



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ
ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΥ ΣΤΗ ΖΩΝΗ SKARN ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ, ΘΡΑΚΗ**

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΣΚΟΥΠΡΑΣ

ΑΕΜ 4828



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επιβλέποντες Καθηγητές
Βασίλης Μέλφος
Λαμπρινή Παπαδοπούλου**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT.....	4
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	8
1.2 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗΣ ΜΑΓΜΑΤΙΣΜΟΣ	11
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ	13
3. ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ SKARN	15
3.1 ΤΟ SKARN ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ	17
4. Ο ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΣ	21
5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	25
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	27
6.1 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	27
6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	33
7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	39
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	42

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη των εμφανίσεων σπινελλίου στη ζώνη skarn της Μαρώνειας στη Θράκη

Σκοπός αυτής της πτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη του σπινελλίου τη ζώνη skarn της Μαρώνειας στη Θράκη. Πρόκειται για ένα ορυκτό με κυανό χρώμα που συμφύεται με μαρμαρυγία και γρανάτη. Με βάση τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων του σπινελλίου στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM-EDS) συμπεραίνουμε ότι οι περιεκτικότητες του αργιλίου είναι σχετικά υψηλές σε σχέση με την στοιχειομετρική σύσταση του σπινελλίου. Σημαντικό στοιχείο που προκύπτει από την παρούσα μελέτη είναι και η παρουσία σιδήρου και ψευδαργύρου. Ο μέσος χημικός του τύπος είναι $(\text{Mg,Zn,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$.

Η παρουσία σιδήρου και ψευδαργύρου μέσα σε σπινελλίους που σχηματίζονται σε μεταμορφικά περιβάλλοντα, οφείλεται στη διάλυση και απόθεση του μεταλλικού αυτού φορτίου από τα υδροθερμικά διαλύματα. Το φορτίο προέρχεται από τη διάλυση μεταμορφικών ορυκτών όπως σταυρόλιθος και βιοτίτης, ή από την διάλυση σουλφιδίων, όπως ο σφαλερίτης.

Ο σπινέλλιος της Μαρώνειας σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της θερμικής μεταμόρφωσης σε συνθήκες οξειδωτικές και ανάδρομης μεταμόρφωσης με το σύστημα να φτάνει σε σημείο βρασμού, με τη συμμετοχή μετεωρικού νερού. Δεν παρατηρήθηκε ζώνωση, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων στα δείγματα.

Ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος πιθανόν να προέρχονται από τη διάλυση σουλφιδίων από τα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα της Ενότητας Μάκρης, με τα ρευστά να βρίσκουν διόδους μέσα από τα Τριτογενή ρήγματα και τις ζώνες διάτμησης, οι οποίες πιθανόν να έχουν σχηματίσει ένα δίκτυο επικοινωνίας, διευκολύνοντας την όλη διαδικασία.

Οι κρύσταλλοι του σπινελλίου έχουν σχηματιστεί μέσα σε μικρά διάκενα που πιθανόν δημιουργήθηκαν από τη διάλυση του ανθρακικού πετρώματος από τα υδροθερμικά ρευστά, αφήνοντας κενό χώρο όπου απέθεσαν το διαλυμένο φορτίο τους μέσω των μεταμορφικών διεργασιών.

ABSTRACT

Mineralogical and geochemical study of the spinel and the related minerals in the skarn formation in Maronia of Thrace, NE Greece.

The aim of this diploma thesis is the study of the mineralogy and geochemistry of spinel and the related minerals of the Maronia skarn formation in Thrace, NE Greece. Spinel appears with a blue color and is associated with garnet and mica. Based on the microanalysis carried out by Scanning Electron Microscope (SEM-EDS) it is concluded that Al content is relatively high in comparison with the stoichiometric composition of spinel. An important clue that issues out of the current study is the presence of iron and zinc. The average chemical formula of the Maronia spinel is $(\text{Mg,Zn,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$.

The presence of iron and zinc in the chemical formula of spinels is related mainly with metamorphic environments and is associated with the dissolution and deposition of these metals by hydrothermal solutions. According to many authors these metals originate either from the dissolution of metamorphic minerals, such as staurolite and biotite, or from the dissolution of sulfides, such as sphalerite.

Maronia spinel was formed during the thermal alteration under acidic environment and retrograde metamorphism conditions with the system reaching the boiling point, with the participation of meteoric water. Zoning was not observed, because of the small size of the spinel crystals.

Zinc and iron likely originate from the dissolution of sulfides from the metamorphic rocks of the neighboring Makri Unit, as the fluids migrated through the Tertiary faults and shear zones, which possibly formed a circulating network, boosting the whole procedure.

Spinel crystals have formed inside vugs which may have been formed during the carbonate rock's dissolution by the hydrothermal fluids, leaving empty spaces behind, where they deposited the dissolved elements through the lower temperature thermo-metamorphic processes.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η καθημερινή ζωή του ανθρώπου εξαρτάται άμεσα από τα ορυκτά από τα οποία κατασκευάζονται τα υλικά δόμησης (τσιμέντο, τούβλα, σίδερα, παράθυρα, τζάμια, πλακάκια, χρώματα κ.ά.), τα προϊόντα καθημερινής χρήσης (είδη υγιεινής, οδοντόκρεμες, καλλυντικά, γυαλικά, κεραμικά, γραφικές ύλες κ.ά.), τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές (καλώδια, κινητά τηλέφωνα, τηλεοράσεις, ψυγεία, κλιματισμός κ.ά.), το αυτοκίνητο (σίδερα, αλουμίνια, τζάμια, πλαστικά, μπαταρία, καλώδια κ.ά.). Επίσης από τις ορυκτές ύλες παράγεται ενέργεια (λιγνίτης, φυσικό αέριο, πετρέλαιο κ.ά.), ενώ χωρίς αυτές δεν μπορεί να λειτουργήσει η βιομηχανία (Κατερινόπουλος και Μαγκανάς 2003). Τα ορυκτά, τα μεταλλεύματα και τα πετρώματα είναι παντού και συμβάλουν στην ομαλή πορεία και βελτίωση της ζωής του ανθρώπου και για τον λόγο αυτό είναι σημαντική η αναζήτηση, η εξόρυξη και η εκμετάλλευσή τους.

Η αναζήτηση και εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού, στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας και την επιβίωσή του και έπλασε την ιστορία μας, χωρίς να απέχει καθόλου από την πραγματικότητα. Τα βιβλία είναι γεμάτα τέτοια παραδείγματα, όπως εκείνο του βασιλιά Φιλίππου Β΄ της Μακεδονίας, ο οποίος εκμεταλλεύτηκε τα κοιτάσματα χρυσού και αργύρου της Βόρειας Ελλάδας, κατασκευάζοντας όπλα για το στρατό και κυκλοφορώντας χρυσά και αργυρά νομίσματα, γεγονός που έθεσε τις βάσεις για την κατάκτηση του τότε γνωστού κόσμου από τον γιό του Μέγα Αλέξανδρο. Μπορεί κανείς εύκολα να βρει παραδείγματα ακόμα και σύγχρονα, με πολέμους που γίνονται για κυριαρχία σε πλούσιες σε ορυκτό πλούτο χώρες. Πώς και πότε όμως έγινε η αρχή;

Τα πρώτα εργαλεία που έχουν βρεθεί, έχουν χρονολογηθεί στα 2,5 εκατομμύρια χρόνια περίπου και είναι λίθινα (Semaw et al. 1997, Domínguez-Rodrigo et al. 2005). Σηματοδοτείται λοιπόν η Λίθινη εποχή των προϊστορικών χρόνων, η οποία διήρκεσε μέχρι το 3000 π.Χ. περίπου. Στην Παλαιολιθική εποχή, μέχρι τα 12 χιλιάδες χρόνια πριν περίπου, χρησιμοποιούσαν τις πέτρες ως εργαλεία χωρίς κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία, εκμεταλλευόμενοι χαρακτηριστικά τους όπως η σκληρότητα. Στη Νεολιθική εποχή ξεκίνησε η επεξεργασία των πετρωμάτων και των ορυκτών για την κατασκευή εργαλείων και όπλων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο οψιδιανός, που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή αιχμηρών αντικειμένων και όπλων. Με την περαιτέρω ανάπτυξη της εκμετάλλευσης των μεταλλικών ορυκτών και της μεταλλουργίας, η Λίθινη εποχή δίνει τη θέση της στην εποχή

του Χαλκού. Στη διάρκεια αυτής της περιόδου οι προϊστορικοί άνθρωποι εκμεταλλεύτηκαν τα μέταλλα και ιδιαίτερα τον χαλκό για την κατασκευή ανθεκτικότερων εργαλείων από κράματα όπως ο μπρούτζος (Kristiansen and Larsson 2005).

Με την ευρεία χρήση του σιδήρου πριν από περίπου 1,2 χιλιάδες χρόνια και αργότερα του χάλυβα, ξεκινάει η εποχή του σιδήρου. Με μεταλλουργικές μεθόδους γίνεται επεξεργασία του χάλυβα και βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών τους (Waldbaum 1978). Από τότε και ύστερα ξεκινάει μία ραγδαία τεχνολογική ανάπτυξη η οποία κορυφώνεται σήμερα (Frank and Thompson 2006). Παράλληλα αυξάνονται και οι ανάγκες του σύγχρονου ανθρώπου και ως εκ τούτου η αναζήτηση και εκμετάλλευση για ορυκτές πρώτες ύλες αποτελεί προτεραιότητα σήμερα για την κάλυψη των αναγκών σε βασικά, πολύτιμα και σπάνια μέταλλα.

Μία όχι και τόσο κρίσιμη ανάγκη, αποτελεί ο καλλοπισμός και η κοσμηματοποιία με τη χρήση ορυκτών ξεχωριστών λόγω σπανιότητας, χρώματος, διαύγειας και άλλων χαρακτηριστικών, που ονομάζονται πολύτιμοι λίθοι. Η ανάγκη του ανθρώπου για τη χρήση των λίθων ως διακοσμητικά υλικά ανάγεται στην Παλαιολιθική περίοδο. Οι Radončić et al. (2015) αναφέρουν την ανεύρεση ενός κοσμήματος στην Κροατία κατασκευασμένο από νύχια αετού, που χρονολογείται πριν 130 χιλιάδες χρόνια.

Ένας από τους πολύτιμους λίθους μπορεί να θεωρηθεί ο σπινέλλιος με βάση με κάποια χαρακτηριστικά που μπορεί να διαθέτουν οι κρύσταλλοί του (Grimes 1975). Εντοπίζεται σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, σε κοιτάσματα αντικατάστασης και σε skarn (Θεοδωρίκας 2010). Αρκετές τέτοιες εμφανίσεις εντοπίζονται στον ελληνικό χώρο όπως στην Ξάνθη, στην Δράμα (Voudouris et al. 2010) και στις οφειολιθικές ζώνες (Economou-Eliopoulos and Vacondios 1995). Μία από αυτές τις εμφανίσεις βρίσκεται στη Βόρεια Ελλάδα στην Μαρώνεια της Θράκης που αναπτύσσεται σε μία ζώνη skarn στην οποία έχει κρυσταλλωθεί σπινέλλιος έπειτα από μεταμορφικές διεργασίες λόγω της επαφής του μάγματος με τα ανθρακικά πετρώματα.

Αυτή η εργασία έχει σαν σκοπό την ορυκτολογική μελέτη του σπινελλίου που εμφανίζεται στην ζώνη skarn της Μαρώνειας, συμβάλλοντας στην μελέτη και αναζήτηση για πολύτιμα και σπάνια ορυκτά στον ελληνικό χώρο. Λόγω πολιτικών, οικονομικών και κοινωνικών παραγόντων, τέτοιες έρευνες όχι μόνο πλήττονται και είναι πρώιμες, αλλά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν μέχρι και ανύπαρκτες εάν εξαιρεθούν οι μελέτες και το έργο που καταβάλλουν κάποιοι ερευνητές (Μέλφος 2002, Βουδούρης).

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω όσους συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Ευχαριστώ, λοιπόν, τους κ.κ. Αριστείδη

Σταματιάδη και Νικόλαο Κηπουρό που ασχολήθηκαν και έφεραν σε πέρας την κατασκευή των λεπτών – στιλπνών τομών των δειγμάτων σπινελλίου από τη ζώνη skarn της Μαρόνειας, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για ανάλυση. Ευχαριστώ επίσης τους επιβλέποντες καθηγητές Βασίλη Μέλφο και Λαμπρινή Παπαδοπούλου για τη βοήθεια και τη στήριξη σε ό,τι χρειάστηκε για την διπλωματική αυτή εργασία, από τις βιβλιογραφικές πηγές και την εργαστηριακή ανάλυση, μέχρι και τις εποικοδομητικές συζητήσεις και παρατηρήσεις τους, καθώς και για την συνεργασία και την αμεσότητά τους. Ευχαριστώ, τέλος, την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική στήριξη στα χρόνια των σπουδών μου.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιοχή της Μαρώνειας εντοπίζεται στο Νοτιοανατολικό άκρο του νομού Ροδόπης, περίπου 30 χιλιόμετρα νότια από την Κομοτηνή. Η Θράκη ανήκει κυρίως στην γεωτεκτονική ζώνη της Μάζας της Ροδόπης η οποία αποτελείται από μάρμαρα, σχιστόλιθους, γνευσίους, εκλογίτες και αμφιβολίτες ηλικίας Παλαιοζωικής έως Τριαδικής (Μουντράκης 2010). Η περιοχή δέχτηκε την έντονη τεκτονική της Αλπικής ορογένεσης, η οποία έφτασε μέχρι και σε φάση υπερυψηλής πίεσης παραμόρφωση, όπως υποδεικνύει η εύρεση εγκλεισμάτων μικροδιαμαντιών και ορυκτών που την χαρακτηρίζουν (Mposkos and Kostopoulos 2001).

