3  | 0.1  |      | 0.1  | 0.1  | 0.1  |      | 0.5  | 0.1  | 0.4  | 0.4  | 0.3  | 0.1  |      |      |      |      |
| <b>Κατανομή με βάση τα 15 κατιόντα</b> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Si                                     | 5.94 | 5.99 | 5.92 | 6.00 | 5.93 | 5.96 | 5.93 | 5.83 | 5.95 | 5.99 | 5.94 | 6.00 | 5.93 | 5.97 | 5.94 | 5.85 | 5.96 | 5.98 | 6.00 | 5.99 | 5.97 | 5.96 | 5.99 | 5.94 | 5.90 | 5.95 | 5.95 |
| Al                                     | 0.06 | 0.01 | 0.08 | 0.00 | 0.07 | 0.04 | 0.07 | 0.17 | 0.05 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.07 | 0.03 | 0.06 | 0.15 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 0.10 | 0.05 | 0.05 |
| T                                      | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                                     | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Z                                      | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                                     | 2.32 | 2.43 | 2.20 | 2.47 | 2.56 | 2.33 | 2.44 | 2.31 | 2.18 | 2.34 | 2.24 | 2.21 | 2.43 | 1.98 | 2.28 | 2.35 | 2.55 | 2.77 | 1.82 | 2.28 | 2.45 | 2.23 | 2.31 | 2.52 | 2.32 | 2.27 | 2.53 |
| Ti                                     | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.11 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.00 | 0.11 | 0.06 | 0.08 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| Fe                                     | 0.49 | 0.41 | 0.50 | 0.45 | 0.31 | 0.38 | 0.34 | 0.43 | 0.43 | 0.52 | 0.49 | 0.36 | 0.36 | 0.49 | 0.49 | 0.38 | 0.12 | 0.14 | 0.45 | 0.47 | 0.33 | 0.44 | 0.48 | 0.27 | 0.47 | 0.48 | 0.28 |
| Mn                                     | 0.20 | 0.12 | 0.27 | 0.07 | 0.06 | 0.20 | 0.00 | 0.23 | 0.26 | 0.13 | 0.18 | 0.24 | 0.19 | 0.26 | 0.14 | 0.27 | 0.22 | 0.00 | 0.39 | 0.22 | 0.22 | 0.15 | 0.18 | 0.21 | 0.18 | 0.20 | 0.16 |
| Mg                                     | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.08 | 0.14 | 0.03 | 0.13 | 0.00 | 0.07 | 0.08 | 0.01 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.26 | 0.02 | 0.00 | 0.19 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Y                                      | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Ca                                     | 0.03 | 0.01 | 0.06 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.04 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.07 | 0.04 | 0.00 | 0.20 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.01 |
| Na                                     | 0.75 | 0.97 | 0.91 | 0.77 | 0.85 | 0.86 | 0.93 | 0.82 | 0.66 | 0.96 | 0.77 | 0.66 | 0.60 | 0.38 | 0.78 | 0.67 | 0.86 | 0.49 | 0.81 | 0.58 | 0.82 | 0.64 | 0.78 | 0.98 | 0.69 | 0.87 | 0.41 |
| K                                      | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.08 | 0.00 | 0.02 | 0.07 | 0.00 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.11 | 0.02 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Xvac                                   | 0.22 | 0.02 | 0.03 | 0.15 | 0.09 | 0.05 | 0.07 | 0.11 | 0.24 | 0.00 | 0.18 | 0.28 | 0.32 | 0.61 | 0.19 | 0.21 | 0.08 | 0.36 | 0.18 | 0.13 | 0.07 | 0.25 | 0.15 | 0.02 | 0.31 | 0.10 | 0.58 |
| X                                      | 0.78 | 0.98 | 0.97 | 0.85 | 0.91 | 0.95 | 0.93 | 0.89 | 0.76 | 1.00 | 0.82 | 0.72 | 0.68 | 0.39 | 0.81 | 0.79 | 0.92 | 0.64 | 0.82 | 0.87 | 0.93 | 0.75 | 0.85 | 0.98 | 0.69 | 0.90 | 0.42 |

Σημειώνεται : όπου Xvac=Xvacancy=Xκενό=1-X

Πίνακας 5 Χημικές αναλύσεις του ρόδινου τουρμαλίνη και κατανομή των στοιχείων με βάση τα 15 κατιόντα στο δομικό του τύπο.

| Περιοχή<br>Αρ.<br>ανάλυσης             | 1a   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2a   |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                        | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
| SiO <sub>2</sub>                       | 36.5 | 36.3 | 34.6 | 36.4 | 34.9 | 36.2 | 36.6 | 36.0 | 36.4 | 36.3 | 36.1 | 36.9 | 36.6 | 36.3 | 36.1 | 36.5 | 36.6 |
| TiO <sub>2</sub>                       |      |      |      | 1.6  | 1.0  | 0.0  |      | 0.2  |      |      |      | 0.2  | 0.8  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 46.2 | 46.4 | 44.6 | 44.6 | 41.1 | 45.9 | 46.8 | 45.1 | 45.8 | 47.1 | 43.0 | 45.6 | 46.1 | 46.7 | 45.4 | 46.2 | 46.4 |
| FeO <sub>ολικός</sub>                  | 1.2  | 0.2  | 0.3  | 1.2  | 4.0  | 1.6  | 0.3  | 1.0  | 1.2  | 0.0  | 3.1  | 0.6  | 0.3  | 0.4  | 0.7  | 0.9  | 0.8  |
| MnO                                    | 0.1  | 0.0  | 0.4  | 0.2  | 0.5  | 0.0  | 0.2  | 0.2  |      |      | 0.6  |      | 0.3  | 0.2  | 0.9  | 0.4  | 0.2  |
| MgO                                    |      |      |      |      |      |      | 0.3  | 0.4  |      |      | 0.5  | 0.9  | 0.3  | 0.0  | 0.3  |      |      |
| CaO                                    | 2.1  | 4.7  | 4.7  | 2.4  | 2.6  | 2.7  | 2.6  | 4.0  | 3.3  | 2.6  | 3.4  | 3.4  | 3.1  | 2.7  | 2.9  | 2.7  | 2.2  |
| Na <sub>2</sub> O                      | 1.6  |      | 0.0  | 1.1  | 1.1  | 1.2  | 1.3  | 0.9  | 1.1  | 1.5  | 0.2  | 0.2  | 0.8  | 1.5  | 1.4  | 1.2  | 1.3  |
| K <sub>2</sub> O                       |      | 0.1  | 0.6  | 0.7  | 0.4  |      | 0.3  |      | 0.1  | 0.2  |      | 0.0  | 0.2  | 0.2  |      | 0.5  | 0.1  |
| <i>Κατανομή με βάση τα 15 κατιόντα</i> |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Si                                     | 5.95 | 5.97 | 5.92 | 5.97 | 5.96 | 5.93 | 5.93 | 5.95 | 5.98 | 5.93 | 5.97 | 5.98 | 5.93 | 5.92 | 5.92 | 5.94 | 5.96 |
| Al                                     | 0.05 | 0.03 | 0.08 | 0.03 | 0.04 | 0.07 | 0.07 | 0.05 | 0.02 | 0.07 | 0.03 | 0.02 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.04 |
| T                                      | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                                     | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Z                                      | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                                     | 2.82 | 2.98 | 2.90 | 2.60 | 2.24 | 2.78 | 2.87 | 2.72 | 2.84 | 2.99 | 2.36 | 2.69 | 2.74 | 2.88 | 2.69 | 2.81 | 2.86 |
| Ti                                     | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.20 | 0.13 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.10 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 |
| Fe                                     | 0.16 | 0.02 | 0.04 | 0.17 | 0.56 | 0.21 | 0.04 | 0.14 | 0.16 | 0.01 | 0.42 | 0.08 | 0.04 | 0.05 | 0.09 | 0.12 | 0.12 |
| Mn                                     | 0.02 | 0.00 | 0.06 | 0.03 | 0.07 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.12 | 0.05 | 0.02 |
| Mg                                     | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.21 | 0.08 | 0.01 | 0.08 | 0.00 | 0.00 |
| Y                                      | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Ca                                     | 0.37 | 0.82 | 0.85 | 0.42 | 0.47 | 0.48 | 0.45 | 0.71 | 0.58 | 0.46 | 0.60 | 0.59 | 0.55 | 0.48 | 0.51 | 0.46 | 0.38 |
| Na                                     | 0.52 | 0.00 | 0.00 | 0.36 | 0.38 | 0.39 | 0.41 | 0.27 | 0.34 | 0.46 | 0.06 | 0.05 | 0.24 | 0.48 | 0.45 | 0.38 | 0.40 |
| K                                      | 0.00 | 0.03 | 0.14 | 0.15 | 0.08 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.10 | 0.02 |
| Xvac                                   | 0.11 | 0.15 | 0.01 | 0.07 | 0.07 | 0.13 | 0.07 | 0.01 | 0.06 | 0.03 | 0.35 | 0.35 | 0.17 | 0.00 | 0.04 | 0.06 | 0.20 |
| X                                      | 0.89 | 0.85 | 0.99 | 0.93 | 0.93 | 0.87 | 0.93 | 0.99 | 0.94 | 0.97 | 0.65 | 0.65 | 0.83 | 1.00 | 0.96 | 0.94 | 0.80 |

