

## ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΕΝΟΣ ΣΩΣΣΟΝΙΤΙΚΟΥ ΜΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ (ΜΑΡΩΝΕΙΑ, ΒΑ ΕΛΛΑΔΑ)

Βουδούρης Π. , Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανάς Α.

*Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Πανεπιστήμιο  
Αθηνών, 15784 Αθήνα, vourdouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr, amagganas@geol.uoa.gr*

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ορυκτολογικές μελέτες στο *skarn* της Μαρώνειας οδήγησαν στον εντοπισμό σπάνιων ορυκτών φάσεων, τόσο στο *enpho*- όσο και στο *exoskarn* στο δυτικό τμήμα της ζώνης μεταμόρφωσης επαφής. Εντοπίστηκαν Ti-ούχοι και Ti-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες (άγνωστα μέχρι σήμερα μέλη από την ομάδα των γρανατών), που αποτελούν στερεά διαλύματα μεταξύ ανδραδίτη, σορλομίτη, ουβαροβίτη και κιμζεΐιτη, και συνοδεύονται από τιτανίτη, περοβσκίτη, διοψίδιο-εδενβεργίτη, βολλαστονίτη και πεκτόλιθο. Η ανωτέρω Ti-ούχος παραγένεση περιβάλλεται από σοδάλιθο, γροσσουλάριο, διοψίδιο, φλογοπίτη, ασβεστίτη και βεζουβιανίτη που σχηματίζονται σε ένα μεταγενέστερο μαγματικό-υδροθερμικό στάδιο της μεταμόρφωσης επαφής. Οι ορυκτολογικές παραγένεσεις που μελετήθηκαν υποδεικνύουν εξέλιξη από αρχικά έντονα αναγωγικές συνθήκες με χαμηλές τιμές  $a_{\text{SiO}_2}$ , προς οξειδωτικές συνθήκες με πτώση της θερμοκρασίας, πιθανόν λόγω της εισόδου μετεωρικών νερών στο σύστημα.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία ασβεστούχων *skarn* υψηλών θερμοκρασιών είναι πολύ σπάνια παγκοσμίως: Μέχρι σήμερα έχουν περιγραφεί περί τις 30 εμφανίσεις όπως στο Cornet Hill της Ρουμανίας (Pascal et al., 2001), τον Καναδά (Owens 2000), τη Νορβηγία (Jamtveit et al. 1997), Crestmore/California (Burnham 1959), Fuka, Mihara, Kushiro/Japan (Hemni et al. 1995) και τη Μαρώνεια (Mroskos & Doryphoros 1993), στις οποίες έχει αναφερθεί η παρουσία μελιθικών σωματιδίων, που σχηματίστηκαν σε ζώνες μεταμόρφωσης επαφής ανθρακικών πετρωμάτων και βασικής σύστασης διεισδύσεων. Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει νέα ορυκτολογικά δεδομένα από τη Μαρώνεια, που δίνουν πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με την εξέλιξη των μετασωματικών διαδικασιών στο μοναδικό αυτό *skarn*.

### 2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η ορυκτολογία των δειγμάτων προσδιορίστηκε μέσω μικροαναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με μικροαναλυτή Cameca SX-100 WDS στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου και μερικώς με συσκευή JEOL JSM 5600 Microscope και Oxford ISIS 300 Microanal system στο Πανεπιστήμιο Αθηνών, καθώς και με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών, με συσκευή X-Rays Diffraction της Siemens D-500 σε λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη.

