

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	71-77	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	-------	---------------------

## **ΖΩΝΩΔΕΙΣ Ca-ΟΥΧΟΙ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΕΣ ΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΜΥΡΙΔΑΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΝΑΞΟΥ, ΝΑ ΕΛΛΑΔΑ**

Μιχαηλίδης Κ., Σοφιάνσκα Ε., Σολδάτος Τ.

*Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, kleopas@geo.auth.gr, asofians@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr*

### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Μελετούνται τουρμαλίνες που έχουν βρεθεί στα κοιτάσματα σμύριδας της νήσου Νάξου. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι του ορυκτού παρουσιάζουν χαρακτηριστική οπτική ζώνωση με φωτεινόχρωμους κυανοπράσινους πυρήνες και πιο σκοτεινόχρωμες περιφερειακές ζώνες. Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή έδειξαν ότι οι τουρμαλίνες είναι ασβεστιούχοι και συνήθως με χημική ζώνωση. Οι πυρήνες έχουν σύσταση στερεού διαλύματος ντραβίτη-σορλίτη, ενώ οι περιφερειακές ζώνες σύσταση σιδηρο-ουβίτη. Η ζώνωση του ορυκτού ερμηνεύεται ως το αποτέλεσμα χημικών και φυσικών μεταβολών του περιβάλλοντος κατά το χρόνο της κρυστάλλωσής του. Η σειρά κρυστάλλωσης άρχισε με έναν υψηλού κενού στη Χ-θέση ασβεστιούχο ντραβίτη-σορλίτη, συνεχίστηκε με ουβίτη και κατέληξε σε σύσταση σιδηρο-ουβίτη. Οι απότομες μεταβάσεις μεταξύ των χρωματικών ζωνών συνοδεύονται από μεταβολές στην περιεκτικότητα σε  $TiO_2$  και στους λόγους  $FeO/(FeO+MgO)$  και  $CaO/(CaO+Na_2O)$ . Η γένεση των μελετηθέντων τουρμαλινών συνδέεται με μια βοριούχο μετασμάτωση των συστατικών του προϋπάρχοντος βωξιτικού υλικού κατά τη μεταμόρφωσή του.

### **ABSTRACT**

## **ZONED Ca-BEARING TOURMALINES FROM EMERY DEPOSITS OF NAXOS ISLAND, SOUTHEASTERN GREECE**

Michailidis K., Sofianska E., Soldatos T.

*Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, kleopas@geo.auth.gr, asofians@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr*

Tourmalines from the emery deposits of Naxos island are studied. Most of their crystals display a characteristic optical zoning with light-blue-green cores and darker rims. Electron microprobe analyses reveal that tourmalines are Ca-rich and usually display chemical zoning. The cores of the crystals have a composition of dravite-schorl solid-solution, while the rims a feruvite composition. Tourmaline zoning reflects a growth in a physically and chemically fluctuating environment. The crystallization sequence started with a high X-site vacancy calcium dravite-schorl, continued with uvite and finished with a feruvite composition. Abrupt transitions between the colour zones within single tourmaline crystals are accompanied by relative variations in  $TiO_2$  content and in the  $FeO/(FeO+MgO)$  and  $CaO/(CaO+Na_2O)$  ratios. The studied tourmalines are considered as resulting from a boron-metasomatism on pre-existing bauxitic material during their metamorphism.

### **1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ο τουρμαλίνης είναι ένα συνηθισμένο, επουσιώδες, βοριούχο πυριτικό ορυκτό, που έχει βρεθεί σε μεγάλη ποικιλία λιθολογικών σχηματισμών (π.χ. Dietrich 1985, Henry & Dutrow 1992, Deer et al. 1997) Συχνά χρησιμοποιείται, λόγω της χημικής και φυσικής του σταθερότητας, ως πετρογενετικός δείκτης για τον καθορισμό του γεωλογικού περιβάλλοντος, καθώς και των φυσικοχημικών συνθηκών σχηματισμού του (π.χ. Slack et al. 1984, Henry & Guidotti 1985, Jolliff et al. 1986, Henry & Dutrow 2001, Michailidis & Kassoli-Fourmaraki 1994, Michailidis et al. 1996).

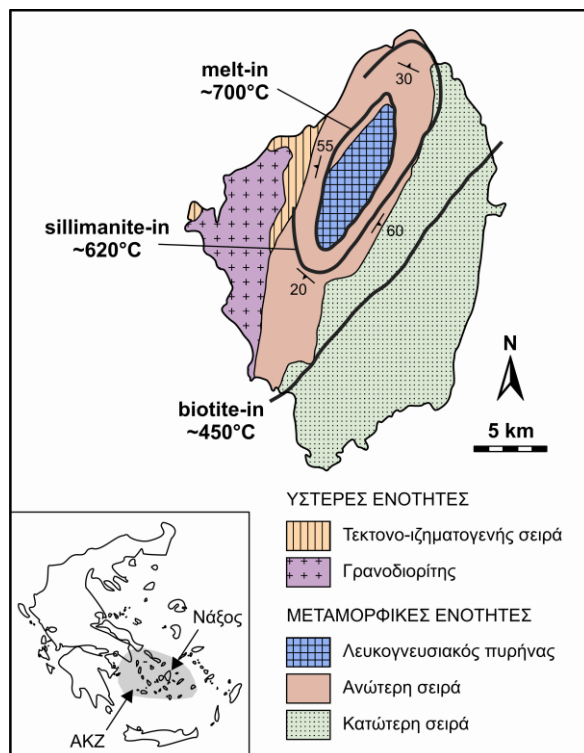
Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρουσίαση των ιστολογικών χαρακτηριστικών και της χημικής σύστασης του τουρμαλίνης που φιλοξενείται στους μεταμορφωμένους καρστικούς βωξίτες της νήσου Νάξου, που είναι γνωστοί ως κοιτάσματα σμύριδας, και να δώσει πετρογενετική ερμηνεία της παρουσίας τους.

