



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ
ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ ΜΕΛΙΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΤΗ ΖΩΝΗ SKARN ΣΤΗ
ΜΑΡΩΝΕΙΑ ΡΟΔΟΠΗΣ, ΘΡΑΚΗ**

ΜΑΡΟΥΣΗ ΓΕΝΟΒΕΦΑ ΕΛΠΙΔΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2018

ΜΑΡΟΥΣΗ ΓΕΝΟΒΕΦΑ ΕΛΠΙΔΑ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ
ΜΕΛΙΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΤΗ ΖΩΝΗ SKARN ΣΤΗ ΜΑΡΩΝΕΙΑ ΡΟΔΟΠΗΣ, ΘΡΑΚΗ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέποντες Καθηγητές

Παπαδοπούλου Λαμπρινή

Μέλφος Βασίλειος



© Μαρούση Γενοβέφα Ελπίδα, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2018
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ ΜΕΛΙΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΤΗ ΖΩΝΗ SKARN ΣΤΗ ΜΑΡΩΝΕΙΑ ΡΟΔΟΠΗΣ, ΘΡΑΚΗ

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.

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	6
1. Εισαγωγή	7
2. Γεωλογία	8
2.1 Γεωλογία της Περιοδοπικής ζώνης στη Μακεδονία	8
2.2 Γεωλογία της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη	11
2.2.1 Ενότητες	11
2.2.2 Μεταμόρφωση και τεκτονική της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη	14
2.2.3 Μαγματισμός	16
3. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνας	19
3.1 Γεωλογία της περιοχής της Μαρώνας	19
3.2 Πετρολογία – Ορυκτολογία του πλουτωνίτη της Μαρώνας	21
4. Θερμομεταμόρφωση επαφής	23
4.1 Γενικά στοιχεία για τα skarn	23
4.2 Κερατίτες	25
4.3 Το skarn της Μαρώνας	26
5. Μελίλιθος	28
5.1 Ομάδα Μελίλιθου	28
5.2 Φυσικές και οπτικές ιδιότητες Μελίλιθου	31
5.3 Ορυκτοχημεία – Κρυσταλλοδομή Μελίλιθου	32
6. Αναλυτικές μέθοδοι έρευνας	35
7. Μελέτη του Μελίλιθου από το skarn της Μαρώνας	36
7.1 Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις	36
7.2 Ορυκτοχημεία	40
8. Συζήτηση - Συμπεράσματα	51
Βιβλιογραφία	58

Περίληψη

Ο σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας είναι η ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη του μελίλιθου που εμφανίζεται στη ζώνη skarn του πλουτωνίτη της Μαρώνειας στη Θράκη. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας, ο οποίος έχει σύσταση μονζογάββρου, διεισδύει σε πετρώματα της ενότητας Μάκρης της Περιοδοπικής ζώνης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ζώνης επαφής. Προς τα ανατολικά διεισδύει σε ασβεστιτικούς φυλλίτες σχηματίζοντας κερατίτες και προς τα δυτικά διεισδύει σε μάρμαρα δημιουργώντας μια ζώνη skarn. Το skarn είναι πλούσιο σε ασβέστιο και αργίλιο, αλλά φτωχό σε σίδηρο. Ο μελίλιθος εμφανίζεται στο έξω-skarn της ζώνης επαφής. Με βάση τη μελέτη των δειγμάτων της περιοχής, ο μελίλιθος βρίσκεται σε παραγένεση μαζί με γρανάτη σύστασης γροσσουλάριου – ανδραδίτη, βολλαστονίτη, πυρόξενο και κατά θέσεις βεζουβιανίτη. Οι μελίλιθοι είναι μικτοί κρύσταλλοι νατριούχου μελίλιθου $[\text{CaNaAl}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$, γκελενίτη $[\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})(\text{AlSiO}_7)]$ και ακερμανίτη $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$. Οι μικροαναλύσεις έδειξαν ότι ο μελίλιθος έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε αργίλιο, συνεπώς εμφανίζει τη σύσταση του γκελενίτη. Οι μελίλιθοι που παρουσιάζουν τη σύσταση του γκελενίτη θεωρείται ότι έχουν μεταμορφική προέλευση. Παρατηρήθηκε ότι ορισμένοι κρύσταλλοι μελίλιθου εμφανίζουν ζώνωση. Σ' αυτή την περίπτωση η σύσταση του μελίλιθου μεταβάλλεται από γκελενίτη στον πυρήνα, σε ακερμανίτη στην περιφέρεια. Η ύπαρξη μελίλιθου υποδηλώνει χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμού μέχρι $900\text{ }^\circ\text{C}$. Η παραγένεση μελίλιθου και γρανάτη στο skarn της Μαρώνειας υποδεικνύει συνθήκες σχηματισμού σε θερμοκρασίες $770 - 840\text{ }^\circ\text{C}$, πίεση 1 kb και $X_{\text{CO}_2} = 0,3 - 0,6$.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is the mineralogical and geochemical study of melilite which occurs in the skarn of the Maronia pluton in Thrace. The Maronia pluton, which has a composition of monzogabbro, penetrates the rocks of the Makri unit that belongs to the Circum Rhodope Belt, resulting in the creation of a contact zone. To the east, the pluton intrudes calcareous phyllites forming hornfels while to the west it intrudes marbles forming a skarn zone. The skarn is rich in calcium and aluminum, but poor in iron. Melilite occurs in the exoskarn of the contact zone. According to the study of the samples, melilite is in paragenesis along with garnet of grossular - andradite composition, wollastonite, pyroxene and vesuvianite in some cases. Melilites are solid solutions of soda-melilite $[\text{CaNaAl}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$, gehlenite $[\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})(\text{AlSiO}_7)]$ and akermanite $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$. Microanalyses showed that melilite has high aluminum content, therefore shows the composition of gehlenite. Melilites which present the composition of gehlenite are considered to have metamorphic origin. Certain melilite crystals exhibited zoning, with the composition of melilite ranging from gehlenite in the core to akermanite in the rim. Melilite occurrence indicates low pressures and high temperatures of formation, up to 900 °C. The assemblage of melilite and garnet points to conditions of formation at temperatures between 700 – 840 °C, pressure at 1 kb and $X_{\text{CO}_2} = 0,3 - 0,6$.

1. Εισαγωγή

Σκοπός της εργασίας είναι η ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη του μελίλιθου από τη ζώνη skarn της Μαρώνειας, η οποία βρίσκεται ΝΑ του νομού Ροδόπης. Στην Ελλάδα δεν έχουν βρεθεί αλλού παρόμοιες εμφανίσεις μελίλιθου. Ωστόσο, στο Λαύριο βρέθηκε εμφάνιση του ορυκτού σε περιφερειακές σκωρίες.

Η Μαρώνεια είναι μια περιοχή με ιδιαίτερο γεωλογικό ενδιαφέρον. Εμφανίζει μία πληθώρα πετρωμάτων, όπως μεταμορφωμένων και πλουτωνικών, ηφαιστειακών υλικών και νεογενών ιζημάτων. Η περιοχή είναι γνωστή για το αρχαίο λατομείο εξόρυξης μαρμάρων στη Μαρμαρίτσα, για το λατομείο εκμετάλλευσης μυλόπετρας στα Πετρωτά, όπου παρατηρείται και η εμφάνιση λαπιλλικών τόφφων, καθώς επίσης και για το σπήλαιο της στις πλαγιές του Ίσμαρου.

Το skarn της Μαρώνειας παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον, καθώς εμφανίζει μοναδικές και σπάνιες παραγενέσεις ορυκτών. Το skarn σχηματίζεται από την επαφή του μονζογάββρου με τους ασβεστιτικούς φυλλίτες και τα μάρμαρα της ενότητας Μάκρης. Η παρούσα εργασία μελετά τόσο το endoskarn όσο και το exoskarn, με ιδιαίτερη έμφαση στο τελευταίο, όπου και παρατηρείται η εμφάνιση του μελίλιθου.

Τα στάδια που πραγματοποιήθηκαν για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας ήταν:

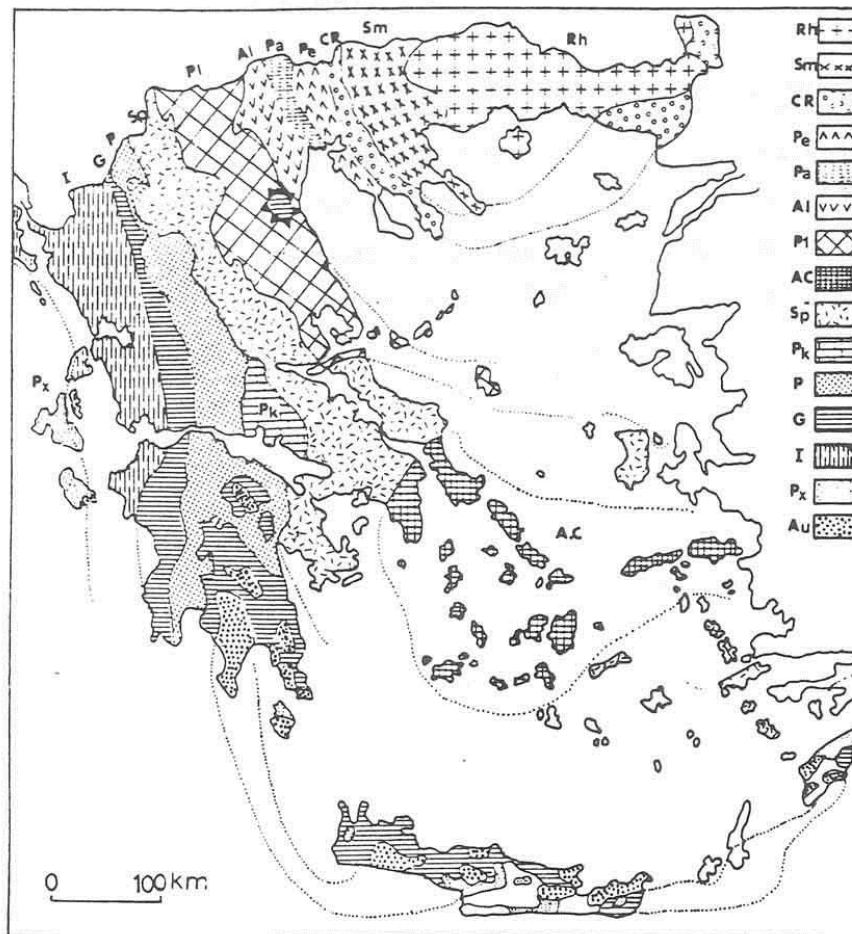
1. Μελέτη βιβλιογραφίας της γεωλογίας της περιοχής.
2. Μακροσκοπική μελέτη των δειγμάτων από το skarn.
3. Κατασκευή λεπτών – στιλπνών τομών και μικροσκοπική παρατήρησή τους στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός.
4. Χημική ανάλυση των ορυκτών με ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (S.E.M.) συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (E.D.S.) στο διατμηματικό εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ.
5. Εξαγωγή συμπερασμάτων με βάση τα αποτελέσματα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες καθηγητές της διπλωματικής μου εργασίας: τη κα. Α. Παπαδοπούλου για τις συμβουλές και το ενδιαφέρον κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας, καθώς και τον κ. Β. Μέλφο για τη βοήθεια και την καθοδήγησή του στη διάρκεια των σπουδών μου.

2. Γεωλογία

2.1 Γεωλογία της Περιοδοποπικής ζώνης στη Μακεδονία

Η περιοχή μελέτης ανήκει στην Περιοδοποπική ζώνη των Εσωτερικών Ελληνίδων. Καθιερώθηκε από τους Kauffmann et al. (1976) ως η πιο εσωτερική ζώνη των Ελληνίδων με το όνομα Circum Rhodope belt. Εκτείνεται με διεύθυνση ΒΔ - ΝΑ μεταξύ της Σερβομακεδονικής μάζας (ανατολικό όριο) και της ζώνης Αξιού (δυτικό όριο). Αναλυτικότερα, προεκτείνεται από τα Ελληνογιουγκοσλαβικά σύνορα προς τα ΝΑ στη λίμνη Λαγκαδά, τον κορμό της Χαλκιδικής και τη χερσόνησο της Σιθωνίας. Εκεί κάμπτεται προς τα ΒΑ και με διεύθυνση ΝΔ - ΒΑ περνάει από την άκρη της χερσονήσου του Άθω, προεκτεινόμενη υποθαλάσσια προς το νησί της Σαμοθράκης και την περιοχή Αλεξανδρούπολης - Έβρου (Μουντράκης 2010). Έτσι, η ζώνη σχηματίζει ένα τόξο με πυρήνα τη Ροδόπη (Σχ. 2.1).



Σχήμα 2.1. Γεωτεκτονικός χάρτης των Ελληνίδων ζωνών. CR: Περιοδοποπική ζώνη (Mountrakis et al. 1983).

Όσον αφορά τη λιθοστρωματογραφία, η Περιοδοπική ζώνη, και συγκεκριμένα το δυτικό τμήμα της, αποτελείται από τα ανατολικά προς τα δυτικά από τρεις ενότητες:

- I. Την ενότητα Ντεβέ Κοράν - Δουμπιά. Ο κατώτερος σχηματισμός της είναι αυτός του Εξαμιλίου και περιλαμβάνει μετακλαστικά ιζήματα ηλικίας Περμίου. Πάνω από το σχηματισμό Εξαμιλίου συναντάται μια ηφαιστειοϊζηματογενής σειρά Περμίου - Κάτω Τριαδικού με εναλλαγές ηφαιστειακών και ιζηματογενών υλικών. Η ηφαιστειότητα αυτή του Περμοτριάδικου με όξινα και βασικά πετρώματα χαρακτηρίζεται διεθνώς με τον όρο bimodal ηφαιστειότητα (Ασβεστά 1992). Πάνω από την ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά εμφανίζεται μια ανθρακική σειρά ηλικίας Μέσου Τριαδικού - Μέσου Ιουρασικού. Η σειρά αυτή είναι νηριτική, ωστόσο περιλαμβάνει και κάποια στοιχεία πελαγικής φάσης, όπως ερυθρούς ασβεστόλιθους με αμμωνίτες.
- II. Την ενότητα Μελισχωρίου - Χολομώντα. Ο κατώτερος σχηματισμός της συγκεκριμένης ενότητας είναι μάρμαρα και ανακρυσταλλωμένοι ασβεστόλιθοι ηλικίας Μέσου - Άνω Τριαδικού με συχνές παρεμβολές γραφιτικών φυλλιτών και σερικιτικών σχιστολίθων. Από πάνω βρίσκεται ο «φλύσχος Σβούλας», ένας σχηματισμός φλύσχη με τουρβιδικές εναλλαγές και ολισθόλιθους από Τριαδικά μάρμαρα. Ο σχηματισμός αυτός έχει ηλικία Κάτω - Μέσο Ιουρασικό.
- III. Την ενότητα Άσπρης Βρύσης - Χορτιάτη. Το κατώτερό της τμήμα αποτελείται από Περμοτριάδικά μετακλαστικά, ηφαιστειοκλαστικά και νηριτικά ανθρακικά ιζήματα όμοια με αυτά της ενότητας Ντεβέ Κοράν - Δουμπιά. Το ανώτερό της τμήμα αποτελείται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας (κερατόλιθοι, πηλίτες) με παρεμβολές οφειολιθικών σωμάτων, καθώς και μεταμορφωμένων πετρωμάτων όξινης μαγματικής προέλευσης. Αυτά τα πετρώματα ονομάζονται «Μαγματική σειρά Χορτιάτη» και έχουν ηλικία Κάτω - Μέσο Ιουρασικό.

Από παλαιογεωγραφική και γεωτεκτονική άποψη, η Περιοδοπική ζώνη αναπτύσσεται σε ένα ηπειρωτικό περιθώριο (αυτό της Σερβομακεδονικής) με την ενότητα Μελισχωρίου - Χολομώντα ως ηπειρωτική κατωφέρεια, την ενότητα

Άσπρης βρύσης - Χορτιάτη ως λεκάνη βαθειάς θάλασσας και με υφαλοκρηπίδα την ενότητα Ντεβέ Κοράν - Δουμπιά.

Στην Περιοδοπική ζώνη λαμβάνουν χώρα δύο είδη μεταμόρφωσης, μία μεταμόρφωση υψηλής πίεσης ηλικίας Άνω - Μέσου Ιουρασικού και μια πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση ηλικίας Άνω Ιουρασικού - Κάτω Κρητιδικού. Από το Άνω Κρητιδικό και έπειτα οι συνθήκες είναι ψυχρές.

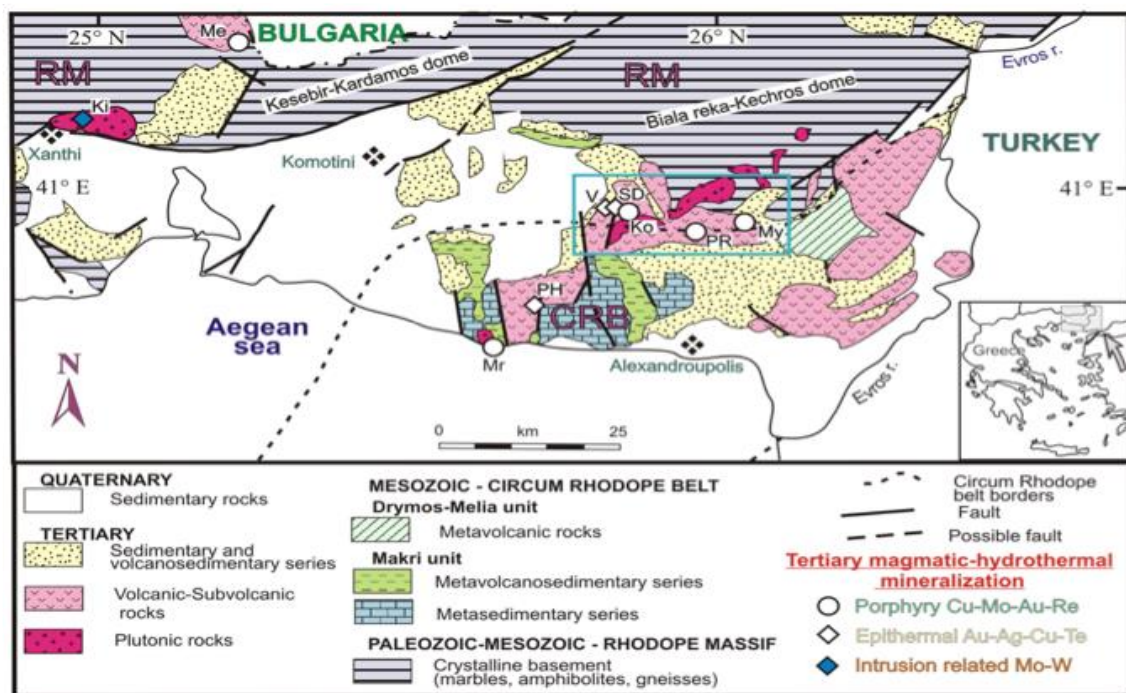
Όσον αφορά την τεκτονική παραμόρφωση της Περιοδοπικής ζώνης, παρατηρούνται δύο φάσεις πτυχώσεων. Ταυτόχρονα με την πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση παρατηρείται συμπιεστική τεκτονική με την ανάπτυξη ισοκλινών πτυχών με σχιστότητα s_1 . Η δεύτερη φάση πτυχώσεων περιλαμβάνει ασύμμετρες-κατακείμενες πτυχές με σχιστότητα s_2 . Κατά το Παλαιόκαινο - Ηώκαινο εμφανίζονται ανάστροφα ρήγματα και πτυχές τύπου knick, δηλαδή έχουμε ημιθραυσιγενή (semi – brittle) και ημιπλαστική (semi – ductile) παραμόρφωση. Στο Ηώκαινο - Ολιγόκαινο έχουμε εκτατική τεκτονική με κανονικές ζώνες διάτμησης. Κατά το Ολιγόκαινο - Μειόκαινο η Περιοδοπική ζώνη υπέστη μια ισχυρή μεταμεταμορφική παραμόρφωση που χαρακτηρίστηκε (Tranos et al. 1999) ως τεκτονική μεταφορά της συμπίεσης (transpressional). Η τεκτονική αυτή συνδέεται με το όριο της Σερβομακεδονικής με την Περιοδοπική. Σύμφωνα με τους Tranos et al. (1999) η τεκτονική δομή της Περιοδοπικής ζώνης αποτελείται από Μεσοζωικά και Τριτογενή μεταμορφικά τεκτονικά λέπια με κύρια διεύθυνση ΝΔ. Κοντά στο όριο της Περιοδοπικής ζώνης με τη Σερβομακεδονική μάζα κυριαρχούν τεκτονικά λέπια με διεύθυνση ΒΑ προκαλώντας επώθηση της Περιοδοπικής ζώνης στη Σερβομακεδονική μάζα.

Συγκεκριμένα, το όριο αυτό είναι ένα δεξιόστροφο οριζόντιας μετατόπισης (strike slip) ρήγμα που συνδέεται με συμπίεση. Η συνέχεια αυτού του ρήγματος βρίσκεται στο Άγιο Όρος κοντά στο όρος Άθως. Το ρήγμα αποκόλλησης (detachment fault) του Στρυμόνα που οριοθετεί τη μάζα της Ροδόπης με τη Σερβομακεδονική μάζα έχει ηλικία Ολιγόκαινο - Μειόκαινο και δημιουργεί αυτήν την transpression τεκτονική. Πρόκειται για ολίσθηση παράλληλα στη ρηξιγενή ζώνη με ταυτόχρονη σύγκλιση των εκατέρωθεν του ρήγματος ρηξιτεμαχών.

