



**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ**



ΛΑΖΟΠΟΥΛΟΥ Χ. ΣΟΦΙΑ

**ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ ΑΠΟ
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2021





ΛΑΖΟΠΟΥΛΟΥ ΣΟΦΙΑ

Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5305

ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ
ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ ΛΑΜΠΡΙΝΗ



© Σοφία Χ. Λαζοπούλου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2021

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ – *Διπλωματική Εργασία*

© Sofia C. Lazopoulou, School of Geology, Dept. of Mineralogy- Petrology- Economic Geology, 2021

All rights reserved.

MINERALOGICAL AND CHEMICAL STUDY OF EPIDOTE GROUP MINERALS FROM NORTHERN GREECE– *Bachelor Thesis*

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

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



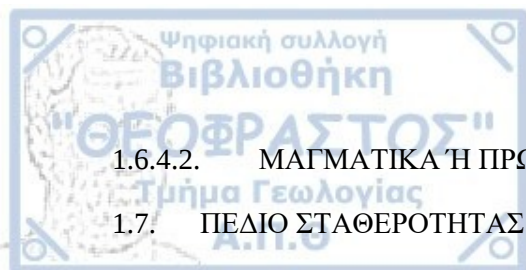
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

1. ΟΜΑΔΑ ΕΠΙΔΟΤΟΥ	9
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.2. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ	9
1.3. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ	9
1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	9
1.3.2. ΜΟΝΟΚΛΙΝΗ ΜΕΛΗ.....	10
1.3.3. ΡΟΜΒΙΚΑ ΜΕΛΗ	12
1.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΛΩΝ ΕΠΙΔΟΤΟΥ	13
1.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.4.2. ΚΛΙΝΟΖΟΪΣΙΤΗΣ – ΖΟΪΣΙΤΗΣ.....	14
1.4.3 ΕΠΙΔΟΤΟ	16
1.4.4. ΠΙΕΜΟΝΤΙΤΗΣ	17
1.4.5. ΑΛΛΑΝΙΤΗΣ	18
1.4.6. ΔΟΛΛΑΣΕΙΤΗΣ.....	20
1.4.7. ΑΣΚΑΓΚΕΝΙΤΗΣ	21
1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΕΠΙΔΟΤΟΥ	22
1.5.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	22
1.5.2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	22
1.5.3. ΖΩΝΩΣΗ	23
1.5.4. ΔΙΔΥΜΙΕΣ.....	25
1.6. ΠΕΡΙΒΑΛΟΝ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ/ΓΕΝΕΣΗΣ	25
1.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	25
1.6.2. ΠΕΡΙΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	26
1.6.3. ΘΕΡΜΙΚΑ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	28
1.6.4. ΠΥΡΙΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ	30
1.6.4.1. ΓΕΝΙΚΑ	30



1.6.4.2. ΜΑΓΜΑΤΙΚΑ Ή ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΕΠΙΔΟΤΑ	31
1.7. ΠΕΔΙΟ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ	33
2. ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ	35
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	35
2.2. ΜΑΖΑ ΡΟΔΟΠΗΣ	35
2.3. ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗ ΜΑΖΑ	38
2.4. ΠΕΡΙΡΟΔΟΠΙΚΗ ΖΩΝΗ	40
3. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	42
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	42
3.2. ΕΛΑΤΙΑ.....	42
3.3. ΣΙΘΩΝΙΑ	44
3.4. ΚΙΜΜΕΡΙΑ	47
3.5. ΠΑΠΙΚΙΟ	49
4. ΕΡΕΥΝΑ.....	51
4.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	51
4.2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	53
4.3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ - ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	56
4.4. ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΥΣΤΑΣΗΣ.....	58
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	63

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αυτή η διπλωματική εργασία έχει σκοπό την ορυκτοχημική ανάλυση κρυστάλλων επίδοτου από περιοχές της Βόρειας Ελλάδας, οι οποίες είναι η Ελατιά Δράμας, η Σιθωνία Χαλκιδικής, τα Κιμμέρια Ξάνθης και το Παπίκιο της Ροδόπης. Οι περιοχές της Ελατιάς, των Κιμμερίων και του Παπίκιου εντάσσονται στη μάζα της Ροδόπης, ενώ η περιοχή της Σιθωνίας ανήκει κυρίως στη Σερβομακεδονική μάζα, αλλά και μερικώς στην Περιοδοπική ζώνη. Μαγματικής προέλευσης επίδοτο έχει εντοπιστεί στο γρανοδιορίτη της Ελατιάς, της Σιθωνίας και στο βιοτιτικό γρανοδιορίτη, βιοτιτικό-κεροστιλβικό γρανοδιορίτη και βιοτιτικό-κεροστιλβικό διορίτη του Παπίκιου. Όμως, επίδοτο μεταμορφικής προέλευσης εμφανίζεται στο skarn της περιοχής των Κιμμερίων Ξάνθης και στο γνεύσιο της Ελατιάς Δράμας. Τα δείγματα μελέτης ταξινομήθηκαν, σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας και προέκυψε ότι όλα ανήκουν στην υποομάδα κλινοζοϊσίτη. Όλα τα δείγματα προσδιορίζονται ως επίδοτα και είναι πλούσια σε τρισθενή σίδηρο, εκτός από έξι δείγματα που χαρακτηρίζονται ως κλινοζοϊσίτης στην περιοχή της Σιθωνίας. Το ποσοστό του πιστακίτη στα μαγματικά επίδοτα των περιοχών μελέτης κυμαίνεται από 23,88 % ως 28,5 %, ενώ στα επίδοτα μεταμορφικής προέλευσης 20,4 % ως wt 30,5 %. Το ποσοστό του οξειδίου τιτανίου στα μαγματικά επίδοτα των δειγμάτων μελέτης κυμαίνεται από 0 ως 0,61 wt %. Διερευνήθηκε η δυνατότητα μεταβολής της χημικής σύστασης των επιδότων και η ενδεχόμενη υποκατάσταση των τρισθενών στοιχείων στη M3 θέση του χημικού τύπου του επιδότου από δισθενή ιόντα. Με τη γραμμική συσχέτιση των δειγμάτων μελέτης, προέκυψε ότι ο συντελεστής προσδιορισμού προσεγγίζει τη μονάδα σε όλα τα διαγράμματα των περιοχών μελέτης. Συνεπώς, ενδέχεται να είναι εφικτή η υποκατάσταση με την ύπαρξη επιπρόσθετων καθοριστικών παραγόντων. Στην εργασία αυτή παρατίθενται η ανάλυση των ορυκτών της ομάδας επιδότου ως προς τη μονοκλινή και ρομβική κρυσταλλική δομή των μελών της, τα μέλη που την αποτελούν, τα πετρώματα στα οποία σχηματίζονται και το πεδίο σταθερότητάς τους.



ABSTRACT

This bachelor thesis is deals with the chemical and mineralogical study of epidote crystals in the Northern Greece regions, namely Elatia in Drama, Sithonia in Chalkidiki, Kimmeria in Xanthi and Papikio in Phodope. The above regions belong to the Rhodope massif, apart from Sithonia, the greatest part of which is included in the Serbo-Macedonian massif, with a small part belonging to the Circum-Rhodope Belt. Magmatic epidote crystals appear in the granodiorite of Elatia and Sithonia, as well as in the biotite-hornblende granodiorite, biotite granodiorite and biotite-hornblende diorite of Papikio. Yet, epidote of metamorphic origin is formed in the skarn of Kimmeria in Xanthi and in the gneiss of Elatia in Drama. The samples from the areas of interest were classified using a triangular diagram and were shown to belong to the clinozoisite subgroup, according to the nomenclature of epidote minerals. The samples are characterized as epidotes and are rich in trivalent iron, except for six sample from Sithonia that were characterized as clinozoisite. The percentage of pistacite in magmatic epidotes ranges from 23.88 % to 28.5 %, as opposed to the percentage of pistacite in epidotes of metamorphic origin, that range from 20.4 % to 30.5 %. The percentage of titanite oxide of the samples range from 0 % wt to 0.61 % wt. The possibility to modify the chemical constitution of the epidote minerals under study and the potential substitution of trivalent iron for ferrous iron only in the M3 site of the chemical formula of the minerals was explored. The correlation coefficient approximates 1 in the sample diagrams, as shown through simple linear correlations. Consequently, the substitution appears to be feasible provided that additional crucial factors co-exist. This bachelor thesis also analyzes the monoclinic and rhombic structure of epidote mineral group, its members, the rocks in which epidote group minerals are formed and their stability field.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση αυτής της εργασίας έχει σκοπό την ανάλυση των ορυκτών της ομάδας επιδότου ως προς την κρυσταλλική δομή, τα μέλη, το περιβάλλον εμφάνισης, το πεδίο σταθερότητας τους, την ταξινόμηση των δειγμάτων μελέτης της Ελατιάς, της Σιθωνίας, του Παπικίου και των Κιμμερίων και τη διερεύνηση της ενδεχόμενης μεταβολής της σύστασης των δειγμάτων μελέτης μέσω του μηχανισμού υποκατάστασης.

Στο πρώτο κεφάλαιο επεξηγείται ο χημικός τύπος των ορυκτών επιδότου και η μονοκλινής και ρομβική κρυσταλλογραφική δομή των μελών του. Στην παρούσα εργασία ο ζοϊσίτης συμπεριλαμβάνεται στην ομάδα ορυκτών επιδότου. Αναλύονται τα μέλη ορυκτών επιδότου με βάση την κατανομή των στοιχείων στις θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Παρατίθενται οι κύριες ιδιότητές τους από μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση, η σπάνια εμφάνιση διδυμών και η ζώνωσή τους. Αναλύονται τα πυριγενή και μεταμορφωμένα (περιοχικής και θερμικής μεταμόρφωσης) πετρώματα στα οποία είναι πιθανή η ύπαρξη των ορυκτών αυτών και το πεδίο σταθερότητάς τους.

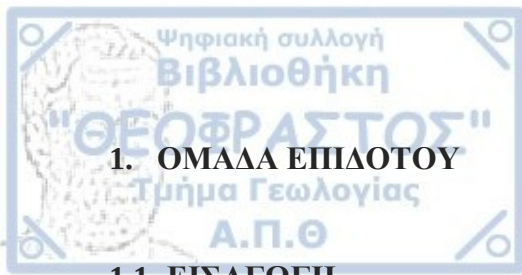
Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι γεωτεκτονικές ζώνες των περιοχών μελέτης. Στη μάζα της Ροδόπης συμπεριλαμβάνονται οι περιοχές της Ελατιάς, των Κιμμερίων και του Παπικίου. Η Σιθωνία ανήκει κυρίως στη Σερβομακεδονική ζώνη, εκτός από ένα τμήμα της που εντάσσεται στην Περιοδοπική Ζώνη. Οι προαναφερθείσες ζώνες προσδιορίζονται ως προς τη λιθολογία, τα μεταμορφικά φαινόμενα και τα τεκτονικά γεγονότα που υφίστανται και το μαγματισμό τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο αποτυπώνονται οι προαναφερθείσες περιοχές μελέτης και οι πετρολογικοί τύποι στους οποίους εμφανίζονται τα δείγματα μελέτης. Τα μαγματικά επίδοτα που μελετώνται, προέρχονται από το γρανοδιορίτη της Ελατιάς Δράμας, το γρανοδιορίτη της Σιθωνίας Χαλκιδικής και το βιοτιτικό κεροστιλβικό γρανοδιορίτη, το βιοτιτικό κεροστιλβικό διορίτη και το βιοτιτικό γρανοδιορίτη του Παπικίου Ροδόπης. Τα επίδοτα μεταμορφικής προέλευσης προέρχονται από το skarn των Κιμμερίων Ξάνθης και το γνεύσιο της Ελατιάς Δράμας.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται η ακολουθούμενη μεθοδολογία στα δείγματα μελέτης, συντελείται η ταξινόμησή τους και διερευνάται η ενδεχόμενη δυνατότητα μεταβολής της σύστασης των ορυκτών επιδότου μέσω του μηχανισμού υποκατάστασης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο διατυπώνονται τα συμπεράσματα για τη δυνατή υποκατάσταση των τρισθενών από τα δισθενή μέλη των δειγμάτων στη Μ3 θέση του χημικού τύπου και η επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε πιστακίτη και οξειδίων τιτανίου που αποτελούν καθοριστικά χαρακτηριστικά για τον προσδιορισμό των μαγματικών επιδότων της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Λαμπρινή Παπαδοπούλου για την ανάθεση αυτού του θέματος, την παροχή των δειγμάτων μελέτης και την πολύτιμη βοήθειά της για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.



1. ΟΜΑΔΑ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το επίδοτο καθιερώθηκε από τον Haüy το 1801 και προέρχεται από τη λέξη epidosis (αύξηση) και το όνομά του αποδόθηκε στη ύπαρξη μιας μεγαλύτερης πλευράς στη βάση του ρομβοεδρικού πρίσματος. Ο πιεμοντίτης προήλθε από την περιοχή Piemonte της Ιταλίας, ο θουλλίτης από το νησί Thule της Νορβηγίας και ο Ταουμανίτης από την περιοχή Tawmaw της Μιανμάρ (Βιρμανίας), αντίστοιχα. Ο ορυκτολόγος Allan Thomas ανίχνευσε αλλανίτη για πρώτη φορά σε πετρώματα της Γροιλανδίας και ο Thomson (1810) καθιέρωσε το όνομα «αλλανίτης» για το ορυκτό αυτό.

1.2. ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

Τα μέλη της ομάδας αυτής μαζί με την ομάδα του μελίλιθου, συμπεριλαμβάνονται στα σωροπυριτικά ορυκτά, με γενικό τύπο $A1A2M1M2M3[O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$. Η θέση A1 καταλαμβάνεται κυρίως από ασβέστιο (Ca) ή μαγγάνιο (Mn), ενώ η θέση A2 περιέχει συνήθως ασβέστιο, σπάνιες γαίες (REE), ζirkόνιο (Zr) και φώσφορο (P). Η θέση M1 μπορεί να περιέχει αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe), βανάδιο (V), μαγγάνιο (Mn), χρώμιο (Cr). Η θέση M2 περιλαμβάνει συνήθως αργίλιο (Al). Η θέση M3 κατέχεται συνήθως από αργίλιο (Al), σίδηρο (Fe), βανάδιο (V), μαγγάνιο (Mn), χρώμιο (Cr), μαγνήσιο (Mg). Ο Okrusch & Frimmel (2020) υποστηρίζουν ότι τα ορυκτά της ομάδας αυτής εντάσσονται στην ομάδα του μελίλιθου, αντίθετα ο Θεοδωρίκας (2013) και ο Howie (2005) διαφοροποιούν την ομάδα του επιδότου από την ομάδα του μελίλιθου. Όλα τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου ανήκουν στο μονοκλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα εκτός από το ζοϊσίτη, που ανήκει στο ρομβικό σύστημα (Armbruster et al., 2006, Liebscher & Franz, 2004).

1.3. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΟΜΑΔΑΣ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

1.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Αρχικά, προτάθηκε από τον Ito (1950), η μονοκλινής δομή του επιδότου και αργότερα, ο Belon και Rumanova (1953) και ο Ito (1954) επιβεβαίωσαν την κρυσταλλογραφική δομή του επιδότου μέσω των ακτίνων X. Συγκρίνοντας τις εντάσεις του φάσματος ακτίνων X και τις ομοιότητες των μοτίβων περίθλασης του χαμηλού και υψηλού σε σίδηρο επίδοτο-κλινοζοϊσίτη, καθιερώθηκε η σύνδεση μεταξύ αυτών των αργιλο-σιδηρούχων διαλυμάτων από τον Gottardi (1954). Η δομή του αλλανίτη, που είναι ίδια με αυτή του επιδότου, παρατίθεται από τον Ueda (1955) και τον Rumanova & Nikolaeva (1960). Οι κρυσταλλικές δομές του επιδότου, του χανκοκίτη, του αλλανίτη και του πιεμοντίτη μελετήθηκαν εκτενέστερα από τον Dollase (1968, 1969, 1971). Ο Giuli et al. (1999), μελέτησε συστηματικά την

κρυσταλλική δομή σε συνθετικούς κρυστάλλους αργλικής και σιδηρούχας σύστασης με $X_{\text{Fe}} = 0,66$ μέχρι 1,09.

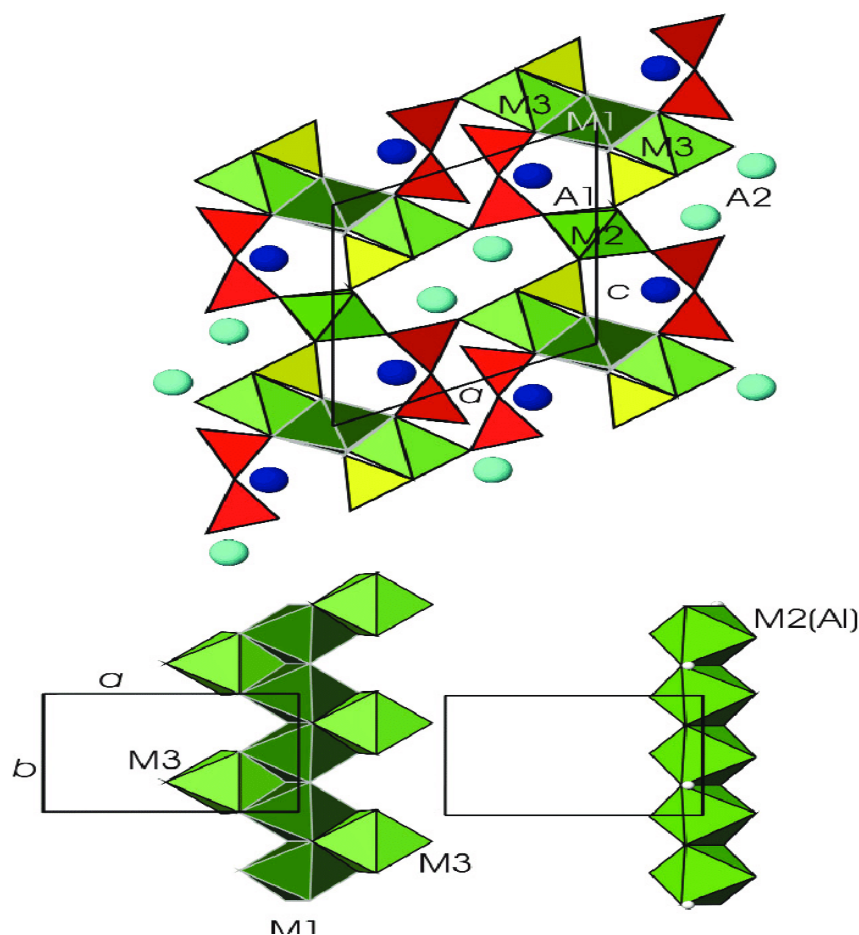
Ο Fesenko et al. (1955, 1956) καθόρισε πρώτος την κρυσταλλική δομή μη σιδηρούχου ζοϊσίτη και ύστερα κατοχυρώθηκε η δομή του από τον Dollase (1968) με τη μελέτη ζοϊσίτη σύστασης $X_{\text{Fe}} = 0,08-0,11$.

1.3.2. ΜΟΝΟΚΛΙΝΗ ΜΕΛΗ

Η κρυσταλλική δομή των μονοκλινών μελών της ομάδας του επιδότου αποτελείται κυρίως από τετράεδρα πυριτίου (SiO_4) και δύο συνδεδεμένα τετράεδρα, συνήθως, πυριτίου (Si_2O_7). Επιπλέον συμπεριλαμβάνονται δύο οκταεδρικές αλυσίδες (AlO_6), οι οποίες ενώνονται με τα πυριτικά τετράεδρα (Θεοδωρίκας, 2013). Στη μία οκταεδρική αλυσίδα συμπεριλαμβάνονται οκτάεδρα της M1 θέσης του χημικού τύπου που είναι συνενωμένα πλευρικά με μεμονωμένα M3 οκτάεδρα, ενώ στη δεύτερη αλυσίδα συνενώνονται M2 οκτάεδρα (Εικόνα 1). Οι αλυσίδες αυτές είναι παράλληλες μεταξύ τους και έχουν ίδια περιοδικότητα (Dollase, 1971). Τα M3 οκτάεδρα προσδιορίζονται από μεγαλύτερο τμήμα μη αργλικών ατόμων, κυρίως σιδήρου (Fe) και μαγγανίου (Mn), συγκριτικά με το κεντρικό M1 οκτάεδρο (Dollase, 1971). Η κατανομή κατιόντων στις τρεις οκταεδρικές θέσεις καθορίζεται από την προτίμηση αργιλίου στη M2 θέση, έναντι των μεταβατικών μετάλλων (σιδήρου και μαγγανίου) και την προτίμηση του σιδήρου και του μαγγανίου στην μεγαλύτερη M3 θέση, έναντι του αργιλίου (Dollase, 1971). Σε επιπρόσθετη θέση οκτάεδρης δομής, στον κλινοζοϊσίτη παρατηρείται μόνο αργίλιο (Al), ενώ στο επίδοτο περιλαμβάνεται τρισθενής σίδηρος (Fe) και αργίλιο (Al), σύμφωνα με τον Armbruster et al. (2006).

Στα δείγματα κλινοζοϊσίτη και επιδότου με χαμηλή περιεκτικότητα σιδήρου, εμφανίζονται μικρές ποσότητες σιδήρου στη θέση M3, όπως μελετήθηκε από τον Dollase (1971). Στα δείγματα αλλανίτη, στο πλούσιο σε σίδηρο επίδοτο, πιεμοντίτη και επίδοτο-(Pb) (χανκοκίτης) υφίστανται αντικαταστάσεις του σιδήρου και του μαγγανίου στη M3 και M1 θέση. Η αντικατάσταση αυτή συντελείται στη M1 θέση, ακόμα και αν η M3 θέση καταλαμβάνεται μερικώς από σίδηρο και μαγγάνιο. Στη θέση M3 το μέγιστο ποσοστό υποκατάστασης του σιδήρου από το μαγγάνιο είναι 85%, ενώ το υπόλοιπο 15% καταλαμβάνεται από το αργίλιο. Στα πλούσια σε σίδηρο και μαγγάνιο επίδοτα πιθανώς να εμφανίζονται επιπρόσθετα άτομα σιδήρου και μαγγανίου στη M1 θέση. Στην A2 θέση βρίσκονται κατιόντα με μεγάλη ιοντική ακτίνα, όπως στρόντιο, μόλυβδος, βάριο, και σπάνιες γαίες. Η A1 θέση καταλαμβάνεται από μικρότερα κατιόντα, όπως ασβέστιο. Άτομα ασβεστίου προσλαμβάνονται στη μεγάλη A θέση στον κλινοζοϊσίτη, στο φτωχό και πλούσιο σε σίδηρο επίδοτο, ενώ, στο επίδοτο-(Pb) (χανκοκίτης), στον πιεμοντίτη και στον αλλανίτη επιτυγχάνεται μερική αντικατάσταση των ατόμων του ασβεστίου από άλλα δισθενή άτομα, όπως το στρόντιο και ο μόλυβδος ή οι τρισθενείς λανθανίδες. Η A1 θέση είναι μικρότερη από την A2 θέση. Αυτές οι δύο θέσεις καταλαμβάνονται σχεδόν πλήρως από άτομα ασβεστίου. Στα προαναφερθέντα ορυκτά επιδότου, το A1 πολύεδρο παρουσιάζει σχεδόν το ίδιο

μέγεθος και σχήμα, και οι τροποποιήσεις που παρατηρούνται στα μήκη δεσμών είναι ασήμαντες. Αντίθετα, το μέγεθος και το σχήμα ποικίλουν στα A2 πολύεδρα, λόγω της διαφοράς της χωρητικότητας αυτής της θέσης. Τα μήκη των δεσμών A2-O2 είναι 2,53 Å με 2,57 Å και η A2 πληρώνεται από ασβέστιο, ενώ τα μήκη των δεσμών A2-O10 είναι 2,88 Å με 2,78 Å και στην A2 θέση περιέχεται μεγάλη ποσότητα μόλυβδου και στροντίου (Dollase, 1971). Το υδροξύλιο (OH) συχνά στα ορυκτά της ομάδας αυτής, ενώνεται με τα οκτάεδρα της M2 θέσης του τύπου. Εξαιτίας των ισχυρών δεσμών υδρογόνου του υδροξυλίου (OH), παρατηρείται σταθερότητα στην κρυσταλλική δομή τους (Varlamon et al., 2019). Λόγω των διαφορών της χωρητικότητας ορισμένων θέσεων, όπως A2, M1 και M3 θέση, συνεπάγονται κρίσιμες διαφορές στον προσανατολισμό των τετραέδρων που περιβάλλουν αυτές τις θέσεις. Αυτές οι διαφορές έχουν ως αποτέλεσμα μικρές δευτερογενείς τροποποιήσεις ή μόνο την περιστροφή των συνδεδεμένων πολυέδρων (Dollase, 1971).



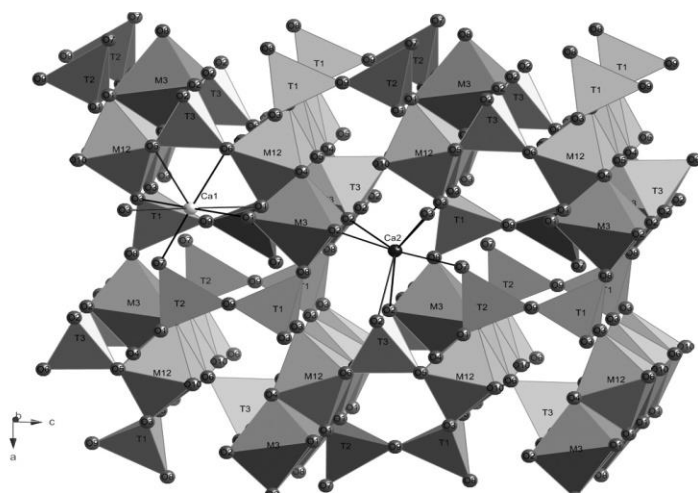
Εικόνα 1: Στο επάνω μέρος της εικόνας η πολυεδρική δομή προβάλλεται κατά μήκος του b-άξονα. Με κίτρινο χρώμα συμβολίζονται τα TO_4 τετραέδρα, με κόκκινο χρώμα τα T_2O_7 πολυέδρα, με ανοικτό πράσινο χρώμα τα M2 και M3 οκτάεδρα και με σκούρο πράσινο τα M1 οκτάεδρα, σκούρα μπλε σφαιρίδια η A1 θέση και γαλάζια σφαιρίδια η A2 θέση. Στο κάτω μέρος της εικόνας παρουσιάζονται δύο οκταεδρικές αλυσίδες παράλληλες στον b-άξονα. Με άσπρες κουκίδες παρουσιάζονται τα άτομα από ενωμένα οκτάεδρα στην M2 θέση στην μοναξονική αλυσίδα M2 (Armbruster et al., 2006).

Για το κρυσταλλικό πλέγμα P, η συμμετρία των ορυκτών της ομάδας επιδότου είναι $P2_1/m$. Οι παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος εξαρτώνται από τη χημική σύσταση. Οι a, b και c άξονες της

κυψελίδας λαμβάνουν κατά προσέγγιση τις τιμές, $a=8,89 \text{ \AA}$, $b= 5,62 \text{ \AA}$, $c= 10,17 \text{ \AA}$, $\beta= 115,62^\circ$ και ο όγκος της κυψελίδας $V= 458 \text{ \AA}^3$ (Liebscher & Franz, 2004).

1.3.3. ΡΟΜΒΙΚΑ ΜΕΛΗ

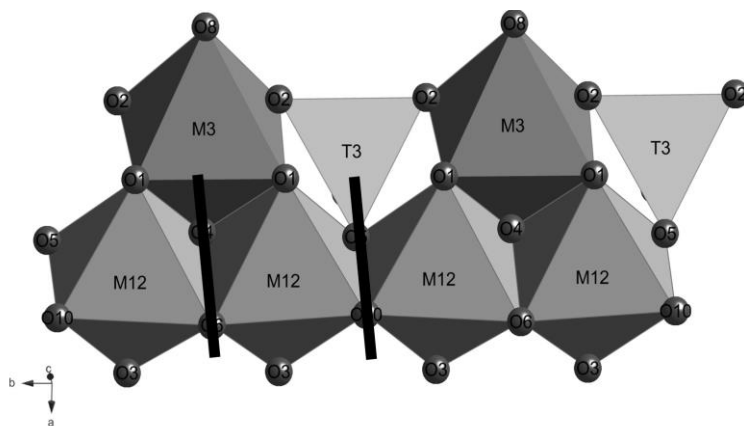
Το ρομβικό μέλος της ομάδας επιδότου, ο ζοϊσίτης, χαρακτηρίζεται από δύο άνισα M1, M2 και M3 οκτάεδρα που αποτελούν ένα είδος οκταεδρικής αλυσίδας. Ατέρμονες, μονές αλυσίδες δομημένες από M1, M2 οκτάεδρα που καταλαμβάνονται κυρίως από αργίλιο (Al^{+3}), είναι παράλληλες στο [010] και τα M3 οκτάεδρα στα οποία τοποθετείται συνήθως αργίλιο (Al^{+3}) και σίδηρος (Fe^{+3}), προσκολλώνται στη μια πλευρά της αλυσίδας (Alvaro et al., 2012) (Εικόνα 2, Εικόνα 3). Το μέγιστο και ελάχιστο μήκος δεσμού του M1, M2 οκταέδρου με οξυγόνο (O) είναι μικρότερο κατά $0,1 \text{ \AA}$ από το μέσο μήκος που είναι $1,89 \text{ \AA}$, ενώ το μέγιστο και ελάχιστο μήκος δεσμού του M3 οκταέδρου με οξυγόνο (O) είναι μεγαλύτερο κατά $0,22 \text{ \AA}$ από το μέσο μήκος του που είναι $1,97 \text{ \AA}$. Κατά την κατεύθυνση [100] τα T3 τετράεδρα (SiO_4) ενώνονται με την οκταεδρική αλυσίδα, ενώ κατά [001] ενώνονται τα T1 και T2 τετράεδρα (Si_2O_7) με οξυγόνο (O). Το τετράεδρο (T1) διαφοροποιείται σημαντικά από το τετράεδρο (T2) και σε αυτά διαπιστώνονται παραμορφώσεις με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου. Με την αύξηση αυτή παρατηρούνται μικρές μεταβολές στα τετράεδρα (T3). Εκτός από τις παρατηρούμενες παραμορφώσεις, μεταβάλλεται η γεωμετρία των T1, T2 τετραέδρων με το οξυγόνο, καθώς αυξάνεται ο σίδηρος εξαιτίας της περιστροφής των τετραέδρων κατά αντίθετη κατεύθυνση των T1 και T2 τετραέδρων. Μεταξύ οκταεδρικών και τετραεδρικών θέσεων ενσωματώνονται οι A1, A2 θέσεις και κάθε μία από αυτές συνδέεται με τα κοινά άτομα οξυγόνου των πολυέδρων. Οι Α-θέσεις δεν υφίστανται τροποποιήσεις από την πρόσληψη σιδήρου.



Εικόνα 2: Κρυσταλλική δομή πλέγματος του ζοϊσίτη. Τοποθετημένη η οκταεδρική αλυσίδα κατά μήκος b κρυσταλλογραφικού άξονα (Alvaro et al., 2012).

Το μέσο μήκος δεσμού μεταξύ Α1 θέσης και των συσχετιζόμενων οξυγόνων (O) είναι μικρότερο κατά 0,1 Å από το μέσο μήκος δεσμού μεταξύ Α2 θέσης και οξυγόνου (O) και τα προαναφερθέντα μήκη δεσμών δεν υφίστανται σχεδόν καθόλου τροποποιήσεις με την ύπαρξη σιδήρου. Στις οκταεδρικές αλυσίδες ο συντονισμός των κατιόντων επιτυγχάνεται λόγω των ατόμων οξυγόνου (O₁₀) (Liebscher & Franz, 2004).

Οι παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος είναι $a=16,19 \text{ Å}$, $b=5,53 \text{ Å}$, $c=10,09 \text{ Å}$ και ο όγκος κυψελίδας είναι $V=905 \text{ Å}^3$ (Liebscher & Franz, 2004).



Εικόνα 3: Κρυσταλλική δομή του πλέγματος ζοϊσίτη. Η ένωση των M12, M3 οκταέδρων κατά μήκος c κρυσταλλογραφικού άξονα. Η διάταξη των οκταέδρων παράλληλη στον b άξονα (Alvaro et al., 2012).

1.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΛΩΝ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

1.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου διαχωρίζονται στις ακόλουθες υποομάδες.

- Ορισμένοι ερευνητές διακρίνουν την ομάδα επιδότου στην υποομάδα του κλινοζοϊσίτη $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, στην υποομάδα του αλλανίτη $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ και στην υποομάδα του δολλασεϊτη $(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})\text{F}$ (Armbruster et al., 2006).
- Άλλοι την διαχωρίζουν στην υποομάδα του επιδότου $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, στην υποομάδα δολλασεϊτη $(\text{CaCe})(\text{MgAlMg})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)(\text{OH})\text{F}$, στην υποομάδα αλλανίτη $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ και στην υποομάδα του ασκαγκενίτη $(\text{Mn}^{2+}\text{Nd})(\text{Al}_2\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ (Varlamov et al., 2019).
- Σύμφωνα με τον Howie (2005) και (Lakshmi Reddy et al., 2011) τα μέλη της ομάδας του επιδότου διακρίνονται στην υποομάδα του ζοϊσίτη /κλινοζοϊσίτη $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{Al}_2\text{O})(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$, στην υποομάδα του επιδότου $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}_2\text{O})(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$, στην

υποομάδα του πεμοντίτη $\text{Ca}_2(\text{Mn,Fe,Al})_3\text{O}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$ και στην υποομάδα του αλλανίτη $(\text{Ca,Mn,Ce,La,Y})_2(\text{Fe,Fe,Al})_3\text{O}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$.

1.4.2. ΚΛΙΝΟΖΟΪΣΙΤΗΣ – ΖΟΪΣΙΤΗΣ

Το χαρακτηριστικότερο ορυκτό της ομάδας αυτής είναι ο κλινοζοϊσίτης $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$. Με ομοιοπολικές αντικαταστάσεις από το αρχικό ορυκτό, προκύπτουν τα διάφορα μέλη της υποομάδας του κλινοζοϊσίτη (Armbruster et al., 2006). Το ασβέστιο (Ca^{+2}) αντικαθιστά το μαγνήσιο (Mg^{+2}) στις οκταεδρικές θέσεις (Lakshmi et al., 2011). Εφαρμόζοντας το μοντέλο των ελαστικών τάσεων των Blundy και Wood (1994), στο ζοϊσίτη οι σπάνιες γαίες (REE) βρίσκονται στην A1 θέση, εκτός από το λανθάνιο (La) και το δημήτριο (Ce) που τοποθετούνται στην A2 θέση. Συνεπώς στο ζοϊσίτη διαχωρίζονται αποτελεσματικά οι ενδιάμεσες σπάνιες γαίες (MREE), δηλαδή από το προμύθιο (Pm) ως το όλμιο (Ho) από τις βαριές σπάνιες γαίες (HREE), δηλαδή από το γαδολίνιο (Gd) ως το λουτέτιο (Lu). Μέτριος είναι ο διαχωρισμός των ενδιάμεσων σπάνιων γαιών (MREE) από τις ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE), δηλαδή από το λανθάνιο (La) ως το σαμάριο (Sm) (Frei et al., 2003).

Ο κλινοζοϊσίτης-(Sr) (νιγκαταΐτης) είναι ορυκτό της ομάδας κλινοζοϊσίτη με γενικό χημικό τύπο $\text{CaSrAl}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$ (Miyajima et al., 2003) και μοναδική διαφορά από αυτόν ότι στην A2 θέση υφίσταται αντικατάσταση του ασβεστίου (Ca) από το στρόντιο (Sr) (Armbruster et al., 2006). Στο τελικό στάδιο της πρενιτικής φάσης αναφέρεται ότι σχηματίζεται νιγκαταΐτης από πλούσια σε στρόντιο διαλύματα. Ο εμπλουτισμός των διαλυμάτων σε στρόντιο υφίσταται εξαιτίας της κρυστάλλωσης πρενίτη (Miyajima et al., 2003).