### **2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ**

Η νήσος Νάξος (Σχ. 1) ανήκει στην Αιλικής ηλικίας Αττικο-Κυκλαδική ζώνη. Δομείται από γενικής μεταμόρφωσης πετρώματα (μάρμαρα, σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, γνευσίους, μιγματίτες), που έχουν υποστεί 4 διαδοχικά μεταμορφικά επεισόδια από το Ηώκαινο (45 Ma) έως τις αρχές του Πλειοκαίνου ? (10 Ma) (Andriessen et al. 1991). Το M2 μεταμορφικό επεισόδιο (25±5 Ma) με συνθήκες κατά θέσεις  $P=5-7$  kb,  $T=450-700^\circ C$  (πρασινοσχιστολιθική έως αμφιβολιτική φάση), δημιούργησε 7 συγκεντρικές μεταμορφικές ζώνες γύρω από έναν λευκογνευσιακό πυρήνα (Σχ. 1) (Jansen & Schuiling 1976, Buick 1991, Buick & Holland 1989, 1991). Σύμφωνα με τους Buick (1991), Buick & Holland (1991) και Matthews et al. (2002) κατά το μέγιστο της μεταμόρφωσης αναπτύχθηκαν φαινόμενα μερικής τήξης στα βαθύτερα των γνευσίων και δημιουργία πλούσιων σε Si ένυδρων τηγμάτων. Η

διείσδυση και στερεοποίηση αυτών έδωσε γένεση σε πηγματιπο-απλιτικά σώματα μέσα στα μεταμορφωμένα, με ορυκτολογική σύσταση από χαλαζία, αστρίους± τουρμαλίνη ± γρανάτη±μοσχοβίτη. Το M3 επεισόδιο συνδέεται με τη διείσδυση του γρανодиόριτη στη Δ. Νάξο προς το τέλος του Μειοκαίνου (12,1-13,6 Ma) (Wijbrans 1985). Η Νάξος είναι παγκοσμίως γνωστή για την παρουσία της σμύριδας, κυρίως στο ΒΑ της τμήμα, με τη μορφή φακοειδών σωμάτων μέσα στα μάρμαρα, που προέκυψε από γενική μεταμόρφωση αρχικών σωμάτων καρστικού βωξίτη (Feenstra 1985).

Σε αρκετές θέσεις των μεταλλοφόρων σωμάτων της σμύριδας εντοπίστηκε η παρουσία καλά αναπτυγμένων κρυστάλλων τουρμαλίνη, που αποτέλεσε το αντικείμενο έρευνας αυτής της εργασίας.



Σχήμα 1. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της νήσου Νάξου με αποτύπωση των κυριότερων τεκτονο-μεταμορφικών ενοτήτων του M2 επεισοδίου (βλέπε Matthews et al. 2002 και σχετική βιβλιογραφία). ΑΚΖ: Αττικο-Κυκλαδική Ζώνη.

### 3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Η σμύριδα της νήσου Νάξου αποτελείται ορυκτολογικά από κορούνδιο (ή/και διάσπορο), Fe-Ti-ούχα οξείδια (ρουτίλιο, μαγνητίτης, αιματίτης), Fe-Mg-Al-πυριτικά (χλωριτοειδής, χλωρίτης, σταυρόλιθος, κυανίτης, βιοτίτης, μοσχοβίτης, τουρμαλίνης) αλλά και Ca-Al-πυριτικά (μαργαρίτης, επίδοτο, ανορθίτης) (Feenstra 1985), που αντανάκλουν το πλούσιο σε Al, Fe και Ca υλικό του αρχικού καρστικού βωξίτη.

Ο τουρμαλίνης που μελετάται βρίσκεται σε πολλά μεταλλοφόρα σώματα της σμύριδας μαζί με κορούνδιο, μαγνητίτη, ρουτίλιο και μαργαρίτη ως κύρια ορυκτά. Δημιουργεί συναθροίσεις μακροσκοπικά ορατών υπιδιόμορφων έως ιδιόμορφων πρισματικών κρυστάλλων με εξαγωνική διατομή και μαύρο πιασώδες χρώμα. Το μήκος τους φτάνει τα 3 εκ.

Σε λεπτές τομές παρουσιάζεται διαφώτιστος έως

διαφανής συνήθως με έντονο πλεοχροισμό στις πρισματικές τομές. Οι περισσότεροι των κρυστάλλων του παρουσιάζουν χαρακτηριστική οπτική ζώνωση (Σχ. 2). Η εικόνα της ζώνωσης καθορίζεται από τον προσανατολισμό της τομής των κρυστάλλων του ορυκτού. Μπορεί να συνυπάρχουν ζωνώδεις και μη ζωνώδεις τουρμαλίνης στην ίδια τομή. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι η παρουσία δυο συγκεντρικών διάκριτων ζωνών, όπου παρατηρούνται: πυρήνας με ανοιχτόχρωμο κυανοπράσινο χρώμα και σκοτεινόχρωμη κυανοπράσινη περιφερειακή ζώνη (Σχ. 2α). Αυτές αναπτύσσονται συγκεντρικά γύρω από τον άξονα c και είναι παράλληλες προς τις πρισματικές έδρες. Λιγότερο συχνά υπάρχουν τρεις ζώνες ανάπτυξης (Σχ. 2β) ή πολύ λεπτές και πολλές ζώνες (Σχ. 2γ). Αρκετές φορές έχει παρατηρηθεί ζώνωση περιοχική (sector zoning) ή σε ακανόνιστες μορφές (patchy zoning). Σε αρκετές περιπτώσεις οι κρύσταλλοι του τουρμαλίνη μπορεί να περιέχουν σε μικρό αριθμό μεμονωμένους κρυστάλλους ή κόκκους από άλλα ορυκτά της παραγένεσης. Πολλές φορές εκτεταμένες μάζες τουρμαλίνη μπορεί να εγκλείουν σε μια κάπως συμπλεκτική ή κοσκινοειδή μορφή άλλα ορυκτά της παραγένεσης και μάλιστα σε αποστρωγγυλεμένη μορφή. Τέτοιες ιστολογικές σχέσεις μπορεί να αποτυπώνουν ταυτόχρονη κρυστάλλωση, αλλά και ανάπτυξη του τουρμαλίνη σε βάρος των ορυκτών που εγκλείει (π.χ. Kalt et al. 2001).