### 3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Το γεωλογικό πλαίσιο της περιοχής αποτελούν τα Μεσοζωικής ηλικίας μεταμορφωμένα πετρώματα της Ενότητας Μάκρης/Περιοδοτική ζώνη, που περιλαμβάνουν μάρμαρα, μετακροκαλοπαγή, ασβεστιτικούς φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθους και γνεύσιους (Παπαδόπουλος 1982, Magganas 2002). Οι ανωτέρω σχηματισμοί διαπερνούνται από το πλουτώνιο σύμπλεγμα της Μαρώνειας (Παπαδοπούλου 2002) το οποίο περιλαμβάνει μια βασική ομάδα (γάββροι), μία ενδιάμεση ομάδα

(μονζονίτες, μονζογάββροι) και μιά όξινη ομάδα (γρανάτες, απλιτικές φλέβες, πορφυριτικός μικρογρανίτης). Η ενδιάμεση ομάδα πετρωμάτων με τα οποία συνδέεται και το skarn περιέχει πλαγιόκλαστα, Κ-ούχο άστριο, ορθοπυρόξενους, κλινοπυρόξενους, αμφίβλους, βιοτίτη, ιλμενίτη, μαγνητίτη, απατίτη, τιτανίτη και ζirkόνιο. Ο τριτογενής μαγματισμός της Δ. Θράκης, με τον οποίον συνδέεται και ο πλουτωνίτης της Μαρώνας, έλαβε χώρα σε ένα εφελκυστικό καθεστώς σαν αποτέλεσμα της μετα-ορογενετικής κατάρρευσης του ορογενετικού συστήματος και κύριο χαρακτηριστικό του είναι η συνύπαρξη βασικής και ενδιάμεσης σύστασης μανδυακών μαγμάτων με υψηλού-Κ, σωσσονική ή υπερκαλιούχο (λαμπροφυρική) συγγένεια καθώς και τυπικών ασβεσταλκαλικών μαγμάτων (Christofides et al. 1998).

#### 4 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ SKARN

Το skarn αναπτύσσεται στο δυτικό, βόρειο και κεντρικό τμήμα του πλουτωνίτη όπου αυτός έρχεται σε επαφή με μάρμαρα και ασβεστιτικούς φυλλίτες της ενότητας Μάκρης. Οι Mroskos & Doryphoros (1993) μελετώντας κυρίως τη ζώνη exoskarn (πάχους έως 5m) περιέγραψαν τις ακόλουθες ορυκτολογικές παραγένσεις: γροσσουάριος - βολλαστονίτης - διοψίδιος - αυγίτης - ασβεστίτης - ορθόκλαστο, γροσσουάριος - βολλαστονίτης - διοψίδιος - ασβεστίτης - βεζουβιανίτης, γροσσουάριος - ΑΙ-φλογοπίτης, γροσσουάριος - αυγίτης - ασβεστίτης και μελίλιθος ± βολλαστονίτης ± λαρνίτης ± ασβεστίτης ± γροσσουάριος/ανδραδίτης.