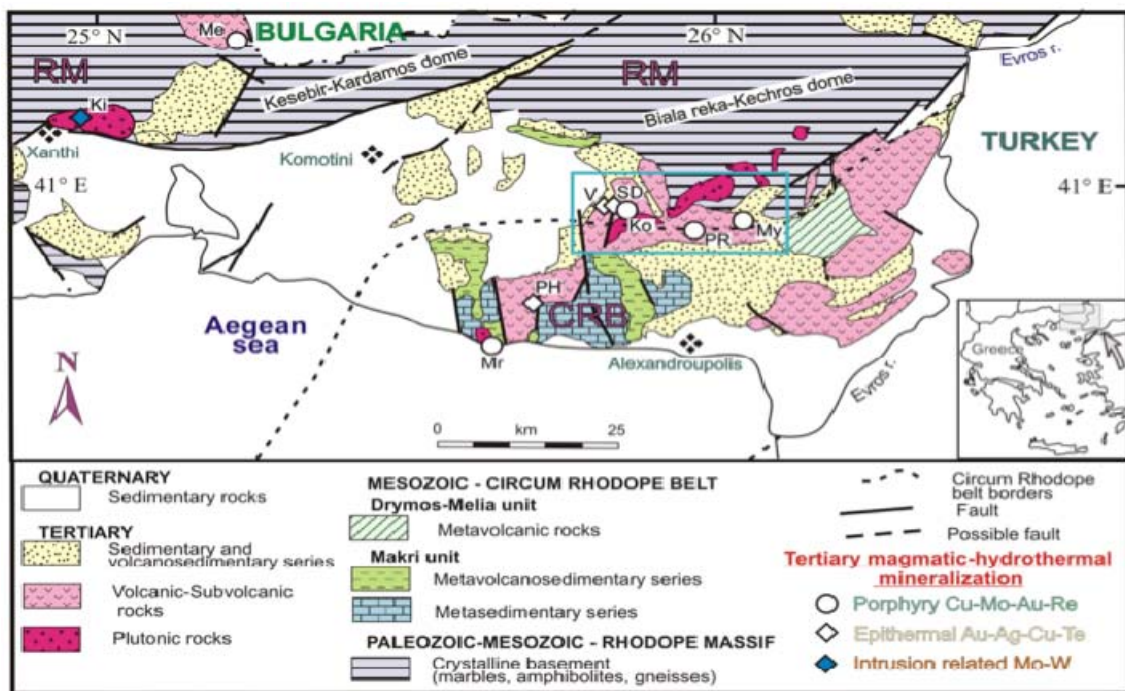
Κατά το Τριτογενές επικράτησε καθεστώς εφελκυσμού που είχε ως αποτέλεσμα την κατάρρευση του ορογενούς μέσω της διαφυγής των καλυμμάτων και την αποκάλυψη των κατώτερων μεταμορφωμένων σχηματισμών, δημιουργώντας έτσι την χαρακτηριστική εικόνα μεταμορφικού core-complex της Ροδόπης (Kiliyas and Mountrakis 1998, Μουντράκης 2010).

Η Τριτογενής έκταση της Μάζας της Ροδόπης συνοδεύτηκε από έντονη μαγματική δραστηριότητα ενδιάμεσης έως όξινης φάσης, η οποία είναι υπεύθυνη για την δημιουργία πολλών μεταλλοφόρων εμφανίσεων και κοιτασμάτων (Σχ. 1.1) και ακόμη περισσότερων εμφανίσεων οικονομικού ενδιαφέροντος ορυκτών παραγενέσεων (Arvanitidis and Constantinides 1989, Μέλφος 1995).

Η περιοχή της Μαρώνειας γεωτεκτονικά ανήκει στην Περιοδοπική ζώνη της Θράκης. Η Περιοδοπική ζώνη με πλάτος που ξεκινάει από 10 και φτάνει μέχρι και 20 χιλιόμετρα, περικλείει τη Σερβομακεδονική μάζα στα δυτικά της με ανάπτυξη ΒΔ-ΝΑ και τη Ροδόπη με ανάπτυξη ΝΔ-ΒΑ. Η ανάπτυξή της ξεκινάει από τη Βουλγαρία όπου συνεχίζει προς τα ΝΑ περνώντας τα σύνορα μέσα στην Ελλάδα μέχρι την Χαλκιδική και συγκεκριμένα τη Σιθωνία, όπου σε αυτό το σημείο κάμπτεται προς τα ΒΑ και περνώντας από το πιο ακριανό σημείο της χερσονήσου του Άθω όπου και εμφανίζεται. Συνεχίζει διερχόμενη από τη Σαμοθράκη καταλήγοντας στην περιοχή της Αλεξανδρούπολης.

Η Περιοδοπική δέχεται από το Ιουρασικό μέχρι το Κρητιδικό συμπίεστική τεκτονική, η οποία την λεπιώνει και την επωθεί πάνω στην Μάζα της Ροδόπης (Tranos et al. 1999). Στο Τριτογενές επικρατεί εφελκυσμός, που έχει σαν αποτέλεσμα την κατάρρευση των καλυμμάτων, την εμφάνιση τεκτονικών παραθύρων και τον έντονο μαγματισμό. Η κάμψη της πιθανόν να οφείλεται στην έντονη τεκτονική συμπίεστική δράση που συνδέεται με το κλείσιμο του ωκεανού της Νεοτηθύος και την υποβύθιση της Απουλίας κάτω από την

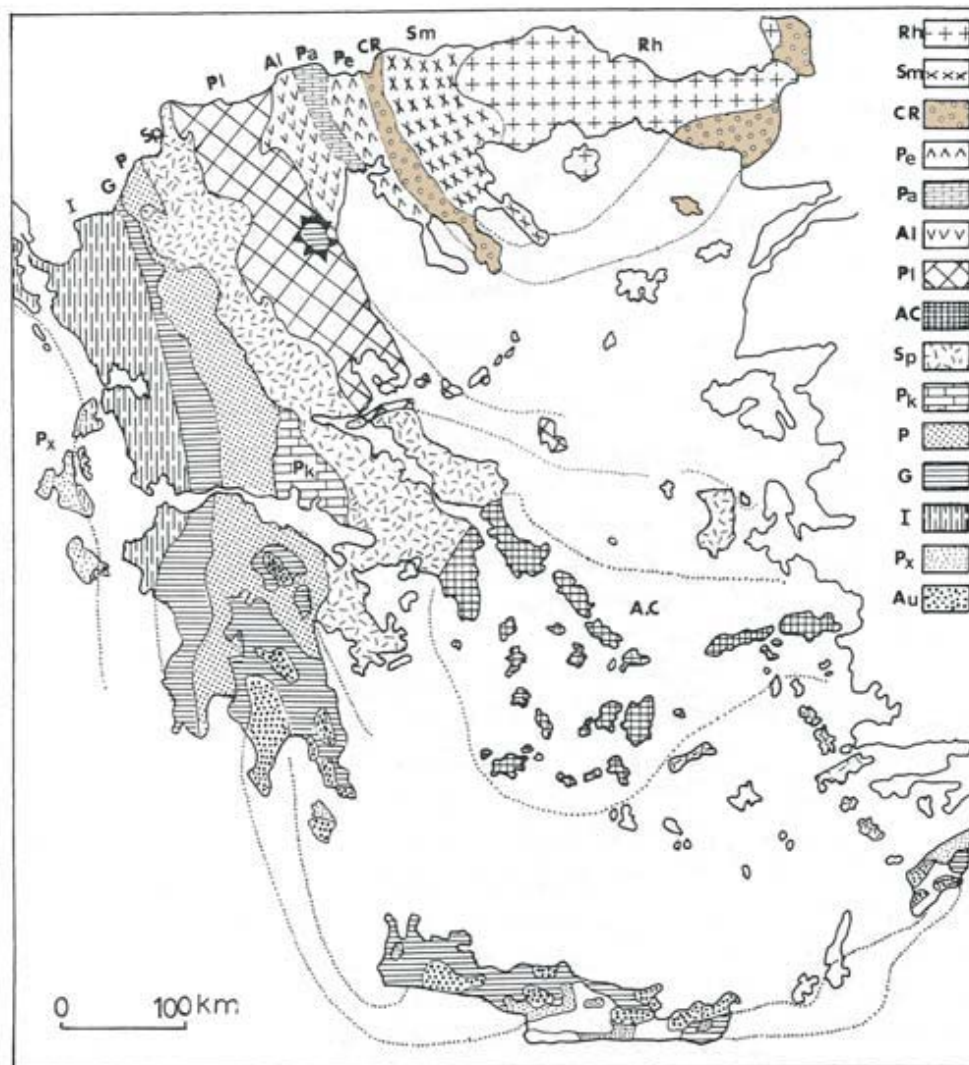
Ευρασία, κατά τη διάρκεια της Αλπικής ορογένεσης, υπόλειμμα της οποίας είναι η σημερινή υποβύθιση της Αφρικής κάτω από την πλάκα του Αιγαίου (Μουντράκης 2010).



Σχ. 1.1. Γεωλογικός χάρτης Βορειοανατολικής Ελλάδας με τις κυριότερες εμφανίσεις και κοιτάσματα μεταλλευμάτων που συνδέονται με την διεύδυση μαγμάτων, πλουτωνικών και ηφαιστειακών. (Melfos et al. 2002, Voudouris et al. 2013).

Η Περιοδοπική ζώνη αποτελείται κυρίως από ιζήματα νηριτικά και μία ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά με όξινη και βασική ηφαιστειότητα, χαρακτηριστικό μίας ηπειρωτικής διάρρηξης, και περικλείει το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Ροδόπης, που συνεχίζεται και μέσα στη Βουλγαρία (Σχ 1.2). Λιθοστρωματογραφικά χωρίζεται σε 3 ενότητες: την ενότητα Ντεβέ Κοράν – Δουμπιά, η οποία από κάτω προς τα πάνω περιλαμβάνει τον σχηματισμό Εξαμηλίου που αποτελείται από μετακλαστικά ιζήματα ηλικίας Περμίου, έναν σχηματισμό που αποτελείται από μία ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά ηλικίας Περμίου – Κάτω Τριαδικού και καταλήγει σε έναν νηριτικό ανθρακικό σχηματισμό με ηλικία Μέσο Τριαδικό έως Μέσο Ιουρασικό. Η ενότητα Μελισσοχωρίου – Χολομώντα περιλαμβάνει 2 σχηματισμούς, τον κατώτερο ανθρακικό – φυλλιτικό ηλικίας Μέσο – Άνω Τριαδικού και τον ανώτερο με φλύσχη και τουρβιδίτες. Η ανώτερη ενότητα Άσπρης Βρύσης Χορτιάτη αποτελείται από έναν ηφαιστειοϊζηματογενή σχηματισμό στη βάση που σχετίζεται με εκείνον της ενότητας Ντεβέ Κοράν, από έναν ανθρακικό σχηματισμό στη συνέχεια που σχετίζεται με τους προηγούμενους και καταλήγει σε έναν σχηματισμό που αποτελείται από

σχιστόλιθους, κερατόλιθους και κομμάτια πράσινων γνευσίων και οφιολίθων σαν παρεμβολές, με ηλικία γνευσίων ύστερα από χρονολόγηση Κάτω – Μέσο Κρητιδική (Μουντράκης 2010).