Εξαιτίας του διαφορετικού κρυσταλλογραφικού συστήματος, ο ζοϊσίτης όπως αναφέρεται, θεωρείται ότι δεν συμπεριλαμβάνεται στην ομάδα του κλινοζοϊσίτη, παρόλο που αποτελεί πολυμορφία του κλινοζοϊσίτη με γενικό χημικό τύπο $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ (Javier-Ccallata & Watanabe, 2013, Armbruster et al., 2006). Αντίθετα άλλοι μελετητές υποστηρίζουν ότι προέρχεται από τον κλινοζοϊσίτη ή το επίδοτο (Haüy, 1822) που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, άρα ανήκει στην ομάδα του επιδότου. Οι ασβεστιτικές θέσεις του ζοϊσίτη καταλαμβάνονται από ιόντα διθενούς μαγγανίου (Mn^{+2}) εξαιτίας της ιοντικής ακτίνας και της κατανομής φορτίου. Ζοϊσίτης με υψηλή συγκέντρωση μαγγανίου αναφέρεται ως θουλίτης ή ροζαλίτης (Εικόνα 5) (Lakshmi et al., 2011) Με την αντικατάσταση του αργιλίου (Al^{+3}) από τρισθενή σίδηρο (Fe^{+3}), χρώμιο (Cr^{+3}), μαγγάνιο (Mn^{+2}) και βανάδιο ($\text{V}^{+2/+3}$), προκαλούνται αλλαγές στην συμμετρία των οκτάεδρων και τετράεδρων του κρυστάλλου (Javier-Ccallata & Watanabe, 2013). Ο ρομβικός ζοϊσίτης χαρακτηρίζεται από δύο θέσεις ασβεστίου που έχουν το ίδιο μέγεθος με την A1 θέση μονοκλινών ορυκτών επιδότων (Dollase, 1968). Ο ζοϊσίτης εμφανίζεται κυρίως στα μεταμορφωμένα πετρώματα από την ενυδάτωση ασβεστούχου πλαγιокλάστου κατά την ανάδρομη μεταμόρφωση ή στα πυριγενή πετρώματα από υδροθερμική εξαλλοίωση (Okrusch & Frimmel, 2020).

Τανζανίτης (Εικόνα 4) ονομάζεται ο ζοϊσίτης από την Τανζανία με υψηλή συγκέντρωση ιχνοστοιχείων βαναδίου ($V^{+2/+3}$) και τρισθενή σιδήρου (Fe^{+3}) (Javier-Ccallata & Watanabe, 2013) και το χρώμα του ποικίλλει σε μπλε, κόκκινο και καστανοπράσινο κατά μήκος διαφορετικού κρυσταλλογραφικού άξονα (Cairncross, 2019). Οι καστανοπράσινοι κρύσταλλοι ζοϊσίτη είναι συχνότεροι συγκριτικά με τους σπάνιους φυσικούς βαθύ μπλε κρυστάλλους, στους οποίους μεταπίπτουν κατά την θέρμανση στους 400 -500 °C, κατά τους Armbruster et al. (2006), ενώ σε 400 - 650 °C, κατά τον Cairncross (2019). Η περιοχή Merelani της Τανζανίας χαρακτηρίζεται από μεταθρακικά και μεταπυριτικά πετρώματα γρανουλιτικής φάσης μεταμόρφωσης που έχουν υποστεί ανάδρομη μεταμόρφωση σε συνθήκες αμφιβολιτικής και πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Harris et al., 2014). Οι όροι τανζανίτης για το ζοϊσίτη-(V) και θουλίτης για το ζοϊσίτη-(Mn) δεν πρέπει να αναφέρονται παρά μόνο για πετρολογικούς ή γεωλογικούς σκοπούς κατά τους ισχυρισμούς του Liebscher και Franz (2004). Ο σκούρος πράσινος ζοϊσίτης-(Cr) που ανιχνεύεται στον αμφιβολίτη μαζί με αδιαφανές ρουμπίνι στην περιοχή της Τανζανίας, χαρακτηρίζεται ως ανυολίτης (anyolite) ή πράσινος ζοϊσίτης. Ο πράσινος ζοϊσίτης εντοπίζεται επίσης στην περιοχή του όρους Longito της Κένυας (Liebscher & Franz, 2004) Ο γενικός χημικός τύπος του μουκινίτη (Mukhinite) είναι $Ca_2Al_2V^{+3}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$. Το βανάδιο (V^{+3}) που παρατηρείται στη M3 θέση, θεωρείται ανάλογο του σιδήρου (Fe^{+3}) (Armbruster et al., 2006).



Εικόνα 4: Τανζανίτης με γραφίτη από Merelani Hills, Manyara, Τανζανία (Cairncross, 2019).

Κατά τους Raith (1976) και Holdaway (1972), ο ζοϊσίτης είναι ορυκτό υψηλότερης φάσης συγκριτικά με τον κλινοζοϊσίτη, συνεπώς το συστασιακό κενό (compositional gap) μεταξύ ζοϊσίτη και κλινοζοϊσίτη μεταπίπτει προς την πλούσια σε σίδηρο (Fe^{+3}) περιοχή εμφάνισης, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Οι Ackermann και Raase (1973) αντιτίθενται σε αυτήν την άποψη, καθώς θεωρούν ότι ισχύει ο ακριβώς αντίθετος ισχυρισμός. Οι Enami και Banno (1980) υποστήριξαν την πρώτη άποψη,

καθώς θεώρησαν ότι στους μεταβάβρους στις περιοχές Bessi, Nishisonogi και Yoshimi ελαττώνεται η θερμοκρασία ισορροπίας (equilibrium temperature) κατά τη σειρά αναφοράς των προηγούμενων περιοχών. Από ανάδρομη μεταμόρφωση προκύπτουν οι παραγενέσεις της περιοχής Bessi, κατά την οποία συντελείται ανταλλαγή υλικού και συνεχόμενη αύξηση μεγέθους του κρυστάλλου ζοϊσίτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι στις υπόλοιπες περιοχές. Ο πυρήνας του κλινοζοϊσίτη στους μεταβάβρους Bessi, σχετίζεται με επιδοτιτική-αμφιβολιτική μεταμορφική φάση (Enami & Banno, 1980).



Εικόνα 5: Mn ζοϊσίτης (θουλλίτης) από Mjones Tunnel, Trondelag, Νορβηγία (mindat.org).

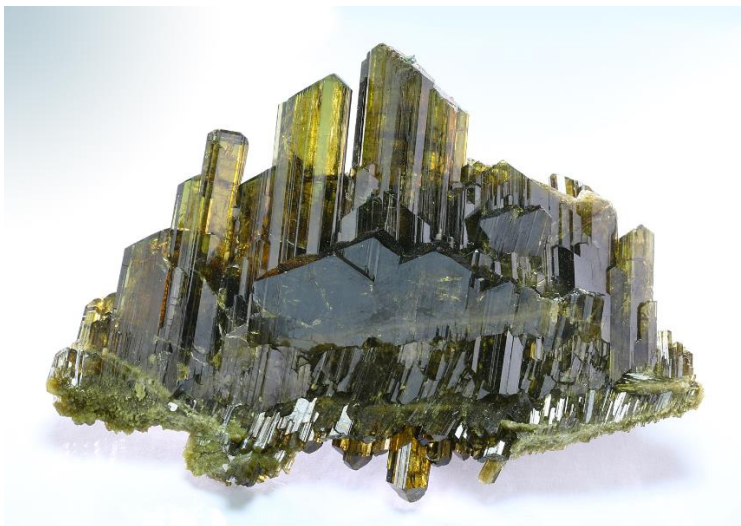
1.4.3 ΕΠΙΔΟΤΟ

Πρόκειται για ομάδα μονοκλινών ορυκτών επιδότου με γενικό χημικό τύπο $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$. Το επίδοτο αναφέρεται και ως πιστακίτης, αλλά η ονομασία αυτή απορρίπτεται από τον Hey (1955). Σύμφωνα με τον Liebscher & Franz (2004), ο πιστακίτης με γενικό χημικό τύπο $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, χρησιμοποιείται για να περιγράψει πλούσιους σε σίδηρο κρυστάλλους επιδότου. Επιπλέον εκφράζει υποθετικά μέλη με σύσταση, $\text{Ca}_2\text{Fe}^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (Liebscher & Franz, 2004) και αναφέρεται και ως σιδηρούχος κλινοζοϊσίτης, εάν κυριαρχεί το αργίλιο (Armbruster et al., 2006). Ο χανκοκίτης (επίδοτο – Pb) είναι μονοκλινές ορυκτό επιδότου με σημαντική ποσότητα στροντίου (Sr) και μαγγανίου (Mn^{+3}), στο οποίο οφείλεται το κόκκινο χρώμα. Σύμφωνα με το γενικό χημικό τύπο, $\text{CaPbAl}_2\text{Fe}^{+3}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, χαρακτηρίζεται ως επίδοτο με μοναδική διαφορά την υποκατάσταση του ασβεστίου (Ca) από το μόλυβδο (Pb) (Armbruster et al., 2006). Στο

επίδοτο (Εικόνα 6) παρατηρείται μεγαλύτερη επί τοις εκατό συγκέντρωση κατά βάρος οξειδίων δισθενούς σιδήρου (9 – 12 wt % Fe_2O_3) από ότι στο ζοϊσίτη (2- 3 wt % Fe_2O_3). Εφόσον αντικατασταθεί ο σίδηρος από το αργίλιο, οι χημικές συστάσεις του ζοϊσίτη και επιδότου ενδέχεται να είναι πανομοιότυπες (Lakshmi et al., 2011).

Ο ταουμανίτης (tawmanite) είναι ορυκτό της ομάδας επιδότου με γενικό χημικό τύπο $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cr}^{+3}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$. Το χρώμιο (Cr^{+3}) τοποθετείται κυρίως στη M3 θέση των ορυκτών επιδότου (Burns & Strens, 1967). Στον πλούσιο σε βανάδιο (V^{+3}) ταουμανίτη της Φιλανδίας, το χρώμιο (Cr^{+3}) συμπεριλαμβάνεται στη M1 και M2 θέση, όμως προτιμάει τη M3 θέση. Συνεπώς, τίθενται αμφιβολίες ως προς την ένταξη του ταουμανίτη στην ομάδα επιδότου-κλινοζοϊσίτη, εφόσον η ποσότητα χρωμίου βρίσκεται κάτω από 1 Cr apfu, διότι η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή κλινοζοϊσίτη είναι 0,98 Cr apfu (Armbruster et al., 2006).

Σε πολύ υψηλές συνθήκες πίεσης στους εκλογίτες της Dabie της Ανατολικής Κίνας σχηματίζεται επίδοτο και ζοϊσίτης με μεγάλη ποσότητα στροντίου. Κατά την πρόδρομη μεταμόρφωση στους πυρήνες των ορυκτών αυτών, το οξείδιο του στροντίου (SrO) κατέχει ποσοστό 3,2 wt % και σταδιακά μειώνεται το ποσοστό αυτό προς τις περιφέρειες τους. Αντίθετα, το επίδοτο και ο ζοϊσίτης εφόσον προέρχονται από ανάδρομη μεταμόρφωση παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά οξειδίου του στροντίου < 0,1 wt%. Οι μέγιστες συνθήκες μεταμόρφωσης αυτών των πετρωμάτων ξεπερνάνε τα 2,6 GPa και φτάνουν τους 700 – 890 °C (Nagasaki & Masaki, 1998).



Εικόνα 6 : Συσσωμάτωμα κρυστάλλων επιδότου από το Alchuri του Πακιστάν (mindat.org)

1.4.4. ΠΙΕΜΟΝΤΙΤΗΣ

Ο πιεμοντίτης (Εικόνα 7) περιγράφεται από το γενικό χημικό τύπο $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Mn}^{+3}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ με το μαγγάνιο (Mn^{+2}) να τοποθετείται στην οκταεδρική M3 θέση (Dollase, 1969). Ενδέχεται να προκύψει ως προϊόν υδροθερμικής εξαλλοίωσης των κοιτασμάτων μαγγανίου (Howie, 2005).

Ο πιεμοντίτης-(Sr) με γενικό χημικό τύπο $\text{CaSrAl}_2\text{Mn}^{+3}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ είναι όμοιος με τον πιεμοντίτη, όμως στην A2 θέση κυριαρχεί το στρόντιο (Sr) (Bonazzi et al., 1990). Στα πολύεδρα της A1 θέσης ενσωματώνονται άτομα οξυγόνου, η διευθέτηση των οποίων καθορίζεται από την υψηλή ποσότητα μαγγανίου (Mn^{+2}) στην A1 θέση. Η υψηλή ποσότητα στρόντιου (Sr) στον πιεμοντίτη-(Sr) στην A2 θέση συσχετίζεται με την ενσωμάτωση του τρισθενούς μαγγανίου μαζί με τρισθενή σίδηρο (Mn^{+3} , Fe^{+3}) στην M1 θέση (Nagashima et al., 2010). Στον πιεμοντίτη και τον πιεμοντίτη – (Sr) τοποθετείται μαγγάνιο (Mn^{+2}) στην οκταεδρική M3 θέση (Armbruster et al., 2006). Σε φυσικούς και συνθετικούς πιεμοντίτες η διάταξη των δύο μεταβατικών στοιχείων, του μαγγανίου (Mn^{+3}) και του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}) ανάμεσα στις M1 και M3 θέσεις παρατηρήθηκε από τον Bonazzi και Menchetti (2004). Οι ίδιοι συμπέραναν ότι ένα μέρος του μαγγανίου (Mn^{+3}) διατάσσεται στη M3 θέση εις βάρος του σιδήρου (Fe^{+3}).

Ο μαγγανιοπιεμοντίτης-(Sr) (τουεντιλλίτης) έχει γενικό χημικό τύπο $\text{CaSrMn}^{+3}\text{AlMn}^{+3}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ και αναφέρεται ως προϊόν υδροθερμικής εξαλλοίωσης μαγγανιούχων κοιτασμάτων της Νότιας Αφρικής. Στην οκταεδρική M1 και M2 θέση κυριαρχεί το μαγγάνιο (Mn^{+2}) στον μαγγανιοπιεμοντίτη – (Sr) (Armbruster et al., 2006).



Εικόνα 7: Επιμηκυμένοι πρισματικοί κρύσταλλοι πιεμοντίτη σε διάφορες διευθύνσεις ανάπτυξης, από το Orrkjolen της Νορβηγίας (mindat.org).

1.4.5. ΑΛΛΑΝΙΤΗΣ

Η υποομάδα του αλλανίτη προκύπτει από τον κλινοζοϊσίτη μέσω ομοιοπολικών αντικαταστάσεων και ένα ζεύγος ετεροπολικών αντικαταστάσεων μεταξύ των A2 και M3 θέσεων, αντίστοιχα. Δηλαδή, $\text{REE}^{+3} + \text{M}^{+2} \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{M}^{+3}$ (Armbruster et al, 2006). Ο γενικός χημικός τύπος του είναι ο ακόλουθος: $\text{CaREEFe}^{+2}(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{O}(\text{OH})$ (Peacor & Dunn, 1988). Ο αλλανίτης (Εικόνα 8) έχει σκούρο καστανό χρώμα και συναντάται ως δευτερογενές ορυκτό σε γρανιτικά πετρώματα (Howie, 2005). Με την εφαρμογή του μοντέλου των ελαστικών τάσεων των Blundy και Wood (1994), όλες οι σπάνιες γαίες του αλλανίτη ενσωματώνονται στην A2 θέση. Ο αλλανίτης διαχωρίζει πολύ αποτελεσματικά τις

ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE) από τις ενδιάμεσες και τις βαριές σπάνιες γαίες (MREE, HREE), αντίστοιχα. (Frei et al., 2003).

Ο ανδροσίτης - (La) με χημική σύσταση $Mn^{+2}LaMn^{+3}AlMn^{+2}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ προκύπτει με την ενσωμάτωση των σπάνιων γαιών (REE) στον πιεμοντίτη. Η Α2 θέση καταλαμβάνεται από λανθάνιο (La). Δισθενές μαγγάνιο (Mn^{+2}) είναι τοποθετημένο στην μικρότερη Α θέση, την Α1 θέση, και στη μεγαλύτερη οκταεδρική Μ3 θέση, ενώ στην Μ1 οκταεδρική θέση κυριαρχεί τρισθενής σίδηρος (Fe^{+3}) (Armbruster et al, 2006). Μέλη της σειράς ανδροσίτη είναι ο μαγγανιοανδροσίτης-(Ce) και ο βαναδιοανδροσίτης-(Ce). Στη μεγαλύτερη Α2 θέση αντικαθίσταται το ασβέστιο από τις σπάνιες γαίες (REE). Ο μαγγανιοανδροσίτης συνδέεται με εκλογίτες της οφειολιθικής ενότητας των δυτικών Άλπεων στην περιοχή της Ιταλίας. Στο μαγγανιοανδροσίτη η περιεκτικότητα του ασβεστίου είναι πολύ χαμηλή. Στη Α1 θέση βρίσκεται υπόλειμμα του κατιόντος μαγγανίου (Mn^{+2}), με τιμή 0,6 pfu και μετέπεται πληρώνεται από ασβέστιο. Το περίσσειμα ασβεστίου μαζί με στρόντιο και σπάνιες γαίες ενσωματώνεται στην Α2 θέση με συνολική τιμή 0,91 pfu. Ο βαναδιοανδροσίτης χαρακτηρίζεται από βανάδιο στη Μ1 θέση, σε αντίθεση με το μαγγανιοανδροσίτη στον οποίο κυριαρχεί δισθενές μαγγάνιο (Mn^{+2}) στην ίδια θέση. Η Α1 θέση καταλαμβάνεται από μαγγάνιο (Mn^{+2}) σε ποσότητα 0,63 pfu, ενώ η θέση Μ2 πληρώνεται από αργίλιο. Το πλεόνασμα Αl τοποθετείται στη Μ1 θέση στην οποία υπάρχει ήδη βανάδιο (0,8 pfu), μαζί με μαγνήσιο και τιτάνιο. Στην Μ3 θέση υπάρχει το υπόλοιπο του βαναδίου (0,3 pfu) της Μ1 θέσης, σίδηρος (0,34 pfu) και το πλεόνασμα μαγγανίου (0,36 pfu). Εμφανίσεις του υπάρχουν σε ραδιολαρίτες πρασινοσχιστολιθικής φάσης στα κεντρικά Πυρηναία της Γαλλίας. Στο βαναδιοανδροσίτη το ποσοστό του $V_2O_3 > 14\%$ wt. Συνεπώς, το κρυσταλλικό πλέγμα καταλαμβάνεται από 1 V pfu (Cenki-Tok et al., 2006).

Ο σιδηροαλλανίτης - (Ce,La) διαφέρει από τον αλλανίτη μόνο εξαιτίας της τοποθέτησης του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}) ως κυρίαρχο στοιχείο της οκταεδρικής Μ1 θέσης. Ο ιδανικός γενικός χημικός τύπος του είναι ο ακόλουθος: $Ca(Ce,La)Fe^{+3}AlFe^{+2}[Si_2O_7][SiO_4]$ (Armbruster et al, 2006, Kolitsch et al., 2012). Η κατοχύρωση του μοντέλου του σιδηροαλλανίτη-(La) επιτεύχθηκε μετά τον καθορισμό των αναλογιών του λανθανίου, δημητρίου και ασβεστίου (La:Ce:Ca) για την Α2 θέση και την αναλογία του αργιλίου και του σιδήρου (Al:Fe) για τη Μ1 και Μ2 θέση. Ο σιδηροαλλανίτης-(La) που κρυσταλλώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες ανιχνεύτηκε στην κίσσηρη του ηφαιστειακού συμπλέγματος Laach Lake στο Rhineland-Palatinate της Γερμανίας. Σε αυτόν μικρή ποσότητα σιδήρου (Fe^{+3}) βρίσκεται στη Μ2 θέση. Παρόλο που στο σιδηροαλλανίτη- (Ce), τιτάνιο διανέμεται στην Μ1 θέση, τα ιόντα τιτανίου (Ti^{+4}) δείχνουν προτίμηση στη Μ3 θέση. Τα μήκη των Μ1-Ο και Μ2-Ο δεσμών του σιδηροαλλανίτη-(La) σχετίζονται με χαμηλή ποσότητα σιδήρου στη Μ1 και Μ2 θέση συγκριτικά με το σιδηροαλλανίτη-(Ce). Επιπλέον, η μικρότερη παραμόρφωση στα μήκη δεσμών του σιδηροαλλανίτη-(La) οφείλεται στην υψηλή ποσότητα μαγγανίου στην Μ3 θέση, σε σύγκριση με το σιδηροαλλανίτη, σύμφωνα με τους Kartashov et al. (2002) και Kolitsch et al. (2012).

Ο μαγγανιοακασακίτης-(La) και ο σιδηροακασακίτης-(Ce) συμπεριλαμβάνονται στην υποομάδα του αλλανίτη και βρίσκονται σε κοιτάσματα μαγγανίου στο Monte Maniglia, στο Piedmont της Ιταλίας.

Γενικό χαρακτηριστικό του ακασακίτη είναι το ασβέστιο και οι σπάνιες γαίες στην A1 θέση και το μαγγάνιο (Mn^{+2}) στην M3 θέση. Στο μαγγανιοακασακίτη-(La) κυριαρχεί το λανθάνιο από τις σπάνιες γαίες στην A1 θέση, ενώ στο σιδηροακασακίτη-(Ce) υπερτερεί το δημήτριο. Ο μαγγανιοανδροσίτης περιγράφεται από το γενικό χημικό τύπο $CaLaMn^{+3}AlMn^{+2}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, ενώ ο σιδηροακασακίτης- (Ce) έχει τον γενικό τύπο $CaCeFe^{+3}AlMn^{+2}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$. Τα δύο ορυκτά αυτά καταλαμβάνονται από σπάνιες γαίες (REE) στην A2 θέση, μαγγάνιο (Mn^{+2}) στη M3 θέση και στη M1 θέση είναι ορατή η αντικατάσταση τρισθενούς μαγγανίου από τρισθενή σίδηρο. Στην A1 θέση πραγματοποιείται η αντικατάσταση του ασβεστίου από το μαγγάνιο, που συσχετίζεται με απομάκρυνση ενός ατόμου O από τα (O_6) από την A1 θέση (Biagioni et al., 2019).

Η τροποποίηση της σύστασης του αλλανίτη οφείλεται στην αντικατάσταση ασβεστίου από σπάνιες γαίες και αργιλίου από δισθενές σίδηρο. Αυτές οι αντικαταστάσεις χρειάζεται να γίνουν ταυτόχρονα για να μην διαταραχθεί η ισορροπία του σθένους του ορυκτού (Deer et al, 1962).



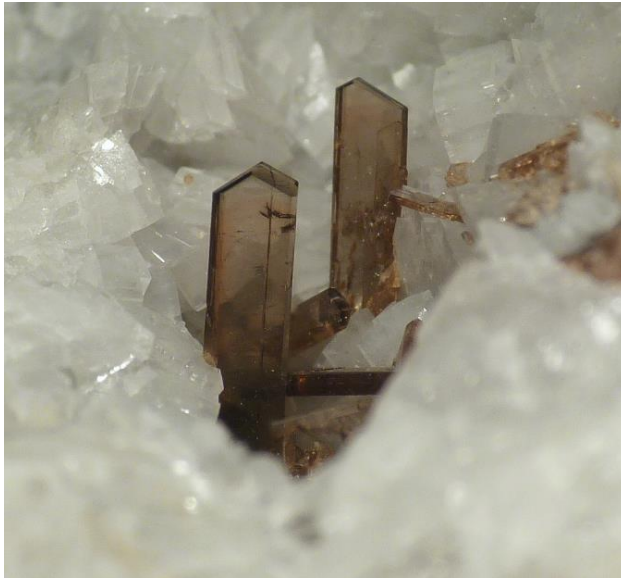
Εικόνα 8: Μακροπρισματικός σκουρόχρωμος κρύσταλλος αλλανίτη με ασβεσίτη από το Trimouns Talc Mine της Γαλλίας (mindat.org).

1.4.6. ΔΟΛΛΑΣΕΙΤΗΣ

Ο μαγνησιούχος ορθίτης θεωρήθηκε ορυκτό της υποομάδας αλλανίτη κατά τον Peacor and Dunn (1988), διαπιστώθηκε όμως ότι ανήκει στην υποομάδα δολλασεΐτη με γενικό τύπο $CaREEMgAlMg[Si_2O_7][SiO_4]F(OH)$. Η υποομάδα του δολλασεΐτη προκύπτει από τον κλινοζοΐσιτη με δύο ζεύγη ετεροπολικών αντικαταστάσεων μεταξύ των A2-M3 θέσεων και M1-O4, αντίστοιχα: $REE^{+3} + M^{+2} \leftrightarrow Ca^{+2} + M^{+3}$, $Mg + F^- \leftrightarrow Al + O^{2-}$. Στο δολλασεΐτη η M1 θέση καταλαμβάνεται από δισθενή ιόντα, σε αντίθεση με τον αλλανίτη που χαρακτηρίζεται από τρισθενή ιόντα (Armbruster et al., 2006). Στην A1 θέση συντελείται η αντικατάσταση των σπάνιων γαιών με το ασβέστιο, εξαιτίας της μεγαλύτερης ακτίνας των κρυσταλλικών δομών των ορυκτών επιδότου (Dollase, 1971).

Ο δισσακισίτης-(Ce,La) (Εικόνα 9) ανήκει στην υποομάδα δολλασειίτη με γενικό χημικό τύπο $\text{Ca}(\text{Ce,La})\text{Al}_2\text{Mg}^{+2}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ (Armbruster et al., 2006).

Ο κριστοβίτης – (Ce) που είναι πλούσιος σε φθόριο (F) εντάσσεται σε αυτήν την υποομάδα με το μαγγάνιο (Mn^{+2}) να τοποθετείται στην οκταεδρική M3 θέση. Ο γενικός χημικός τύπος του είναι $\text{CaCeMgAlMn}^{+2}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$ (Armbruster et al., 2006).



Εικόνα 9: Πρισματικοί κρύσταλλοι δισσακισίτη - (Ce) με ασβεστίτη σε κατακόρυφη διάταξη (mindat.org).

1.4.7. ΑΣΚΑΓΚΕΝΙΤΗΣ

Ο γενικός χημικός τύπος του ασκαγκενίτη είναι $\text{Mn}^{+2}\text{NdAl}_2\text{Fe}^{+3}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}_2$. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η τοποθέτηση του νεοδυμίου (Nd) στην A2 θέση. Το αργίλιο καταλαμβάνει τη M1 και M2 θέση κατά προτίμηση, ενώ στη M3 θέση τοποθετείται ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{+3}). Κυριαρχεί ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{+3}) στην κρυσταλλική δομή του έναντι του δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}) και το μαγγάνιο (Mn^{+2}) μερικώς υποκαθίσταται από μικρότερα κατιόντα δισθενούς σιδήρου (Fe^{+2}).





Εικόνα 10: Σκουρόχρωμος ασκαγκενίτης σε πηγματίτες (Chukanov et al., 2010)

Πιθανότατα, αυτό θεωρείται η αιτία του μικρότερου όγκου της κρυσταλλικής δομής του ασκαγκενίτη, συγκριτικά με τα υπόλοιπα ορυκτά επιδότου (Chukanov et al., 2010).

Ο ασκαγκενίτης -(Nd) σε πηγματίτες του Filipstad της Σουηδίας χαρακτηρίζεται από μαύρο χρώμα (Εικόνα 10) και θεωρείται ασθενώς ραδιενεργός και άμορφος λόγω της μιγματιτίωσης.

1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

1.5.1. ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα χρώματα των ορυκτών της ομάδας του επιδότου διακρίνονται σε κιτρινοπράσινα, καστανοπράσινα και τεφροπράσινα. Ο πιεμοντίτης χαρακτηρίζεται από καστανοκόκκινο ή μαύρο χρώμα. Σχηματίζονται επιμήκεις μακροπρισματικοί κρύσταλλοι κατά τον b-άξονα και πλακώδεις κρύσταλλοι κατά το b-c επίπεδο (Liebscher & Franz, 2004). Τα ορυκτά αυτά εμφανίζουν υαλώδη και μαργαριταρώδη λάμψη. Η γραμμή σκόνης τους χαρακτηρίζεται από λευκό έως λευκότεφρο χρώμα. Η σκληρότητα τους λαμβάνει την τιμή έξι (6) της κλίμακας Mohs. Το ειδικό βάρος των κρυστάλλων επιδότου παίρνει τιμές περίπου από 3,25 μέχρι 3,45. Το ειδικό βάρος αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου (Fe) στο ορυκτό. Ο σχισμός του επιδότου είναι ατελής κατά (100) και τέλειος κατά (001). Αντίθετα, ο σχισμός του ζοϊσίτη είναι τέλειος κατά (100) και ατελής κατά (001) λόγω της εναλλαγής της M3 οκταεδρικής θέσης σε δύο κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (Liebscher & Franz, 2004). Κατά τη διάρκεια κάποιου παραμορφωτικού γεγονότος, τα ορυκτά αυτά παρουσιάζουν σχετική ανθεκτικότητα (Σαπουντζής & Χριστοφίδης, 1985, Howie, 2005).

1.5.2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Σχεδόν άχρωμα θεωρούνται τα χρώματα των ορυκτών επιδότου, εκτός από το χρώμα του αλλανίτη που είναι καστανό. Σαφής πλεοχροϊσμός συναντάται στον αλλανίτη, ενώ ο πλεοχροϊσμός του επιδότου είναι ασθενής ή ανύπαρκτος. Το ανάγλυφο τους είναι υψηλό θετικό. Ο σχισμός τους διαχωρίζεται σε τέλειο κατά το επίπεδο (001) και ατελή κατά το επίπεδο (100), εκτός από αυτόν του ζοϊσίτη που προσδιορίζεται ως ατελής κατά (001) και τέλειος κατά (100). Κυρίως, κατά τον υδροθερμικό σχηματισμό του πιεμοντίτη, του ζοϊσίτη και του επιδότου σχηματίζονται πρισματικοί κρύσταλλοι. Πλακώδεις κρύσταλλοι σχηματίζονται κυρίως στο ζοϊσίτη, όταν βρίσκεται με τη μορφή εγκλείσματος μέσα σε πλαγιόκλαστα. Ο θραυσμός χαρακτηρίζεται τέλειος κατά (100) και ατελής κατά (001). Οι επιδοτιτικοί κρύσταλλοι σχηματίζουν επιμηκυσμένες πρισματικές, βελονοειδείς ή ινώδεις δομές κατά

μήκος του b - άξονα ή πλακώδεις δομές κατά το b-c κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Τα χρώματα πόλωσης ποικίλουν στα ορυκτά της ομάδας αυτής. Ο ζοϊσίτης και ο κλινοζοϊσίτης έχουν χαμηλά ανώμαλα μπλε, ενώ το επίδοτο έχει υψηλά φωτεινά χρώματα πόλωσης. Ο πιεμοντίτης χαρακτηρίζεται από κιτρινοπορφυρά, ενώ ο αλλανίτης έχει μέτρια χρώματα πόλωσης. Στο επίδοτο και στον κλινοζοϊσίτη, οι τομές (010) έχουν πλάγια κατάσβεση με σχισμό, εκτός από τις πρισματικές τομές όλων των ορυκτών επιδότου που παρουσιάζουν ορθή κατάσβεση (Χριστοφίδης & Σολδάτος, 2012, Howie, 2005).

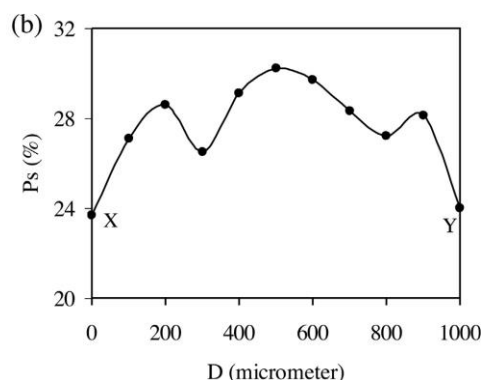
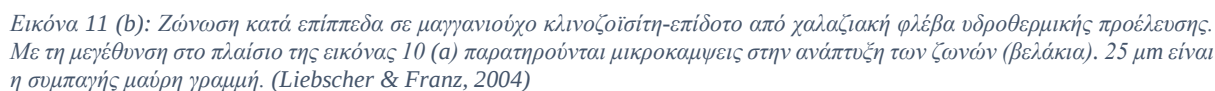
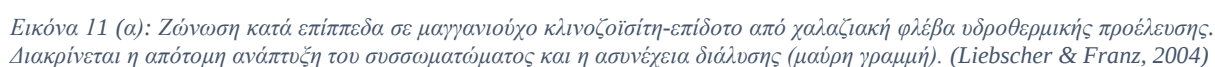
1.5.3. ΖΩΝΩΣΗ

Τα ορυκτά του επιδότου εμφανίζουν ζώνωση λόγω χαμηλού δείκτη διάχυσης κατά Enami et al. (2004). Όμως οι Liebscher & Franz (2004) θεωρούν ότι η ζώνωση ανάπτυξης, όπως αναφέρεται, δεν επηρεάζεται από τη διάχυση, επειδή η μέγιστη θερμοκρασία που υφίστανται τα πετρώματα των τυπικών εμφανίσεων επιδότου δεν υπερβαίνουν τους 700°C. Η ανάδρομη μεταμόρφωση τροποποιεί τη ζώνωση. Συνεπώς, η τροποποίηση αυτή καθορίζεται από τις μεταβολές των τιμών πίεσης και θερμοκρασίας και σχετίζεται έντονα με το χάσμα μίξης στα στερεά διαλύματα και τις μεταβατικές φάσεις του κλινοζοϊσίτη, ζοϊσίτη (Franz & Selverstone, 1992). Η ζώνωση ενδέχεται να συσχετίζεται με την παρουσία μη ευκίνητων κατιόντων, όπως το τρισθενές χρώμιο (Cr^{+3}). Σύμφωνα με Giere & Sorensen (2004) από τον πυρήνα προς την περιφέρεια του αλλανίτη διαπιστώθηκε ένα ακανόνιστο μοτίβο ζώνωσης.

Η ζώνωση από τον πυρήνα προς την περιφέρεια θεωρείται η συχνότερη περίπτωση κατά Grapes & Hoskin (2004). Στις υποπρασινοσχιστολιθικές φάσεις οι κρύσταλλοι επιδότου αναπτύσσονται και εμπλουτίζονται σε σίδηρο. Καθώς αυξάνει ο βαθμός μεταμόρφωσης, στην αμφιβολιτική φάση, τα επίδοτα χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου. Οι πυρήνες των κρυστάλλων ζοϊσίτη είναι πλούσιοι σε σίδηρο και οι ζωνώσεις είναι καλοσχηματισμένες κατά Franz et al. (1995). Ταινιωτές εμφανίσεις (εμφάνιση λαμμέλας) σε τομές που βρίσκονται παράλληλα στον b-κρυσταλλογραφικό άξονα παρατηρούνται κατά τη διαδικασία της αντικατάστασης υψηλών σε σίδηρο ζωνών από υψηλές σε αργίλιο ζώνες.

Ρυθμική ζώνωση (oscillatory zoning) (Εικόνες 11a, b) ανιχνεύεται σε επίδοτα με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο που σχηματίζονται σε χαλαζιακούς σχιστολίθους, σύμφωνα με τον Treavor (1987a,b), σε επίδοτα υψηλών συνθηκών πίεσης και σε επίδοτα υδροθερμικής προέλευσης γεωθερμικών πεδίων κατά Bird & Spieler (2004).

Από την εικόνα 12 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του πιστακίτη στο μαγματικό επίδοτο του γρανιτικού όγκου Malanjhand της Κεντρικής Ινδίας, μεταβάλλεται κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου και παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές ποσοστού πιστακίτη στην περιφέρεια του κρυστάλλου, συγκριτικά με τον πυρήνα του. Συνεπώς, η χαμηλότερη ποσότητα τρισθενούς σιδήρου στην περιφέρεια του κρυστάλλου είναι κατά προσέγγιση, $\text{ps} = 24 \%$, ενώ η μέγιστη παρατηρούμενη



Εικόνα 12 (α, β): Στην εικόνα 12 (α) αναπαριστάνεται έγκλεισμα αλλανίτη (Aln) και τιτανίτη (Tnt) μέσα σε ζωνώδη κρύσταλλο μαγματικού επιδότου (ep) που περιβάλλεται από βιοτίτη (Bio) στον γρανιτικό όγκο Malanjkhand, της Κεντρικής Ινδίας και στην εικόνα 12 (β) καταγράφεται η μεταβολή της περιεκτικότητας πιστακίτη κατά μήκος του άξονα x-y, στον ίδιο πλουτωνίτη (Pandit et al, 2014)

Συνολικά, το παρατηρούμενο εύρος πιστακίτη στο διάγραμμα από το πυρήνα προς την περιφέρεια του κρυστάλλου είναι 30,2 % με 23,7 %. Συμπερασματικά, μειώνεται η ποσότητα του τρισθενούς

σιδήρου στο μαγματικό τήγμα του γρανίτη κατά την κλασματική κρυστάλλωση του μάγματος με τη μεταβολή της ποσότητας πιστακίτη στην περιφέρεια και στο κέντρο του κρυστάλλου (Pandit et al, 2014).