2.2 Γεωλογία της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη

2.2.1 Ενότητες

Η Περιοδοπική ζώνη στη Θράκη (το ανατολικό τμήμα της Περιοδοπικής ζώνης) αποτελείται από ανατολικά προς τα δυτικά από την ενότητα Δρυμού – Μελίας και από την ενότητα Μάκρης (Σχ. 2.2). Η Μαρώνια ανήκει στην ενότητα Μάκρης, η οποία έχει ονομαστεί «Σειρά Φυλλιτών» (Μαράτος & Ανδρονόπουλος 1964β). Βρίσκεται δυτικά από την Αλεξανδρούπολη και εκτείνεται μέχρι το όρος Ίσμαρος και τη Ξυλαγανή. Η ενότητα Μάκρης βρίσκεται σε ασυμφωνία με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της μάζας της Ροδόπης και αποτελείται από την υποκείμενη μεταϊζηματογενή σειρά και από την υπερκείμενη μεταφαιστειοϊζηματογενή σειρά ή σειρά πρασινοσχιστολίθων (Papadopoulos 1982).



Σχήμα 2.2. Γεωλογικός χάρτης της Βορειοανατολικής Ελλάδας (Melfos et al. 2002, Voudouris et al. 2013).

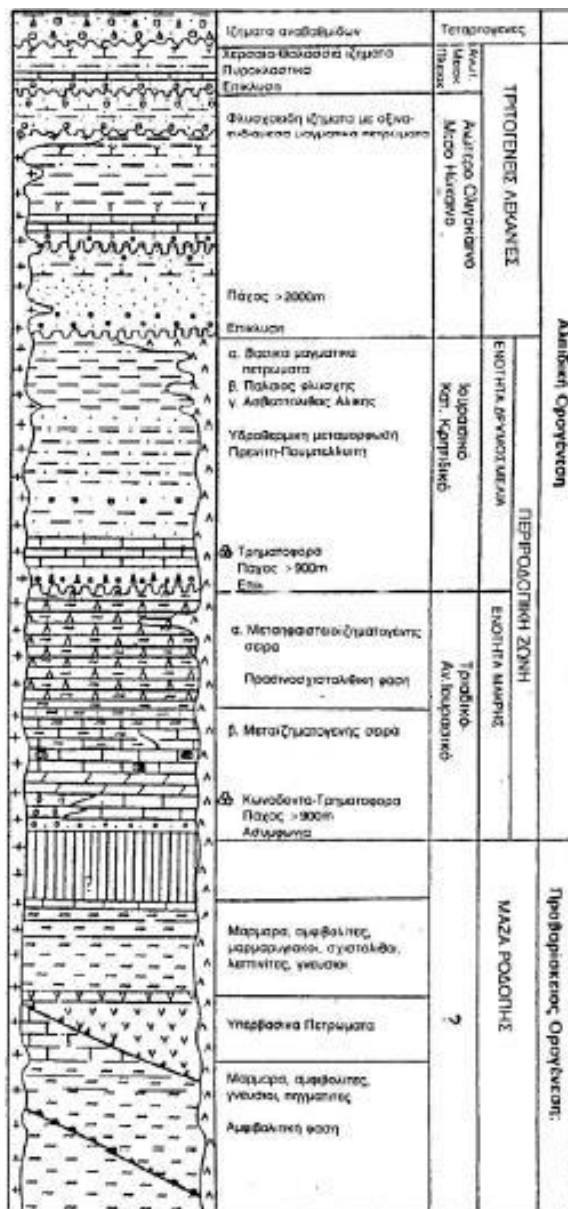
Η υποκείμενη μεταϊζηματογενής σειρά έχει πάχος μεγαλύτερο από 500m (Πομόνη – Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988). Στον κατώτερο ορίζοντα εντοπίζονται αδρόκοκοι κλαστικοί σχηματισμοί, μετακροκαλοπαγή, μεταγραουβάκες και

μεταχαλαζίτες. Τα πετρώματα αυτά δηλώνουν τη φάση επίκλυσης. Ο ανώτερος ορίζοντας περιλαμβάνει κυρίως ανθρακικά πετρώματα με παρεμβολές χαλαζιακών – σερικιτικών φυλλιτών και χαλαζιακών σχιστολίθων. Τα ανθρακικά πετρώματα εμφανίζουν χαρακτηριστικά απόθεσης σε συνθήκες ρηχής θάλασσας και έχουν Τριαδική - Άνω Ιουρασική ηλικία. Χαρακτηριστικό των ανθρακικών αυτών πετρωμάτων είναι η κατακόρυφη και πλευρική μεταβολή που παρουσιάζουν προς τα σχιστοποιημένα πετρώματα της μεταηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς.

Η υπερκείμενη μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά έχει επίσης πάχος μεγαλύτερο από 500m. Στη σειρά αυτή εμφανίζονται κυρίως πρασινοσχιστόλιθοι, χλωριτικοί, ταλκικοί και μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, καθώς και χαλαζίτες (Κουρής 1980, Παπαδόπουλος 1980, 1982 και Πομόνη - Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988, Magganas et al. 1991). Τα πετρώματα αυτά προήλθαν από ηφαιστειακά πετρώματα βασικής και ενδιάμεσης σύστασης, με πιθανή και την πυροκλαστική προέλευση (Μαγκανάς 1988). Πάνω από αυτά εμφανίζεται ένας φυλλιτικός σχηματισμός (Κουρής 1980). Η σειρά αυτή αντιστοιχεί λιθολογικά στο σύμπλεγμα πρασινοσχιστολίθων ηλικίας Μέσου - Άνω Ιουρασικού της Βουλγαρίας (Boyanov & Trifonova 1978). Οι πρασινοσχιστόλιθοι της σειράς και τα μεταηφαιστειακά πετρώματα και οι μετατόφοι της ενότητας Δρυμού – Μελίας θεωρούνται από τον Chelioti (1986) ως μια ενιαία ενότητα ενός ηφαιστειοϊζηματογενούς σχηματισμού. Η σειρά αυτή θεωρήθηκε από τον Chelioti (1986) ως μία ξεχωριστή ενότητα που ονομάζεται ενότητα Πρασινοσχιστολίθων και περιλαμβάνει τόσο μεταηφαιστειακά πετρώματα, όπως μαξιλαροειδείς λάβες, ροές λάβας και λατυποπαγή λάβας, όσο και μετατόφους υποθαλάσσιας προέλευσης.

Η ενότητα Δρυμού - Μελίας, η οποία εμφανίζεται ΒΑ της Αλεξανδρούπολης, είναι ασύμφωνη με την υποκείμενη ενότητα Μάκρης και έχει πάχος μεγαλύτερο από 900m (Πομόνη – Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988). Στην ενότητα αυτήν παρατηρούνται γραουβάκες, χαλαζιακοί ψαμμίτες, χαλαζίτες, αργιλικοί σχιστόλιθοι και στη βάση εμφανίζεται ένα τεκτονικό λατυποπαγές με μικρό πάχος (Κουρής 1980, Παπαδόπουλος 1982). Όπως αναφέρουν οι Cheliotis (1986) και Μαγκανάς (1988), στον κατώτερο ορίζοντα αυτής της ενότητας εμφανίζονται βασικές ή ενδιάμεσες λάβες και πυροκλαστικά πετρώματα. Ο ανώτερος ορίζοντας της ενότητας ταυτίζεται

με τον «άτυπο» φλυσχοειδή σχηματισμό (Boyanov & Budurov 1979) και έτσι συμπίπτει με τον «φλύσχη της Σβούλας» της ενότητας Μελισσοχωρίου – Χολομώντα (Σχ. 2.3).



Σχήμα 2.3. Στρωματογραφική στήλη της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη (κατά Πομόνη – Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλο 1988).

Οι απόψεις για την ηλικία των πετρωμάτων τόσο της ενότητας Μάκρης, όσο και της ενότητας Δρυμού - Μελίας δίστανται. Αναλυτικότερα, για την ενότητα Μάκρης, οι ασβεστόλιθοι του ορίζοντα φυλλιτών, δυτικά του χωριού, χρονολογήθηκαν από τους Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1965) με τη βοήθεια απολιθωμάτων ως Περμοτριάδικοί. Οι ίδιοι θεώρησαν τους ασβεστόλιθους του ανώτερου ορίζοντα

φυλλιτών, κοντά στο χωριό Αλική, ως Άνω Τριαδικής – Κάτω Κρητιδικής ηλικίας. Όσον αφορά τους φυλλίτες και τους πρασινοσχιστόλιθους της ενότητας, ο Κουρής (1980) θεώρησε ότι είναι Ιουρασικής – Κάτω Κρητιδικής ηλικίας, ενώ ο Παπαδόπουλος (1982) θεώρησε Τριαδική – Άνω Ιουρασική ηλικία.

Για την ενότητα Δρυμού - Μελίας, σύμφωνα με τον Κουρή (1980), αυτή έχει Άνω Κρητιδική ηλικία, ενώ σύμφωνα με τον Παπαδόπουλο (1982) Ιουρασική - Κάτω Κρητιδική ηλικία. Ωστόσο, σύμφωνα με τη μελέτη απολιθωμάτων προσδίδεται από τον Kopp (1965) Ιουρασική ηλικία. Επίσης, ο Τρικκαλινός (1954) θεώρησε Άνω Ιουρασική ηλικία, λόγω της παρουσίας αμμωνιτών. Με βάση στρωματογραφικούς συσχετισμούς οι Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1964γ) προσδίδουν Τριτογενή ηλικία και ο Bitzios et al. (1981) Άνω Κρητιδική - Παλαιογενή.

2.2.2 Μεταμόρφωση και τεκτονική της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη

Σύμφωνα με τον Μαγκανά (1988), οι σχηματισμοί της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη επηρεάστηκαν από ποικίλα μεταμορφικά και παραμορφωτικά γεγονότα συνδεδεμένα με ορογενετικές κινήσεις αλλά και υδροθερμική δράση.

Αναλυτικότερα, όσον αφορά την ενότητα Μάκρης, σύμφωνα με τους Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1965α,β) οι γεωλογικοί σχηματισμοί έχουν υποστεί μέτρια ή ασθενή μεταμόρφωση. Σύμφωνα με τους Κουρής (1980) και Παπαδόπουλος (1982), η ανώτερη μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά υπέστη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Με βάση τον Chelioti (1986) προσδίδεται μεταμόρφωση χαμηλού βαθμού. Οι Papadopoulos et al. (1989) ισχυρίζονται ότι ο σχηματισμός των πετρωμάτων της ενότητας έγινε υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας περίπου 350 °C. Ο Μαγκανάς (1988) δέχεται μια πολύ χαμηλού έως χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση για τη μεταϊζηματογενή σειρά, ενώ για τη μεταηφαιστειοϊζηματογενή θεωρεί πίεση κατά τη μεταμόρφωση $\geq 2\text{kb}$ και θερμοκρασία 300 έως 475 °C.

Όσον αφορά την ενότητα Δρυμού - Μελίας ο Cheliotis (1986) θεωρεί για τα ηφαιστειακά πετρώματα μία πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση. Ο Μαγκανάς

(1988) υπολόγισε θερμοκρασίες μεταμόρφωσης από 220 έως 350 °C με πίεση από 1 έως 4kb.

Ωστόσο, σύμφωνα με τον Ιωαννίδη κ.ά. (1998) τα μεταϊζήματα της ενότητας Μάκρης έχουν υποστεί μεταμόρφωση υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας στην πρασινοσχιστολιθική φάση μεταμόρφωσης, σε πιέσεις 5,6 έως 7,5 kb και θερμοκρασίες 310 έως 340 °C.

Όσον αφορά την τεκτονική στην Περιοδοπική ζώνη της Θράκης οι Kondoroulou & Pavlides (1990) θεωρούν ότι οι κύριες διευθύνσεις των ρηγμάτων στα πετρώματα είναι BBD - NNA, BA - NΔ και A - Δ. Όμοια, οι Κωνσταντινίδης κ.ά. (1983) εντόπισαν πτυχές με άξονες πτύχωσης BA - BBA και κλίση A - Δ, καθώς και τρία συστήματα τεκτονικών διαρρήξεων με διευθύνσεις BBD - NNA, BBA - NNΔ και A - Δ. Επιπρόσθετα, οι Μαράτος & Ανδρονόπουλος (1965α,β) επιβεβαίωσαν την παρουσία ομαλών πτυχών με τα ίδια στοιχεία.

Στην περιοχή μελέτης εμφανίζεται το ενεργό ρήγμα Μαρώνειας – Μάκρης (Εικ. 2.1). Πρόκειται για ρήγμα αποκόλλησης (detachment fault) το οποίο έχει ηλικία Ολιγοκαίνου και διεύθυνση BA – NΔ. Οριοθετεί την ακτογραμμή της Θράκης μεταξύ του Αγίου Χαραλάμπου της Μαρώνειας και της Αλεξανδρούπολης. Στο ρήγμα παρατηρούνται διεισδύσεις μονζογάββρου και πορφυριτικού μικρογρανίτη. Οι μεταλλοφορίες Py, Crpy, Mo, Mt, οι οποίες παρατηρούνται κυρίως στα μάρμαρα της Μαρμαρίτσας, είναι άμεσα συνδεδεμένες με το ρήγμα. Στη θέση Μαρμαρίτσα εμφανίζεται και ο καθρέπτης του ρήγματος.



Εικόνα 2.1. Ρήγμα Μαρώνειας – Μάκρης.

2.2.3 Μαγματισμός

Στη Θράκη (τόσο στη μάζα της Ροδόπης, όσο και στην Περιοδοτική ζώνη) εμφανίζονται πλουτωνικά, υποηφαιστειακά και ηφαιστειακά μαγματικά σώματα ηλικίας Τριτογενούς. Σε διάφορα σημεία στη Θράκη εμφανίζονται μάγματα, με ασβεσταλκαλική έως θολεϊτική και σωσσονιτική σύσταση, καθώς και bimodal ηφαιστειότητα, τα οποία συνδέονται με την εμφάνιση αρκετών μεταλλοφοριών, καθώς και πολύτιμων μετάλλων (Moritz et al. 2010). Ο μαγματισμός που παρατηρείται αρχίζει με πετρώματα θολεϊτικής σύστασης, συνεχίζοντας με διεισδύσεις ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα (Cheliotis, 1986).

Με βάση τον Μαγκανά (1988), αυτή η μαγματική δραστηριότητα ξεκίνησε κατά το Μεσοζωικό και συνεχίστηκε μέχρι το Τριτογενές. Συγκεκριμένα, από το Μεσοζωικό μέχρι και το τέλος του, η συμπίεστική τεκτονική είχε ως αποτέλεσμα την βύθιση της Γκοτβάνας κάτω από την Ευρασία και το κλείσιμο του ωκεανού της Νεοτηθύος. Στο

Τριτογενές παρατηρείται εφελκυστική τεκτονική, με κατάρρευση των καλυμμάτων, εμφάνιση τεκτονικών παραθύρων και έντονο μαγματισμό.

Σύμφωνα με τους Μαράτο & Ανδρονόπουλο (1965β,γ), παρουσιάζεται ανατολικά της Μάκρης, στην περιοχή των Πετρωτών, ένα γαββρικό πέτρωμα, και στην περιοχή της Μελίας ένα διαβασικό. Τα πετρώματα αυτά θεωρούνται μεταγάββροι, οι οποίοι προέρχονται από βασικά πλουτωνικά πετρώματα (Μαγκανάς 1988). Το γαββρικό πέτρωμα είναι σύμφωνα με τον Biggazzi et al. (1989) Άνω Ιουρασικής ηλικίας (περίπου 150 Ma). Για το διαβασικό πέτρωμα αντίστοιχα, που διεισδύει υπό μορφή φλεβών στην ενότητα Μάκρης και Δρυμού – Μελίας, οι Κουρής (1980) και Παπαδόπουλος (1982) θεωρούν ηλικία Άνω Κρητιδική - Κάτω Ηωκαινική. Οι διαβασικές αυτές φλέβες θεωρήθηκαν αργότερα ως μεταδιαβάσες ή μεταλάβες. Ίδια πετρώματα απαντώνται και στη Βουλγαρία (Boyanov & Trifonova 1978).

Ακόμη, παραδείγματα πλουτωνικών πυριγενών πετρωμάτων Τριτογενούς ηλικίας στην Περιοδοπική ζώνη αποτελούν ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας (Δορυφόρου 1990, Παπαδοπούλου 2003), καθώς και ο γρανίτης της Σαμοθράκης. Σημαντική είναι και η εμφάνιση ηφαιστειακών πετρωμάτων. Έχει αναφερθεί από τον Κουρή (1980) η παρουσία ανδεσιτικών τόφφων και πυροκλαστικών πετρωμάτων ηλικίας Άνω Ηωκαίνου ανατολικά της Ξυλαγανής. Τα πετρώματα αυτά είναι σύμφωνα με τον Chelioti (1986) μετατόφοι και μεταλάβες της ενότητας Δρυμού – Μελίας και της ενότητας πρασινοσχιστολίθων.

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα στη Θράκη ξεκίνησε κατά το Μέσο Ηώκαινο, συνεχίστηκε κατά το Ολιγόκαινο και ολοκληρώθηκε κατά το Κάτω Μειόκαινο. Διακρίθηκε σε δύο περιοχές: η μία βρίσκεται βόρεια της Ξάνθης (Eleftheriadis & Lippolt, 1984, Eleftheriadis, 1995) και η άλλη βρίσκεται στη δυτική Θράκη, στην περιοχή του Έβρου (Eleftheriadis et al. 1989, Christofides et al. 2001b). Τα περισσότερα ηφαιστειακά προϊόντα είναι υψηλού Κ ασβεσταλκαλικού έως σωσσονιτικού χαρακτήρα ενδιάμεσα πετρώματα. Τα τελευταία ηφαιστειακά προϊόντα είναι τόσο ενδιάμεσα, όσο και όξινα.

Όσον αφορά τα πλουτωνικά πετρώματα, κυριαρχούν γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες, χαλαζιακοί μονζονίτες, διορίτες, και γάββροι. Οι χαλαζιακοί μονζονίτες υπερτερούν σε σχέση με τα υπόλοιπα πλουτωνικά πετρώματα (Del Moro et al. 1988).

Σύμφωνα με μελέτες, τα πετρώματα αυτά έχουν Ηωκαινική – Ολιγοκαινική ηλικία και ασβεσταλκαλικό έως σωσσονιτικό χαρακτήρα.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για τον εντοπισμό του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος, όπου σχηματίστηκαν τα ηφαιστειακά πετρώματα της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη. Ο Magganas et al. (1991) αναφέρει το σχηματισμό των πρασινοσχιστολίθων από αρχικούς βασάλτες σε οπισθοτόξια λεκάνη, με ακόλουθη απόθεση μεταηφαιστιτών θολειτικής σύστασης σε ένα σύστημα ηφαιστειακού τόξου.

Μελέτη των ηφαιστειακών πετρωμάτων του σχηματισμού Εξαμιλίου έδειξε ότι η όξινη ηφαιστειότητα είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ύπαρξη ηφαιστειακού τόξου, ενώ η βασική ηφαιστειότητα σχετίζεται με την ύπαρξη οπισθοτόξιας λεκάνης (Kougoulis et al. 1990).

3. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας

3.1 Γεωλογία της περιοχής της Μαρώνειας

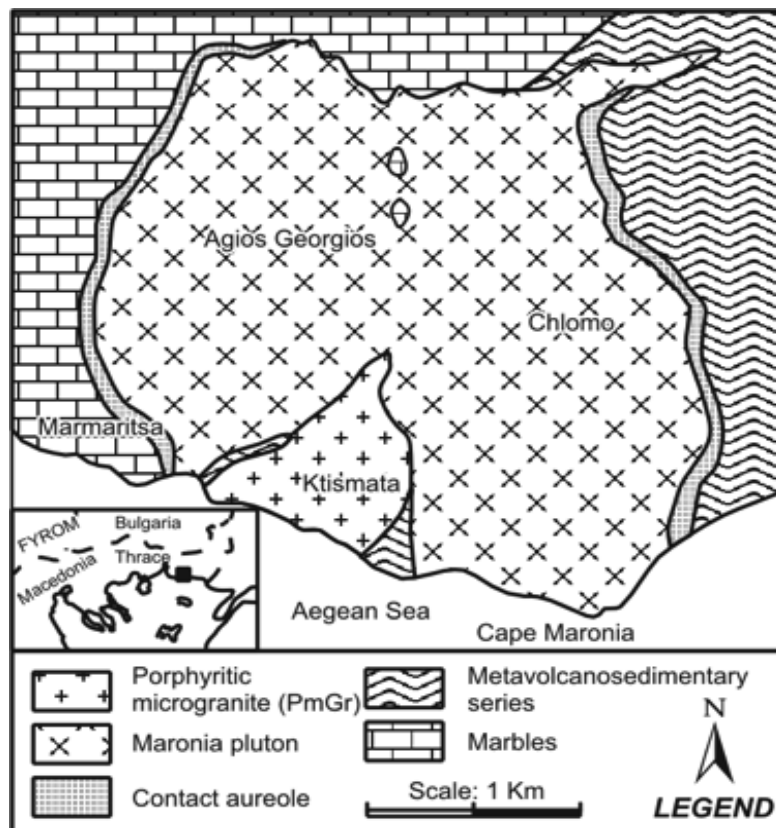
Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας έχει έκταση περίπου 6 km² και είναι Ολιγοκαινικής ηλικίας (28,7 Ma) όπως βρέθηκε με τη μέθοδο ραδιοχρονολόγησης Rb – Sr (Del Moro et al. 1988, Παπαδοπούλου 2003). Συνεπώς, ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας είναι συνδεδεμένος με τον Τριτογενή μαγματισμό που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια του Ολιγοκαίνου – Κάτω Μειόκαινου στο βορειοελλαδικό χώρο (Σχ. 3.1.). Ο μαγματισμός αυτός είναι συνδεδεμένος με τη μεταορογενετική έκταση κατά την υποβύθιση της Αφρικανικής λιθοσφαιρικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική. Βασικό χαρακτηριστικό του αποτελεί η συνύπαρξη βασικής και ενδιάμεσης σύστασης μαγμάτων μανδουακής προέλευσης με υψηλού K, σωσσονιτική ή υπερκαλιούχα λαμπροφυρική συγγένεια, καθώς και τυπικών ασβεσταλκαλικών μαγμάτων (Christofides et al. 1998).