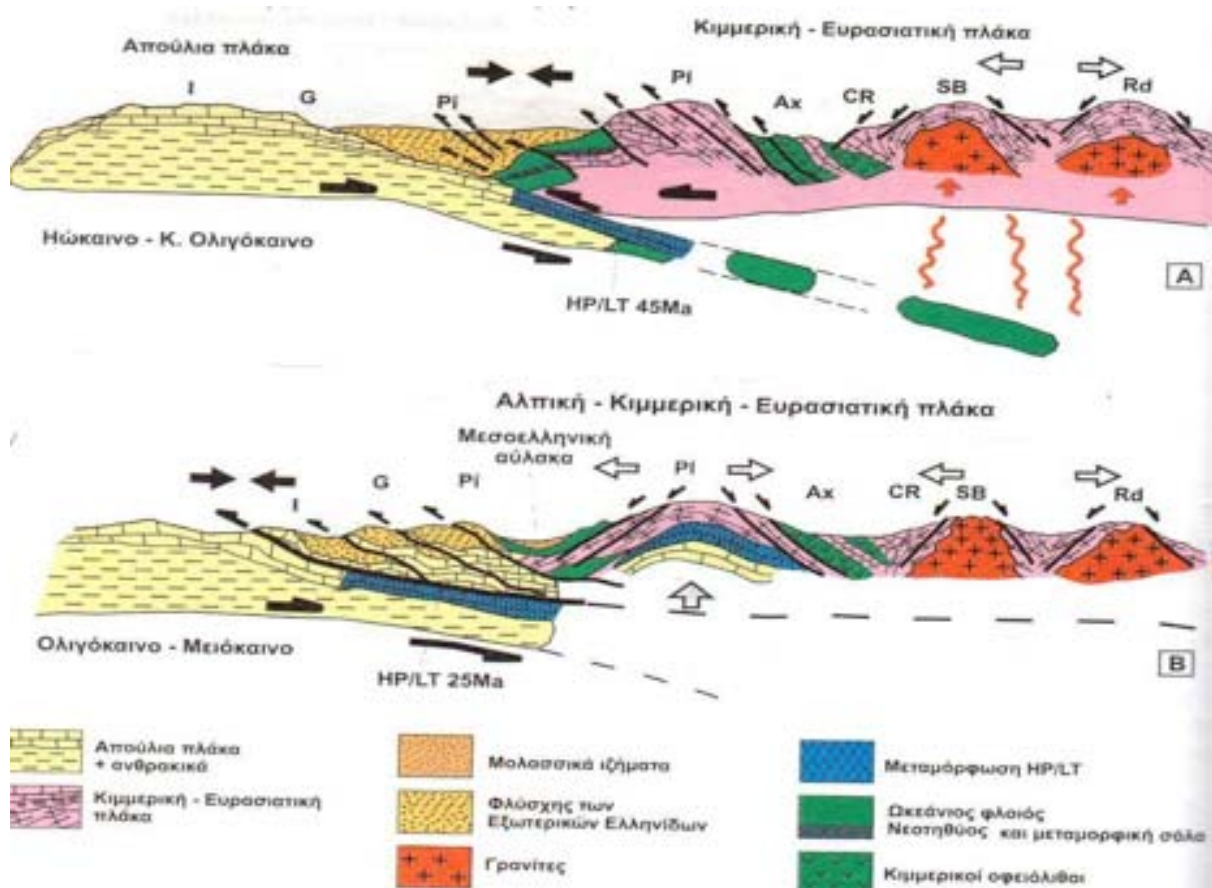
Σχ. 1.2. Η Περιοδοπική ζώνη (CR) στον ελληνικό χώρο, η ΒΑ κάμψη της και η θέση της σε σχέση με τις γειτονικές ζώνες (Μουντράκης 2010).

1.2 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗΣ ΜΑΓΜΑΤΙΣΜΟΣ

Στην περιοχή της Θράκης, τόσο στο τμήμα της που ανήκει στη Ροδοπική Μάζα όσο και στο τμήμα της που ανήκει στην Περιοδοπική ζώνη, παρατηρούνται μαγματικά σώματα πλουτωνικά, υποηφαιστειακά και ηφαιστειακά Τριτογενούς ηλικίας. Κατά το Μεσοζωικό και μέχρι το τέλος του, η περιοχή δέχτηκε την έντονη συμπίεστική τεκτονική που προκάλεσε τη βύθιση τμημάτων της Γκοτβάνας κάτω από την Ευρασία. Αποτέλεσμα ήταν το κλείσιμο του ωκεανού της Νεοτηθύος, που μελέτες το τοποθετούν στο Κάτω Κρητιδικό (ŞENGÖR et al. 1980), ενώ τμήματά της παραμένουν ανοιχτά μέχρι και το Ηώκαινο, καθώς και η δημιουργία τεκτονικών λεπίων και καλυμμάτων που επωθούνται το ένα πάνω στο άλλο και δημιουργούν το ορογενές. Από το Άνω Κρητιδικό – Παλαιόκαινο ξεκινάει η κατάρρευση του ορογενούς που δημιουργήθηκε με τη διαφυγή των καλυμμάτων μέσω κανονικών ρηγμάτων διαφυγής (Σχ 1.3).

Αποτέλεσμα αυτού, είναι επίσης και η δημιουργία τεκτονικών βυθισμάτων και supra λεκανών, που δέχτηκαν την ηφαιστειοϊζηματογενή ακολουθία. Παράλληλα, το καθεστώς συμπίεσης συνεχίζεται στα Δυτικά – Νοτιοδυτικά με τη δημιουργία των 2 ζωνών HP/LT του ελληνικού χώρου, αποτέλεσμα υποβυθίσεων, και κατά το τριτογενές παρατηρείται μία μετακίνηση του διπόλου έκτασης – συμπίεσης προς τα Νοτιοδυτικά (Kiliyas et al. 1999, Μουντράκης 2010).

Με τη διαφυγή των καλυμάτων σε καθεστώς εφελκυσμού παρατηρείται λέπτυνση του φλοιού, γεγονός που μαζί με την ταυτόχρονη υποβύθιση στα Νοτιοδυτικά, προκαλείται η δημιουργία μαγμάτων που διεισδύουν και ανέρχονται προς την επιφάνεια βρίσκοντας διόδους. Τέτοια μάγματα, κυρίως ασβεσταλκαλικής έως θολεϊτικής και σωσσοιτικής σύστασης και ηφαιστειότητα bimodal τύπου, ηλικίας Τριτογενούς, εμφανίζονται σε αρκετά σημεία στην Θράκη και είναι υπεύθυνα για τις πολυάριθμες μεταλλοφορίες και εμφανίσεις πολύτιμων μετάλλων της περιοχής (Moritz et al. 2010).



Σχ. 1.3. Σχηματική αναπαράσταση που φαίνεται η υποβύθιση της Απουλίας, η κτάρρευση του ορογενούς και ο μαγματισμός στο Τριτογενές κατά μήκος των γεωτεκτονικών ζωνών της Β. Ελλάδας (Μουντράκης 2010).

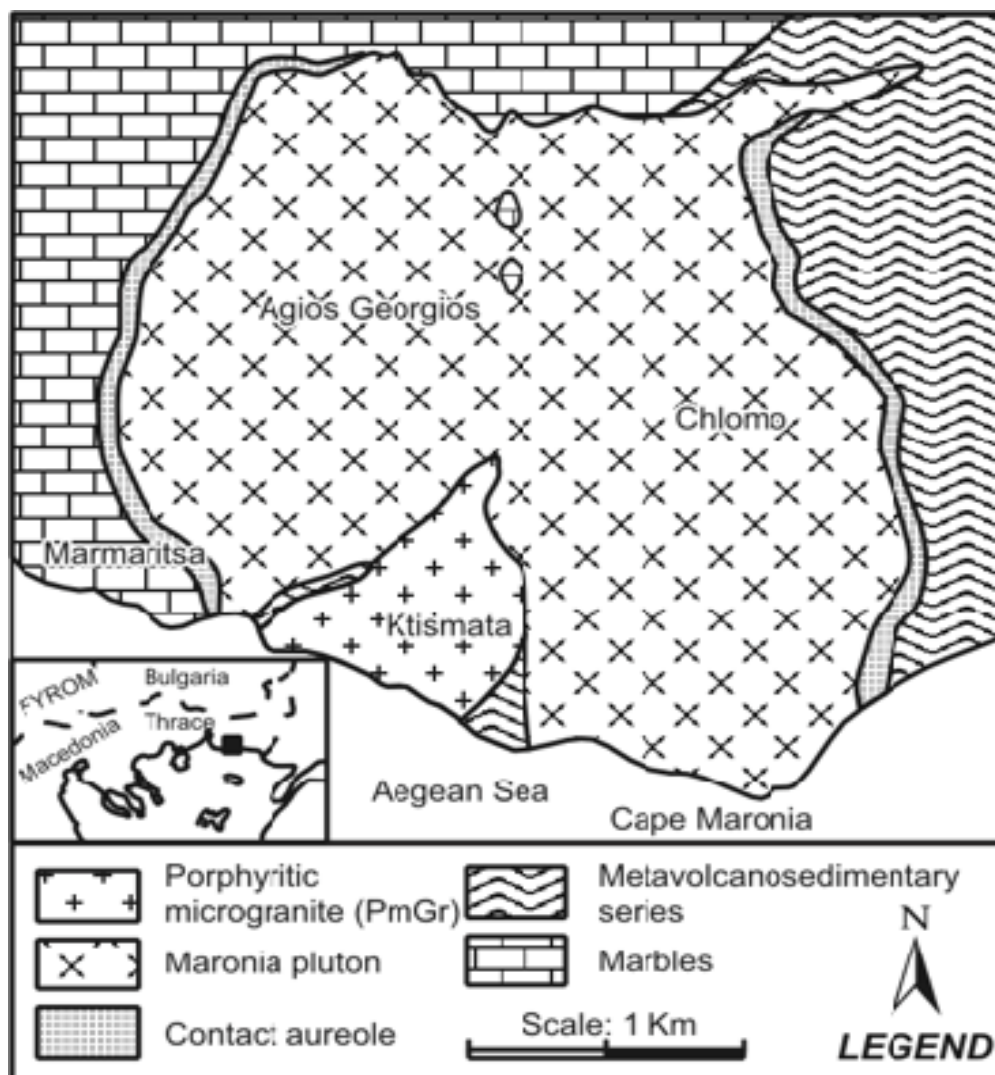
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ

Στην ευρύτερη περιοχή της Αλεξανδρούπολης, όπου εμφανίζεται η Περιοδοπική στη Θράκη παρατηρείται μία σειρά πετρωμάτων με σημαντικό πάχος που αποτελείται από φυλλίτες, μετακροκαλοπαγή και ασβεστολίθους ηλικίας κυμαινόμενης από Τριαδικό έως Κάτω Κρητιδικό. Αυτή η σειρά πιθανολογείται να ανήκει στην ενότητα Άσπρης Βρύσης – Χορτιάτη λόγω ομοιότητας στην σύσταση και παρουσίας οφειολιθικών σωμάτων. Νεότερες εργασίες έχουν διαιρέσει το τμήμα αυτό της Περιοδοπικής σε τέσσερις επί μέρους ενότητες, οι οποίες από Βορρά προς Νότο είναι οι εξής: η ενότητα Kalidznik, που παρατηρείται στη Βουλγαρία με Ιουρασική ηλικία, η ενότητα Mandritsa, που αποτελείται από ανθρακικά πετρώματα με κυμαίνουσα ηλικία μεταξύ Μέσο Τριαδικό και Κάτω Κρητιδικό, η ενότητα Δρυμού – Μελίας, αποτελούμενη από μεταηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς Τριαδικής μέχρι Ιουρασικής ηλικίας και η ενότητα Μάκρης που περιλαμβάνει μεταηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς και μεταϊζήματα ηλικίας ίδιας με της προηγούμενης ενότητας (Boyanov et al. 1990, Bonev and Stampfli 2008, Bonev et al. 2010).

Η Μαρώνεια, σύμφωνα με αυτή τη διαίρεση, ανήκει στην ενότητα Μάκρης και ξεχωρίζει λόγω της παρουσίας ενός πλουτωνίτη στην περιοχή. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας που καλύπτει μία έκταση περίπου 6 km², διεισδύει και έρχεται σε επαφή με τα μεταηφαιστειοϊζηματογενή της ενότητας Μάκρης στα ανατολικά – βορειοανατολικά, όπου και παρατηρούνται φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης από επαφή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία κερατιτών. Στα βόρεια και στα δυτικά, ο πλουτωνίτης διεισδύει στα ανθρακικά της Μάκρης όπου και εκεί παρατηρούνται φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης επαφής με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ζώνης skarn (Παπαδόπουλος 1982). Η ηλικία του πλουτωνίτη έχει υπολογιστεί Ολιγοκαινική (28,7 Ma) με τη χρήση της μεθόδου ραδιοχρονολόγησης Rb-Sr (Παπαδοπούλου 2003, Del Moro et al. 1988) Μέσα στον πλουτωνίτη έχει διεισδύσει ένα πορφυριτικός μικρογρανίτης που συνδέεται με μεταλλοφορία Cu-Mo πορφυριτικού τύπου (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2002).

