Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004 Πρακτικά 10°
υ Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσ/νίκη Απρίλιος 2004

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΩΝ SKARNS ΜΕ ΚΛΙΝΟΧΟΥΜΙΤΗ ΣΤΗ ΘΕΣΗ ΟΜΕΡΛΙ ΑΓΚΙΣΤΡΟΥ Ν. ΣΕΡΡΩΝ

Ε. Δήμου¹, Κ. Κούκουζας²

¹ Διεύθυνση Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 11527 Αθήνα, edimou@igme.gr

² Φειδίου 2, Μαρούσι

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι εμφανίσεις των μαγνησιούχων skarns που εντοπίζονται μέσα σε δολομιτικά μάρμαρα στη θέση Ομερλί Αγκίστρου. Τα δολομιτικά μάρμαρα εμπλουτίζονται σταδιακά σε μετασωματικά ορυκτά, έως την πλήρη σχεδόν αντικατάστασή τους και την δημιουργία μέσα σ' αυτά συμπαγών φακοειδών κοιτών skarns.

Οι απλιτοπηγματικές φλέβες που διασχίζουν τα περιβάλλοντα μάρμαρα καθώς και ο ευρισκόμενος στην ευρύτερη περιοχή γρανοδιορίτης Αχλαδοχωρίου, θεωρούνται υπεύθυνα για τα φαινόμενα θερμικής μεταμόρφωσης και μετασωμάτωσης στους δολομίτες.

Ορυκτολογικές μέθοδοι ανάλυσης (οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, μικροανάλυση), προσδιόρισαν τα ακόλουθα ορυκτά της μετασωμάτωσης κατά σειρά φθίνουσας συμμετοχής: κλινοχουμίτης (Mg, Fe²⁺)₉ (SiO₄)₄(F, OH)₂, φορστερίτης Mg₂SiO₄, σπινέλιος MgAl₂O₄, παργασιτική κεροστίλβη NaCa₂ (MgFe²⁺)₄ Al(Si₆Al₂)O₂₂(F,OH)₂, κλινόχλωρο (MgFe²⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈, φλογοπίτης KMg₃Si₃AlO₁₀(F, OH)₂, δολομίτης, ασβεστίτης. Η ορυκτοχημική –πετρολογική μελέτη των παραπάνω ορυκτών και η σχέση μεταξύ τους, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα skarns στη θέση Ομερλί είναι καθαρές μετασωματικές συγκεντρώσεις εις βάρος των δολομιτών, με προσκομιδή στοιχείων από εξωτερική θερμή πηγή και αποκομιδή στοιχείων από τους φιλοξενούντες δολομίτες. Πρόκειται δηλαδή για ένα ανοικτό χημικό σύστημα και όχι ισοχημικό.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην μελέτη αυτή εξετάζονται τα μαγνησιούχα skarns που βρίσκονται σε φακοειδείς μικρές συγκεντρώσεις μέσα στα δολομιτικά πετρώματα της περιοχής Αγκίστρου του νομού Σερρών, στην θέση Ομερλί. Mg-Skarns έχουν επισημανθεί και μελετηθεί σε πολλές περιοχές της γης όπως Καλιφόρνια, Καναδά, Κεμπέκ, Σκωτία και ιδιαίτερα στα Πυρηναία και στις Άλπεις, (Tilley 1951,Cuitard & Laffite 1958, Bumham 1959, Papageorgakis 1961, Wenk 1963, Trommsdorff 1966, Trommsdorff & Schwander 1969, Moticska 1970, Wetzel 1972, Frey et al. 1974, Γκάρτζου 1981). Σε λίγες όμως περιπτώσεις παρουσιάζουν την ίδια σύσταση με αυτήν των skarns του Αγκίστρου. Αλλά και στον Ελλαδικό χώρο, απ' όσον γνωρίζουμε, δεν αναφέρεται άλλη περίπτωση ύπαρξης skarns με όμοια σύσταση.





1.1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Γεωτεκτονικά η ευρύτερη περιοχή (Σχ.1) ανήκει στην κρυσταλλοσχιστώδη μάζα Ρίλα-Ροδόπης και αποτελείται κυρίως από δύο ενότητες μεταμορφωμένων πετρωμάτων: την κατώτερη ενότητα ή γνευσιακή που συνίσταται από βιοτιτικούς και διμαρμαρυγιακούς γνευσίους και την ανώτερη ενότητα ή ανθρακική η οποία συνίσταται κυρίως από μάρμαρα κατά θέσεις δολομιτικά. Μεταξύ των δύο ενοτήτων παρεμβάλλεται μία μεταβατική ενότητα με εναλλαγές μαρμάρων, σιπολινών, σχιστολίθων (Papanikolaou & Panagopoulos 1981, Zachos & Dimades 1983, Κατιρτζόγλου & Γιαλόγλου 1991). Επίσης στην ευρύτερη περιοχή απαντούν πυριγενή πετρώματα τόσο πλουτώνια, όσο και ηφαιστειακά. Τα ηφαιστειακά (ρυόλιθοι, τόφφοι) απαντούν στο Ν.Δ τμήμα του όρους Άγκιστρο στην περιοχή Σίτσι-Κάμεν, ενώ τα πλουτώνια γρανοδιοριτικής σύστασης, απαντούν κοντά στο Αχλαδοχώρι και στο Κρασοχώρι κοντά στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα τα οποία πρέπει να σχετίζονται γενετικά με το γρανίτη του όρους Βροντούς. Πηγματιτικές και απλιτικές φλέβες διασχίζουν τα γρανιτικά και τα μεταμορφωμένα πετρώματα (Κούκουζας 1976, Κατιρτζόγλου & Γιαλόγλου 1991).