1.5.4. ΔΙΑΔΥΜΙΕΣ

Δεν είναι συνηθισμένες οι πλακώδεις διδυμίες στα ορυκτά επιδότου. Ενδέχεται όμως, να εμφανιστούν κατά το επίπεδο (100) στο επίδοτο και κατά το επίπεδο (001) στον αλλανίτη, αντίθετα στον ζοϊσίτη δεν παρατηρούνται (Tröger, 1967, Deer et al, 1986). Στην περιοχή Knappenwand της Αυστρίας συναντώνται συχνά μακροσκοπικές διδυμίες σε κρυστάλλους επιδότου υδροθερμικής προέλευσης (Liebscher & Franz, 2004).

1.6. ΠΕΡΙΒΑΛΟΝ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ/ΓΕΝΕΣΗΣ

1.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά της ομάδας αυτής αποτελούν κύρια συστατικά πολλών πετρωμάτων λόγω του πλήθους ορυκτολογικών συστάσεων και της σταθερότητάς τους σε μεγάλο εύρος συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Σε πετρώματα με κοινή ή σπάνια σύσταση σχηματίζονται επίδοτα εμπλουτισμένα σε ιχνοστοιχεία που η ύπαρξή τους καθορίζει την σταθερότητα της δομής του επιδότου. Η προτίμηση των ιχνοστοιχείων στην κρυσταλλική δομή του επιδότου έναντι άλλων ορυκτών, καθιστά το επίδοτο σημαντικό δευτερεύον ορυκτό (Liebscher & Franz, 2004).

Τα ορυκτά επιδότου εμφανίζονται σε αφθονία σε φλέβες, ρωγμές και κοιλότητες, καθώς και σε μεταμορφωμένα πετρώματα περιοχικής μεταμόρφωσης σε διάφορες μεταμορφικές συνθήκες, όπως ποικίλα είδη σχιστόλιθων, αμφιβολίτες, χαμηλής έως μέσης θερμοκρασίας εκλογίτες, μάρμαρα και χαλαζίτες. Η μετασωμάτωση και η αλληλεπίδραση μεταξύ ρευστών και πετρωμάτων αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για το σχηματισμό επιδότου (Liebscher & Franz, 2004). Επίδοτο συναντάται σε αμιγώς ανθρακικά πετρώματα κατά την αλλοχημική θερμική μεταμόρφωση (Skarn επαφής) και σε πλουτωνικά, ηφαιστειακά και όξινα φλεβικά πυριγενή πετρώματα.

Ως προς τον τρόπο σχηματισμού τους, διακρίνονται σε πρωτογενή ή μαγματικά και δευτερογενή ορυκτά επιδότου. Τα μαγματικά ορυκτά του επιδότου προέρχονται από την κλασματική κρυστάλλωση του μάγματος, συνεπώς βρίσκονται σε πυριγενή πετρώματα. Τα μαγματικά αυτά επίδοτα είναι πλούσια σε σίδηρο. Αντίθετα τα δευτερογενή επίδοτα προκύπτουν από εξαλλοιώσεις των βασικών πλαγιокλάστων και είναι φτωχά σε τιτάνιο (Ti), μαγνήσιο (Mg), μαγγάνιο (Mn) και χρώμιο (Cr). Πετρώματα που σχηματίζονται στην επιφάνεια της Γης ή σε μικρό βάθος από αυτήν (ηφαιστειακά) επηρεάζονται από την ροή των υπόγειων ή μετεωρικών νερών. Κατά συνέπεια η υδροθερμική εξαλλοίωση ευθύνεται για τη μετατροπή των πλαγιокλάστων σε σωσσυρίτη (μίγμα διαφόρων ορυκτών μεταξύ των οποίων ζοϊσίτη ή επίδοτο) (Winter, 2009). Η διαδικασία αυτή για τον σχηματισμό επιδότου

ή ζοϊσίτη, καλείται σωσσυριτίωση και είναι ορατή στα μεταμορφωμένα πετρώματα σε χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Συναντάται πολύ συχνά σε γεωθερμικά πεδία και σε εξαλλοιωμένους ωκεάνιους φλοιούς (Bird & Spieler, 2004). Με την ύπαρξη υδατικής φάσης ο κλινοπυρόξενος, ένα υψηλής θερμοκρασίας μαγματικό ορυκτό, μετατρέπεται σε ακτινόλιθο ή ορυκτό της ομάδας του επιδότου. Αυτά αποτελούν δευτερογενή επίδοτα που σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

1.6.2. ΠΕΡΙΟΧΙΚΗ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Κατά την πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση υπάρχουν δύο μεταμορφικές φάσεις, η ζεολιθική φάση και η πρενιτική - πουμπελλυϊτική φάση. Παρατηρήθηκαν επιπρόσθετες μεταμορφικές φάσεις σε χαμηλότερες συνθήκες από την πρασινοσχιστολιθική φάση, όπως η πουμπελλυϊτική - ακτινολιθική φάση, που ονομάστηκαν υποπρασινοσχιστολιθικές φάσεις μεταμόρφωσης (Winkler, 1915). Πλούσια σε σίδηρο (Fe) επίδοτα εμφανίζονται στην πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση. Η παρουσία των αρχικών μεταμορφικών ορυκτών σηματοδοτεί το κατώτερο όριο θερμοκρασίας και πίεσης αυτών των φάσεων. Αντίθετα, το ανώτερο όριο των υποπρασινοσχιστολιθικών φάσεων ορίζεται από την κρυστάλλωση του πουμπελλυϊτη, του πρενίτη και του λοσονίτη και το σχηματισμό φτωχότερων σε σίδηρο (Fe) μελών της ομάδας επιδότου, όπως κλινοζοϊσίτης και ζοϊσίτης, στους 300 °C - 450°C (Winkler, 1915). Ο πουμπελλυϊτης αντικαθίσταται από ακτινόλιθο και ο λοσονίτης από επίδοτο. Με το συνεχόμενο σχηματισμό ορυκτών επιδότου και την κρυστάλλωση του λοσονίτη, τα πετρώματα από την υποπρασινοσχιστολιθική φάση μεταπίπτουν στην πρασινοσχιστολιθική φάση με πρόδρομη μεταμόρφωση (Winkler, 1915).

Οι πρασινοσχιστόλιθοι αντιπροσωπεύουν χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας, 300°C-500°C και χαμηλές με μέτριες συνθήκες πίεσης (Bucher & Grapes, 2011). Οι πρασινοσχιστόλιθοι που προέρχονται κυρίως από βασικό πρωτόλιθο, εμφανίζουν ορυκτολογική παραγένεση με ακτινόλιθο, χλωρίτη, ζοϊσίτη/κλινοζοϊσίτη, αλβίτη και χαλαζία (Winkler, 1915), ενώ οι φυλλίτες προέρχονται συνήθως από αργιλοπηλικά ή μαργαϊκά υλικά με θεμελιώδες ορυκτό άχρωμο μαρμαρυγία και πορφυροβλάστες ποικίλων ορυκτών. Βιοτίτης, άστριοι, χλωρίτης, χαλαζιάς, επίδοτο ενδέχεται να υπάρχουν στους φυλλίτες. Οι μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι έχουν κοινούς πρωτόλιθους με τους φυλλίτες. Σε αντίθεση με αυτούς που χαρακτηρίζουν χαμηλού και μέσου βαθμού μεταμόρφωση, οι μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι σχηματίζονται σε όλες τις μεταμορφικές συνθήκες. Αποτελούνται κυρίως από πλήθος μαρμαρυγιών και χαλαζία. Στη σύστασή τους ενδέχεται να συμμετέχουν ο κορδιερίτης, ο σιλλιμανίτης, ο γρανάτης, το επίδοτο, ο κυανίτης, ο χλωρίτης. Υψηλότερο θερμοκρασιακό όριο της πρασινοσχιστολιθικής φάσης αποτελεί η μεταβολή της σύστασης του πλαγιокλάστου, από αλβίτη σε ολιγόκλαστο ή ανδεδίνη (Winkler, 1915).

Σε χαμηλές συνθήκες περιοχικής μεταμόρφωσης, σχηματίζεται ο ασβεστιτικός σχιστόλιθος που σύμφωνα με τον Θεοδωρίκα (2013), μπορεί να προκύψει από βασικό πρωτόλιθο, ενώ σύμφωνα με

τον Δημητριάδη (1988) από ασβεστιτικό ή/και δολομιτικό πρωτόλιθο χαλαζιομιγή ή/και αργιλομιγή. Κύριο συστατικό των ασβεστολιθικών σχιστόλιθων αποτελεί ο ασβεστίτης ή/και ο δολομίτης μαζί με αργιλικές, καλιούχες, μαγνησιούχες, νατριούχες και ασβεστιτικές ενώσεις, όπως πλαγιόκλαστο, ζοϊσίτης, ακτινόλιθος, κεροστίλβη, επίδοτο, μαρμαρυγίες, σκαπόλιθος.

Η επιδοτιτική αμφιβολιτική φάση συμπεριλαμβάνεται στην πρασινοσχιστολιθική φάση σύμφωνα με τον Winkler (1915) και Bucher και Frey (1994), ενώ σύμφωνα με τον Bucher και Grapes (2011) αποτελεί μεταβατική φάση μεταξύ της πρασινοσχιστολιθικής και της αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωσης και μπορεί να συμπεριληφθεί και στις δύο αυτές φάσεις. Κατά την αύξηση των συνθηκών μεταμόρφωσης και τη μετάβαση από την πρασινοσχιστολιθική στην αμφιβολιτική φάση σχηματίζεται γροσσουλάριος και σιδηρομαγνησιούχος γρανάτης κατά την κατανάλωση του επιδότου και του χλωρίτη.

Οι αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι αποτελούνται κυρίως από μέλη της ομάδας των αμφιβόλων, όπως τρεμολίτης, ακτινόλιθος, κεροστίλβη, ανθοφυλλίτης. Στην ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων αυτών περιλαμβάνεται τάλκης, επίδοτο, κορδιερίτης, ζοϊσίτης, χαλαζίας, χλωρίτης, γρανάτης. Η διάκριση των αμφιβολιτικών σχιστολίθων επιτυγχάνεται σύμφωνα με τις συνθήκες μεταμόρφωσης. Ο βαθμός μεταμόρφωσης των ακτινολιθικών και τρεμολιθικών σχιστόλιθων χαρακτηρίζεται χαμηλός ως μέσος και η προέλευσή τους συνδέεται με πυριγενή πετρώματα βασικής και υπερβασικής σύστασης. Αντίθετα, σε μέσου ως υψηλού βαθμού συνθήκες περιοχικής μεταμόρφωσης οφείλεται ο σχηματισμός των κεροστιλβικών και ανθοφυλλιτικών σχιστολίθων που προκύπτουν από πυριγενή πετρώματα με βασική ή υπερβασική σύσταση. Πρωτόλιθοι ανθοφυλλιτικών σχιστολίθων θεωρούνται οι αμφιβολίτες και οι κεροστιλβικοί σχιστόλιθοι που υφίστανται μεταμόρφωση επαφής ή οι σερπεντινίτες από μετασωμάτωση. Στους αμφιβολιτικούς σχιστολίθους συμπεριλαμβάνονται και οι γλαυκοφανιτικοί σχιστόλιθοι με μικρή συγκέντρωση γλαυκοφανή (Δημητριάδης, 1988).

Στους 500°C – 650°C σχηματίζεται αμφιβολίτης με παραγένεση, κεροστίλβη, πλαγιόκλαστο, χαλαζίας. Σε χαμηλές μεταμορφικές συνθήκες αμφιβολιτικής φάσης, συναντάται επίδοτο και κλινοζοϊσίτης, όπου με συνεχόμενη αύξηση των συνθηκών μεταμόρφωσης ελαττώνονται ως προς την ποσότητα τους. Μετέπειτα στους 550°C κατά την αντίδραση σχηματισμού του ανορθίτη και του πυροξένου εξαφανίζονται. Στην επιδοτιτική αμφιβολιτική φάση για πίεση μεγαλύτερη από 0,5 GPa σε θερμοκρασία 680°C συναντάται επίδοτο (Bucher & Frey, 1994).

Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σχετικά υψηλές πιέσεις το πέτρωμα εισέρχεται σε γλαυκοφανιτική φάση μεταμόρφωσης που αντιπροσωπεύεται κυρίως από νατριούχους αμφιβόλους, όπως γλαυκοφανής, κροσσίτης, ρείβεκίτης (Bucher & Frey, 1994). Σε ενδιάμεσες συνθήκες μεταμόρφωσης, κάτω από πίεση 12 με 15 Kbar, σχηματίζεται ορυκτολογική παραγένεση με γλαυκοφανή, παραγωνίτη, χλωρίτη, επίδοτο και φεγγίτη. Σε υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας γλαυκοφανιτική φάση σχηματίζονται γλαυκοφανής, φεγγίτης, κλινοζοϊσίτης, ζοϊσίτης, παραγωνίτης, γρανάτης. Για πίεση μεγαλύτερη από 14 με 16 Kbar, η γλαυκοφανιτική μεταμορφική φάση μεταπίπτει σε εκλογιτική φάση με τυπική παραγένεση, γρανάτη και ομφακίτη (Bucher & Frey, 1994, Winkler, 1915).

Σε συνθήκες μέσης - υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής - πολύ υψηλής πίεσης, συναντώνται εκλογίτες με τυπική παραγένεση ομφακίτη, γρανάτη. Οι εκλογίτες χωρίζονται σε τύπου Α, Β, Γ με μερικώς τροποποιημένες παραγένεσεις. Στους εκλογίτες τύπου Β σχηματίζεται ζοϊσίτης και κεροσίλβη, ενώ οι εκλογίτες τύπου Γ εμφανίζουν γλαυκοφανή και επίδοτο (Winkler, 1915). Στη ζώνη καταβύθισης των ωκεάνιων πλακών ενδέχεται να εμφανιστούν εκλογίτες χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ εκλογίτες ενδιάμεσων θερμοκρασιών μπορεί να εμφανιστούν σε τμήματα ηπειρωτικού φλοιού με λεπιοειδή τεκτονική (Bucher & Grapes, 2011). Σε συνθήκες περιοχικής μεταμόρφωσης, ο ζοϊσίτης μπορεί να σχηματιστεί μαζί με άλλα ένυδρα ορυκτά, όπως ο φεγγίτης, σε λεπιοειδή τμήματα ενδιάμεσης θερμοκρασίας εκλογιτών ηπειρωτικού περιθωρίου (Bucher & Grapes, 2011).

Τα μάρμαρα προέρχονται από μη αμιγείς ανθρακικούς ή δολομιτικούς πρωτόλιθους και ενδέχεται να εμφανίσουν επίδοτο, χλωρίτη, μαρμαρυγία και χαλαζία (Δημητριάδης, 1988).

Οι χαλαζίτες είναι πετρώματα που αποτελούνται κυρίως από χαλαζία και προκύπτουν από χαλαζιοαστριούχους φλεβικούς πρωτόλιθους, πυριτόλιθους, ψαμμιτικούς ή κλαστικούς σχηματισμούς, ηφαιστειακούς σχηματισμούς και τόφφους. Σε αυτούς μπορεί να συμμετέχουν ανδαλουσίτης, μαρμαρυγίας, άστριοι, κυανίτη, επίδοτο, χλωρίτης, γρανάτης, σιλλιμανίτης (Δημητριάδης, 1988).

1.6.3. ΘΕΡΜΙΚΑ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Πετρώματα skarn προσδιορίζονται από μεγάλο εύρος υφών και συστάσεων και η δημιουργία τους οφείλεται στη διείσδυση και διάχυση μετασωματικών ρευστών (Einaudi & Burt, 1982). Ο σχηματισμός των πετρωμάτων Skarn συντελείται κατά τη διείσδυση ενός πλουτωνικού σώματος όξινης ή ενδιάμεσης σύστασης, σε ανθρακικά πετρώματα (αρχικό στάδιο θερμικής μεταμόρφωσης). Καθοριστικό παράγοντα για τη μεταφορά χρήσιμων συστατικών από το μάγμα στα περιβάλλοντα πετρώματα, αποτελεί η ύπαρξη ρευστών που προέρχονται από το μαγματικό σώμα. Σε πολλά πετρώματα skarn παρατηρήθηκαν στάδια μετασώματωσης και διαφοροποίησης, συνεπώς τα ρευστά τροποποιήθηκαν από μαγματικά σε μεταμορφικά ρευστά, καταλήγοντας σε ορισμένες περιπτώσεις σε μετεωρικά ρευστά (Einaudi & Meinert, 1981). Η θερμική δράση σε συνδυασμό με τη μεταφορά συστατικών συντελεί στη δημιουργία επάλληλων μονο-συστασιακών ζωνών με χαρακτηριστικές παραγένεσεις που αντικαθίστανται η μία από τη γειτονική της κατά μήκος των ορίων που προσδιορίζονται από τη σύσταση και τη θερμοκρασία. Η διαδικασία αυτή αποτελεί ένδειξη μετασωματικής ζώνωσης (Burt, 1977). Τα ορυκτά που περιλαμβάνονται στις ζώνες είναι γρανάτης, βολλαστονίτης, επίδοτο, βεζουβιανίτης, ζοϊσίτης, μοντισελλίτης, κλινοζοϊσίτης, μελίλιθος, φλογοπίτης (Δημητριάδης, 1988). Αυτά τα πυριτικά ορυκτά με ασβέστιο, μαγνήσιο, αργίλιο και σίδηρο σχηματίζονται από διεργασίες μετασώματωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (Einaudi, 1982). Πολλά skarn χαρακτηρίζονται από δύο διαφορετικά στάδια μετασώματωσης, το αρχικό στάδιο με την ύπαρξη άνυδρων ορυκτών, όπως γρανάτης, πυρόξενος και το ανάδρομο στάδιο με τα ένυδρα ορυκτά, όπως αμφίβολος και επίδοτο (Meinert et al., 2003).

Τα skarn ταξινομούνται με βάση την κλίμακα παρατήρησης, τη δομή τους, τα πετρώματα που αντικαθιστούν και τις διαδικασίες σχηματισμού τους (Burt, 1977). Οι σχηματισμοί skarn διαχωρίζονται από το είδος του πετρώματος που αντικαθιστούν, σε ενδοσκαρν (endoskarn) και εξωσκαρν (exoskarn) σχηματισμούς. Οι ενδοσκαρν (endoskarn) σχηματισμοί προκύπτουν από αντικατάσταση πλουτωνικών πετρωμάτων μέσα στις ζώνες επαφής, ενώ εξωσκαρν (exoskarn) προκαλούνται από την αντικατάσταση των ασβεστιτικών πετρωμάτων μέσα ή κοντά στην περιοχή επαφής (Einaudi, 1982). Κατά τον Shabynin (1973, 1974) τα εξωσκαρν (exoskarn) ταξινομούνται ανάλογα με το είδος του ανθρακικού πετρώματος που αντικαθίσταται. Τα skarn που αντικαθιστούν δολομιτικά πετρώματα είναι υψηλά σε μαγνήσιο και αναφέρονται ως μαγνησιούχα skarn. Σε αυτά τα skarn εμφανίζονται ορυκτά όπως ο φορστερίτης, ο φλογοπίτης και ο σερπεντίνης. Πλούσια σε ασβέστιο skarn χαρακτηρίζονται αυτά που αντικαθιστούν καθαρά ανθρακικά πετρώματα και περιγράφονται ως ασβεστιτικά skarn με ανδραδίτη και εδενβεργίτη (Burt, 1977).

Στα υδροθερμικά - μαγματικά συστήματα οι σχηματισμοί skarn δημιουργούνται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και φανερώνουν ενδείξεις από πολύπλοκα στάδια ανακρυστάλλωσης και μετασωμάτωσης (Einaudi & Meinert, 1981). Σε πολλά skarn, οι διαδικασίες δημιουργίας τους και η εξελικτική τους πορεία χαρακτηρίζονται από το πρόδρομο ισοχημικό στάδιο θερμικής μεταμόρφωσης, το ενδιάμεσο στάδιο πρόδρομης μετασωμάτωσης και το τελικό στάδιο ανάδρομης υδροθερμικής εξαλλοίωσης (Pirajno, 2009) ή τελικό στάδιο ανάδρομης μετασωμάτωσης (Einaudi & Meinert, 1981). Το πρόδρομο στάδιο ξεκινάει μετά τη διείσδυση του πλουτωνικού σώματος σε ασβεστιτικά πετρώματα. Οι διαδικασίες του πρόδρομου σταδίου συμβαίνουν με την κατείσδυση των υδροθερμικών ρευστών που προέρχονται από την πλουτωνική διείσδυση, μέσα σε ρωγμές του ασβεστιτικού πετρώματος.

Τα ρευστά είναι εμπλουτισμένα σε σίδηρο, πυρίτιο, μαγνήσιο και υπόκεινται σε οξειδωτικές συνθήκες (Mokhtari et al., 2019). Σε ορισμένα πλούσια σε αργίλιο ασβεστιτικά πετρώματα παρατηρούνται διμετασωματικές διαδικασίες και προκύπτουν άνυδρα ασβεστοπυριτικά πετρώματα. Η ανάπτυξή τους συνδέεται με αντιδράσεις διαφυγής CO₂ που προκαλούν μείωση όγκου και ρωγμές στα πετρώματα. Η πλειονότητα των skarn σχηματίζεται σε θερμοκρασίες από 300-600°C και σε ενδιάμεσα με μικρά βάθη όπου επικρατούν πιέσεις από 0,3 ως 3 Kbar (Einaudi & Meinert, 1981).

Τα ρευστά που βρίσκονται στη φάση ισορροπίας κατά τη διείσδυση του πλουτωνίτη ενδέχεται να συναντώνται σε κατάσταση ισορροπίας με τις άνυδρες ασβεστοπυριτικές ακολουθίες ορυκτών για θερμοκρασίες υψηλότερες από 430°C. Με τη μείωση της θερμοκρασίας και την αύξηση του οξειδωτικού σταδίου, μετατρέπεται ο γρανάτης σε ανθρακικά ορυκτά, επίδοτο, σιδηροπυρίτη και χαλαζία, ενώ ο κλινοπυρόξενος σε τρεμολίτη, σιδηροπυρίτη, χαλαζία και ασβεστίτη. Τα ρευστά βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας με τις προηγούμενες σχηματισμένες ορυκτολογικές παραγενέσεις (Harris et al., 2014). Σε υψηλό στάδιο συγκέντρωσης θείου, ο ανδραδίτης παραμένει σταθερός σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 430°C (Einaudi, 1982a). Αντίθετα, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 430°C, τα ρευστά βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας με το πλουτωνικό σώμα και με τις υψηλές θειούχες οξειδωτικές συνθήκες (fS₂) που λαμβάνουν τιμές μικρότερες από 10⁻⁶. Όμως,

τα ρευστά αυτά δεν βρίσκονται σε ισορροπία με την ορυκτολογική φάση ανδραδίτη. Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες από 300°C, μειώνεται το pH και αυξάνεται η δράση θείου από την εισαγωγή των μετεωρικών νερών σε συστήματα skarn (Einaudi & Burt, 1982).

Σύμφωνα με τον Goldsmith (1911) τα πετρώματα skarn αναφέρονται ως χονδόκοκκα συγκριτικά με τους κερατίτες. Επιπλέον αποτελούνται από ορυκτά με αισθητά χρώματα και σαφή χημική σύσταση. Τα skarn αποτελούνται από ζώνες μετασώματωσης γύρω από τις διόδους υδροθερμικών ρευστών στις πυριγενείς και ιζηματογενείς επαφές, στις ρηξιγενείς επιφάνειες και στις ρωγμώσεις. Οι μονοσυστασιακές ζωνώσεις των συστημάτων skarn που διαχωρίζονται από σαφή όρια, ενδέχεται να διακόπτονται από τμήματα που έχουν υποστεί υδροθερμική εξαλλοίωση (Burt, 1977).

Κερατίτες χαρακτηρίζονται σκληρά πετρώματα θερμικής μεταμόρφωσης. Σε συνθήκες μέτριας ως υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης συναντάται ακολουθία από αλβιτικούς – επιδοτιτικούς κερατίτες, κεροστιλβικούς κερατίτες, πυροξενικούς κερατίτες και σανιδινιτικοί κερατίτες. Παρόλο που οι αλβιτικές - επιδοτιτικές φάσεις χαρακτηρίζονται από τις χαμηλότερες συνθήκες θερμοκρασίας της θερμικής μεταμόρφωσης, συνήθως στις ζώνες γύρω από τη διείσδυση ενός πλουτωνίτη δεν διακρίνονται συνθήκες χαμηλότερες από αυτές των κεροστιλβικών κερατιτών. Οι φάσεις αυτές παρατηρούνται σε ζώνες της θερμικής μεταμόρφωσης ή σε ξενόλιθους βασικών πυριγενών πετρωμάτων στη σανιδινιτική φάση μεταμόρφωσης. Στο θαλάσσιο πυθμένα η υδροθερμική μεταμόρφωση του ωκεάνιου φλοιού συμβαίνει σε συνθήκες ζεολιθικής ως αλβιτικής - επιδοτιτικής ή κεροστιλβικής φάσης μεταμόρφωσης. Λόγω της μικρής σκληρότητας και της ευκολίας θραύσης τα πετρώματα αυτά δεν αναφέρονται κανονικά ως κερατίτες, αλλά ως υδροθερμικά εξαλλοιωμένα πετρώματα ωκεάνιου φλοιού (Winter, 2009).

1.6.4. ΠΥΡΙΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

1.6.4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Σε γρανιτικούς (Vlach Silvio, 2012), γρανοδιοριτικούς ως τοναλιτικούς πλουτωνίτες (Schmidt & Poli, 2004), μονζονίτες (Leterrier, 1972), φλέβες δακτιτικής σύστασης (Evans & Vance, 1987), πορφυροβλαστικό διορίτη (Owen 1991, 1992), γρανιτικούς πηγματίτες (Wise, 2019) σχηματίζεται επίδοτο μαγματικής προέλευσης. Ο Cornelius (1915) διαπίστωσε πρώτη φορά τη μαγματική προέλευση επιδότου σε τοναλίτες της κοιλάδας Bergell των Άλπεων. Στην περίοδο που ακολούθησε επικρατούσε η αβάσιμη θεώρηση του επιδότου ως μεταμορφικό ή υδροθερμικό ορυκτό χαμηλής θερμοκρασίας και η διάκριση του μαγματικού επιδότου με βάση την υφή του ήταν απαιτητική (Schmidt & Poli, 2004). Συνεπώς η επαναφορά της μαγματικής προέλευσης επιδότου και της πετρολογικής του αξίας καθυστέρησε και πραγματοποιήθηκε από τους Zen και Hammarstrom (1984).

1.6.4.2. ΜΑΓΜΑΤΙΚΑ Ή ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΕΠΙΔΟΤΑ

Κατά τον Tröger (1967) το επίδοτο δεν προκύπτει από μαγματική κρυστάλλωση, αλλά σχετίζεται με τη δράση διαλυμάτων υδροθερμικής προέλευσης. Επίσης, θεωρεί ότι ο αλλανίτης δεν έχει μαγματική προέλευση και συνδέεται με πνευματολυτικής φύσης υπολειμματικές διαδικασίες. Αντίθετα το μαγματικό χαρακτήρα του επιδότου υποστηρίζουν πολλοί ερευνητές, όπως ο Zen & Hammarstrom (1984) και ο Schmidt & Poli (2004). Ο αλλανίτης ενδέχεται να κρυσταλλωθεί στα αρχικά στάδια της μαγματικής κρυστάλλωσης, εφόσον έχει βρεθεί σε ηφαιστειακά πετρώματα όξινης σύστασης απουσία φαινοκρύσταλλων (Gromet & Silver, 1983, Kokkinakis, 1980).

Το μαγματικό επίδοτο διαχωρίζεται από το δευτερογενές επίδοτο σύμφωνα με ορισμένα μορφολογικά κριτήρια, όπως ιστολογικά και κριτήρια σύστασης. Το μαγματικό επίδοτο διακρίνεται από το δευτερογενές επίδοτο λόγω συγκεντρώσεων δημητρίου και σπάνιων γαιών. Τα μαγματικά επίδοτα που έχουν παρατηρηθεί, δεν έχουν περισσότερα από ένα άτομο σιδήρου στον εμπειρικό τύπο κατά τον Liebscher και Franz (2004) και Schmidt & Poli (2004). Υπάρχουν ενδείξεις ότι η ισχυρή ζώνωση με πυρήνες πλούσιους σε αλλανίτη παρατηρείται σε μαγματικά επίδοτα. Όμως, η έλλειψη ζώνωσης μπορεί εξίσου να υπάρξει στα μαγματικά επίδοτα (Zen & Hammarstrom, 1984). Ο οφειτικός ιστός εμφανίζεται στα επίδοτα μαγματικής προέλευσης (Moench, 1986). Μαγματικά επίδοτα αναφέρονται ως πλήρως κρυσταλλωμένοι κρύσταλλοι σε χαλαζιοαστριούχα μάζα που παρουσιάζουν γραφικές συμφύσεις (graphic intergrowths) και σχηματίζονται κατά τα τελευταία στάδια κρυστάλλωσης πλούσιων σε νερό μαγμάτων (Zen & Hammarstrom, 1986, Naney, 1983). Αδύνατος θεωρείται ο σχηματισμός δευτερογενούς επιδότου, εφόσον δεν πραγματοποιείται εξαλλοίωση του βιοτίτη σε χλωρίτη και η ύπαρξη πλαγιοκλάστου αποκλείει ένα μεταγενέστερο ανάδρομο γεγονός πρασινοσχιστολιθικής φάσης ή υδροθερμικής εξαλλοίωσης (Zen, 1988).

Η μικρότερη πίεση ενός ενδιάμεσης σύστασης πλουτωνίτη για την κρυστάλλωση επιδότου θεωρείται ότι λαμβάνει τιμές από 0,3 μέχρι 0,7 GPa, όπως αποδεικνύεται από τους Zen και Hammarstrom (1984). Σε μέσου ή μεγάλου βάθους πλουτωνίτες εμφανίζονται επίδοτα. Για πιέσεις μεγαλύτερες από 0,3 μέχρι 0,7 GPa, πραγματοποιείται η κρυστάλλωση επιδότου. Το 90% των περιπτώσεων μαγματικού επιδότου συναντάται σε τοναλιτικούς - γρανοδιοριτικούς τοναλίτες.

Σύμφωνα με τον Vyhnal et al. (1991) για το σχηματισμό του επιδότου στους μονζογρανίτες στα Appalachia, η μικρότερη πίεση προσεγγιστικά παίρνει την τιμή 0,28 GPa. Για την τιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε το βαρόμετρο των αμφιβόλων του Johnson και Rutherford (1989). Ο Vyhnal et al. (1991) επαναπροσδιόρισε τις πιέσεις αυτές. Πρότεινε ότι οι πιέσεις των μαγματικών επιδότων των μονζογρανιτών λαμβάνουν τιμές 0,32 GPa και 0,4 GPa, που είναι χαμηλότερες κατά μέσο όρο από αυτές των τοναλιτών και των γρανοδιοριτών. Οι επιδοτιτικοί πλουτωνίτες της Νέας Ζηλανδίας, μερικοί από τους οποίους παρουσιάζουν μονζονιτική σύσταση, σχηματίζονται σε πιέσεις, 0,31 GPa και 0,5 GPa. Επίσης, σε αλκαλικούς γρανίτες στο σύμπλεγμα Bhela-Rajna της Όρισα της Ινδίας εμφανίζονται μαγματικά επίδοτα (Pattnaik, 1996, Tulloch, 1979).

Οι δακτιτικές ως ρυοδακτιτικές φλέβες του Κολοράντο περιέχουν πάνω από 71 wt% διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και περιέχουν ιδιόμορφους φαινοκρύσταλλους επιδότου (ps 63%), μοσχοβίτη και γρανάτη μαγματικής προέλευσης (Evans & Vance, 1987). Αυτές ψύχονται σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, μικρότερες ή ίσες με 250°C και 0,2 GPa. Στην ολοκρυσταλλική, αφαντική μάζα αυτών των φλεβών, εντοπίζονται οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαγματικού επιδότου με περιεκτικότητα πιστακίτη από ps 56 % ως ps 72 % (Dawes & Evans, 1991). Η κρυστάλλωση του επιδότου επιτυγχάνεται κοντά στην liquidus, σε δακτιτικούς σχηματισμούς για πίεση περίπου 1 GPa. Πάνω από τη γραμμή liquidus παρατηρείται τήξη επιδότου και εμφάνιση της υγρής του φάσης. Σε τοναλίτες του Νότιου Ανταμέλλο της Βόρειας Ιταλίας παρατηρείται υποηφαιστειακή λαμπροφυρική φλέβα με ιδιόμορφους κρυστάλλους επιδότου με περιεκτικότητα σε πιστακίτη, ps 71 % ως ps 81 %. Η πίεση κρυστάλλωσης του τοναλίτη, δίχως την παρουσία επιδότου, χαρακτηρίζεται από 0.3 GPa με απόκλιση ± 0.1 με τη χρήση του βαρόμετρου της αμφιβόλου (Zen & Hammarstrom, 1986). Συνεπώς, οι φαινοκρύσταλλοι επιδότου της λαμπροφυρικής φλέβας έχουν μεταφερθεί από μεγάλο βάθος.

Παγκοσμίως οι πηγματίτες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη επιδότου σε ποσοστό μικρότερο από 1 %. Στους γρανιτικούς πηγματίτες η σύσταση των επιδότων προσδιορίζεται από ps 0,17% ως 0,38 %. Γρανιτικοί πηγματίτες με επίδοτο παρατηρούνται στις περιοχές Lick Ridge της Βόρειας Καρολίνας και στο San Diego της Καλιφόρνιας. Ο σχηματισμός του επιδότου στους πηγματίτες πιθανολογείται ότι συνέβη σε χαμηλές πιέσεις που προσεγγίζουν τα 2 Kbar (Wise, 2019).

Σύμφωνα με Nicollet et al. (1979) και τους Franz et al. (1995) εμφανίσεις επιδότου συναντώνται σε μερικά τήγματα εκλογιτικής προέλευσης. Σε περιοχές μιγματιτών βρίσκονται επιδοτιτικά μερικά τήγματα που προέρχονται από εκλογίτες ή υψηλής πίεσης γρανουλίτες. Η προέλευση των μιγματιτών σχετίζεται με αμφιβολιτικούς εκλογίτες του συμπλέγματος Rouergue της Γαλλίας (Nicollet et al., 1979), μιγματίτες από το Eseka του Καμπερούν (Nedelec et al., 1993), αμφιβολίτες του Niedewitz Πολωνίας, (Puziewicz & Koepke, 2001) και ξενόλιθους που έχουν υποστεί μιγματιτίωση σε γρανίτες του Oaxaca του Μεξικού (Elias-Herrera & Ortega-Gutierrez, 2002). Σε αυτές τις θέσεις εμφανίζεται επίδοτο ή/και ζοϊσίτης σε λευκοκρατικές διεισδύσεις, ταινιωτούς σχηματισμούς (schlieren) ή φλέβες. Αυτά τα τήγματα δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια αποσυμπίεσης, με μεταβολή της πίεσης από 2,5 GPa σε 1 GPa. Στα τήγματα αυτά, συνυπάρχουν ζοϊσίτης και κλινοζοϊσίτης σε μάζα λευκοτοναλιτικής σύστασης (Franz et al., 1995). Αυτά τα υψηλής πίεσης τήγματα προκύπτουν από την ανάτηξη πετρωμάτων βασικής σύστασης και πιστοποιούν ότι το επίδοτο συμμετέχει σε υψηλής πίεσης τήξη. Από πειραματικά δεδομένα που αφορούν τις σχέσεις σταθερότητας σε μεταβασάλτες προκύπτει η μεγάλη σημασία του επιδότου στην τήξη με αφυδάτωση για πιέσεις από 1 GPa ως 3 GPa (Schmidt & Poli, 2004).

1.7. ΠΕΔΙΟ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ

Ο ζοϊσίτης καταστρέφεται για τη δημιουργία παραγένεσης με κορούνδιο, ανορθίτη, γροσσουλάριο και νερό σε πιέσεις μικρότερες από περίπου 0,9 GPa και θετική θερμοβαθμίδα κατά την οποία η πίεση αυξάνει με τη θερμοκρασία (+ dP/dT). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000°C και σε πιέσεις μεγαλύτερες από 0,9 GPa κατά προσέγγιση, θεωρείται ασταθής (Boettcher, 1970). Η μέγιστη σταθερότητά του πραγματοποιείται για πιέσεις 7 GPa και θερμοκρασίες 1000°C, όπως διαπιστώθηκε από τον Schreinemaker (Schmidt & Thompson, 1996). Το πεδίο σταθερότητας του ζοϊσίτη είναι μεγαλύτερο από 6,7 GPa και προσεγγίζει τους 1000 °C.