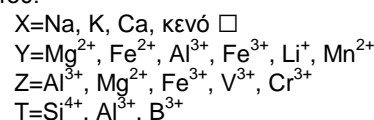
### 4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

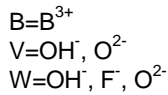
Η ανάλυση τουρμαλίνη με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, ιδιαίτερα με EDS, έχει δυσκολίες λόγω της παρουσίας ελαφρών στοιχείων Li, B, F και Na, καθώς και της παρουσίας νερού που μειώνουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Στην παρούσα εργασία οι τουρμαλίνης αναλύθηκαν στο διατμηματικό εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JSM – 840, εφοδιασμένου με φασματομέτρο LINK AN 1000 EDS. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 15 kV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο και χρόνος μέτρησης 100sec. Η δέσμη ηλεκτρονίων ήταν ελαφρά απο-εστιασμένη με διάμετρο ~5μm για να αποφευχθούν φαινόμενα προσβολής του ορυκτού. Το λογισμικό επεξεργασίας ήταν ZAF-4/FLS της LINK. Χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα ανάλυσης φυσικά ορυκτά ή συνθετικά, καθώς και καθαρά μέταλλα.

Πριν από την ανάλυσή τους τα ορυκτά παρατηρούνταν σε συνθήκες οπισθοδιασκεδάζουσας δέσμης ηλεκτρονίων (BSE back-scattered electrons) για να γίνεται φανερή η πιθανή παρουσία ζώνωσης.

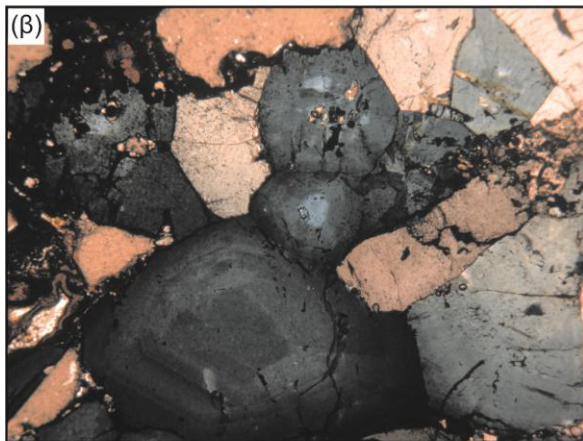
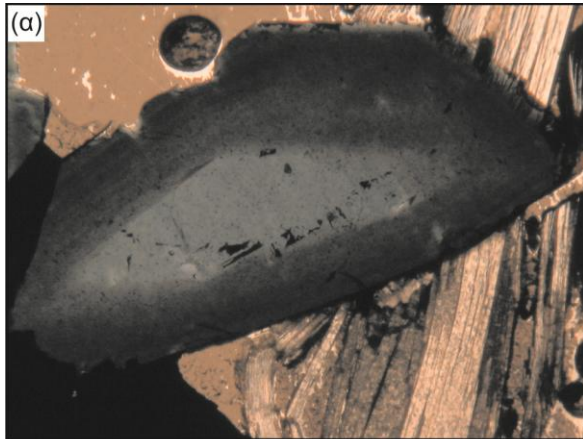
### 5 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΖΩΝΩΣΗ ΣΤΟΝ ΤΟΥΡΜΑΛΙΝΗ

Σύμφωνα με τους Hawthorne & Henry (1999) ο γενικός τύπος δομής των ορυκτών της ομάδας του τουρμαλίνη μπορεί να γραφεί ως  $XY_3Z_6[T_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ , όπου:





Έχουν βρεθεί 13 μέλη τουρμαλινών, ενώ όταν είναι γνωστή η σύσταση των V και W θέσεων μπορούν να αυξηθούν σε 39 υποθετικά μέλη (Hawthorne & Henry 1999). Έχει γίνει σημαντική δουλειά για τη μελέτη της δομής και την ονοματολογία των μελών της ομάδας των τουρμαλινών, ιδιαίτερα μετά τη δυνατότητα που προσφέρεται σήμερα για την ανάλυση και των ελα-



Σχήμα 2. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ζωνωδών κρυστάλλων τουρμαλίνη της Νάξου. 30X, Παράλληλα Nicols. α) Κρύσταλλος τουρμαλίνη με δύο διακριτές συγκεντρικές ζώνες, β) Κρύσταλλος τουρμαλίνη (κάτω) με τρεις ζώνες ανάπτυξης, γ) Κρύσταλλοι τουρμαλίνη με πολλές ζώνες ανάπτυξης.

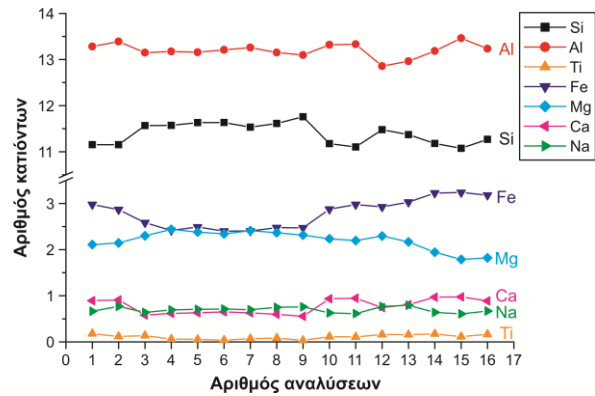
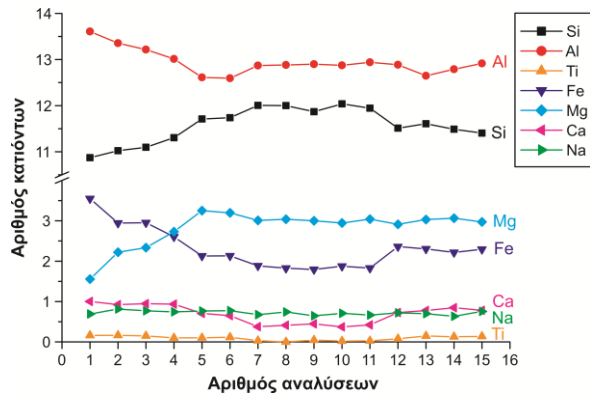
φρών λιθόφιλων στοιχείων (π.χ. Hawthorne et al. 1993, Grice & Ercit 1993, Grice et al. 1993, Burns et al. 1994, MacDonald & Hawthorne 1995). Η X θέση κατέχεται συνήθως από Na αλλά στους πλούσιους σε Al τουρμαλίνες μπορεί να εισέρχεται Ca και να προκύπτουν ασβεστούχα μέλη (Henry & Guidotti 1985). Η πληρότητα της θέσης αυτής μπορεί να είναι <1 αρFu (άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα) και αυτοί οι τουρμαλίνες αναφέρονται ως με έλλειψη αλκαλίων (alkali deficient). Η προσθήκη Ca τείνει να ελαττώσει τις κενές X-θέσεις (X□) (Foit et al. 1989, Hawthorne & Henry 1999).