Ο πλουτωνίτης καλύπτει την έκταση του βουνού Ίσμαρος και εκτείνεται νότια μέχρι τη θάλασσα. Διεισδύει στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της ενότητας Μάκρης, αποτελούμενο από μάρμαρα, μεταγραουβάκες, μετακροκαλοπαγή, ασβεστιτικούς φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθους και γνευσίους (Σιδέρης 1975, Δορυφόρου 1990, Mroskos & Doryphoros 1993).

Αποτελεί μια υψηλού K μαγματική διείσδυση και διαχωρίζεται σε τρεις βασικούς πετρογραφικούς τύπους: βασικής, ενδιάμεσης και όξινης σύστασης. Η εξέλιξή του εξαρτάται τόσο από τις διαδικασίες διαφοροποίησης, όσο και από τις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και από άλλες φυσικοχημικές συνθήκες.

Σύμφωνα με ισοτοπικές και γεωχημικές αναλύσεις αποδεικνύεται ότι η πετρογραφική ομάδα βασικής σύστασης αντιπροσωπεύει ένα μάγμα, το οποίο εξελίσσεται ισοτοπικά σε ενδιάμεση σύσταση. Η εξέλιξη της πετρογραφικής ομάδας της ενδιάμεσης σύστασης μπορεί να περιγραφεί από μια διαδικασία κλασματικής κρυστάλλωσης και αφομοίωσης του μάγματος. Η πετρογραφική ομάδα όξινης σύστασης δεν είναι συνδεδεμένη γενετικά με τις υπόλοιπες ομάδες, καθώς

αντιπροσωπεύει τήγματα του φλοιού. Συγκεκριμένα, η όξινη ομάδα είναι πιθανό να προέρχεται από μερική τήξη γνευσίων (Papadopoulou et al. 2004).



Σχήμα 3.1. Γεωλογικός χάρτης του πλουτωνίτη της Μαρώνειας (Papadopoulou et al. 2004).

Στα ανατολικά – βορειοανατολικά εμφανίζονται έντονα φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης, καθώς ο πλουτωνίτης διεισδύει και έρχεται σε επαφή με τα μεταφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα της ενότητας Μάκρης. Αυτό έχει ως επακόλουθο το σχηματισμό κερατιτών. Στα βόρεια και στα δυτικά παρατηρούνται φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης επαφής, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ζώνης skarn, καθώς ο πλουτωνίτης διεισδύει στα μάρμαρα της μεταϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (Παπαδόπουλος 1982). Ένας πορφυριτικός μικρογρανίτης, συνδεδεμένος με μεταλλοφορία Cu - Mo πορφυριτικού τύπου, έχει διεισδύσει στο νότιο τμήμα του πλουτωνίτη (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2002).

3.2 Πετρολογία – Ορυκτολογία του πλουτωνίτη της Μαρώνας

Όπως προαναφέρθηκε, ο πλουτωνίτης της Μαρώνας διακρίνεται με βάση τα χημικά, ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά του σε τρεις κύριους πετρογραφικούς τύπους: α) βασικής σύστασης, β) ενδιάμεσης σύστασης και γ) όξινης σύστασης. Οι γεωλογικές σχέσεις μεταξύ των παραπάνω πετρογραφικών τύπων δεν είναι πάντα σαφείς (Παπαδοπούλου 2003). Τα πετρολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των παραπάνω πετρωμάτων δίνονται παρακάτω:

- I. Ο πετρογραφικός τύπος βασικής σύστασης συνίσταται από τεφρό και μεσόκοκκο γάββρο με κύρια ορυκτολογική παραγένεση πλαγιόκλαστο, πυρόξενο, βιοτίτη και ορθόκλαστο κατά θέσεις. Ως εποψιδώδη ορυκτά εντοπίζονται οξειδία Fe – Ti, απατίτης, μαγνητίτης και ολιβίνης. Πιθανή και σπάνια είναι η εμφάνιση σερικήτη και ουραλίτη ως δευτερογενή ορυκτά.
- II. Ο πετρογραφικός τύπος ενδιάμεσης σύστασης αποτελείται από χαλαζιακό μονζονίτη, μονζονίτη, χαλαζιακό μονζογάββρο και μονζογάββρο. Τα παραπάνω πετρώματα έχουν διαφορά στην περιεκτικότητά τους σε χαλαζία και σε φεμικά συστατικά, γι' αυτό και πραγματοποιείται διάκριση στην ονοματολογία τους. Ο μονζογάββρος είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία της ζώνης skarn στην επαφή με τα ανθρακικά πετρώματα της ενότητας Μάκρης. Περιλαμβάνει πλαγιόκλαστο, ορθόκλαστο, πυρόξενο, αμφίβολο, λίγο χαλαζία και βιοτίτη. Επίσης, εμφανίζει οξειδία Fe – Ti, μαγνητίτη, απατίτη και ζιρκόνιο ως εποψιδώδη ορυκτά.
- III. Ο πετρογραφικός τύπος όξινης σύστασης συνίσταται από γρανίτη, απλιτικές φλέβες 5 – 25 cm και πορφυριτικό μικρογρανίτη. Ο γρανίτης αποτελείται από χαλαζία, καλιούχο άστριο, πλαγιόκλαστο και εμφανίζει βιοτίτη και μοσχοβίτη κατά θέσεις. Η χαρακτηριστική εξαλλοίωση που παρατηρείται είναι η καολινίωση των ορθοκλάστων (μετατροπή των αστρίων σε καολίνη και σε άλλα αργιλικά ορυκτά) και η σερικιτίωση των πλαγιοκλάστων (μετατροπή των αστρίων σε σερικήτη – λεπτομερή μοσχοβίτη). Ως δευτερογενή ορυκτά εντοπίζονται χλωρίτης, επίδοτο και ασβεστίτης, και ως

επουσιώδη ορυκτά παρατηρούνται ζirkόνιο, ρουτίλιο, τιτανίτης και απατίτης.

Ο πορφυριτικός μικρογρανίτης αποτελείται από χαλαζία, καλιούχο άστριο, πλαγιόκλαστο, και βιοτίτη με ζirkόνιο, ρουτίλιο και απατίτη ως επουσιώδη ορυκτά (Papadopoulou et al. 2004). Αυτός διεισδύει στο νότιο τμήμα του πλουτωνίτη, είναι έντονα τεκτονισμένος και όπως προαναφέρθηκε, είναι συνδεδεμένος με υδροθερμικές εξαλλοιώσεις και μεταλλοφορία πορφυριτικού Cu – Mo (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2002). Επίσης, έχει σαφή όρια με τον πλουτωνίτη και τα μεταμορφωμένα πετρώματα.

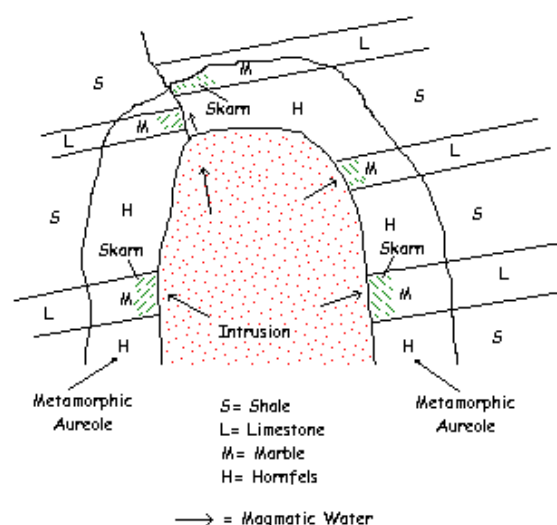
Ακόμη, εντοπίστηκε σερικήτης σε ιδιόμορφους κρυστάλλους σε σύμφυση με κρυστάλλους χαλαζία από τις εμφανίσεις Cu - Mo του πορφυριτικού μικρογρανίτη. Ο σερικήτης συνοδεύεται από φυλλάρια μολυβδαινίτη και αναπτύσσεται σε φυλλοειδή συσσωματώματα εντός των κενών των χαλαζιακών φλεβών (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2002).

Παρατηρούμε ότι στα πετρώματα βασικής και ενδιάμεσης σύστασης εντοπίζονται παρόμοιες ορυκτολογικές παραγενέσεις, γεγονός που υποδηλώνει ίδια διαδικασία διαφοροποίησης και συνεπώς παρόμοιες συνθήκες κρυστάλλωσης. Επιπλέον, τα περισσότερα ορυκτά από τα οποία αποτελούνται (με εξαίρεση τα πλαγιόκλαστα, που άλλοτε εμφανίζουν ζώνωση και άλλοτε όχι) εμφανίζουν χημική ομοιογένεια, με αποτέλεσμα να εξισορροπούν σε μαγματικές συνθήκες.

4. Θερμομεταμόρφωση επαφής

4.1 Γενικά στοιχεία για τα skarn

Η θερμομεταμόρφωση επαφής παρατηρείται όταν ένα θερμό μάγμα διεισδύει σε ψυχρότερα περιβάλλοντα πετρώματα. Η θερμική μεταμόρφωση είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της θερμοκρασίας και των ρευστών συστατικών ενός πυριγενούς πετρώματος, κυρίως πλουτωνίτη, στα γειτονικά πετρώματα. Τα παλιά ορυκτά καταστρέφονται, καθώς επηρεάζονται από την υψηλή θερμότητα του διεισδύοντος μάγματος και έτσι δημιουργούνται νέα ορυκτά, τα οποία είναι σταθερότερα στις νέες συνθήκες. Κοντά στην επαφή παρατηρείται η δημιουργία ορυκτών υψηλότερου βαθμού μεταμόρφωσης, ενώ καθώς απομακρυνόμαστε από τη μαγματική διείσδυση παρατηρείται η δημιουργία ορυκτών χαμηλότερου βαθμού μεταμόρφωσης. Έτσι, σχηματίζεται ζώνη ή άλω μεταμόρφωσης γύρω από το μαγματικό όγκο. Το πάχος της ζώνης εξαρτάται από το μέγεθος, τη θερμοκρασία και το βάθος διείσδυσης του μάγματος, καθώς επίσης από την παρουσία ρευστών. Το φαινόμενο της θερμομεταμόρφωσης επαφής συμβαίνει σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, χαμηλής πίεσης (μικρό βάθος διείσδυσης του μάγματος), και απουσίας παραμορφωτικών τάσεων (Σχ. 4.1.).



Σχήμα 4.1. Απεικόνιση δημιουργίας skarn και κερατιτών κατά τη διείσδυση πλουτωνικού όγκου σε μάρμαρα και αργιλικούς πηλίτες, αντίστοιχα (Evans 1997).

Στην περίπτωση της θερμομεταμόρφωσης ανθρακικών πετρωμάτων (ασβεστολίθων, δολομιτών, μαρμάρων) προκύπτει ο σχηματισμός του skarn. Ο όρος skarn έχει σουηδική προέλευση, καθώς χρησιμοποιήθηκε από μεταλλωρύχους που χαρακτήρισαν έτσι τα αδρόκοκκα ασβεστοπυριτικά ορυκτά ενός κοιτάσματος σιδηροσουλφιδίων. Χαρακτηριστικά ορυκτά skarn είναι ο γρανάτης, ο διοψίδιος ο βολλαστονίτης, το επίδοτο, ο σκαπόλιθος, ο βεζουβιανίτης, ο μοντισελλίτης, ο φλογοπίτης, ο τρεμολίτης, ο ακτινολίθος, ο ανορθίτης, ο φορστερίτης, ο τιτανίτης, ο μελίλιθος, ο ασβεστίτης και άλλα πλούσια σε ασβέστιο πυριτικά ορυκτά. Τα ορυκτά αυτά λαμβάνουν το ασβέστιο από τα περιβάλλοντα ανθρακικά πετρώματα και το πυρίτιο από τα ρευστά διαλύματα που προέρχονται από το μαγματικό όγκο.

Επιπλέον, είναι πιθανό τα skarn να περιέχουν χρήσιμα στοιχεία όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο άργυρος, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος, όπως επίσης και βολφράμιο, αντιμόνιο, μολυβδαίνιο, φθόριο, βόριο, ουράνιο και σπάνιες γαίες (REE) (Meinert 1992). Έτσι, αν το επιτρέπουν οι συνθήκες, μπορούν να τύχουν οικονομικής εκμετάλλευσης. Τα skarn που περιέχουν τέτοια οικονομικά εκμεταλλεύσιμα μεταλλικά ορυκτά χαρακτηρίζονται ως κοιτάσματα skarn. Ανάλογα, λοιπόν, με το κύριο στοιχείο των μεταλλευμάτων που περιέχουν διακρίνονται σε σιδηρούχα, βολφραμιούχα, skarn μολύβδου – ψευδαργύρου κ.λπ. Σύμφωνα με τον Meinert (1992) τα κοιτάσματα skarn είναι δυνατόν να σχηματιστούν είτε κατά την περιοχική μεταμόρφωση, είτε κατά τη μεταμόρφωση επαφής από μετασωματικές διαδικασίες όπως τα ρευστά μαγματικής, μετεωρικής, θαλάσσιας και μεταμορφικής προέλευσης. Η κυκλοφορία των ρευστών διευκολύνεται από την παρουσία κυρίως κανονικών ρηγμάτων και ζωνών διάτμησης.

Η ταξινόμηση των skarn βασίζεται στα βασικά ασβεστοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν. Αναλυτικότερα, όταν το skarn είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης δολομίτη, αποτελείται κυρίως από μαγνησιοπυριτικά ορυκτά (όπως για παράδειγμα σερπεντίνη και φορστερίτη) και χαρακτηρίζεται ως μαγνησιούχο skarn. Όταν το skarn είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης ασβεστόλιθου, αποτελείται κυρίως από σίδηρο - ασβεστούχα πυριτικά ορυκτά (όπως ο εδενβεργίτης και ο ανδραδίτης) και χαρακτηρίζεται ως ασβεστούχο skarn.

Η εμφάνιση ασβεστούχων skarn δεν είναι ιδιαίτερα συχνή. Συγκεκριμένα, έχουν καταγραφεί παγκοσμίως τριάντα εμφανίσεις (Beard & Drake 2007). Κάποιες από αυτές βρίσκονται στη Ρουμανία, στον Καναδά, στην Καλιφόρνια, στη Νορβηγία, στην Ιαπωνία καθώς και στην Ελλάδα. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ζώνες μεταμόρφωσης επαφής των Κιμμερίων Ξάνθης, της Μαρόνειας Ροδόπης και της Κραίστης στη Βροντού Δράμας.

Εκτός από τα κύρια ασβεστοπυριτικά ορυκτά από τα οποία αποτελούνται τα skarn, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη όχι μόνο ο τύπος του πετρώματος, αλλά και η λιθολογική σχέση των πετρωμάτων που αντικαθίστανται. Ο όρος ένδο-skarn (endoskarn) αναφέρεται στη μετατροπή των πυριγενών πετρωμάτων, ενώ ο όρος έξω-skarn αναφέρεται στη μετατροπή των ανθρακικών πετρωμάτων. Δηλαδή, τα skarn εμφανίζουν μια ζώνη σε επαφή με τον πλουτωνίτη (ένδο-skarn) και μια ζώνη σε επαφή με τα μάρμαρα (έξω-skarn). Η ύπαρξη ζώνωσης βασίζεται στη ροή των ρευστών. Στα ένδο-skarn εμφανίζεται συνήθως επίδοτο ή Ca - γρανάτης. Αυτά τα ορυκτά δημιουργούνται από τα ρευστά, τα οποία αποτελούν προϊόντα των αντιδράσεων μεταξύ των ανθρακικών πετρωμάτων και των υδατικών διαλυμάτων που δημιουργούνται στο έξω-skarn.

Σύμφωνα με τους Meinert et al. (2005) τα κύρια τεκτονικά πλαίσια που δημιουργούνται τα skarn είναι τα εξής:

1. Ωκεάνια υποβύθιση
2. Μεταβατική, μικρής γωνίας υποβύθιση
3. Ηπειρωτική υποβύθιση
4. Ηπειρωτική διάρρηξη

4.2 Κερατίτες

Όταν τα γειτονικά πετρώματα είναι αργιλοπυριτικά (γνεύσιοι, σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες, ψαμμίτες) οι σχηματισμοί που προκύπτουν από τη θερμομεταμόρφωση είναι οι κερατίτες. Οι κερατίτες είναι σκληρά, λεπτόκοκκα και σκουρόχρωμα πετρώματα.

Στην Μαρώνεια σχηματίζονται κερατίτες στο ανατολικό τμήμα του πλουτωνίτη, ο οποίος έρχεται σε επαφή με την κατώτερη μεταφαιστειοϊζηματογενή σειρά της ενότητας Μάκρης. Η ζώνη κερατιτών στην Μαρώνεια έχει έκταση 500 – 1000 m. Οι κερατίτες της περιοχής διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες (Δορυφόρου 1990):

1. Κερατίτες από ασβεστιτικούς φυλλίτες μαυροπράσινου χρώματος με τις εξής παραγενέσεις: α) διοψίδιος – πλαγιόκλαστο - τιτανίτης, β) διοψίδιος – πλαγιόκλαστο - καλιούχος άστριος – βιοτίτης – μαγνητίτης – γροσσουλάριος - ασβεστίτης, γ) διοψίδιος – πλαγιόκλαστο – βρονζίτης - καλιούχος άστριος – κεροστίλβη – τάλκης – ασβεστίτης – φλογοπίτης – χαλαζίας – μαγνητίτης - βιοτίτης.
2. Κερατίτες από γνεύσιους λευκού χρώματος με καλιούχο άστριο – χαλαζία – πλαγιόκλαστο – βιοτίτη - επίδοτο.
3. Κερατίτες από πρασινοσχιστόλιθους μαύρου χρώματος με τις εξής παραγενέσεις: α) τάλκης – χλωρίτης - επίδοτο, β) μοσχοβίτης – φλογοπίτης - καλιούχος άστριος – τάλκης – χλωρίτης - επίδοτο.

4.3 Το skarn της Μαρώνειας

Στα δυτικά, βόρεια, καθώς και στα κεντρικά του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, παρατηρούνται εμφανίσεις skarn ως αποτέλεσμα της διείσδυσης του πλουτωνίτη (μονζογάββρου) που έρχεται σε επαφή με τα μάρμαρα και τους ασβεστιτικούς φυλλίτες της ενότητας Μάκρης. Τα μάρμαρα έχουν ανακρυσταλλωθεί από τη θερμομεταμόρφωση ακόμα και σε σχετικά μεγάλη απόσταση από τον πλουτωνίτη (περίπου 300 μέτρα) (Σβώλης 2013). Η ζώνη skarn της Μαρώνειας εμφανίζει ανοιχτό χρώμα, επειδή έχει έλλειψη σε σιδηρούχα ορυκτά. Ωστόσο, είναι πλούσια σε ασβέστιο και αργίλιο. Χωρίζεται σε δύο ζώνες, τη ζώνη ένδο-skarn και τη ζώνη έξω-skarn. Η ζώνη ένδο-skarn διαιρείται στις υποζώνες A και B, ενώ η ζώνη έξω-skarn διαιρείται στις υποζώνες C και D.

Το ένδο-skarn αναπτύσσεται με μικρό πάχος λίγων εκατοστών κοντά στον πλουτωνίτη. Στη ζώνη αυτή παρατηρείται αντικατάσταση καλιούχων αστρίων και

πλαγιοκλάστων από γροσσουλάριο. Επίσης, οι πυρόξενοι αντικαθίστανται από αμφίβολο και μερικές φορές από επίδοτο. Η υποζώνη Α αντιστοιχεί σε ανακρυσταλλωμένους μονζογάββρους και αποτελείται εκτός από τη βασική ορυκτολογική παραγένεση του πλουτωνίτη, από τιτανίτη, ανδραδίτη (Σχ. 4.2.), απατίτη, βολλαστονίτη και σε μικρότερο ποσοστό από μαγνητίτη και θειούχα ορυκτά (χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη). Η υποζώνη Β (εξωτερικό τμήμα του ένδο-skarn) παρουσιάζει έντονη εμφάνιση τιτανίου, με τιτανίτη, τιτανιούχο ανδραδίτη, περοβσκίτη, κλινοπυρόξενο και βολλαστονίτη. Γροσσουλάριος, ορθόκλαστο και σοδάλιθος εντοπίζονται είτε γύρω από τα παραπάνω ορυκτά, είτε στα διάκενα μεταξύ αυτών.