Τα μελετηθέντα skarns βρίσκονται στην ανώτερη σειρά των μεταμορφωμένων πετρωμάτων όπου επικρατούν σε εναλλαγές τα ασβεστιτικά και τα δολομιτικά μάρμαρα. Στο στενό γεωλογικό περιβάλλον των skarns, τα ασβεστιτικά μάρμαρα είναι λευκά, αδροκρυσταλλικά, παχυστρωματώδη με ιστό κοκκώδη-γρανιτικό, ενώ τα δολομιτικά μάρμαρα που παρεμβάλλονται είναι τεφρόλευκα, μεσομικροκρυσταλλικά και λεπτοστρωματώδη. Στα σχήματα 2 και 3 παρουσιάζονται με λεπτομέρεια η θέση και η σχέση των skarns με το περιβάλλον τους στη θέση Ομερλί.

Τα skarns φιλοξενούνται αποκλειστικά στα δολομιτικά πετρώματα. Τα τελευταία εμπλουτίζονται σταδιακά σε μετασωματικά ορυκτά έως την πλήρη αντικατάσταση του δολομίτη και τη δημιουργία δύο συμπαγών φακοειδών συγκεντρώσεων skarns. Ο ένας από τους δύο φακούς, ο μεγαλύτερος, έχει διατηρήσει στο κέντρο του έναν υπολειμματικό πυρήνα από δολομίτη (Σχ. 2).

Τα υποκείμενα και υπερκείμενα των δολομιτών λευκά ασβεστιτικά μάρμαρα διασχίζονται αντίστοιχα από δύο παράλληλες απλιτοπηγματιτικές φλέβες μικρού πάχους. Ένα σύστημα καθέτων μεταξύ τους κατακλάσεων που ξεκινούν από την απλιτοπηγματιτική φλέβα και φθάνουν έως τον δολομίτη, πληρούνται από βελονοειδείς κρυστάλλους ακτινολίθου (Σχ.2, 3). Τα ασβεστιτικά αυτά μάρμαρα δεν περιέχουν ορυκτά μετασωμάτωσης και μόνο στην επαφή με απλιτοπηγματιτική φλέβα, παρατηρήθηκαν σπάνιοι διάσπαρτοι κρύσταλλοι σπινελίου.



Σχήμα 2. Στρωματογραφική στήλη στο Ομερλί. Δ: θέσεις δειγματοληψίας



Σχήμα 3. Τομή και οριζοντιογραφία στο Ομερλί.

1.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ Mg-SKARNS

Οι φακοειδείς κοίτες των skarns δεν παρουσιάζουν σαφή ζωνώδη εκλεκτική κατανομή των μετασωματικών ορυκτών από την περιφέρεια προς το κέντρο τους. Απλώς χάνεται σταδιακά η ταινιώδης διάταξη που έχουν μέσα στα δολομιτικά μάρμαρα, ενώ παράλληλα παρατηρείται μία πύκνωση και μία αύξηση του μεγέθους των ορυκτών αυτών στο κέντρο του φακού.

Η μικροσκοπική εξέταση έδειξε ότι τα συμμετέχοντα ορυκτά είναι κλινοχουμίτης, φορστερίτης, σπινέλιος, παργασιτική κεροστίλβη, κλινόχλωρο, φλογοπίτης και σε μικρότερη αναλογία ασβεστίτης, δολομίτης, χουμίτης. Ανάλογα με την επικράτηση ενός ορυκτού, τα δείγματα χειρός έχουν διαφορετικό χρώμα, όπως πορτοκαλέρυθρο όταν υπερέχει ο κλινοχουμίτης, πορτοκαλοκίτρινο όταν ο κλινοχουμίτης και ο φορστερίτης είναι στην αυτήν περίπου αναλογία, γκριζοπράσινο όταν επικρατεί η αμφίβολος ή το κλινόχλωρο. Γενικά όλα τα εν λόγω ορυκτά απαντώνται σε μεγάλους σχετικά κρυστάλλους (πορφυροβλάστες), δημιουργώντας έτσι έναν κοκκώδη γρανοβλαστικό ιστό. Η μελέτη τους βασίστηκε στη μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, μικροανάλυση και κλασική αναλυτική χημεία.

Κλινοχουμίτης: (Mg, Fe^{2+})₉ (SiO₄)₄(F, OH)₂

Από την ομάδα των χουμιτών, μόνο ο κλινοχουμίτης απαντάται σταθερά στην θέση Ομερλί. Σε μία περίπτωση εντοπίστηκε και χουμίτης, όμως σαν στάδιο μετατροπής του φορστερίτη.

Ο κλινοχουμίτης σχηματίζει συνήθως αποστρογγυλωμένους κρυστάλλους, διαφόρων μεγεθών από μερικά μm έως 2cm. Έχει χρώμα ερυθρό έως πορτοκαλέρυθρο και μπορεί να εκληφθεί μακροσκοπικά ως γρανάτης. Οπτικά χαρακτηριστικά του είναι ο έντονος πλεοχρωϊσμός και οι πολυδυμίες του που τον διαφοροποιούν από τον συνυπάρχοντα φορστερίτη. Η επιφάνειά του συχνά καλύπτεται από μικροσκοπικά αδιαφανή κοκκία εν είδη σκόνης (Σχ. 4, 5, 6, 7,8,9,10).