Σημειώνεται : όπου Xvac=Xvacancy=Xκενό=1-X



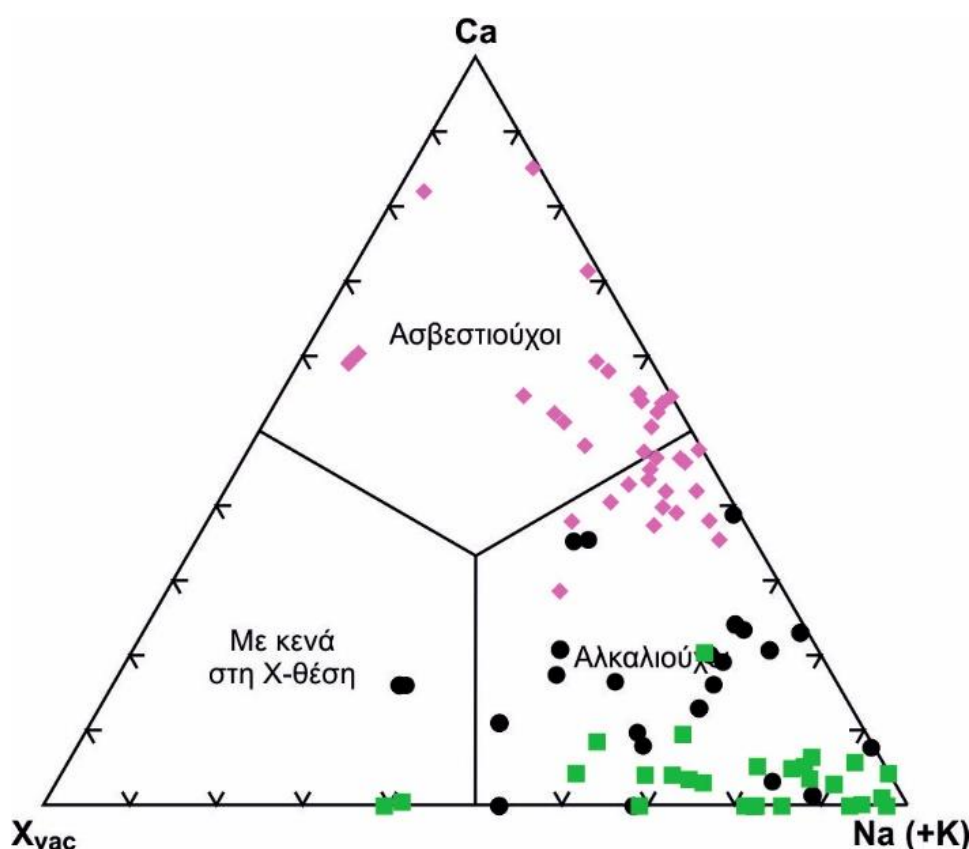
Πίνακας 5. Συνέχεια.

| Περιοχή                         | 3a   |      |      |      |      |      |      |      |      | 4a   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Αρ. ανάλυσης                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
| SiO <sub>2</sub>                | 36.6 | 36.4 | 36.3 | 36.0 | 36.0 | 35.7 | 36.3 | 36.5 | 36.9 | 36.7 | 36.4 | 36.8 | 36.8 | 36.4 | 36.3 | 36.0 | 36.0 | 37.3 | 35.9 | 36.4 |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.4  |      |      |      |      | 0.1  |      |      |      | 1.0  | 0.6  |      | 0.3  | 0.4  | 0.3  | 0.4  |      |      | 0.8  |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 46.6 | 46.6 | 44.7 | 45.6 | 45.3 | 45.0 | 43.7 | 44.1 | 46.6 | 45.0 | 45.7 | 46.8 | 46.9 | 46.3 | 45.1 | 45.6 | 44.6 | 46.7 | 42.9 | 46.5 |
| FeO <sub>ολικός</sub>           |      | 0.3  | 2.2  |      | 0.3  |      | 1.0  | 2.1  | 0.6  |      | 0.0  | 0.2  | 0.5  | 1.0  | 0.7  | 0.3  | 2.2  | 1.1  | 3.0  | 0.7  |
| MnO                             |      | 0.1  |      | 0.6  | 0.8  | 1.1  | 0.2  | 0.7  | 0.1  | 0.8  | 1.2  |      |      |      | 0.8  | 0.7  | 1.0  | 0.2  | 0.4  |      |
| MgO                             |      |      |      | 0.1  |      | 0.3  | 1.4  | 0.6  | 0.0  | 0.6  |      |      |      | 0.0  |      | 0.2  | 0.1  |      | 0.4  | 0.4  |
| CaO                             | 3.1  | 3.4  | 3.0  | 3.1  | 3.1  | 3.0  | 3.0  | 2.6  | 3.0  | 2.9  | 2.5  | 2.3  | 2.3  | 3.5  | 2.4  | 2.5  | 2.2  | 1.7  | 2.0  | 2.2  |
| Na <sub>2</sub> O               | 1.2  | 1.1  | 1.1  | 1.3  | 1.2  | 1.3  | 1.2  | 1.3  | 1.0  | 0.8  | 1.2  | 1.3  | 1.4  | 0.2  | 1.7  | 1.4  | 1.8  | 1.2  | 1.6  | 1.3  |
| K <sub>2</sub> O                | 0.2  |      | 0.5  |      | 0.3  | 0.0  | 0.3  | 0.5  |      | 0.4  | 0.4  | 0.5  |      |      | 0.1  | 0.1  |      | 0.5  | 0.4  | 0.6  |
| Κατανομή με βάση τα 15 κατιόντα |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Si                              | 5.97 | 5.96 | 5.99 | 5.98 | 5.98 | 5.94 | 5.99 | 5.98 | 5.99 | 5.98 | 5.94 | 5.99 | 5.94 | 5.93 | 5.98 | 5.93 | 5.91 | 5.99 | 5.95 | 5.92 |
| Al                              | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.07 | 0.02 | 0.07 | 0.09 | 0.01 | 0.05 | 0.08 |
| T                               | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                              | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Z                               | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| Al                              | 2.95 | 2.94 | 2.69 | 2.90 | 2.84 | 2.75 | 2.49 | 2.47 | 2.90 | 2.63 | 2.75 | 2.98 | 2.90 | 2.82 | 2.76 | 2.77 | 2.53 | 2.82 | 2.32 | 2.82 |
| Ti                              | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.07 | 0.00 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.00 |
| Fe                              | 0.00 | 0.04 | 0.31 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.14 | 0.29 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.07 | 0.13 | 0.09 | 0.05 | 0.31 | 0.15 | 0.41 | 0.09 |
| Mn                              | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.08 | 0.11 | 0.16 | 0.03 | 0.10 | 0.02 | 0.11 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.09 | 0.14 | 0.03 | 0.06 | 0.00 |
| Mg                              | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.08 | 0.35 | 0.14 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.10 | 0.09 |
| Y                               | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Ca                              | 0.55 | 0.59 | 0.54 | 0.55 | 0.55 | 0.54 | 0.53 | 0.46 | 0.52 | 0.51 | 0.43 | 0.40 | 0.41 | 0.60 | 0.42 | 0.44 | 0.38 | 0.29 | 0.36 | 0.39 |
| Na                              | 0.37 | 0.34 | 0.34 | 0.41 | 0.39 | 0.42 | 0.39 | 0.40 | 0.33 | 0.27 | 0.39 | 0.42 | 0.45 | 0.06 | 0.53 | 0.46 | 0.58 | 0.36 | 0.51 | 0.41 |
| K                               | 0.04 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.05 | 0.11 | 0.00 | 0.08 | 0.07 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.10 | 0.09 | 0.13 |
| Xvac                            | 0.04 | 0.06 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.15 | 0.14 | 0.11 | 0.08 | 0.14 | 0.33 | 0.03 | 0.08 | 0.04 | 0.26 | 0.04 | 0.07 |
| X                               | 0.96 | 0.94 | 0.98 | 0.96 | 1.00 | 0.96 | 0.97 | 0.97 | 0.85 | 0.86 | 0.89 | 0.92 | 0.86 | 0.67 | 0.97 | 0.92 | 0.96 | 0.74 | 0.96 | 0.93 |

Σημειώνεται : όπου Xvac=Xvacancy=Xκενό=1-X

Από τις χημικές συστάσεις των τουρμαλινών διαπιστώνεται ότι ο μαύρος τουρμαλίνης εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε FeO (4,5-16,3% κ.β.) και MgO (2,8-2,6% κ.β.) και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30,82-34,69% κ.β.). Ο πράσινος τουρμαλίνης εμφανίζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε MnO (0,4-2,8% κ.β.) και NaO (1,2-3,1% κ.β.). Τέλος, ο ρόδινος τουρμαλίνης εμφανίζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε CaO (1,7-4,7% κ.β.), και σε  $\text{TiO}_2$  (μέχρι 1,6% κ.β.).

Στο τριγωνικό διάγραμμα ονοματολογίας των Hawthorne & Henry (1999), με βάση την κατανομή των στοιχείων στις θέσεις X, παρατηρούμε ότι ο μαύρος και ο πράσινος τουρμαλίνης προβάλλονται κυρίως στο πεδίο των αλκαλιούχων τουρμαλινών, ενώ ο ρόδινος τουρμαλίνης προβάλλεται τόσο στο πεδίο των αλκαλιούχων, όσο και στο πεδίο των ασβεστούχων τουρμαλινών (διάγραμμα 1).