Το έξω-skarn αναπτύσσεται σε πάχος 3 - 5 μέτρα κοντά στα ανθρακικά πετρώματα. Στην υποζώνη C εμφανίζεται τιτανίτης, τιτανιούχος ανδραδίτης και περοβσκίτης με γροσσουλάριο, φλογοπίτη, σοδάλιθο και βεζουβιανίτη. Στην υποζώνη D, περιφερειακά από την υποζώνη C, παρατηρούνται τεφρά μελιλιθικά σώματα υπό μορφή φλεβών και πάχους λίγων εκατοστών έως και δύο μέτρων. Τα μελιλιθικά σώματα καλύπτουν όλη την έκταση της μεταμόρφωσης επαφής. Ενδιάμεσα από το μελιλιθικό skarn και την υποζώνη C εντοπίζεται η παραγένεση βεζουβιανίτης + ασβεστίτης. Εκτός από μελίλιθο εντοπίστηκαν επίσης λαρνίτης και σε ορισμένα σημεία μοντισελλίτης (Mroskos & Doryforos 1993, Βουδούρης κ. α. 2005).

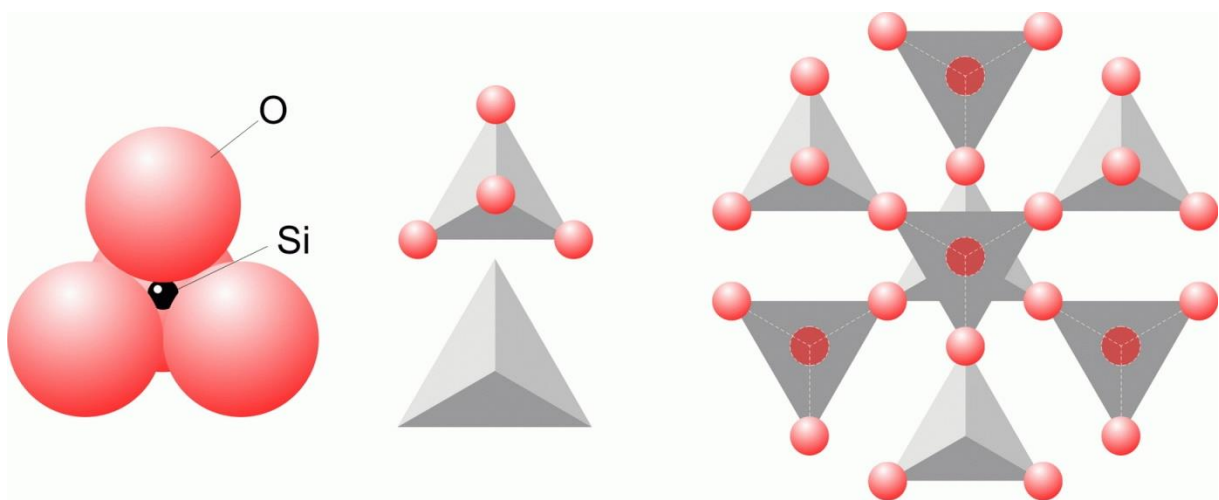


Σχήμα 4.2. Κρύσταλλος γρανάτη και συγκεκριμένα ανδραδίτη από το skarn της Μαρώνειας (πηγή Β. Μέλφος).

5. Μελίλιθος

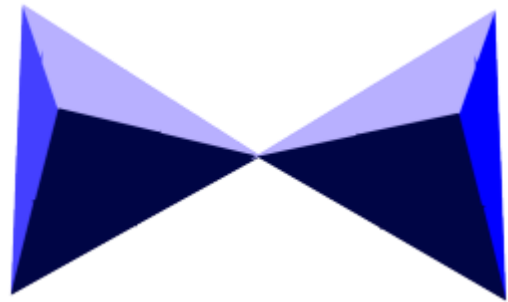
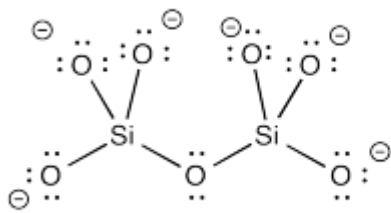
5.1 Ομάδα Μελίλιθου

Ο μελίλιθος αποτελεί μια ομάδα ορυκτών (ομάδα μελίλιθου) που ανήκει στα πυριτικά ορυκτά, και μάλιστα στην κατηγορία των σωροπυριτικών ορυκτών. Το 92 % των ορυκτών του φλοιού της Γης είναι πυριτικά, συνεπώς αποτελούν μια σημαντική ομάδα μελέτης. Τα πυριτικά ορυκτά αποτελούνται από 62,5 % O, 21,2 % Si, 6,5 % Al, καθώς και από άλλα χημικά στοιχεία όπως Fe, Mg, Ca, Na, K (Χατζηθεοδωρίδης, 2007). Το Si και το O σχηματίζουν τετράεδρα, με ένα άτομο Si να βρίσκεται στο κέντρο και τέσσερα άτομα O να βρίσκονται στις κορυφές του τετραέδρου (Σχ. 5.1). Το πλήθος των πυριτικών ορυκτών οφείλεται στον πολυμερισμό των τετραέδρων πυριτίου, δηλαδή στη διαδικασία κατά την οποία τα άτομα O ενός πυριτικού τετραέδρου συνδέονται με κάποιο από τα πυρίτια άλλου τετραέδρου. Στο βαθμό πολυμερισμού βασίζεται και η ταξινόμηση των πυριτικών ορυκτών (Χριστοφίδης & Σολδάτος 2013).



Σχήμα 5.1. Τετράεδρο πυριτίου (<http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo765e>).

Στη δομή των σωροπυριτικών ορυκτών ($\text{Si}:\text{O}=2:7$) υπάρχουν αυθυπόστατες ομάδες Si_2O_7 που αποτελούνται από δύο τετράεδρα πυριτίου, τα οποία μοιράζονται ένα κοινό οξυγόνο (Χριστοφίδης & Σολδάτος 2013) (Σχ. 5.2). Οι δυάδες αυτές ενώνονται μεταξύ τους σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα από ενδιάμεσα μέταλλα (Ca, Al, Fe κ.α.) (Χατζηθεοδωρίδης 2007).



Σχήμα 5.2. Κρυσταλλοδομή σωροπυριτικών ορυκτών (<https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles%20Chem/network/NWsilicates.htm>).

Ο μελίλιθος ανακαλύφθηκε αρχικά το 1789 στο Artern της Γερμανίας και στη συνέχεια βρέθηκε στη Ρωσία, την Αυστρία, τη Τσεχία και την Ουγγαρία. Το όνομα του μελίλιθου προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «μέλι» και «λίθος». Τα ακραία μέλη της ομάδας του μελίλιθου είναι ο ακερμανίτης [$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$] και ο γκελενίτης [$\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})(\text{AlSiO}_7)$]. Η ονομασία του ακερμανίτη δόθηκε προς τιμήν του σουηδού μεταλλουργού Anders Richard Akerman (Deer et al. 1997). Βρέθηκε στο Monte Somma και στο Βεζούβιο, καθώς και στο Monte Cavallucio κοντά στη Ρώμη της Ιταλίας. Ο γκελενίτης πήρε το όνομά του προς τιμήν του Adolf Ferdinand Gehlen από τον A.J. Fuchs το 1815 (Deer et al. 1997) και βρέθηκε στο Τρέντο της Ιταλίας.

Τα ορυκτά της ομάδας του μελίλιθου συναντώνται σε ηφαιστειακά πετρώματα που είναι φτωχά σε πυρίτιο (Θεοδωρίκας 2014). Επίσης, ο μελίλιθος αποτελεί χαρακτηριστικό ορυκτό υψηλής θερμοκρασίας και συνδέεται με τη μεταμόρφωση ασβεστολίθων (θερμομεταμόρφωση σε ζώνες επαφής). Μπορεί έτσι να σχηματιστεί στη σανιδινοτική φάση μεταμόρφωσης (Gribble & Hall 1985), η οποία λαμβάνει χώρα κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης (αντιπροσωπεύει την υψηλότερη θερμοκρασία της μεταμόρφωσης επαφής) απουσία ένυδρων ορυκτών.

Ο μελίλιθος (Σχ. 5.3) αποτελεί κοινό ορυκτό αστριοειδούχων πετρωμάτων, τα οποία σχηματίστηκαν από τη γεωχημική αντίδραση βασικού μάγματος με ανθρακικά πετρώματα (Deer et al. 1997). Επιπλέον, βρέθηκε ότι σχετίζεται με το λιγνίτη, καθώς θεωρείται ότι σχηματίζεται από φυτικό υλικό, ενώ το αργίλιό του προέρχεται από τα συνοδά ιζηματογενή πετρώματα και κυρίως από την άργιλο. Ακόμη, ο μελίλιθος αποτελεί συστατικό μέρος μερικών πλούσιων σε ασβέστιο και αργίλιο εγκλεισμάτων σε χονδρίτες. Οι χονδρίτες (Θεοδωρίκας 2014) αποτελούν μετεωρίτες που περιέχουν

μικρά στρογγυλά σωματίδια (χόνδρους) διαμέτρου 1 mm. Ανήκουν στην κατηγορία των σιδηρόλιθων και οι χόνδροι τους αποτελούνται κυρίως από ολιβίνη και πυρόξενο ή μόνο από πυρόξενο. Συγκεκριμένα, έχουν μέση σύσταση 40% ολιβίνης, 30% πυρόξενος, 10 – 20% νικέλιο – σίδηρος, 10% πλαγιόκλαστο και 6% τροϊλίτης (Θεοδωρίκας 2014). Οι ανθρακούχοι χονδρίτες είναι οι μόνοι που εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό από ένυδρα σιδηρομαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά, όπως ο σερπεντίνης και ο χλωρίτης (Θεοδωρίκας 2014). Γκελενίτης εντοπίστηκε επίσης στον κομήτη 81P/wild, καθώς και σε ορισμένους λαμπροφύρες και σε κιμπερλιτικούς σωλήνες.

Ακόμη, ο μελίλιθος αποτελεί σημαντικό συστατικό σε σπάνια πυριγενή πετρώματα, όπου βρίσκεται σε ποσοστό 70% μαζί με άλλα ορυκτά όπως ο πυρόξενος και ο περοβσκίτης.

Σημαντικές εμφανίσεις ακερμανίτη (Σχ. 5.4) παρατηρούνται στη Τσεχία, στη Νορβηγία, στη Σουηδία και στη Νότια Αφρική. Γκελενίτης εμφανίζεται στην Αυστραλία, στο Μεξικό, στην Ουγγαρία, στην Ινδία και στη Νέα Ζηλανδία. Και τα δύο ορυκτά εμφανίζονται στην Αυστρία, στον Καναδά, στη Χιλή, στη Γαλλία, στη Γερμανία, στην Ιταλία, στη Ρωσία κ.α.



Σχήμα 5.3. Κρύσταλλος μελίλιθου με καθαρό νεφελίνη από τη Γερμανία (φωτογραφία από Lou Perloff / Atlas of Minerals).



Σχήμα 5.4. Κρύσταλλοι ακερμανίτη από τη Γερμανία (πηγή www.mindat.org).

5.2 Φυσικές και οπτικές ιδιότητες Μελίλιθου

Ο μελίλιθος κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα (σφηνοεδρική ημιεδρία) (Θεοδωρίκας 2013), είναι διαφανής έως ημιδιαφανής, εμφανίζει υαλώδη λάμψη και το χρώμα του κυμαίνεται μακροσκοπικά από άχρωμο, λευκό, κίτρινο, καφέ, γκρι, έως πράσινο. Έχει λευκή γραμμή σκόνης (Deer et al. 1997). Παρουσιάζει διπυραμειδικούς, πρισματικούς έως επιμήκεις κρυστάλλους. Η σκληρότητα όλων των ορυκτών της ομάδας στην κλίμακα Mohs είναι από 5 – 6. Εντούτοις, η πυκνότητα διαφέρει για κάθε ορυκτό. Για το γκελενίτη είναι $3,07 \text{ gr/m}^3$, για το νατριούχο μελίλιθο κυμαίνεται από $2,95 - 3,05 \text{ gr/cm}^3$ και για τον ακερμανίτη είναι $2,944 \text{ gr/cm}^3$ (Θεοδωρίκας 2013). Ο μελίλιθος παρουσιάζει σχισμό κυρίως παράλληλα στην έδρα (001) αλλά και ασθενή σχισμό κατά (110). Έχει ανομοιόμορφο θραυσμό, θραύεται δηλαδή σε επίπεδες επιφάνειες με ανομοιόμορφο σχήμα.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, ο γκελενίτης έχει δείκτη διάθλασης 1,65 - 1,66, ο νατριούχος μελίλιθος 1,61 - 1,62 και ο ακερμανίτης 1,63. Η διπλοθλαστικότητα στον γκελενίτη είναι 0,011, στο νατριούχο μελίλιθο κυμαίνεται από 0,001 έως 0,013 και στον ακερμανίτη είναι 0,008 (Θεοδωρίκας 2013). Ο πλεοχροϊσμός του μελίλιθου είναι ασθενής. Σε παχιές τομές ο μελίλιθος μπορεί να εμφανίζεται άχρωμος ή με χρυσό –

καστανό χρώμα, έχει μέτριο ανάγλυφο και είναι μονάξονας αρνητικός. Μερικοί κρύσταλλοι μελίλιθου μπορεί να εμφανίζουν ζώνωση (Deer et al. 1997).

Ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, ο ζεόλιθος, και ο γρανάτης έχουν θεωρηθεί ως προϊόντα μετατροπής (alteration) του μελίλιθου. Επίσης, μπορεί να μετατραπεί σε ινώδεις μάζες πρενίτη $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Gribble & Hall 1985).

Ο μοντισελλίτης $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_4$, που ανήκει στην ομάδα του ολιβίνη, είναι προϊόν διάσπασης του μελίλιθου (Βουδούρης κ.α. 2005) και μπορεί να βρεθεί υπό μορφή εγκλεισμάτων σε βεζουβιανίτη.

5.3 Ορυκτοχημεία – Κρυσταλλοδομή Μελίλιθου

Μελίλιθους χαρακτηρίζουμε τα ορυκτά της ισόμορφης παράμιξης των ορυκτών ακερμανίτη $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$ και γκελενίτη $[\text{Ca}_2(\text{Al, Mg})(\text{AlSiO}_7)]$ (Θεοδωρίκας 2014). Ο γενικός τους χημικός τύπος είναι $(\text{Ca, Na, K})_2(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al, Si})_3\text{O}_7$ με $(\text{Mg, Fe}^{2+}) \leq 1,0$ και $\text{Si} \leq 2,0$. Στην ομάδα των μελίλιθων ανήκουν τα παρακάτω μέλη (Sahama 1967):

Ακερμανίτης $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$

Σιδηρούχος ακερμανίτης $[\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$

Γκελενίτης $[\text{Ca}_2(\text{Al, Mg})(\text{AlSiO}_7)]$

Σιδηρούχος γκελενίτης $[\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{SiO}_7)]$

Νατριούχος μελίλιθος $[\text{CaNaAl}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$

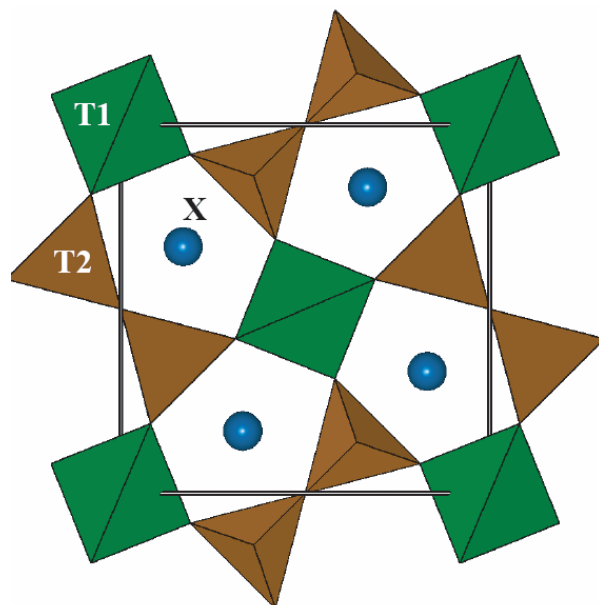
Η μελέτη της σύστασης των ορυκτών της ομάδας του μελίλιθου πραγματοποιήθηκε από τον Schaller (1916) και τον Berman (1929). Ο Winchell (1924) απέδειξε ότι σε όλα τα μέλη της ομάδας, η αναλογία των κατιόντων προς τα οξυγόνα είναι 5:7.

Στο σιδηρούχο ακερμανίτη ο σίδηρος εμφανίζεται ως Fe^{2+} , ενώ στο σιδηρούχο γκελενίτη ο σίδηρος αντικαθιστά το αργίλιο, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ως Fe^{3+} . Μελίλιθοι κοντά στη σύσταση του καθαρού ακερμανίτη είναι σπάνιοι (Deer et al. 1997).

Οι Warren (1930) και Raaz (1931) μελέτησαν τη δομή του μελίλιθου και του συνθετικού γκελενίτη αντίστοιχα. Το ορυκτό θορτβαϊτίτης $\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ παρουσιάζει την ίδια κρυσταλλική δομή με τον μελίλιθο (Θεοδωρίκας 2014). Τα ορυκτά της

ομάδας του μελίλιθου αποτελούνται από τέσσερα άτομα Mg τοποθετημένα στις γωνίες και ένα άτομο Mg στο κέντρο. Τα άτομα του Mg βρίσκονται μέσα στα τετράεδρα Si – O. Τα άτομα του Mg με τα τετράεδρα Si – O σχηματίζουν πενταμελείς δακτύλιους, οι οποίες συνδέονται για να σχηματίσουν «κυματοειδή φύλλα» παράλληλα στον κρυσταλλογραφικό άξονα (001). Τα φύλλα είναι συγκρατημένα μαζί χάρη στους δεσμούς Ca – O (Deer et al. 1997). Ο δεσμός των τετραέδρων στα φύλλα είναι πιο ισχυρός από τους δεσμούς Ca – O ανάμεσα στα φύλλα, φαινόμενο το οποίο δικαιολογεί το διακριτό σχισμό του μελίλιθου παράλληλα στον (001).

Τα ορυκτά της ομάδας του μελίλιθου έχουν γενικό χημικό τύπο $X_2T_1(T_2)_2O_7$ με Ca και Na στη θέση X, Al, Fe και Mg στη θέση T_1 και Si ή Si και Al στην περίπτωση του γκελενίτη στη θέση T_2 (Tzvetanova et al. 2013) (Σχ. 5.5). Η αντικατάσταση Si ↔ Al και Al ↔ Mg είναι συχνή στις πυριτικές δομές. Ωστόσο, το Si και το Mg έχουν διαφορετική ακτίνα, συνεπώς είναι απίθανο να καταλαμβάνουν όμοιο τετράεδρο (Deer et al. 1997). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι παρατηρείται μια γραμμική σχέση ανάμεσα στη χημική σύσταση και στην κρυσταλλική δομή (Θεοδωρίκας 2014). Στη θέση T_1 του κρυσταλλικού πλέγματος εισέρχεται μόνο το Mg και το Al, ενώ στη θέση T_2 εισέρχεται το Si και το Al. Σύμφωνα με τους Kimata & Ii (1981) στον ακερμανίτη το Mg εισέρχεται στη θέση T_1 και το Si στη θέση T_2 . Στον γκελενίτη το Si και το Al είναι τα μοναδικά τετραεδρικά ιόντα με αποτέλεσμα να εμφανίζεται διαφορετική ταξινόμηση στις παραπάνω θέσεις. Έτσι, ο Smith (1953) πρότεινε δύο οριακές περιπτώσεις (είτε Al στην T_1 και $1/2Al$, $1/2Si$ στην T_2 , είτε Si στην T_1 και Al στην T_2). Για το νατριούχο μελίλιθο τα άτομα Si και Al είναι ταξινομημένα (το Al στην T_1 και το Si στην T_2), ενώ το Ca και το Na δεν είναι ταξινομημένα.



Σχήμα 5.5. Δομή μελίλιθου. Τα πράσινα και τα καφέ τετράεδρα αντιστοιχούν στη θέση T_1 και T_2 αντίστοιχα. Οι μπλε κύκλοι υποδεικνύουν τα X κατιόντα (Bindi 2008).

6. Αναλυτικές μέθοδοι έρευνας

Για την εργαστηριακή μελέτη των δειγμάτων μελίλιθου πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω διαδικασίες.