Ο πλουτωνίτης (Σχ 2.1) διακρίνεται σε 3 βασικές κατηγορίες, μία με βασική, μία με ενδιάμεση και μία με όξινη σύσταση. Το τμήμα του πλουτωνίτη με βασική σύσταση αποτελείται από γάββρο με ορυκτολογική παραγένεση από πλαγιόκλαστο – βιοτίτη – πυρόξενο σαν τα κύρια ορυκτά, ενώ σαν επουσιώδη ορυκτά εντοπίζονται απατίτης, μαγνητίτης και ολιβίνης. Το ενδιάμεσο μαγματικό πέτρωμα αποτελείται από χαλαζιακό μονζονίτη, μονζονίτη, χαλαζιακό μονζογάββρο και μονζογάββρο, με τον τελευταίο να δημιουργεί τη ζώνη skarn στην επαφή με τα ανθρακικά πετρώματα. Η παραγένεση του

μονζογάββρου αποτελείται από πλαγιόκλαστο – ορθόκλαστο – πυρόξενο – αμφίβολο και χαλαζία, ενώ σαν επουσιώδη ορυκτά εντοπίστηκαν απατίτης, μαγνητίτης και ζirkόνιο. Η τελευταία κατηγορία είναι όξινης σύστασης με διεισδύσεις γρανιτών και απλιτών με κύρια ορυκτολογική παραγένεση πλαγιόκλαστο – καλιούχο άστριο – χαλαζία – βιοτίτη, ενώ σαν επουσιώδη ορυκτά εντοπίστηκαν τα απατίτης, ρουτίλιο, τιτανίτης, ζirkόνιο, επίδοτο, χλωρίτης και ασβεστίτης (Papadopoulou et al. 2004). Τέλος, ο μικρογρανίτης που διεισδύει στα παραπάνω πετρώματα, παρουσιάζει παρόμοια ορυκτολογική σύσταση με των όξινων πετρολογικών τύπων, έχει επηρεαστεί πολύ από την εφελκυστική τεκτονική και σχετίζεται με τη δημιουργία του πορφυριτικού συστήματος της Μαρώνας με μεταλλοφορία χαλκού – μολύβδου (Melfos et al. 2002).



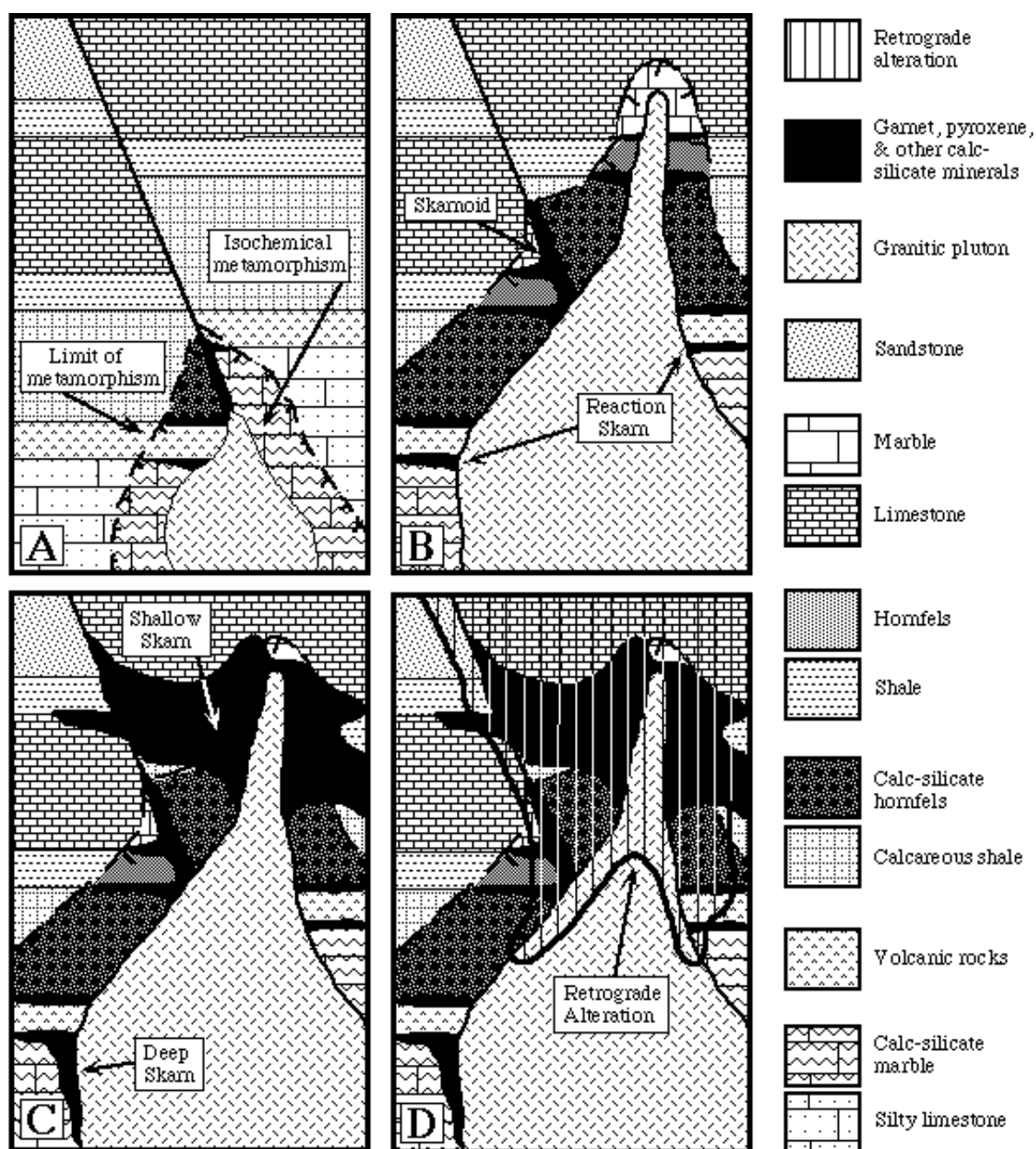
Σχ. 2.1. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνας (Papadopoulou et al. 2004).

3. ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ SKARN

Οι εμφανίσεις τύπου skarn αποτελούνται από ασβεστοπυριτικά ορυκτά και ορυκτά που σχετίζονται με αυτά, με κυρίαρχα τους γρανάτες και τους πυροξένους. Μπορεί να αναπτυχθούν σε μία πληθώρα λιθολογιών, όμως η πλειοψηφία τους σχετίζεται με ανθρακικά πετρώματα. Επιπλέον, με βάση το γεγονός ότι συναντώνται παγκόσμια σε αρκετά και διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα, συμπεραίνεται ότι ο όρος skarn αναφέρεται, τελικά, στο κοινό στοιχείο όλων αυτών των πετρωμάτων που είναι η ορυκτολογική τους παραγένεση και, άρα, οι συνθήκες πίεσης, οι θερμοκρασίες, ρευστών και η σύσταση των πετρωμάτων στα οποία αναπτύσσονται (Meinert 1992).

Τα skarn συνδέονται με μαγματικές διεισδύσεις. Με τη διείσδυση ενός μάγματος αρχικά λόγω μεταφοράς θερμότητας, τα γειτονικά ιζηματογενή πετρώματα υφίστανται θερμομεταμόρφωση επαφής που ανάλογα με τη θερμοκρασία του μάγματος μπορεί να είναι και υψηλής θερμομεταμορφικής φάσης. Αρχικά δημιουργούνται κερατίτες σε αργιλικά ιζήματα και αναπτύσσονται τα skarnoids που είναι περιορισμένα σε έκταση εφόσον η κυκλοφορία ρευστών είναι ακόμα περιορισμένη, τα οποία εξελίσσονται σε skarn σε ανθρακικά ιζήματα. Η μεταφορά στοιχείων από και προς το μάγμα ξεκινάει σαν μικρή και αναπτύσσεται σταδιακά. Παρατηρείται λοιπόν μία ζώνωση. Όσο συνεχίζεται η διαδικασία, μετά από όλα αυτά, το σύστημα θα αρχίσει να ψύχεται, οπότε παρατηρούνται και φαινόμενα ανάδρομης μεταμόρφωσης σαν ένα μεταγενέστερο επεισόδιο συνήθως με την είσοδο μετεωρικού ή/και θαλασσινού νερού (Σχ. 3.1). Το όλο σύστημα υποβοηθείται από τα ρευστά μετεωρικής, μαγματικής, θαλάσσιας και μεταμορφικής προέλευσης, καθώς και από την ύπαρξη ρηγμάτων, κυρίως κανονικών, και ζωνών διάτμησης που διευκολύνουν την κυκλοφορία ρευστών. Λόγω αύξησης της θερμοκρασίας τους και κατά συνέπεια της διαλυτότητάς τους, θα διαλύσουν στοιχεία και θα τα μεταφέρουν διεκπεραιώνοντας έτσι τις μεταμορφικές διεργασίες. Δεν είναι τυχαίο άλλωστε πως τα skarn αναπτύσσονται σε ζώνες διάτμησης (shear zones). Να σημειωθεί ότι αυτό είναι ένα γενικό μοντέλο και ότι θα πρέπει να λαμβάνονται και αρκετοί επιπλέον παράγοντες ακόμη, ανάλογα με την ιδιαιτερότητα κάθε περιοχής (Jamtveit et al. 1993, Meinert et al. 2003, Baker et al. 2004).

Έτσι, τα skarn μπορεί να περιέχουν πολλά χρήσιμα για τον άνθρωπο στοιχεία που μπορεί να τύχουν εκμετάλλευσης αν το επιτρέπουν οι σύγχρονες συνθήκες. Τα κυριότερα από αυτά τα στοιχεία είναι σίδηρος, χαλκός, χρυσός, άργυρος, ψευδάργυρος, μόλυβδος, καθώς και μολυβδαίνιο, βολφράμιο, αντιμόνιο, φθόριο, βόριο, ουράνιο και σπάνιες γαίες-REE (Meinert 1992).



Σχ.3.1. Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης ενός skarn. Με την διείσδυση προκαλείται μία αρχική περιορισμένη μεταμόρφωση στα ιζηματογενή πετρώματα. Η διαδικασία εξελίσσεται και αρχίζει η μετασώματωση με μετακίνηση στοιχείων από και προς το μάγμα και δημιουργούνται τα πρώτα ασβεστοπυριτικά ορυκτά και σχηματίζονται τα skarnoid. Με την απελευθέρωση των πτητικών φάσεων ξεκινάει η κυκλοφορία ρευστών στο σύστημα, το φαινόμενο εκτείνεται βοηθούμενο και από ρήγματα και σχηματίζονται τα skarn. Τέλος, καθώς ψύχεται το σύστημα και με την εισχώρηση κρύου μετεωρικού νερού, παρατηρούνται φαινόμενα ανάδρομης μεταμόρφωσης (Meinert 1995).

3.1 TO SKARN ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ

Στα δυτικά του πλουτωνίτη της Μαρώνειας και στην επαφή του με τα ανθρακικά, υπάρχει μία ζώνη στην οποία παρατηρούνται ασβεστοπυριτικές παραγεννέσεις χαρακτηριστικές ενός υψηλής θερμοκρασίας skarn (Εικ. 3.1.1, 3.1.2), που προήλθαν έπειτα από μεταμορφικές διεργασίες και οδήγησαν στον σχηματισμό του skarn της Μαρώνειας (Δορυφόρου και Μπόσκος 1993). Ειδικότερα, η ζώνη αυτή έχει χωριστεί σε 2 ζώνες skarn, σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες μελέτες, οι οποίες με τη σειρά τους διαιρούνται σε 2 υποζώνες η καθεμία, λόγω διαφορετικού χημισμού. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη ζώνη, το ενδοσκάρν, είναι πιο κοντά στον πλουτωνίτη και χωρίζεται στις υποζώνες Α και Β. Η δεύτερη ζώνη που βρίσκεται πιο μακριά του πλουτωνίτη και πιο κοντά στα μάρμαρα, το εξωσκάρν, χωρίζεται στις υποζώνες C και D.

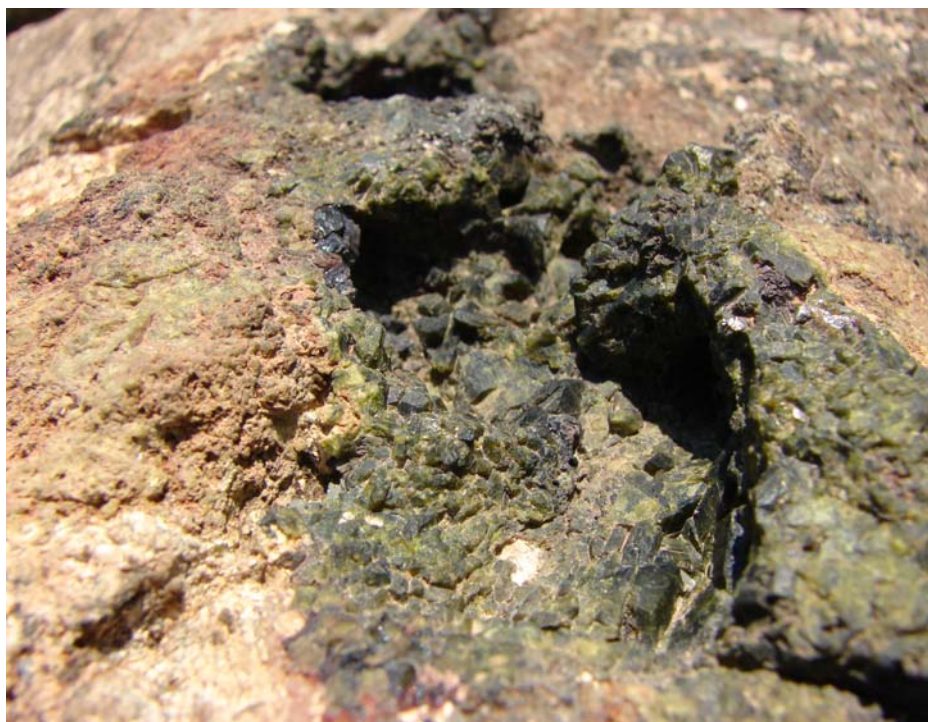
Η υποζώνη Α του ενδοσκάρν αποτελείται από την κυρίως ορυκτολογική παραγένεση του μοζογάββρου, συνοδευόμενη από τιτανίτη, τιτανιούχο ανδραδίτη, απατίτη και βολλαστονίτη και με μικρότερο ποσοστό συμμετοχής από μαγνητίτη και θειούχα. Στην υποζώνη Β του ενδοσκάρν η παρουσία του τιτανίου γίνεται πιο έντονη με τιτανίτη, τιτανιούχο ανδραδίτη και περοβσκήτη καθώς και βολλαστονίτη και κλινοπυρόξενο (Εικ. 3.1.3). Στο εξωσκάρν στην υποζώνη C εντοπίζεται τιτανίτης, τιτανιούχος ανδραδίτης και περοβσκήτης μαζί με γροσσουλάριο (Εικ. 3.1.4), φλογοπίτη, βεζουβιανό και σοδάλιθο. Στα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία εντοπίστηκε επιπλέον και σπινέλλιος. Τέλος, η υποζώνη D αποτελείται από τους μελίλιθους που εντοπίζονται περιφερειακά της υποζώνης C συνοδευόμενους από ασβεστίτη και βεζουβιανίτη (Εικ. 3.1.5) (Βουδούρης et al. 1998, Voudouris and Katerinopoulos 2004, 2009).