Κρύσταλλοι τουρμαλίνη της παρούσας μελέτης, με διαφορετική εικόνα ζώνωσης, έχουν αναλυθεί με σάρωση κατά μήκος περιφέρειας-πυρήνα-περιφέρειας. Στο σχήμα 3 δίνεται η εικόνα της κατανομής των στοιχείων σε δυο ζωνώδεις τουρμαλίνες.

Στον πίνακα 1 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ζωνωδών κρυστάλλων τουρμαλίνη από τη σμύριδα της Νάξου. Η κατανομή στο χημικό τύπο έγινε με βάση την παραδοχή: άθροισμα T+Z+Y=15 κατιόντα (εκτός από Na, Ca, K), δηλαδή θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν κενά στις οκταεδρικές ή τετραεδρικές θέσεις και ασήμαντη περιεκτικότητα σε Li (Henry & Dutrow 1996, Henry et al. 1999).

Από το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού (βλέπε και Πιν.1) έγινε σαφές ότι υπάρχουν τα παρακάτω χημικά χαρακτηριστικά:

1. Όλοι οι τουρμαλίνες έχουν κενά στη X-θέση με τιμές ΣX από 0,215 έως 0,948. Οι μικρότερες τιμές παρατηρούνται στους πυρήνες των κρυστάλλων. Με βάση την κατανομή στη X-θέση οι τουρμαλίνες προβλήθηκαν στο τριγωνικό διάγραμμα Ca-(Na+K)-(X-vac) των Hawthorne & Henry (1999), όπου διαπιστώνεται ότι οι πυρήνες χαρακτηρίζονται ως αλκαλιούχοι τουρμαλίνες και τουρμαλίνες με κενά στη X-θέσεις, ενώ οι περιφερειακές ζώνες ως ασβεστιούχοι τουρμαλίνες (Σχ. 4).
2. Το Al είναι αρκετό για να καλύψει μόνο του τη Z-θέση (Z=6).
3. Οι τιμές Ca/(Ca+Na) (Ca#) και Fe/(Fe+Mg) (Fe#) κυμαίνονται μεταξύ 0,345-0,635 και 0,374-0,751 αντίστοιχα. Η προβολή των αναλύσεων στο διάγραμμα Ca# προς Fe# (Σχ. 5) δείχνει ότι οι πυρήνες έχουν σύσταση πολύ πλούσιου σε Ca ντραβίτη-σορλίτη, οι περιφερειακές ζώνες κυρίως σιδηροουβίτη και όπου υπάρχουν ενδιάμεσες ζώνες κυρίως σύσταση ουβίτη.
4. Η προσθήκη Ca τείνει να ελαττώσει τις X□, όπως φαίνεται από την αρνητική σχέση της προβολής του Ca προς X□ (Σχ. 6α).
5. Η αύξηση του Fe και Al συνοδεύεται επίσης από αύξηση του Ca (Σχ. 6β, 6γ).
6. Οι τιμές των λόγων FeO/(FeO+MgO) και CaO/(CaO+Na<sub>2</sub>O) μεταβάλλονται μεταξύ 0,52-0,70 και 0,49-0,64, για τους πυρήνες και μεταξύ 0,60-0,80 και 0,63-0,76 για τις περιφερειακές ζώνες αντίστοιχα.



Σχήμα 3. Διαγράμματα κατανομής στοιχείων (αρφύ) σε τουρμαλίτες της Νάξου στους οποίους έγινε σάρωση με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή κατά μήκους περιφέρειας-πυρήνα-περιφέρειας.

7. Η χρωματική ένταση των περιφερειακών ζωνών μπορεί να αποδοθεί στις υψηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε  $TiO_2$  ή  $FeO$ , κάτι που έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (π.χ. Black 1971, Slack & Coad 1989, Sinclair & Richardson 1992, Michailidis et al. 1996).

## 6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο σιδηρο-ουβίτης (feruvite) αποτελεί το Ca-ούχο ανάλογο του σορλίτη (schorl). Εντοπίστηκε για πρώτη φορά σε πηγματίτες από τον Black (1971) και επιβεβαιώθηκε πολύ αργότερα από τους Grice & Robinson

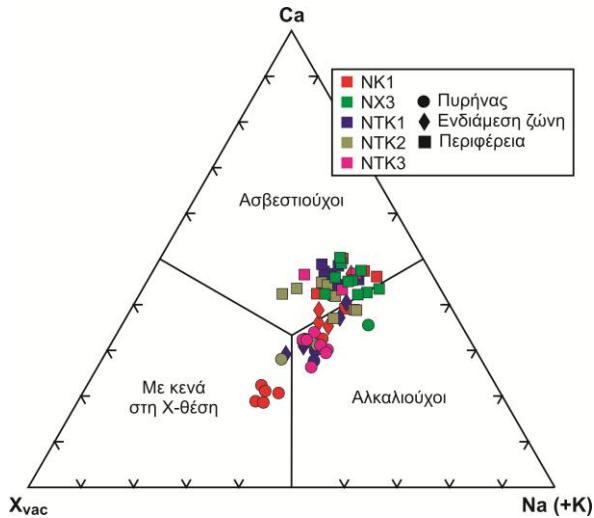
Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις (κ.β.%), με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, κρυστάλλων τουρμαλίτη από τη σύμριδα της Νάξου.