Συχνά παρουσιάζει εξαλλοίωση σε χλωρίτη (κλινόχλωρο) ο οποίος σε αρχικό στάδιο σχηματίζει στεφάνη γύρω από τον κλινοχουμίτη, ενώ σε προχωρημένο στάδιο καταλαμβάνει σχεδόν εξ' ολοκλήρου τον κλινοχουμίτη δημιουργώντας σφαιροειδή σχήματα αντικατάστασης (Σχ. 7, 8). Όπως φαίνεται από τον πίνακα των μικροαναλύσεων (Πιν. 2), η αντικατάσταση του Mg από Fe²⁺ στην ολιβινική μονάδα του κλινοχουμίτη (Mg₂SiO₄) είναι μέσα στα λογικά πλαίσια (FeO=2,25-4,99%). Στη βιβλιογραφία (Deer et al. 1982) αναφέρονται και ακόμη μεγαλύτερες τιμές. Η υψηλή σχετικά περιεκτικότητα σε Ti (TiO₂=3,09-3,55%) είναι επίσης μέσα στα επιτρεπτά όρια για τους κλινοχουμίτες, γεγονός που δεν συμβαίνει για τους ολιβίνες. Στη βιβλιογραφία (Wenk 1963, Wetzel 1972, Deer et al. 1982) αναφέρονται τιτανοκλινοχουμίτες με TiO₂=5,40%. Στην περίπτωση του κλινοχουμίτη του Ομερλί δεν παρουσιάζεται (όπως όφειλε λόγω του Ti) αισθητή μείωση της περιεκτικότητάς του σε Si, η οποία εξακολουθεί να παραμένει υψηλή (SiO₂= 38,06-38,47%). Στη βιβλιογραφία (Deer et al. 1982), αναφέρεται ότι είναι πιθανόν το Ti να αντικαθιστά, εκτός από το Si και το Mg της βρουκιτικής μονάδας Mg(OH, F)₂ του κλινοχουμίτη, με ταυτόχρονη αντικατάσταση των (OH, F) από οξυγόνο για ηλεκτροστατική ουδετερότητα του σθένους. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε F του αναλυθέντος κλινοχουμίτη (F=1,68-2,35%).

Φορστερίτης Mg₂SiO₄

Απαντάται σε μικρότερη αναλογία και σε μικρότερους κρυστάλλους από τον συνυπάρχοντα κλινοχουμίτη. Μακροσκοπικά εμφανίζει ένα κίτρινο χρώμα, ενώ μικροσκοπικά είναι σχεδόν άχρωος, διαυγής και χωρίς τα μαύρα κοκκία που χαρακτηρίζουν τον κλινοχουμίτη (Σχ. 9, 10).

Ο φορστερίτης παρουσιάζει περιφερειακή εξαλλοίωση σε σερπεντίνη, χλωρίτη και τάλκη, συχνά μέχρι την πλήρη αντικατάστασή του. Σε μερικούς επίσης κρυστάλλους παρατηρήθηκε περιφερειακή μετάβαση σε ένα έγχρωμο ορυκτό της ομάδας των χουμιτών. Στον πίνακα των μικροαναλύσεων (Πιν.2) παρουσιάζονται δύο αναλύσεις φορστεριτών, καθώς και μία ανάλυση του «φορστερίτη» που παρουσιάζει μετάβαση σε χουμίτη. Οι δύο πρώτες αναλύσεις παραπέμπουν σε έναν φορστερίτη» που παρουσιάζει μετάβαση σε χουμίτη. Οι δύο πρώτες αναλύσεις παραπέμπουν σε έναν φορστερίτη ο οποίος παρουσιάζει μία συμμετοχή Fe (υπολογισθέν όλο ως Fe²⁺) κάτω του 10%. Στην πρώτη ανάλυση ο λόγος των ατόμων Mg/Fe²⁺ είναι 90,4 / 9,6 ενώ στην άλλη είναι 94,1 / 5,9. Η τρίτη ανάλυση εμφανίζει ένα λόγο Mg/Fe²⁺ πολύ υψηλό (99,0 / 1,0) που ανταποκρίνεται μεν σε πολύ καθαρό φορστερίτη, αλλά η αυξημένη αναλογία σε F (και η παρουσία σε Ti) τον προσανατολίζει περισσότερο προς ένα ενδιάμεσο ορυκτό μεταξύ φορστερίτη και χουμίτη. Στο ίδιο συμπέρασμα οδήγησε και η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπου μαζί με τις τιμές d Å του φορστερίτη εμφανίζονται και τιμές d Å πλησιέστερες του χουμίτη.

Η σχέση μεταξύ κλινοχουμίτη και φορστερίτη φαίνεται από την αντίδραση(Burnham 1959):

2[4Mg₂SiO₄·Mg(OH)₂] + SiO₂ → 9Mg₂SiO₄ +2H₂O κλινοχουμίτης φορστερίτης Η δε αντίδραση για την δημιουργία του φορστερίτη από τα δολομιτικά πετρώματα έχει ως εξής: 2 CaMg(CO₃)₂ + SiO₂ → Mg₂SiO₄ + 2CaCO₃ +2CO₂ δολομίτης φορστερίτης ασβεστίτης

Σπινέλιος: MgAl₂O₄

Κύριο επίσης συστατικό των skarns, απαντάται σε ιδιόμορφους, σχετικά μεγάλους κρυστάλλους (έως 0, 5cm) πρασινομέλανου έως μελανού χρώματος. Σε λεπτή τομή εμφανίζεται ως κυανοπράσινος, ισότροπος με έναν εντυπωσιακά ωραίο κυβικό σχισμό (Σχ. 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13). Παρ' όλο το κυανοπράσινο χρώμα του, που σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα οφείλεται στην παρουσία του Fe^{2^+} , το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X έδειξε ότι πρόκειται για έναν κοινό σπινέλιο. Προφανώς η αναλογία του σιδήρου που ανιχνεύθηκε με μικροανάλυση από 3,15% έως 7,05% (Πιν.2), δεν φαίνεται να επηρέασε αισθητά τη σταθερά του πλέγματός του που υπολογίσθηκε σε α₀=8,997Å. Από την άλλη μεριά για τα δύο πρώτα δείγματα, όπου το ποσοστό του ολικού Fe είναι μεγαλύτερο (7,05% και 6,77%), τίθεται το ερώτημα της αντικατάστασης του Mg από Fe^{2^+} ή και του Al από Fe^{3^+} . Το πρώτο φαίνεται πιο πιθανό, αφ' ενός λόγω της διατηρημένης υψηλής περιεκτικότητας σε Al και αφ' ετέρου του κυανοπράσινου χρώματος του σπινελίου, που υποδηλοί παρουσία Fe^{2^+} . Αν δεχθούμε λοιπόν ότι ο σίδηρος είναι υπό μορφή Fe^{2^+} και έχει αντικαταστήσει το Mg, τότε στα δύο πρώτα δείγματα ο ατομικός λόγος Mg/Fe²⁺ είναι μικρότερος του 3 και επομένως έχουμε την ποικιλία του σπινελίου *Πλεόναστο* (Mg/Fe²⁺ από 3 έως 1). Συμπερασματικά επομένως θα μπορούσαμε να πούμε ότι στα skarns του Ομερλί έχουμε τον τυπικό σπινέλιο ο οποίος κατά θέσεις μεταβαίνει σε περισσότερο σιδηρούχο της ποικιλίας *Πλεόναστο*.