Εικ. 3.1.1. Ζώνη skarn της Μαρώνειας και η επαφή με τα μάρμαρα. Διακρίνεται και ένα supra detachment ρήγμα με τα πλευρικά του κορήματα.



Εικ. 3.1.2. Η θέση του πλουτωνίτη, της ζώνης skarn και των μαρμάρων στη Μαρώνεια. (φωτ. Β. Μέλφος)



Εικ. 3.1.3. Διοψίδιος από το skarn της Μαρώνειας. (φωτ. Β. Μέλφος)



Εικ. 3.1.4. Γροσσουλάριος από το skarn της Μαρώνειας. (φωτ. Β. Μέλφος)



Εικ. 3.1.5. Βεζουβιανίτης από το skarn της Μαρόνειας. (φωτ. Β. Μέλφος)

4. Ο ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΣ

Ο σπινέλλιος ανήκει στην ομάδα ορυκτών με την γενική ονομασία σπινέλλιοι και είναι οξείδια. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης και σχηματίζει κρυστάλλους μορφής οκταεδρικής και ρομβικού δωδεκαέδρου. Εμφανίζει συχνά διδυμία κατά (111) κατά τον νόμο των σπινελλίων, σύμφωνα με τον οποίο δύο οκταεδρικοί κρύσταλλοι εμφανίζουν διδυμία στη βάση τους (Σχ. 4.2). Όσον αφορά τις φυσικές τους ιδιότητες, η σκληρότητά τους κυμαίνεται από 7,5 έως 8 της κλίμακας Mohs, το ειδικό τους βάρος από 3,5 έως 4,1, υαλώδη λάμψη γραμμή σκόνης από λευκή μέχρι τεφρή καθώς και πράσινη ή καστανή, χρώμα που διαφοροποιείται ανάλογα με τη σύσταση σε λευκό, μαύρο, κόκκινο, κυανό, ιώδες, κίτρινο, πράσινο και καστανό. Τέλος, παρουσιάζει κογχώδη θραυσμό.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση του ορυκτού σπινελλίου, αυτή αποτελείται περίπου από 28% MgO και 72% Al_2O_3 . Η γενική μορφή του χημικού τύπου των σπινελλίων είναι της μορφής XY_2O_4 , όπου τη θέση του X καταλαμβάνουν ένα ή περισσότερα δισθενή στοιχεία και συγκεκριμένα μαγνήσιο, σίδηρος, ψευδάργυρος, μαγγάνιο, νικέλιο και τη θέση του Y ένα ή περισσότερα τρισθενή στοιχεία και συγκεκριμένα αργίλιο, σίδηρος, χρώμιο, μαγγάνιο. Οι σπινέλλιοι χωρίζονται σε 3 κύριες σειρές οι οποίες είναι:

- Σειρά χρωμίου, όπου τη θέση του Y παίρνει το χρώμιο
- Σειρά σιδήρου, όπου τη θέση του Y παίρνει ο σίδηρος
- Σειρά αργιλίου, όπου τη θέση του Y παίρνει το αργίλιο

Με αντικαταστάσεις στοιχείων της θέσης X προκύπτουν τα ορυκτά της ομάδας των σπινελλίων. Στη σειρά χρωμίτη ανήκουν τα ορυκτά χρωμίτης ($FeCr_2O_4$), μαγνησιοχρωμίτης ($MgCr_2O_4$) και ψευδαργυροχρωμίτης ($ZnCr_2O_4$). Στη σειρά του σιδήρου ανήκουν τα ορυκτά κυπροσπινέλλιος ($CuFe_2O_4$), φρανκλινίτης ($(Fe,Mn,Zn)(Fe,Mn)_2O_4$), ιακοβσίτης ($MnFe_2O_4$), μαγνησιοφερρίτης ($MgFe_2O_4$), μαγνητίτης (Fe_3O_4), τρεβορίτης ($NiFe_2O_4$), ουλβεσπινέλλιος ($TiFe_2O_4$) και ψευδαργυροφερρίτης ($(Zn,Fe)Fe_2O_4$). Στη σειρά του αργιλίου ανήκουν τα ορυκτά σπινέλλιος ($MgAl_2O_4$), χρυσοβήρυλλος ($BeAl_2O_4$), γκανίτης ($ZnAl_2O_4$), ερκυνίτης ($FeAl_2O_4$), γαλαξίτης ($MnAl_2O_4$) και πλεόναστο ($(Mg,Fe)Al_2O_4$).

Οι σπινέλλιοι σχηματίζουν μεικτούς κρυστάλλους μεταξύ των ορυκτών της ίδιας σειράς και κάποια από τα μέλη τους έχουν παρασκευαστεί τεχνητά σε εργαστήρια (Σχ. 4.4) (Σαπουντζής και Χριστοφίδης 1985, Θεοδωρίκας 2010).

Είναι ορυκτά που σχηματίζονται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία και είναι αρκετά ανθεκτικά στις γεωλογικές διεργασίες και άρα χρησιμοποιούνται σαν δείκτες σχηματισμού και γεωλογικού περιβάλλοντος (Ganuza et al. 2014). Οι σπινέλλιοι όταν σχηματίζουν κρυστάλλους με ιδιαίτερα ξεχωριστά οπτικά χαρακτηριστικά όπως διαύγεια και έντονο χρώμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πολύτιμοι λίθοι (Σχ. 4.1 - 4.5).

Εξαιτίας της ομοιότητάς τους με την κόκκινη ποικιλία του κορούνδιου το ρουμπίνι, οι κόκκινοι σπινέλλιοι για χρόνια θεωρούνταν ρουμπίνια, μέχρι την εξέλιξη της τεχνολογίας και την πιο συστηματική μελέτη τους, οπότε και διαχωρίστηκαν. Μερικά από τα πιο γνωστά ρουμπίνια στον κόσμο είναι στην πραγματικότητα σπινέλλιοι, όπως δύο κρύσταλλοι από το βασικό στέμα της Αγγλίας (Σχ. 4.5).

Εμφανίζονται σε βασικά πυριγενή πετρώματα σαν επουσιώδη ορυκτά, σε μεταμορφωμένα πετρώματα πλούσια σε αργίλιο και φτωχά σε πυρίτιο, σε ασβεστόλιθους που έχουν υποστεί θερμομεταμόρφωση επαφής, σε άμμους και σπανιότερα σε πηγματίτες. Στην Ελλάδα εντοπίστηκαν σε βασικά πετρώματα και μεταμορφωμένους εξ' επαφής ασβεστόλιθους όπως στο οφειολιθικό σύμπλεγμα του Βουρινού (Cocherie et al. 1989) και στην ζώνη skarn της Μαρώνειας αντίστοιχα. (Σαπουντζής και Χριστοφίδης 1985, Θεοδωρίκας 2010).



Σχ. 4.1. Σπινέλλιος με το χαρακτηριστικό του οκταεδρικό σχήμα κρυστάλλων. Διαύγης και με ιδιαίτερο χρωματισμό κρύσταλλος (πηγή: www.diamondlab.org).



Σχ. 4.2. Σπινέλλιος με την χαρακτηριστική διδυμία κατά τον νόμο των σπινελλίων (πηγή: www.gemrockauctions.com).



Σχ. 4.3. Μπλε-ιώδης σπινέλλιος σε μάρμαρο και χονδροδίτη από το Αφγανιστάν. (πηγή www.gemstonelist.com)



Σχ. 4.4. Σκουρόχρωμος μπλε σπινέλλιος συνθετικός. (πηγή www.gia.edu)



Σχ. 4.5. Το βασιλικό στέμμα της Αγγλίας με τους 2 κρυστάλλους σπινελλίου. (πηγή www.siamgempalace.wordpress.com)

5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η μελέτη του σπινελλίου από τη ζώνη skarn της Μαρόνειας αποτελεί μία εργαστηριακή έρευνα των δειγμάτων από την συλλογή του Επίκουρου καθηγητή Β. Μέλφου και της Επίκουρης καθηγήτριας Λ. Παπαδοπούλου που συλλέχθηκαν από την περιοχή (Σχ. 5.1).



Σχ. 5.1. Εικόνα από το GoogleEarth του πλουτωνίτη της Μαρόνειας και της ζώνης skarn που φαίνεται χαρακτηριστικά. Απεικονίζεται με κόκκινη γραμμή η θέση του skarn από το οποίο λήφθηκαν τα δείγματα σπινελλίου.

Η έρευνα ξεκίνησε με την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων και των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών τους με τη βοήθεια στερεοσκοπίου. Στο στερεοσκόπιο έγινε παρατήρηση των κρυστάλλων και έγινε φωτογράφιση των δειγμάτων και των υπό μελέτη κρυστάλλων.

Επιλέχθηκαν σημεία στα δείγματα και κατασκευάστηκαν λεπτές – στιλπνές τομές για μικροσκοπική παρατήρηση. Επίσης στα μακροσκοπικά δείγματα επιλέχθηκαν σημεία και ξεκίνησε η διαδικασία με την κοπή τους στον τροχό.

Για την κατασκευή των λεπτών τομών τοποθετείται κολλητική ουσία EPOFIX σε ειδικές επιφάνειες και τοποθετείται το δείγμα με την παρατηρούμενη επιφάνεια προς τα κάτω. Η εποξειδική ρητίνη EPOFIX δεν παρουσιάζει τάση ατμών όταν στερεοποιείται. Ακολούθησε η λείανση των δειγμάτων με τη χρήση ανθρακοπυριτικής σκόνης και νερού

στον λειαντικό τροχό και σε γυάλινες πλάκες. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η στίλβωση των δειγμάτων με τη χρήση διαμαντόσκονης και ειδικών υφασμάτων.

Η μικροσκοπική παρατήρηση έγινε με τη χρήση πολωτικού μικροσκοπίου τύπου Leitz και ακολούθησε η μελέτη στο Σαρωτικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope-SEM) των λεπτών τομών, έπειτα από επικάλυψή τους με άνθρακα, επειδή η επιφάνεια πρέπει να είναι αγωγίμη. Η διαδικασία της επικάλυψης λαμβάνει χώρα σε εξαχνωτή κενού με διάταξη βολταϊκού τόξου. Το δε πάχος του άνθρακα στην επιφάνεια που επικαλύπτεται δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 200 Å, για να μην επηρεαστούν οι αναλύσεις.

Τέλος, λήφθηκαν εικόνες των δειγμάτων στο SEM με τη βοήθεια των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και έγιναν μικροαναλύσεις σε σημεία για κάθε εμφανιζόμενο στις τομές ορυκτό και ιδιαίτερα για τον σπινέλλιο.

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Το SEM βρίσκεται στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σ.Θ.Ε. του Α.Π.Θ. (Σχ. 5.2), είναι τύπου JEOL JSM-840A το οποίο συνδέεται με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς E.D.S. (Energy Dispersive Spectrometer) τύπου OXFORD INCA και χρησιμοποιεί για πρότυπο στις αναλύσεις καθαρό κοβάλτιο.



Σχ. 5.2. Το SEM της Σ.Θ.Ε. του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (πηγή ww.geo.auth.gr).

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Η μακροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων με τη βοήθεια του στερεοσκοπίου έδωσαν μία πρώτη εικόνα για τα χαρακτηριστικά του κυανόχρωμου ορυκτού που μελετήθηκε και οδήγησε σε μία αρχική πιθανή ταυτοποίησή του. Η παραγένεση που εντοπίστηκε στα δείγματα ήταν γρανάτης – σπινέλλιος – χαλαζίας – μαρμαρυγίας.