Αρχικά, κατασκευάστηκαν λεπτές – στιλπνές τομές από τα δείγματα στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Η κατασκευή των τομών γίνεται με τη χρήση της κολλητικής ουσίας EPOFIX, εποξειδική ρητίνη που δεν εμφανίζει τάση ατμών με τη στερεοποίησή της. Στη συνέχεια, με τη χρήση ανθρακοπυριτίου και νερού σε λειαντικό τροχό και σε γυάλινες πλάκες γίνεται η λείανση των δειγμάτων. Στο τελικό στάδιο, χρησιμοποιείται αδαμαντόπαστα και ειδικά υφάσματα για να πραγματοποιηθεί η στίλβωση των δειγμάτων.

Αρχικά, έγινε μακροσκοπική μελέτη των δειγμάτων, εξέταση των ορυκτολογικών τους ιδιοτήτων και λήψη μακροσκοπικών φωτογραφιών.

Στη συνέχεια, οι τομές μελετήθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε αναγνώριση των ορυκτών στο μικροσκόπιο και εξέταση των μικροσκοπικών τους χαρακτηριστικών. Ακόμη, έγινε λήψη φωτογραφιών των τομών με τη βοήθεια ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής, προσαρμοσμένης σε πολωτικό μικροσκόπιο τύπου ZEISS.

Τέλος, έλαβαν χώρα μικροαναλύσεις του ορυκτού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscope) του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Το μικροσκόπιο είναι τύπου JEOL J.S.M. 840 – A και συνδέεται με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) τύπου INCA 250 με τάση επιτάχυνσης 20 kV και χρόνο ανάλυσης 80 sec.

7. Μελέτη του μελίλιθου από το skarn της Μαρώνας

7.1 Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις

Ο μελίλιθος που μελετάται στην παρούσα εργασία εμφανίζεται στο skarn της Μαρώνας και συγκεκριμένα στη ζώνη επαφής του πλουτωνίτη της Μαρώνας με τα μάρμαρα. Όπως προκύπτει από τη μακροσκοπική μελέτη (Εικ. 7.1. και 7.2.), ο μελίλιθος εμφανίζεται με πράσινο χρώμα και υαλώδη λάμψη. Το σχήμα των κρυστάλλων του μελίλιθου ποικίλει από ακανόνιστο, τετραγωνικό έως επίμηκες. Το μήκος των κρυστάλλων φτάνει μέχρι και τα 3 cm. Ο μελίλιθος εμφανίζεται σε μεμονωμένους κρυστάλλους αλλά και σε σώματα με πάχος έως και 2 m (Mroskos & Doryphoros 1993).



Εικόνα 7.1. Μελίλιθος από τα μελιλιθικά σώματα του skarn της Μαρώνας.



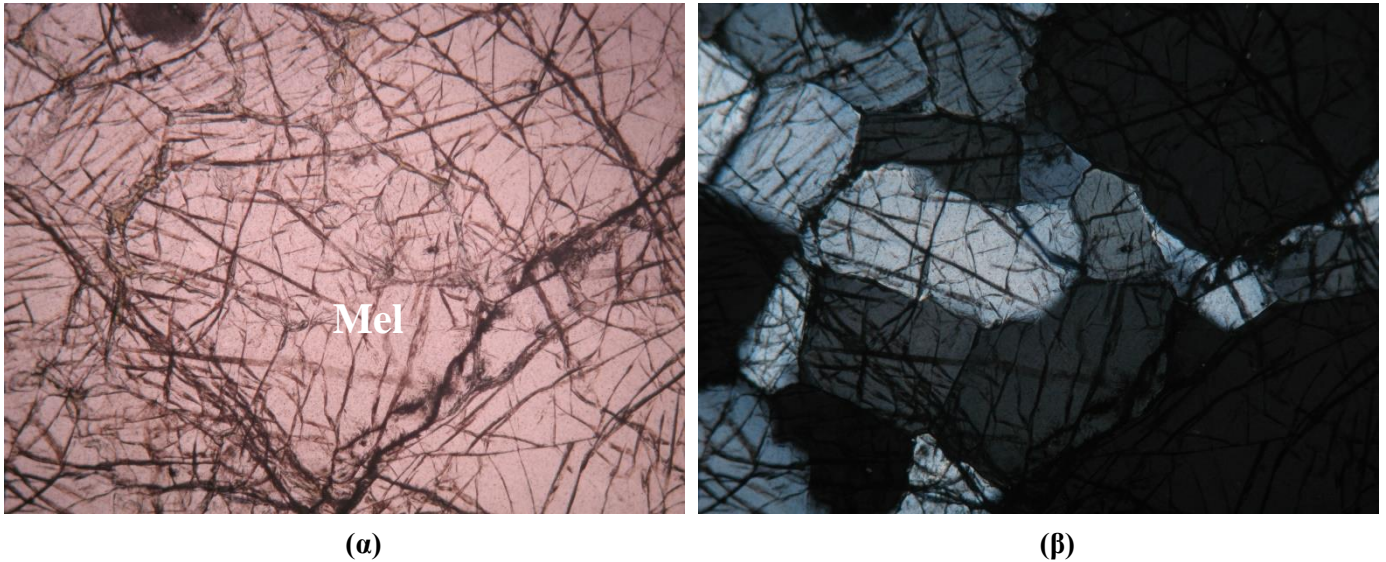
Εικόνα 7.2. Κρύσταλλοι μελίλιθου από το skarn της Μαρώνειας μέσα σε μάρμαρο. Ξεχωρίζουν από το πράσινο χρώμα τους.

Από τη μικροσκοπική μελέτη των λεπτών στιλπνών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός, εντοπίστηκαν μελίλιθος, γρανάτης, βολλαστονίτης και πυρόξενος. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε μικροσκοπική παρατήρηση δύο τομών. Η πρώτη τομή (Εικ. 7.3. και 7.4.) κατασκευάστηκε από ένα μελιλιθικό σώμα του skarn και περιείχε αποκλειστικά μελίλιθο και η δεύτερη τομή (Εικ. 7.5. – 7.7.) περιείχε μελίλιθο, γρανάτη, βολλαστονίτη και πυρόξeno. Επιπλέον, εντοπίστηκαν στις τομές σε μικρό ποσοστό και κρύσταλλοι βεζουβιανίτη.

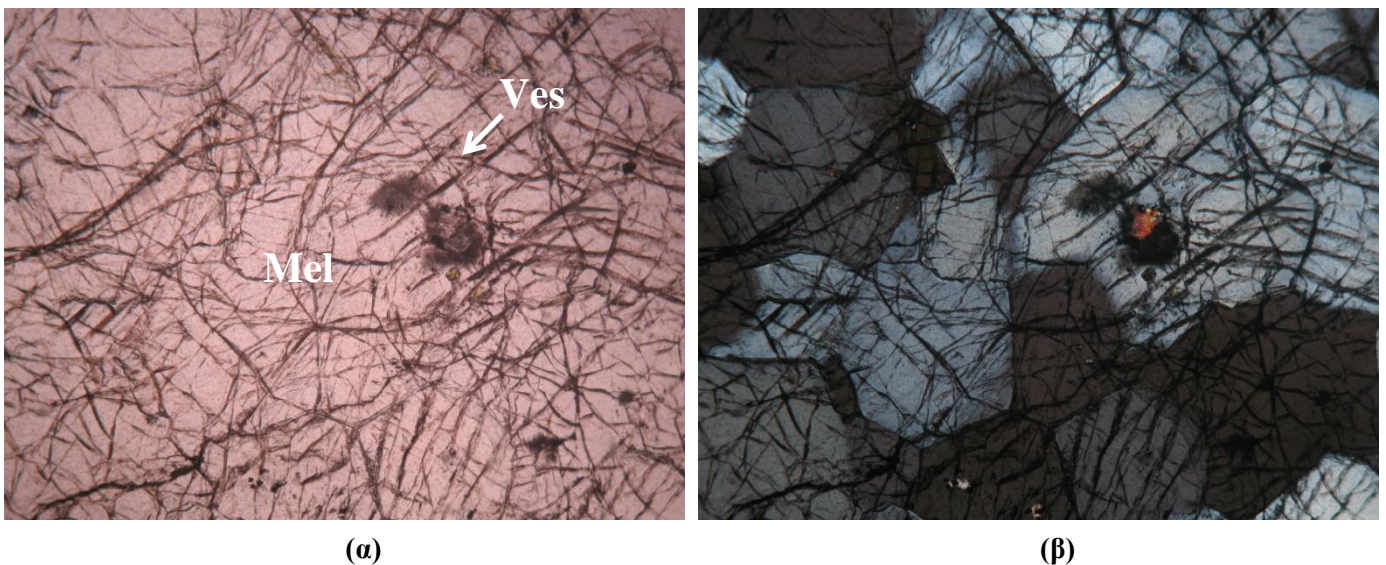
Στο μικροσκόπιο ο μελίλιθος εμφανίζεται άχρωμος έως ελαφρά χρωματισμένος με μέτριο ανάγλυφο και με ανώμαλα μπλε χρώματα πόλωσης. Επίσης, παρουσιάζει χαρακτηριστικά σπασίματα και διακριτό σχισμό. Ο πλεοχροϊσμός του είναι ασθενής (Εικ. 7.3. και 7.4.) και εμφανίζει διακριτό σχισμό κατά (001) (Εικ. 7.6.).

Ο γρανάτης στις συγκεκριμένες τομές είναι κίτρινος, παρουσιάζει υψηλό έως πολύ υψηλό ανάγλυφο, είναι ισότροπος και έχει διαρκή κατάσβεση. Επίσης, εμφανίζει θραυσμό (σπασίματα). Το σχήμα του είναι ακανόνιστο (Εικ. 7.5., 7.6. και 7.7.).

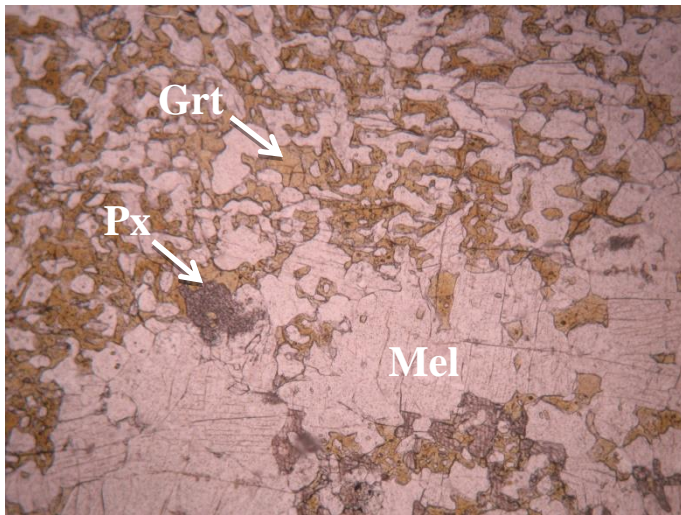
Ο βολλαστονίτης είναι άχρωμος - τεφρός με χαμηλά χρώματα πόλωσης. Στα συγκεκριμένα δείγματα παρουσιάζει σχισμό. Δεν εμφανίζει πλεοχροϊσμό και έχει χαμηλότερο ανάγλυφο σε σχέση με το μελίλιθο (Εικ. 7.7.).



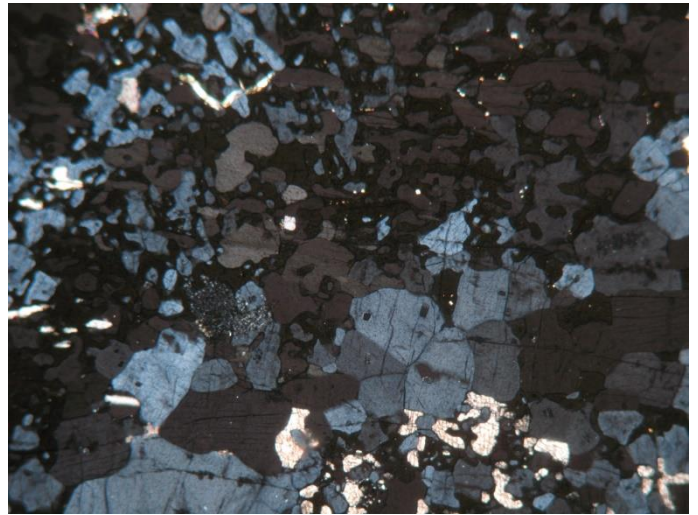
Εικόνα 7.3. Μικροσκοπική φωτογραφία με πολωτή (α) και με πολωτή και αναλυτή (β). Mel = μελίλιθος. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας είναι 2 cm. Παρατηρούνται τα σπασίματα και τα ανώμαλα μπλε χρώματα πόλωσης του ορυκτού.



Εικόνα 7.4. Μικροσκοπική φωτογραφία με πολωτή (α) και με πολωτή και αναλυτή (β). Mel = μελίλιθος, Ves = βεζουβιανίτης. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας είναι 2 cm.

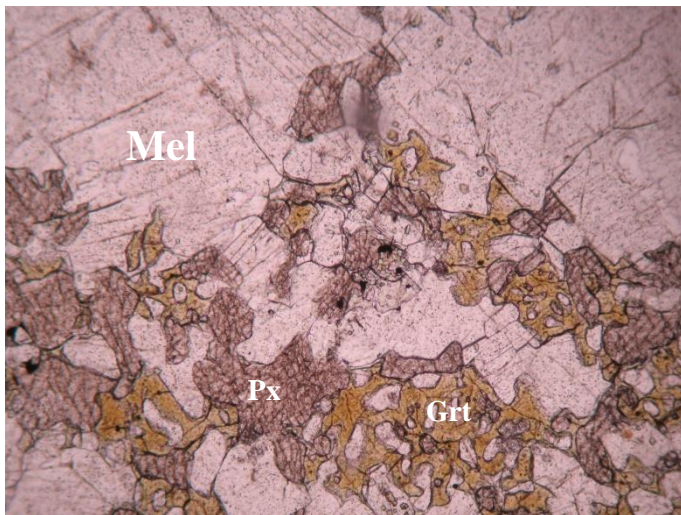


(α)

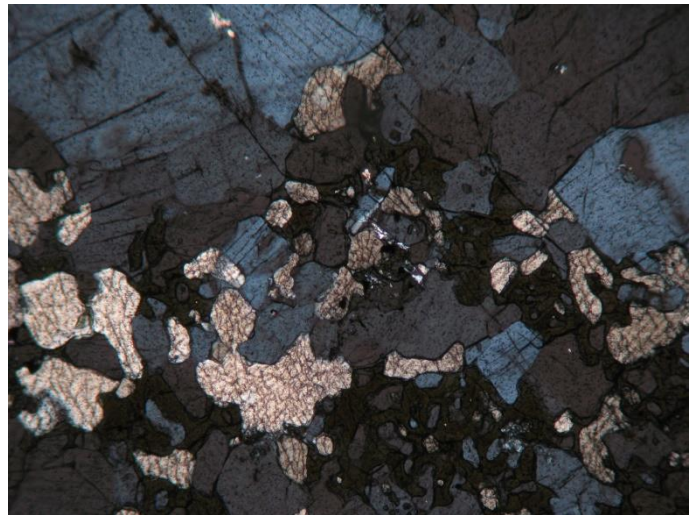


(β)

Εικόνα 7.5. Μικροσκοπική φωτογραφία με πολωτή (α) και με πολωτή και αναλυτή (β). Mel = μελίλιθος, Grt = γρανάτης, Px = πυρόξενος. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας είναι 2 cm. Παρατηρείται η ιστροπία του γρανάτη (διαρκής κατάσβεση) και το υψηλό ανάγλυφο του πυρόξενου.

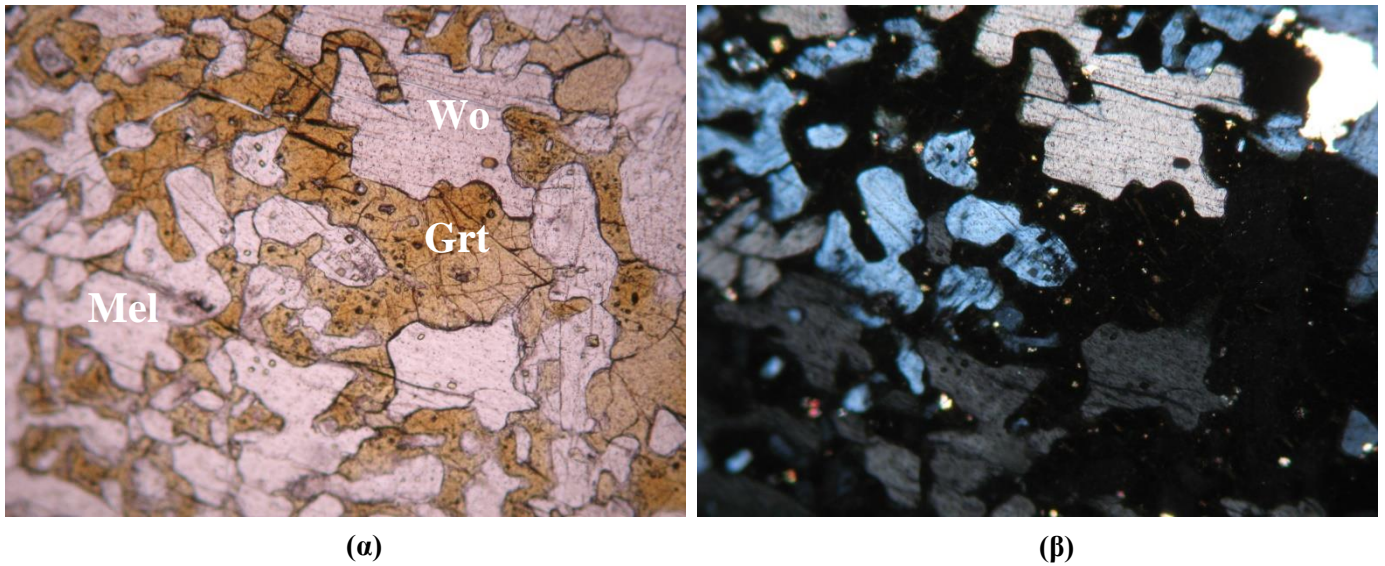


(α)



(β)

Εικόνα 7.6. Μικροσκοπική φωτογραφία με πολωτή (α) και με πολωτή και αναλυτή (β). Mel = μελίλιθος, Grt = γρανάτης, Px = πυρόξενος. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας είναι 1 cm.



Εικόνα 7.7. Μικροσκοπική φωτογραφία με πολωτή (α) και με πολωτή και αναλυτή (β). Mel = μελίλιθος, Grt = γρανάτης, Wo = βολλαστονίτης. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας είναι 1 cm.

Ο πυρόξενος είναι άχρωμος, έχει υψηλό ανάγλυφο και εμφανίζει διπλό σχισμό. Έχει χαμηλά χρώματα πόλωσης και δεν εμφανίζει πλεοχρωϊσμό (Εικ. 7.5. και 7.6.).

Η μελέτη στο μικροσκόπιο δείχνει ότι ο μελίλιθος περικλείει το γρανάτη, το βολλαστονίτη και τον πυρόξενο.

7.2 Ορυκτοχημεία

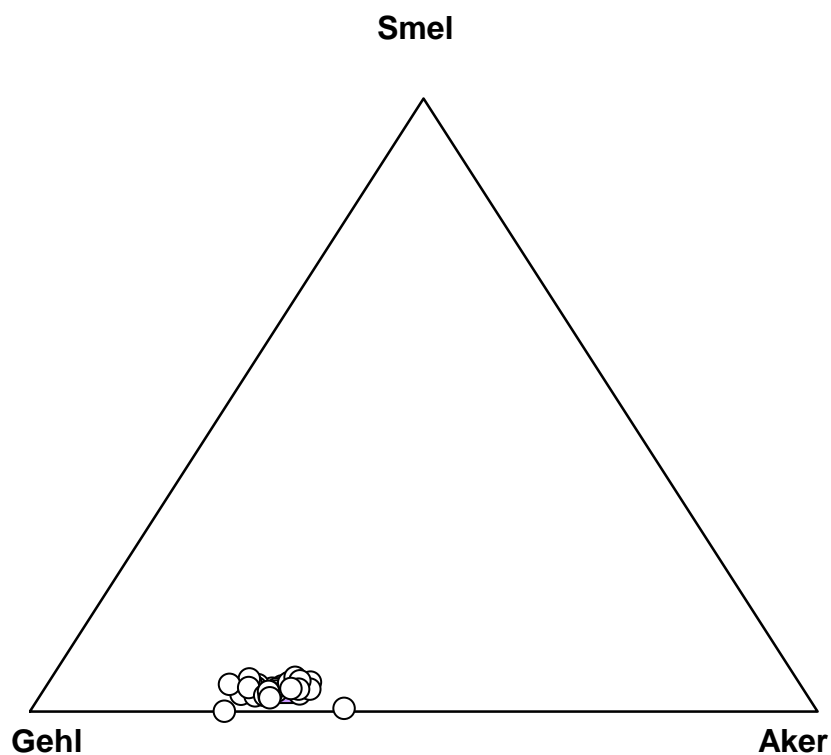
Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις των ορυκτών από τα δείγματα της περιοχής μελέτης. Συγκεκριμένα, αναλύθηκαν τα ορυκτά μελίλιθος, γρανάτης και βολλαστονίτης από το skarn της Μαρώνειας.