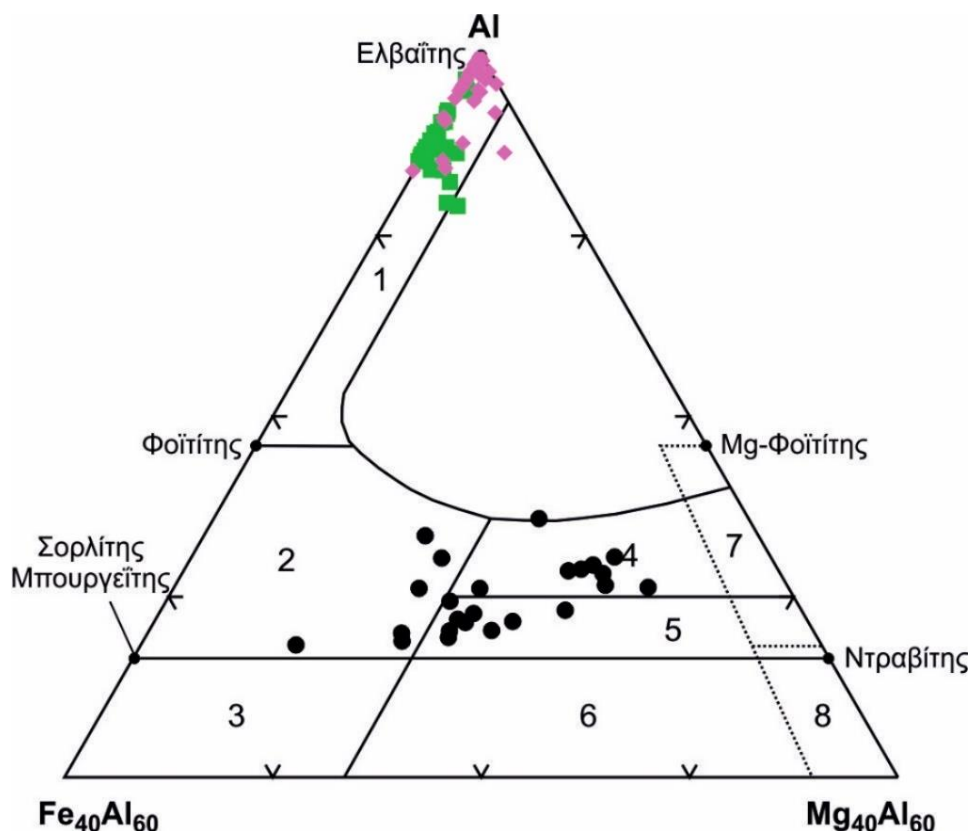


Διάγραμμα 1. Τριγωνικό διάγραμμα χημικής ταξινόμησης με βάση την κατάληψη της X θέσης στα δείγματα τουρμαλίνης (μαύρος, πράσινος και ρόδινος τουρμαλίνης με αντίστοιχα χρώματα).

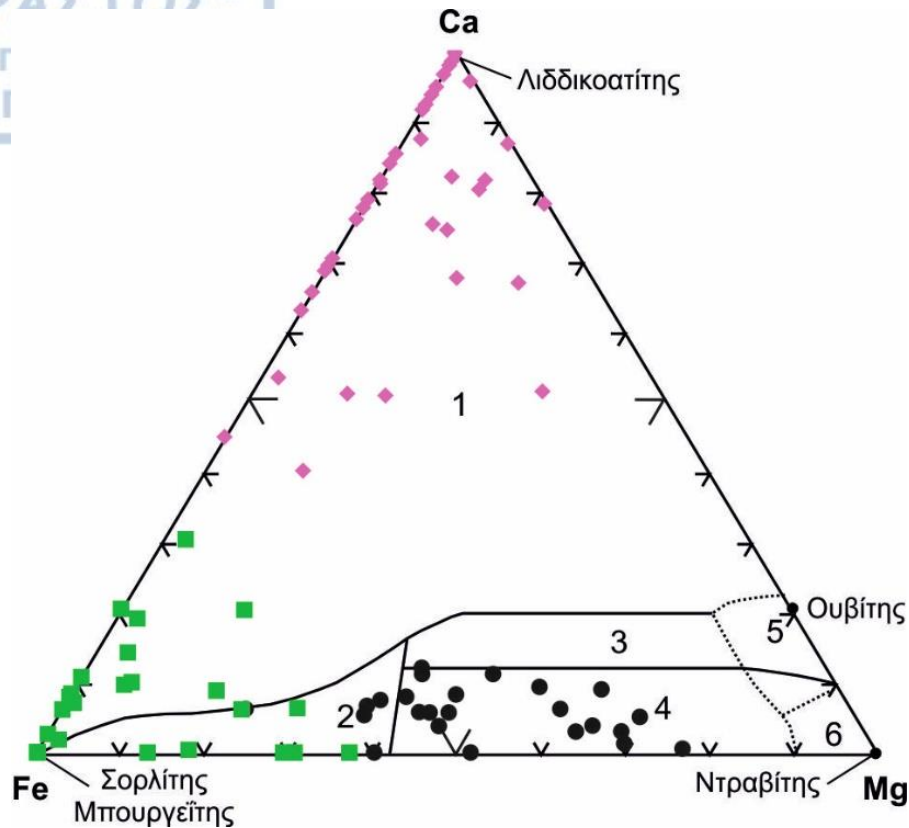
Σύμφωνα με τα πετρολογικά τριγωνικά διαγράμματα των Henry & Guidotti (1985), ο πράσινος και ο ρόδινος τουρμαλίνης προβάλλονται στο πεδίο των πλούσιων σε Li γρανιτών – πηγματιτών – απλιτών, ενώ ο μαύρος τουρμαλίνης εμφανίζει διασπορά μεταξύ των πεδίων των φτωχών σε Li γρανιτών – πηγματιτών – απλιτών, των πλούσιων σε Al μεταπηλιτών και μεταψαμμιτών και των όχι πλούσιων σε Al μεταπηλιτών και μεταψαμμιτών (Διάγραμμα 2). Στο τριγωνικό διάγραμμα Ca-Fe-Mg (Διάγραμμα 3) ο ρόδινος τουρμαλίνης προβάλλεται στο πεδίο των πλούσιων σε Li γρανιτών – πηγματιτών – απλιτών, ενώ ο πράσινος τουρμαλίνης

προβάλλεται στα πεδία των φτωχών και πλούσιων σε Li γρανιτών – πηγματιτών – απλιτών . Ο μαύρος τουρμαλίνης στο συγκεκριμένο διάγραμμα προβάλλεται κυρίως στο πεδίο των φτωχών σε Ca μεταπηλιτών, μεταψαμμιτών και πετρωμάτων με χαλαζία και τουρμαλίνη, με κάποιες τιμές να πέφτουν στο πεδίο των φτωχών σε Li γρανιτών – πηγματιτών – απλιτών.

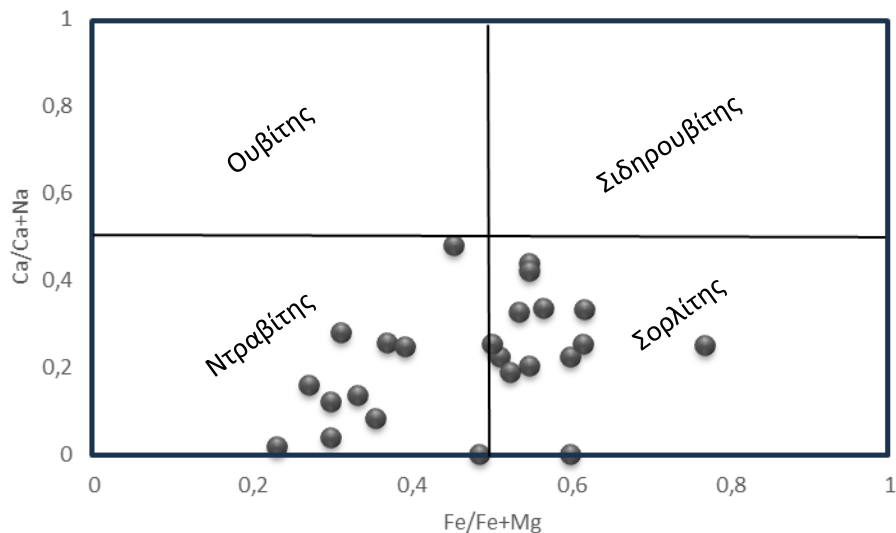
Όπως παρατηρήθηκε, ο μαύρος τουρμαλίνης εμφανίζει υψηλότερη περιεκτικότητα σε Fe και Mg σε σχέση με τους άλλους δύο και γι' αυτό το λόγο έγινε προβολή των τιμών του στο δυαδικό διάγραμμα Ca/Ca+Na προς Fe/Fe+Mg (Uher et al. 2002). Όπως προκύπτει, η σύσταση του μαύρου τουρμαλίνης κυμαίνεται μεταξύ των ακραίων μελών ντραβίτη και σορλίτη.



Διάγραμμα 2: Κατανομή της χημικής σύστασης των τουρμαλινών στα διακριτικά διαγράμματα των Henry & Guidotti (1985). Επεξήγηση πεδίων: 1) Πλούσιοι σε Li γρανίτες – πηγματίτες – απλίτες, 2) φτωχοί σε Li γρανίτες – πηγματίτες – απλίτες, 3) Πλούσια σε  $Fe^{3+}$ , χαλαζία και τουρμαλίνη πετρώματα, 4) Πλούσιοι σε Al μεταπηλίτες και μεταψαμμίτες, 5) Μεταπηλίτες και μεταψαμμίτες όχι πλούσιοι σε Al, 6) Πλούσια σε  $Fe^{3+}$ , χαλαζία και τουρμαλίνη ασβεστοπυριτικά και μεταπηλιτικά πετρώματα, 7) Χαμηλού Ca μετα – υπερβασικά και πλούσια σε Cr, V μεταϊζήματα, 8) Μετα – ανθρακικά και μετα – πυροξενίτες, 9) Πλούσιοι σε Ca μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και ασβεστοπυριτικά πετρώματα, 10) Φτωχοί σε Ca μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και πετρώματα με χαλαζία – τουρμαλίνη.