Δείγμα	NXK1			NTK1			NTK2		NX3		NKT3	
	core	int	rim	core	int	rim	core	rim	core	rim	core	rim
SiO <sub>2</sub>	36,52	34,62	33,22	35,64	34,31	33,69	33,52	33,83	33,87	33,95	35,19	33,32
TiO <sub>2</sub>	0,42	0,40	0,66	0,15	0,63	0,48	0,60	0,66	0,69	0,62	0,51	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,37	33,81	34,15	34,34	33,19	34,31	33,68	32,84	33,48	33,24	34,01	33,55
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,04	0,00	0,08	0,09	0,00	0,06	0,00
FeO*	7,94	9,54	10,61	8,79	10,93	10,36	11,10	11,11	11,84	11,07	10,15	11,10
MnO	0,00	0,00	0,04	0,17	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
MgO	6,73	5,61	4,49	4,81	4,39	4,34	4,32	4,44	3,95	4,15	4,40	4,13
NiO	0,06	0,09	0,19	0,09	0,22	0,00	0,00	0,12	0,03	0,00	0,14	0,00
CaO	2,05	2,67	2,60	1,86	2,28	2,56	2,44	2,17	2,00	2,43	1,72	2,61
Na <sub>2</sub> O	1,23	1,17	1,27	1,13	1,23	1,20	0,81	1,27	1,44	1,34	1,27	1,15
K <sub>2</sub> O	0,05	0,04	0,11	0,03	0,03	0,07	0,14	0,06	0,02	0,07	0,07	0,08
Σύνολο	88,37	87,95	87,38	87,01	87,22	87,05	86,64	86,58	87,41	86,88	87,52	86,81
Κατανομή με βάση T+Z+Y=15 κατιόντα												
Si	5,898	5,695	5,534	5,875	5,733	5,636	5,678	5,695	5,660	5,719	5,810	5,617
Al <sub>T</sub>	0,102	0,305	0,466	0,125	0,267	0,364	0,322	0,305	0,340	0,281	0,190	0,383
ΣΤ	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al <sub>Z</sub>	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Al <sub>Y</sub>	0,250	0,251	0,239	0,548	0,268	0,403	0,378	0,211	0,256	0,319	0,427	0,285
Cr	0,000	0,000	0,005	0,000	0,002	0,005	0,000	0,000	0,013	0,000	0,007	0,000
Ti	0,051	0,050	0,082	0,019	0,079	0,060	0,076	0,083	0,087	0,079	0,064	0,100
Fe*	1,073	1,312	1,478	1,213	1,528	1,449	1,567	1,564	1,654	1,560	1,401	1,565
Mn	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012
Mg	1,619	1,375	1,115	1,183	1,093	0,083	1,086	1,115	0,985	1,042	1,082	1,038
Ni	0,007	0,012	0,025	0,013	0,030	0,000	0,000	0,017	0,005	0,000	0,019	0,000
ΣΥ	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ca	0,355	0,471	0,464	0,328	0,408	0,450	0,441	0,392	0,358	0,439	0,304	0,472
Na	0,386	0,374	0,409	0,360	0,400	0,389	0,267	0,415	0,467	0,438	0,407	0,374
K	0,011	0,008	0,024	0,006	0,006	0,015	0,029	0,012	0,005	0,016	0,015	0,018
ΣΧ	0,752	0,853	0,897	0,694	0,814	0,854	0,737	0,819	0,830	0,893	0,726	0,864
Ca#	0,479	0,557	0,531	0,477	0,505	0,542	0,623	0,485	0,434	0,501	0,428	0,558
Fe#	0,399	0,488	0,570	0,506	0,583	0,572	0,591	0,584	0,627	0,600	0,564	0,601

\*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, Ca#: Ca/(Ca+Na), Fe#: Fe/(Fe+Mg), core: πυρήνας, int: ενδιάμεση ζώνη, rim: περιφέρεια

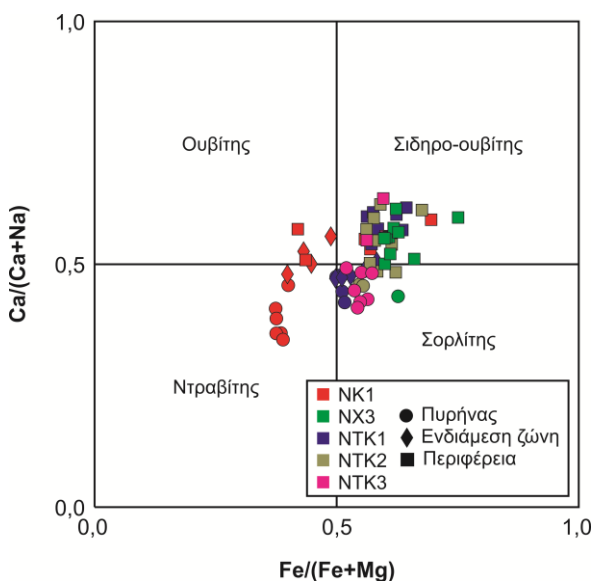


(1989) στη Νέα Ζηλανδία. Επίσης αναφέρεται η παρουσία Ca-ούχου σορλίτη από τον Mittweide (1984) σε πηγματίτες στη Νότια Καρολίνα. Πρόκειται για ιδιαίτερα σπάνια σύσταση τουρμαλίνη, που η γένεση του απαιτεί ένα μοναδικής σύστασης και συνθηκών γεωχημικό περιβάλλον, πλούσιο στα στοιχεία Ca, Fe και Al.