Ο σπινέλιος παρουσιάζει περιφερειακή εξαλλοίωση σε ένα φυλλώδες ορυκτό το οποίο με τη μέθοδο μικροανάλυσης προσδιορίστηκε ως υδροταλκίτης-μανασσεϊτης Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O. Στη βιβλιογραφία (Cuitard & Laffite 1958, Trommsdorff & Schwander 1969, Moticska 1970) αναφέρεται η παρουσία υδροταλκίτη-μανασσεΐτη ως προϊόν εξαλλοίωσης των σπινελίων και προτείνεται η εξής αντίδραση:

```
\begin{array}{lll} MgAl_2O_4 + 5CaMg(CO_3)_2 + 12H_2O & \rightarrow & Mg_6Al_2\,(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O + 5CaCO_3 + 2CO_2\\ \sigma\pi i \nu \epsilon \lambda i o \varsigma & \delta o \lambda o \mu i \tau \eta \varsigma & \nu \delta \rho \sigma \tau i \tau \eta \varsigma & \alpha \sigma \beta \epsilon \sigma \tau i \tau \eta \varsigma \end{array}
```

Παργασιτική κεροστίλβη: NaCa₂(MgFe²⁺)₄ Al(Si₆Al₂)O₂₂ (F, OH)₂

Παρουσιάζεται σε σχετικά μεγάλους κρυστάλλους έως 2cm με χρώμα πρασινόλευκο εως γκριζόλευκο. Στην λεπτή τομή εμφανίζεται ως άχρωη ομοιάζουσα προς ακτινόλιθο-τρεμολίτη. Η επιφάνεια των κρυστάλλων συχνά είναι στικτή από μικροσκοπικά μεταλλικά κοκκία ιλμενίτη (Σχ. 10, 11). Αρκετοί επίσης κρύσταλλοι διαθέτουν μία ζωνώδη ανάπτυξη με μία κεντρική περιοχή, «καρδιά», μεγαλύτερης συνήθως διπλοθλαστικότητας, από την εξωτερική ζώνη. Διάγραμμα XRD έδωσε τιμές d Å κεροστίλβης αλλά και κάποιες του παργασίτη.

Από τον πίνακα 2, όπου παρατίθενται δύο αναλύσεις του ορυκτού, εξάγονται τα ακόλουθα: σύμφωνα με τον αριθμό των ατόμων Ca κατά μονάδα κυψελίδας (2,075 - 2,089) το εν λόγω ορυκτό κατατάσσεται στην ομάδα των ασβεστούχων αμφιβόλων. Η σχετικά υψηλή αναλογία σε F (1,33%-2.74%) συνηγορεί με τον χαρακτηρισμό του ως παργασιτική κεροστίλβη. Η δε αντικατάσταση του Mg από Fe²⁺ εκφράζεται από τον λόγο των ατόμων MgX100/Mg+Fe²⁺+Fe³⁺+Mn (Deer et al. 1982), που για τους δύο αναλυθέντες κρυστάλλους ανέρχεται σε 92,1 και 85,4. Με δεδομένο ότι στον ίδιο κρύσταλλο παρουσιάζεται χημική διαφοροποίηση με την εικόνα «καρδιάς» και «περιφέρειας», φαίνεται καθαρά ότι έχουμε μία κεροστίλβη που εξελίσσεται σε παργασίτη.

Κλινόχλωρο: (MgFe²⁺)₅AI(Si₃AI)O₁₀(OH)₈

Σχηματίζει άφθονα πρασινόλευκα φυλλάρια έως 1cm με πολλές λαμέλλες τα οποία συχνά περικλείουν μικρότερα φυλλάρια φλογοπίτη (Σχ. 5, 13). Δημιουργήθηκε από τα πρώτα μετασωματικά ορυκτά των skarns και δεν πρέπει να συγχέεται με το κλινόχλωρο που αποτελεί προϊόν εξαλλοίωσης του φορστερίτη (Σχ. 7, 8). Το διάγραμμα XRD που ελήφθη σε καθαρό υλικό έδειξε όλες τις χαρακτηριστικές τιμές d Å του κλινόχλωρου, ενώ κάποιες ταυτίζονται και με αυτές της ποικιλίας του κλινόχλωρου λευτενμπεργίτη Mg4,9Al2,1SI3O10 (OH)8.

Στον πίνακα 2 δίνονται οι χημικές αναλύσεις από δύο «πρωτογενή» κλινόχλωρα και ένα που προέρχεται από εξαλλοίωση του φορστερίτη.

Φλογοπίτης: KMg₃Si₃AlO₁₀(F, OH)₂

Η περιεκτικότητά του στο πέτρωμα είναι μικρή. Απαντάται σε μικρά υγιή χωρίς εξαλλοίωση χρυσοκίτρινα φυλλάρια σε δέσμες που επικάθηνται κυρίως πάνω στο κλινόχλωρο.