Η ευρέως διαδεδομένη χρήση του ζοϊσίτη για την αποτύπωση της μεταμορφικής πορείας ωκεάνιου και ηπειρωτικού φλοιού κατά τις γεωδυναμικές διεργασίες, έγκειται στο μεγάλο πεδίο σταθερότητάς του και την κοινή εμφάνισή του στις παραγενέσεις. Ο ζοϊσίτης αποτελεί μια μεταβατική φάση (φάση ρύθμισης) για ποικίλες αντιδράσεις κρυστάλλωσης των ασβεστιτικών ορυκτολογικών φάσεων και χρησιμοποιείται στην γεωθερμοβαρομετρία (Poli & Schmidt, 1998). Όταν εξαιτίας ορισμένων περιορισμών της κατάστασης ισορροπίας κυριαρχούν ρευστές συστάσεις στις υποκορεσμένες σε νερό ορυκτολογικές ακολουθίες, χρησιμοποιείται ο ζοϊσίτης σαν γεωυγρόμετρο (geohygrometer) (Rice & Ferry, 1982). Η κατάσταση ισορροπίας του ζοϊσίτη συμβάλλει στην κατανόηση της σύστασης της ρευστής φάσης σε ορογενετικές διεργασίες κατά τον Ghent (1988) και τον Powell & Holland (1994). Δύο διακριτές διεργασίες προκαλούν την σταθερότητα του ζοϊσίτη σε υποκορεσμένα σε νερό πετρώματα. Οι διεργασίες αυτές είναι η ύπαρξη ένυδρης φάσης που δεν είναι η μοναδική φάση του συστήματος και η διάλυση του νερού σε ρευστή φάση με την παρουσία τουλάχιστον ενός ακόμα συστατικού (Poli & Schmidt, 1998).

Ο ζοϊσίτης θεωρείται σημαντικό ένυδρο ορυκτό της ζώνης υποβύθισης του ωκεάνιου φλοιού. Σε αυτήν ενδέχεται να μεταφέρει και να απελευθερώσει σημαντική ποσότητα νερού στη μανδυακή σφήνα σε μεγαλύτερα βάθη συγκριτικά με την αμφίβολο. Συνεπώς σε σχέση με την αμφίβολο θεωρείται σταθερός σε υψηλές πιέσεις (Nicholls & Ringwood, 1973). Η επιβεβαίωση της διαπίστωσης του Nicholls (1973) επιτεύχθηκε από τον Poli & Schmidt (1995) με πειραματικές μεθόδους σε μοντέλα βασαλτικών συστημάτων.

Τα όρια σταθερότητας του ζοϊσίτη προσδιορίζονται σε πίεση 5 GPa και θερμοκρασία 700° C και πίεση 6,6 GPa και θερμοκρασία 950° C με πειραματικές μεθόδους ακολουθώντας το συνθετικό σύστημα CASH που προσδιορίζεται από οξείδια ασβεστίου (CaO), οξείδια αργιλίου (Al₂O₃), οξείδια πυριτίου (SiO₂) και νερό (H₂O). Με το σύστημα αυτό η σταθερότητα του κλινοζοϊσίτη ορίζεται χαμηλότερη από 350°C (Poli & Schmidt, 1998). Κατά τον Strens (1965) σε συνθήκες πίεσης 2 Kbar και θερμοκρασίας 525°C υφίσταται το πεδίο σταθερότητας του ζοϊσίτη με ποσοστό πιστακίτη 5%, συγκριτικά με τον ασταθή κλινοζοϊσίτη σε θερμοκρασία των 585°C και επίδοτο (35 % Ps) σε θερμοκρασία 620°C κάτω από πίεση 2 Kbar. Καθώς αυξάνει το περιεχόμενο σιδήρου σταθεροποιούνται τα ορυκτά επίδοτου σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση (Strens, 1965) Σε κορεσμένες σε νερό

συνθήκες, σε υποκορεσμένες συνθήκες νερού με απουσία ρευστού διαλύματος και σε υποκορεσμένες σε νερό συνθήκες με ανάμιξη διαλυμάτων νερού και διοξειδίου του άνθρακα συναντάται ζοϊσίτης (Schmidt & Poli, 2004).

Στα συστήματα CASH η υψηλή θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η μικρότερη δυνατή τήξη είναι κατά 100°C υψηλότερη από αυτήν των συστημάτων KCASH. Το σύστημα KCASH αποτελείται από οξειδία καλίου (K_2O), ασβεστίου (CaO), αργιλίου (Al_2O_3), πυριτίου (SiO_2) και νερό (H_2O). Συνεπώς σε αυτό, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας του τήγματος και του ζοϊσίτη. Σε πιέσεις χαμηλότερες από το πεδίο σταθερότητας του ανορθίτη, μοσχοβίτη και χαλαζία, στα συστήματα KCASH, η αντίδραση τήξης είναι ανορθίτης + μοσχοβίτης + ορθόκλαστο + χαλαζίας + νερό = τήγμα, ενώ για πιέσεις μεγαλύτερες από 0.8 GPa σε θερμοκρασία 680°C η αντίδραση τήξης είναι ζοϊσίτης + μοσχοβίτης + ορθόκλαστο + χαλαζίας + νερό = τήγμα (Johannes, 1980, Schliestedt & Johannes, 1984).

Το σύστημα CMASH το οποίο προκύπτει με προσθήκη οξειδίου του μαγνησίου (MgO) στο σύστημα CASH, χρησιμοποιείται για την τήξη βασικών συστάσεων (Ellis & Thompson, 1986, Thompson & Ellis, 1994). Σε αυτό το σύστημα στο τήγμα περιέχεται ζοϊσίτης για πιέσεις μεγαλύτερες από την πίεση διάσπασης του ανορθίτη σε κυανίτη, ζοϊσίτη, χαλαζία. Σε βασικές συστάσεις με την παραγένεση ζοϊσίτη, αμφίβολο και χαλαζία, επιτυγχάνεται η σταθερότητα του ζοϊσίτη και το ανώτερο όριο πίεσης καθορίζεται από την κρυστάλλωση της αμφιβόλου (Schmidt & Poli, 2004).

Η αναλογία του Al/Fe^{+3} , οι συνθήκες οξείδωσης, η σύσταση της ρευστής φάσης και το pH του διαλύματος επηρεάζουν το πεδίο σταθερότητας των ορυκτών επιδότου (Holdaway, 1972).

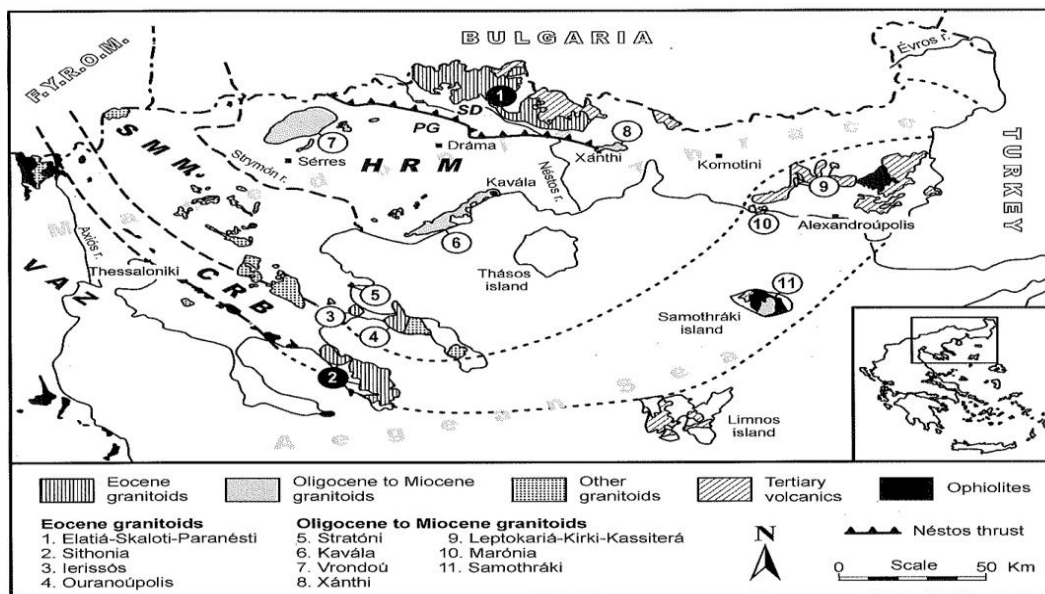
Η αναλογία ασβεστίου προς αργίλιο ($\text{Ca}:\text{Al}$) είναι χαμηλότερη από 3:2 για τον ζοϊσίτη που η ύπαρξη του είναι πιθανή σε όλα τα συστήματα και η μέγιστη σταθερότητά του συνδέεται με την αναλογία ασβεστίου - αργιλίου ($\text{Ca}:\text{Al}$) που ισούται με 2:3 (Strens, 1965).

Κατά τον Hickmott et al. (1992) η αφυδάτωση και η τήξη των ορυκτών επιδότου συμβαίνει σε βάθη όμοια με αυτά της ζώνης Wadachi – Benioff κάτω από το μπροστινό τμήμα του ηφαιστειακού τόξου, περίπου στα 100 Km βάθος. Τα πλούσια σε στρόντιο ρευστά με σύσταση επιδότου που απελευθερώνονται, οδηγούν σε μάγμα ηφαιστειακού τόξου με υψηλή συγκέντρωση στρόντιου. Όμως, αυτά τα ορυκτά επιδότου συμβάλλουν στον εμπλουτισμό στρόντιου των υποβυθιζόμενων πλακών, όπως προκύπτει από την σταθερότητα του ζοϊσίτη σε υψηλές πιέσεις (Nagasaki & Masaki, 1998).

2. ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο σύστημα Αλπικής Ορογένεσης εντάσσονται οι Ελληνίδες Οροσειρές, που διακρίνονται σε εσωτερικές και εξωτερικές Ελληνίδες, κάθε μία από τις οποίες διαχωρίζεται σε γεωτεκτονικές ζώνες (Jacobshagen, 1986, Brunn, 1956). Οι αναφερθείσες γεωτεκτονικές ζώνες που σχετίζονται με τις περιοχές μελέτης αυτής της εργασίας είναι η μάζα της Ροδόπης, η Σερβομακεδονική μάζα, η Περιροδοπική ζώνη (Εικόνα 13).



Εικόνα 13: Χάρτης των εσωτερικών ελληνίδων οροσειρών, απεικόνιση των γεωτεκτονικών ζωνών της μάζας της Ροδόπης (HMP), της Σερβομακεδονικής μάζας (SMM) και Περιροδοπικής ζώνης (CRB) και των περιοχών μελέτης Ελατιάς, Σιθωνίας, Κιμμέριων Ξάνθης και Παπίκιου όρους (Βόρεια της Κομοτηνής) (Christofides et al., 2001).

2.2. ΜΑΖΑ ΡΟΔΟΠΗΣ

Η μάζα της Ροδόπης βρίσκεται στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου στην ορογενετική ζώνη Άλπεων-Ιμαλαίων. Το κρυσταλλοσχιστώδες σύμπλεγμα της Ροδόπης σημειώνεται μεταξύ δύο κλάδων της Αλπικής ορογένεσης, του κλάδου των Καρπάθιων-Βαλκανίων στα ΒΑ και του κλάδου των Δινναρίδων-Ελληνίδων στα ΝΔ (Eleftheriadis et al., 2001).

Η επικρατέστερη άποψη είναι ότι η μάζα της Ροδόπης του ελληνικού χώρου αποτελεί ένα συµμεταμορφικό σύμπλεγμα λεπιώσεων Μεσοζωικής ηλικίας που αποτυπώνει τη δράση της Αλπικής ορογένεσης και της Ερκύνιας ορογένεσης ή παλαιότερης ηλικίας τμήμα ηπειρωτικής προέλευσης. Οι λεπιώσεις χρονολογούνται κατά το Κρητιδικό μαζί με τη μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης και μεταγενέστερες αυτών θεωρούνται η συνορογενετική και μεταορογενετική εκτατική τεκτονική που χρονολογείται στο Τριτογενές. Με τη δράση των χαμηλής γωνίας Ηωκαινικών εκτατικών ρηγμάτων, φανερώνονται γνευσιακοί δόμοι, όπως ο Δόμος του Κάρδαμου στο Παπίκιο όρος. (Krohe & Mposkos,

2002, Bonev & Beccaletto, 2007, Jahn-Awe et al., 2012, Dinter, 1998, Kaiser-Rohrmeier et al., 2013). Παλαιότερες απόψεις θεωρούσαν την μάζα της Ροδόπης ως μια Προκάμβρια κρατονική περιοχή που δεν είχε επηρεαστεί από την Αλπική ορογένεση (Barr et al., 1999, Ricou et al., 1998, Liati & Gebauer, 1999).

Η μάζα της Ροδόπης αποτελεί μια γεωτεκτονική ζώνη και το τμήμα της στον ελληνικό χώρο εντοπίζεται στην περιοχή της ΒΑ Ελλάδας και εκτείνεται από την περιοχή της Βόρειας - Ανατολικής Μακεδονίας ως την περιοχή της Δυτικής Θράκης. Η ανώτερη εμφάνιση αυτής είναι κατά μήκος των συνόρων Ελλάδας - Βουλγαρίας. Στα Δυτικά διαχωρίζεται από την Σερβομακεδονική Ζώνη με το κανονικό ρήγμα αποκόλλησης του Στρυμόνα, ενώ στα ανατολικά από την Περιοδοπική Ζώνη με ανάστροφο ρήγμα. Στα Βόρεια, διαχωρίζεται με το οριζόντιο μετατόπισης ρήγμα Μαρίτσας από τους σχηματισμούς της Βουλγαρίας (Dinter & Royden, 1993, Ricou et al., 1998, Bonev & Stampfli, 2010).

Η μάζα της Ροδόπης διακρίνεται σε δύο ενότητες, την ενότητα του Σιδηρόνερου και την ενότητα του Παγγαίου κατά τους Kilias et al. (1997) και Papanikolaou & Panagopoulos (1981). Η ενότητα της Κύμης-Κέχρου-Καρδάμου συμπεριλαμβάνεται συνήθως στην ενότητα Σιδηρόνερου. Η λιθολογία της ενότητας Σιδηρόνερου, που αποτελεί την ανώτερη τεκτονική ενότητα, αποτελείται κατά ελαττώμενο βάθος, από γνεύσιους μαγματικού ή ιζηματογενούς πρωτόλιθου (ορθογνεύσιους ή παραγνεύσιους, αντίστοιχα), μιγματίτες, εκλογίτες και αμφιβολίτες με εναλλαγή μαρμάρων μαζί με ορίζοντες μαρμαρυγιακών σχιστολίθων. Η ενότητα του Παγγαίου χαρακτηρίζεται κατά ελαττώμενο βάθος από πηλιτικούς γνεύσιους, μοσχοβιτικούς σχιστόλιθους, εναλλασσόμενους ορίζοντες μαρμάρων και μοσχοβιτικών σχιστολίθων με στρώματα αμφιβολιτών και μεγάλου πάχους ορίζοντες μαρμάρων. Οι δύο αυτές γεωτεκτονοστρωματογραφικές ενότητες διαχωρίζονται από το ανάστροφο ρήγμα Νέστου, στα περιθώρια του οποίου παρατηρούνται μυλωνιτωμένα πετρώματα (Kydonakis et al., 2014). Στην ενότητα Κύμης-Κέχρου-Καρδάμου συναντώνται πηλιτικοί, μιγματιτικοί και αλβιτικοί γνεύσιμοι, μιγματίτες, εκλογίτες, αμφιβολίτες, μεταβασικά και υπερβασικής σύστασης πετρώματα (Christofides et al., 2001, Mposkos et al., 1990).

Στην περιοχή της Ανατολικής Ροδόπης στο ανώτερο τμήμα των αμφιβολιτών και γνεύσιων παρατηρούνται βασικής και υπερβασικής σύστασης μεταμορφωμένα πετρώματα που έχουν υποστεί μιγματιτώση με πάχος 1 με 1,5 Km και αναφέρονται ως ενότητα αμφιβολιτών και σερπεντινιτών. Η ενότητα αυτή των πετρωμάτων που τοποθετήθηκε με ΝΑ-ΒΔ διεύθυνση στο γνευσιακό υπόβαθρο, μπορεί να αντιπροσωπεύει τμήμα οφειολιθικού συμπλέγματος. Προς τα Ανατολικότερα τμήματα της μάζας της Ροδόπης παρατηρείται μείωση του πάχους και των οριζόντων μαρμάρου και αύξηση του όγκου και της συχνότητας εμφάνισης των βασικών πετρωμάτων. Το Ανατολικό τμήμα της Ροδόπης επωθείται πάνω στο κεντρικό τμήμα της με ΒΑ-ΝΔ διεύθυνση εξαιτίας του ανάστροφου ρήγματος της Κύμης στα ΑΒΑ της Κομοτηνής. (Nesbitt et al., 1988)

Ο μαγματισμός της ενότητας Σιδηρόνερου της μάζας της Ροδόπης υπολογίζεται στο Άνω Κρητιδικό με Μειώκαινο και στο Ηώκαινο, ενώ της ενότητας του Παγγαίου στο Ολιγόκαινο με Μειόκαινο. Στην μάζα της Ροδόπης συναντώνται κυρίως όξινης ως ενδιάμεσης σύστασης πλουτωνικοί

όγκοι που συνδέονται με διαδικασίες υποβύθισης κατά το Τριτογενές. Παραδείγματα αυτών είναι ο πλουτωνίτης της Ελατιάς, της Ξάνθης, της Σαμοθράκης, της Μαρώνειας και της Καβάλας. Στην μάζα της Ροδόπης συναντώνται Ολοκαινικές εμφανίσεις ηφαιστειακών πετρωμάτων κυρίως βασαλτών, δακιτών, ανδεσιτών και ρυολίθων (Kydonakis et al., 2004, Mposkos et al., 1990)

Αναφέρονται τρεις φάσεις παραμορφωτικών γεγονότων στην περιοχή της Ροδόπης (Papanikolaou & Panagopoulos, 1981) κατά το Μεσοζωικό με Καινοζωικό (Kydonakis et al., 2014). Κατά τον Bonev & Stampfli (2010), σημειώνονται δύο γεγονότα τεκτονικών διεργασιών, στο Κάτω Ιουρασικό και Μέσο Ηώκαινο. Η πτυχωγόνως τεκτονική είναι πολύ έντονη στο υπόβαθρο και διαπιστώνεται από ισοκλινείς πτυχές με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ συσχετιζόμενες με ανάστροφα ρήγματα, ανοικτές πτυχές με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και σχιστότητα κατά περιοχές που οφείλεται σε πλουτωνική διείσδυση. Στο Άνω Κρητιδικό η σύγκρουση της Ευρασιατικής με την Αφρικανική πλάκα θεωρήθηκε ότι συνδέεται με την δραστηριότητα των κύριων ανάστροφων ρηγμάτων της Ροδόπης (Robertson & Dixon, 1984). Σύμφωνα με τους Dimades & Zachos (1986), αυτά μπορεί να προήλθαν από επαναδραστηριοποίηση προϋπαρχόντων δομών του υποβάθρου. Το κύριο παραμορφωτικό γεγονός διαπιστώθηκε κατά το Τριτογενές και αποτυπώθηκε με λεπιοειδή τεκτονική μετά το Κρητιδικό. Κατά το Τριτογενές εξαιτίας των έντονων επιπεύσεων και των τεκτονικών καλυμμάτων συσσωρεύτηκαν τάσεις στην περιοχή του Παγγαίου, συντελέστηκε αποσυμπίεση της περιοχής με διατμητικά ρήγματα και με κατάρρευση του ορογενούς σχηματίστηκε το τεκτονικό παράθυρο του Παγγαίου (Μουντράκης, 2010, Ivanov, 1985).

Στα πετρώματα υποβάθρου διακρίνονται τέσσερις μεταμορφικές φάσεις. Κατά το Παλαιοζωικό πιθανολογείται η πρώτη μεταμορφική φάση της μάζας που αναφέρεται ως αμφιβολιτική μεταμορφική φάση. Οι εκλογιτικοί αμφιβολίτες και οι χλωριτοειδείς σχιστόλιθοι μεταμορφώθηκαν σε υψηλής πίεσης συνθήκες (15 Kbar) και θερμοκρασίας (700°C) πριν το Ηώκαινο (Liati & Seidel, 1996, Mposkos 1998). Αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωση συντελέστηκε, εξαλείφοντας την προγενέστερη μεταμορφική φάση και η ηλικία του γεγονότος ορίζεται στο Κάτω Κρητιδικό κατά τον Kiliass & Mountrakis (1990) ή στο Ηώκαινο με Άνω Ολιγόκαινο κατά τον Liati (1986) με την μέθοδο K-Ar. Μεταγενέστερο ανάδρομο γεγονός που προσδιορίζεται από χαμηλού βαθμού πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωση συντελείται καλύπτοντας την προγενέστερη μεταμόρφωση. Η ανάδυση του ορογενούς συσχετίζεται με το τελικό Ηώκαινο στάδιο της πρασινοσχιστολιθικής μεταμόρφωσης. Παρατηρούνται μικρές εμφανίσεις φαινόμενων μεταμόρφωσης επαφής (skarn) του υποβάθρου (Kiliass & Mountrakis, 1990, Liati, 1986, Soldatos et al., 2001).

Στην κεντρική με ανατολική Ροδόπη, Ανατολικά της Ξάνθης εντοπίστηκαν ποικίλες μεταμορφικές ζώνες, όπως η εκλογιτική ζώνη μεταμόρφωσης και κυρίως η ζώνη ανώτερης αμφιβολιτικής φάσης. Οι δύο αυτές χαρακτηριστικές φάσεις μεταμόρφωσης συντελέστηκαν στο Ιουρασικό με Κρητιδικό. Βόρεια της Κομοτηνής, σε ΒΔ διεύθυνση αυξάνεται σταδιακά ο βαθμός μεταμόρφωσης. Παρατηρήθηκε χαμηλότερος ως μέσος βαθμός αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωσης προς τα ανατολικά του ρήγματος της Κύμης, συγκριτικά με το κεντρικό τμήμα της Ροδόπης. Γενικά, στο

ανατολικότερο τμήμα της Ροδόπης σημειώνεται μείωση του μεταμορφικού βαθμού κατά τη διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ (Nesbitt et al., 1988).

Η διαμόρφωση του μεταμορφικού υποβάθρου, οι πλουτωνικές και ηφαιστειακές διεισδύσεις του Άνω Κρητιδικού με Ολιγόκαινο και η μερική τήξη των γνευσιακών δόμων κατά το Ηώκαινο, αποτελούν αιτίες του υψηλού θερμοκρασιακού φορτίου της ενότητας Σιδηρόνερου της μάζας της Ροδόπης. Με την μέθοδο ραδιοχρονολόγησης Ar/Ar σε λευκό μαρμαρυγία υπολογίστηκε η διαδικασία ψύξης της ενότητας αυτής κατά το Κάτω Παλαιόκαινο. Νεότερη ηλικία ψύξης που ταυτίζεται με τον νεότερο συντεκτονικό Τριτογενή πλουτωνισμό της μάζας της Ροδόπης χαρακτηρίζει την ενότητα του Παγγαίου (Kydonakis et al., 2014).

Γρανιτικό πλουτωνικό σύμπλεγμα που διεισδύει στο υπόβαθρο της μάζας της Ροδόπης στην ΝΑ Βουλγαρία, υπολογίστηκε στα 342 Ma με απόκλιση 27 Ma με την μέθοδο Rb-Sr. Συνεπώς, τα πετρώματα της μάζας της Ροδόπης θα πρέπει να έχουν ηλικία Κάτω Λιθραθακοφόρου ή παλαιότερη από αυτήν (Moorbath & Zagorcev, 1983).

2.3. ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗ ΜΑΖΑ

Η Σερβομακεδονική μάζα αποτελεί μια στενή ζώνη ανάμεσα στην περιοχή του Στρυμόνα ποταμού και της Χαλκιδικής με γενική ανάπτυξη της ζώνης αυτής κατά ΝΝΑ. Όρια αυτής αποτελεί το διατμητικό ρήγμα του Στρυμόνα στα Ανατολικά που τη διαχωρίζει από τη Ροδοπική μάζα και την Περιροδοπική ζώνη στα δυτικά (Μουντράκης, 2010, Christofides et al., 2001).

Η Σερβομακεδονική μάζα αναφέρθηκε ως μια ξεχωριστή ζώνη πετρωμάτων και διαχωρίστηκε από τη μάζα της Ροδόπης κατά τον Kober (1931). Ο Kockel et al. (1971) και ο Dimitrijevic (1997) την διαίρεσαν στην Σερβομακεδονική μάζα της Βόρειας Ελλάδας και της Γιουγκοσλαβίας (Šoster et al., 2020).

Η ανώτερη ενότητα του Βερτίσκου στα Δυτικά και η κατώτερη ενότητα των Κερδυλλίων στα Ανατολικά ανήκουν στη Σερβομακεδονική μάζα (Kockel et al., 1977), η διάκριση των οποίων συντελείται με το εκτατικό ρήγμα αποκόλλησης Κερδυλλίων. Με το ρήγμα αυτό επιτεύχθηκε η εκταφή της Νότια ενότητας της Ροδόπης (ενότητα Παγγαίου) κατά το Μέσο Ηώκαινο με Μέσο Ολιγόκαινο και το ανώτερο τέμαχος του ρήγματος των Κερδυλλίων ήταν η ενότητα Βερτίσκου (Brun & Sokoutis, 2007). Η λιθολογία των ενοτήτων είναι κοινή και σε αυτήν περιλαμβάνονται μιγματίτες, διμαρμαρυγιακοί γνεύσιοι, αμφιβολίτες, μάρμαρα και μοσχοβιτικοί σχιστόλιθοι. Τα πετρώματα αυτά έχουν υποστεί συντεκτονική μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης κατά το Άνω Ιουρασικό με Κάτω Κρητιδικό και συντεκτονική ανάδρομη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης στο Τριτογενές. Η προέλευση της ενότητας Βερτίσκου δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως, καθώς κατά τους Kockel et al. (1977) και Sakellariou (1989) προέκυψε από γραουβάκες, αρκόζες και σχιστολίθους, ενώ κατά τους Himmerkus et al. (2006, 2009) δηλώνει το μαγματικό χαρακτήρα της ενότητας και τη σχέση των ορθογνεύσιων με το ηπειρωτικό τόξο. Κατά τον Kockel et al. (1997) και Sakellariou (1989)

γραουβάκες-αρκόζες και μαζώδη μάρμαρα με ασβεστιτικούς ορίζοντες αποτελούν την ενότητα Κερδυλλίων, ενώ οι μαρμαρυγιακοί γνεύσιοι χαρακτηρίζονται από πυριγενής προέλευσης πρωτόλιθο και ανήκουν στην μάζα της Ροδόπης (Brun & Sokoutis, 2007, Burg et al., 1996, Himmerkus et al., 2007).

Σύμφωνα με τους Kydonaki et al., (2014) οι ενότητες πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής μάζας, εντάσσονται μαζί με το Βόρειο σύμπλεγμα Ροδόπης (ενότητα Σιδηρόνερου) και το Νότιο σύμπλεγμα Ροδόπης (ενότητα Παγγαίου) στο κρυσταλλοσχιστώδες της μάζας της Ροδόπης. Θεωρείται ότι κατά το Λιθανθρακοφόρο, η ενότητα Βερτίσκου αποκολλήθηκε από τα περιθώρια της Βόρειας Γκοτβάνας και ενσωματώθηκε στο Νότιο Ευρωπαϊκό Ερκύνιο τόξο. Παρόμοιας προέλευσης ενότητες ανιχνεύονται στην Σερβία και Βουλγαρία. Συνεπώς, τα πετρώματα του Βερτίσκου προήλθαν από μεταμόρφωση των Γρανιτοειδών του Σιλούριου ενός αποκολλημένου τέμαχους της Γκοτβάνας. Αποτελούν τμήμα των Ευρωπαϊκών τοξοειδών συστημάτων που στα Νότια τους βρίσκεται ο ωκεανός του Αξιού κατά το Τριαδικό. Η προσκόλληση της ενότητας Βερτίσκου στα ενεργά περιθώρια της Νότιας Ευρώπης συνδέεται με τις χαμηλές συνθήκες αμφιβολιτικής μεταμόρφωσης, κατά το κλείσιμο του ωκεανού του Αξιού.

Η αρχική φάση μαγματισμού που αντιπροσωπεύει τα πετρώματα του υποβάθρου των ενοτήτων της Σερβομακεδονικής καθώς και αλλόχθονους οφειόλιθους του Αξιού ωκεανού, υπολογίστηκε ότι έχει προαλπική ηλικία και βασική με υπερβασική μαγματική σύσταση. Γρανιτικές μάζες με ηλικία Άνω Παλαιοζωικού ή παλαιότερη (Σιλούριο), μεταμορφώθηκαν και αποτέλεσαν τους γνευσίους του υποβάθρου. Με το κλείσιμο του ωκεανού του Αξιού, συντελέστηκε η βασική πτύχωση Ιουρασικού και διείσδυσαν στην περιοχή γρανιτικοί μαγματικοί πλουτωνίτες που σχημάτισαν τους γρανίτες Λαχανά, Αρναίας, Μονοπήγαδου. Κατά το Τριτογενές, γρανιτικές μάζες συνδεδεμένες με μεταορογενετική δράση, διείσδυσαν στο υπόβαθρο και δημιούργησαν τους γρανιτικούς όγκους της Σιθωνίας, Στρατωνίου και της Ιερισσού και τις φλέβες πηγματίτη και απλίτη. Στην ίδια ηλικία (Τριτογενές) χρονολογούνται οι ρυόλιθοι και ανδεσίτες σε διάφορες περιοχές (π.χ. Στρυμόνας) (Μουντράκης, 2010).

Το πρωταρχικό τεκτονικό γεγονός της Σερβομακεδονικής μάζας συνέβει πριν το Άνω Παλαιοζωικό και εκφράστηκε με πτυχώσεις. Η αρχική φάση του τεκτονισμού στον ελληνικό χώρο παρατηρήθηκε πιθανότατα κατά την Βαρύσκια ορογενετική περίοδο με την εμφάνιση συμμεταμορφικών ισοκλινών πτυχών, συνδεδεμένων με την κύρια αμφιβολιτική μεταμορφική φάση. Η δεύτερη ορογενετική φάση σημειώθηκε κατά το Ιουρασικό με συμμεταμορφικές ισοκλινείς πτυχώσεις διεύθυνσης ΒΔ-ΝΑ και εκφράστηκε με την μορφή της κύριας σχιστότητας της ζώνης. Κατά την Τριτογενή Αλπική φάση ορογένεσης, με τη σύγκρουση της Ευρασίας και της Απουλίας εντοπίστηκε έντονη συμπίεστική τεκτονική που εκδηλώθηκε με πτυχώσεις. Η λεπιοειδής τεκτονική και οι επωθήσεις οφείλουν την ύπαρξη τους στην πτυχογόνο τεκτονική αυτής της περιόδου, που εκφράστηκε με ανοικτές και knick πτυχές. Στο Άνω Κρητιδικό σημειώθηκαν πλαστικά φαινόμενα εκτατικής τεκτονικής που εξελίχθηκαν σε ημι-πλαστικά στο Ηώκαινο με Κάτω Μειόκαινο. Τα τελευταία συνδέονται με διατμητικές ζώνες, σχιστότητα και γραμμώσεις έκτασης. Στο Μειόκαινο με Πλειστόκαινο συνεχίστηκε

η τελείως πλέον θραυσσιγενής, εκτατική τεκτονική με ποικίλων διευθύνσεων διατμητικά ρήγματα που σχετίζονται με την δημιουργία λεκανών (Λεκάνη Στρυμόνα) (Μουντράκης, 2010).

Μαγματικές φάσεις εντοπίζονται στην Περιοδοπική ζώνη και στην Σερβομακεδονική μάζα, που χρονολογούνται στο Άνω Ιουρασικό - Άνω Κρητιδικό στην Αρναία και στα 50 Ma, στο Ηώκαινο με Ολιγόκαινο στην Σιθωνία (Kostopoulos et al., 2001, De Wet et al., 1989, Perugini et al., 2004). Με την διείδυση του πλουτωνικού όγκου Αρναίας, συντελείται μια μεταγενέστερη μέσης πίεσης αμφιβολιτική φάση στα πετρώματα της ενότητας Βερτίσκου (Kilias et al., 1999).

Η ανάδυση της ενότητας Βερτίσκου επιτεύχθηκε κατά το Άνω Κρητιδικό, η οποία δεν εξαλείφτηκε από άλλα θερμικά επεισόδια. Συντελέστηκε η διαδικασία ψύξης από τους 120°C κατά τα 62 Ma με 70 Ma (Άνω Κρητιδικό). Μέχρι το Κάτω Ηώκαινο η παρατηρούμενη θερμοκρασία ήταν χαμηλότερη από 50°C (Kydonakis et al., 2014).

Με μεθόδους γεωχρονολόγησης K/Ar, Ar/Ar και Rb-Sr σε βιοιτικούς γνεύσιους και ορθογνεύσιους με εμφανίσεις πηγματιτών και γρανιτικών, μοσχοβιτικών σχιστολίθων της ενότητας Βερτίσκου, εντοπίστηκαν οι ηλικίες 100-140 Ma, Κάτω Κρητιδικό (K/Ar) (Papadopoulos & Kilias, 1985, Marakis, 1969), 150 Ma (Ar/Ar) (Kounov et al., 2012) και Άνω Ιουρασικό με Άνω Κρητιδικό με ισόχρονες Rb-Sr (Papadopoulos & Kilias, 1985, Lilov et al., 1983).

2.4. ΠΕΡΙΟΔΟΠΙΚΗ ΖΩΝΗ

Η Περιοδοπική ζώνη επεκτείνεται ως μια στενή ζώνη από την Ανατολική Θράκη, στην περιοχή του Έβρου, με διεύθυνση ΝΔ-ΒΑ, στο Βόρειο Αιγαίο, στην Σαμοθράκη και στο Νότιο τμήμα της χερσονήσου του Άθους με γενική διεύθυνση Α-Δ, στην Σιθωνία Χαλκιδικής με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και διασχίζει μέρος του κεντρικού τμήματος της Χαλκιδικής, τμήματα του νομού Κιλκίς με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ (Μουντράκης, 2010, Meinhold & Kostopoulos, 2013) Αναπτύσσεται στα ΒΔ στην περιοχή της Λίμνης Δοϊράνης και στα ΝΑ στην ΒΔ Τουρκία και στην ΝΑ Βουλγαρία (Kauffmann et al., 1976, Bonev & Stampfli, 2009).

Η Περιοδοπική ζώνη θεωρείται το ανατολικότερο τμήμα της ζώνης του Αξίου (ή ζώνης Vardar) ή αποτελεί μία ξεχωριστή τεκτονοστρωματογραφική ενότητα (Kauffmann et al., 1976, Papanikolaou, 2009).

Η Περιοδοπική ζώνη αναφέρθηκε από τους Kauffmann et al. (1976) ως η πρώτη ζώνη των εσωτερικών Ελληνίδων. Θεωρήθηκε ότι περιβάλλει το κρυσταλλοσχιστώδες της μάζας της Ροδόπης και της Σερβομακεδονικής μάζας στο οποίο αποτέθηκαν Περμοτριάδικα και Ιουρασικά ιζήματα. Νεότερες μελέτες αποδεικνύουν την τεκτονική τοποθέτηση των ιζημάτων του Περμοτριάδικου και Ιουρασικού.

Κατά τον Kauffman et al. (1976), η Περιοδοπική Ζώνη διαχωρίζεται σε τρεις ενότητες που περιλαμβάνουν ιζήματα Αλπικής ηλικίας, την ενότητα Ντεβέ Κοράν-Δουμπιά, την ενότητα Μελισσοχωρίου-Χολομώντα και την ενότητα Άσπρης Βρύσης-Χορτιάτη. Κατά τον Kockel et al.

(1977) και De Wet et al. (1989), η Περιοδοπική ζώνη διακρίνεται σε τέσσερις τεκτονο-στρωματογραφικές ενότητες με διαφορετικές συνθήκες παλαιογεωγραφικού περιβάλλοντος. Η ζώνη αυτή αποτελείται από χαλαζίτες, μετα-κροκαλοπαγή, μετα-κλαστικά πετρώματα, σχιστόλιθους, γνεύσιους, μετα-ψαμμίτες, ηφαιστειο-ιζηματογενείς σχηματισμούς Περμίου και Τριαδικού, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μάρμαρα, φλύσχη της Σβούλας, μεγάλου βάθους θαλάσσια ιζήματα (κερατόλιθοι, γραφιτικοί φυλλίτες) που φανερώνουν περιβάλλον ηπειρωτικής κατωφέρειας και οφειόλιθους. Από την ύπαρξη οφειόλιθων και την Περμο - Τριαδική ηφαιστειο-ιζηματογενή σειρά γίνεται αντιληπτή η εξέλιξη του παλαιο - νησιωτικού τόξου και ο μαγματισμός σε περιβάλλον ωκεάνιας υποβύθισης. Κατά το Κρητιδικό, οι ρηγματωμένοι και μεταμορφωμένοι σχηματισμοί της Περιοδοπικής ζώνης τοποθετούνται πάνω από τα πετρώματα της μάζας της Ροδόπης, που δεν διαχωρίζεται από την Σερβομακεδονική μάζα, σύμφωνα με ορισμένες απόψεις.