Ο γρανάτης (Σχ. 6.1) είναι χαρακτηριστικό ορυκτό μεταμορφικών πετρωμάτων, συναντάται πιο σπάνια και σε πυριγενή και σχηματίζεται κατά τη δημιουργία του skarn της Μαρώνειας (Σχ.6.2) με τις μεταμορφικές διεργασίες που έλαβαν χώρα (Σβώλης 2013). Οι γρανάτες είναι μία ομάδα πυριτικών ορυκτών που κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα με γενικό χημικό τύπο $A_3B_2(SiO_4)_3$, με τη θέση του A να παίρνουν τα στοιχεία ασβέστιο, σίδηρος, μαγνήσιο και μαγγάνιο και τη θέση του B να παίρνουν τα στοιχεία αργίλιο, σίδηρος, χρώμιο και μαγγάνιο, δημιουργώντας τα μέλη της ομάδας των γρανατών. Το χρώμα τους ποικίλει ανάλογα με την σύστασή τους ενώ συχνά εμφανίζουν ζώνωση, πράγμα που δηλώνει αλλαγή στην χημική ισορροπία του συστήματος.



Σχ. 6.1. Κρύσταλλος γρανάτη με σχήμα ρομβικό 12/έδρο σε σύμφυση με χαλαζία (πηγή <http://www.johnbetts-fineminerals.com>).



Σχ. 6.2. Κρύσταλλος γρανάτη (ανδραδίτη) με σχήμα ρομβικό 12/έδρο από το skarn της Μαρώνειας (Πηγή: B. Μέλφος).

Ο χαλαζίας (Σχ. 6.3) αποτελεί ένα διαδομένο ορυκτό που συναντάται παντού στα περισσότερα γεωλογικά περιβάλλοντα, σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Κάποιες ποικιλίες του, ανάλογα με τις προσμίξεις ή τα ορυκτά εγκλείσματα, θεωρούνται πολύτιμοι και ημιπολύτιμοι λίθοι. Εκτός τούτου, βρίσκει εφαρμογές και σε άλλους τομείς όπως στις κατασκευές, ως λειαντικό υλικό, στην υαλοβιομηχανία, στην ωρολογοβιομηχανία και στην κατασκευή επιστημονικών οργάνων, λόγω συγκεκριμένων ιδιοτήτων όπως ο πιεζοηλεκτρισμός και πυροηλεκτρισμός.



Σχ. 6.3. Κρύσταλλοι χαλαζία. (πηγή <http://duendesavalon.blogspot.gr>)

Οι μαρμαρυγίες (Σχ. 6.4) είναι μία ομάδα ορυκτών με τα κυριότερα και πιο γνωστά μέλη της τον μοσχοβίτη και τον φλογοπίτη. Έχουν φυλλώδη δομή, όλα τα μέλη κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές και παρουσιάζουν την χαρακτηριστική τους ιδιότητα την τέλεια διάσπαση, την οποία αναπτύσσουν λόγω της διάταξης εξαγωνικού φύλλου. Ο χημικός τύπος είναι της μορφής $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$ με τη θέση του X να παίρνουν τα στοιχεία κάλιο, νάτριο και ασβέστιο, τη θέση του Y τα αργίλιο, μαγνήσιο και σίδηρος και τη θέση του Z τα πυρίτιο και αργίλιο.

Λόγω των ιδιαίτερων φυσικών τους ιδιοτήτων και της αντοχής τους σε υψηλές συνθήκες θερμοκρασιών και ηλεκτρικών πεδίων χρησιμοποιούνται σε ένα φάσμα εφαρμογών που απαιτούνται τέτοιες ιδιότητες υλικών όπως είναι οι πυκνωτές και οι μονώσεις. Συναντώνται σε όλους τους πετρολογικούς τύπους, ενώ οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοί τους εντοπίζονται κυρίως σε πηγματίτες (Dolley 2008).



Σχ. 6.4. Μαρμαρυγίας. (πηγή www.earthscienceeducation.org)

Ο σπινέλλιος από το skarn της Μαρώνειας (Εικ. 6.5-6.10) συμφύεται με χαλαζία, μαρμαρυγία και γρανάτη. Το μέγεθος των κρυστάλλων του φτάνουν περίπου μέχρι τα 2 mm. Το χρώμα του είναι κυανό, ενώ το σχήμα του είναι ακανόνιστο, εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις που διακρίνεται η οκταεδρική μορφή. Εντοπίζονται αποκλειστικά μέσα σε διάκενα μαζί με τον μαρμαρυγία, με τα τοιχώματα να αποτελούνται κυρίως από χαλαζία και γρανάτη. Εμφανής διδυμία εντοπίστηκε σε έναν μόνο κρύσταλλο από τα δείγματα, και είναι πιθανή σε κάποιους άλλους.



Εικ. 6.5. Σπινέλλιος σε σύμφυση με χαλαζία και γρανάτη. Έχει σχηματιστεί μέσα σε ένα διάκενο, το σχήμα του δεν μπορεί να καθοριστεί με βεβαιότητα και το χρώμα του είναι κυανό.



Εικ. 6.6. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι σπινελίου ακανόνιστου σχήματος, μαζί με χαλαζία, εκτός του δεξιού της εικόνας, ο οποίος παρουσιάζει κάποια κρυσταλλική μορφή που παραπέμπει ίσως σε οκταεδρική. Επιπλέον το σχήμα του ίσως υποδεικνύει την ανάπτυξη δίδυμου κρυστάλλου.



Εικ. 6.7. Κρύσταλλος σπινελλίου μαζί με χαλαζία και μαρμαρυγία. Ο κρύσταλλος του σπινελλίου φαίνεται να τείνει να πάρει ένα κυβικό σχήμα. Μέσα σε διάκενο.



Εικ. 6.8. Διάσπαρτοι κρύσταλλοι σπινελλίου μαζί με χαλαζία μαρμαρυγία και γρανάτες. Στους κρυστάλλους δεν φαίνεται να ξεχωρίζει κάποιο συγκεκριμένο σχήμα. Μέσα σε διάκενο.



Εικ. 6.9. Κρύσταλλοι σπινελλίου μαζί με χαλαζία και μαρμαρυγία. Δεν ξεχωρίζει κάποιο συγκεκριμένο σχήμα των κρυστάλλων. Μέσα σε διάκενο.

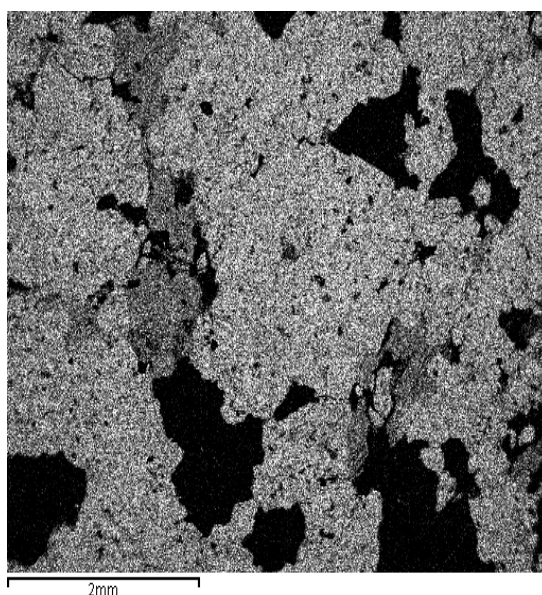


Εικ. 6.10. Κρύσταλλος σπινελλίου μαζί με χαλαζία, μαρμαρυγία και γρανάτες. Ο κρύσταλλος του σπινελλίου εδώ φαίνεται σαν να τείνει να πάρει πρισματικό σχήμα. Η φωτογραφία τραβήχτηκε μέσα σε διάκενο.

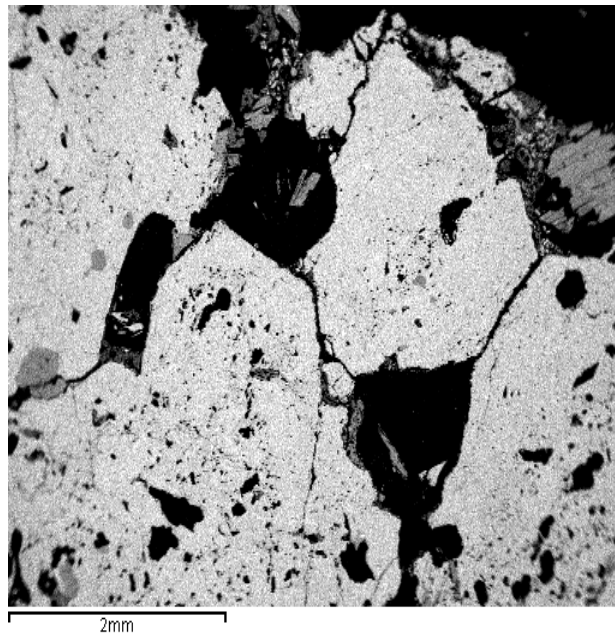
6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Η παρατήρηση στο SEM έδειξε ότι οι σπινέλλιοι έχουν μέγεθος που φθάνει έως περίπου 1 mm. Συμφύονται μαζί με γρανάτη και μαρμαρυγία. Εντοπίζονται σε κενά ανάμεσα στους γρανάτες μαζί με τον μαρμαρυγία, με τον οποίο έχουν το ίδιο μέγεθος. Σε όλες τις εικόνες που ακολουθούν (Εικ. 6.2.1-6.2.5) οι κρύσταλλοι φαίνονται να έχουν κατακλαστική υφή με αρκετά κενά ανάμεσά τους, ενώ έντονη είναι η παρουσία διάκενων. Αυτή η εικόνα δειγμάτων παραπέμπει σε υδροθερμική δράση, με τα ρευστά να διαλύουν κρυστάλλους δημιουργώντας διάκενα στα οποία μετέπειτα με μεταβολή των συνθηκών (σύσταση, πίεση, θερμοκρασία) απέθεσαν το διαλυμένο φορτίο τους. Τα σπασίματα προκύπτουν από την αύξηση της υδροστατικής πίεσης λόγω αύξησης της ροής των ρευστών (Cann and Strens 1989, Fournier 1991).

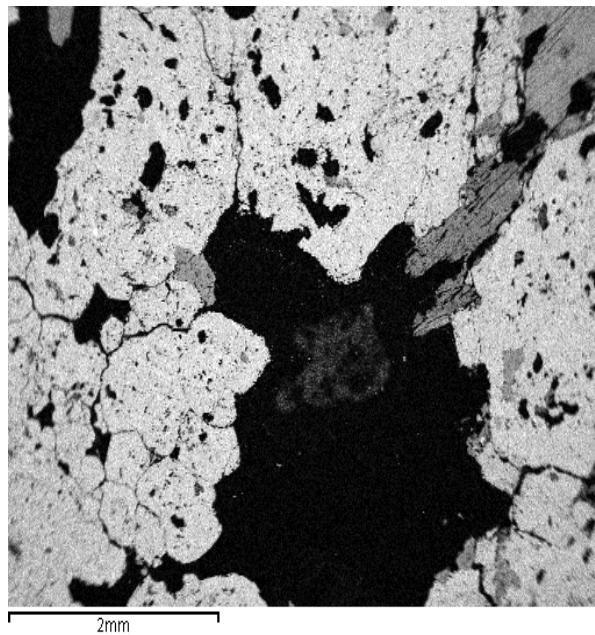
Το μέγεθος των κρυστάλλων των γρανατών του skarn της Μαρώνειας είναι αρκετά μεγαλύτερο από εκείνο των σπινελλίων και του μαρμαρυγία, οι οποίοι εντοπίζονται αποκλειστικά σε διάκενα. Επίσης, οι γρανάτες εμφανίζουν ζώνωση που φαίνεται μικροσκοπικά από μεταβολή του τεφρού τους χρώματος, η οποία οφείλεται στη μεταβολή της περιεκτικότητας σε Al και Fe των υδροθερμικών ρευστών, με τη συνεχή αντικατάσταση των δύο στοιχείων (Σβώλης 2013). Προκύπτει λοιπόν ότι πρώτα σχηματίζονται οι γρανάτες και έπειτα ο σπινέλλιος και ο μαρμαρυγίας, οι οποίοι είναι υδροθερμικής προέλευσης.



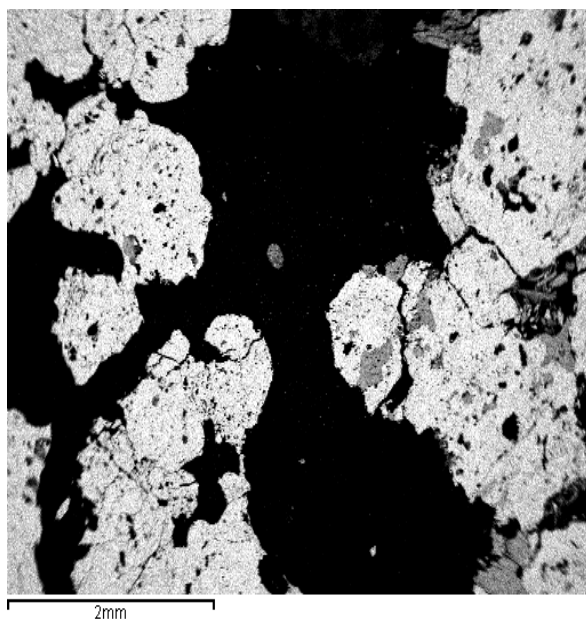
Εικ. 6.2.1. Κόκκοι σπινελλίου (μαύρο) σε σύμφυση με γρανάτη (τεφρό).