Δολομίτης και Ασβεστίτης: CaMg(CO₃)₂-CaCO₃

Η συμμετοχή του δολομίτη ελαττώνεται σταδιακά από την περιφέρεια προς την κεντρική περιοχή των φακοειδών σωμάτων skarns. Εκεί που συνυπάρχουν και τα δύο ανθρακικά, υπερτερεί ο ασβεστίτης του δολομίτη, καθότι ο τελευταίος έχει αναλωθεί για τη δημιουργία των νέων ορυκτών.

Η συνύπαρξη δολομίτη-ασβεστίτη στο ίδιο δείγμα και μάλιστα σε μέγεθος λεπτής τομής, δείχνει αφ' ενός τον ακριβή αριθμό των φάσεων του συστήματος, προσδιορίζοντας έτσι καλύτερα την σημασία του ανοικτού χημικού συστήματος που επεκράτησε και αφ' ετέρου το που πήγαν τα εναπομείναντα υλικά Ca, CO₂ κατά την διάλυση του αρχικού δολομίτη (νεοσχηματισμός ασβεστίτη).

1.3. ΧΗΜΙΣΜΟΣ

Για την κατανόηση των συνθηκών μετασωμάτωσης, πραγματοποιήθηκαν ολικές χημικές αναλύσεις σε τρία δείγματα που διέφεραν μόνο ως προς την ποσοστιαία αναλογία των συμμετεχόντων κυρίων ορυκτών τους (Πιν.1). Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ και αλκάλια, κυρίως όμως από την υψηλή περιεκτικότητα σε MgO. Το F δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό, δικαιολογώντας έτσι την παρουσία κλινοχουμίτη αντί του χουμίτη.

Χαρακτηριστικό επίσης είναι ότι, παρ' όλη την προέλευση των πετρωμάτων αυτών από τα ανθρακικά πετρώματα, η περιεκτικότητα τους σε CaO κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (3,80% -5,90%), γεγονός που δηλώνει την απομάκρυνσή του από το σύστημα. Η απομάκρυνση όμως αυτή φαίνεται να αντισταθμίζεται από την προσφορά στο σύστημα, άλλων στοιχείων όπως Mg, Si, Al (Fe;) F, K, Nα, H₂O, CI.Η αιτιολόγηση και η απόδειξη για μία εκ των έξω συμπληρωματική προσφορά Mg στο σύστημα, είναι ότι το ποσοστό MgO στα skarns (31, 82-40, 04%), υπερβαίνει του ποσοστού των «μητρικών» δολομιτικών πετρωμάτων (όταν ο καθαρός δολομίτης έχει γύρω στο 21%).

Όσον αφορά το Si και Al η απόδειξη μιας εκ των έξω προσφοράς στηρίζεται μόνο στην παρατήρηση ότι τα φιλοξενούντα τα skarns ανθρακικά πετρώματα δεν περιείχαν αργιλο-πυριτικά ορυκτά.

Για το Fe, επειδή η περιεκτικότητά του δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή, μία εκ των έξω προσφορά δεν μπορεί να αποδειχθεί. Τέλος τα στοιχεία K, Na, F, Cl και H₂O με δεδομένη την εκ των έξω προέλευσή τους, συνετέλεσαν στην δημιουργία των ιδιαίτερων ορυκτών όπως κλινοχουμίτη (F), παργασιτική κεροστίλβη (Na, F), φλογοπίτη (K) κ.α.Το σύστημα έχει έναν αριθμό φάσεων λιγότερο από τον αριθμό των συστατικών και χαρακτηρίζεται ως ανοικτό και όχι ισοχημικό.

Πίνακας ΄	Ι. Χημικές αναλ	λύσεις διαφόρων δ	δειγμάτων και ορ	ουκτών skarns				
		Τυπικά δείγματα s	karns	Μονοορυκτολογικά δείγματα				
	Δείγμα 63	Δείγμα 65	Δείγμα 3	Κλινοχουμίτης 3772 α	Σπινέλιος 3772 β			
SiO ₂	31,50	32,30	29,70	34,87	2,70			
AI_2O_3	10,88	11,37	19,83	0,84	60,09			
MgO	40,04	40,00	31,82	51,55	27,32			
Fe ₂ O ₃	4,96	0,74	5,82	4,62	6,63			
FeO	4,40	3,80	2,00	1,20	1,32			
CaO	4,55	3,80	5,90	1,08	1,20			
T_1O_2	0,75	0,35	1,00	1,70	0,01			
K ₂ O	0,25	0,26	0,33	0,13	0,14			
Na ₂ O	0,64	0,70	0,72	0,12	0,17			
MnO	0,35	0,04	0,04	0,05	0,03			
Zn	0,10	0,70	0,10	0,06	0,27			
F -	0,60	0,39	0,48	1,90	-			
Cl	0,62	0,53	1,10	0,27	0,35			
Απ. πυρ.	5,03	3,76	3,08	2,75	0,84			

ι πνακάς Ζ. Μικροανάλυσεις ορυκτών των skarns														
	Κλινοχουμίτης		Φορστερίτης		Σπινέλιος		Παργ.		Κλινόχλωρο					
							-			κεροστίλβη				
	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα	Δείγμα
	3768	3768α	3775	3768	3768α	3775	3768	3768α	3775	3768	3768α	3768	3768α	3775
SiO ₂	38,06	38,47	38,46	42,25	42,08	39,74*	0,48	1,41	0,25	43,86	43,11	29,47	29,93	30,04
TIO ₂	3,49	3,09	3,55	-	-	0,22	-	-	-	1,18	-	0,20	0,14	0,14
AI_2O_3	1,22	1,27	0,08	1,14	1,50	-	64,91	65,96	67,39	13,11	13,46	20,34	20,39	19,03
FeO	4,99	4,47	2,25	5,69	5,88	0,94	7,05	6,77	4,15	2,97	5,91	2,12	1,89	0,80
(ολ)														
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-
MgO	52,54	52,28	54,57	52,18	52,46	56,48	24,24	24,28	26,98	19,48	19,45	33,98	33,64	34,45
CaO	0,03	0,10	0,03	-	-	0,07	-	-	-	13,33	13,21	0,07	0,10	0,07
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,02	2,11	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,59	0,57	-	-	-
F	2,35	2,27	1,68	-	-	1,36	-	-	-	2,74	1,33	-	-	0,29