Οι ηφαιστειακοί σχηματισμοί της Περιοδοπικής ζώνης αναφέρονται ως μια χαμηλού καλίου θολεϊτική σειρά που βαθμιαία μεταβάλλεται σε ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα σειρά (Katirtzoglu, 1986).

Στο Άνω Ιουρασικό εντοπίζεται το πρώτο μεταμορφικό γεγονός της Περιοδοπικής ζώνης, σε γλαυκοφανιτικές μεταμορφικές συνθήκες με προσεγγιστικές τιμές πιέσεων 6 με 9 Kbar και θερμοκρασίας 300°C ως 400°C, που παρατηρείται σε παραγενέσεις υπολλειμματικής μορφής. Στο Άνω Ιουρασικό με Κάτω Κρητιδικό ή στο Τριτογενές σημειώθηκε η δεύτερη μεταμορφική φάση χαμηλών πρασινοσχιστολιθικών συνθηκών που εντοπίζεται στα πετρώματα της ζώνης (Μουντράκης, 2010).

Η πρώτη φάση της πτυχογόνου τεκτονικής της Περιοδοπικής, σχετίζεται με την πρασινοσχιστολιθική μεταμορφική φάση και χαρακτηρίζεται από ισοκλινείς πτυχές και σχιστότητα. Η δεύτερη φάση χρονολογείται κατά το Τριτογενές και διακρίνεται από τον σχηματισμό ανοιχτών πτυχών, μεταμορφικών πτυχών και knick πτυχών. Κατά το Άνω Ολιγόκαινο με Κάτω Μειόκαινο, συντελέστηκε ένα σύστημα ανάστροφων ρηγμάτων ΒΔ με ΝΑ διεύθυνση και ρήγματα οριζόντια μετατόπισης διεύθυνσης ΒΒΑ με ΝΝΔ (Μουντράκης, 2010).

3. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι περιοχές μελέτης της παρούσας εργασίας είναι η Ελατιά της Δράμας, η Σιθωνία της Χαλκιδικής, τα Κιμμέρια της Ξάνθης και το Παπίκιο της Ροδόπης.

3.2. ΕΛΑΤΙΑ

Η περιοχή της Ελατιάς βρίσκεται στο όρος Ελατιά ή Καράντερε της οροσειράς της Ροδόπης στο βόρειο τμήμα του νομού Δράμας, κοντά στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα. Η περιοχής της Ελατιάς βρίσκεται στην ενότητα του Σιδηρόνερου στην γεωτεκτονική ζώνη της μάζας της Ροδόπης.

Ο πλουτωνίτης της Ελατιάς με σειρές ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα, αποτελεί τμήμα του συμπλέγματος Σκαλωτής ή συμπλέγματος Ελατιάς - Σκαλωτής - Παρανεστίου και μέρος του μεγαλύτερου βαθύλιθου της μάζας της Ροδόπης μαζί τον πλουτωνίτη Barutin - Buynono της ΝΔ Βουλγαρίας. Το πλουτωνικό σύμπλεγμα διεισδύει στο ανώτερο τμήμα της ενότητας Σιδηρόνερου της μάζας της Ροδόπης. Αποτελείται κυρίως από μεσόκοκκο ως αδρόκοκκο κεροστιλβικό βιοτιτικό γρανοδιορίτη στο κεντρικό μέρος του πλουτωνίτη που κατά περιοχές μεταπίπτει σε διοριτικής, μονζονιτικής ή τοναλιτικής-γρανιτικής σύστασης πέτρωμα. Τμήμα του πλουτωνίτη έχει πορφυριτικό χαρακτήρα με μεγακρύσταλλους καλιούχου αστρίου. Διεισδύσεις αδρόκοκκων ως μεσόκοκκων βιοτιτικών γρανιτών - γρανοδιοριτών στο δυτικό τμήμα του πλουτωνίτη με πάχος που ποικίλλει από πολλά μέτρα ή λίγα εκατοστά και διεισδύσεις διμαρμαρυγιακών γρανιτών-γραιοδιοριτών και λευκογρανιτών στο Ανατολικό τμήμα του πλουτωνίτη, εμφανίζονται στον κεροστολβικό βιοτιτικό γρανοδιορίτη. Με τη διείσδυση του διμαρμαρυγιακού γρανίτη-γραιοδιορίτη στο Ανατολικό τμήμα του πλουτωνίτη, σχηματίζεται ο 'γρανίτης Παρανεστίου'. Ο πλουτωνίτης της Ελατιάς χαρακτηρίζεται από συχνές εμφανίσεις απλιτικών και πηγματιτικών φλεβών (Christofides et al., 2001, Σολδάτος 1985, Soldatos, 2001).

Στο βιοτιτικό γρανίτη παρατηρείται χαλαζίας έως 32 %, όξινα πλαγιόκλαστα με ζώνωση σε μέγιστο ποσοστό 38 %, μικροκλινής (Κ- άστριος) με εμφανίσεις περθιτών σε ποσοστό 23 - 34 %, βιοτίτης μέχρι 14 % και επουσιώδη ορυκτά (αλλανίτης, μοσχοβίτης, σιδηροπυρίτης, χλωρίτης) σε ποσοστό χαμηλότερο από 4 %. Ο κεροστιλβικός - βιοτιτικός γρανοδιορίτης αποτελείται από 67-33% μικροκλινή (καλιούχο άστριο) με περθίτες, 32-12% χαλαζία, έως 35% πλαγιόκλαστο με ζωνώδη ανάπτυξη και η μέγιστη ποσότητα βιοτίτη είναι 14%. Οι εμφανίσεις κεροστίλβης συναντώνται σε ποσοστό χαμηλότερο από 2 % σε λιγότερο διαφοροποιημένα πετρώματα, ενώ επουσιώδη ορυκτά όπως επίδοτο, αλλανίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, απατίτης και αιματίτης, βρίσκονται σε ποσοστό χαμηλότερο από 4%. Ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης χαρακτηρίζεται από μέγιστη ποσότητα πλαγιοκλάστου, 37% μέχρι 33 % χαλαζία, 36 με 25 % περθιτικό μικροκλινή (καλιούχο άστριο), 2 - 4 % βιοτίτη, μέχρι 5 %

μοσχοβίτη και τα επουσιώδη ορυκτά συναντώνται σε ποσοστό μικρότερο από 3 %. Λιγοστά μικρού μεγέθους βασικά εγκλείσματα χαρακτηρίζονται με παρόμοια σύσταση με τα βασικά εγκλείσματα του γρανοδιορίτη, αλλά εμφανίζουν πληθώρα ορυκτών σιδήρου και μαγνησίου (Soldatos et al., 2001).

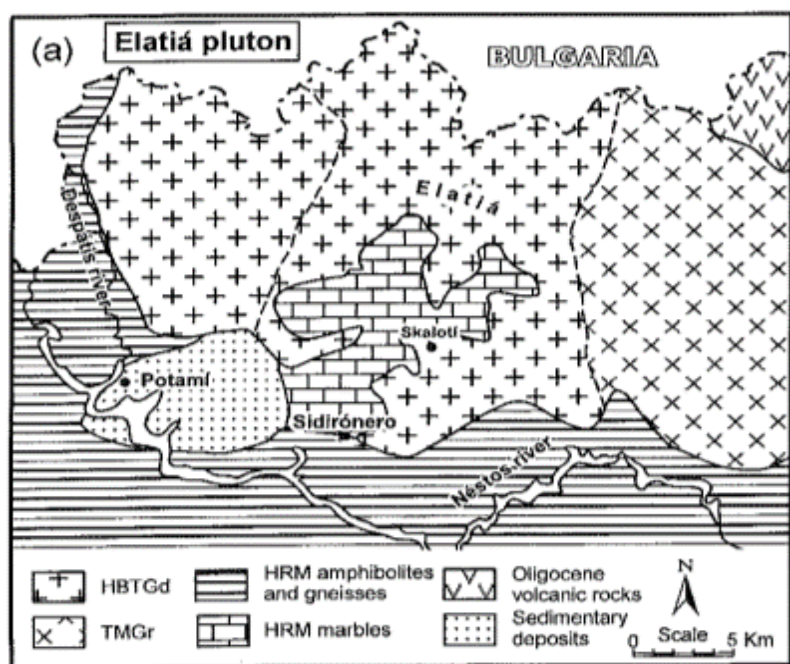
Στον πλουτωνίτη της Ελατιάς, (Εικόνα 14) ιδιόμορφοι και αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι επιδότου σχηματίζονται κυρίως στο κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη, συνήθως ως εγκλείσματα στους βιοτίτες και θεωρείται ότι έχουν πρωτογενή προέλευση. Μέσα στους κρυστάλλους μαγματικού επιδότου που κρυσταλλώνονται σε υψηλές συνθήκες πίεσης, εμφανίζονται εγκλείσματα αλλανίτη. Επιμήκεις ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αλλανίτη έχουν μέγιστο μήκος 1,4 mm και εμφανίζουν συνήθως ζώνωση με λιγότερο σκούρα χρώματα προς την περιφέρεια, συγκριτικά με τον πυρήνα. Στον αλλανίτη παρατηρήθηκε διδυμία κατά (100). Το μέγιστο μήκος των υπιδιόμορφων με αλλοτριόμορφων κρυστάλλων καλιούχων αστρίων, παρατηρείται στα 6 cm. Στους ιδιόμορφους με υπιδιόμορφους κρυστάλλους πλαγιόκλαστου, εμφανίζονται ζωνώσεις με ρυθμική μεταβολή της σύστασης που φανερώνει τροποποίηση των συνθηκών κρυστάλλωσής τους (oscillatory zoning). Στους κεροστιλβικούς-βιοτιτικούς γρανοδιορίτες η περιεκτικότητα σε ανορθίτη είναι 21% με 48%, στο βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη 16% - 26% και στον διμαρμαρυγικό γρανίτη 9%-19%. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μοσχοβίτη δηλώνουν χαρακτήρα μαγματικής προέλευσης. Ο βιοτίτης χαρακτηρίζεται από καστανοκίτρινα ως καστανοπράσινα, κόκκινο-καστανό και καστανά χρώματα πλεοχροΐσμου στον κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη, στον βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη και στο διμαρμαρυγικό γρανίτη. Στον κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη η αναλογία σιδήρου προς σίδηρο και μαγνήσιο προσεγγίζει την τιμή 0,44 με 0,53, στον βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη 0,6 με 0,66 και στον διμαρμαρυγικό γρανίτη 0,72. Κρύσταλλοι αμφιβόλου με ιδιόμορφο και υπιδιόμορφο σχήμα αντικαθίστανται από βιοτίτη και προκαλούν συσσωμάτωμα με αυτόν. Από την αναλογία μαγνησίου προς μαγνήσιο και δισθενή σίδηρο που φτάνει τα 0,48-0,56, ταξινομούνται οι αμφίβολοι και διακρίνονται σε σιδηροπαραγασίτη, ενδενβεργίτη, χαστινγκίτη και σιδηροεδενβεργίτη. Οι συνθήκες πίεσης της κρυστάλλωσης των κεροστιλβικών πετρωμάτων ποικίλλουν από 4,6 Kbar έως 5,4 Kbar με απόκλιση 0,6 Kbar (Christofides et al., 2001).

Το Παλαιοζωικό μεταμορφικό υπόβαθρο του πλουτωνίτη της Ελατιάς αποτελείται από μιγματιτωμένους γνεύσιους, εκλογίτες, αμφιβολίτες και γνεύσιους σε εναλλαγές με ορίζοντες μαρμάρων (Christofides et al., 2001).

Τα υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα υποβάθρου έχουν υποστεί χαμηλή με υψηλή - πολύ υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία. Η υψηλή - πολύ υψηλή πίεση χρονολογείται πριν το Μέσο Ιουρασικό (Bauer et al., 2003). Οι χαμηλού βαθμού σχιστόλιθοι τοποθετούνται πάνω σε πετρώματα υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης, ως υπολείμματα προγενέστερης λεπιοειδούς τεκτονικής ευρύτερης κλίμακας (Goceva, 1979, Von Braun, 1993).

Από μεθόδους ραδιοχρονολόγησης, προέκυψαν διάφορες ηλικίες κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη της Ελατιάς με απόκλιση μεταξύ τους. Με την χρήση της μεθόδου K-Ar, U-Pb και Rb-Sr σε βιοτίτες, οι ηλικίες ψύξης του κεροστιλβικού βιοτιτικού γρανοδιορίτη εντοπίστηκαν στα 34,1 ως 43,0 Ma, με

απόκλιση 1,0 Ma, ενώ με την μέθοδο Rb-Sr οι ηλικίες κρυστάλλωσης προσδιορίστηκαν στα 86,7 με 85 Ma, με απόκλιση 25 Ma. Οι γεωχρονολογήσεις στον βιοτιτικό γρανίτη -γρανοδιορίτη, με την μέθοδο Rb-Sr σε βιοτίτες έδωσε ηλικία ψύξης στα 36,9 με 42,0 Ma με απόκλιση 1 Ma. Στον διμαρμαρυγικό γρανίτη-γρανοδιορίτη με την χρήση των μεθόδων K-Ar και Rb-Sr στον βιοτίτη και μοσχοβίτη, οι ηλικίες ψύξης σημειώθηκαν στα 29,1 με 39,4 Ma με απόκλιση 1,2 Ma και 38,3 με 47,8 Ma με απόκλιση 1 Ma, αντίστοιχα. Συνεπώς προτάθηκε ότι ο Τριτογενής πλουτωνίτης της Ελατιάς θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 50 Ma (Ηώκαινο) σε αντίθεση με άλλους πλουτωνίτες της μάζας της Ροδόπης που χαρακτηρίζονται από ηλικίες Ολιγόκαινου-Μειόκαινου (Μουντράκη, 2010, Soldatos et al., 2001, Christofides et al., 2001).

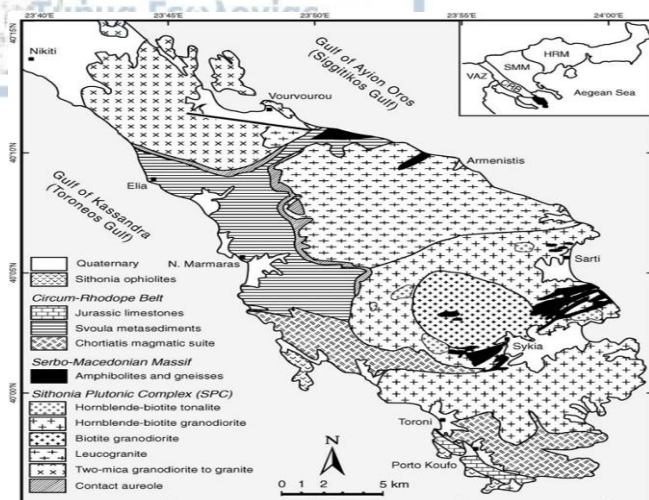


Εικόνα 14: Γεωλογικός χάρτης του πλουτωνίτη της Ελατιάς με κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη (HB TGd), διμαρμαρυγικό γρανίτη (TMGr), αμφιβολίτες και γνεύσιοι της ελληνικής μάζας της Ροδόπης (HRM amphibolites and gneisses), μάρμαρα της μάζας της Ροδόπης (HRM marble), ηφαιστειακά πετρώματα Ολιγόκαινου (Oligocene volcanic rocks) και ιζηματογενείς αποθέσεις (Sedimentary deposits) (Christofides et al., 2001).

3.3. ΣΙΘΩΝΙΑ

Η Σιθωνία αποτελεί την ενδιάμεση Χερσόνησο του νομού Χαλκιδικής της Βόρειας Ελλάδας. Στα Ανατολικά της βρίσκεται ο Κόλπος του Αγίου Όρους ή Σιγγιτικός κόλπος, ενώ στα Δυτικά της ο Κόλπος της Κασσάνδρας ή Τορωναίος κόλπος (D'Amico et al., 1990, Perugini et al., 2003)

Τα πετρώματα που συναντώνται στην Σιθωνία ανήκουν κυρίως στην Περιοδοπική ζώνη και την Σερβομακεδονική μάζα. Το μεγαλύτερο μέρος της Περιοδοπικής ζώνης, στην χερσόνησο της Σιθωνίας καλύπτει ο Ηώκαινός πλουτωνικός όγκος Σιθωνίας με έκταση 350 Km² και διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ. Η σειρά Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής μάζας που χρονολογείται κατά το Παλαιοζωικό εμφανίζεται στην χερσόνησο Σιθωνίας (Kockel et al., 1977, Christofides et al., 1990).



Εικόνα 15: Απεικόνιση του plutωνικού συμπλέγματος της Χερσονήσου της Σιθωνίας της Χαλκιδικής (Christofides et al., 2007).

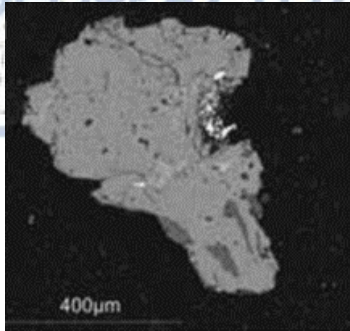
Ο plutωνίτης της Σιθωνίας (Εικόνα 15) έχει διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και έκταση 350 Km². Η διείδυση του plutωνίτη συνδέεται με την τεκτονική δραστηριότητα του Μέσου Ιουρασικού. Με την διείδυση του plutωνίτη Σιθωνίας στα πετρώματα της Περιοδοπικής ζώνης προκαλείται θερμική μεταμόρφωση. Τμήμα του plutωνίτη διεισδύει στους σχηματισμούς της Σερβομακεδονικής μάζας. Η έντονη τεκτονική δραστηριότητα του Ηωκαίνου - Ολιγοκαίνου, επηρέασε την διείδυση του plutωνικού όγκου και ο προσανατολισμός των μαρμαρυγιών υποδηλώνει τα αποτελέσματα της διατμητικής δράσης (Sakellariou, 1989). Ο plutωνίτης διεισδύει στα περιβάλλοντα πετρώματα και οι παρατηρούμενες επαφές είναι έντονα ρηγματωμένες. Η σημερινή τοποθέτηση του plutωνίτη προήλθε από την βίαιη διείδυσή του (D'Amico et al., 1990, De Wet et al., 1989, Tranos et al., 1993).

Ο plutωνίτης της Σιθωνίας χαρακτηρίζεται από ασβεσταλκαλικές σειρές με υψηλότερη περιεκτικότητα σε νάτριο έναντι καλίου και χαμηλή σε ρουβίδιο. Το Νότιο τμήμα της χερσονήσου χαρακτηρίζεται από κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη που αναφέρεται ως κύριο είδος πετρώματος. Τα περιθώρια του γρανοδιορίτη υφίστανται πορφυριτώση. Ο πυρήνας του κεροστιλβικού βιοτιτικού γρανοδιορίτη καταλαμβάνεται από τον αδρόκοκκο βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη, που τοποθετείται στο κεντρικό τμήμα της χερσονήσου, με τον σχηματισμό ενός δόμου. Ο αδρόκοκκος ως μεσόκοκκος διμαρμαρυγιακός γρανίτης-γρανοδιορίτης που βρίσκεται στο βόρειο τμήμα της χερσονήσου, διεισδύει στα μετα-ιζήματα, ενώ σε αυτόν όπως και στον κεροστιλβικό βιοτιτικό γρανοδιορίτη, διεισδύει ο αδρόκοκκος λευκογρανίτης. Σε όλους τους πετρολογικούς τύπους παρατηρούνται αποστρογγυλεμένα και επιμήκη βασικά εγκλείσματα χαλαζιο-διοριτικής σύστασης με πάχος μικρότερο των 30 cm. Κοκκώδεις και ανισο-κοκκώδεις απλιτικές φλέβες εμφανίζονται σε όλους τους τύπους πετρωμάτων, αλλά διαφέρουν ως προς την ύπαρξη μοσχοβίτη και βιοτίτη. Στους απλίτες των διμαρμαρυγιακών γρανοδιοριτών και λευκογρανιτών σχηματίζεται πλήθος μοσχοβιτών και λιγοστοί ως μηδαμινί βιοτίτες. Το αντίθετο ως προς τον σχηματισμό βιοτίτη και την λιγοστή ως μηδαμινή ύπαρξη μοσχοβίτη

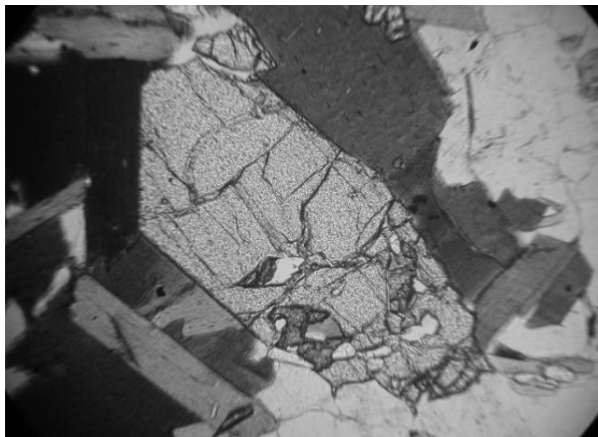
συναντάται στους απλίτες των βιοτιτικών γρανοδιοριτών και κεροστιλβικών βιοτιτικών γρανοδιοριτών. Μεγάλος αριθμός πηγματιτικών φλεβών, που συναντώνται σπανιότερα συγκριτικά με τις απλιτικές φλέβες, διεισδύουν στα σώματα γρανιτικής σύστασης και στα περιβάλλοντα πετρώματα (D'Amico et al., 1990, Sapountzis et al., 1976).

Εμφανίσεις επιδότων με κιτρινο-πράσινο ως άχρωμο πλεοχροϊσμό και αλλανιτών συναντώνται στον πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Εικόνα 16, 17). Ο μαγματικός χαρακτήρας των ορυκτών επιδότου δηλώνεται με την πλήρως αναπτυγμένη κρυσταλλική δομή του επιδότου. Στο βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη και κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη, εμφανίζονται προσανατολισμένοι, πλήρως ή ανεπαρκώς ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι επιδότου. Συχνά εγκλείσματα καστανού αλλανίτη σχηματίζονται μέσα στους κρυστάλλους επιδότου. Περθιτικοί υπιδιόμορφοι μέχρι αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι καλιούχου αστρίου με 84 % - 96% περιεκτικότητα σε ορθόκλαστο, σχηματίζονται στο πλουτωνίτη. Λευκόχρωμοι ιδιόμορφοι ως υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι πλαγιοκλάστου χαρακτηρίζονται από έντονη ή ασθενή ζώνωση. Η περιεκτικότητα σε ανορθίτη διαφέρει στους πλουτωνίτες της Σιθωνίας. Η περιεκτικότητα σε ανορθίτη είναι 22% με 46% στο κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη, 22% με 36% στο βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη και 10% με 34% (Pirera et al., 2013) στο διμαρμαρυγικό γρανίτη. Μεγάλα φύλλα μοσχοβίτη ιδιόμορφου έως υπιδιόμορφου σχήματος σχηματίζονται μόνο στο διμαρμαρυγικό γρανίτη. Υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι βιοτίτη προσδιορίζονται από αναλογία σιδήρου προς σίδηρο και μαγνήσιο 0,42 με 0,56 στον κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη, 0,49 με 0,56 στον βιοτιτικό γρανίτη-γρανοδιορίτη και 0,44 με 0,67 στον διμαρμαρυγικό γρανίτη. Το χρώμα πλεοχροισμού διαφέρει σε καστανό-πράσινο στον κεροστιλβικό-βιοτιτικό γρανοδιορίτη και καστανό-κόκκινο στον διμαρμαρυγικό γρανίτη. Κιτρινο-πράσινα ως πράσινα αναφέρονται τα χρώματα πλεοχροισμού των ιδιόμορφων ως αλλοτριόμορφων πρισματικών κρυστάλλων αμφιβόλου. Δημιουργείται συσσωμάτωμα κεροστιλβης και βιοτίτη και αντικαθίσταται αυτή από βιοτίτη. Η ταξινόμηση αμφιβόλων προέκυψε από την αναλογία μαγνησίου προς μαγνήσιο και δισθενή σίδηρο σε 0,52 ως 0,63 και ο ορυκτολογικός τύπος είναι μαγνησιο-κεροστιλβη. Οι συνθήκες πίεσης κατά την κρυστάλλωση της αμφιβόλου σημειώθηκαν από 3,6 Kbar ως 6,1 Kbar (Schmidt, 1992, Christofides et al., 2001, D'Amico et al., 1990).

Η ηλικία του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας εντοπίστηκε με τη χρήση της μεθόδου Rb-Sr στο διμαρμαρυγικό γρανίτη-γρανοδιορίτη στα 50,4 Ma με απόκλιση 0,7 Ma. Με την εύρεση ισόχρονων Rb-Sr σε άλλους πετρολογικούς τύπους ανιχνεύθηκε η ηλικία των 46 Ma (Christofides et al., 1990). Η ηλικία του κεροστιλβικού βιοτιτικού γρανοδιορίτη του πλουτωνίτη Σιθωνίας κατά τον De Wet et al. (1989) σημειώθηκε στα τουλάχιστον 50 Ma. Η ηλικία του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας αναφέρεται κατά τον Christofides et al. (2001) στα τουλάχιστον 50 Ma. Συνεπώς οι πλουτωνικοί όγκοι της Σιθωνίας και της Ελατίας χαρακτηρίζονται από την ίδια ηλικία κρυστάλλωσης.



Εικόνα 16: Κρύσταλλος επιδότου με έγκλεισμα αλλανίτη από την περιοχή Λιναράκι της Σιθωνίας από ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο με οπισθοσκεδάζόμενα ηλεκτρόνια (Papadopoulos et al., 2015).



Εικόνα 17: Ιδιόμορφος κρύσταλλος μαγματικού επιδότου της Σιθωνίας με πολωτικό μικροσκόπιο με χρήση πολωτή (Κεραμιδάς κ.α., 2005).

3.4. KIMMERIA

Η περιοχή των Κιμμερίων του νομού της Ξάνθης βρίσκεται στους πρόποδες του Δυτικού τμήματος της οροσειράς της Ροδόπης και τοποθετείται 4 Km Ανατολικά της πόλης της Ξάνθης. Η περιοχή των Κιμμερίων εντάσσεται στην γεωτεκτονική ζώνη της Ροδόπης.

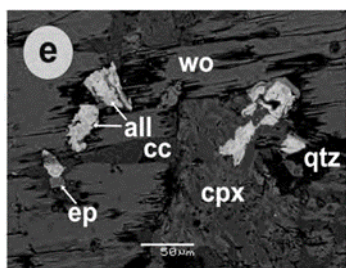
Ο Ολιγοκαινικός πλουτωνίτης της Ξάνθης με σειρές ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα και έκταση 40 Km², βρίσκεται σε τεκτονική επαφή με τα Νεογενή και τα Τεταρτογενή ιζήματα στα νότια. Ο πλουτωνίτης αποτελείται από δύο κύριες πετρολογικές ομάδες, την ομάδα όξινης σύστασης και την ομάδα βασικής σύστασης. Η ομάδα όξινης σύστασης περιλαμβάνει γρανοδιορίτες, μονζογρανίτες με εγκλείσματα χαλαζιο-διοριτικής σύστασης, ενώ η ομάδα βασικής σύστασης περιέχει κυρίως μονζονίτες, χαλαζιακούς μονζοδιορίτες, μονζογάββρους και ολιβινικό γάββρο και βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα του πλουτωνικού συμπλέγματος της Ξάνθης. Στο ΒΑ τμήμα του πλουτωνίτη βρίσκεται ο δι-πυροξενικός - ολιβινικός γάββρος, αλλά στο Α και ΒΑ μέρος του συμπλέγματος εμφανίζεται ο μονζονιτικός πορφύρης και ο χαλαζιακός γάββρος και διορίτης. Το μεγαλύτερο μέρος του πλουτωνίτη (75%) καταλαμβάνει ο γρανοδιορίτης που μεταπίπτει σταδιακά σε μονζογρανίτη και χαρακτηρίζεται από πορφυροειδή υφή στα περιθώρια του συμπλέγματος. Στον πλουτωνικό όγκο διεισδύουν απλιτικές και πηγματιτικές φλέβες. Με την διείσδυση του σε μάρμαρα, αμφιβολίτες και

γνεύσιους της μάζας της Ροδόπης, σχηματίζονται φαινόμενα της θερμο-μεταμόρφωσης επαφής (Christofides et al., 2010, Voudouris et al., 2013, Χριστοφίδης, 1977).

Η ορυκτολογία του πλουτωνίτη χαρακτηρίζεται από πλαγιόκλαστα, καλιούχους αστρίους, κεροσίλβη, βιοτίτη, τιτανιούχα οξειδία στα όξινα και βασικά μέλη του. Στα βασικά μέλη εντοπίζονται επιπλέον ορθοπυρόξενος και κλινοπυρόξενος (Christofides et al., 2010).

Το skarn των Κιμμερίων, (Εικόνα 18) που βρίσκεται 3 Km από τα Κιμμέρια κατά την ΒΔ διεύθυνση, χαρακτηρίζεται από εμφανίσεις ορυκτών που οφείλονται στην πρόδρομη και ανάδρομη μεταμόρφωση. Κατά το πρόδρομο και ανάδρομο στάδιο μεταμόρφωσης σχηματίζεται τιτανίτης, βολλαστονίτης, γρανάτης, πυροφανίτης (pyrophanite), κλινοπυρόξενος, επίδοτο, χαλαζίας και ασβεστίτης. Ορυκτά ασβεστο-πυριτικής σύστασης είναι το επίδοτο, ο διοψίδιος, ο γρανάτης, ο σκαπόλιθος και ο βολλαστονίτης. Επιπλέον εμφανίζονται σουλφίδια, όπως χαλκοπυρίτης, οξειδία (αιματίτης, μαγνητίτης, λειμωνίτης) και ορυκτά χαλκού (άζουρίτης, μαλαχίτης) (Voudouris et al., 2013).

Παρατηρούνται συχνές εμφανίσεις ορυκτών της ομάδας του επιδότου στο skarn των Κιμμερίων με μέγεθος 10 cm και σκούρο πράσινο χρώμα. Ο βολλαστονίτης, ο γρανάτης, ο τιτανίτης και ο κλινοπυρόξενος αποτελούν προγενέστερα ορυκτά συγκριτικά με το επίδοτο και τα υπόλοιπα ορυκτά ανάδρομης μεταμόρφωση όπως χαλαζίας, ακτινολίθος, αδουλαίος, ασβεστίτης και σεελίτης. Η περιεκτικότητα La_2O_3 στον αλλανίτη ανιχνεύεται σε ποσοστό υψηλότερο από 7,63 wt. % και Ce_2O_3 σε 12 wt.%. Η σύσταση του κλινοπυρόξενου ποικίλλει από διοψίδιο ως εδενβεργίτη. Οι ιδιόμορφοι κιτρινο - πράσινοι κρύσταλλοι γρανάτη, αποτελούν στοιχειώδες συστατικό του skarn των Κιμμερίων και η σύσταση τους ποικίλλει από ανδρανδίτη ως γροσσουλάριο. Κρύσταλλοι γρανάτη συνυπάρχουν μαζί με ιδιόμορφους κρυστάλλους τιτανίτη μεγαλύτερους από 300 μm και αντικαθίσταται από υψηλού σιδήρου χλωρίτη και η μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού τους ανιχνεύθηκε με τα γεωθερμόμετρα στους 340°C. Ενδεχομένως, η δημιουργία του γρανάτη υφίσταται εξαιτίας της ύπαρξης ρευστών διαλυμάτων πλούσιων σε αργίλιο και σίδηρο. Εγκλείσματα ρουτίλιου και πυροφανίτη εμφανίζονται στον τιτανίτη. Γκριζό-λευκος ως άχρωμος σκαπόλιθος με μιαιολιθική υφή με ποσοστό NaCl από 12 ως 8 wt% σχηματίζει ποικιλικούς κρυστάλλους ποικίλων μεγεθών και περιέχει εγκλείσματα πλαγιοκλάστων (Voudouris et al., 2013, Mouchos et al., 2016, Skarpelis & Liati, 1991).



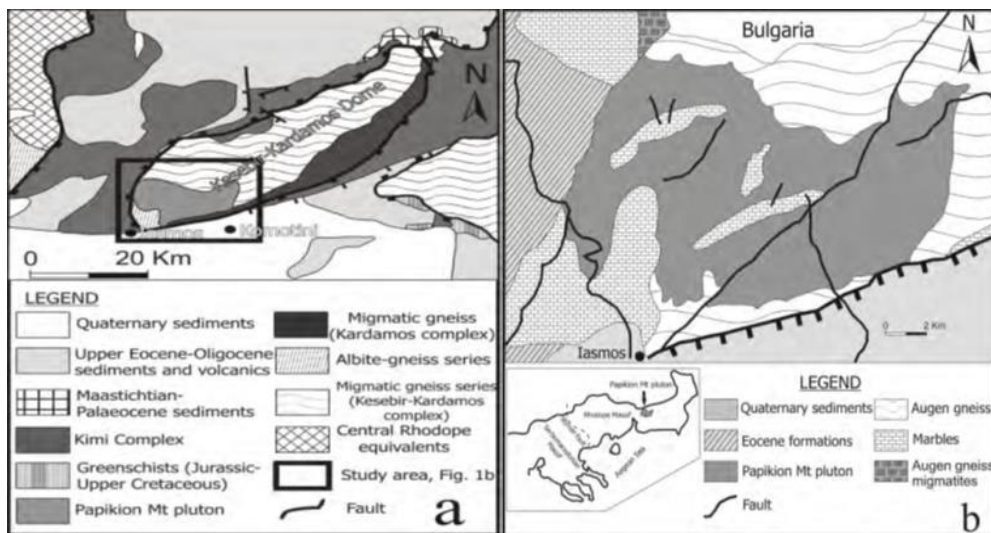
Εικόνα 18 Μικροσκοπική εικόνα από το skarn των Δυτικών Κιμμερίων Έvanης με επίδοτο (ep), αλλανίτη (all), βολλαστονίτη (wo), χαλαζία (Qtz), κλινοπυρόξενο (cpx) και ασβεστίτη (cc) (Voudouris et al., 2013).

Οι μέγιστες υπολογιζόμενες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης που ανιχνεύθηκαν στο skarn Ξάνθης, είναι περίπου 750°C και 3 Kbar κατά τους Liati (1986) και Georgiadis et al. (2012). Σε συνθήκες πίεσης 5,8 Kbar και μέγιστης θερμοκρασίας 1300°C πραγματοποιείται η κρυστάλλωση του πλουτωνικού όγκου της Ξάνθης κατά τον Christofides et al. (2010). Η θερμοκρασία σχηματισμού βολλαστονίτη ανιχνεύεται κατά προσέγγιση στους 750°C σε συνθήκες πίεσης 2 -3 Kbar, σύμφωνα με Zhu & Sverjesnky (1991), ενώ για συνθήκες πίεσης μέχρι 3 Kbar ο σχηματισμός του επιτυγχάνεται προσεγγιστικά, στους 650°C, όπως υποδηλώνεται από την ύπαρξη γρανάτη και την έλλειψη πλαγιοκλάστου.

Η ηλικία του πλουτωνίτη Ξάνθης υπολογίστηκε κατά τους Liati (1986) και Bigazzi et al. (1994) σε 25 με 29 Ma, όμως για τον πετρογραφικό τύπο γρανοδιορίτη η ηλικία προσδιορίστηκε στα 34,3 Ma με απόκλιση 0,5 Ma (Voudouris et al., 2013).

3.5. ΠΑΠΙΚΙΟ

Η περιοχή Παπίκιου σηματοδοτείται από το όρος Παπίκιο του νομού Ροδόπης στην οροσειρά της Ροδόπης κοντά στα σύνορα Ελλάδας-Βουλγαρίας, ΒΒΔ της πόλης της Κομοτηνής. Το όρος Παπίκιο οριοθετείται με τα Ελληνο-Βουλγαρικά σύνορα στα Βόρεια, από το ρήγμα Κομοτηνής -Ξάνθης στα νότια, από την περιοχή Ιάσμου στα Ανατολικά και από την πόλη της Κομοτηνής στα Δυτικά (Drakoulis et al., 2013).

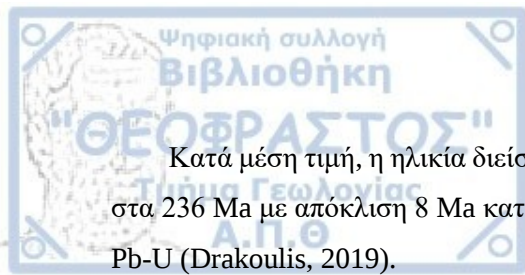


Εικόνα 19 (α,β): Γεωλογικός χάρτης του δόμου Kesir - Καρδάμου στην περιοχή του Παπίκιου όρους Κομοτηνής (α), Γεωλογικός χάρτης του Παπίκιου όρους στην περιοχή της Κομοτηνής (Drakoulis et al., 2013).