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα κατανομής της χημικής σύστασης των τουρμαλινών (Henry & Guidotti, 1985). Επεξήγηση πεδίων: 1) Πλούσιοι σε Li γρανίτες – πηγματίτες – απλίτες, 2) φτωχοί σε Li γρανίτες – πηγματίτες – απλίτες, 3) Πλούσιοι σε Ca μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και ασβεστοπυριτικά πετρώματα, 4) Φτωχοί σε Ca μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και πετρώματα με χαλαζία και τουρμαλίνη, 5) Μεταανθρακικά πετρώματα και 6) Μεταϋπερβασικά πετρώματα

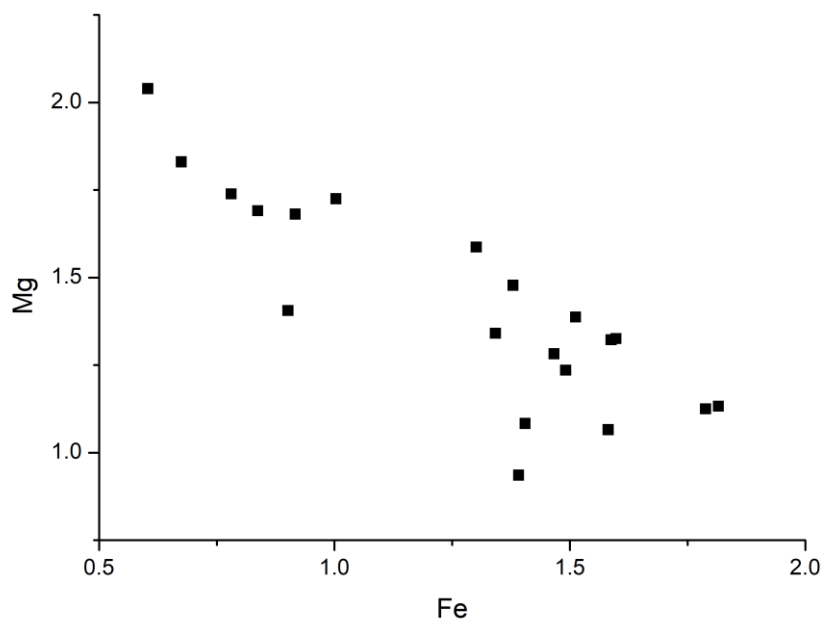


Διάγραμμα 4. Προβολή των χημικών αναλύσεων του μαύρου τουρμαλίνη, στο διάγραμμα  $Ca/(Ca+Na)$  προς  $Fe/(Fe+Mg)$  με την σχετική ονοματολογία (Uher et al. 2002).

Η πολύπλοκη χημική σύσταση του τουρμαλίνη καθιστά δύσκολο τον χαρακτηρισμό του ορυκτού και για αυτό κατασκευάστηκαν και άλλα, δυαδικά κυρίως διαγράμματα, ώστε να διαπιστωθούν οι αντικαταστάσεις στοιχείων στο πλέγμα του ορυκτού.

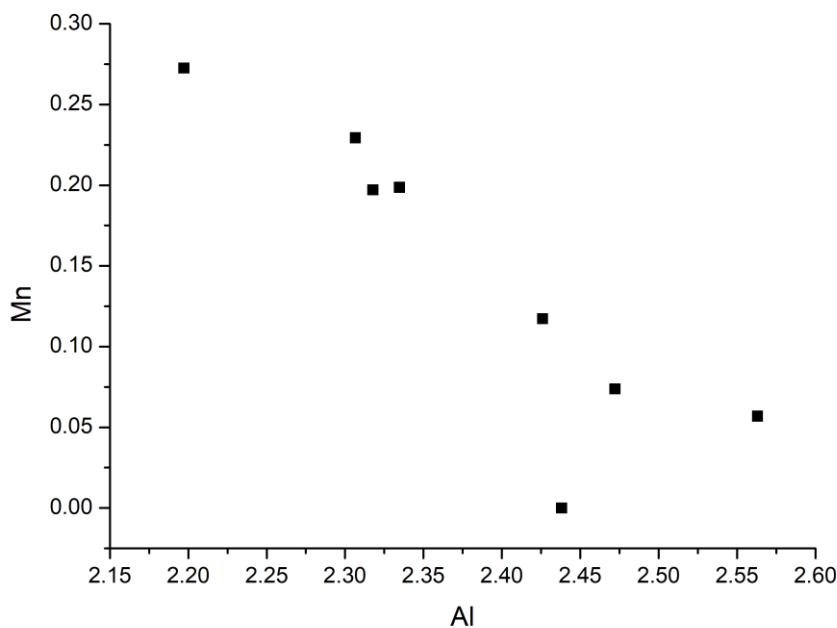


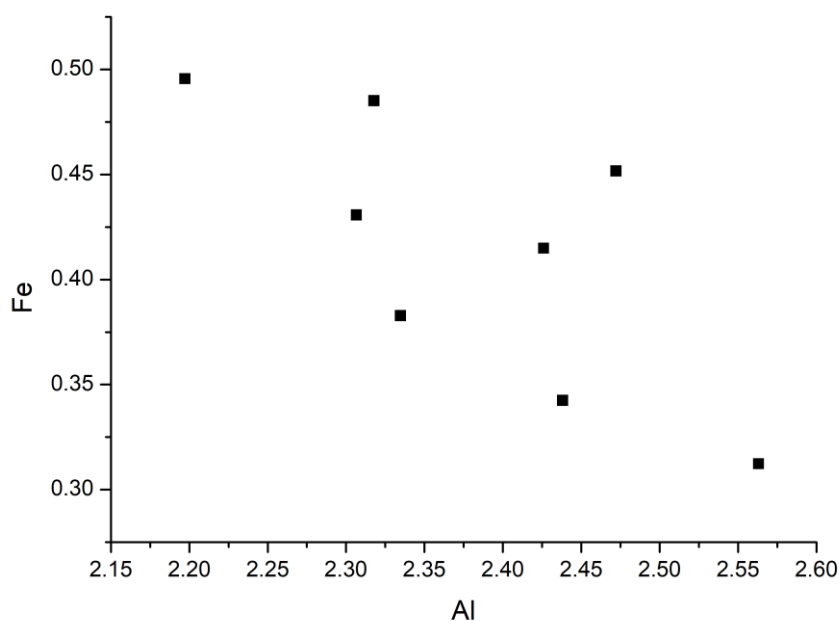
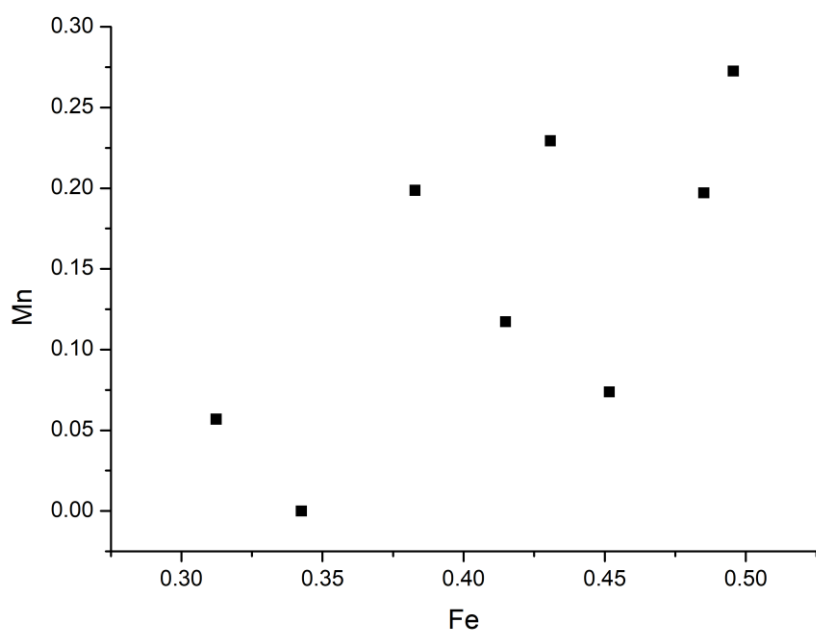
Έτσι, για το μαύρο τουρμαλίνη στο δυαδικό διάγραμμα κατιόντων Mg – Fe παρατηρείται η αρνητική συσχέτιση και άρα η αντικατάσταση του Mg από Fe (Διάγραμμα 5).



Διάγραμμα 5. Δυαδικό διάγραμμα Mg – Fe για τον μαύρο τουρμαλίνη.

Για τον πράσινο τουρμαλίνη κατασκευάστηκαν δυαδικά διαγράμματα μεταξύ κατιόντων (Διάγραμμα 6) και διαπιστώθηκε ότι ο Fe και το Mn αντικαθιστούν το Al, ενώ ο Fe και το Mn εμφανίζουν θετική συσχέτιση.