1.4. ΓΕΝΕΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά για τις συνθήκες γένεσης των Mg-skarns υπάρχουν δύο απόψεις. Η πρώτη συνηγορεί υπέρ της δημιουργίας των πετρωμάτων αυτών υπό συνθήκες δυναμομεταμόρφωσης στηριζόμενη στην ενίοτε ενστρωμένη διάταξη των νεοσχηματισθέντων ορυκτών μέσα στα μάρμαρα και στην απουσία μαγματικού σώματος στην άμεση γειτονία (Wenk 1963, Trommsdorff 1966), ενώ η άλλη άποψη συνηγορεί υπέρ της μεταμόρφωσης επαφής – μετασωμάτωσης.

Στην περιοχή Ομερλί η παρουσία των δύο απλιτοπηγματιτικών φλεβών σε γειτονία με τους φακούς των skarns (Σχ. 1, 2) και η ύπαρξη σημαντικών γρανοδιοριτικών σωμάτων (Αχλαδοχωρίου, Βροντούς και Κρασοχωρίου) στην ευρύτερη περιοχή, συνηγορούν για μία μεταμόρφωση επαφήςμετασωμάτωση. Η μή άμεση επαφή μαγματικού σώματος με τα μάρμαρα στη θέση αυτή, δεν αποκλείει την διαπλάτισή του και την εις βάθος άμεση επαφή του. Αλλά ακόμη και οι δύο απλιτοπηγματιτικές φλέβες κάλλιστα μπορούν να είναι αποφύσεις μιας πλησιέστερα ευρισκόμενης μαγματικής εστίας ή να αποτελούν αυτές καθ' αυτές την πηγή προσφοράς στοιχείων και θερμότητας. Οι μικρές διαστάσεις των φακών skarns μπορεί να είναι αποτέλεσμα της τελευταίας περίπτωσης. Μια θερμική μεταμόρφωση φαίνεται ότι προηγήθηκε και προκάλεσε την ανακρυστάλλωση που οδήγησε στα αδρόκοκκα πάνλευκα ασβεστιτικά μάρμαρα της περιοχής. Στην θερμική αυτή μεταμόρφωση γίνετε ένα σύνολο αλλαγών (Tilley 1951) αλλά σε ένα «κλειστό» σύστημα ισοχημικό, για όλα τα στοιχεία εκτός από το H₂O, CO₂, (SiO₂) και κάποιων πτητικών. Μετά ακολούθησε η μετασωμάτωση των δολομιτών με την απαραίτητη προσφορά υλικών από την ίδια θερμή πηγή.

Το ότι τα skarns εντοπίζονται κυρίως στα δολομιτικά πετρώματα και όχι στα ασβεστιτικά μάρμαρα της περιοχής, δικαιολογείται ως εξής:

α. Τα ασβεστιτικά μάρμαρα αφ' ενός δεν διευκόλυναν επαρκώς τη διέλευση διαλυμάτων συνεπεία της προτέρας ανακρυστάλλωσής τους, αφ' ετέρου δεν περιείχαν τα απαραίτητα εκείνα στοιχεία που θα επέτρεπαν την δημιουργία νέων ορυκτών. Εκεί όμως όπου υπήρχαν κάποιες κατατμήσεις (Σχ.1, 2) παρατηρήθηκε ασθενής νεοσχηματισμός αμφιβόλων, που δείχνει μεν την διέλευση διαλυμάτων, χωρίς όμως την δυνατότητα δημιουργίας μεγαλύτερης ορυκτολογικής ποικιλίας.

β. Στα δολομιτικά πετρώματα οι συνθήκες ήταν ιδανικότερες αφενός από πλευράς χημισμού διότι περιείχαν ήδη τα απαραίτητα χημικά στοιχεία (π.χ. Mg) για την δημιουργία μετασωματικών ορυκτών και αφετέρου από πλευράς διευκόλυνσης της διέλευσης των διαλυμάτων, καθώς είναι λεπτοστρωματώδη με εμφανείς σχισμογενείς επιφάνειες. Στην περίπτωση των skarns Ομερλί η παρουσία κατατμήσεων στα ασβεστιτικά μάρμαρα και οι σχισμογενείς επιφάνειες των δολομιτών, ενισχύουν την άποψη ότι τα διαλύματα κυκλοφόρησαν δια μέσου αυτών, όταν ήδη τα ασβεστιτικά μάρμαρα ήταν θερμικά μεταμορφωμένα. Έτσι καταλήγουμε στην παραδοχή του μοντέλου διήθησης βάσει της θεωρίας του Korzhinski (1970). Σύμφωνα με αυτήν τη θεωρία έχουμε δύο μοντέλα μεταφοράς στοιχείων, της διάχυσης (diffusion) και της διήθησης-διαπότισης (percolation-infiltration).

Υπέρ ενός μοντέλου διήθησης για την περιοχή Ομερλί είναι τα ακόλουθα στοιχεία:

α. Το συνολικό εύρος των skarns, συμπεριλαμβανομένων των κοιτών και των σποραδικών εμφανίσεων, είναι γύρω στα 10-15 μέτρα. Σε αντίθεση, το πάχος των skarns που σχηματίζονται με διάχυση είναι της τάξης του εκατοστού και σπάνια του μέτρου.