Ο ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα πλουτωνίτης του Παπίκιου διεισδύει στον δόμο Καρδάμου που ανήκει στην ενότητα Παγγαίου (Εικόνες 19a, b). Στα περιθώρια του πλουτωνικού όγκου παρατηρείται γενευσιακή υφή. Οι πετρογραφικοί τύποι που συναντώνται είναι διορίτης, γρανοδιορίτης,

σuhνογρανίτης και απλιτικές φλέβες. Μεσοκρατικοί και μεσόκοκκοι βιοτιτικοί κεροστιλβικοί διορίτες και κεροστιλβικοί διορίτες με γρανιτικό ιστό, συναντώνται με την μορφή φλεβών στον βιοτιτικό κεροστιλβικό γρανοδιορίτη. Βιοτικοί - κεροστιλβικοί γρανοδιορίτες, βιοτιτικοί γρανοδιορίτες και κεροστιλβικοί γρανοδιορίτες που διαχωρίζονται με βάση την αναλογία των φεμικών τους συστατικών, αποτελούν τα κύρια πετρώματα του πλουτωνίτη. Αποσαθρωμένος λεπτόκοκκος ως μεσόκοκκος βιοτιτικός συhνο-γρανίτης με γρανιτικό ιστό και γνευσιακή υφή προέρχεται από μάγμα φλοιού και έχει υποστεί μεταμόρφωση. Επίσης εμφανίζονται λευκές λεπτόκοκκες απλιτικές φλέβες με μέγιστο πάχος 20 με 30 cm. Σφαιρικά, μακροπρισματικά ή ελλειψοειδή εγκλείσματα με μέσο μέγεθος 5 με 10 cm με σύσταση βιοτιτικού κεροστιλβικού γρανοδιορίτη και διορίτη ανιχνεύονται στον βιοτιτικό γρανοδιορίτη (Drakoulis, 2019, Drakoulis et al., 2013).

Πρωτογενείς ιδιόμορφοι ως υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι κεροστίλβης σχηματίζονται στον κεροστιλβικό γρανοδιορίτη και διορίτη. Τα χρώματα πόλωσης περιγράφονται πράσινα ως καστανά. Σε αυτήν υπάρχουν εγκλείσματα βιοτίτη, ενώ εγκλείσματα κεροστίλβης υπάρχουν και σε βιοτίτη. Τεκτονικά μη καταπονημένοι πρισματικοί κρύσταλλοι βιοτίτη εμφανίζονται με την μορφή εγκλεισμάτων κυρίως στη κεροστίλβη, στο ζirkόνιο, στο ρουτίλιο και στον απατίτη. Τα χρώματα πόλωσή τους περιγράφονται καστανά, καστανο-κόκκινα μέχρι καστανο-πράσινα. Βιοτίτες δημιουργούνται στον βιοτιτικό-κεροστιλβικό διορίτη και σε όλους τους τύπους των γρανοδιοριτών εκτός του κεροστιλβικού γρανοδιορίτη. Τα πλαγιόκλαστα που δεν σχηματίζουν συνήθως ζωνώσεις, διακρίνονται για τον σχηματισμό ιδιόμορφων ως υπιδιόμορφων κρυστάλλων. Σε όλα τα πλουτωνικά πετρώματα σχηματίζονται πλαγιόκλαστα. Το παρατηρούμενο ποσοστό ανορθίτη είναι 35 % στον βιοτιτικό-κεροστιλβικό γρανοδιορίτη, 31% στον βιοτιτικό γρανοδιορίτη και 28% στον βιοτιτικό συhνο-γρaνοδιορίτη. Αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι καλιούχου αστρίου που δημιουργήθηκαν κατά το τέλος της διαδικασίας κρυστάλλωσης, παρατηρούνται σε όλους τους τύπους πετρωμάτων. Η περιεκτικότητα των καλιούχων αστρίων σε ορθόκλαστο είναι 96% στον κεροστιλβικό γρανοδιορίτη, 93% στον βιοτιτικό-κεροστιλβικό γρανοδιορίτη και 95% στον βιοτιτικό γρανοδιορίτη και συhνο-γρανίτη. Αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι χαλαζία πληρώνουν τα κενά που υπολείπονται από την κρυστάλλωση των άλλων ορυκτών. Μαγματικό και δευτερογενές επίδοτο εμφανίζεται σε όλους του τύπους πετρωμάτων, καθώς και εγκλείσματα επιδότου μέσα σε κεροστίλβη και βιοτίτη. Ιδιόμορφοι και υπιδιόμορφοι κιτρινωποί κρύσταλλοι επιδότου εμφανίζονται σε αφθονία και χαρακτηρίζονται ως οι πιο διαδεδομένοι κρύσταλλοι επουσιώδους ορυκτού στον πλουτωνίτη. Επιπλέον σχηματίζονται υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι τιτανίτη κυρίως στους γρανοδιορίτες, ιδιόμορφοι ως υπιδιόμορφοι πρισματικοί κρύσταλλοι αλλανίτη με μορφή εγκλεισμάτων στα αρχικά στάδια κρυστάλλωσης σε όλους τους τύπους πετρωμάτων, ιδιόμορφοι ως υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαγματικών ή κληρονομημένων ζirkονίων σε όλα τα πετρώματα και αδιαφανή ορυκτά (μαγνητίτης, ιλμενίτης, σιδηροπυρίτης) (Drakoulis, 2019).



Κατά μέση τιμή, η ηλικία διείσδυσης και κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη Παπίκιου, υπολογίστηκε στα 236 Ma με απόκλιση 8 Ma κατά το Άνω με Μέσο Τριαδικό, με την μέθοδο ραδιοχρονολόγησης Pb-U (Drakoulis, 2019).

4. ΕΡΕΥΝΑ

4.1. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ

Τα δείγματα των ορυκτών επιδότου που μελετώνται προήλθαν από τον γρανοδιοριτικό πλουτωνίτη και γνεύσιο της Ελατιάς της Δράμας, το skarn των Κιμμέριων της Ξάνθης, τον βιοτιτικό κεροστιλβικό γρανοδιορίτη, τον βιοτιτικό κεροστιλβικό διορίτη, τον βιοτιτικό γρανοδιορίτη του Παπίκιου της Ροδόπης και τον γρανοδιορίτη της Σιθωνίας Χαλκιδικής (Πίνακες 1,2,3).

Οι χημικές αναλύσεις δειγμάτων προήλθαν από τις προαναφερθείσες περιοχές και αναγράφονται στους (Πίνακας 1, 2, 3). Στην περιοχή της Ελατιάς το μαγματικό επίδοτο χαρακτηρίζεται από ποσοστό SiO₂ από 35% wt - 38 wt%, Al₂O₃ 21% wt - 24,4 % wt, Fe₂O₃ 12,3 % wt - 13,6 % wt και CaO 21,6 % wt - 23,5 % wt. Στην Ελατιά το πρωτογενές επίδοτο προσδιορίζεται από τα ακόλουθα ποσοστά SiO₂ 38,9 % wt - 39,3 % wt, Al₂O₃ 24,6 % wt - 25,4% wt, Fe₂O₃ 10,5 % wt -11,7 % wt και CaO 23,7 % wt - 24,1 % wt. Στην Σιθωνία στο μαγματικό επίδοτο σημειώνεται με ποσοστό SiO₂ από 32,4 % wt - 37,8 % wt, Al₂O₃ 21,4 % wt - 39,1 % wt, Fe₂O₃ 1,3 % wt - 14,4 % wt και CaO 22,6 % wt - 24,9 % wt. Στα Κιμμέρια το επίδοτο καταγράφεται από το ποσοστό SiO₂ από 37,1 % wt, Al₂O₃ 21,8 % wt, Fe₂O₃ 15 % wt και CaO 22,9 % wt. Στη περιοχή Παπίκιο στο μαγματικό επίδοτο εντοπίζεται με ποσοστό SiO₂ από 37,3 % wt - 38,7 % wt, Al₂O₃ 22,9 % wt - 27,5 % wt, Fe₂O₃ 8,1 % wt - 12,4 % wt και CaO 22,8 % wt - 24,2 % wt.

Πίνακας 1: Ποσοστά επί τοις εκατό των οξειδίων των στοιχείων του μαγματικού επιδότου για τις περιοχές μελέτης, Παπίκιο (P603 και P903-κεροστιλβικός βιοτιτικός γρανοδιορίτης, P809-βιοτιτικός γρανοδιορίτης, P925-βιοτιτικός κεροστιλβικός διορίτης) και Ελατιά (D-5,D-85, DSK-17,PS-3).

	P903	P903	P903	P809	P603	P603	P925	D-5	D-5	D-5	D-5	D-8B	DSK-17	PS-3
SiO ₂	38.15	38.27	37.29	38.50	37.93	37.97	38.73	35.39	35.29	35.54	35.05	36.66	37.95	37.95
TiO ₂	0.61	0.02	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.21	0.19	0.18	0.26	0.20	0.22
Al ₂ O ₃	22.89	23.98	24.15	27.50	25.57	27.01	25.97	21.18	21.48	21.64	21.04	22.95	24.01	24.41
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	12.36	11.89	12.39	8.12	10.86	8.76	8.71	12.25	13.06	12.54	13.06	13.39	13.61	13.05
MgO	0.34	0.20	0.86	0.00	0.00	0.36	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.02
MnO	0.38	0.66	0.03	0.00	0.00	0.46	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.25	0.24
CaO	23.89	24.04	22.83	24.16	23.97	24.02	23.75	21.76	22.09	22.07	21.58	23.25	23.52	23.40
Na ₂ O	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.20	0.00
K ₂ O	0.01	0.00	0.14	0.00	0.08	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03
Total	98.63	99.06	98.32	98.28	98.45	98.82	97.90	90.57	92.14	91.97	90.90	96.81	100.00	99.32

Πίνακας 2: Ποσοστά επί τοις εκατό των οξειδίων των στοιχείων του μαγματικού επιδότου από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας

	STH	STH	STH	STH-450	STH-450	STH-450	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6
SiO ₂	37.42	37.28	37.78	37.41	37.38	37.34	37.13	36.95	37.06	37.47	37.06	36.90	36.97
TiO ₂	0.12	0.09	0.10	0.09	0.06	0.07	0.12	0.09	0.06	0.17	0.13	1.00	0.04
Al ₂ O ₃	22.68	22.43	23.38	22.29	22.64	22.87	21.92	21.72	22.41	22.18	22.06	22.55	21.43
Cr ₂ O ₃	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	14.28	14.50	13.69	12.65	11.90	11.42	12.64	13.01	12.21	12.63	12.87	12.67	13.52
MgO	0.13	0.13	0.16	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.36	0.02
MnO	0.28	0.22	0.33	0.27	0.18	0.25	0.39	0.41	0.32	0.41	0.41	1.17	0.27
CaO	23.30	23.21	23.29	23.51	23.64	23.63	23.27	23.17	23.48	23.42	23.36	24.03	23.39
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.07	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.24	97.87	98.71	96.22	95.78	95.62	95.48	95.35	95.57	96.28	95.89	99.75	95.64

Πίνακας 2: Συνέχεια

	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-69
SiO ₂	34.30	32.42	32.44	32.81	32.37	32.51	36.23
TiO ₂	0.31	0.08	0.28	0.07	0.21	0.16	0.11
Al ₂ O ₃	36.49	39.13	38.69	38.79	38.65	38.47	22.01
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Fe ₂ O ₃	1.68	1.32	1.74	1.48	1.62	1.69	13.77
MgO	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.04
MnO	0.15	0.24	0.13	0.13	0.18	0.11	0.19
CaO	24.72	24.90	24.86	24.88	24.71	24.72	22.60
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	97.67	98.09	98.14	98.18	97.78	97.69	94.97

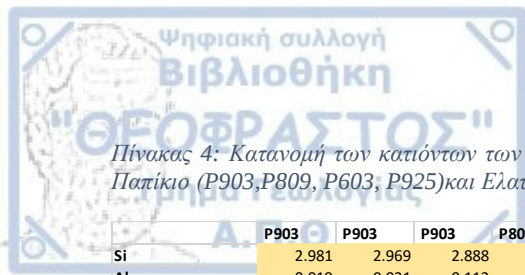
Πίνακας 3: Ποσοστά επί τοις εκατό των οξειδίων των στοιχείων του μαγματικού επιδότου για τις περιοχές μελέτης, Ελατιά (D5(4), D-8B(1), DSK-17(1), PS-3(1)) και Σιθωνία (STH(3),STH450(3), STH6 (6)) και του επιδότου για τις περιοχές μελέτης, Ελατιά (SID-1(4), SID-2 (6), SID-3(7)) και Κιμμέρια (KIM(7))

Mineral	D5 (4)	D-8B (1)	DSK-17 (1)	PS-3 (1)	SID-1 (4)	SID-2 (6)	SID-3 (7)	KIM (7)	STH (3)	STH450 (3)	STH6 (6)	STH69 (1)
SiO ₂	35.32	36.66	37.95	37.95	39.13	38.94	39.30	37.12	37.49	37.37	37.10	36.23
TiO ₂	0.19	0.26	0.20	0.22	0.04	0.13	0.14	0.13	0.10	0.07	0.10	0.11
Al ₂ O ₃	21.34	22.95	24.01	24.41	24.92	24.58	25.35	21.82	22.83	22.60	21.95	22.01
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02
Fe ₂ O ₃	12.73	13.39	13.61	13.05	11.49	11.65	10.51	14.98	14.15	11.99	12.81	13.77
MgO	0.00	0.00	0.22	0.02	0.02	0.00	0.00	0.07	0.14	0.01	0.01	0.04
MnO	0.00	0.22	0.25	0.24	0.20	0.11	0.11	0.79	0.28	0.23	0.37	0.19
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.24	0.00	0.00	0.01
ZrO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
CaO	21.87	23.25	23.52	23.40	23.72	23.86	24.13	22.93	23.27	23.59	23.35	22.60
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.16	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00
Na ₂ O	0.00	0.07	0.20	0.00	0.03	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
K ₂ O	0.00	0.01	0.04	0.03	0.03	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.03	0.03	0.01
Ce ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.05	0.01	0.00
Pr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Nd ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.02	0.00
Sm ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
ThO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Total	91.45	96.81	100.00	99.32	99.59	99.37	99.65	97.95	98.68	96.12	96.15	94.99

4.2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η εύρεση του δομικού τύπου του επιδότου εφαρμόστηκε σύμφωνα με την μεθοδολογία εύρεσης τύπου ορυκτού από δεδομένα χημικής ανάλυσης, κατά τους Armbruster et al. (2006). Τα ποσοστά κατά βάρος των οξειδίων των στοιχείων από τις αναλύσεις των περιοχών μελέτης (Πίνακας 1,2,3), διαιρούνται κατά τα μοριακά βάρη οξειδίων των στοιχείων και προκύπτουν οι μοριακές αναλογίες των οξειδίων (molar proportion of oxides). Οι ατομικές αναλογίες των κατιόντων (atomic proportions of cations) καθορίζονται με τον πολλαπλασιασμό των μοριακών αναλογιών των οξειδίων και τον αριθμό κατιόντων που υπάρχουν σε κάθε ένα οξείδιο. Ο παράγοντας κανονικοποίησης του επιδότου (normalization factor), το άθροισμα δηλαδή των κατιόντων όλων των θέσεων του τύπου, Sum (A+M+T) , που ισούται με 8 κατιόντα, διαιρείται με το άθροισμα των ατομικών αναλογιών των κατιόντων του κάθε στοιχείου. Τα κατιόντα των στοιχείων ανάγονται ως προς τα 8 κατιόντα (cations normalized) και κατανέμονται στις οκταεδρικές και την τετραεδρική θέση (A,M,T) (distribution of cations). Επιτυγχάνεται εξισορρόπηση φορτίου (charge Balance) και το άθροισμα των ανιόντων ισούται με 25, εφόσον δεν παρατηρείται φθόριο και χλώριο στη σύσταση. Για να ισούται το άθροισμα των κατιόντων με 25, θα πρέπει μέρος του δισθενούς σιδήρου να μετατραπεί σε τρισθενή σίδηρο εφόσον το άθροισμα των κατιόντων είναι χαμηλότερο από 25. Αν το άθροισμα των κατιόντων είναι υψηλότερο από 25, θα πρέπει μέρος του δισθενούς μαγγανίου να μετατραπεί σε τρισθενές μαγγάνιο. Με την κατανομή των στοιχείων στις T,M1,M2,M3,A1,A2 θέσεις, (distribution of cations in T,M1,M2,M3,A1,A2 sites), το πυρίτιο καταλαμβάνει την T θέση, όμως εάν η ποσότητα πυριτίου είναι μικρότερη από 3 pfu ή το άθροισμα φωσφόρου, πυριτίου, βηρύλλιου και βόριου είναι χαμηλότερο από 3 pfu, τότε η ποσότητα του αργιλίου στην T θέση υπολογίζεται από την αφαίρεση, $3 - \text{Si}$. Εφόσον η ποσότητα του πυριτίου είναι πολύ χαμηλότερη από 3 pfu, πιθανώς να μην υπάρχει αξιοπιστία στα δεδομένα της ανάλυσης. Η M2 θέση πληρώνεται από αργίλιο και η ποσότητα του ισούται με 1 pfu και αν η ποσότητα αργιλίου είναι μικρότερη από 1 pfu, τότε η ποσότητα του τρισθενούς σιδήρου προστίθεται στο υπόλοιπο, $1 - \text{Al}$. Η A1 θέση πληρώνεται από το πλεόνασμα των οκταεδρικών κατιόντων, όπως δισθενή μαγγάνιο, δισθενή σίδηρο, αργίλιο, τιτάνιο, τρισθενή σίδηρο, μαγνήσιο, βανάδιο, χρώμιο, χαλκό, κασσίτερος, τρισθενή μαγγάνιο. Τα δύο πρώτα στοιχεία πρέπει να τοποθετούνται πρώτα κατά σειρά σε αυτήν την θέση. Επιπλέον ασβέστιο τοποθετείται στην A1 θέση, ώστε $\text{Al}=1$ pfu. Αν η θέση $\text{M}>3$ pfu, τότε η ποσότητα ασβεστίου και νατρίου ισούται με 1 pfu. Στην A2 θέση τοποθετείται η περισσευούμενη ποσότητα ασβεστίου, σπάνιων γαιών, καλίου, ουρανίου, στροντίου, μόλυβδου, θορίου, βαρίου. Αρχικά η M3 θέση και μετέπειτα η M1 θέση, καταλαμβάνεται από δισθενή μαγγάνιο, χαλκό, κασσίτερο, δισθενή σίδηρο, τιτάνιο, μαγνήσιο, τρισθενή μαγγάνιο, αργίλιο, τρισθενή σίδηρο.

Η κατανομή των κατιόντων των στοιχείων στις οκταεδρικές και την τετραεδρική θέση, (A1, A2,M1,M2,M3,T) φαίνεται στους Πίνακες 4, 5, 6.

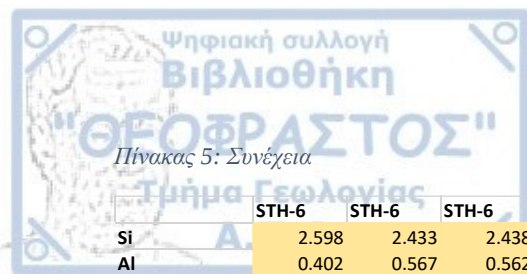


Πίνακας 4: Κατανομή των κατιόντων των στοιχείων του επιδότου στις θέσεις A1,A2,M1,M2,M3,T για τις περιοχές μελέτης, Παπίκιο (P903,P809, P603, P925)και Ελατιά (D-5, D-8B, DSK-17, PS-3)

	P903	P903	P903	P809	P603	P603	P925	D-5	D-5	D-5	D-5	D-8B	DSK-17	PS-3
Si	2.981	2.969	2.888	2.973	2.947	2.918	3.002	3.014	2.960	2.982	2.982	2.922	2.920	2.943
Al	0.019	0.031	0.112	0.027	0.053	0.082	0.000	0.000	0.040	0.018	0.018	0.078	0.080	0.057
T	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.002	3.014	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	0.999	1.000	0.997	1.001	0.997	1.000	0.999	0.999	1.013	1.015	1.032	1.000	1.011	1.036
M1	0.999	1.000	0.997	1.001	0.997	1.000	0.999	0.999	1.013	1.015	1.032	1.000	1.011	1.036
Al	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe ⁺³	0.808	0.772	0.803	0.525	0.706	0.563	0.565	0.873	0.916	0.880	0.929	0.893	0.876	0.846
Mg	0.040	0.023	0.099	0.000	0.000	0.041	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	0.002
Mn ⁺³	0.025	0.042	0.002	0.000	0.000	0.029	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.036	0.001	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.013	0.012	0.011	0.016	0.012	0.013
Al	0.091	0.162	0.096	0.475	0.292	0.365	0.374	0.127	0.071	0.108	0.060	0.078	0.087	0.139
M3	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M	2.999	3.000	2.997	3.001	2.997	3.000	2.999	2.999	3.013	3.015	3.032	3.000	3.011	3.036
Mn ⁺²	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.016	0.016
Na	0.000	0.000	0.095	0.000	0.000	0.000	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.030	0.000
Ca	1.000	0.999	0.905	1.000	1.000	0.999	0.974	1.000	1.000	1.000	1.000	0.987	0.954	0.984
A1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca	1.000	1.000	0.990	0.999	0.995	0.979	0.999	0.986	0.986	0.984	0.967	0.999	0.985	0.961
K	0.001	0.000	0.014	0.000	0.008	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.003
A2	1.001	1.000	1.004	0.999	1.003	1.000	0.999	0.986	0.986	0.984	0.967	1.000	0.989	0.964
A	2.001	2.000	2.004	1.999	2.003	2.000	1.999	1.986	1.986	1.984	1.967	2.000	1.989	1.964
Σ charge cation	24.167	24.175	23.876	24.449	24.232	24.295	24.357	24.152	24.068	24.127	24.094	24.033	24.008	24.141
Ps content	27.881	26.312	27.728	17.494	23.573	19.228	19.231	29.110	30.533	29.304	30.751	30.057	29.455	28.004

Πίνακας 5: Κατανομή των κατιόντων των στοιχείων του επιδότου στις θέσεις A1,A2,M1,M2,M3,T για την περιοχή μελέτης, Σιθωνία (STH, STH-450, STH-6)

	STH	STH	STH	STH-450	STH-450	STH-450	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6
Si	2.946	2.948	2.954	3.000	3.004	3.002	3.003	2.996	2.988	3.005	2.986	2.846	2.991
Al	0.054	0.052	0.046	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.012	0.000	0.014	0.154	0.009
T	3.000	3.000	3.000	3.000	3.004	3.002	3.003	3.000	3.000	3.005	3.000	3.000	3.000
Al	1.016	1.019	1.027	0.980	0.960	0.961	0.980	0.987	0.967	0.982	0.985	1.000	0.973
M1	1.016	1.019	1.027	0.980	0.960	0.961	0.980	0.987	0.967	0.982	0.985	1.000	0.973
Al	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe ⁺³	0.940	0.959	0.895	0.849	0.800	0.768	0.855	0.883	0.823	0.847	0.868	0.817	0.915
Mg	0.015	0.016	0.018	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.156	0.002
Mn ⁺³	0.000	0.000	0.000	0.018	0.012	0.017	0.027	0.028	0.022	0.028	0.028	0.073	0.018
Cr	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.007	0.006	0.006	0.006	0.003	0.004	0.007	0.005	0.004	0.010	0.008	0.058	0.003
Al	0.035	0.019	0.081	0.127	0.185	0.207	0.110	0.084	0.151	0.115	0.096	-0.104	0.062
M3	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M	3.016	3.019	3.027	2.980	2.960	2.961	2.980	2.987	2.967	2.982	2.985	3.000	2.973
Mn ⁺²	0.019	0.015	0.022	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.006	0.001	0.000	0.011	0.000
Ca	0.981	0.985	0.978	1.000	1.000	0.998	1.000	1.000	0.994	0.999	1.000	0.985	1.000
A1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca	0.984	0.982	0.973	1.020	1.036	1.038	1.017	1.013	1.034	1.014	1.016	1.001	1.027
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
A2	0.984	0.982	0.973	1.020	1.036	1.038	1.017	1.013	1.034	1.014	1.016	1.001	1.027
A	1.984	1.982	1.973	2.020	2.036	2.038	2.017	2.013	2.034	2.014	2.016	2.001	2.027
Σ charge cation	24.014	24.000	24.074	24.137	24.171	24.197	24.137	24.105	24.132	24.156	24.113	23.922	24.050
Ps content	31.428	31.999	29.804	28.721	27.165	26.158	29.032	29.892	27.984	28.770	29.434	30.114	31.017



Πίνακας 5: Συνέχεια

	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-6	STH-69
Si	2.598	2.433	2.438	2.462	2.440	2.453	2.951
Al	0.402	0.567	0.562	0.538	0.560	0.547	0.049
T	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	0.994	0.997	0.999	0.999	0.998	1.000	1.015
M1	0.994	0.997	0.999	0.999	0.998	1.000	1.015
Al	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe ⁺³	0.106	0.083	0.110	0.093	0.102	0.107	0.938
Mg	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.005
Mn ⁺³	0.010	0.015	0.008	0.008	0.011	0.007	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Ti	0.018	0.004	0.016	0.004	0.012	0.009	0.007
Al	0.863	0.898	0.866	0.894	0.875	0.875	0.049
M3	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M	2.994	2.997	2.999	2.999	2.998	3.000	3.015
Mn ⁺²	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013
Na	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.002	0.000
Ca	1.000	1.000	1.000	0.998	0.995	0.998	0.987
A1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca	1.007	1.003	1.002	1.002	1.001	1.001	0.985
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
A2	1.007	1.003	1.002	1.002	1.001	1.001	0.985
A	2.007	2.003	2.002	2.002	2.001	2.001	1.985
Σ charge cation	24.503	24.351	24.345	24.371	24.341	24.353	24.030
Ps content	3.577	2.787	3.697	3.115	3.429	3.588	31.246

Πίνακας 6 : Κατανομή των κατιόντων των στοιχείων του επιδότου στις θέσεις A1,A2,M1,M2,M3,T για τις περιοχές μελέτης της Ελατιάς (D5 (4), D-8B(1),DSK-17(1), PS-3(1), SID -1(4), SID-2(6), SID-3(7)), Κιμμέρια (KIM (7)) και Σιθωνία (STH(3), STH450(3), STH6(6), STH69(1))

Mineral	D5 (4)	D-8B (1)	DSK-17 (1)	PS-3 (1)	SID-1 (4)	SID-2 (6)	SID-3 (7)	KIM (7)	STH (3)	STH450 (3)	STH6 (6)	STH69 (1)
Si	3.018	2.955	2.953	2.975	3.042	3.036	3.044	2.981	2.977	3.029	3.021	2.985
Al	0.000	0.045	0.047	0.025	0.000	0.000	0.000	0.019	0.023	0.000	0.000	0.015
T	3.018	3.000	3.000	3.000	3.042	3.036	3.044	3.000	3.000	3.029	3.021	3.000
Al	0.979	0.980	1.000	1.000	0.974	0.957	0.942	1.000	1.000	0.911	0.924	1.000
M1	0.979	0.980	1.000	1.000	0.974	0.957	0.942	1.000	1.000	0.911	0.924	1.000
Al	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mn ⁺²	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.007	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ⁺²	0.000	0.000	0.000	0.000	0.037	0.017	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.014	0.000	0.000	0.001
Mg	0.000	0.000	0.026	0.002	0.003	0.000	0.000	0.009	0.016	0.001	0.001	0.005
Mn ⁺³	0.000	0.015	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.003	0.016	0.025	0.009
Fe ⁺³	0.818	0.813	0.797	0.755	0.635	0.666	0.594	0.905	0.846	0.731	0.785	0.854
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Ti	0.012	0.016	0.012	0.013	0.003	0.008	0.008	0.008	0.006	0.004	0.006	0.007
Al	0.170	0.156	0.155	0.230	0.309	0.302	0.372	0.046	0.114	0.248	0.183	0.123
M3	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
M	2.979	2.980	3.000	3.000	2.974	2.957	2.942	3.000	3.000	2.911	2.924	3.000
Mn ⁺²	0.000	0.000	0.006	0.016	0.000	0.000	0.000	0.025	0.016	0.000	0.000	0.004
Fe ⁺²	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.011	0.030	0.000	0.005	0.007	0.003	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
Ca	1.000	0.989	0.964	0.969	0.995	0.993	0.997	0.974	0.984	0.999	0.999	0.996
A1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca	1.003	1.019	0.997	0.997	0.981	1.001	1.005	0.999	0.996	1.050	1.038	0.999
REE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.004	0.004	0.000
Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.008	0.000
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.001	0.004	0.003	0.003	0.006	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
A2	1.003	1.020	1.001	1.000	0.984	1.007	1.014	1.000	1.002	1.060	1.053	0.999
A	2.003	2.020	2.001	2.000	1.984	2.007	2.014	2.000	2.002	2.060	2.053	1.999
Σ charge cation	25.027	24.939	24.907	24.983	25.000	25.000	25.000	24.978	24.961	24.975	24.975	24.984
Ps content	27.6	27.2	26.6	25.1	21.8	22.8	20.4	30.5	28.4	25.3	27.1	28.5

4.3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ - ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Ο καθορισμός της ταξινόμησης των ορυκτών επιδότου σχετίζεται με τις θέσεις προτίμησης που καταλαμβάνονται από τα στοιχεία, στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για την ονοματολογία επιδότων απαιτείται ο προσδιορισμός της υποομάδας του ορυκτού, του κύριου ονόματος του, το πρόθεμα του ονόματος, που δεν χρειάζεται να αναφερθεί σε ορισμένες περιπτώσεις και το επίθεμα. Για τον καθορισμό των υποομάδων κλινοζοϊσίτη, αλλανίτη και δολλασεΐτη, χρειάζεται να πληρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις για τις θέσεις A2, M1 και M3.

- Στην υποομάδα κλινοζοϊσίτη, $M^{+2} > 0,5$ pfu στην A2, $M^{+3} > 0,5$ pfu στην M1, $M^{+3} > 0,5$ pfu στην M3 και $X^- < 0,5$ pfu στην O4.
- Στην υποομάδα αλλανίτη, $M^{+3} + M^{+4} > 0,5$ στην A2, $M^{+2} > 0,5$ pfu στην M3, $M^{+3} > 0,5$ στην M1 και $X^- < 0,5$ pfu στην O4.
- Στην υποομάδα του δολλασεΐτη, $M^{+2} > 0,5$ pfu στην M1, $M^{+2} > 0,5$ pfu στην M3, $M^{+3} + M^{+4} > 0,5$ pfu στην A2 και $X^- > 0,5$ pfu στην O4.

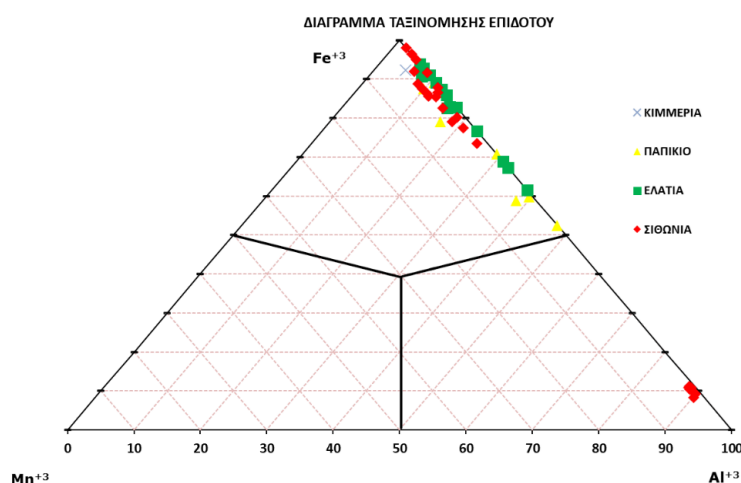
Η ονοματολογία ορυκτών της ομάδας επιδότου στηρίζεται στα κατιόντα στοιχείων των M3 και A1 θέσεων που προσδιορίζουν το κύριο όνομα του ορυκτού. Εφόσον, η M1 θέση πληρώνεται από Al, στις υποομάδες κλινοζοϊσίτη και αλλανίτη και η M1 θέση καταλαμβάνεται από Mg στην υποομάδα δολλασεΐτη, παραλείπεται το πρόθεμα του ονόματος. Αλλιώς το πρόθεμα προκύπτει από το όνομα του κυρίαρχου στοιχείου της M1 θέσης. Το επίθεμα (επίθεμα Levinson) αναφέρεται εφόσον το κύριο κατιόν της A2 θέσης είναι οποιοδήποτε άλλο στοιχείο εκτός του Ca στη υποομάδα κλινοζοϊσίτη και εκτός από REE στην υποομάδα του αλλανίτη και του δολλασεΐτη. Η ονοματολογία αυτή, σύμφωνα με τους Armbruster et al. (2006), επιβεβαιώθηκε από την Διεθνή Ένωση Ορυκτολογίας (IMA).

Στην υποομάδα κλινοζοϊσίτη, σε περιπτώσεις αντικατάστασης ομοιοσθενών στοιχείων, το κύριο στοιχείο των M3, A1, A2 θέσεων προσδιορίζει το όνομα του ορυκτού, αντίθετα σε ετερογενείς υποκαταστάσεις εφαρμόζεται ο κανόνας 50%, όπως αναφέρεται. Στην υποομάδα αλλανίτη, εφόσον επιτευχθεί ετεροσθενής υποκατάσταση στην A2 θέση, πρέπει να ληφθεί υπόψιν στην ονοματολογία το κυρίαρχο κατιόν με έλλειμμα φορτίου (M^{+2}) και όχι το κυρίαρχο κατιόν (M^{+3}) στην M3 θέση. Αντίστοιχα, αυτό θα πρέπει να ισχύσει στον δολλασεΐτη με κυρίαρχο κατιόν στην M1 θέση (Armbruster et al., 2006)

Κατά τον Liebscher & Franz (2004), η ονοματολογία των επιδότων επιτυγχάνεται με βάση αντιπροσωπευτικά μέλη της ομάδας επιδότου, όπως ο κλινοζοϊσίτης με Al^{+3} , ο ταουμανίτης με Cr^{+3} και το επίδοτο με Fe^{+3} στην M3 θέση, ακολουθώντας τον κανόνα 50%. Οι συστάσεις των στερεών διαλυμάτων των αντιπροσωπευτικών αυτών μελών ορίζονται με X (mol), για τον Ταουμανίτη $X = Cr^{+3} / (Fe^{+3} + Al + Cr^{+3} - 2)$, για τον κλινοζοϊσίτη $X = (Al - 2) / (Fe^{+3} + Al + Cr^{+3} - 2)$ και για το επίδοτο $X = Fe^{+3} / (Fe^{+3} + Al + Cr^{+3} - 2)$. Αντίστοιχα, οι συστάσεις των στερεών διαλυμάτων, ορίζονται και για άλλα μέλη της ομάδας του επιδότου όπως ο πιεμοντίτης, με κυρίαρχο το Fe^{+3} και ο μουκινίτης με V^{+3} . Το

μειονέκτημα αυτής της ταξινόμησης είναι η αναφορά του όρου επίδοτο στα στερεά διαλύματα, σε ομάδα ορυκτών και σε ορισμένο χημικό τύπο.