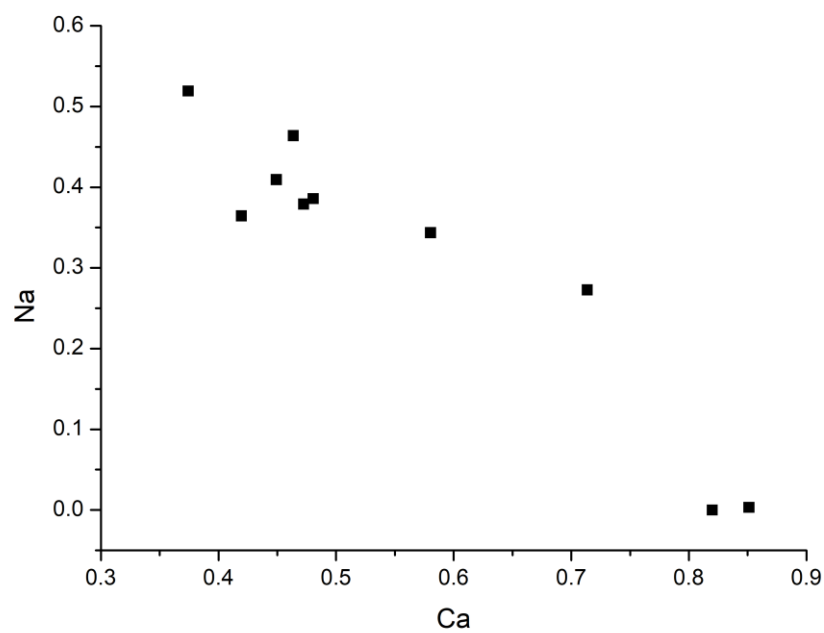
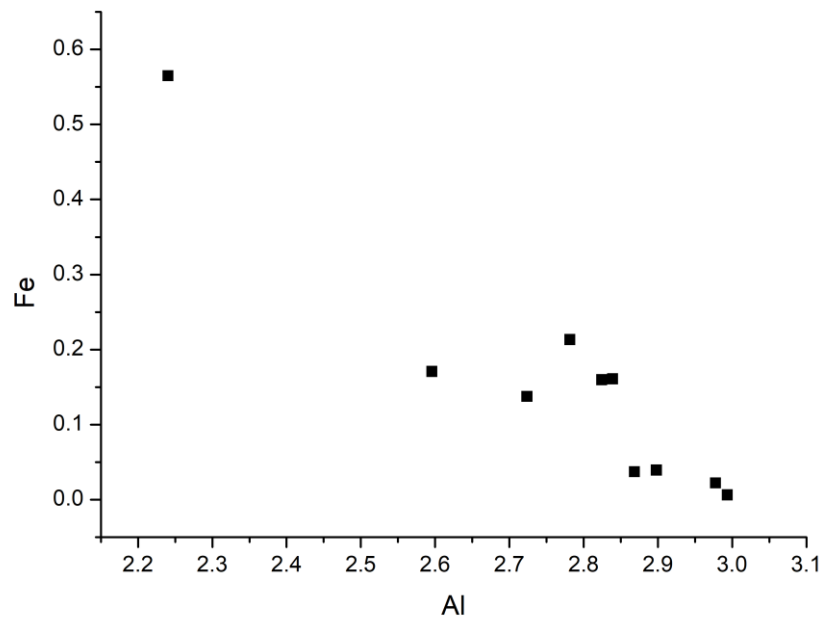




Διάγραμμα 6. Δυαδικά διαγράμματα αντικατάσταση κατιόντων στον πράσινο τουρμαλίνη.

Αντίστοιχα δυαδικά διαγράμματα κατασκευάστηκαν και για το ρόδινο τουρμαλίνη (Διάγραμμα 7), όπου διαπιστώθηκε η αντικατάσταση Al από Fe και η αντικατάσταση Na από Ca.

Ο ρόδινος τουρμαλίνης εμφανίζει ζώνωση. Όπως προκύπτει από τις χημικές αναλύσεις, ο πυρήνας είναι πλουσιότερος σε Al και Na, ενώ η περιφέρεια πλουσιότερη σε Fe και Ca.



Διάγραμμα 7. Διαδικτά διαγράμματα αντικατάσταση κατιόντων στον ρόδινο τουρμαλίνη.

### **3. Μελέτη δειγμάτων στο Φασματοσκόπιο Υπερύθρου Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Φουριέ - Fourier Transform InfraRed (FTIR).**

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματοσκόπιο υπέρυθρου Cary 670, Agilent Technologies, εξοπλισμένο με μονάδα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης με κρύσταλλο διαμαντιού (Diamond Attenuated Total Reflectance Accessory, ATR), μοντέλο GladiATR, Pike Technologies, στο Εργαστήριο Προηγμένων Υλικών και Διατάξεων (AMDelab) του Τμήματος Φυσικής του Α.Π.Θ. σε συνθήκες: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , με 32 σαρώσεις ανά σημείο και ανάλυση 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Γενικά, τα δείγματα τουρμαλίνη στο φάσμα FTIR δίνουν ασθενείς κορυφές μεταξύ 400  $\text{cm}^{-1}$  - 500  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις δονήσεις δεσμών μεταξύ των κατιόντων στις X και Y κρυσταλλικές θέσεις με το οξυγόνο. Σύμφωνα με τους Cui et al. (2023), οι δονήσεις μεταλλικών κατιόντων με οξυγόνο εντοπίζονται σε συχνότητες χαμηλότερες από 400  $\text{cm}^{-1}$  ή κοντά στα 400  $\text{cm}^{-1}$  και η συχνότητα δόνησης κάθε πολυέδρου συντονισμού είναι  $[\text{MgO}_6]$ —470  $\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{FeO}_6]$ —400  $\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{CaO}_8]$ —380  $\text{cm}^{-1}$  και  $[\text{NaO}_8]$ —270  $\text{cm}^{-1}$ . Η δόνηση κάμψης της ομάδας  $[\text{BO}_3]$  είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση στα 503  $\text{cm}^{-1}$ .

Στην περιοχή 500–1100  $\text{cm}^{-1}$ , ένας μεγάλος αριθμός κορυφών αντανακλά διαφόρων ειδών δονήσεις των πυριτικών τετραέδρων  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  στην κρυσταλλική δομή του τουρμαλίνη. Οι κορυφές στα 500-600  $\text{cm}^{-1}$  προκαλούνται από τις δονήσεις κάμψης του Si-O. Οι κορυφές ανάκλασης από 700-800  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης του Si-O-Si των πυριτικών δακτυλίων  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . Κορυφές από 800-1000  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης O-Si-O, ενώ κορυφές ανάκλασης-απορρόφησης από 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  σε ασύμμετρες δονήσεις έκτασης O-Si-O. Οι κορυφές πάνω από 1100  $\text{cm}^{-1}$ , αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης Si-O-Si. Οι κορυφές κοντά στα 1300  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης του B-O και σε δονήσεις κάμψης υδροξυλίων (OH).

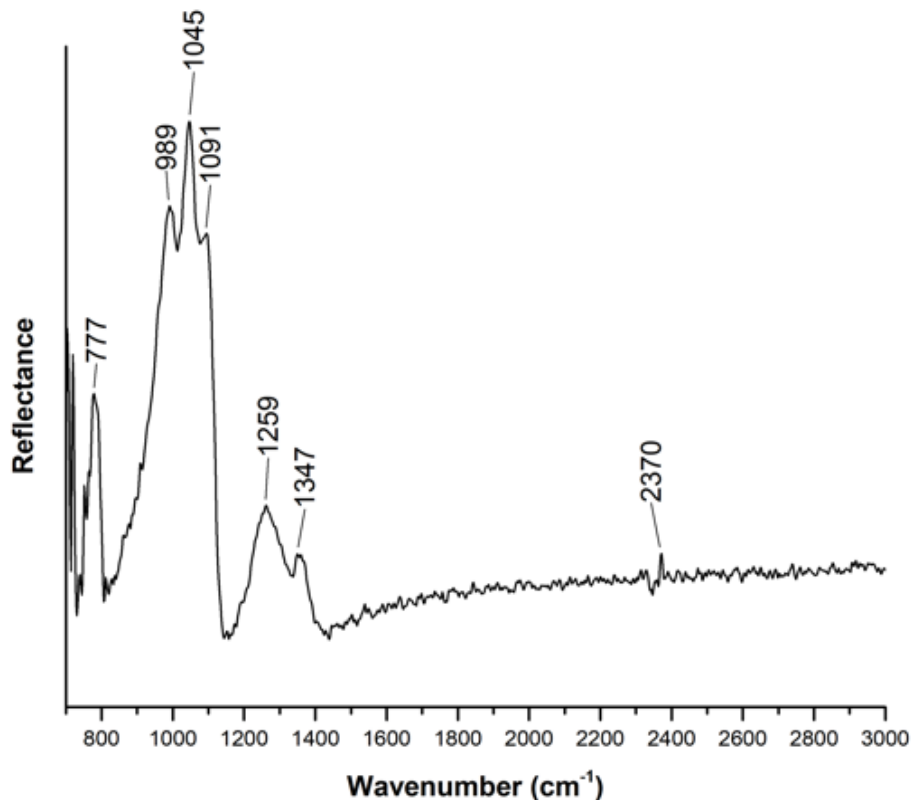
Για την λήψη των φασμάτων FTIR χρησιμοποιήθηκαν μικρά τμήματα των κρυστάλλων όπου εφαρμόστηκε η μέθοδος.

Στα φάσματα και των τριών δειγμάτων (Διάγραμμα 8, 9 και 10), παρατηρούμε μια κοινή κορυφή περίπου στα 1300  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε δόνηση B-O. Οι κορυφές μεταξύ 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  απεικονίζουν τους δεσμούς Si-O στο πλέγμα του τουρμαλίνη.

Οι κύριες κορυφές στο φάσμα FTIR του μαύρου τουρμαλίνη είναι στα: 777  $\text{cm}^{-1}$ , 989  $\text{cm}^{-1}$ , 1045  $\text{cm}^{-1}$ , 1091  $\text{cm}^{-1}$ , 1259  $\text{cm}^{-1}$ , 1347  $\text{cm}^{-1}$  και 2370  $\text{cm}^{-1}$  (Διάγραμμα 8).