1) Μελίλιθος

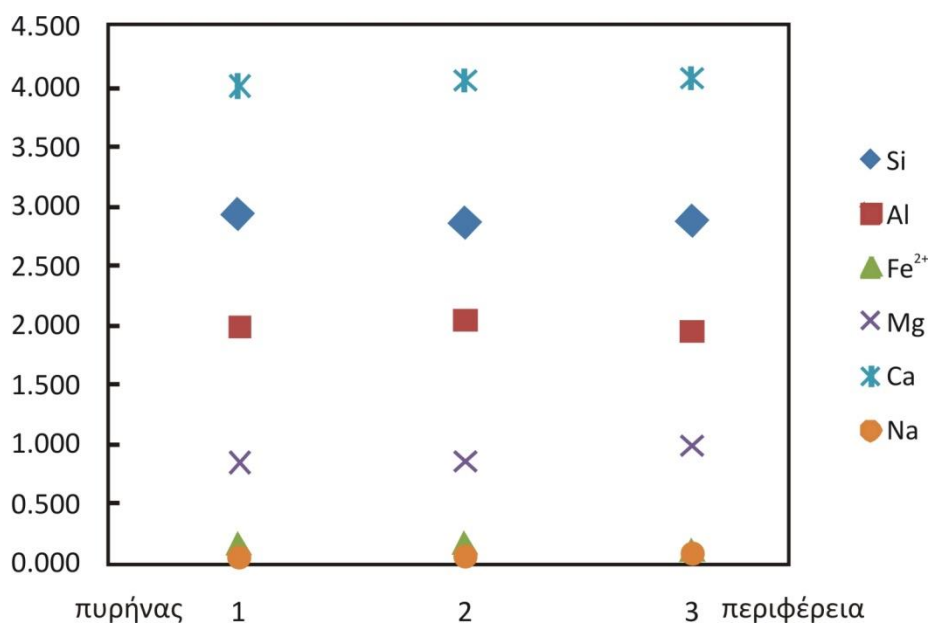
Οι χημικές αναλύσεις του μελίλιθου παρατίθενται στον Πίνακα 1. Ο δομικός τύπος υπολογίστηκε με βάση τα 14 άτομα O. Ακόμη, στο Σχήμα 7.1. παρουσιάζεται η σχέση νατριούχος μελίλιθος:γκελενίτης:ακερμανίτης (Smel:Gehl:Aker).

Από τις χημικές αναλύσεις προκύπτει ότι η τιμή του Al είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη τιμή του Mg και του Na. Συγκεκριμένα, το Al_2O_3 έχει μέσο όρο 18,59 %, το MgO έχει μέσο όρο 6,48 % και το Na_2O 0,60 %. Επιπλέον, στο διάγραμμα του Σχήματος 7.1. παρατηρείται ότι οι τιμές του μελίλιθου προβάλλονται κοντά στη γραμμή γκελενίτη – ακερμανίτη και πλησιέστερα στο γκελενίτη. Συνεπώς, τόσο από τις χημικές αναλύσεις, όσο και από το τριγωνικό διάγραμμα συμπεραίνεται ότι κυριαρχεί η σύσταση του γκελενίτη. Ακολουθεί ο ακερμανίτης, ενώ ο νατριούχος μελίλιθος συμμετέχει σε πολύ μικρό ποσοστό.

Από τις χημικές αναλύσεις του μελίλιθου προκύπτει ότι ορισμένοι κρύσταλλοι μπορεί να εμφανίζουν ζώνωση. Στο διάγραμμα του σχ. 7.2, προβάλλεται η διακύμανση των τιμών των κατιόντων για ένα αντιπροσωπευτικό κρύσταλλο μελίλιθου. Όπως διαπιστώνεται, το Mg και το Ca εμφανίζουν ελαφριά αύξηση από τον πυρήνα προς την περιφέρεια, ενώ αντίθετα το Al παρουσιάζει ελαφριά μείωση. Επιπλέον, παρατηρείται ότι, το Si έχει αντίστροφη σχέση με το Al, καθώς αυξάνει ελαφρά από τον πυρήνα προς την περιφέρεια. Επομένως, κατά την κρυστάλλωση του μελίλιθου προκύπτει ότι η σύστασή του από αργιλούχα γίνεται μαγνησιούχα. Αυτό σημαίνει ότι καθώς κρυσταλλώνεται ο μελίλιθος συστασιακά μεταβαίνει από γκελενίτη σε ακερμανίτη.



Σχήμα 7.1. Τριγωνικό διάγραμμα προβολής των χημικών αναλύσεων του μελίλιθου. Smel = νατριούχος μελίλιθος, Gehl = γκελενίτης, Aker = ακερμανίτης.



Σχήμα 7.2. Διάγραμμα διακύμανσης των τιμών των χημικών στοιχείων του μελίλιθου για το δείγμα S-3/C2/3a (αναλύσεις 9 – 11), από τον πυρήνα (1) προς την περιφέρεια (3).

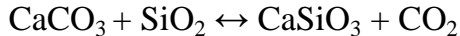
2) Γρανάτης

Οι γρανάτες ανήκουν στην ομάδα των πυριτικών ορυκτών, και συγκεκριμένα των νησοπυριτικών. Κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα και ο γενικός τους χημικός τύπος είναι: $X_3Y_2(SiO_4)_3$ με $X = Mg, Fe, Mn, Ca$ και $Y = Al, Cr, Fe$. Οι γρανάτες εμφανίζονται κυρίως σε μεταμορφωμένα πετρώματα.

Οι χημικές αναλύσεις του γρανάτη δίνονται στον Πίνακα 2. Από τις χημικές αναλύσεις προκύπτει ότι κυριαρχεί η σύσταση του γροσσουλάριου και του ανδραδίτη. Συγκεκριμένα, ο γροσσουλάριος κυμαίνεται από 8,09 – 60,64 κ.β. %, με μέσο όρο 32,68 κ.β. % και ο ανδραδίτης κυμαίνεται από 8,85 – 54,21 κ.β. %, με μέσο όρο 40,55 κ.β. %.

3) Βολλαστονίτης

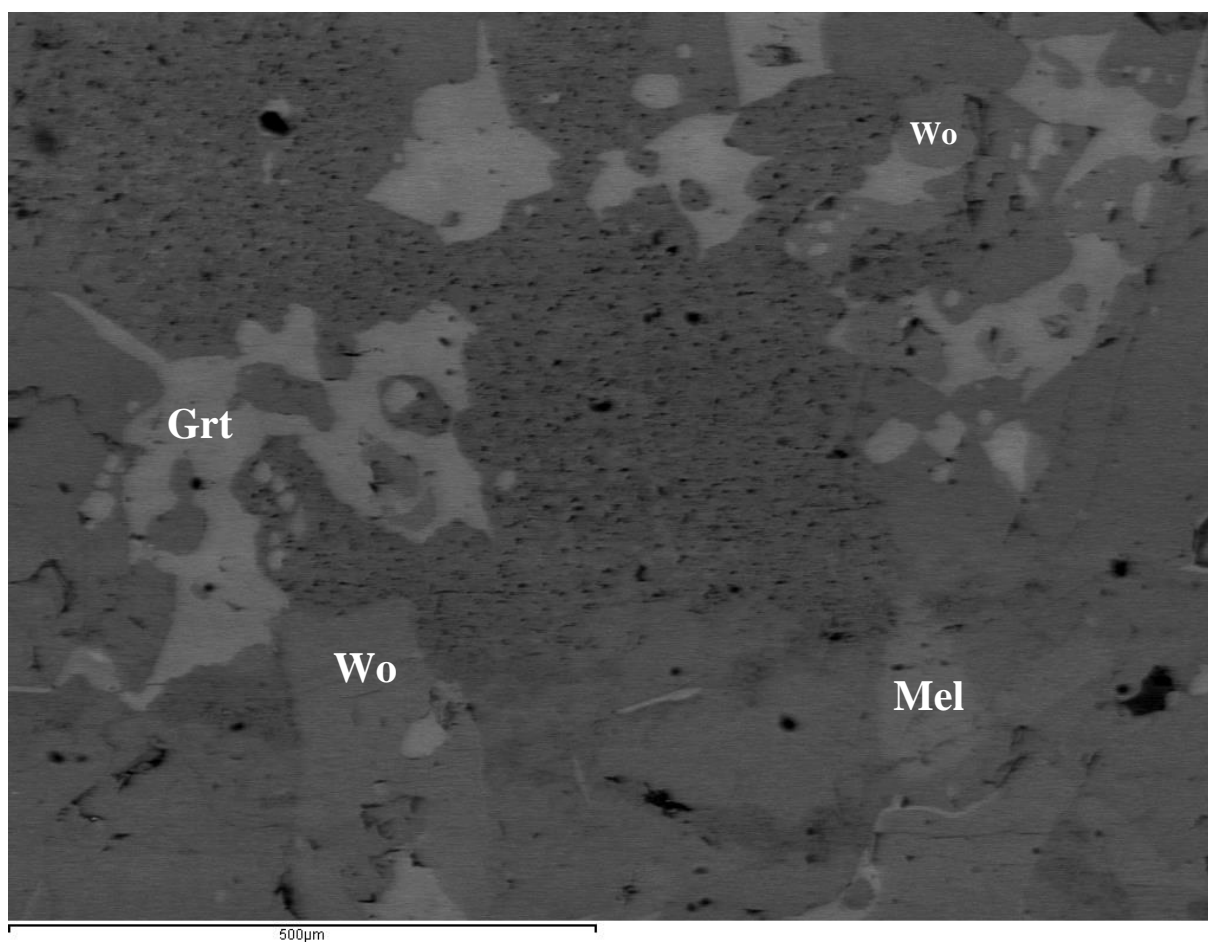
Ο βολλαστονίτης ($CaSiO_3$) ανήκει στην ομάδα των πυριτικών ορυκτών, και συγκεκριμένα των ινοπυριτικών (στην ομάδα των πυροξενοειδών). Κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα και ο σχηματισμός του γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι χημικές αναλύσεις του βολλαστονίτη δίνονται στον Πίνακα 3. Ο δομικός τύπος υπολογίστηκε με βάση τα 18 άτομα O. Στη σύσταση του βολλαστονίτη συμμετέχουν, εκτός από τα Si και Ca, Al, Fe, Mn και Mg. Αναλυτικότερα, ο βολλαστονίτης αποτελείται από 51,39 – 51,81 % SiO_2 (μέσος όρος = 51,59 %), από 0 – 0,18 % Al_2O_3 (μέσος όρος = 0,05 %), από 0,01 – 0,22 % FeO (μέσος όρος = 0,10 %), από 0,03 – 0,24 % MnO (μέσος όρος = 0,09 %), από 0,03 – 0,23 % MgO (μέσος όρος = 0,10 %) και από 47,42 – 47,93 % CaO (μέσος όρος = 47,74 %).

Παρακάτω παρατίθενται οι χημικές αναλύσεις για το μελίλιθο, το γρανάτη και το βολλαστονίτη (Πίνακας 1 – 3).

Στην Εικόνα 7.8. φαίνονται οι χαρακτηριστικές μορφές του μελίλιθου, του γρανάτη και του βολλαστονίτη στο ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 7.8. Εικόνα οπισθοσκηδαζόμενων ηλεκτρονίων από το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM. Mel = μελίλιθος, Grt = γρανάτης, Wo = βολλαστονίτης. Το πιο σκούρο ορυκτό είναι ο βολλαστονίτης, το ενδιάμεσο είναι ο μελίλιθος και το πιο ανοιχτό ο γρανάτης.

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις μελίλιθου από το skarn της Μαρώνειας.

Δείγμα	S-3/C1/1a						S-3/2a					
	1	2	3	4	5	6	3	4	5	6	7	8
Οξειδία (% κ.β.)												
SiO₂	31,41	31,03	30,96	29,31	31,03	29,91	30,67	30,23	32,66	29,58	28,96	30,68
TiO₂	0,02	0,04	0,13	0,15	0,19	0,10	0,06	0,11	0,08	0,24	0,04	0,05
Al₂O₃	19,25	19,04	19,65	20,18	19,34	20,81	20,33	19,94	19,73	20,21	19,61	19,69
FeO	1,50	1,34	1,59	1,83	1,94	1,55	1,29	2,09	1,92	1,38	2,18	2,22
MgO	6,05	6,44	6,04	6,15	5,93	5,81	5,94	5,71	4,98	6,22	6,49	5,72
CaO	40,25	40,41	40,10	39,96	40,04	40,44	40,00	39,94	38,97	40,39	41,01	40,09
Na₂O	0,55	0,66	0,77	0,70	0,57	0,51	0,84	0,94	0,74	0,45	0,49	0,67
K₂O	0,03	0,12	0,00	0,03	0,04	0,06	0,00	0,04	0,08	0,00	0,02	0,03
Σύνολο	99,07	99,08	99,25	98,31	99,08	99,20	99,13	99,01	99,16	98,47	98,81	99,16
Δομικός τύπος με βάση τα 14 O												
Si	2,916	2,886	2,872	2,759	2,887	2,781	2,844	2,823	3,011	2,772	2,729	2,859
Al	2,105	2,088	2,149	2,239	2,120	2,280	2,222	2,196	2,144	2,232	2,178	2,162
Ti	0,001	0,003	0,009	0,011	0,013	0,007	0,004	0,008	0,006	0,017	0,003	0,004
Fe²⁺	0,116	0,104	0,123	0,144	0,151	0,121	0,100	0,164	0,148	0,108	0,172	0,173
Mg	0,837	0,893	0,836	0,863	0,822	0,805	0,821	0,796	0,684	0,868	0,911	0,794
Y	5,976	5,974	5,989	6,015	5,994	5,994	5,991	5,986	5,992	5,998	5,993	5,992
Ca	4,003	4,027	3,986	4,030	3,992	4,028	3,974	3,997	3,849	4,056	4,140	4,002
Na	0,099	0,120	0,139	0,128	0,103	0,091	0,151	0,170	0,132	0,083	0,090	0,121
K	0,004	0,015	0,000	0,004	0,005	0,007	0,000	0,005	0,009	0,000	0,003	0,004
X	4,105	4,161	4,125	4,162	4,100	4,127	4,125	4,172	3,991	4,138	4,233	4,127

Πίνακας 1 (συνέχεια). Χημικές αναλύσεις μελίλιθου από το skarn της Μαρόνιας.

Δείγμα	S-3/C2/3a											S-4/2a		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	7	8	9
Οξείδια (% κ.β.)														
SiO₂	30,27	30,84	31,54	30,90	31,67	30,92	31,67	30,60	30,97	30,80	31,46	32,76	29,75	30,63
TiO₂	0,06	0,01	0,05	0,02	0,08	0,05	0,01	0,09	0,02	0,06	0,12	0,12	0,28	0,20
Al₂O₃	19,44	18,26	17,85	17,83	17,94	18,05	18,04	18,39	17,79	18,59	18,11	17,93	17,67	17,73
FeO	1,55	2,15	2,27	2,55	2,30	2,40	2,37	2,46	1,54	2,26	2,34	0,83	1,87	1,24
MgO	6,36	6,70	6,40	6,50	6,05	6,31	6,32	6,26	7,17	6,19	6,14	6,71	7,49	7,55
CaO	40,84	40,42	40,43	40,62	40,09	40,67	40,10	40,86	40,86	40,60	40,08	39,49	40,64	40,64
Na₂O	0,45	0,70	0,69	0,52	0,40	0,61	0,56	0,51	0,49	0,55	0,37	0,81	0,84	0,63
K₂O	0,03	0,09	0,05	0,10	0,03	0,01	0,05	0,00	0,18	0,06	0,06	0,04	0,01	0,00
Σύνολο	99,01	99,17	99,29	99,04	98,56	99,01	99,12	99,17	99,03	99,12	98,68	98,69	98,55	98,62
Δομικός τύπος με βάση τα 14 O														
Si	2,825	2,882	2,940	2,899	2,966	2,897	2,952	2,865	2,895	2,880	2,945	3,033	2,809	2,871
Al	2,139	2,011	1,961	1,971	1,980	1,993	1,982	2,029	1,960	2,048	1,998	1,957	1,967	1,959
Ti	0,005	0,001	0,004	0,002	0,006	0,004	0,001	0,006	0,001	0,004	0,008	0,008	0,020	0,014
Fe²⁺	0,121	0,168	0,177	0,200	0,180	0,188	0,185	0,193	0,120	0,177	0,183	0,064	0,148	0,097
Mg	0,885	0,933	0,889	0,909	0,845	0,881	0,878	0,874	0,999	0,863	0,856	0,926	1,055	1,055
Y	5,974	5,996	5,971	5,980	5,977	5,963	5,997	5,968	5,976	5,972	5,991	5,988	5,998	5,996
Ca	4,084	4,047	4,038	4,082	4,023	4,083	4,005	4,100	4,092	4,066	4,019	3,917	4,112	4,082
Na	0,082	0,128	0,125	0,094	0,072	0,111	0,101	0,092	0,090	0,100	0,067	0,145	0,154	0,115
K	0,004	0,010	0,006	0,012	0,004	0,001	0,006	0,000	0,021	0,007	0,008	0,005	0,001	0,000
X	4,169	4,185	4,170	4,187	4,099	4,196	4,112	4,192	4,203	4,174	4,094	4,067	4,267	4,197

Πίνακας 1 (συνέχεια). Χημικές αναλύσεις μελίλιθου από το skarn της Μαρώνας.

Δείγμα	S-4/3a								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Οξείδια (% κ.β.)									
SiO₂	31,10	29,83	30,58	30,84	31,85	32,29	30,08	32,76	31,20
TiO₂	0,03	0,14	0,11	0,06	0,22	0,01	0,00	0,20	0,00
Al₂O₃	18,03	18,12	17,79	17,48	17,52	17,58	16,90	19,05	16,62
FeO	1,83	2,40	2,48	1,75	1,30	1,30	1,74	2,55	0,96
MgO	6,94	6,74	6,83	6,94	6,98	6,69	8,84	4,93	8,33
CaO	40,26	40,26	40,28	40,32	39,97	40,59	41,28	39,58	41,69
Na₂O	0,87	0,80	0,96	0,85	0,62	0,62	0,10	0,01	0,29
K₂O	0,01	0,02	0,02	0,15	0,04	0,05	0,08	0,04	0,11
Σύνολο	99,07	98,31	99,05	98,40	98,50	99,12	99,01	99,12	99,20
Δομικός τύπος με βάση τα 14 O									
Si	2,903	2,824	2,871	2,906	2,974	2,997	2,825	3,029	2,911
Al	1,984	2,021	1,968	1,941	1,928	1,923	1,871	2,076	1,828
Ti	0,002	0,010	0,008	0,004	0,015	0,001	0,000	0,014	0,000
Fe²⁺	0,143	0,190	0,195	0,138	0,101	0,101	0,136	0,197	0,075
Mg	0,965	0,952	0,956	0,975	0,972	0,925	1,238	0,679	1,159
Y	5,997	5,997	5,998	5,964	5,990	5,946	6,071	5,994	5,973
Ca	4,027	4,084	4,051	4,069	3,998	4,036	4,155	3,921	4,169
Na	0,157	0,147	0,174	0,156	0,112	0,112	0,018	0,002	0,053
K	0,001	0,003	0,003	0,018	0,005	0,006	0,009	0,005	0,013
X	4,185	4,234	4,228	4,243	4,115	4,154	4,182	3,928	4,235

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις γρανάτη από το skarn της Μαρώνειας.

Δείγμα	S-3/C1/1a		S-3/C1/2a		S-4/C1/1a				
Οξειδία (% κ.β.)	7	8	1	2	4	5	6	7	8
SiO ₂	37,94	38,42	37,98	37,76	36,19	35,12	37,48	37,12	37,44
TiO ₂	0,08	0,79	0,03	1,06	5,44	8,24	3,54	5,08	4,24
Al ₂ O ₃	9,93	9,92	9,93	9,70	6,68	5,38	7,75	7,27	8,10
Cr ₂ O ₃					0,19	0,01	0,06	0,04	0,10
FeO _{tot}	16,43	15,91	16,54	16,22	17,22	16,10	15,68	15,89	15,07
MnO	0,18	0,22	0,02	0,09	0,04	0,01	0,51	0,11	0,29
MgO	0,15	0,45	0,09	0,46	0,61	0,84	0,51	0,72	0,56
CaO	35,35	34,42	35,47	34,84	32,76	33,47	33,83	33,03	33,40
Na ₂ O	0,07	0,09	0,03	0,20	0,02	0,07	0,08	0,06	0,06
Σύνολο	100,13	100,22	100,09	100,33	99,15	99,24	99,44	99,33	99,25
Επαναυπολογισμός (% κ.β.)									
τελικό FeO	0,00	1,14	0,00	0,00	4,97	4,69	2,86	4,96	4,24
τελικό Fe ₂ O ₃	18,26	16,41	18,38	18,02	13,61	12,69	14,24	12,15	12,04
τελικό MnO	0,00	0,22	0,00	0,00	0,04	0,01	0,51	0,11	0,29
τελικό Mn ₂ O ₃	0,19	0,00	0,02	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	101,97	101,86	101,93	102,14	100,51	100,52	100,86	100,55	100,47
Ακραία Μέλη									
Al-Σκορλομίτης	0,25%		0,08%	1,97%	3,45%	7,24%	0,13%	0,79%	
Μοριμοτοίτης		3,36%			25,89%	31,87%	19,15%	28,22%	24,66%
Na-Ti γρανάτης		0,65%		1,15%	0,16%	0,55%	0,60%	0,46%	0,46%
Mg-Μοριμοτοίτης						2,95%	0,71%		
Ματζορίτης		1,21%							0,03%
Ουβαροβίτης					0,60%	0,03%	0,18%	0,13%	0,31%
Σπεςσαρτίνης		0,49%			0,09%	0,02%	1,16%	0,25%	0,65%
Πυρωπό	0,44%		0,25%	1,43%	2,47%	2,43%	1,81%	2,89%	2,20%
Αλμανδίνης		1,36%			2,59%			1,71%	1,25%
Γροσσουλάριος	44,54%	44,06%	45,06%	41,43%	23,28%	16,09%	33,41%	28,82%	34,16%
Ανδραδίτης	53,99%	48,48%	54,21%	53,17%	41,46%	38,81%	42,85%	36,74%	36,30%
Υπόλοιπο	0,78%	0,38%	0,40%	0,84%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Σύνολο	100,00%	99,99%	100,00%	99,99%	99,99%	99,99%	100,00%	100,01%	100,02%

Πίνακας 2 (συνέχεια). Χημικές αναλύσεις γρανάτη από το skarn της Μαρώνειας.