Όλα τα δείγματα μελέτης ανήκουν στην υποομάδα του κλινοζοϊσίτη, εφόσον πληρούνται όλες οι κατάλληλες προϋποθέσεις για στις θέσεις A3, M1, M3 (Πίνακες 7, 8) Για την ταξινόμηση των δειγμάτων μελέτης κατά τους Armbruster et al. (2006) με σκοπό τον καθορισμό του κύριου ονόματος, χρησιμοποιήθηκε τριγωνικό διάγραμμα (Σχήμα 1) για την κατανομή των κυρίαρχων στοιχείων (Fe^{+3} , Mn^{+3} , Al^{+3}) της M3 θέσης, καθώς το κυρίαρχο στοιχείο της A2 ήταν το Ca και το μοναδικό στοιχείο της M1 το Al^{+3} . Σύμφωνα με το διάγραμμα του σχήματος 1, στις περιοχές μελέτης συναντάμε επίδοτα, εκτός από κάποια από τα δείγματα της περιοχής της Σιθωνίας (STH), τα οποία χαρακτηρίζονται ως κλινοζοϊσίτης, με χαμηλότερη συγκέντρωση τρισθενούς σιδήρου (Πίνακες 7, 8)



Σχήμα 1: Τριγωνικό διάγραμμα Fe^{+3} - Al - Mn^{+3} με κύρια μέλη το επίδοτο, τον κλινοζοϊσίτη και το Mn-επίδοτο για την ταξινόμηση ορυκτών ομάδας επιδότου κατά Armbruster et al. (2006)

Πίνακας 7 : Απεικόνιση των εμπειρικών χημικών τύπων των δειγμάτων μελέτης από τις περιοχές της Ελατίας (D5-(4), D-8B, DSK-17, PS-3, SID-1(4),SID-2(6),SID-3(7)), των Κιμμερίων (KIM(7)) και της Σιθωνίας (STH(3), STH450(3), STH6(6), STH69(1))

ΔΕΙΓΜΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΥΠΟΟΜΑΔΑ	ΟΝΟΜΑ
D5 (4)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
D-8B (1)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
DSK-17 (1)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
PS-3 (1)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
SID-1 (4)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.3}\text{Fe}^{+3}_{0.6}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
SID-2 (6)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.3}\text{Fe}^{+3}_{0.7}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
SID-3 (7)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.3}\text{Fe}^{+3}_{0.6}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
KIM (7)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH (3)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH450 (3)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.7}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH6 (6)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH69 (1)	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα κλινοζοϊσίτη	επίδοτο

Πίνακας 8 : Απεικόνιση των εμπειρικών χημικών τύπων των δειγμάτων μελέτης από τις περιοχές του Πατίκιου (P903,P809, P603, P925), της Ελατίας (D-5, D-8B, DSK-17,PS-3) και Σιθωνία (STH, STH-450, STH-6, STH-69)

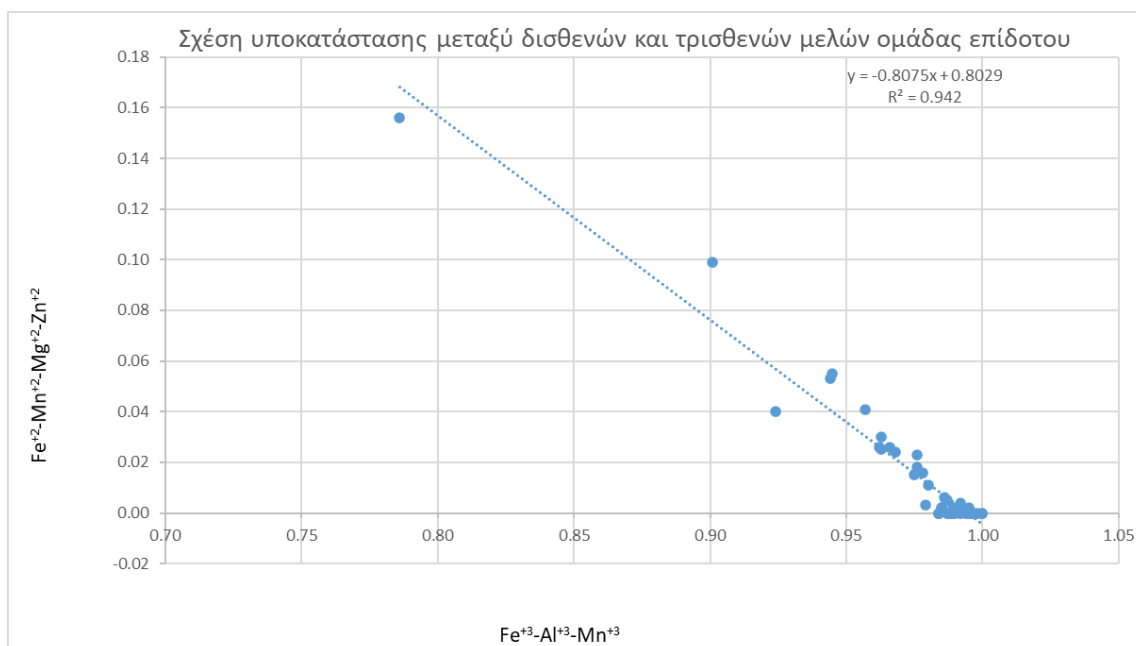
ΔΕΙΓΜΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΥΠΟΟΜΑΔΑ	ΟΝΟΜΑ
P903	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
P903	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
P903	$\text{Ca}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
P809	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.5}\text{Fe}^{+3}_{0.5}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
P603	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.3}\text{Fe}^{+3}_{0.7}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
P603	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.4}\text{Fe}^{+3}_{0.6}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
P925	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.4}\text{Fe}^{+3}_{0.6}\text{Mg}_{0.1}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
D-5	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
D-5	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
D-5	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
D-5	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
D-8B	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
DSK-17	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
PS-3	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{+3}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-450	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-450	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-450	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.2}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.8}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{1.9}\text{Fe}^{+3}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.9}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.9}\text{Fe}^{+3}_{0.1}(\text{Al}_{0.4}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.6}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	κλινοζοϊσίτης
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.9}\text{Fe}^{+3}_{0.1}(\text{Al}_{0.6}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.4}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	κλινοζοϊσίτης
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.9}\text{Fe}^{+3}_{0.1}(\text{Al}_{0.6}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.4}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	κλινοζοϊσίτης
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.9}\text{Fe}^{+3}_{0.1}(\text{Al}_{0.5}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.5}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	κλινοζοϊσίτης
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.9}\text{Fe}^{+3}_{0.1}(\text{Al}_{0.6}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.4}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	κλινοζοϊσίτης
STH-6	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.9}\text{Fe}^{+3}_{0.1}(\text{Al}_{0.6}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{Si}_{0.5}\text{O}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	κλινοζοϊσίτης
STH-69	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2.1}\text{Fe}^{+3}_{0.9}(\text{Al}_{0.1}\text{O}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$	Υποομάδα Κλινοζοϊσίτη	επίδοτο

4.4. ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Σύμφωνα με δεδομένα φασματοσκοπίας (Mössbauer) παρατηρείται ανώμαλη μεταβολή του εύρους της σύστασης των επιδότων με $X < 0,6$ ως $0,7$, καθώς η υποκατάσταση σιδήρου επιτυγχάνεται εξ ολοκλήρου στην M3 θέση και συνδεδεμένες υποκαταστάσεις για $X > 0,6$ ως $0,7$ στις M3 και M1 θέσεις

(Fehr & Heuss- Albichler, 1997) Η αλλαγή του τρόπου υποκατάστασης των αργιλο-σιδηρούχων στερεών διαλυμάτων οφείλεται κυρίως στην συσχέτιση δύο παραγόντων, της κατανομής της προσφερόμενης ποσότητας σιδήρου και των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής του επιδότου. Στο θεωρητικό μοντέλο του Bird & Helgeson (1980) φαίνεται ότι η θέση M1 αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην ενσωμάτωση ποσότητας σιδήρου στην κρυσταλλική δομή επιδότου, εφόσον $X = 0,6$ με $0,7$. Στις παραμέτρους κρυσταλλικού πλέγματος σε συνθετικά στερεά διαλύματα επιδότου αργιλο-μαγγανιούχας σύστασης σημειώνονται παρόμοιας λογικής και μηχανισμού υποκαταστάσεις. Σε συνθετικά στερεά διαλύματα επιδότου, διαφορετικές μεταβολές υφίστανται στους παράγοντες κρυσταλλικού πλέγματος εξαιτίας της υποκατάστασης από τρισθενές μαγγάνιο, έναντι αυτής από τρισθενές σίδηρο.

Τα μέλη της υποομάδας του κλινοζοϊσίτη προέρχονται από ομοιοσθενείς υποκαταστάσεις, τα μέλη της ομάδας αλλανίτη προέρχονται από μια διπλή ετεροσθενής υποκατάσταση και τα μέλη της ομάδας του δολλασεϊτη από δύο διπλές ετεροσθενείς υποκαταστάσεις, όπως έχει αναφερθεί νωρίτερα. Σε αυτήν την παράγραφο θα εξεταστεί, αν είναι δυνατή η τροποποίηση της σύστασης των ορυκτών μελέτης μέσω του μηχανισμού υποκατάστασης, αποκλειστικά στην θέση M3, εφόσον η A1 θέση πληρώνεται κυρίως με ασβέστιο και η M1 θέση από αργίλιο. Όλα τα ορυκτά μελέτης ανήκουν στην υποομάδα κλινοζοϊσίτη και μελετώνται ως προς τον τρόπο της εν δυνάμει μεταβολής της σύστασής τους.

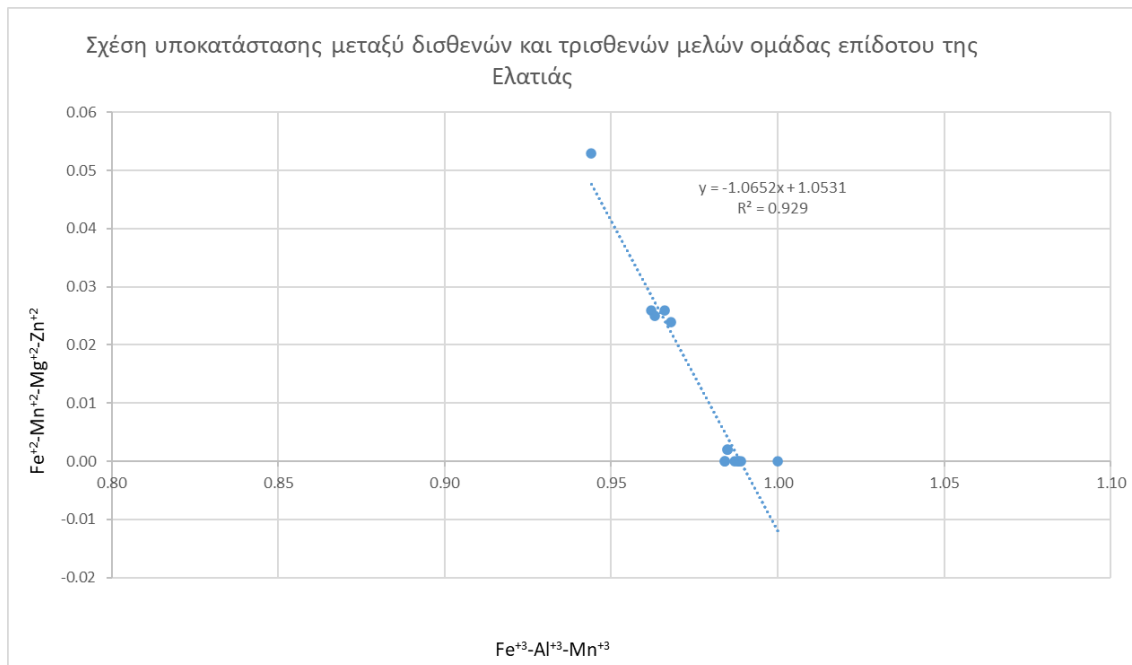


Σχήμα 2: Απεικόνιση της γραμμικής σχέσης μεταξύ των τρισθενών και των δισθενών μελών όλων των ορυκτών μελέτης που περιγράφεται από την εξίσωση $y = -0,8075x + 0,8029$ με συντελεστή προσδιορισμού, $R^2 = 0,942$.

Στο σχήμα 2 παρατηρείται η δυνατότητα να επιτευχθεί υποκατάσταση των τρισθενών μελών της M3 θέσης από τα δισθενή μέλη της ίδιας θέσης, M3 θέσης. Η συσχέτιση των δισθενών ($\text{Fe}^{2+}\text{-Mn}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$) και των τρισθενών ($\text{Fe}^{3+}\text{-Al}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$) μελών επιδότου περιγράφεται από την γραμμική

εξίσωση $y = -0,8075x + 0,8029$ με συντελεστή προσδιορισμού, $R^2 = 0,942$ και χαρακτηρίζεται καλή. Η εξάρτηση των τιμών χ (τρισθενών μελών) με τις τιμές y (δισθενών μελών) προσεγγίζει την μονάδα, με τον συντελεστή προσδιορισμού ίσο με 0,942. Η πλειονότητα των τιμών προσεγγίζει τις τιμές των δισθενών από 0 ως 0,02 pfu και των τρισθενών από 0,95 ως 1 pfu. Στο μικρό εύρος των τιμών του άξονα y , από 0,02 ως 0,04 pfu και των τιμών του άξονα χ , από 0,95 ως 1 pfu παρατηρείται η δεύτερη μεγαλύτερη συσσωρευση τιμών στο διάγραμμα. Οι υπόλοιπες λιγιστές τιμές κατανέμονται σε αραιή διάταξη από το εύρος 0,04 ως 0,16 pfu τον y άξονα και από 0,95 ως 0,78 pfu για τον άξονα χ , κατά προσέγγιση.

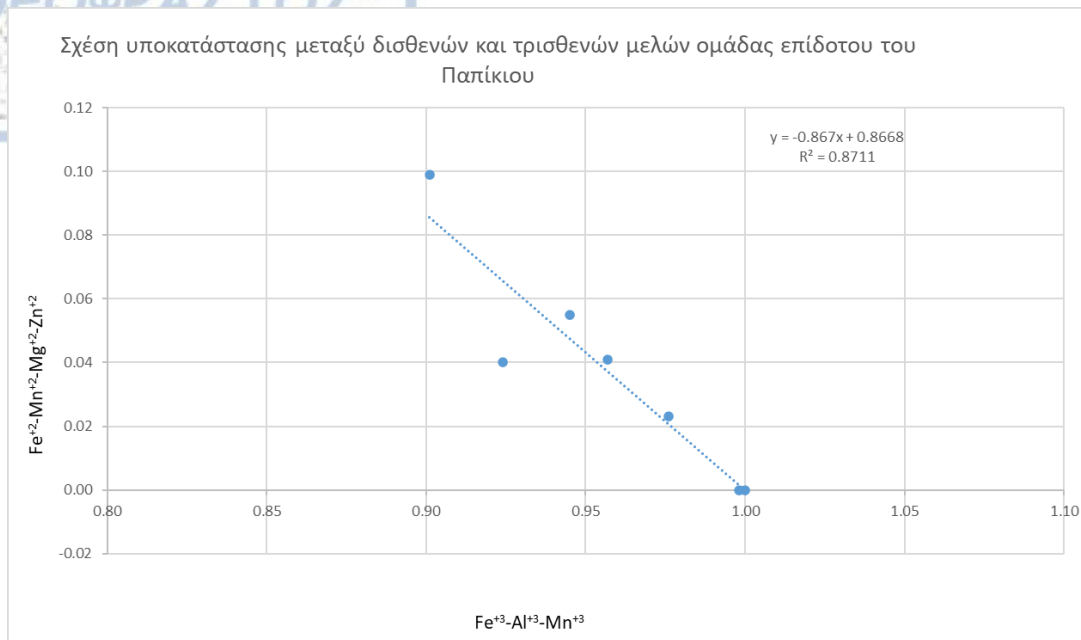
Στη συνέχεια αναλύονται εκτενέστερα οι ενδεχόμενες υποκαταστάσεις των τρισθενών από τα δισθενή μέλη για τις περιοχές μελέτης της Ελατιάς (Σχήμα 3), του Παπίκιου (Σχήμα 4) και της Σιθωνίας (Σχήμα 5).



Σχήμα 3: Απεικόνιση της καλής γραμμικής σχέσης μεταξύ των τρισθενών και των δισθενών μελών των ορυκτών μελέτης της Ελατιάς που περιγράφεται από την εξίσωση, $y = -1,0652x + 1,0531$, με $R^2 = 0,929$.

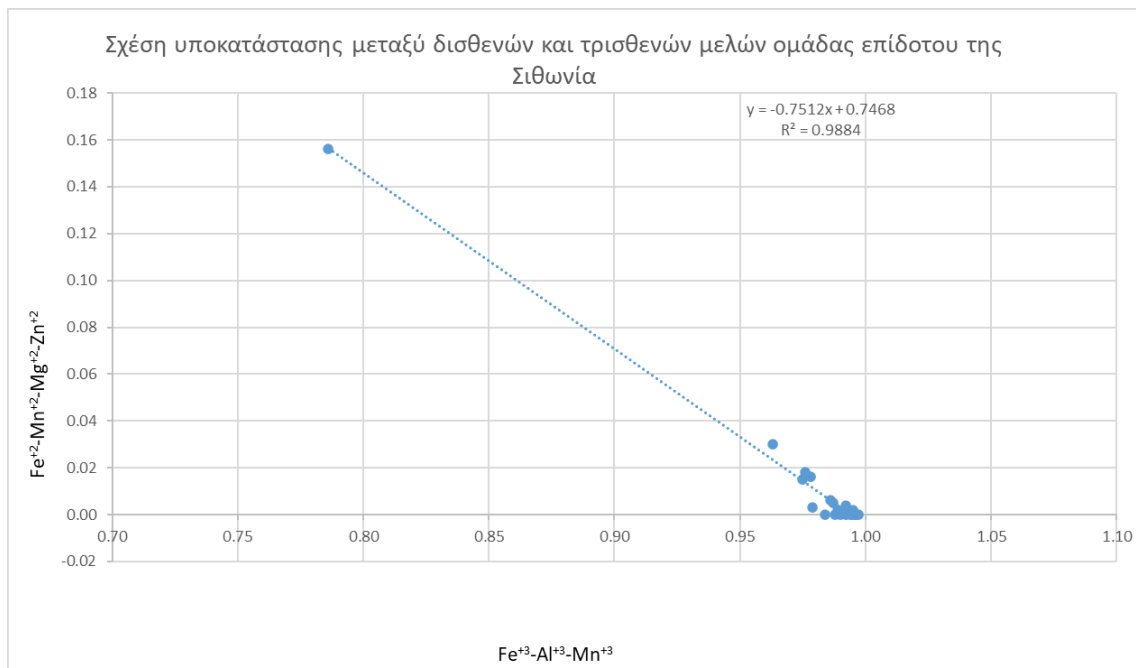
Στο σχήμα 3 σημειώνεται μια καλή γραμμική συσχέτιση των τρισθενών με τα δισθενή μέλη επιδότου, καθώς ο συντελεστής προσδιορισμού αναφέρεται ως 0,929. Συνεπώς, εξετάζοντας αποκλειστικά την περιοχή της Ελατιάς παρατηρείται κυρίως μια συγκέντρωση τιμών γύρω από τις μηδενικές τιμές των δισθενών στοιχείων ($y=0$) και μία κοντά στην τιμή 0,025 pfu των δισθενών στοιχείων ($y=0,025$). Οι τιμές εντοπίζονται κατά προσέγγιση σε εύρος ανάμεσα στα 0,94 pfu ως 1 pfu των δισθενών μελών. Άρα, το εύρος μεταξύ των τιμών των χ και y μεταβλητών είναι πολύ μικρό.

Στο σχήμα 4, ανιχνεύεται μια καλή κατανομή των τιμών με εξίσωση $y = -0,867x + 0,8668$ και συντελεστή προσδιορισμού, $R^2 = 0,8711$.

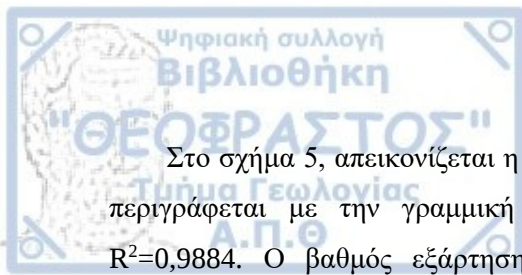


Σχήμα 4: Απεικόνιση της καλής γραμμικής σχέσης μεταξύ των τρισθενών και των δισθενών μελών των ορυκτών μελέτης του Πατίκιου που περιγράφεται από την εξίσωση $y = -0,867x + 0,8668$ με $R^2 = 0,8711$.

Εντοπίζεται αρκετά αραιή κατανομή μεταξύ των τιμών και μία σχετική απόκλιση από την γραμμική τάση, με τις τιμές του y άξονα να λαμβάνουν τιμές από 0 ως 0,1 rfu και οι τιμές του x άξονα από 0 ως 0,1 rfu. Όμως η γραμμική συσχέτιση είναι καλή εφόσον η κλίμακα παρατήρησης είναι μικρή, δηλαδή οι άξονες x λαμβάνουν τιμές από 0,8-1,1 rfu και οι άξονες y από 0-0,12 rfu. Αυτό συμβαίνει σε όλα τα διαγράμματα αυτής της εργασίας με την απεικόνιση της αντιστοιχίας δισθενών και τρισθενών μελών, εξαιτίας του πολύ περιορισμένου εύρους τιμών.



Σχήμα 5: Απεικόνιση της καλής γραμμικής μεταξύ των τρισθενών και των δισθενών μελών των ορυκτών μελέτης της Σιθωνίας που περιγράφεται από την εξίσωση $y = -0,7512x + 0,7468$, με $R^2 = 0,9884$.



Στο σχήμα 5, απεικονίζεται η αντιστοιχία των τρισθενών με τα δισθενή μέλη των στοιχείων και περιγράφεται με την γραμμική εξίσωση $y = -0,7512x + 0,7468$ με συντελεστή προσδιορισμού, $R^2 = 0,9884$. Ο βαθμός εξάρτησης μεταξύ των δισθενών και τρισθενών μελών (συντελεστής προσδιορισμού) είναι ο καλύτερος που παρατηρήθηκε σε όλα τα διαγράμματα αυτής της εργασίας. Όμως αυτό δεν είναι πλήρως αισθητό από το διάγραμμα, εφόσον οι περισσότερες τιμές του διαγράμματος είναι συγκεντρωμένες κοντά στην τιμή 1 pfu του άξονα x και την τιμή 0 pfu στον άξονα y . Σχεδόν όλες οι τιμές σημειώνονται στον άξονα y από το εύρος 0 ως 0,02 pfu και στον άξονα x από το εύρος 0,95 ως 1 pfu.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

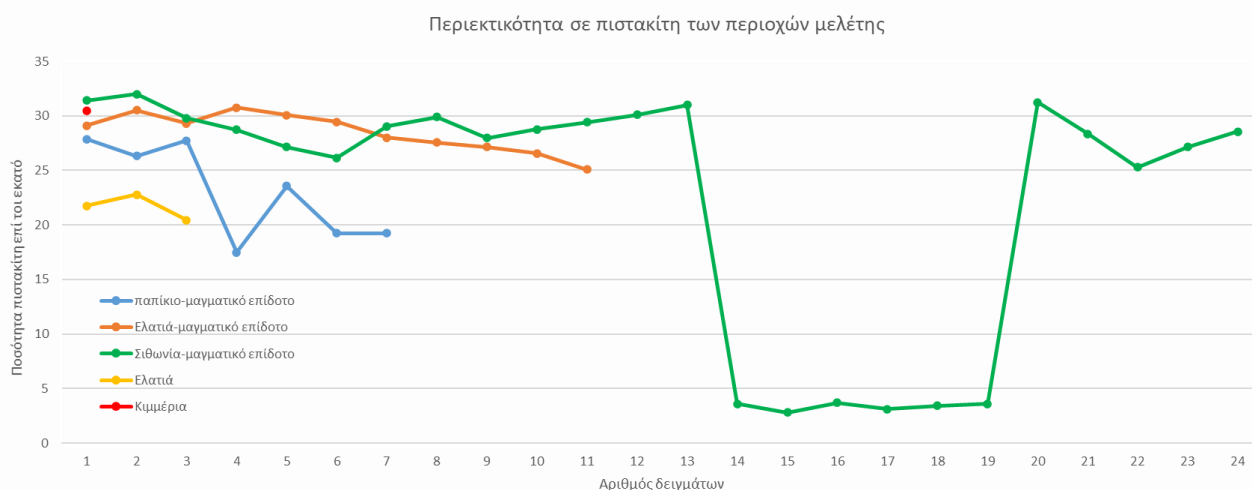
Από την ταξινόμηση των ορυκτών επιδότου στις περιοχές μελέτης, μετά από την εύρεση της κατανομής των στοιχείων στις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις, προέκυψε το συμπέρασμα ότι όλα τα ορυκτά κατατάσσονται στην ομάδα του επιδότου, εκτός από έξι δείγματα ορυκτών της Σιθωνίας (STH-6) που χαρακτηρίζονται ως κλινοζοϊσίτης. Περαιτέρω, ανιχνεύθηκε εάν στα δείγματα αυτά είναι δυνατή η τροποποίηση της σύστασής τους μέσω του μηχανισμού υποκατάστασης των τρισθενών στοιχείων της M3 θέσης του τύπου από τα δισθενή στοιχεία της ίδιας θέσης. Σημειωτέον, εξετάστηκε η δυνατότητα υποκατάστασης μόνο στην θέση M3 του τύπου, με βάση τα διαγράμματα (Σχήματα 2, 3, 4, 5) και η ενδεχόμενη φάση μετάβασης. Συνεπώς οι συστασιακές μεταβολές των ορυκτών μελέτης της ομάδας επιδότου, ενδέχεται να είναι εφικτές. Για τη μετατροπή των ορυκτών μελέτης που ανήκουν στην υποομάδα του κλινοζοϊσίτη, σε μέλη της ομάδας αλλανίτη, εκτός από την εν δυνάμει υποκατάσταση τρισθενών και δισθενών μελών θα πρέπει να επιτευχθεί προσφορά σπάνιων γαιών (REE) από το περιβάλλον και να επιτευχθεί κατανομή στην A2 θέση του τύπου, με σκοπό να πραγματοποιηθεί η εξίσωση, $REE^{+3} + M^{+2} \leftrightarrow Ca^{+2} + M^{+3}$.

Ο προσδιορισμός και η ύπαρξη μαγματικών επιδότων έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές όπως, Zen & Hammarston (1986) και Schmidt & Poli (2004). Εκτός από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, η ύπαρξη μαγματικού επιδότου καθορίζεται από την περιεκτικότητα των ορυκτών επιδότου σε πιστακίτη. Βιβλιογραφικά, η περιεκτικότητα αυτή, που προέρχεται από τον τύπο $X_{Fe} = Fe^{(+3)} / Fe^{(+3)} + Al^{(+3)}$, διαφέρει ανάλογα με τον μελετητή και την περιοχή μελέτης. Κατά τον Zen & Hammarston (1986) το ποσοστό του πιστακίτη για μαγματικά επίδοτα είναι ps 23 % - 27%, κατά τον Dawes & Evans (1991) ps 19 % - 24%, ενώ, σύμφωνα με τον Roberts & Clements (1994) ps 19 - 24%. Η περιεκτικότητα του μαγματικού επιδότου σε πιστακίτη, ps 30 % ως ps 70 %, αντιτίθεται με αυτήν του δευτερογενούς ή μεταμορφικού επιδότου που χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητα σε πιστακίτη, ps 0 % ως ps 29 % και ps 71 % - ps 100 % κατά τον Schmidt & Poli (2004). Κατά τον Tulloch (1979), σε δευτερογενή επίδοτα που προκύπτουν από αλλοίωση πλαγιокλάστου το ποσοστό πιστακίτη είναι 0 % ως 24 %, αντίθετα, για δευτερογενή επίδοτο από αλλοίωση βιοτίτη είναι 36 % με 48 %, ενώ το μαγματικό επίδοτο χαρακτηρίζεται από τιμές πιστακίτη 25 % με 29 %, σύμφωνα με τον Tulloch (1979). Σε συνθετικά επίδοτα το ποσοστό πιστακίτη είναι 27 - 30 % κατά την Naney (1983), όπως προέκυψε από πειραματικά δεδομένα.

Στον πλουτωνίτη της ζώνης Serido της Βραζιλίας που κρυσταλλώνεται σε συνθήκες πίεσης 3 με 5 Kbar, αναφέρεται χαρακτηριστικά η περιεκτικότητα του μαγματικού επιδότου σε πιστακίτη, από 27 % ως 29 %. Ενώ, στον πλουτωνίτη της ζώνης Cachoeirinha - Salgueiro της Βόρειας Βραζιλίας που κρυσταλλώνεται σε πιέσεις 3 με 5 Kbar, η περιεκτικότητα σε πιστακίτη είναι 20 % με 24 % (Sial et al., 1999, Sial, 1993).

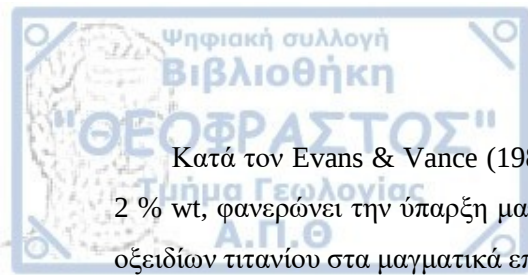
Τα μαγματικά επίδοτα της Ελατίας περιγράφονται από περιεκτικότητα πιστακίτη 25,5 % ως 26,6 %, ενώ τα μαγματικά επίδοτα της Σιθωνίας από 25 % ως 30 % (Christofides et al., 2001).

Σε αυτή την εργασία τα περισσότερα δείγματα μελέτης χαρακτηρίζονται ως μαγματικά επίδοτα από τις περιοχές Ελατιάς, Σιθωνίας και Παπίκιου. Όμως, εμφανίζονται επίδοτα στις περιοχές μελέτης της Ελατιάς και των Κιμμερίων, καθώς ανιχνεύονται σε γνεύσιους και σε πετρώματα skarn, αντίστοιχα. Στα δείγματα μελέτης της περιοχής της Ελατιάς, η περιεκτικότητα σε πιστακίτη του μαγματικού επιδότου σε γρανοδιορίτη παρατηρείται από 24,01 % wt (DSK-17) ως 27,6 % wt (D5 (4)). Στην περιοχή του Παπίκιου επίδοτα μαγματικού χαρακτήρα σε γρανοδιορίτη και διορίτη ανιχνεύονται από 23,88 % wt (P903) μέχρι 24,45 % wt (P809), ενώ στην περιοχή της Σιθωνίας μέσα σε γρανοδιορίτη εντοπίζονται από 23,92 % wt (STH-6) έως 28,5 % wt (STH-69 (1)). Στην περιοχή της Ελατιάς επίδοτα σε γνευσίους χαρακτηρίζονται από περιεκτικότητα σε πιστακίτη από 20,4 % wt (SID-3 (7)) μέχρι 22,8 % wt, αντίθετα στην περιοχή των Κιμμερίων επίδοτα σε πέτρωμα σκαρν εντοπίζονται με ποσοστό πιστακίτη 30,5 % wt (KIM (7)). Συνοψίζοντας, το ποσοστό πιστακίτη στα μαγματικά επίδοτα των περιοχών μελέτης κυμαίνεται από 23,88 % wt στο Παπίκιο (P903) ως 28,5 % wt στη Σιθωνία (STH-69 (1)), ενώ το ποσοστό πιστακίτη στο επίδοτο μεταμορφικής προέλευσης κυμαίνεται από 20,4 % wt στην Ελατιά (SID-3 (7)) μέχρι 30,5 % wt (KIM (7)) (Σχήμα 6).

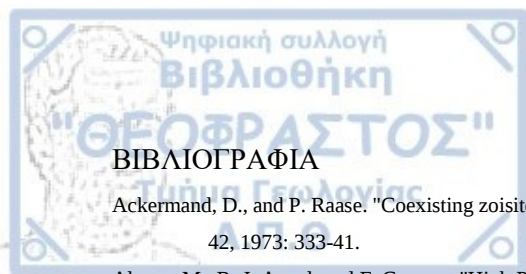


Σχήμα 6: Περιεκτικότητα πιστακίτη στις περιοχές μελέτης Ελατιά, Σιθωνία, Παπίκιο και Κιμμέρια

Στο σχήμα 6 αναπαριστάνεται ο αριθμός των δειγμάτων μελέτης προς την επί τοις εκατό ποσότητα του πιστακίτη στις περιοχές μελέτης. Στα επίδοτα μεταμορφικής προέλευσης της Ελατιάς εντοπίζεται χαμηλότερη ποσότητα πιστακίτη συγκριτικά με τα μαγματικά επίδοτα αυτής. Αυτό οφείλεται στη χαμηλότερη περιεκτικότητα τρισθενούς σιδήρου στα επίδοτα του γνευσιακού υποβάθρου της Ελατιάς, συγκριτικά με το γρανοδιορίτη. Η διακύμανση των τιμών πιστακίτη στα δείγματα μελέτης του Παπίκιου και συνεπώς των τιμών τρισθενούς σιδήρου, οφείλεται πιθανότατα στους διαφορετικούς πετρολογικούς τύπους των δειγμάτων μελέτης (κεροστιλβικός-βιοτιτικός γρανοδιορίτης, βιοτιτικός γρανοδιορίτης και βιοτιτικός κεροστιλβικός διορίτης). Η μεγάλη πτώση των τιμών πιστακίτη στον πλουτωνίτη της Σιθωνίας οφείλεται στην ύπαρξη κλινοζοϊσίτη σε έξι δείγματα, κατ' επέκταση είναι αναμενόμενη η ύπαρξη χαμηλότερης ποσότητας τρισθενούς σιδήρου, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα επιδότου αυτής της περιοχής.

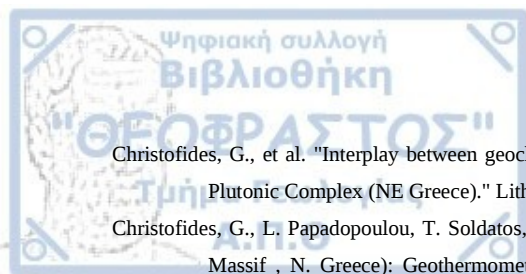


Κατά τον Evans & Vance (1987), το ποσοστό του οξειδίου τιτανίου, όταν είναι χαμηλότερο από 2 % wt, φανερώνει την ύπαρξη μαγματικού επιδότου. Στα δείγματα της εργασίας αυτής, το ποσοστό οξειδίων τιτανίου στα μαγματικά επίδοτα στην περιοχή Παπίκιου κυμαίνεται από 0 % wt (P925) - 0,61 % wt (P903), στην περιοχή της Ελατιάς από 0 % wt (D-5) - 0,26 % wt (D-8B (1)), ενώ στην περιοχή της Σιθωνίας από 0,04 % wt (STH-6) - 0,31 % wt (STH-6). Συνολικά, η ποσότητα του οξειδίου τιτανίου στα μαγματικά επίδοτα που μελετώνται στην εργασία αυτή είναι από 0% wt μέχρι 0,61 % wt, μικρότερο από 2% wt .

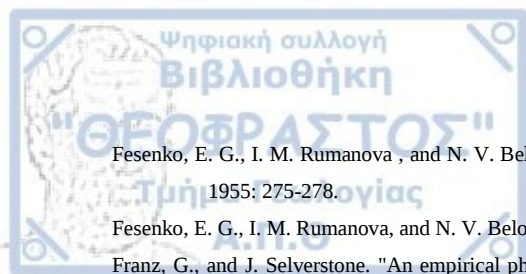


ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

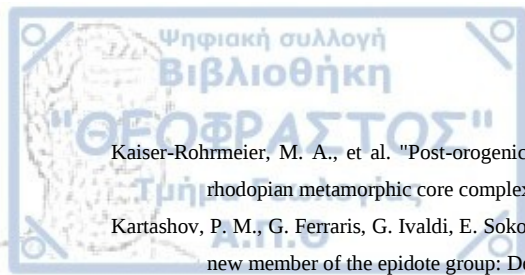
- Ackermann, D., and P. Raase. "Coexisting zoisite and clinozoisite in biotite schist from the Hohe Tauern, Austria." *Contrib. Mineral Petrol.* 42, 1973: 333-41.
- Alvaro, M., R. J. Angel, and F. Camara. "High Pressure behavior of zoisite." *American Mineralogist*, Volume 97, 2012: 1165-1176.
- Armbruster, T., et al. "Recommended nomenclature of epidote-group minerals." *Eur. J. Mineral*, 2006: 551-567.
- Barr, S. R., S. Temperley, and J. Tarney. "Lateral growth of the continental crust through deep level subduction-accretion: a re-." *Lithos*, 1999: 69-94.
- Bauer, S. R., D. Rubatto, K. Krenn, A. Proyer, and G. Hoinkes. "A zircon study from the Rhodope metamorphic complex, N. Greece: Time record of a multistage evolution." *Lithos* 99, 2007: 207-228.
- Belov, N. V., and I. M. Rumanova. "The crystal structure of epidote $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_2\text{O}_{12}(\text{OH})$." *Dokl Akad Nauk SSSR* 89, 1953: 853-856.
- Biagioni, C., et al. "Manganiakasakaite-(La) and Ferriakasakaite-(Ce), Two New Epidote Supergroup Minerals from Piedmont, Italy." *Minerals*, 2019: 353.
- Bigazzi, S. G., G. Christofides, A. D. Moro, and C. Kyriakopoulos. "A contribution to the evolution of the Xanthi pluton (northern Greece): The apatite fission track analysis." *Boll. Soc. Geol. It.*, 113, 1994: 243-248.
- Bird, D. K., and H. C. Helgeson. "Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geologic systems. I. Thermodynamic analysis of phase relations in the system $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$." *Am. J. Sci.* 280, 1980: 907-941.
- Bird, D., and A. R. Spieler. "Epidote in geothermal systems." *Rev Mineral Geochem* 56, 2004: 235-300.
- Blundy, J., and Wood, B. "Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli." *Nature*, Vol. 372, 1994: 452-454.
- Boettcher, A. L. "The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at high pressures and temperatures." *J Petrol* 89, 1970: 168-183.
- Bonazzi, P., and S. Menchetti. "Manganese in monoclinic member of the epidote group: piemontite and related minerals." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004: 495-552.
- Bonazzi, P., S. Menchetti, and A. Palenzona. "Strontioepimontite, a new member of the epidote group, from Val Graveglia, Liguria, Italy." *European Journal of Mineralogy*, 1990: 519-523.
- Bonev, N., and C. Stampfli. "Comment on 'Geochemistry, petrogenesis and tectonic setting of the Samothraki mafic suite, NE Greece: Trace element, isotopic and zircon age constraints' by N. Koglin, D. Kostopoulos and T. Reischmann." *Tectonophysics* 483, 2009: 413-419.
- Bonev, N., and L. Beccaleto. "From syn- to post-orogenic Tertiary extensions in the north Aegean region: constraints on the kinematics in the eastern Rhodope-Thrace, Bulgaria-Greece and the Biga Peninsula northwest Turkey." In *The Geodynamics of the Aegean and Anatolia*, by T. Taymaz, Y. Yilmaz and Y. Dilek, 113-142. London: Geological Society, 2007.
- Brun, J.-P., and Sokoutis, D. "Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece)." *Int. J. Sci. (Geol. Rundsch)*, 96(6), 2007: 1079-1099.
- Brunn, J. H. "Contribution à l'étude géologique du Pinde septentrional et d'une partie de la Macédoine occidentale." *Annales Géologiques des Pays Helleniques* 7, 1956: 1-358.
- Bucher, K., and M. Frey. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- Bucher, K., and R. Grapes. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Berlin Heidelberg: Springer, 2011.
- Burg, J. P., L. E. Ricou, Z. Ivanov, I. Godgriaux, D. Dimon, and L. Klain. "Synmetamorphic nappe complex in the Rhodope massif. Structure and kinematics." *Terra Nov.* 86-15, 1996.
- Burns, R. G., and R. G. Strens. "Structural interpretation of polarized absorption spectra of the Al-Fe-Mn-Cr-epidotes." *Mineral. Mag.* 36, 1967: 204-226.
- Burt, D. M. "Mineralogy and Petrology of Skarn Deposits." *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 1977: 859-873.
- Caimcross, B. "Connoisseur's Choice: Tanzanite, Gem Variety of Zoisite, Merelani Hills, Simanjiro District, Manyara Region, Tanzania." *Rocks & Minerals*, Volume 94, Issue 6, October 10, 2019: 530-539.
- Cenki-Tok, B., A. Ragu, T. Armbruster, C. Chopin, and O. Medenbach. "New Mn- and rare-earth-rich epidote-group minerals in metacherts manganiandrosite-(Ce) and vanadoandrosite-(Ce)." *Eur. J. Mineral*, 2006: 569-582.
- Christofides, G., A. Koroneos, A. Soldatos, G. Eleftheriadis, and A. Killias. "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*, 2001: Vol. 13, 73-89.
- Christofides, G., C. D'Amico, A. Del Moro, G. Eleftheriadis, and C. Kyriakopoulos. "Rb-Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex (Greece)." *European Journal of Mineralogy* Volume 2 Number 1, 2 14, 1990: p.79-88.