Οι παραπάνω κορυφές σχετίζονται με τουρμαλίνη που αντιστοιχεί σε συστάσεις: Σορλίτη-Ντραβίτη με βάση τη μελέτη των Mercurio et al. (2017). Η σύσταση του σορλίτη δίνεται από τον χημικό τύπο:  $\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ , ενώ του ντραβίτη από:  $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ . Αυτές οι συστάσεις έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στο προηγούμενο κεφάλαιο όπως προκύπτει από το τριγωνικό διάγραμμα 2 και το δυαδικό διάγραμμα 4, όπου ο μαύρος τουρμαλίνη ανήκει στην περιοχή των συστάσεων Σορλίτη-Ντραβίτη. Όπως προέκυψε από τα δυαδικά διαγράμματα των κατιόντων υπάρχει αντικατάσταση μεταξύ των στοιχείων Mg και Fe, στην Y κρυσταλλική θέση του ορυκτού. Η έντονα σιδηρομαγνησιούχα σύσταση του μαύρου τουρμαλίνη σε σχέση με τους άλλους δύο, διαπιστώνεται επίσης από το τριγωνικό διάγραμμα 2. Επιπλέον, σύμφωνα με το διάγραμμα 1, ο μαύρος τουρμαλίνη ανήκει στην αλκαλική ομάδα των τουρμαλινών.

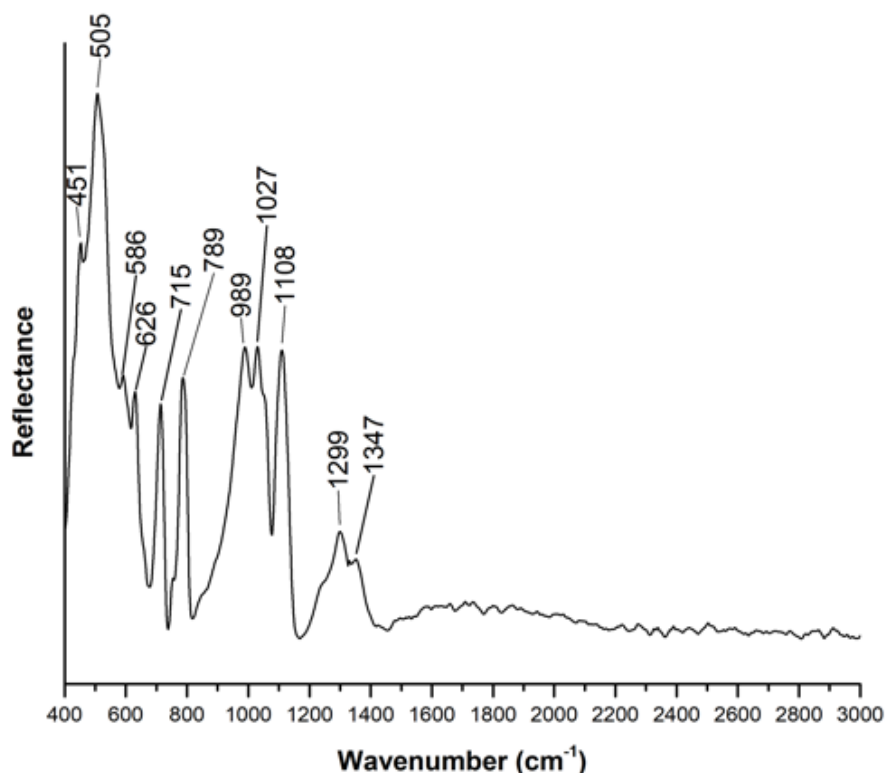




Διάγραμμα 8. Φάσμα FTIR του μαύρου τουρμαλίνη. Δίνονται οι κύριες κορυφές του φάσματος.

Οι κύριες κορυφές του πράσινου τουρμαλίνη στο φάσμα FTIR είναι στα:  $451\text{ cm}^{-1}$ ,  $505\text{ cm}^{-1}$ ,  $586\text{ cm}^{-1}$ ,  $626\text{ cm}^{-1}$ ,  $715\text{ cm}^{-1}$ ,  $789\text{ cm}^{-1}$ ,  $989\text{ cm}^{-1}$ ,  $1027\text{ cm}^{-1}$ ,  $1108\text{ cm}^{-1}$ ,  $1299\text{ cm}^{-1}$  και  $1347\text{ cm}^{-1}$  (Διάγραμμα 9).

Οι παραπάνω κορυφές σχετίζονται με τουρμαλίνη που ανήκει μεταξύ των συστάσεων Ελβαΐτη-Τσιλαϊσίτη με βάση τη μελέτη των Mercurio et al. (2017). Ο ελβαΐτης είναι πλούσιος σε Li και Al με την εξής χημική σύσταση:  $\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ . Ο τσιλαϊσίτης αποτελεί υποκατηγορία ελβαΐτη πλούσια σε Mn με την εξής χημική σύσταση:  $\text{NaMn}^{2+}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$  και μπορεί να εμφανίζεται σε διάφορα χρώματα. Η κατηγοριοποίηση του άγνωστου δείγματος ως ελβαΐτη επιβεβαιώνεται και από το τριγωνικό διάγραμμα 2.

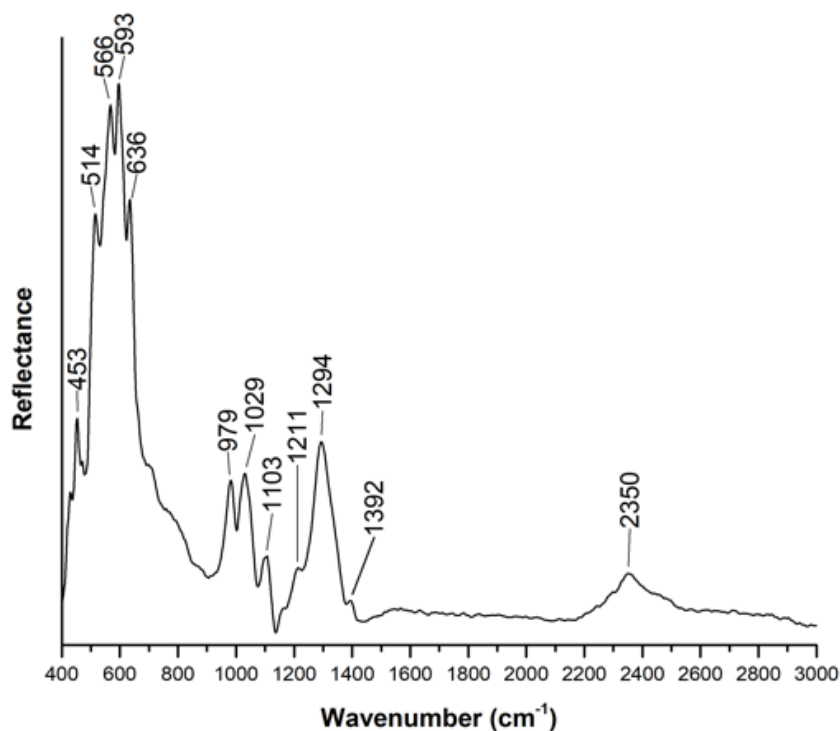


Διάγραμμα 9. Φάσμα FTIR του πράσινου τουρμαλίνη. Δίνονται οι κύριες κορυφές του φάσματος.

Σύμφωνα με τους Castaneda et al. (2006) πράσινοι τουρμαλίνες από το Minas Gerais της Βραζιλίας έχουν σύσταση μεταξύ σορλίτη και ελβαΐτη με υψηλή περιεκτικότητα σε Fe και Mn αλλά και μικρές περιεκτικότητες Mg και Ti. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο πράσινος τουρμαλίνης παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση στη χημική του σύσταση, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αντικατάστασης στοιχείων, όπου διαπιστώνεται η αντικατάσταση του Al από το Mn.

Οι κύριες κορυφές στο φάσμα FTIR του ρόδινου τουρμαλίνης είναι στα:  $453\text{ cm}^{-1}$ ,  $514\text{ cm}^{-1}$ ,  $566\text{ cm}^{-1}$ ,  $593\text{ cm}^{-1}$ ,  $636\text{ cm}^{-1}$ ,  $979\text{ cm}^{-1}$ ,  $1029\text{ cm}^{-1}$ ,  $11003\text{ cm}^{-1}$ ,  $1211\text{ cm}^{-1}$ ,  $1224\text{ cm}^{-1}$ ,  $1392\text{ cm}^{-1}$  και  $2350\text{ cm}^{-1}$  (Διάγραμμα 10).