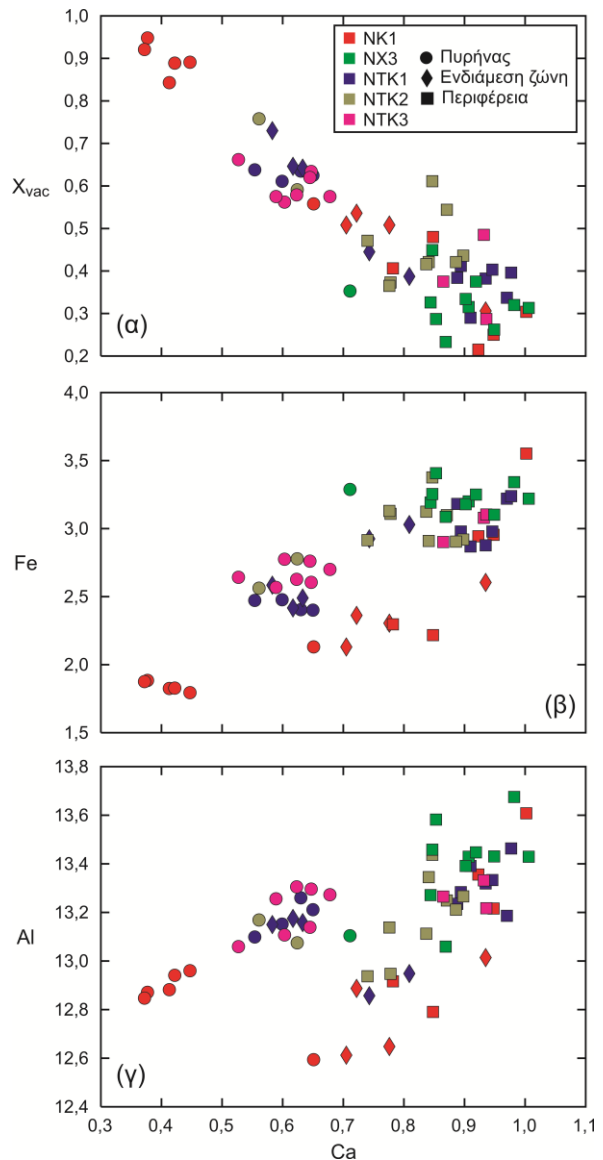
Σχήμα 4. Προβολή της σύστασης των τουρμαλινών της Νάξου στο διακριτικό διάγραμμα ονοματολογίας με βάση την κατάληψη της Χ-θέσης (Hawthorne & Henry 1999).

Η συστασιακή ποικιλότητα του τουρμαλίτη και η σχέση της με το περιβάλλον και τις συνθήκες σχηματισμού του ορυκτού, οδήγησε τους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν το ορυκτό ως πηγή πληροφοριών για τη λιθολογία που το φιλοξενεί (π.χ. Ethier & Campbell 1977, Henry & Guidotti 1985). Επίσης, η μεταβαλλόμενη σύσταση του τουρμαλίτη και η σχέση του με τα συνυπάρχοντα ορυκτά, αποτελεί έναν καλό δείκτη του τοπικού περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίστηκε (π.χ. Yardley et al. 1991, Michailidis & Kassoli-Fournaraki 1994).



Σχήμα 5. Προβολή της σύστασης των τουρμαλινών της Νάξου στο διάγραμμα Ca/(Ca+Na) προς Fe/(Fe+Mg) (ατομικές αναλογίες) και σχετική ονοματολογία (από Uher et al. 2002).

Η προβολή των αναλύσεων των τουρμαλινών που μελετήθηκαν στα χαρακτηριστικά διακριτικά διαγράμματα των Henry and Guidotti (1985) (Σχ. 7), δείχνει ότι οι πυρήνες και οι ενδιάμεσες ζώνες (όπου υπάρχουν) έχουν δημιουργηθεί σε περιβάλλον πλούσιων σε Al μεταπηλιτών και μεταψαμμιτών, είτε πλούσιων είτε φτωχών σε Ca, αλλά προσομοιάζουν συστασιακά και με τουρμαλίτες φτωχών σε Li γρανιτών-πηγματιτών-απλιτών. Οι περιφερειακές ζώνες προσομοιάζουν συστασιακά με τουρμαλίτες συνδεδεμένους κυρίως με φτωχούς σε Li γρανίτες-πηγματίτες-απλίτες, αλλά κατά ένα μέρος και με εκείνους σε πλούσιους σε Li γρανίτες-πηγματίτες-απλίτες.



Σχήμα 6. Προβολή των τιμών X-vac, Fe και Al ως προς τις τιμές Ca (αrfu).

Η παρουσία του τουρμαλίτη στη σύμριδα της Νάξου απαιτεί το συνδυασμό δυο διαφορετικών «χημικών πηγών», μιας βοριούχου και μιας Ca-Al-Fe συστατικών.

Η γένεση λοιπόν του τουρμαλίτη απαιτεί τον καθορισμό της προέλευσης του βορίου που φιλοξενείται στο ορυκτό, αφού σε ένα περιβάλλον αρχικού καρσι-

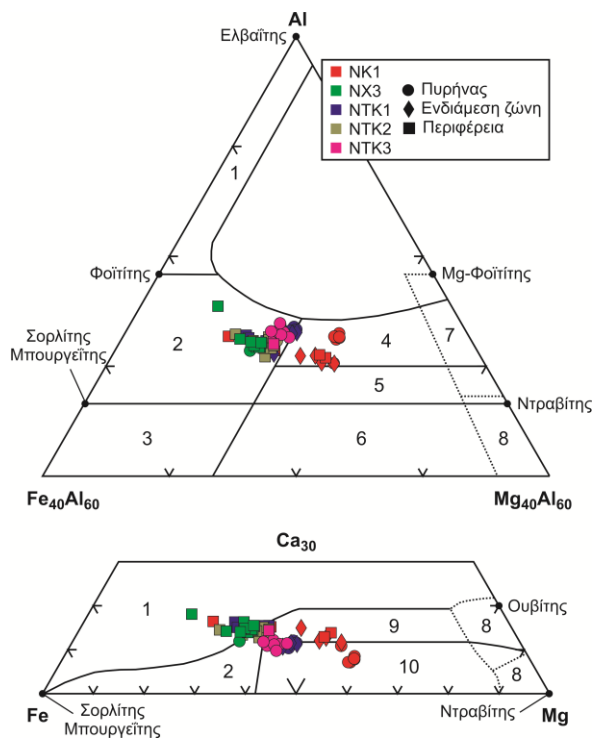
κού βωξίτη, χωρίς αμφιβολία, αφθονούσαν τα άλλα συστατικά. Αυτή μπορεί να αποδοθεί στα μαγματικά ρευστά που ελευθερώθηκαν κατά την στερεοποίηση των ανατηκτικών πηγματιτο-απλιτικών σωμάτων, τα οποία όπως αναφέρθηκε περιέχουν και αυτά τουρμαλίνη. Τα γρανιτικά μάγματα, ιδιαίτερα αυτά που προέρχονται από μετα-ιζηματογενείς πηγές, θεωρούνται υπεύθυνα για την άνοδο του B από το βάθος σε ρηχότερα επίπεδα του φλοιού της γης (Moran et al. 1992, London et al. 1996). Οι τιμές του λόγου  $FeO/(FeO+MgO)$  έχουν χρησιμοποιηθεί (π.χ. Ethier & Campbell 1977, Taylor & Slack 1984, Michailidis et al. 1996) για τη διάκριση τουρμαλινών μαγματικής προέλευσης (0,86-0,96), ή από μετα-ιζηματογενές περιβάλλον (0,41-0,67). Οι τιμές που βρέθηκαν στους τουρμαλίνες που μελετώνται προσομοιάζουν περισσότερο με τη δεύτερη περίπτωση, σε ότι αφορά τους πυρήνες (0,52-0,70) των ζωνών κρυστάλλων του ορυκτού. Οι περιφερειακές ζώνες (0,60-0,80) έχουν τάση προς μαγματικούς, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στην ερμηνεία του σχήματος 7. Επίσης, μπορεί κάποια ποσότητα βορίου να ήταν συνδεδεμένη με τα αργιλικά συστατικά του αρχικού βωξιτικού υλικού. Έχει αναφερθεί από πολλούς η δυνατότητα προσρόφησης βορίου από αργιλικά ορυκτά (π.χ. Ethier & Campbell