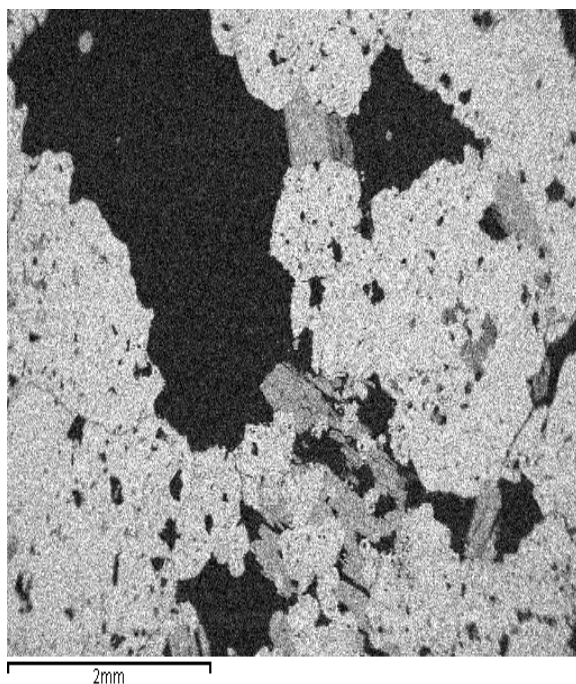
Εικ. 6.2.2. Κόκκοι σπινελλίου (μαύρο) σε σύμφυση με γρανάτη (τεφρό) και μαρμαρυγία (φυλλώδης μορφή).



Εικ. 6.2.3. Κόκκοι σπινελλίου (μαύρο) σε σύμφυση με γρανάτη (τεφρό) και μαρμαρυγία (φυλλώδης μορφή).



Εικ. 6.2.4. Κόκκοι σπινελίου (μαύρο) σε σύμφυση με γρανάτη (τεφρό) και μαρμαρυγία (φυλλώδης μορφή).



Εικ. 6.2.5. Κόκκοι σπινελίου (μαύρο) σε σύμφυση με γρανάτη (τεφρό) και μαρμαρυγία (φυλλώδης μορφή).

Με βάση τις αναλύσεις που έγιναν στους κόκκους σπινελίου (Πίνακας 6.2.1) προκύπτει ότι αυτοί αποτελούνται από 22.06% έως 24.71% MgO (μ.ό. 23.284%), από 68.04% έως 71.08% Al₂O₃ (μ.ό. 68.846%), από 0% έως 4.25% FeO (μ.ό. 3.153%), από 2.63% έως 9.74% ZnO (μ.ό. 4.707%). Ο μέσος χημικός του τύπος υπολογίστηκε με βάση τα 3 κατιόντα, σύμφωνα με το Formula_Minerals κατά Σολδάτο και είναι (Mg,Zn,Fe)Al₂O₄.

Πίνακας 6.2.1. Μικροανάλυσεις στο δείγμα σπινελλίου από το skarn της Μαρόνειας.

Σπινέλλιοι										
(%κβ)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	M.O.
MgO	22.06	22.12	23.73	24.71	23.41	23.75	22.16	22.95	24.67	23.28
Al ₂ O ₃	68.04	68.15	69.07	68.47	69.49	69.08	68.04	71.08	68.20	68.85
FeO	4.25	bdl	3.64	3.62	2.56	3.59	4.25	3.34	3.13	3.15
ZnO	5.55	9.74	3.56	3.20	4.54	3.59	5.55	2.63	4.01	4.71
Σύνολο	99.90	100.01	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	100.01	99.99
Χημικός τύπος (3 κατιόντα)										
Al	2.063	2.127	2.038	2.008	2.066	2.038	2.060	2.081	2.013	2.054
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
A	2.063	2.127	2.038	2.008	2.066	2.038	2.060	2.081	2.013	2.054
Mg	0.846	0.873	0.886	0.917	0.880	0.886	0.849	0.850	0.921	0.879
Fe ²⁺	0.091	0.000	0.076	0.075	0.054	0.075	0.091	0.069	0.066	0.067
Zn	0.105	0.190	0.066	0.059	0.085	0.066	0.105	0.048	0.074	0.088
B	1.043	1.064	1.028	1.051	1.019	1.028	1.045	0.967	1.061	1.034

Οι μικροανάλυσεις του μαρμαρυγία και των γρανατών (Πίνακες 6.2.2, 6.2.3) πραγματοποιήθηκαν για την επιβεβαίωσή τους και για την ύπαρξη μιας πιο σφαιρικής εικόνας της παραγένεσης που μελετήθηκε. Ακολουθούν τα αποτελέσματα αυτών και ο υπολογισμός του χημικού τους τύπου κατά Σολδάτο, πρώτα του μαρμαρυγία και έπειτα των γρανατών. Ο χημικός τύπος του μαρμαρυγία είναι $(Ca,Na,K)_2(Al,Fe,Mg,Mn,Ti)_{4-6}(Si,Al)_8O_{20}(OH,F)_4$, ενώ του γροσσουλάριου $(Ca,K,Na,Mn)_3(Al,Fe,Ti,Cr)_2((Si,Al)O_4)_3$ και του πυρωπού $(Mg,K,Na,Mn)_3(Al,Fe,Ti,Cr)_2((Si,Al)O_4)_3$.

Πίνακας 6.2.2. Μικροανάλυσεις σε μαρμαρυγία από το skarn της Μαρόνειας.

Μαρμαρυγίας			
(%κβ)	1	2	M.O.
Na ₂ O	0.13	0	0.065
MgO	1.14	0.82	0.98
Al ₂ O ₃	21.02	18.36	19.69
SiO ₂	39.91	40.68	40.295
K ₂ O	0	0.16	0.08
CaO	36.29	35.66	35.975
TiO ₂	0	0.08	0.04
Cr ₂ O ₃	0	0.19	0.095
MnO	0.55	0.57	0.56
FeO	1.35	3.54	2.445
Σύνολο	100.39	100.06	100.225
Χημικός τύπος (22 O)			
Si	5.512	5.695	5.6035
Al IV	2.488	2.305	2.3965
Z	8.000	8.000	8.000
Al VI	0.934	0.725	0.8295
Ti	0.000	0.008	0.004
Fe3	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.156	0.414	0.285
Mn	0.064	0.068	0.066
Mg	0.235	0.171	0.203
Cr	0.000	0.021	0.0105
Ni	0.000	0.000	0.000
Y	1.389	1.408	1.3985
Ca	5.370	5.349	5.3595
Na	0.035	0.000	0.0175
K	0.000	0.029	0.0145
X	5.405	5.378	5.3915
Mg/(Mg+Fe2)	0.601	0.292	0.4465

Πίνακας 6.2.3. Μικροαναλύσεις σε γρανάτη από το skarn της Μαρόνειας.

Γρανάτης					
(%κβ)	1	2	3	4	M.O.
Na ₂ O	0.07	bdl	bdl	0.57	0.16
MgO	25.00	0.37	0.93	18.46	11.19
Al ₂ O ₃	20.28	18.69	18.90	23.60	20.37
SiO ₂	39.40	40.94	41.19	41.56	40.77
K ₂ O	12.76	0.07	0.00	15.30	7.03
CaO	bdl	36.00	36.64	0.87	18.38
TiO ₂	0.98	0.34	bdl	0.37	0.42
Cr ₂ O ₃	0.32	0.07	bdl	bdl	0.10
MnO	bdl	bdl	0.16	0.38	0.13
FeO	1.49	3.81	2.79	0.93	2.25
Σύνολο	100.30	100.29	100.61	102.04	100.80
Χημικός τύπος (12 O)					
Si	2.644	3.099	3.092	2.775	2.9025
Al	0.356	-	-	0.225	0.14525
T	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.248	1.767	1.764	1.632	1.60275
Cr	0.017	0.004	0.000	0.000	0.00525
Fe3	0.084	0.098	0.144	0.052	0.0945
Ti	0.049	0.019	0.000	0.019	0.02175
	1.398	1.888	1.908	1.702	1.724
Mg	2.501	0.042	0.104	1.837	1.121
Fe2	0.000	0.143	0.031	0.000	0.0435
Mn	0.000	0.000	0.010	0.021	0.00775
Ca	0.000	2.920	2.947	0.062	1.48225
Na	0.009	0.000	0.000	0.074	0.02075
K	1.092	0.007	0.000	1.303	0.6005
	3.602	3.112	3.092	3.298	3.276
Fe2O3	1.66	1.72	2.55	1.03	1.74
FeO	0.000	2.27	0.49	0.000	0.69

7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός αυτής της εργασίας υπήρξε η μελέτη των μακροσκοπικών και μικροσκοπικών χαρακτηριστικών καθώς και η χημική ανάλυση των κυανών κρυστάλλων σπινελλίου από από τη ζώνη skarn της Μαρώνειας στη Θράκη. Κατά την αρχική παρατήρηση των δειγμάτων, με την βοήθεια του στερεοσκοπίου, ξεχώρισε το κυανό χρώμα των κρυστάλλων, χωρίς όμως να ξεχωρίζει κάποιο συγκεκριμένο σχήμα τους ή κάποιο άλλο στοιχείο που θα βοηθούσε στην ταυτοποίησή του, όπως σχισμός ή διδυμία. Επιπλέον, το μέγεθος των κρυστάλλων δεν επέτρεπε την εφαρμογή κάποιων πρακτικών και άμεσων μεθόδων όπως αναγνώριση χρώματος γραμμής σκόνης και μέτρηση σκληρότητας.

Η παρατήρηση των τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο δεν ήταν αρκετή για την ταυτοποίηση του ορυκτού. Δεν ξεχώριζε κάποιο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό, εκτός του ότι κρύσταλλοι ήταν ισότροποι. Τα υπόλοιπα ορυκτά φαινόταν με την τυπική όψη και χαρακτηριστικά τους και αναγνωρίστηκαν αμέσως.

Με βάση την παρατήρηση στο SEM επιλέχθηκαν τα σημεία όπου εμφανίζονται οι υπό μελέτη κρύσταλλοι. Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων έδειξαν ότι οι κρύσταλλοι περιείχαν μαγνήσιο, αργίλιο, σίδηρο και ψευδάργυρο, με την περιεκτικότητα του αργιλίου να είναι ιδιαίτερα υψηλή. Οπότε συμπεράναμε πως το ορυκτό αυτό ανήκει στην ομάδα των σπινελίων και πιο συγκεκριμένα, είναι ένας σπινέλλιος του οποίου τη δομή εισχωρούν σίδηρος και ψευδάργυρος που αντικαθιστούν μερικώς το μαγνήσιο. Μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν και για τα ορυκτά γρανάτης και μαρμαρυγίας, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές τους και οδήγησαν στην άμεση επιβεβαίωση των αντίστοιχων ορυκτών.

Με βάση τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων του σπινελλίου συμπεραίνουμε ότι οι περιεκτικότητες του αργιλίου είναι σχετικά υψηλές σε σχέση με την στοιχειομετρική σύσταση του σπινελλίου. Σημαντικό στοιχείο που προκύπτει από την παρούσα μελέτη είναι και η παρουσία σιδήρου και ψευδαργύρου. Ο χημικός του τύπος είναι $(\text{Mg,Zn,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$.

Η παρουσία σιδήρου και ψευδαργύρου μέσα σε σπινελλίους που σχηματίζονται σε μεταμορφικά περιβάλλοντα, οφείλεται στη διάλυση και απόθεση του μεταλλικού αυτού φορτίου από τα υδροθερμικά διαλύματα. Το φορτίο προέρχεται από τη διάλυση μεταμορφικών ορυκτών όπως σταυρόλιθος και βιοτίτης, ή από την διάλυση σουλφιδίων, όπως ο σφαλερίτης. Πραγματοποιείται σε περιβάλλον οξειδωτικό, σε συνθήκες ανάδρομης μεταμόρφωσης. Τέτοιοι σπινέλλιοι εμφανίζουν ζώνωση από αλλεπάλληλη αντικατάσταση

σιδήρου-ψευδαργύρου, ανλόγως του φορτίου των ρευστών (Spry and Scott 1986, Heinman et al. 2005).