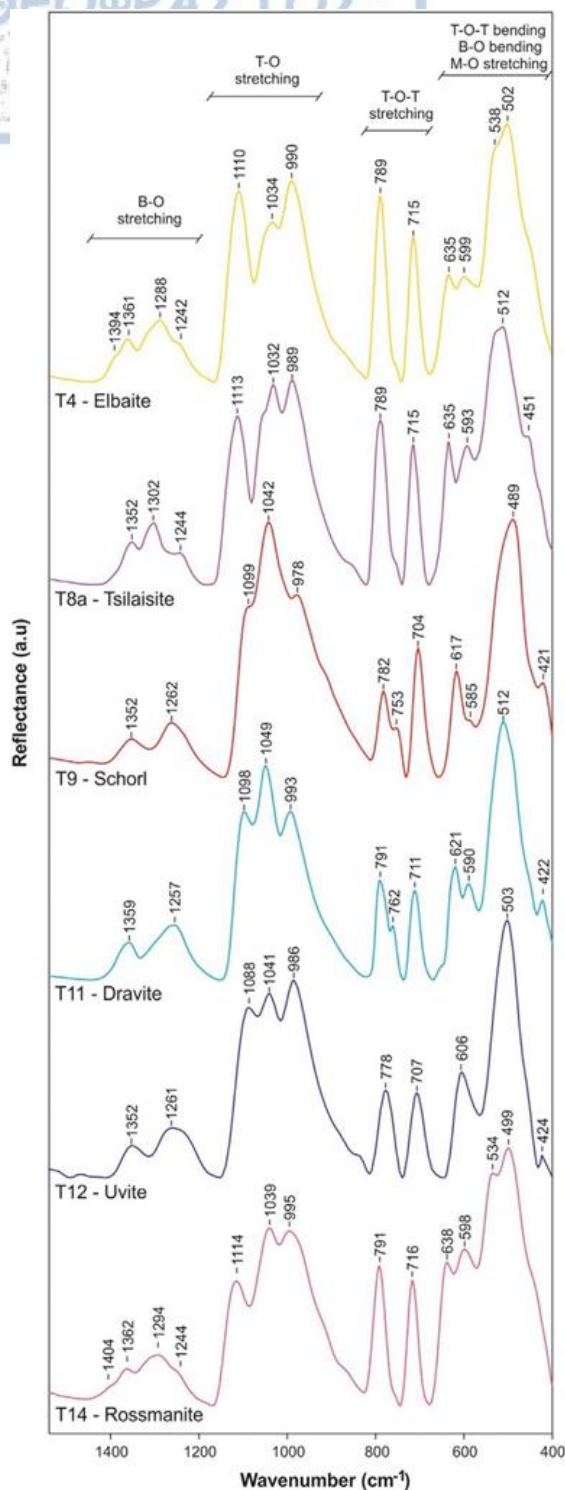
Οι παραπάνω κορυφές σχετίζονται με τουρμαλίνη που ανήκει μεταξύ των συστάσεων Ελβαΐτη-Λιδδικοατίτη. Ο ελβαΐτης είναι πλούσιος σε Li και Al και έχει χημικό τύπο:  $\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ . Ο λιδδικοατίτης είναι υποκατηγορία ελβαΐτη πλούσια σε Ca με ρόδινες συνήθως αποχρώσεις και έντονη ζώνωση. Ο χημικός τύπος του λιδδικοατίτη είναι:  $\text{Ca}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ . Τα διαγράμματα χημικής ταξινόμησης 1 και 3 επιβεβαιώνουν την υψηλή του περιεκτικότητά του σε Ca καθώς και την κατηγοριοποίηση του ως ελβαΐτη. Στα διαγράμματα αντικατάστασης στοιχείων είναι ευδιάκριτη η αντικατάσταση Na από Ca και από Al από Fe.



Διάγραμμα 10. Φάσμα FTIR του ρόδινου τουρμαλίνη. Δίνονται οι κύριες κορυφές του φάσματος.

Στα παραπάνω διαγράμματα του μαύρου, πράσινου και ρόδινου τουρμαλίνη το εύρος του κυματάριθμου (άξονας  $\chi$ ) επιλέχθηκε με γνώμονα την σύγκριση τους με ήδη γνωστά διαγράμματα FTIR ορυκτών της ομάδας του τουρμαλίνη. Τα πρότυπα αυτά φάσματα από Mercurio et al. (2017) με τα οποία έγιναν οι συγκρίσεις δίνονται παρακάτω (Διάγραμμα 11).

Τα φάσμα T11 για τον ντραβίτη (Διάγραμμα 11) φαίνεται να συμφωνεί με το φάσμα FTIR για τον μαύρο τουρμαλίνη. Το φάσματα T4 και T8a συμφωνούν με το φάσμα FTIR του ρόδινου τουρμαλίνη, ο οποίος με την σειρά του επαληθεύεται ως ελβαίτης. Το φάσμα του πράσινου τουρμαλίνη φαίνεται να συμφωνεί επίσης με το φάσμα του ελβαίτη.



Στο σημείο αυτό διευκρινίζεται ότι με βάση τα πρότυπα φάσματα από Mercurio et al. 2017:

- B-O δονήσεις έκτασης εκτείνονται από  $1200-1400\text{ cm}^{-1}$
- T-O και T-O-T δονήσεις έκτασης εκτείνονται από  $1200-700\text{ cm}^{-1}$
- Δονήσεις κάμψης T-O-T και B-O καθώς και M-O δονήσεις έκτασης εκτείνονται από  $700-400\text{ cm}^{-1}$ .

Όπου B,T και M είναι κρυσταλλικές θέσεις που καταλαμβάνονται από:

- B: B
- T: Si, B, Al
- M: Y και X sites (Al, Li, Mn, Fe, Mg και Ti)

Διάγραμμα 11. Πρότυπα FTIR φάσματα για σύγκριση από Mercurio et al. (2017).

#### 4. Περιβάλλοντα σχηματισμού και Συμπεράσματα

##### 4.1.Περιβάλλοντα σχηματισμού των μουσειακών δειγμάτων

Σύμφωνα με το αρχείο του Μουσείου Ορυκτολογίας, ο **πράσινος** τουρμαλίνης προέρχεται από την Βραζιλία και συγκεκριμένα από την πολιτεία Μίνας Γκεράις (Minas Gerais). Η Minas Gerais αποτελεί μια περιοχή η οποία έχει τις μεγαλύτερες ποικιλίες και ποσότητες τουρμαλίνη παγκοσμίως. Εδώ και 400 χρόνια, όταν ο τουρμαλίνης πρωτοανακαλύφθηκε στην πολιτεία αυτή της Βραζιλίας, εκατομμύρια καράτια υψηλής ποιότητας έχουν εξορυχθεί από τους γρανιτικούς πηγματίτες του βορειοανατολικού τμήματος της περιοχής. Σχεδόν κάθε χρωματική ποικιλία τουρμαλίνη (κόκκινη, μπλε, πράσινη και πολύχρωμη) βρίσκεται σε αυτή την περιοχή. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της παραγωγής προέρχεται από δύο μεγάλες περιοχές πηγματιτών: (1) από τις περιοχές Araguaí-Itinga και Araguaí-Salinas, οι οποίες περιλαμβάνουν τις πόλεις Taquaral, Araquai, Coronel Murta, και Barra de Salinas, και (2) νοτιότερα, από την ευρεία περιοχή γύρω από την πόλη Governador Valadares. Ο πράσινος τουρμαλίνης της συλλογής του μουσείου του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας προέρχεται πιο πιθανόν από την πρώτη περιοχή. Ένα εντυπωσιακό χαρακτηριστικό αυτής της περιοχής είναι οι αποστρογγυλεμένοι θόλοι γρανίτη ή νησίδες. Οι πηγματίτες παρουσιάζουν χαρακτηριστικές εξαλλοιώσεις, και τόσο τα πρωτογενή (in situ) όσο και τα δευτερογενή (που προκύπτουν από τη διάβρωση και τη μεταφορά) κοιτάσματα είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμα για την παραγωγή πολύτιμων λίθων, ιδίως για τους πράσινους, μπλε-πράσινους και μπλε τουρμαλίνες που συγκαταλέγονται στους καλύτερους του είδους τους σε ολόκληρη τη Βραζιλία (Proctor 1985).

Οι πράσινοι τουρμαλίνες από την Βραζιλία πολλές φορές αναφέρονται στο εμπόριο λανθασμένα ως "Brazilian emeralds" αν και σπάνια φέρουν την χαρακτηριστική σμαραγδένια απόχρωση επομένως έχουν χαμηλή αξία στο εμπόριο των πολύτιμων λίθων. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι ο κιτρινοπράσινος έως κυανοπράσινος πλεοхроϊσμός σε όλη την έκταση του κρυστάλλου.

Το **ρόδινο** δείγμα τουρμαλίνη προέρχεται από την Μαδαγασκάρη. Το δυτικό τμήμα της Μαδαγασκάρης αποτελείται κυρίως από ιζηματογενή πετρώματα του Μεσοζωικού, ενώ το κεντρικό και το ανατολικό τμήμα αποτελούνται κυρίως από μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα του Προτεροζωικού υποβάθρου (Ashwal and Tucker, 1999). Το κρυσταλλικό υπόβαθρο αποτελεί μέρος της ορογενετικής ζώνης της Μοζαμβίκης (ή Ανατολικοαφρικανικό Ορογενές), το οποίο αρχικά εκτεινόταν κατά μήκος της ανατολικής Αφρικής και Μαδαγασκάρης, Σρι Λάνκα, Ινδίας και της Ανατολικής Ανταρκτικής, όταν ήταν ακόμη μέρος της υπερηπείρου της Γκοντβάνα (Petters, 1991). Μια μεγάλη ποικιλία κοιτασμάτων πολύτιμων λίθων συνδέεται με την Ζώνη της Μοζαμβίκης (Santosh 2000, Milisenda 2001). Τα πετρώματα της ζώνης της Μοζαμβίκης υπέστησαν εκτεταμένη μεταμόρφωση, πλουτωνισμό, πτυχώσεις και ρήγματα κατά τη διάρκεια του τελευταίου σταδίου της Παναφρικανικής Ορογένεσης, η οποία έλαβε χώρα σε μια εκτεταμένη περίοδο μεταξύ 950 έως περίπου 450 εκατομμύρια χρόνια πριν (Petters 1991). Ο τελευταίος μαγματικός κύκλος της Παναφρικανικής ορογένεσης έλαβε χώρα την περίοδο μεταξύ 570 έως 455 εκ. χρόνια (Nédélec et al. 2016), και δημιούργησε