1977, Stubican and Roy 1962, Harber 1974, Henry and Dutrow 1992) και αυτό να απελευθερώθηκε κατά τη μεταμόρφωση ή από μια διαδικασία "υδροθερμικής έκπλυσης" (Slack et al. 1993) της προηγούμενης περίπτωσης μαγματικής δράσης.

Οι μεταβολές στη σύσταση και η ζωνώδης δομή του ορυκτού μπορεί να σχετίζονται με τους παρακάτω παράγοντες: α) τη σύσταση του λιθολογικού περιβάλλοντος β) τη σύσταση των διακινούμενων υδροθερμικών ρευστών γ) το ρυθμό τροφοδοσίας και δ) τις φυσικοχημικές συνθήκες (P, T,  $f_{O_2}$ ) που επικρατούσαν στο περιβάλλον γένεσης (π.χ. Slack & Coad 1989, Yardley et al. 1991, Ferry 1994, Garba 1996).

Συνεπώς, η γένεση του ορυκτού μπορεί να αποδοθεί σε μια βοριούχο μετασώματωση στα συστατικά του βωξιτικού υλικού. Η ζωνώδης ανάπτυξη του αποδίδεται σε μεταβολές στο χημικό περιβάλλον της αλληλοεπίδρασης των ρευστών με τα συστατικά του βωξιτικού υλικού. Αυτά ελάμβαναν χώρα πριν και μετά το M2 μεταμορφικό επεισόδιο.

Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε Ca, Fe και Al στους πυρήνες των κρυστάλλων του τουρμαλίνη πιθανόν οφείλονται στο ότι κατά την έναρξη κρυστάλλωσής του τα στοιχεία αυτά έμπαιναν στο σχηματισμό μαργαρίτη, μαγνητίτη και κορουνδίου αντίστοιχα, που συνυπάρχουν στην παραγένεση. Η σύσταση και ζωνώση αυτή του τουρμαλίνη διατηρήθηκε στα μετέπειτα ανάδρομα μεταμορφικά επεισόδια, λόγω της μεγάλης σταθερότητας του ορυκτού (Benard et al. 1985, Henry & Guidotti 1985, Willner 1992).



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

## 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι τουρμαλίνες στα κοιτάσματα της σμύριδας της Νάξου παρουσιάζουν χαρακτηριστική οπτική και χημική ζωνώση.

Πρόκειται για πλούσιους σε Ca τουρμαλίνες που έχουν πυρήνες με σύσταση στερεό διάλυμα ντραβίτη-σορλίτη και περιφερειακές ζώνες σιδηρο-ουβίτη.

Η μεταβολή στη σύσταση και η ζωνώδης δομή του ορυκτού αποδίδονται σε αλλαγές στο φυσικοχημικό περιβάλλον κατά την κρυστάλλωσή του.

Η γένεσή τους αποδίδεται σε μια βοριούχο μετασώματωση των πλούσιων σε Al, Fe και Ca συστατικών του αρχικού καρστικού βωξίτη, που με τη μεταμόρφωση έδωσαν γένεση στη σμύριδα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andriessen P., Hebeda E., Simon O. & Vershure R. 1991. Tourmaline K-Ar ages compared to other radiometric dating systems in Alpine anatectic leucosomes and metamorphic rocks (Cyclades and southern Spain). *Chem. Geol.*, 91, 33-48.
- Benard F., Moutou P. & Pichavant M. 1985. Phase relations of tourmaline leucogranites and the significance of tourmaline in silicic magmas. *J. Geol.*, 93, 271-291.
- Black P. 1971. Tourmaline from Cuvier Island, New Zealand. *Mineral. Mag.* 38, 374-376.
- Buick I. 1991. The late Alpine evolution of an extensional shear zone, Naxos, Greece. *J. Geol. Soc. London*, 48, 93-103.
- Buick I. & Holland T. 1989. The P-T-t path associated