β. Η παρουσία μετασωματικών ορυκτών κατά μήκος ρωγμών και λιθολογικών επαφών, απ' όπου προφανώς διευκολύνεται η κυκλοφορία των διαλυμάτων. Σε αντίθεση η διάχυση δεν οδηγεί ή πολύ σπάνια, στην πλήρωση ρωγμών, αφ' ενός λόγω απουσίας ροής του διαλύματος και αφ' ετέρου υπερκορεσμού του διαλύματος. Φυσικά η κίνηση των διαλυμάτων κατά μήκος των ρωγμών, χαρακτηριστικό της διήθησης, δεν αποκλείει και την διάχυση κατά την κάθετο κατεύθυνση.

γ. Η αυξημένη παρουσία ενός στοιχείου σε μία θέση, δεν αντισταθμίζεται από αντίστοιχη έλλειψη του ίδιου στοιχείου από άλλη θέση, όπως είναι στην περίπτωση της διάχυσης.

δ. Δεν παρατηρείται βαθμιαία μεταβολή στη σύσταση των ορυκτών ή σχηματισμός δακτυλίων αντίδρασης γύρω από τα ορυκτά (γεγονός συχνό κατά την διάχυση), αλλά αντίθετα φαίνεται ότι έγινε απότομη καθίζηση ορυκτών από υπερκορεσμένο διάλυμα.

Μετά το τέλος των μετασωματικών διαδικασιών, ακολούθησε στην περιοχή μία ασθενής φάση μετατροπής-εξαλλοίωσης των ορυκτών (μάλλον υδροθερμική), λόγω του συνδυασμού της βαθμιαίας πτώσης της θερμοκρασίας και της εισόδου H₂O. Έτσι έχουμε τις παρακάτω μετατροπέςεξαλλοιώσεις: Κλινοχουμίτης προς κλινόχλωρο,Φορστερίτης προς σερπεντίνη- χλωρίτη- τάλκη, και Σπινέλιος προς κλινόχλωρο- υδροταλκίτη-μανασεΐτη.

Ο λόγος των στοιχείων που εισχώρησαν στα δολομιτικά πετρώματα (Si, Al, Mg, Fe, OH, F) προς τα αντίστοιχα που συνθέτουν τον δολομίτη (Ca, Mg, CO₂) είναι μεγάλος. Η πηγή των πρώτων, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι κυρίως μαγματική, αλλά για ορισμένα στοιχεία και κυρίως για το Mg (που η περιεκτικότητά του στα skarns είναι μεγάλη), περισσότερο πιθανό είναι η κινητοποίησή του από γειτονικά πετρώματα (απόπλυση) από τα μαγματικά ρευστά, αφού αυτά ως προερχόμενα από 'γρανιτικό μάγμα'' δεν έχουν επαρκές Mg. Παράλληλα υπήρξε και απομάκρυνση στοιχείων από το σύστημα όπως Ca και CO₂.Το CO₂ είχε την δυνατότητα να φύγει ή στην ατμόσφαιρα μέσω των ρωγμών, ή να σχηματίσει νέο ασβεστίτη. Πράγματι, όπως αναφέρθηκε, έχει παρατηρηθεί σε επίπεδο λεπτής τομής η συνύπαρξη δολομίτη-ασβεστίτη. Οι δε θερμοκρασίες σχηματισμού καθορίζονται από την παραγένεση φοστερίτη-κλινόχωρο-σπινέλιο της οποίας η περιοχή σταθερότητας είναι μεταξύ 500-680°C (Korzhinskii 1968).





Σχήμα 4. Δολομιτικό μάρμαρο με διάσπαρτους κρυστάλλους σπινελίου (σπλ) και κλινοχουμίτη (κλχ). Διερχ. φως, κάθετα πρίσματα x10.



Σχήμα 6. Κρύσταλλος κλινοχουμίτη με τις χαρακτηριστικές πολυδυμίες. Περικλείει κρυστάλλους σπινελίου (σπλ). Διερχ. φως, κάθετα πρίσματα, x30.

Σχήμα 5. Skarn, αποτελούμενο από κρυστάλλους κλινοχουμίτη (κλχ) και κρυστάλλους σπινελίου (σπλ) μέσα σε κλινόχλωρο (κλν). Διερχ. φως,// πρίσματα, x10.



Σχήμα 7. Εξαλλοίωση του κλινοχουμίτη (κλχ) σε κλινόχλωρο, το οποίο σχηματίζει σφαιροειδείς προεξοχές στην περιφέρεια του κλινοχουμίτη (κλν). Διερχ. φως, // πρίσματα, x30.



Σχήμα 8. Το σχήμα 7 σε κάθετα πρίσματα.



Σχήμα 9. Φορστερίτης (φστ) σε επαφή με κλινοχουμίτη (κλχ) και με σπινελίους (σπλ). Διερχ. φως, // πρίσματα, x30.





Σχήμα 10. Ιδιόμορφος κρύσταλλος παργασιτικής κεροστίλβης (κρσ) σε επαφή με σπινέλιο (σπλ), με φορστερίτη (φστ) και με κλινοχουμίτη (κλχ). Διερχ. φως, // πρίσματα, x20.

Σχήμα 11. Δύο ιδιόμορφοι κρύσταλλοι παργασιτικής κεροστίλβης (κρσ) μέσα σε μάζα από κλινοχουμίτες και σπινέλιους. Διερχ. φως, // πρίσματα, x20.





Σχήμα 12. Ιδιόμορφος κρύσταλλος σπινελίου (σπλ) μέσα σε ένα σύνολο από κρυστάλλους κλινοχουμίτηφορστερίτη. Διερχ. φως, // πρίσματα, x20.