γρανιτικούς πλουτωνίτες και συνδεμένους με αυτούς πηγματίτες. Οι πηγματίτες που φέρουν πολύτιμους λίθους έχουν υποστεί εκτεταμένη, τόσο εύθραυστη όσο και πλαστική, παραμόρφωση από τεκτονικές διεργασίες μεγάλης κλίμακας, και πιστεύεται ότι σχηματίστηκαν στην μεταγενέστερη περίοδο αυτού του κύκλου, δηλ. νεότεροι από 490 εκ. χρόνια (Simmons et al. 2002). Οι περισσότεροι από τους πηγματίτες που φέρουν πολύτιμους λίθους, της κεντρικής Μαδαγασκάρης, συμπεριλαμβανομένων των Anjanabopoina και αυτών της κοιλάδας Sahatany, φιλοξενούνται από πετρώματα της ομάδας Itremo, σε μια τεκτονική ενότητα που είναι γνωστή ως το στρώμα επώθησης Itremo (Collins 2000). Η ομάδα Itremo χαρακτηρίζεται από γνευσιακά πετρώματα του υποβάθρου και μια ανώτερη ενότητα χαλαζιτών, σχιστολίθων και μαρμάρων (Simmons et al. 2002). Και στις δύο ενότητες διεισδύουν τοπικά πηγματίτες, οι οποίοι πιθανόν σχηματίστηκαν μέσω κλασματικής κρυστάλλωσης γρανιτικών πλουτωνιτών σε σχετικά ρηχά βάθη. Ο ρόδινος τουρμαλίνη που εξετάστηκε φαίνεται ότι προέρχεται από την περιοχή Anjanabopoina, βλέπε αναλυτικότερα «κεφ. 1.4 μέρος 2». Χαρακτηριστικό αυτών των τουρμαλινών είναι οι χρωματικές ζώνες που διακρίνονται σε τομές κάθετα στον άξονα c, όπως στο δείγμα που μελετήθηκε.

Όσον αφορά το δείγμα του **μαύρου** τουρμαλίνης, αυτός προέρχεται από την Νορβηγία. Στην Νορβηγία τουρμαλίνες βρίσκονται κυρίως στην περιοχή Orpland σε πηγματίτες που διεισδύουν σε μεταμορφωμένο γάββρο (Kolitsch et al. 2013). Έχει βρεθεί ότι αυτοί οι τουρμαλίνες είναι Mg-σορλίτες με ίχνη Ca, Mn και Ti. Σύμφωνα όμως με τα τριγωνικό διάγραμμα ταξινόμησης (Διάγραμμα 3) είναι εμφανές ότι ο μαύρος τουρμαλίνης ανήκει στο πεδίο 4 που αντιστοιχεί σε μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και πετρώματα πλούσια σε χαλαζία και τουρμαλίνη. Το πεδίο αυτό συνάδει περισσότερο με την περιοχή Rogaland της Νορβηγίας όπου έχουν καταγραφεί τουρμαλίνες σε διάφορα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως μεταπηλίτες, μεταψαμμίτες και γνευσίους πλούσιους σε χαλαζία.

## **5. Συμπεράσματα**

Από τη μελέτη των τουρμαλινών του Μουσείου Ορυκτολογίας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, με τη χρήση SEM-EDS και FTIR προκύπτει ότι:

- Ο μαύρος τουρμαλίνης ανήκει στη σειρά σορλίτη – ντραβίτη. Πρόκειται για σιδηρομαγνησιούχο τουρμαλίνη και ανήκει στην αλκαλική ομάδα των τουρμαλινών.
- Ο πράσινος τουρμαλίνης ανήκει στη σειρά ελβαίτη – τσιλαϊσίτη. Πρόκειται για λιθιούχο τουρμαλίνη με περιεκτικότητα σε Mn έως 2,8 % κ.β. Ανήκει στην ομάδα των αλκαλιούχων τουρμαλινών.
- Ο ρόδινος τουρμαλίνης ανήκει στη σειρά ελβαίτη-λιδδικοατίτη. Πρόκειται για λιθιούχο τουρμαλίνη πλούσιο σε Ca. Από τους υπό μελέτη τουρμαλίνες είναι αυτός που εμφανίζει χαρακτηριστική ζώνωση. Όπως προέκυψε από τις χημικές αναλύσεις, παρατηρείται αντικατάσταση του Na από Ca και γι' αυτό το λόγο κυμαίνεται μεταξύ των αλκαλιούχων και των ασβεστούχων τουρμαλινών.



- Διαπιστώθηκε ότι ο χρώμα ενός ορυκτού και ιδιαίτερα ενός ορυκτού όπως ο τουρμαλίνης με τόσο περίπλοκο χημικό τύπο, δεν είναι καθόλου ασφαλές κριτήριο για την κατάταξη και ονοματολογία του.

- Ashwal, L.D., Tucker R.D., 1999. Geology of Madagascar: A Brief Outline. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70270-7](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70270-7)
- Benesch F. 1990. Der Turmalin. Verlag Urachhaus, Stuttgart, Germany, 380 pp.
- Besairie H. 1966. Gîtes minéraux de Madagascar. Annales Géologiques de Madagascar, No. 34, Tananarive.
- Black, P.M., 1971, Tourmalines from Cuvier Island, New Zealand: Mining Mag., v. 38, p. 374-376.
- Boak JL, Dymek RF 1982. Metamorphism of the ca. 3800 Ma supracrustal rocks at Isua, West Greenland: implications for early Archaean crustal evolution. Earth Planet Sci Lett 59(1):155–176
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1997) Rock-forming Minerals—Disilicates and Ring Silicates, Vol. 1B, 2nd ed. The Geological Society, London, pp. 559–602.
- Grew ES, Bada JL, Hazen RM 2011. Borate minerals and origin of the RNA world. Orig Life Evol Biosph 41(4):307–316
- Mishima S., Ohtomo Y., Kakegawa T. 2016. Occurrence of Tourmaline in Metasedimentary Rocks of the Isua Supracrustal Belt, Greenland: Implications for Ribose Stabilization in Hadean Marine Sediments, Origins of Life and Evolution of Biospheres 46(2)
- Castaneda, C., Eeckhout, S.G., Costa, G.M., Botelho, N.F., De Grave, E., 2006. Effect of heat treatment on tourmaline from Brazil. DOI:10.1007/s00269-006-0067-0
- Collins, A. S., Windley, B. F., & Kröner, A. (2000). The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana. Journal of the Geological Society, vol. 157(3), pages: 671-682. DOI:10.1086/339535
- Hawthorne, F. and Henry, D., 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. Eur. J. Mineral., 11, 201-205. DOI:10.1127/ejm/11/2/0201
- Henry, D., and Guidotti, C., 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite–grade metapelites of NW Maine. American Mineralogist, 70, 1-15.
- Henry, DJ., Novák M., Hawthorne FC, Ertl A., Dutrow Bl., Uher P., Pezzotta F. 2011. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. American Mineralogist, Vol 96, pages 895–913
- Henry, J., Dutrow, B., 2018. Tourmaline studies through time: Contributions to scientific advancements. DOI:10.3190/jgeosci.255
- Ihlen P., Schiellerup H, Gautneb H., Skåat Ø., 2014. Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential - A review. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.11.003

Karampelas, S., Kiefert, L., Bersani, D., Vandenabeele, P., 2020. Gems Through the Ages. In: Gems and Gemmology. Short Introductions to Cultural Heritage Science. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-35449-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-35449-7_2)

Kolitsch, U., Andresen, P., Husdal, T. A., Ertl, A., Haugen, A., Ellingsen, H. V., Larsen, A. O., 2013. Tourmaline-group minerals from Norway, part II: Occurrences of luinaite-(OH) in Tvedalen, Larvik and Porsgrunn, and fluor-liddicoatite, fluor-elbaite and fluor-schorl at Ågskardet, Nordland. Norsk Bergverksmuseum Skrift, 50, 23-41.

Mercurio, M., Rossi M., Izzo F., Cappelletti P., Germinario C., Grifa C., Petrelli M., Vergara A., Langella A., 2018. The characterization of natural gemstones using non-invasive FT-IR spectroscopy: New data on tourmalines. DOI:10.1016/j.talanta.2017.09.030

Milisenda, C., 2001. New gemstone occurrences in the south-west of Madagascar. DOI:10.15506/JoG.2001.27.7.385

Nédélec, A., Paquette, J.-L., Antonio, P., Paris, G., Bouchez, J.-L., 2016. A-type stratoid granites of Madagascar revisited: Age, source, and links with the breakup of Rodinia. DOI:10.1016/j.precamres.2016.04.013

Petters, S.W., 1991. Regional geology of Africa. Berlin: Springer-Verlag.

Proctor, K., 1985. Gem pegmatites of Minas Gerais, Brazil: The Tourmalines of the Aracuai districts. Gems & Gemology Spring.

Santosh M. 2000. Paleoproterozoic accretion, Pan-African reworking and fluid driven processes in the continental deep crust of southern India Srikantappa C. Deep crustal studies in granulite terranes from southern India Ind. Mineralogist (Special volume) 3422 28.

Simmons, W.B., Dirlam, D.M., Laurs, B.M., Pezzotta, F., 2002. Liddicoatite Tourmaline From Anjanabonoina, Madagascar. Gems & Gemology Vol. 38. DOI:10.5741/GEMS.38.1.28

Stockton, M., Manson, D., 1981. Scanning electron microscopy in gemology.

### Ελληνική βιβλιογραφία

Νικοπούλου, Μ., 2021. Εφαρμογή φασματοσκοπικών και αναλυτικών μεθόδων σε μουσειακά δείγματα πολύτιμων λίθων. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., σελ. 171.

Πέτικα, Ε., 2014. Μελέτη της σύστασης του τουρμαλίνη σε πηγματιτικές φλέβες στην Γερακινή Χαλκιδικής. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., σελ. 39.

### Ιστοχώροι

<https://www.mindat.org/min-4003.html>

<https://www.minerals.net/>

<https://www.wikidata.org/wiki/Q25438173>