Ο σπινέλλιος της Μαρώνειας σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της θερμομεταμόρφωσης, σε συνθήκες οξειδωτικές και ανάδρομης μεταμόρφωσης με το σύστημα να φτάνει σε σημείο βρασμού, με τη συμμετοχή μετεωρικού νερού. Δεν παρατηρήθηκε ζώνωση, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των κρυστάλλων στα δείγματα. Ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος πιθανόν να προέρχονται από τη διάλυση σουλφιδίων από τα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα της Ενότητας Μάκρης, με τα ρευστά να βρίσκουν διόδους μέσα από τα Τριτογενή ρήγματα και ζώνες διάτμησης, οι οποίες πιθανόν να έχουν σχηματίσει ένα δίκτυο επικοινωνίας, διευκολύνοντας την όλη διαδικασία. Οι κρύσταλλοι του σπινελλίου έχουν σχηματιστεί μέσα σε μικρά διάκενα που πιθανόν δημιουργήθηκαν από τη διάλυση του ανθρακικού πετρώματος από τα υδροθερμικά ρευστά, αφήνοντας κενό χώρο όπου απέθεσαν το διαλυμένο φορτίο τους μέσω των μεταμορφικών διεργασιών.

Ο γρανάτης μαζί με τον οποίο αναπτύσσεται ο σπινέλλιος, με βάση τις μικροαναλύσεις, είναι γροσσουλάριος και πυρωπό πλούσιοι δηλαδή σε ασβέστιο και σε μαγνήσιο, αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα στοιχεία εισχώρησαν στη δομή του και ο δισθενής σίδηρος αντικαθιστά μερικώς το ασβέστιο, ενώ ο τρισθενής το αργίλιο. Ο μέσος χημικός τύπος του γροσσουλάριου είναι $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Cr})_2(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4)_3$, ενώ του πυρωπού $(\text{Mg}, \text{K}, \text{Na}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Cr})_2(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4)_3$.

Οι μικροαναλύσεις στον μαρμαρυγία που συμφύεται με τον σπινέλλιο, έδειξαν ότι οι τιμές των Ca, Al και Si δεν αποκλίνουν πολύ από τις μέσες περιεκτικότητες. Βέβαια, στη δομή του εισχωρούν αρκετά στοιχεία, με όχι ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, που αντικαθιστούν τα κύρια. Ο μέσος χημικός τύπος του μαρμαρυγία είναι $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ti})_{4-6}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$.

Το skarn της Μαρώνειας υπέστη δύο διαδοχικά μεταμορφικά γεονότα που εξαρτώνται από την πτώση της θερμοκρασίας. Το πρώτο γεγονός οφείλεται στη διεύδυση του πλουτωνίτη από την οποία δημιουργήθηκε η μεταμόρφωση επαφής, επεισόδιο υψηλής θερμοκρασίας που έφτασε τους 900° C (Mposkos and Doryphoros 1993). Το δεύτερο γεγονός σχετίζεται με την μετασώματωση μέσω της κυκλοφορίας οξειδωτικών ρευστών προέλευσης μεταμορφικής και μετεωρικής, μικρότερης θερμοκρασίας 400° – 500° C.

Οι γρανάτες της Μαρώνειας ανήκουν στους ανδραδίτες, οι οποίοι είναι τυπικό ορυκτό μεταμόρφωσης επαφής και σχηματίζεται σε ζώνες skarn, και στους γρανδίτες, οι οποίοι σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μέχρι 400°C (Jamveit and Anderson 1992). Σύμφωνα με αναλύσεις γρανατών της Μαρώνειας και της ζώνωσης που τους χαρακτηρίζουν,

προκύπτει ότι το σύστημα στο οποίο σχηματίστηκαν είναι οξειδωτικό υδροθερμικό, χαμηλής θερμοκρασίας, που βρέθηκε σε συνθήκες βρασμού (Σβώλης 2013).

Η προέλευση των χημικών στοιχείων για τον σχηματισμό των ορυκτών που περιείχαν τα δείγματα προέρχονται κατά κύριο λόγο από το μάγμα που δημιούργησε τον πλουτωνίτη της Μαρώνειας και κατά δευτερεύοντα από το μετεωρικό νερό στο υδροθερμικό στάδιο χαμηλότερης θερμοκρασίας.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προκύπτει ότι η συνέχιση της μελέτης του συγκεκριμένου ορυκτού, δηλαδή του σπινέλλιου της Μαρώνειας αλλά και γενικότερα του σχηματισμού skarn κρίνεται απαραίτητη. Η Μαρώνεια αποτελεί έναν γεωλογικό θησαυρό που μπορεί να μας γεμίσει με γνώση για τις γεωλογικές διεργασίες που έλαβαν χώρα και να μας οδηγήσει σε καλύτερη κατανόησή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βαβελίδης Μ., Μέλφος Β. & Χοτζίδης Α. (2007). Δυνατότητες ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο: Πολιτισμός, ορυκτοί πόροι και περιβάλλον. Πρακτικά Επιστημονικής ημερίδας της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας.
- Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανάς Α. (1998). Ορυκτολογία της ζώνης μεταμόρφωσης επαφής ενός σωσσονιτικού μαγματικού συμπλέγματος (Μαρώνεια, Β.Α. Ελλάδα). 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2005, σελ. 19-28.
- Βουδούρης Π. (2005). Τα ορυκτά της Αν. Μακεδονίας-Θράκης: Γεωλογικό πλαίσιο και προοπτικές γεωτουριστικής ανάδειξης. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, τόμος XXXVII, σελ. 62-77.
- 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.
- Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανάς Α. (2003). Συστηματική Ορυκτολογία, Αθήνα, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
- Μέλφος Β. (1995). Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιοδοπική ζώνη της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη.
- 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, 278-329.
- Παπαδοπούλου Α. (2003). Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, σελ. 336.
- Σαπουντζής Η. και Χριστοφίδης Γ. (1985). Ορυκτοδιαγνωστική. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ. 72-74.
- Στέργιος Σ. Θεοδωρίκας (2010). Ορυκτολογία – Πετρολογία. Εκδόσεις ΕΡΩΔΙΟΣ, Θεσσαλονίκη, σελ. 573-575.
- Σκλαβούνος Σπ., Καντηράνης Ν., Παπαδοπούλου Λαμπρινή (2011). Εργαστηριακές μέθοδοι έρευνας ορυκτών. Τμήμα εκδόσεων Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη, σελ 55-74.

- Arvanitidis N. D. and Constantinides D. (1989). Base and precious metal sulfide mineralization of the Greek Rhodope Massif. *Geol. Rhodop*, 1, 298-305.
- Baker, T., Van Achterberg, E., Ryan, C. G., and Lang, J. R. (2004). Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit. *Geology*, 32(2), 117-120.
- Bonev N., Magganas A., and Klain L. (2010). Regional geology and correlation of the Eastern circum-Rhodope belt, Bulgaria-Greece. *Proceedings of the XIX CBGA Congress, Thessaloniki, 2010*, 157-164.
- Bonev N. & Stampfli G. (2008). Petrology, geochemistry and geodynamic implications of Jurassic island arc magmatism as revealed by mafic volcanic rocks in the Mesozoic low-grade sequence, eastern Rhodope, Bulgaria. *Lithos*, 100(1), 210-233.
- Boyanov I., Russeva M., Toprakchieva V. and Dimitrova E. (1990). Lithostratigraphy of the Mesozoic rocks from the Eastern Rhodopes. *Geologica Balcanica*, 20, p. 3-28.
- Cocherie A., Auge T. & Meyer G. (1989). Geochemistry of the platinum-group elements in various types of spinels from the Vourinos ophiolitic complex, Greece. *Chemical geology*, 77(1), 27-39.
- Del Moro A., Innocenti F., Kyriakopoulos K., Mannetti P. & Papadoupoulos P. (1988). Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. *N. Jb. Miner. Abh.*, 159/2, 223-235.
- Domínguez-Rodrigo, M. Pickering, T. R., Semaw S. & Rogers M. J. (2005). Cutmarked bones from Pliocene archaeological sites at Gona, Afar, Ethiopia: implications for the function of the world's oldest stone tools. *Journal of Human Evolution*, 48(2), 109-121.
- Economou-Eliopoulos M. & Vacondios I. (1995). Geochemistry of chromitites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece. *Chemical Geology*, 122(1), 99-108.
- Frank A. G. & Thompson W. R. (2006). Early Iron Age economic expansion and contraction revisited. *Globalization and Global History*, 139-162.
- Grimes N. W. (1975). The spinels: versatile materials. *Physics in Technology*, 6(1), 22.
- Heimann A., Spry P. G., & Teale G. S. (2005). Zincian spinel associated with metamorphosed Proterozoic base-metal sulfide occurrences, Colorado: a re-evaluation of gahnite composition as a guide in exploration. *The Canadian Mineralogist*, 43(2), 601-622.

- Jamtveit, Bjørn, Roy A. Wogelius, and Donald G. Fraser. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution. *Geology* 21.2 (1993): 113-116.
- Jamtveit B. and Andersen T.B. (1992). Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets: *Physics and Chemistry of Minerals*
- Katerinopoulou, A., Katerinopoulos, A., Voudouris, P., Bieniok, A., Musso, M., and Amthauer, G. (2009). A multi-analytical study of the crystal structure of unusual Ti–Zr–Cr-rich Andradite from the Maronia skarn, Rhodope massif, western Thrace, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 95(1-2), 113-124.
- Kesler, S.E., 1994, *Mineral Resources, Economics and the Environment* : Macmillan, New York, 394 p.
- Kilias A., Falalakis G. & Mountrakis, D. (1999). Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece). *Int. Journ. Earth Sci.*, 88, 513-531.
- Kilias, A. A., and Mountrakis, D. M. (1998). Tertiary extension of the Rhodope massif associated with granite emplacement (Northern Greece). *Acta Vulcanologica*, 10, 331-338.
- Kristiansen K. & Larsson T. B. (2005). *The rise of Bronze Age society: travels, transmissions and transformations*. Cambridge University Press.
- Larry Meinert (1995). *All About Skarns*.
- Lujan Ganuza, M., Ferracutti, G., Gargiulo, M. F., Castro, S. M., Bjerg, E., Groller, E., and Matkovic, K. (2014). The Spinel Explorer—Interactive Visual Analysis of Spinel Group Minerals. *Visualization and Computer Graphics, IEEE Transactions on*, 20(12), 1913-1922.
- Marchev, P., Kaiser-Rohrmeier, M., Heinrich, C., Ovtcharova, M., von Quadt, A., and Raicheva, R. (2005). 2: Hydrothermal ore deposits related to post-orogenic extensional magmatism and core complex formation: The Rhodope Massif of Bulgaria and Greece. *Ore Geology Reviews*, 27(1), 53-89.
- Meinert, L. D., Hedenquist, J. W., Satoh, H., and Matsuhisa, Y. (2003). Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids. *Economic Geology*, 98(1), 147-156.
- Meinert, L. D. (1992). Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, 19(4).
- Melfos V. and Voudouris P.C. (2012). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. *Minerals*, 2, 300-317.

- Melfos, V. (1995). Investigations of the base and precious metals of the Circum Rhodope Belt in Thrace (Doctoral dissertation, PhD Thesis, University of Thessaloniki, Greece).
- 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), 648-668.
- Moritz R., Marton I., Ortellì 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, 351-358.
- Mposkos, E. D., and Kostopoulos, D. K. (2001). Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(4), 497-506.
- 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.
- 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.
- Radovčić D., Sršen A. O., Radovčić J. & Frayer D. W. (2015). Evidence for Neandertal Jewelry: Modified White-Tailed Eagle Claws at Krapina. *PloS one*, 10(3), e0119802.
- ŞENGÖR A. C., Yilmaz Y. and Ketin I. (1980). Remnants of a pre-Late Jurassic ocean in northern Turkey: Fragments of Permian-Triassic Paleo-Tethys?. *Geological Society of America Bulletin*, 91(10), 599-609.
- Semaw S., Renne P., Harris J. W., Feibel C. S., Bernor R. L., Fesseha N. & Mowbray K. (1997). 2.5-million-year-old stone tools from Gona, Ethiopia.
- Spry P. G. & Scott S. D. (1986). Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *The Canadian Mineralogist*, 24(1), 147-163.

- Tranos M., Kiliass A., & Mountrakis D. (1999). Geometry and kinematics of the Tertiary post-metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Gr.*, 33, 33, 5-16.
- Voudouris P., Graham I., Melfos V., Zaw K., Sutherland L., Giuliani G. & Ionescu M. (2010, April). Gem corundum deposits of Greece: Diversity, chemistry and origins. In *Proceedings of the 13th Quadrennial IAGOD Symposium, Adelaide, Australia* (Vol. 69, p. 429430).
- 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), 165-191.
- Voudouris P. & Katerinopoulos A. (2004). New occurrences of mineral megacrysts in Tertiary magmatic-hydrothermal and epithermal environments in Greece. *Documenta Naturae*, 151, 1-21.
- Waldbaum J. C. (1978). From bronze to iron. The transition from the bronze age to the iron age in the Eastern Mediterranean. In *Studies in Mediterranean archaeology* (Vol. 54, p. 106). Paul Åströms förlag.

Internet web sites

www.diamondlab.org
www.gemrockauctions.com
www.gemstonelist.com
www.geo.auth.gr
www.gia.edu.org
www.mindat.org
www.siamgempalace.wordpress.com
www.suggestkeyword.com