- with crustal extension, Naxos, Cyclades, Greece. In: Daly, J., Cliff, R. & Yardley, B. eds. *Evolution of Metamorphic Belts*, Geological Society Special Publication No. 43, London, 365-369.
- Buick I. & Holland T. 1991. The nature and distribution of fluids during amphibolite facies metamorphism, Naxos (Greece). *J. Metamorph. Geol.*, 9, 301-314.
- Burns P., MacDonald D. & Hawthorne F. 1994. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite. *Can. Mineral.*, 32, 31-41.
- Deer W., Howie R. & Zussman J. 1997. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman, 696p.
- Dietrich R. 1985. *The tourmaline group*. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 300p.
- Ethier V. & Campbell F. 1977. Tourmaline concentrations in Proterozoic sediments of the southern cordillera of Canada and their economic significance. *Can. J. Earth Sci.*, 14, 2348-2363.
- Ferry J. 1994. Overview of the petrologic record of fluid flow during regional metamorphism in northern New England. *Am. J. Sci.*, 294, 905-988.
- Feenstra A. 1985. *Metamorphism of bauxites on Naxos, Greece*. PhD Thesis, Univ. Utrecht, Netherlands (Geologica Ultraiectina No. 39).
- Foit F., Fuchs Y. & Myers P. 1989. Chemistry of alkali deficient schorls from two tourmaline-dumortierite deposits. *Am. Mineral.*, 74, 1317-1324.
- Garba I. 1996. *Tourmalinization related to Late Proterozoic-Early Paleozoic lode gold mineralization in the Bin Yauri area, Nigeria*. *Miner. Deposita*, 31, 201-209.
- Grice J. & Ercit T. 1993. Ordering of Fe and Mg in the tourmaline crystal structure: the correct formula. *Neues Jb. Miner. Abh.*, 165, 245-266.
- Grice J., Ercit T. & Hawthorne F. 1993. Povondraite, a redefinition of the tourmaline ferridravite. *Am. Mineral.*, 78, 433-436.
- Grice J. & Robinson G. 1989. Feruvite, a new member of the tourmaline group, and its crystal structure. *Can. Mineral.*, 27, 199-203.
- Harder, H. 1974. Boron. In: Wedepohl, K. ed., *Handbook of Geochemistry*, 5, B-O. Springer, New York-Berlin-Heidelberg.
- Hawthorne F. & Henry, D. 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. *Eur. J. Mineral.* 11, 201-215.
- Hawthorne F., MacDonald D. & Burns P. 1993. Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite. *Am. Mineral.*, 78, 265-270.
- Henry D. & Dutrow B. 1992. Tourmaline in a low grade clastic metasedimentary rock: an example of the petrogenetic potential of tourmaline. *Contrib. Mineral. Petr.*, 112, 203-218.
- Henry D.J. & Dutrow B. (2001) Compositional zoning and element partitioning of nickeloan tourmaline in a metamorphosed karstbauxite from Samos, Greece. *Am. Mineral.*, 86, 1130-1142.
- Henry D. & Guidotti C., 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Am. Mineral.*, 70, 1-15.
- Jansen J. & Schuiling R. 1976. Metamorphism on Naxos: petrology and geothermal gradients. *Am. J. Sci.*, 276, 1225-1253.
- Jolliff B., Papike J. & Shearer C. 1986. Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. *Am. Mineral.*, 71, 472-500.
- Kalt A., Schreyer T., Prowatke S., Bernhardt H-J & Ertl A. 2001. Complete solid solution between magnesian schorl and lithian excess-boron olenite in a pegmatite from the Koralpe (eastern Alps, Austria). *Eur. J. Mineral.* 13, 1191-1205.
- London D., Morgan V. & Wolf M. 1996. Boron in granitic rocks and their contact aureoles. In: Grew ES, Anovitz LM eds. *Boron: mineralogy, petrology, and geochemistry*. *Rev. Mineral.* 33, 299-330.
- MacDonald D. & Hawthorne F., 1995. The crystal chemistry of Si $\leftrightarrow$ Al substitution in tourmaline. *Can. Mineral.*, 33, 849-858.
- Matthews A., Baker J. & Matthey P. 2002. High-temperature metamorphism in marbles as a consequence of volatile release from crystallizing anatectic melts, Naxos, Greece. *Eur. J. Mineral.*, 14, 37-47.
- Michailidis K., Kassoli-Fourmaraki A. & Dietrich R. 1996. Origin of zoned tourmalines in graphite-rich metasedimentary rocks from Macedonia, northern Greece. *Eur. J. Mineral.*, 8, 393-404.
- Michailidis K. & Kassoli-Fourmaraki A. 1994. Tourmaline concentrations in migmatitic metasedimentary rocks of the Riziana and Kolchiko areas in Macedonia, northern Greece. *Eur. J. Mineral.*, 6, 557-569.
- Mittwede S. 1984. Significance of tourmaline compositions from the inner Piedmont geologic belt of South Carolina. *Southeastern Geol.* 24, 207-210.
- Moran A., Sisson V. & Leeman W. 1992. Boron depletion during progressive metamorphism: implication for subduction processes. *Earth Planet. Sc. Lett.* 111, 331-349.
- Sinclair W. & Richardson J. 1992. Quartz-Tourmaline orbicules in the Seagull batholith, Yukon territory. *Can. Mineral.*, 30, 923-935.
- Slack J. & Coad P. 1989. Multiple hydrothermal and metamorphic events in the Kidd Creek volcanogenic massive sulphide deposit, Timmins, Ontario: Evidence from tourmalines and chlorites. *Can. J. Earth Sci.*, 26, 694-715.
- Slack J, Herriman N., Barnes R. & Plimer I. 1984. Stratiform tourmalines in metamorphic terranes and their geological significance. *Geology*, 12, 713-716.
- Slack J., Palmer M., Stevens B. & Barnes R. 1993. Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill District, Australia. *Econ. Geol.*, 88, 505-541.
- Stubican V. & Roy R. 1962. Boron substitution in synthetic micas and clays. *Am. Mineral.*, 47, 166-173.
- Taylor B. & Slack J. 1984. Tourmaline from Appalachian-Caledonian massive sulfide deposits: Textural, chemical, and isotopic relationships. *Econ. Geol.*, 79, 1703-1726.
- Uher P., Janák M. & Ozdín D. 2002. Calcian dravite from metacarbonate rocks of the Mútnik magnesite-talc deposit, Hnúšť'a, Slovakia. *Neues Jb. Miner. Monat.* 2002 (2), 68-84.
- Wijbrans J. 1985. *Geochronology of metamorphic terrains by the <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar age spectrum method*. PhD Thesis, Australian National University, Canberra.
- Willner A. 1992. Tourmalinites from the stratiform peraluminous metamorphic suite of the Central Namaqua Mobile Belt (south Africa). *Mineral. Deposita*, 27, 304-313.
- Yardley B., Rochelle A., Barnicoat A. & Lloyd G. 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineral. Mag.*, 55, 357-365.