Σχήμα 13. Μεγάλος κρύσταλλος κλινόχλωρου με χαρακτηριστικές λαμέλλες, περικλείοντας κρυστάλλους σπινελίου (σπλ). Διερχ. φως, κάθετα πρίσματα, x20.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γκάρτζου Ε. Γ. 1981. Σχηματισμός χονδροδίτου εις αλκαλικά καρπονατιτικά συμπλέγματα. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρίας Τ. ΧV, σελ. 161-167.
- Κατιρτζόγλου Κ. & Γιαλόγλου Γ. 1991. Κοιτασματολογική μελέτη περιοχών Αγ.Κων/νου και Πότοκα Αγκίστρου Ν. Σερρών. Εσωτ. Εκθεση ΙΓΜΕ, Ξάνθη, σελ.25.
- Κούκουζας Κ. 1976. Επί της κοιτασματολογικής ερεύνης περιοχής Αγ.Κων/νου-Πότοκα Αγκίστρου Σερρών. Εσωτ. Εκθ. ΙΓΜΕ, σελ.57 Αθήνα.
- Burnham C. W. 1959. Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. Bull. Geol. Society of America, 70, 879-920.
- Deer W. A., Howie R. A, Zussman J. 1982. Rock-forming Minerals. V. IA orthosilicates p.p 379-117.
- Zachos S. & Dimades E. 1983. The geotectonic position of the Scalotis-Echinos granites and its relationship to the metamorphic formations of Greek Western and central Phodopes. Geol. Balc., 13, 5, p.p.17-24.
- Frey M., Hunziker J. C., Frank W., Bocguet J., Dal Piaz G. V., Jager E. & Niggli E. 1974. Alpine Metamorphism of the Alps-A Review. SMPM, 54 p.p. 247-290.

Guitard G. & Laffite P. 1958. Les calcaires metamorphiques et les skarns du pic des Costabonne (Pyrenees-Orientales). Sciences de la Terre T. VI No 1-2 p.p. 57-137.

Korzhinskii D. S. 1968. The theory of Metasomatic Zoning. Mineral. Deposita (Berl.) 3, p.p. 222-231. Moticska P. 1970. Petrographie und Strukturanalyse des westlichen Bergeller Massivs und seines Rahmens. SMPM 50, p.p. 355-444.

Papageorgakis J. 1961. Marmore und Kalksilikatfelse der Zone Ivrea-Verbano Zwischen Ascona und Candoglia. Διατριβή επί διδακτορία Zurich ή SMPM 41, p.p. 157-254.

Papanikolaou G. & Papagopoulos A. 1981. On the structural style of Southern Rhodope, Greece.Geol.Balc., 11, 3, p.p.13-22.

Tilley C. E. 1951. The zoned contact- skarns of the Broadford area, Skye: a study of boron- fluorine metasomatism in dolomites. Mineral. Magazine Vol. 29 No 214 p.p. 621-667.

Trommsdorff V. 1966. Beobachtungen zur Paragenese Forsterit (Klinohumit, chondrodit) - Klinochlor in metamorphen Dolomitgest einen des Lepontins SMPM 46, p.p.421-429.

Trommsdorff V. & Schwander H. 1969. Brucitmarmore in den Bergelleralpen. SMPM 49, p.p. 333-336.

Wenk E. 1963. Klinohumit und Chondrodit in Marmoren der Tessineralpen und der Disgrazia-Gruppe. SMPM 43, p.p. 287-293.

Wenk, H.R. 1970. Geologische Beobachtungen in Bergell. I. Gedanken zur Genese des Bergeller Granits. Ruckblick und Ausblick. SMPM 50, p.p. 321-348.

Wenk H. R & Maurizio R. 1970. Geological Observations in the Bergell Area (SE-Alps) II. Contact Minerals from Mt. Sissone-Cima di Vazzeda SMPM 50 p.p. 349-354.

Wetzel R. 1972. Zur Petrographie und Mineralogie der Furgg-Zone (Monte Rosa-Decke) SMPM 52, p.p.161-236.

ABSTRACT

MINERALOGICAL STUDY OF Mg-SKARNS WITH CLINOHUMITE AT THE OMERLI SITE AGGISTRO, SERRES

Dimou E.¹ and Koukouzas K.²

Department of Mineralogy-Petrology, IGME, 70, Messoghion str., 11527, Athens, edimou@igme.gr

² Maroussi, 2, Fidiou str.

Mg-skarn occurrences located in the dolomitic marbles at the Omerli site near Aggistro are studied. The dolomitic marbles are gradually enriched in metasomatic minerals, up to the full replacement and the formation of cohesive lenticular beds of skarns in the marbles.

The aplito-pegmatitic veins traversing the surrounding marbles as well as the granodiorite occurring in the broader area of Ahladohorio, are considered responsible for the phenomena of thermal metamorphism and metasomatism in the dolomites.

On the basis of mineralogical analytical methods (optical microscopy, X-Ray diffraction, micro-

analysis) the following metasomatic minerals in decreasing order, have been determined: Clinohumite (Mg, $Fe^{2^+})_9$ (SiO₄)₄(F,OH)₂, forsterite Mg₂SiO₄, spinel MgAl₂O₄, hornblende-pargasite NaCa₂ (MgFe^{2^+})₄ Al(Si₆Al₂)O₂₂(F,OH)₂, clinochlore (MgFe^{2^+})Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈, phlogopite $\label{eq:stars} \begin{array}{ll} NaCa_2 & (MgFe^{2^+})_4 & Al(Si_6Al_2)O_{22}(F,OH \\ KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2, \ dolomite, \ calcite. \end{array}$

The mineral chemistry and petrography of the above assemblages lead to the conclusion that the skarns at Omerli site constitute pure metasomatic concentrations at the expense of the dolomites, with addition of elements from external thermal source and removal of elements from the hosting dolomites. It is, therefore, an open chemical system and not an iso-chemical one.