Οξειδία (% κ.β.)	S-4/C1/1a						S-4/C1/2a		
	9	10	11	12	13	14	1	2	3
SiO ₂	37,27	37,45	36,14	37,06	37,15	37,42	37,38	33,29	33,37
TiO ₂	4,64	3,48	6,67	5,06	4,25	4,25	3,93	9,20	8,68
Al ₂ O ₃	7,02	12,93	6,32	6,67	7,00	6,95	19,22	5,78	5,94
Cr ₂ O ₃	0,07	0,43	0,39	0,11	0,09	0,22	0,21	0,32	0,56
FeO _{tot}	15,78	9,06	16,01	15,67	16,16	15,96	3,78	18,14	17,42
MnO	0,11	0,10	0,23	0,24	0,16	0,03	0,05	0,14	0,40
MgO	0,84	0,34	0,45	0,25	0,83	0,05	4,20	0,50	0,73
CaO	33,64	35,14	33,17	34,07	33,30	34,50	30,55	32,36	32,65
Na ₂ O	0,04	0,10	0,11	0,16	0,18	0,10	0,12	0,09	0,02
Σύνολο	99,41	99,03	99,48	99,28	99,11	99,47	99,45	99,82	99,75
Επαναυπολογισμός (% κ.β.)									
τελικό FeO	3,84	1,71	5,18	3,77	3,11	3,81	0,99	5,19	4,08
τελικό Fe ₂ O ₃	13,27	8,17	12,04	13,22	14,50	13,50	3,11	14,39	14,83
τελικό MnO	0,11	0,10	0,23	0,24	0,16	0,03	0,05	0,14	0,40
τελικό Mn ₂ O ₃	100,74	99,85	100,69	100,60	100,57	100,82	99,77	101,26	101,24
Ακραία Μέλη									
Al-Σκορλομίτης	0,57%	2,63%	3,86%	0,73%	0,78%		8,41%	14,32%	14,28%
Μορμοτοίτης	25,73%	11,24%	31,13%	25,43%	20,91%	24,82%	3,82%	26,38%	24,21%
Na-Ti γρανάτης	0,31%	0,78%	0,86%	1,27%	1,39%	0,44%	0,89%	0,71%	0,16%
Mg-Μορμοτοίτης	0,53%	2,54%		1,23%	0,46%				
Ουβαροβίτης	0,22%	1,32%	1,24%	0,34%	0,28%	0,70%	0,64%	1,03%	1,79%
Σπεςσαρτίνης	0,25%	0,23%	0,52%	0,54%	0,36%	0,07%	0,10%	0,32%	0,92%
Πυρωπό	3,19%	0,49%	1,79%	0,59%	3,16%	0,19%	15,83%	2,02%	2,94%
Αλμανδίνης			1,30%			0,26%	0,82%	3,00%	1,18%
Γροσσουλάριος	29,16%	56,58%	22,65%	29,80%	28,84%	32,40%	60,64%	8,09%	9,14%
Ανδραδίτης	40,05%	24,19%	36,65%	40,07%	43,82%	40,81%	8,85%	44,14%	45,38%
Υπόλοιπο	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,31%	0,00%	0,00%	0,00%
Σύνολο	100,01%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,01%	100,00%

Πίνακας 3. Χημικές αναλύσεις βολλαστονίτη από το skarn της Μαρώνειας.

Δείγμα	S-4/1a			S-4/2a			S-4/3a					
	1	2	3	4	5	6	13	14	15	16	17	
Οξείδια (% κ.β.)												
SiO₂	51,56	51,72	51,78	51,81	51,42	51,39	51,74	51,42	51,47	51,56	51,60	
Al₂O₃	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,06	0,13	0,13	
FeO	0,22	0,19	0,01	0,01	0,07	0,15	0,03	0,18	0,06	0,11	0,07	
MnO	0,24	0,09	0,10	0,04	0,06	0,10	0,18	0,03	0,05	0,06	0,06	
MgO	0,14	0,19	0,07	0,04	0,08	0,23	0,03	0,10	0,11	0,03	0,09	
CaO	47,53	47,52	47,87	47,78	47,65	47,42	47,88	47,81	47,90	47,93	47,84	
Σύνολο	99,69	99,72	99,83	99,68	99,28	99,29	99,85	99,73	99,65	99,81	99,78	
Δομικός τύπος με βάση τα 18 O												
Si	6,001	6,010	6,011	6,020	6,006	6,001	6,009	5,982	5,992	5,993	5,995	
Al	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,008	0,017	0,018	
T	6,002	6,010	6,011	6,020	6,006	6,001	6,009	6,007	6,000	6,010	6,013	
Fe	0,021	0,019	0,001	0,001	0,007	0,014	0,002	0,018	0,006	0,010	0,006	
Mn	0,023	0,009	0,010	0,004	0,006	0,010	0,017	0,003	0,005	0,006	0,006	
Mg	0,025	0,034	0,012	0,007	0,014	0,041	0,004	0,018	0,019	0,005	0,015	
Ca	5,927	5,918	5,954	5,948	5,962	5,933	5,957	5,960	5,974	5,968	5,956	
X	5,927	5,918	5,954	5,948	5,962	5,933	5,957	5,960	5,974	5,968	5,956	

8. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Οι μελίλιθοι χαρακτηρίζονται ως μικτοί κρύσταλλοι νατριούχου μελίλιθου $[\text{CaNaAl}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$, γκελενίτη $[\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})(\text{AlSiO}_7)]$ και ακερμανίτη $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$ (Yoder, 1983). Ωστόσο, με βάση τον Deer et al. 1986, στους περισσότερους μελίλιθους σημαντικές ποσότητες νατρίου αντικαθιστούν το ασβέστιο και σημαντικές ποσότητες σιδήρου αντικαθιστούν το μαγνήσιο. Ο γενικός τους χημικός τύπος είναι $(\text{Ca,Na,K})_2(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al,Si})_3\text{O}_7$ με $(\text{Mg,Fe}^{2+}) \leq 1,0$ και $\text{Si} \leq 2,0$.

Ο μελίλιθος εμφανίζεται τόσο σε μεταμορφωμένα, όσο και σε πυριγενή πετρώματα. Συγκεκριμένα, ως προς τα μεταμορφωμένα πετρώματα, αποτελεί χαρακτηριστικό ορυκτό υψηλής θερμοκρασίας και συνδέεται με τη θερμομεταμόρφωση ασβεστολίθων σε ζώνες επαφής (Deer et al. 1997). Ο ακερμανίτης σχηματίζεται στη σανιδινιτική φάση μεταμόρφωσης (Gribble & Hall 1985), η οποία αποτελεί τη φάση της θερμικής μεταμόρφωσης με την υψηλότερη θερμοκρασία και συνδέεται με υψηλή θερμοκρασία, χαμηλή πίεση και απουσία ένυδρων ορυκτών. Στους περισσότερους θερμικά μεταμορφωμένους ασβεστόλιθους ο μελίλιθος παρουσιάζει κυρίως τη σύσταση του γκελενίτη.

Ως προς τα πυριγενή πετρώματα, ο μελίλιθος αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό του πλουτωνικού υπερβασικού πετρώματος ακομπαγρίτη ή πυροξενικού μελιλιθολίτη (Deer et al. 1997). Κρύσταλλοι μελίλιθου έχουν βρεθεί και σε καρμπονατίτες. Ο μελίλιθος αποτελεί κοινό ορυκτό αστριοειδούχων πετρωμάτων, τα οποία σχηματίστηκαν από τη γεωχημική αντίδραση βασικού μάγματος με ανθρακικά πετρώματα (Deer et al. 1997). Έτσι, ο μελίλιθος έχει βρεθεί σε μελιλιθικούς λευκίτες, σε μελιλιθικούς τόφφους και σε μελιλιθικούς νεφελινίτες. Επιπλέον, έχει αναφερθεί σε μερικούς χονδριτικούς μετεωρίτες.

Αρκετές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για το μελίλιθο περιγράφουν τη σύστασή του, τις συνθήκες σχηματισμού του, καθώς και την παραγένεσή του. Σύμφωνα με τον Moore (1979), κρύσταλλοι μελίλιθου έχουν εντοπιστεί στα ηφαιστειακά πετρώματα του Namaqualand στη Νότια Αφρική. Εκεί ο μελίλιθος εμφανίζεται σε παραγένεση με ολιβίνη, τιτανίτη, μαγνητίτη, πικροϊλμενίτη και περοβσκίτη σε ολιβινικά μελιλιθικά πετρώματα.

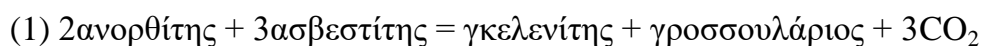
Σύμφωνα με τον Yoder (1973), οι μελίλιθοι που εμφανίζονται σε ηφαιστειακά πετρώματα είναι ασταθείς σε υψηλές πιέσεις. Ο ίδιος αναφέρει ότι οι μελίλιθοι που προέρχονται από πυριγενή πετρώματα έχουν σύσταση 1/3 νατριούχου μελίλιθου και 2/3 ακερμανίτη. Ως αναφορά τις συνθήκες σχηματισμού του, ο μελίλιθος είναι σταθερός σε πιέσεις 15 – 20 kbar υπό άνυδρες συνθήκες και σε θερμοκρασίες έως 1000 °C.

Η σχέση των λευκιτικών μελιλιθικών πετρωμάτων, που εμφανίζονται κυρίως στην Ιταλία, με υπεραλκαλικά πετρώματα, της σειράς καρμπονατίτες – καμαφουγίτες, δόθηκε από τους Stoppa et al. (2003). Στα πετρώματα αυτά ο μελίλιθος εμφανίζεται με λευκίτη, νεφελίνη, ασβεστίτη, απατίτη, φλογοπίτη, κλινοπυρόξενο, ολιβίνη και μοντισελλίτη. Η θερμοκρασία ρευστού που έχει προσδιοριστεί σε ατμοσφαιρική πίεση για καμαφουγιτικά μελιλιθικά πετρώματα είναι 1270 °C (Cunari & Ferguson 1991).

Επίσης, σύμφωνα με τους Macpherson et al. (1984) μελίλιθος έχει εντοπιστεί ως έγκλεισμα στο μετεωρίτη Allende και σε άλλους ανθρακικούς χονδρίτες, μαζί με κλινοπυρόξενο, σπινέλιο, ανορθίτη και περοβσκίτη. Οι κρύσταλλοι του μελίλιθου εμφανίζουν αντίστροφη ζώνωση με αύξηση του μορίου του γκελενίτη από τον πυρήνα προς την περιφέρεια.

Η Tzvetanova et al. (2013) αναφέρει την παρουσία μελίλιθου σε skarn στην ανατολική Ροδόπη, Βουλγαρία. Εκτός από μελίλιθο εμφανίζονται γρανάτης, βολλαστονίτης, κλινοπυρόξενος, ασβεστίτης, χαλαζίας, πρενίτης, τιτανίτης, απατίτης και μαγνητίτης. Ο μελίλιθος έχει σύσταση γκελενίτη, καθώς το Al στη θέση T₁ υπερिशύχει του Mg. Η θερμοκρασία σχηματισμού των skarn που περιέχουν μελίλιθο σε παραγένεση με άλλα ασβεστοπυριτικά ορυκτά εκτιμάται τουλάχιστον στους 800 °C (Reverdatto et al. 1979).

Ακόμη, εμφανίσεις γκελενίτη σε skarn υψηλής θερμοκρασίας έχουν εντοπιστεί στη Ρουμανία (Marincea et al. 2011). Ο γκελενίτης βρέθηκε σε παραγένεση με βολλαστονίτη, περοβσκίτη, γρανάτη, μοντισελλίτη, αλλά και με σπαρρίτη, τιλλεΐτη και βεζουβιανίτη. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν και μελετήθηκαν από τον Hoschek (1974) είναι οι εξής:



Οι αντιδράσεις αυτές υποδηλώνουν υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 750 °C) και χαμηλές πιέσεις (μέχρι 1 kbar) για $0,1 < X(\text{CO}_2) < 1$ (Pascal et al. 2001).

Επιπλέον, στα Καρπάθια Όρη της Ρουμανίας, εντοπίστηκε μελίλιθος μαζί με σπαρρίτη και τιλλεΐτη σε υψηλής θερμοκρασίας skarn (Pascal et al. 2001).

Ως προς την παρούσα εργασία, μελετάται ο μελίλιθος από τη ζώνη skarn στη Μαρώνεια της Θράκης. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας, που έχει σύσταση μονζογάββρου διεισδύει στο δυτικό τμήμα του στα ανθρακικά πετρώματα της ενότητας Μάκρης της Περιοδοπικής ζώνης (ασβεστιτικούς φυλλίτες και μάρμαρα), σχηματίζοντας φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης επαφής, και συγκεκριμένα skarn, τα οποία έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και αργίλιο και χαμηλή σε σίδηρο. Στο έξω-skarn, δηλαδή στη ζώνη του skarn που είναι πιο κοντά στα ανθρακικά πετρώματα, παρατηρείται η εμφάνιση μελίλιθου. Συγκεκριμένα, ο μελίλιθος εμφανίζεται στην υποζώνη D του έξω-skarn (περιφερειακά της υποζώνης C). Εμφανίσεις skarn με φακούς μελίλιθου έχουν εντοπιστεί εκτός από το δυτικό και στο κεντρικό τμήμα του πλουτωνίτη (Δορυφόρου 1990, Μποςκος & Δορυφόρος 1993, Παπαδοπούλου 2003).

Ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη του μελίλιθου της ζώνης skarn στη Μαρώνεια Ροδόπης. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση των κρυστάλλων του, καθώς και χημικές αναλύσεις, προκειμένου να διεξαχθούν συμπεράσματα για τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του.

Η μακροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων του μελίλιθου από τη ζώνη επαφής του πλουτωνίτη της Μαρώνειας με τα μάρμαρα, έδειξε ότι οι κρύσταλλοι μελίλιθου είναι πράσινου χρώματος, με υαλώδη λάμψη και εμφανίζουν ποικιλία ως προς το σχήμα.

Από την μικροσκοπική παρατήρηση στο πολωτικό μικροσκόπιο ξεχώρισαν τα ανώμαλα μπλε χρώματα πόλωσης του μελίλιθου, καθώς επίσης τα σπασίματα και ο σχισμός του. Ακόμη, από τη μελέτη των λεπτών στιλπνών τομών προέκυψε ότι ο μελίλιθος βρίσκεται σε παραγένεση με γρανάτη, βολλαστονίτη, πυρόξενο και κατά θέσεις με βεζουβιανίτη. Επίσης, παρατηρείται ότι ο μελίλιθος περικλείει το γρανάτη, το βολλαστονίτη και τον πυρόξενο.

Ακόμη, με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM έγιναν μικροαναλύσεις των στοιχείων του μελίλιθου, του γρανάτη, καθώς και του βολλαστονίτη. Σύμφωνα με αυτές, οι κρύσταλλοι του μελίλιθου περιέχουν αργίλιο, μαγνήσιο και νάτριο, με το αργίλιο να υπερτερεί (το Al_2O_3 εμφανίζει μέσο όρο 18,59 %).

Από το τριγωνικό διάγραμμα ονοματολογίας του μελίλιθου, νατριούχος μελίλιθος:γκελενίτης:ακερμανίτης (Smel:Gehl:Aker) παρατηρείται ότι ο εξεταζόμενος μελίλιθος προβάλλεται στη γραμμή γκελενίτη – ακερμανίτη και πλησιέστερα στο γκελενίτη.

Έτσι, από τα παραπάνω στοιχεία συμπεραίνεται ότι, κυριαρχεί η σύσταση του γκελενίτη [$Ca_2(Al,Mg)(AlSiO_7)$], ακολουθεί ο ακερμανίτης, ενώ ο νατριούχος μελίλιθος συμμετέχει σε πολύ μικρό ποσοστό.

Με τη βοήθεια του διαγράμματος διακύμανσης των χημικών στοιχείων του μελίλιθου, φαίνεται ότι ορισμένοι κρύσταλλοι του ορυκτού εμφανίζουν ζώνωση. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ελαφριά αύξηση του μαγνησίου και του ασβεστίου με παράλληλη μείωση του αργιλίου από το κέντρο προς την περιφέρεια.

Συνεπώς, καθώς κρυσταλλώνεται ο μελίλιθος, η σύστασή του μεταβάλλεται από γκελενίτη στον πυρήνα, σε ακερμανίτη [$Ca_2Mg(Si_2O_7)$] στην περιφέρεια του κρυστάλλου. Ο γκελενίτης αποτελεί το αργιλιούχο μέλος της ομάδας του μελίλιθου, ενώ ο ακερμανίτης το μαγνησιούχο μέλος.

Εκτός, από τη διακύμανση του μαγνησίου και του ασβεστίου, από το διάγραμμα παρατηρείται αντίστροφη σχέση μεταξύ του πυριτίου και του αργιλίου, καθώς όταν το ένα μειώνεται, το άλλο αυξάνει. Έτσι, το αργίλιο μειώνεται ελαφρά προς την περιφέρεια του κρυστάλλου, ενώ το πυρίτιο αυξάνει.

Από τις χημικές αναλύσεις των γρανατών, συμπεραίνεται ότι η σύστασή τους κυμαίνεται μεταξύ γροσσουλάριου [$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$] - ανδραδίτη [$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$], δηλαδή πρόκειται για τυπικούς γρανάτες μεταμόρφωσης επαφής σε ζώνες skarn, πλούσιους σε ασβέστιο. Ο γρανάτης έχει περιεκτικότητα σε γροσσουλάριο κατά μέσο όρο 32,68 κ.β. %, ενώ σε ανδραδίτη 40,55 κ.β. %.

Από τις χημικές αναλύσεις του βολλαστονίτη ($CaSiO_3$), φαίνεται ότι, εκτός από πυρίτιο και ασβέστιο περιέχει μικρές ποσότητες αργιλίου (0 – 0,18 % Al_2O_3), σιδήρου

(0,01 – 0,22 % FeO), μαγγανίου (0,03 – 0,24 % MnO) και μαγνησίου (0,03 – 0,23 % MgO).

Τέλος, συμπεραίνεται ότι κατά τη δημιουργία του skarn της περιοχής έλαβαν χώρα δύο διαδοχικά μεταμορφικά γεγονότα:

Αρχικά, διείσδυσε ο πλουτωνίτης στα ανθρακικά πετρώματα με αποτέλεσμα τη δημιουργία της ζώνης θερμομεταμόρφωσης επαφής. Το γεγονός αυτό συνέβη σε υψηλή θερμοκρασία και μέχρι τους 900 °C (Mposkos & Doryphoros 1993). Αυτή η υψηλή θερμοκρασία επιβεβαιώνεται και από το σχηματισμό του μελίλιθου, που αποτελεί χαρακτηριστικό ορυκτό υψηλής θερμοκρασίας. Ο μελίλιθος της Μαρώνειας θεωρείται ότι σχηματίστηκε σε θερμοκρασία πάνω από 900 °C, στην εσωτερική ζώνη επαφής, εξαιτίας της αντίδρασης του μαρμάρου με το τήγμα.

Έπειτα, εξαιτίας της κυκλοφορίας ρευστών τόσο μεταμορφικής, όσο και μετεωρικής προέλευσης, έλαβε χώρα μετασώματωση σε χαμηλότερη θερμοκρασία, και συγκεκριμένα σε θερμοκρασία περίπου 400 – 500 °C.

Έτσι, τα χημικά στοιχεία που έδωσαν τα ορυκτά της ζώνης επαφής προέρχονται κυρίως από το μάγμα που δημιούργησε τον πλουτωνίτη της Μαρώνειας και στη συνέχεια από τα ρευστά, κατά το χαμηλότερης θερμοκρασίας υδροθερμικό στάδιο.

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για το skarn της Μαρώνειας. Σύμφωνα με τους Mposkos & Doryphoros (1993), το ποσοστό του μελίλιθου στο μελιλιθικό skarn της Μαρώνειας είναι 40 – 70 % γκελενίτης, 30 – 55 % ακερμανίτης και 0 – 10 % νατριούχος – μελίλιθος, δηλαδή κυριαρχεί η σύσταση του γκελενίτη. Κατά τους Goresy & Yoder (1974), όταν οι μελίλιθοι παρουσιάζουν τη σύσταση του γκελενίτη και του ακερμανίτη, έχουν μεταμορφική προέλευση.