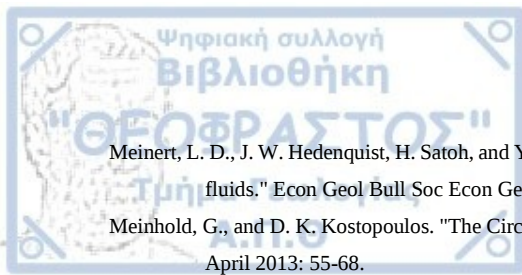
- Christofides, G., et al. "Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction : An example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece)." *Lithos* 95 , 2007: 243-266.
- Christofides, G., L. Papadopoulou, T. Soldatos, and A. Koroneos. "Crystallization conditions of the Xanthi Plutonic Complex (Rhodope Massif , N. Greece): Geothermometry and Geobarometry." *Scientific Annals, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki. Thessaloniki, Greece*, 2010. 199-207.
- Chukanov, N. V., J. Gottlicher, S. Mockler, Z. Sofer, K. V. Van, and D. I. Belakovskiy. "Askagenite-(Nd), $Mn+2NdAl_2Fe+3(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$, a new mineral of the epidote supergroup." *New Data on Minerals*, Vol. 45, 2010: 17-22.
- Cornelius, M. L. "Geologische Beobachtungen im Gebiet des Forno-Gletschers (Engadin)." *Centralblatt für Mineral Geol Palaontol* 1913, 8, 1915: 246-252.
- D'Amico, C., G. Christofides, G. Eleftheriadis, G. Maria B., R.-I. Campana, and T. Soldatos. "The Sithonia Plutonic Complex (Chalkidiki, Greece)." *Miner. Petrogr. Acta*, 1990: 143-177.
- Dawes, R. L., and B. W. Evans. "Mineralogy and geothermobarometry of magmatic epidote-bearing dikes, front range, Colorado." *Geol Soc Am Bull* 103, 1991: 1017-1031.
- Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman. *Epidote group*. In: Deer W.A., Howie R.A. , Zussman J. *Disilicates and ring silicates*. Second edition. London: Longman Scientific and Technical , 1986.
- Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman. *Rock-forming minerals*. London: Longmans, 1962.
- DeWet, A. P., J. A. Miller, M. J. Bickle, and H. J. Chapman. "Geology and geochronology of the Arnea, Sithonia and Oinoupolis intrusions, Chalkidiki peninsula, Northern Greece." *Tectonophysics*, 161, 1989: 65-79.
- Dimades, E., and S. Zachos. "Geological map of Rhodope 1:200.00." IGME, 1985.
- Dimitrijevic, M. D. *Geology of Yugoslavia*. Belgrade: Geology of Yugoslavia, 1997.
- Dinter, D. A. "Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, northeastern Greece: Origin of the north Aegean basin." *GSA Bull.* 110, 1998: 1208-1230.
- Dinter, D. A., and L. Royden. "Late Cenozoic extension in northern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex." *Gology*, 21, 1993: 45-48.
- Dollase, W. A. "Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite." *Am. Mineral.* 53, 1968: 1882-98.
- . "Crystal structure and cation ordering of piemontite." *American Mineralogist* 54, 1969: 710-717.
- . "Refinement of the crystal structures of epidote , allanite and hancockite." *The American Mineralogist*, Vol. 56, March-April 1971.
- Drakoulis, A. "Petrological and geochemical study of Mt Papikion pluton." *Dissertation thesis, Thessaloniki*, 2019.
- Drakoulis, A., A. Koroneos, T. Soldatos, and L. Papadopoulou. "Mineralogy and chemistry of amphiboles and thermobarometry of Papikion Mt Pluton Rhodope, Northern Greece." *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. XLVII 2013. Chania, 2013. 373.
- Einaudi, M. T. "General features and origin of skarns associated with porphyry copper plutons." In *Advances in geology of porphyry copper deposits*, by S. R. Titley, 185-210. Tucson, Southwestern North America: University of Arizona Press, 1982a.
- Einaudi, M. T., and D. M. Burt. "Introduction, terminology, classification, and composition of skarn deposits." *Econ Geol* 77, 1982: 745-754.
- Einaudi, M. T., and L. D. Meinert. "Skarn deposits." *Econ Geol*, 75th Anniversary volume , n.d.: 317-391.
- Eleftheriadis, G., W. Frank, and K. Petrakakis. "Ar/Ar dating and cooling history of the pangeon granitoids, Rhodope massif (Eastern Macedonia, Greece)." *Bulletin of Geological Society of Greece* , Σεπτέμβριος 2001: 911-916.
- Elias-Herrera, M., and F. Ortega-Gutierrez. "Caltepec fault zone: An Early Permian dextral transpressional boundary between the Proterozoic Oaxacan and Paleozoic Acatlan complexes, southern Mexico, and regional tectonic implications." *Tectonics* 21: 10.1029/2000TC001278, 2002.
- Ellis, D. J., and A. B. Thompson. "Subsolidus and partial melting reactions in the quartz excess $CaO+MgO+Al_2O_3+SiO_2+H_2O$ system under water-excess and water-deficient conditions to 10 kbar: some implications for the origin of peraluminous melts from mafic rocks." *J Petrol* 27, 1986: 91-121.
- Enami, M., and S. Banno. "Zoisite-clinozoisite relations in low-to medium-grade high-pressure metamorphic rocks and their implications." *Mineralogical Magazine*, Vol. 43, 1980: 1005-1013.
- Enami, M., J. G. Liou, and C. G. Mattinson. "Epidote minerals in high P/T metamorphic terranes: Subduction zone and high-to ultrahigh-pressure metamorphism." *Rev Mineral Geochem* 56, 2004: 347-398.
- Evans , B. W., and J. A. Vance. "Epidote phenocrysts in dacitic dikes , Boulder Country, Colorado." 1987: 178-185.
- Fehr, K. T., and S. Heuss-Aßbicher. "Intracrystalline equilibria and immiscibility gap along the join clinozoisite-epidote: An experimental and ^{57}Fe Mossbauer study." *N. Jb. Mineral Abh* 172, 1997: 43-67.



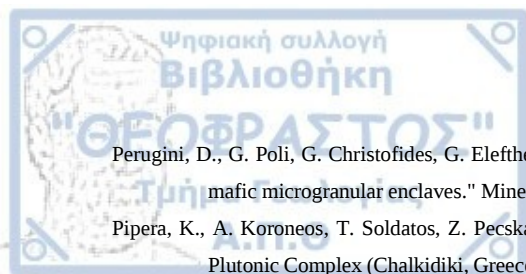
- Fesenko, E. G., I. M. Rumanova, and N. V. Belov. "The crystal structure of zoisite ." Proceedings of the USSR Academy of Sciences 102, 1955: 275-278.
- Fesenko, E. G., I. M. Rumanova, and N. V. Belov. "Crystal structure of zoisite ." Kristallografiya SSSR, 1956: 132-151.
- Franz, G., and J. Selverstone. "An empirical phase diagram for the clinozoisite-zoisite transformation in the system $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Fe}+3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$." Am Mineral 77, 1992: 631-642.
- Franz, G., E. A. Smelik, and P. Dulski. "Zoisite-clinozoisite bearing pegmatites and their importance for decompressional melting in eclogites." Eur J Mineral 7, 1995: 1421-1436.
- Frei, D., A. Liebscher, A. Wittenberg, and C. S.J. Shaw. "Crystal chemical controls on rare earth element partitioning between epidote-group minerals and melts: an experimental and theoretical study." Contrib Mineral Petrol 146, 2003: 192-204.
- Georgiadis, I. K., E. Tzamos, N. Kantiranis, L. Papadopoulou, A. Tsirambidis, and A. Filippidis. "On the mineralogy of the wollastonite from Xanthi-Kimmeria (Thrace, Greece), Soldatos Special Vol." Aristotle Univ. Thessaloniki, 101, 2012: 17-21.
- Ghent, E. D. "Tremolite and H_2O activity attending metamorphism of hornblende-plagioclase-garnet assemblages." Contrib Mineral Petrol 98, 1988: 163-168.
- Giere, G., and S. S. Sorensen. "Allanite and other REE-rich epidote-group minerals." Rev Mineral Geochem 56, 2004: 431-494.
- Giuli, G., P. Bonazzi, and S. Menchetti. "Al-Fe disorder in synthetic epidotes: a single-crystal diffraction study." American Mineralogist, 1999: 933-936.
- Gocev, P. "The place of Strandza in the Alpine structure of the Balkan Peninsula." Rev. Bul. Geol. Soc. 40, n.d.: 27-46.
- Goldschmidt, V. M. "Die Kontaktmetamorphose im Kristianagebiet." Mat.-Naturv. Kl, no1, 1911: 483.
- Gottardi, G. "Dati ed osservazioni sulla struttura dell'epidoto ." Period Mineral, 1954: 245-250.
- Grapes, R. H., and P.W. O. Hoskin. "Epidote group minerals in low-medium pressure metamorphic terranes ." Rev Mineral Geochem 56, 2004: 301-345.
- Gromet, P. L., and L. T. Silver. "The genesis of basaltic magmas." Contrib Mineral Petrol 15, 1983: 103-190.
- Harris, C., N. Hlongwane, N. Gule, and R. Scheepers. "Origin of tanzanite and associated gemstone mineralization at Merelani, Tanzania." South Africa Journal of Geology 117, 2014: 15-30.
- Hauy, R. F. Traite' de Mineralogie. 1822.
- Haüy, R. J. "Epidote." Traite' de Mineralogie, 1801: 102-133.
- Hickmott, D. D., S. S. Sorensen, and P. S.Z. Rogers. "Metasomatism in a subduction complex: Constraints from microanalysis of trace elements in minerals from garnet amphibolite from the Catalina Schists." Geology 20, 1992: 347-350.
- Himmerkus, F., B. Anders, T. Reischmann, and D. Kostopoulos. "Godwana-derived terranes in the northern Hellenides." Geol. Soc. Am. Mem. 200, 2007: 379-390.
- Himmerkus, F., T. Reischmann, and D. Kostopoulos. "Late Proterozoic and Silurian basement units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: The significance of terrane accretion in the Hellenides." Geol. Soc. London Spec. Publ., 260, 2006: 35-50.
- . "Serbo-Macedonian revisited: A Silurian basement terrane from northern Godwana in the Internal Hellenides, Greece." Tectonophysics, 473(1-2), 2009: 20-35.
- Holdaway, M. J. "Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of $f\text{CO}_2$ and Fe content." Contrib. Mineral. Petrol. 37, 1972: 307-40.
- Howie, R. A. Minerals. London: Elsevier, 2005.
- Ito, T. "X-ray studies on polymorphism." chapter 5. Tokyo: Maruzen Co, 1950.
- Ito, T., N. Morimoto, and R. Sadanga. "On the structure of Epidote." Acta Crystallographica, 1954: 53-59.
- Ivanov, Z. "Position tectonique, structurale, geologique et evolution alpidique du Massif du Rhodope-Reunion exteard." Soc. Geol. Fr Bulg Guide, 1985: pp 1-31.
- Jacobshagen, V. Geologie von Griechenland. Berlin-Stuttgart: Gebruder Borntraeger, 1986.
- Jahn-Awe, S., D. Pleuger, D. Frei, N. Georgiev, N. Froitzheim, and T. J. Nagel. "Time constraints for low-angle shear zones in the Central Rhodope (Bulgaria) and their significance for the exhumation of high-pressure rocks." Int. J. Earth Sci. (Geol Rundsch), 101(7), 2012: 1971-2004.
- Javier-Callata, Henry, and Watanabe, Shiguo. "Crystal field effect on EPR and optical absorption properties of natural green zoisite." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013: 505-511.
- Johannes, W. "Constraints on the origin of Archean trondhjemites based on phase relationship of Nuk gneiss with H_2O at 15 kbar." Contrib Mineral Petrol 100, 1980: 35-46.
- Johnson, M. C., and M. J. Rutherford. "Experimental calibration of the aluminium-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks." Geology 17, 1989: 837-841.



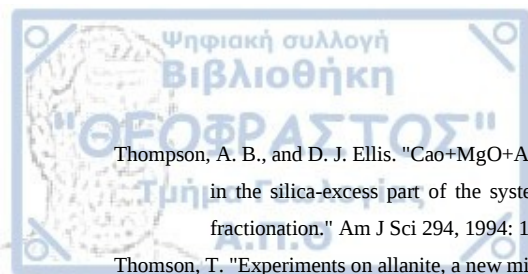
- Kaiser-Rohrmeier, M. A., et al. "Post-orogenic extension and hydrothermal ore formation: High-precision geochronology of the central Rhodopean metamorphic core complex (Bulgaria-Greece)." *Econ. Geol.*, 108, 2013: 681-718.
- Kartashov, P. M., G. Ferraris, G. Ivaldi, E. Sokolova, and C. A. McCammon. "Ferriallanite-(Ce), $\text{CaCeFe+3AlFe+3[SiO}_4\text{][Si}_2\text{O}_7\text{]O(OH)}$, a new member of the epidote group: Description, X-ray and Mossbauer study." *Can. Mineral.*, 40, 2002: 16421-1648.
- Katirtzoglou, C. "Geology and mineralization of the area around Xylagani, Thace, NE Greece." Final Report to the EEC, 1986: Contract MSN-133 GR.
- Kauffmann, G., F. Kockel, and H. Mollat. "Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece)." *Bull. Soc. Geol. France*, 7(2), 1976: 225-230.
- Kilias, A., and D. Mountrakis. "Kinematics of the the crystalline sequence in the western Rhodope massif." *Geologica Rhodopica*, 2, 1990: 100-116.
- Kilias, A., G. Falalakis, and D. Mountrakis. "Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece)." *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch)*, 88(3), 1999: 513-531.
- Kilias, A., G. Falalakis, and D. Mountrakis. "Alpine tectonometamorphic history of the Serbomacedonian metamorphic rocks: implication for the tertiary unroofing of the Serbomacedonian-Rhodope metamorphic complexes (Macedonia, Greece)." *Mineral Wealth*, 105, 1997: 32-50.
- Kober, L. "Das alpine Europa und sein Rahmen. Ein geologisches Gestaltungsbild, Berlin, Borntraeger." 1931: pp. 310.
- Kockel, F., H. Mollat, and H. W. Walther. *Erläuterungen zur Geologische Karte der Chalkidiki und Angrenzender Gebiete*, vol. 119. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 1977.
- . "Geologie des Serbo-Macedonischen Massivs und seines mesozoischen Rahmens (Nordgriechenland)." *Geologisches Jahrbuch* 89, 1971: 529-551.
- Kokkinakis, A. "Orthit in magmatischen Gesteine des Symvolon-Gebirges und des Kavala-Gebietes (Nordgriechenland)." *N. Jb Min. Abh.* 138, 1980: 31-38.
- Kolitsch, U., S. J. Mills, R. Miyawaki, and G. Blass. "Ferriallanite-(La), a new member of the epidote supergroup from the Eifel, Germany." *Eur. J. Mineral.*, March 2012: 741-747.
- Kostopoulos, D., T. Reischmann, and S. Sklavounos. "Paleozoic and Early Mesozoic magmatism and metamorphism in the Serbo-Macedonian Massif, Central Macedonia, North Greece." *EUG XI, Journal of Conference Abstracts*, 6, 2001: p. 318.
- Kounov, A., et al. "Evidence for a Cadomian ophiolite and magmatic-ARC COMPLEX IN SW Bulgaria." *Precambrian Res.*, 2012: 212-213, 275-295.
- Krohe, A., and E. Mposkos. "Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountain (northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks, in: Blundell D.J., Neubauer F. and Von Quadt A. (eds)." *In The timing and location of major ore deposits in an evolving orogen.*, 151-178. London: Geological Society, Special Publication 204, 2002.
- Kydonakis, K., K. Gallagher, J.-P. Brun, M. Jolivet, F. Gueydan, and D. Kostopoulos. "Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope Metamorphic Province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece)." *AGUPublication*, 2014.
- Lakshmi R., S., et al. "Electron paramagnetic resonance, NIR studies on zoisite, clinozoisite and chrom-zoisite minerals." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011: 1240-1244.
- Leterrier, J. *Etude petrographique et geochemique du massif granitique de Querigut (Ariege)*. These docteur es-sciences naturelles. France: Universite de Nancy, 1972.
- Liati, A. *Regional metamorphism and overprinting contact metamorphism of the Rhodope zone, near Xanthi, N. Greece: petrology, geochemistry, geochronology*. Diss, Germany: Tech Univ Braunschweig, 1986.
- Liati, A., and D. Gebauer. "Constraining the prograde and retrograde P-T-t path of Eocene Hp rocks by Shrimp dating of different zircon domains: inferred rates of heating, burial, cooling and exhumation for central Rhodope, northern Greece." *Contrib Mineral Petrol* 135, 1999: 340-354.
- Liati, A., and E. Seidel. "Metamorphic evolution and geochemistry of kyanite eclogites in central Rhodope, northern Greece." *Contrib. Mineral. Petrol*, 123(3), 1996: 293-307.
- Liebscher, A., and G. Franz. *Epidotes*. Washington: Jodi J. Rosso, Mineralogical Society of America, 2004.
- Lilov, P., I. Zagorchev, and I. Peeva. "Rubidium-strontium isochron data on the edge of the metamorphism of the Ograzdenian Complex, Malesevska Mountain." *Geol. Balc.* 13(2), 1983: 31-40.
- Marakis, G. "Geochronology of granites from Macedonia (Greece)." *Ann. Geol. des Pays Helleniques*, 21, 1969: 121-152.



- Meinert, L. D., J. W. Hedenquist, H. Satoh, and Y. Matsuhisa. "Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids." *Econ Geol Bull Soc Econ Geol* 98, 2003: 47-156.
- Meinhold, G., and D. K. Kostopoulos. "The Circum-Rhodope Belt, northern Greece: Age, provenance, and tectonic setting." *Tectonophysics*, April 2013: 55-68.
- Miyajima, H., S. Matsubara, R. Miyawaki, and K. Hirokawa. "Niigataite, $\text{CaSrAl}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$: Sr-analogue of clinozoisite, a new member of the epidote group from the Itoigawa-Ohmi district, Niigata Prefecture, central Japan." *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, 2003.
- Moench, R. H. "Comment on "Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crystal evolution in the accreted terranes of northwestern North America" and "Magmatic epidote and its petrologic significance"." *Geology* 14, 1986: 187-188.
- Mokhtari, A. A. M., H. Kouhestani, and K. Gholizadeh. "Mineral chemistry and formation conditions of calc-silicate minerals of Qozlou Fe skarn deposit, Zanjan Province, NW Iran." *Arabian Journal of Geosciences*, 2019: 12:658.
- Moorbath, S., and I. Zagorcev. "Rubidium-strontium isotopic data on the age of the first granitoid complex (Smilovene and Hisar plutons) in Sastinska Sredna Gora." *Geol Balc* 13(3), 1983: 3-14.
- Mouchos, E., L. Papadopoulou, J. B. Williamson, and G. Christofides. "Marialitic Scapolite occurrence from the Kimmeria- Lefkopetra Metamorphic contact, Xanthi (N. Greece)." *Bulletin of the Geological Society of Greece*, May 2016: 25-27.
- Mposkos, E. "Cretaceous and tertiary tectonometamorphic events in Rhodope zone (Greece). Petrological and geochronological evidences." *Bull Geol Soc Greece*, 32(3), 1998: 59-67.
- Mposkos, E., A. Liati, C. Katagas, and N. Arvanitides. "Petrology of the metamorphic rocks of western Rhodope, Drama area, N. Greece." In *Geologica Rhodopica 2*, by K. Soldatos and (Ed.), 127-142. Proc 2nd Hell.-Burg. Symp., Thessaloniki 1989: Aristotle Univ. Press. Thessaloniki, Greece, 1990.
- Nagasaki, A., and E. Masaki. "Sr-bearing zoisite and epidote in ultra-high pressure (UHP) metamorphic rocks from the Su-Lu province, eastern China: An important Sr reservoir under UHP conditions." *American Mineralogist*, Volume 83, 1998: 240-247.
- Nagashima, M., T. Armbruster, M. Akasaka, and T. Minakawa. "Crystal chemistry of Mn- Sr-rich and REE-bearing piemontite from the Kamisugai mine in the Sambagawa metamorphic belt, Shikoku, Japan." *Journal of Mineralogical and Petrological Science*, Volume 105, 2010: 142-150.
- Naney, M. T. "Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granitic systems." *Am J Sci* 283, 1983: 993-1033.
- Nedelec, A., D. Minyem, and P. Barbey. "High-P-high-T anatexis of archen tonalitic gray gneisses-the Eseka migmatites, Cameroon." *Precambrian Res* 62, 1993: 191-205.
- Nesbitt, R. W., et al. *The Geological Setting of Base Metal Mineralisation in the Rhodope Region*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
- Nichollis, I. A., and A. E. Ringwood. "Effect of water on olivine stability in tholeiites and the production of silica-saturated magmas in the island-arc environment." *J Geol* 81, 1973: 285-300.
- Nicollet, C., A. Leyreloup, and C. Dupuy. "Petrogenesis of high pressure trondhjemitic layers in eclogites and amphibolites from Southern Massif Central France." In *Trondhjemites, dacites, and the related rocks. Developments in Petrology. Vol.6*, by Bakee F., 435-463. Amsterdam Oxford New York: Elsevier, 1979.
- Okrusch, M., and H. E. Frimmel. *Mineralogy, an introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits*. Berlin, Germany: Springer, 2020.
- Pandit, D., M. K. Panigrahi, and T. Moriyama. "Constraints from magmatic and hydrothermal epidotes on crystallization of granitic magma and sulfide mineralization in Paleoproterozoic Malanjkhand Granitoid, Central India, Dinesh." *Chemie der Erde*, 2014: 715-733.
- Papadopoulos, A., G. Christofides, G. Pe-Piper, A. Koroneos, and L. Papadopoulou. "Geochemistry of beach sands from Sithonia Peninsula (Chalkidiki, Northern Greece)." *Miner Petrol*, 2015: 53-66.
- Papadopoulos, C., and A. Kiliadis. "Altersbeziehungen zwischen metamorphose und deformation in zentralen Teil des Serbomazedonischen Massivs (Vertriskos Gebirge, Nord-Griechenland)." *Geol. Rundsch.*, 74(1), 1985: 77-85.
- Papanikolaou, D. "Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and terrane paleogeography in the Hellenides." *Lithos*, 108, 2009: 262-280.
- Papanikolaou, D., and A. Panagopoulos. "On the structural style of the Southern Rhodope, Greece." *Geol. Balc.*, Sofia, 11(3), 1981: 13-22.
- Pattnaik, S. K. "Petrology of the Bhela-Rajna alkaline complex, Nuapara District, Orissa." *J Geol Soc India* 48, 1996: 27-40.
- Peacor, D. R., and P. J. Dunn. "Dollaseite-(Ce) (magnesium orthite redefined): Structure refinement and implications for F+Mn substitutions in epidote-group minerals." *American Mineralogist*, Volume 73, 1988: 838-842.
- Perugini, D., G. Poli, G. Christofides, G. Eleftheriadis, A. Koroneos, and T. Soldatos. "Mantle-derived and crustal melts dishotomy in northern Greece: spatiotemporal and geodynamic implications." *Geological Journal*, 39, 2004: 63-80.



- Perugini, D., G. Poli, G. Christofides, G. Eleftheriadis, and A. Koroneos. "Magma mixing in the Sithonia Complex, Greece: evidence from mafic microgranular enclaves." *Mineralogy and Petrology* 78, 2003: 173-200.
- Pipera, K., A. Koroneos, T. Soldatos, Z. Pecskey, and G. Christofides. "K/Ar mineral geochronology of the northern part of the Sithonia Plutonic Complex (Chalkidiki, Greece): implications for its thermal history and geodynamic interpretation." *Geologica Carpathica*, April 2013: 133-140.
- Pirajno, F. *Hydrothermal processes and mineral systems*. Berlin: Springer, 2009.
- Poli, S., and M. W. Schmidt. "The high-pressure stability of zoisite and phase relationships of zoisite-bearing assemblages." *Contrib Mineral Petrol*, 1998: 162-175.
- Poli, S., and M. W. Schmidt. "H₂O transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic zones." *J Geophys Res* 100, 1995: 22299-22314.
- Powell, R., and T. Holland. "Optimal geothermometry and geobarometry." *Am Mineral* 79, 1994: 120-133.
- Puziewicz, J., and J. Koepke. "Partial melting of garnet-hornblende granulites and the crystallisation of igneous epidote in the Niedzwiedz Amphibolite Massif (Fore-Sudetic Block, SW Poland)." *Neues Jb Miner Monat* 12, 2001: 529-547.
- Raith, M. "The Al-Fe(3) epidote miscibility gap in a metamorphic profile through the Pennic series of the Tauern Window, Austria." *Contrib. Mineral Petrol.* 57, 1976: 99-117.
- Rice, J. M., and J. M. Ferry. "Buffering, infiltration, and the control of intensive variables during metamorphism." In *Characterization of metamorphism through mineral equilibria (Reviews in mineralogy, vol1)*, by J. M. Ferry, 263-326. Washington D.C.: Mineral Soc AM, 1982.
- Ricou, L.-E., J.-P. Burg, I. Godfriaux, and Z. Ivanov. "Rhodope and Vardar: The metamorphic and the orostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe." *Geodinamica Acta*, 11(6), 1998: 285-309.
- Roberts, M. P., and J. D. Clemens. "Low pressure stability of magmatic epidote in granitoid plutons: Field and experimental evidence." 4th Ann. Thematic and research in progress meeting. V.S.G. Univ. of Liverpool, 1994.
- Robertson, A.H. F., and J. E. Dixon. "Introduction: aspects of the geological evolution of the Eastern Mediterranean." In *Tectonic evolution of the Eastern Mediterranean*, by A.H. F. Robertson and J. Dixon, 1-74. London: Geological Society (Special publication), 1984.
- Rumanova, I. M., and T. V. Nickolaeva. "Crystal structure of orthite." *Soviet Phys-Chrystallography*, 1960: 789-795.
- Sakellariou, D. *The geology of the Serbomacedonian massif in the northeastern Chalkidiki peninsula, North Greece*. Ph.D. thesis, Univ. Mainz, 177 pp., 1989.
- Sapountzis, E., K. Soldatos, G. Eleftheriades, and G. Christofides. "Contribution to the study of the Sithonia Plutonic Complex (N. Greece)." *Ann. Geol. Pays Hellen.* 28, 1976: 99-134.
- Schliestedt, M., and W. Johannes. "Melting and subsolidus reactions in the system K₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: corrections and additional experimental data." *Contrib Mineral Petrol* 88, 1984: 403-405.
- Schmidt, M. W., and A. B. Thompson. "Epidote in calc-alkaline magmas: An experimental study of stability, phase relationships, and the role of epidote in magmatic evolution." *American Mineralogist*, Volume 81, 1996: 462-474.
- Schmidt, M. W., and S. Poli. "The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: experiments in CASH to 92 kbar and implications for the pressure of hydrous phases in subducted lithosphere." *Earth Planet Sci Lett* 124, 1994: 105-118.
- . "Magmatic Epidote." *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol.56, 2004: 399-430.
- Shabynin, L. I. *Formatsiya magnezial'nykh skarnov*. Moscow: Nauka Press, 1973.
- . *Rudnye mestorozhdenia i formatsii magnezial'nykh skarnov*. Moscow: Nedra Press, 1974.
- Sial, A. N. "Contrasting Metaluminous Magmatic Epidote-Bearing Granitic Suits from two Precambrian Foldbelts in Northeast Brazil*." *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, January 1993: 65.
- Sial, A. N., A. J. Toselli, J. Saavedra, M. A. Parada, and V. P. Ferreira. "Emplacement, petrological and magnetic susceptibility characteristics of diverse magmatic epidote-bearing granitoid rocks in Brazil, Argentina and Chile." *Lithos* 46, 1999: 3667-392.
- Skarpelis, N., and A. Liati. "Wollastonite and associated copper mineralization in the contact metamorphic aureole for Kimmeria, Xanthi, N. Greece." *Bull. Geol. Soc. Greece*, 25/2, 1991: 369-377.
- Soldatos, T., A. Koroneos, A. Del Moro, and G. Christofides. "Evolution of the Elatia Plutonite (Hellenic Rhodope Massif, N. Greece)." *Chemie der Erde* 61, 2001: 92-116.
- Šoster, A., et al. "Geochemistry of Bashibos-Bajrambos metasedimentary unit, Serbo-Macedonian massif, North Macedonia: Implications for age, provenance and tectonic setting." *Geochemistry* 80(4), 2020.
- Strens, R.G. J. "Stability and relations of the Al-Fe epidotes." California, 1965.



- Thompson, A. B., and D. J. Ellis. "CaO+MgO+Al₂O₃+SiO₂+H₂O to 35 kbar : amphibole, talc, and zoisite dehydration and melting reactions in the silica-excess part of the system and their possible significance in subduction zones, amphibolite melting, and magma fractionation." *Am J Sci* 294, 1994: 1229-1289.
- Thomson, T. "Experiments on allanite, a new mineral from Greenland. ." *R. Soc Edinburgh Trans* 8, 1810: 371-386.
- Tranos, M. D., A. A. Kilias, and M. D. Mountrakis. "Emplacement and deformation of the Sithonia granitoid pluton (Macedonia, Greece)." *Bulletin of Geological Society of Greece*, 28, 1993: 195-211.
- Treloar, P. J. "Chromian muscovites and epidotes from Outukumpu, Finland." *Minal Mag* 51, 1987a: 593-599.
- Treloar, P. J. "The Cr-minerals of Outukumpu-their chemistry and significance." *J Petrol* 28, 1987b: 867-886.
- Tröger, W. E. *Optische Bestimmung der Gesteinsbildenden Minerale, Teil 2. Textband.* Stuttgart: E. Schweizerbarth'sche Verlagsbuchhandlung, 1967.
- Tulloch, A. J. "Secondary Ca-Al Silicates as Low-Grade Alteration Products of Granitoid Biotite." *Contrib. Mineral. Petrol.* 69, 1979: 105-117.
- Ueda, T. "The crystal structure of allanite, OH(Ca,Ce)₂(Fe³⁺+Fe²⁺)Al₂OSi₂O₇SiO₄." *Mem Coll Sci Univ Kyotot* B12, 1995: 145-163.
- Varlamov, D. A., V. N. Ermolaeva, N. V. Chukanov, S. Jancev, M. F. Vigasina, and P. Yu. Plechov. "New Data on Epidote-Supergroup Minerals: Unusual Chemical Compositions, Typochemistry, and Raman Spectroscopy." *Geology of Ore Deposits*, Vol 61, 2019: 827-842.
- Vlach Silvio, R. F. "Micro-structural and compositional variations of hydrothermal epidote-group." *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 2012: 407-425.
- Von Braun, E. "The Rhodope question viewed from eastern Greece." *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* 144, 1993: 406-418.
- Voudouris, P., A. Xinou, C. Kanellopoulos, M. Kati, C. Mavrogonatos, and P. Lyberopoulos. "A new occurrence of pyrophanite from the amphibolite-hosted skarn in Western Kimmeria, Xanthi, Northern Greece." *13th International Congress of the Geological Society of Greece. Chania: Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2013.
- Vyhnal, C. R., H. Y. McSween, and J. A. Speer. "Hornblende chemistry in southern Appalachian granitoids: implications for aluminium hornblende thermobarometry and magmatic epidote stability. ." *Am Mineral* 76, 1991: 176-188.
- Winkler, H. G. F. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1915.
- Winter, J. D. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology.* New York: Cambridge University Press, 2009.
- Wise, M. A. "The petrologic significance of epidote in granitic pegmatites." *The Canadian Mineralogist*, Vol. 57, 2019: 817-819.
- Zen, E. "Tectonic significance of high-pressure plutonic rocks in the western cordillera of North America." In *Metamorphism and Crustal Evolution of the Western United States*, by W. G. Ernst, 41-67. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1988.
- Zen, E., and J. M. Hammarstrom. "Reply on comments on"Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crystal evolution in the accreted terranes of northwestern North America"and"Magmatic epidote and its petrological significance"by AJ Tulloch and RH Moench." *Geology* 12, 1986: 512-518.
- Zen, E-an, and J. M. Hammarstrom. "Magmatic epidote and its petrologic significance." *Geology* 12, 1984: 515-518.
- Zhu, C., and D. A. Sverjensky. "Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1991: 1837-1858.
- Δημητριάδης, Σ. *Εισαγωγή στην πετρολογία των μεταμορφωμένων πετρωμάτων.* Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γιαχουδή, 1988.
- Θεωδωρίκας, Σ. Σ. *Ορυκτολογία-Πετρολογία.* Θεσσαλονίκη: Γραφικές Τέχνες "Μέλισσα", 2013.
- Θεωδωρίκας, Σ.Σ. *Γεωχημεία.* Θεσσαλονίκη: Γραφικές Τέχνες "Μέλισσα", 2014.
- Κεραμιδάς, Κ., Γ. Βουτσάς, Γ. Χριστοφίδης, and Γ. Ελευθεριάδης. "Μαγματικό επίδοτο από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Χαλκιδική): Σύγκριτική Γεωχημεία και κρυσταλλική δομή." *2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας.* Θεσσαλονίκη, 2005. 153-161.
- Μουντράκης, Δ. *Γεωλογία και Γεωτεκτονική Εξέλιξη της Ελλάδας.* Θεσσαλονίκη: University studio press, 2010.
- Σαουντζής, Η. Σ., and Γ. Θ. Χριστοφίδης. *Ορυκτοδιαγνωστική.* Θεσσαλονίκη: University Studio Press, 1985.
- Σολδάτος, Τ. *Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατίας (Κεντρική Ροδόπη). Διδακτορική Διατριβή.* Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Επιστημονική Επιτηρίδα της Σχολής Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ, 1985.
- Χριστοφίδης, Γ. Θ. *Συμβολή εις την μελέτη των πλουτωνίων πετρωμάτων της περιοχής Ξάνθης.* Διδακτορική Διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1977.
- Χριστοφίδης, Γ., and Τ. Σολδάτος. *Οπτική Ορυκτολογία.* Γιαχουδή, 2012.