Οι Mposkos & Doryphoros 1993 αναφέρουν ότι, ο μελίλιθος με την ψύξη, σε θερμοκρασία μικρότερη από 850 °C, διασπάται σε γκελενίτη + μοντισελλίτη + γροσσουλάριο. Η αντικατάσταση του μελίλιθου από βεζουβιανίτη στα περιθώρια των μελιλιθικών σωμάτων δηλώνει συνθήκες πίεσης 0,5 – 2,5 kbars και θερμοκρασίας 600 – 700 °C (Joesten, 1974b). Ο σχηματισμός του βεζουβιανίτη, σύμφωνα με τον Joesten (1974 a, b) προκύπτει από την ανάδρομη ενυδάτωση του μελίλιθου.

Ζώνωση στο μελίλιθο έχει αναφερθεί από τους Mposkos & Doryphoros (1993), με αύξηση του μαγνησίου και του ασβεστίου από το κέντρο προς την περιφέρεια, και

μείωση του αργιλίου και του νατρίου, γεγονός που υποδηλώνει αύξηση της εμφάνισης του ακερμανίτη. Σύμφωνα με τους Reverdatto et al. (1979), αυτό οφείλεται στην ανάδρομη μεταμόρφωση, καθώς ο μελίλιθος εμπλουτίζεται σε μόριο του ακερμανίτη και μειώνεται το X_{CO_2} στη ρευστή φάση.

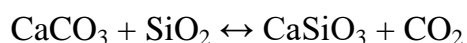
Στο μελίλιθο έχει αναφερθεί και η εμφάνιση αναστροφής ζώνωσης, δηλαδή έχει παρατηρηθεί αύξηση του μορίου του γκελενίτη από το κέντρο προς την περιφέρεια, καθώς ο λόγος Al – Mg αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στην συν-καθίζηση του μελίλιθου με κλινοπυρόξενο από ένα τήγμα, πριν από την έναρξη της καθίζησης του ανορθίτη. Αυτό συμβαίνει σε χαμηλή ταχύτητα ψύξης, και συγκεκριμένα σε 0,5 °C την ώρα (Macpherson et al. 1984), αλλά δεν μπορεί να ξεπεράσει τους 50 °C την ώρα.

Όσον αφορά τους γρανάτες από το skarn της Μαρώνας, έχει αναφερθεί από τους Mroskos & Doryforos (1993), και Μέλφος (2002) ότι οι γρανάτες τόσο του ένδο-skarn, όσο και του έξω-skarn της Μαρώνας είναι κυρίως στερεά διαλύματα μεταξύ γροσσουλάριου και ανδραδίτη, εμφανίζουν εντυπωσιακό μέγεθος (μέχρι και 10 cm) και έχουν ποικίλα χρώματα. Παράλληλα, ορισμένοι κρύσταλλοι γρανατών εμφανίζουν ασυνήθιστα ψηλές τιμές σε Ti, Cr και Zr (Βουδούρης κ.α. 2005) και έτσι είναι μοναδικής σημασίας για τον Ελλαδικό χώρο.

Με βάση τις χημικές αναλύσεις και τη ζώνωση των γρανατών της περιοχής, διαπιστώνεται ότι αυτοί σχηματίστηκαν από ένα υδροθερμικό οξειδωμένο και χαμηλής θερμοκρασίας ρευστό, το οποίο βρέθηκε σε συνθήκες βρασμού (Σβώλης 2013).

Σύμφωνα με τον Yoder (1950), ο μελίλιθος σε παραγένεση με γροσσουλάριο σχηματίζεται περίπου στους 700 °C στα skarn. Κατά τον Hoshek (1974), η αντίδραση ανορθίτης + ασβεστίτης = γκελενίτης + γροσσουλάριος πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 770 – 840 °C σε πίεση 1 kb και $X_{CO_2} = 0,3 - 0,6$. Έτσι, η παρουσία μελίλιθου και γρανάτη πιθανόν να οφείλεται στην παραπάνω αντίδραση.

Όσον αφορά το βολλαστονίτη, αυτός σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Σύμφωνα με τους Harker & Tuttle (1956), η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται περίπου στους 400 °C σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Σύμφωνα με την Παππά – Λουίζη (2001), σε κανονικές συνθήκες, έχει $\Delta H_f = -390,6$

kcal/mol. Ο Moorehouse (1985) αναφέρει ότι ο βολλαστονίτης περιορίζεται στις ζώνες υψηλότερης θερμοκρασίας. Στην περίπτωση που υπάρχει διαθέσιμο αργίλιο, θα σχηματιστούν στη θέση του άστριος, γρανάτης και βεζουβιανίτης.

Οι Βουδούρης κ.α. (2005) αναφέρουν ότι οι κρύσταλλοι βολλαστονίτη που εντοπίζονται στη Μαρώνεια αποτελούν μια από τις σημαντικότερες εμφανίσεις παγκοσμίως, καθώς έχουν μήκος μέχρι και 50 cm και εμφανίζονται σε σύμφυση με περοβσκίτη και τιτανιούχους ανδραδίτες.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η παρουσία μελίλιθου υποδηλώνει χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες μέχρι 900°C. Όπως προκύπτει από τη συνύπαρξη μελίλιθου και γρανάτη στο skarn της Μαρώνειας οι συνθήκες σχηματισμού του υπολογίζονται σε θερμοκρασίες 770 – 840 °C, πίεση 1 kb και $X_{CO_2} = 0,3 - 0,6$.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, όσο και με τα αποτελέσματα από άλλες μελέτες, μπορεί να πει κανείς ότι η Μαρώνεια αποτελεί μια περιοχή με ιδιαίτερο γεωλογικό ενδιαφέρον και πλούτο, και ότι το skarn της Μαρώνειας είναι μοναδικό και σπάνιο ως προς τα ορυκτά που εμφανίζει, γι' αυτό κρίνεται σημαντική η συνεχής γεωλογική μελέτη της περιοχής.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Ασβεστά Α. (1992). Ο μαγματισμός και η συνοδός του ιζηματογένεση κατά τα πρώτα στάδια ανοίγματος της ωκεάνιας λεκάνης του Αξιού στο Τριαδικό. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 436.
- Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανάς Α. (2005). Ορυκτολογία της ζώνης μεταμόρφωσης επαφής ενός σωσσονιτικού μαγματικού συμπλέγματος (Μαρώνεια, ΒΑ Ελλάδα), Ελληνική Γεωλογική Εταιρία, σελ. 19-28.
- Δορυφόρου Κ. (1990). Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας και η μεταμορφική του επίδραση στα περιβάλλοντα πετρώματα της φυλλιτικής σειράς. Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., σελ. 167.
- Θεοδωρίκας Σ. (2013). Ορυκτολογία – Πετρολογία. Εκδόσεις Γραφικές Τέχνες «ΜΕΛΙΣΣΑ», σελ. 334 – 335.
- Θεοδωρίκας Σ. (2014). Γεωχημεία. Εκδόσεις Γραφικές Τέχνες «ΜΕΛΙΣΣΑ», σελ. 56 – 57, 332 – 334.
- Ιωαννίδης Ν., Χατζηδημητριάδης Ε., Μουντράκης Δ. & Κίλιας Α. (1998). Η μελέτη των χαμηλής μεταμόρφωσης νεοπαλαιοζωικών έως και κάτω μεσοζωικών ιζημάτων στην περιοχή της Νέας Μάκρης, δυτικά της Αλεξανδρούπολης, Δυτική Θράκη/Ελλάδα, Πρακτικά 8ου Διεθνούς Συνεδρίου, Πάτρα, Μάιος 1998, σελ. 79 - 89.
- Κωνσταντινίδης Δ., Κατιρτζόγλου Κ., Μιχαήλ Κ., Δημητριάδης Α., Αγγελόπουλος Α. και Κωνσταντινίδου Ε. (1983). Μεταλλογενετικός χάρτης Νομού Εβρου. Αδημ. έκθεση, Ι.Γ.Μ.Ε., σελ. 136.
- Μαγκανάς Α. (1988), Ορυκτολογική, πετρολογική και γεωχημική μελέτη των Μετα-βασικών και Μετα-υπερβασικών πετρωμάτων της Περιοδοπικής ζωνής στην Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 200.
- Μαράτος Γ., & Ανδρονόπουλος Β. (1965), Στρώματα Μελίας Αλεξανδρουπόλεως. Η ηλικία και η τοποθέτησής των εις την δομήν της Ροδόπης. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, σελ. 6.

- Μαράτος Γ. και Ανδρονόπουλος Β. (1965α). Συμβολή εις τον προσδιορισμόν της ηλικίας ορίζοντος του κρυσταλλοσχιστώδους της Ροδόπης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 6, 1, σελ. 25 - 35.
- Μαράτος Γ. και Ανδρονόπουλος Β. (1965β). Νεώτερα δεδομένα επί της ηλικίας των φυλλιτών Ροδόπης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 6, 1, σελ. 113 - 131.
- Μαράτος Γ. και Ανδρονόπουλος Β. (1965γ). Στρώματα Μελίας - Αλεξανδρουπόλεως. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 6, 1, σελ. 132 -146.
- Μέλφος Β. (1995). Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιοδοπική ζώνη της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, σελ. 9 – 19.
- Μέλφος Β. (2002). Πολύτιμοι λίθοι: έρευνες και προοπτικές για εντοπισμό τους στη Μακεδονία και Θράκη. Πρακτικά Ημερ. Ε.-Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, σελ. 5.
- Μουντράκης Δ. (2010). Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ. 62 – 70.
- Παπαδοπούλου Α. (2003). Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, σελ. 336.
- Παππά - Λουίζη Α. (2001). Σημειώσεις φυσικής χημείας για γεωλόγους. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, σελ. 196.
- Πομόνη – Παπαϊωάννου Φ. και Παπαδόπουλος Π. (1988). Ιζηματολογική μελέτη των ανθρακικών πετρωμάτων της Μεταϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (ΝΑ Ροδόπη). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XX, 2, σελ. 429 - 447.
- Σιδέρης Κ. (1975). Αναζήτησις ιδιαίτερων χαρακτήρων εις πλουτωνίτας και ηφαιστίτας Ανατολικής Ζώνης Ροδόπης. Σχέσεις ηφαιστειότητας - πλουτωνίου δράσεως. Διατριβή επί υφηγεσία. Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 108.
- Τρικκαλινός Ι. (1954). Περί της ηλικίας των προτριτογενών στρωμάτων της περιοχής Αλεξανδρουπόλεως - Διδυμοτείχου της Δυτικής Θράκης. Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών, 29, σελ. 284 - 288.
- Χατζηθεοδωρίδης Η. (2007). Βοηθητικό υλικό: Πυριτικά ορυκτά, Τομέας Μεταλλευτικής, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, σελ. 4 – 11.
- Χριστοφίδης Γ. και Σολδάτος Τ. (2013). Οπτική Ορυκτολογία. Εκδόσεις Γιαχούδη, σελ. 163 – 164.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Beard A.D., Drake S.M. (2007). A melilite – bearing high – temperature calcic skarn, Camasunary Bay, Isle of Skye, p. 57.
- Berman H. (1929). Composition of the melilite group. Amer. Min., 14, p. 389 – 407.
- Biggazzi G., Del Moro A., Innocenti F., Kyriakopoulos K., Manetti P., Papadopoulos P., Norelliti P., Magganas A. (1989). The magmatic intrusive complex of Petrota, west Thrace: age and geodynamic significance, p. 290 – 297.
- Bindi L. (2008). When minerals become complex: an elementary introduction to superspace crystallography to describe natural – occurring incommensurately modulated structures, p. 9.
- Bitzios D., Constantinides D., Demades E., Demetriades A., Katirtzoglou C. and Zachos S. (1981). Mixed sulphide mineralization of the Greek Rhodope, I.G.M.E., p. 118.
- Boyanov I. and Budurov K. (1979). Triassic conodonts in carbonate breccia within the low - grade metamorphic rocks of the East Rhodopes. Geol. Balc., 9.2, p. 97 - 104.
- Boyanov I, Trifonova E. (1978). New data on the age of the phyllitoid complex from the Eastern Rhodopes, p. 3 - 21.
- Cheliotis I. (1986). Geology, mineralization and rock geochemistry of a volcanic-sedimentary formation in the Xylagani Maronia area, NE Greece. M.Sc., University of Leicester, U.K., p. 90.
- Christofides G., Soldatos T., Eleftheriadis G., Koroneos A. (1998). Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. Acta Vulcanol, 10, p. 305 – 318.
- Christofides G., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G., & Kiliass A. (2001). Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the Internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope massif (Northern Greece). Acta Vulcanologica 13, p. 73 - 89.
- Cundari A., Ferguson A.K. (1991). Petrogenetic relationship between melilite and lamproite in the Roman Region: the lavas of S. Venanzo and Cupaello, p. 343 – 357.

- Deer W.A., Howie R.A., Zussman, J. (1986). Rock - Forming Minerals. Disilicates and Ring Silicates (second ed.). Longman, London, U.K., p. 285 – 334.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussmann J. (1997). Rock – Forming Minerals: Disilicates and Ring Silicates, Vol. 1B., p. 285 – 327.
- Del Moro A., Innocenti F., Kyriakopoulos K., Mannetti P. & Papadopoulos P. (1988). Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. N. Jb. Miner. Abh., 159/2, p. 223 - 235.
- Eleftheriadis G. (1995). Petrogenesis of the Oligocene volcanics from the Central Rhodope massif (N. Greece). – Eur. J. Miner. 7, p. 1169 – 1182.
- Eleftheriadis G., Christofides G. & Papadopoulos P. (1989b). Petrology and geochemistry of Leptokarya-Kiriki plutonic intrusions in the NE Rhodope massif, Thrace, Greece. Geol. Rhodopica, 1, p. 280 - 289.
- Eleftheriadis G. and H. J. Lippolt. (1984). Altersbestimmungen zum oligozänen Vulkanismus der Süd-Rhodopen/Nord-Griechenland. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte , 3 , p. 179 - 191.
- Evans A.M. (1997). An Introduction to Economic Geology and Its Environmental Impact, p. 128 – 135.
- Goresy A., Yoder H.S. (1974). Natural and synthetic melilite compositions. Carnegie Inst. Wash. Yearb 73, p. 359 – 371.
- Gribble C.D., Hall A.J. (1985). A practical introduction to optical mineralogy.
- Hoschek G. (1974). Gehlenite stability in the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, p. 245 - 254.
- Harker R.I., Tuttle O.F. (1956). Experimental data on the $\text{PCO}_2 - T$ curve for the reaction: $\text{cal-cite} + \text{quartz} \leftrightarrow \text{wollastonite} + \text{carbon dioxide}$. American Journal of Science, 254, p. 239 - 256.
- Joesten R. (1974). Pseudomorphic replacement of melilite by idocrase in a zoned calc - silicate skarn, Christmas Mountains, Big Bend region, Texas, p. 694 - 699.
- Kauffmann G., Kockel F., Mollat H. (1976). Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellinides (Northern Greece). Bulletin de la Societe geologique de France, p. 225 – 230.

- Kimata M., Ili N. (1981). The crystal structure of synthetic akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, p. 1 – 10.
- Kondopoulou D.P., Pavlides S.B. (1990). Tertiary geodynamic pattern of Rhodope and surrounding area based on paleomagnetic and neotectonic data. *Geol. Rhodopica*, 2, p. 36 - 49.
- Kopp K.O. (1965). Geologie Thrakiens III: Das Tertiär zwischen Rhodope und Evros. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 16, p. 315 - 362.
- Kougoulis C., Veranis N. and Kassoli-Fournaraki A. (1990). Metavolcanic rocks in the Examili formation (North Greece). *Chem. Erde*, 50, p. 67 - 79.
- Kouris C. (1980). Geological Map of Greece, Mesi Xilagani sheet, scale 1:50.000. I.G.M.E., Athens.
- Macpherson G.J., Paque J.M., Stolper E., Grossman L. (1984). The origin and significance of reverse zoning in melilite from Allende Type B inclusions, p. 289 – 305.
- Magganas A., Sideris C., and Kokkinakis A. (1991). Marginal basin - volcanic arc origin of metabasic rocks of the Circum - Rhodope Belt, Thrace, Greece. *Min. and Petr.*, 44, p. 235 - 252.
- Maratos F., Andronopoulos B. (1964). Nouvelles données sur l'âge de phyllites du Rhodope. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, p. 113 – 132.
- Marincea S., Dumitras D.G., Ghinet C. (2011). Gehlenite from three occurrences of high – temperature skarns, Romania: New mineralogical data. *The Canadian mineralogist*, Vol. 49, p. 1001 – 1014.
- Meinert L. D. (1992). Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, p. 145 – 162.
- Meinert L.D., Dipple G.M and Nicolescu S., (2005). World skarn deposits, *Economic Geology 100th Anniversary*, p. 299 – 336.
- Melfos V., Vavelidis, M., Christofides, G., and Seidel, E. (2002). Origin and evolution of the Tertiary Maronia porphyry copper-molybdenum deposit, Thrace, Greece. *Mineralium Deposita*, 37(6-7), p. 648 - 668.
- Moritz R., Marton I., Orтели M., Marchev P., Βουδούρης Π., Bonev N. & Cosca, M. (2010). A review of age constraints of epithermal precious and base metal deposits of the tertiary eastern Rhodopes: coincidence with late eocene-early

- oligocene tectonic plate reorganization along the tethys. *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ)*, 100, p. 351 - 358.
- Mountrakis D., Sapountzis E., Killias A., Eleftheriadis G. and Christofides G. (1983). Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Can. Jour. Earth Sci.*, 20, p. 1673 - 1681.
- Moore A. E. (1979). The geochemistry of the olivine melilites and related rocks of Namaqualand – Bushmanland, South Africa. Department of Geochemistry, University of Capetown, p. 1 -143.
- Moorehouse W.W. (1985). The study of rocks in thin sections. CBS Publishers, Delhi, p. 514.
- Mposkos E. and Doryphoros K. (1993). High temperature Skarns in the Maronia area (Ne Greece), *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, τόμος XXVIII/2, Πρακτικά 6ου Συνεδρίου, Μάιος 1993, σελ. 23 - 35.
- Papadopoulos P. (1982). Geological map of Greece, Scale 1:50.000, Sheet Maronia. I.G.M.E., Athens.
- Papadopoulou L., Christofides G., Koroneos A., Bröcker M., Soldatos T. and Eleftheriadis G. (2004). Evolution and origin of the Maronia pluton, Thrace, Greece. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, τόμος XXVI, Πρακτικά 10ου Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη Απρίλιος 2004, σελ. 568 - 577.
- Pascal M.L., Fontelles M., Verkaeren J., Piret R., Marincea S. (2001). The melilite – bearing high – temperature skarns of the Apuseni Mountains, Carpathians, Romana. *The Canadian mineralogist*, Vol. 39, p. 1405 – 1434.
- Raaz F. (1931). Bemerkungen zur Gehlenit – Struktur, p. 250 – 300.
- Reverdatto V.V., Pertsev N.N., Korolyuk V.N. (1979). PCO_2 – T evolution of zoning in melilite during the regressive stage of contact metamorphism in carbonate – bearing rocks. *Contr. Mineral. Petrol.*, 70, p. 203 – 208.
- Schaller W.T. (1916). Mineralogical notes: U.S. Geol. Survey Bull. 610, p. 164.
- Smith J.V. (1953). Reexamination of the crystal structure of melilite. Geophysical Laboratory, Washington, D. C., p. 643 – 661.

- Stoppa F., Cundari A., Rosatelli G., Woolley A.R. (1930). Leucite melilitolites in Italy: genetic aspects and relationships with associated alkaline rocks and carbonatites, p. 223 – 251.
- Tranos M., Kiliyas A., Mountrakis D. (1999). Geometry and kinematics of the Tertiary post – metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), Northern Greece. Bull. Geol Soc. Gr., 5 – 16.
- Tzvetanova Y., Titorenkova R., Piroeva I. (2013). Melilite from skarns, Zvezdel – Pcheloyad ore deposit, Eastern Rhodopes, Bulgaria. Bulgarian Geological Society, p. 55 – 56.
- Voudouris P., Melfos V., Spry P. G., Bindi L., Moritz R., Ortelli M., and Kartal T. (2013). Extremely Re-rich molybdenite from porphyry Cu-Mo-Au prospects in northeastern Greece: Mode of occurrence, causes of enrichment, and implications for gold exploration. Minerals, 3(2), p. 165 - 191.
- Warren B.E. (1930). The structure of melilite, p. 131 -138.
- Winchell A.N. (1924). The composition of melilite, p. 375 – 384.
- Yoder H.S. (1973). Akermanite – CO₂: relationships of melilite – bearing rocks to kimberlites, p. 449 – 467.
- Yoder H.S. (1983). Heat transfer related to metamorphism and magma generation: results of exploratory experiments, p. 251 – 256.
- Yoder H.S. (1950). High-low quartz inversion up to 10,000 bars: Am. Geophys. Union Trans., v. 31, p. 827 – 835.

Ιστοσελίδες

<http://www.geo.auth.gr>

<http://www.mindat.org>

<http://www.webmineral.com>

<https://employees.csbsju.edu/cschaller/Principles%20Chem/network/NWsilicates.htm>

<http://en.wikipedia.org>