Νέες παρατηρήσεις στα πλαίσια της παρούσης μελέτης υποδεικνύουν την παρουσία τεσσάρων ζωνών που παρεμβάλλονται μεταξύ του υγιούς μονζογάββρου και των ανθρακικών πετρωμάτων: Η εσωτερική ζώνη (endoskarn, ζώνη Α) χαρακτηρίζεται σαν ανακρυσταλλωμένος μονζογάββρος και περιλαμβάνει εκτός από τα πρωτογενή ορυκτά του πλουτωνίτη, νέο-σχηματισμό τιτανίτη, Τι-ούχου ανδραδίτη, βολλαστονίτη και απατίτη. Μαγνητίτης και θειούχα ορυκτά (μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης) απαντούν σε μικρές ποσότητες. Η επόμενη ζώνη (Β) που αποτελεί και το εξωτερικό μέτωπο του endoskarn, χαρακτηρίζεται από αρχική απόθεση τιτανίτη και στη συνέχεια Τι-ούχου ανδραδίτη, περοβσκήτη, κλινοπυρόξενου και βολλαστονίτη (Σχ. 1). Τα παραπάνω ορυκτά περιβάλλονται από γροσσουάριο, ορθόκλαστο και σοδάλιθο που απαντούν είτε υπό μορφή στεφάνης γύρω από τις Τι-ούχες φάσεις είτε πληρώντας ενδιάμεσα κενά. Ακολουθεί exoskarn (C) το οποίο υποδιαιρείται σε περισσότερες υποζώνες, όπως αυτές περιγράφηκαν από Mroskos & Doryphoros (1993), και οι οποίες περιλαμβάνουν ποικίλες αναλογίες της ορυκτολογικής παραγένεσης βολλαστονίτης - διοψίδιος - γροσσουάριος - φλογοπίτης - σοδάλιθος - ασβεστίτης - βεζουβιανίτης. Η ζώνη C περιλαμβάνει ιδιόμορφους κρυστάλλους γροσσουάριου σε σύμφυση με φλογοπίτη και σοδάλιθο και μεταγενέστερη απόθεση βεζουβιανίτη. Στο exoskarn παρατηρήθηκε η ίδια Τι-ούχος παραγένεση (Τι-ούχοι γρανάτες, περοβσκήτης) όπως περιγράφηκε παραπάνω και για το endoskarn. Οι Τι-ούχοι γρανάτες παρουσιάζονται σαν ευμεγέθεις κρύσταλλοι μεγέθους έως 3cm με εγκλείσματα περοβσκήτη που περιβάλλονται είτε από βολλαστονίτη είτε από βεζουβιανίτη, γροσσουάριο και ασβεστίτη (Σχ. 1). Περιφερειακά της ζώνης C του exoskarn αναπτύσσονται μελιλιθικά σώματα (ζώνη D) που καλύπτουν όλη την έκταση της μεταμόρφωσης επαφής. Μεταξύ του μελιλιθικού skarn και της ζώνης C του exoskarn παρεμβάλλεται η παραγένεση βεζουβιανίτης + ασβεστίτης.

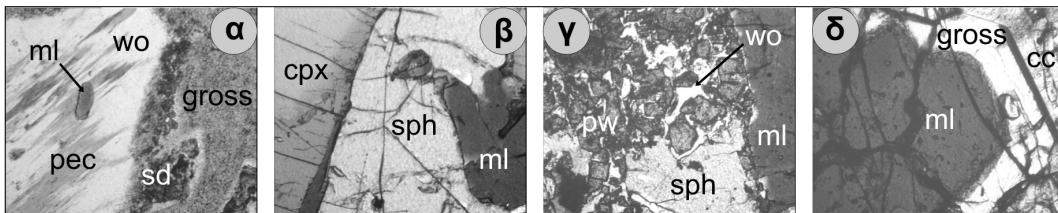
#### 5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

##### 5.1 Γρανάτες

Το skarn της Μαρώνας περιλαμβάνει πληθώρα γρανατών, αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις των οποίων δίνονται στον πίνακα 1. Η διακύμανση του χημισμού τους παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 2. Στη βάση παραγενετικών σχέσεων και χημικών χαρακτηριστικών διακρίθηκαν τουλάχιστον τρεις γενείς γρανατών: (α) Τι-ούχοι ανδραδίτες, Τι-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες, (β) Τι-ούχοι γροσσουάριοι και (γ) γροσσουάριοι. Οι γρανάτες αυτοί απαντούν είτε μεμονωμένα, είτε υπό μορφή ζωνών σε ένα κρύσταλλο (όπου οι πυρήνες είναι Τι-ούχοι, ή Τι-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες και η περιφέρεια γροσσουάριοι).

Η πρώτη γενεά περιλαμβάνει Τι-ούχους και Τι-Cr-Zr-ούχους ανδραδίτες (Voudouris & Katerinopoulos 2004), οι οποίοι απαντούν τόσο στις ζώνες Α και Β του endoskarn όσο και στη ζώνη C του exoskarn (Πίν. 1, αναλύσεις 1-7). Για τους ανωτέρω γρανάτες ο αριθμός των ιόντων υπολογί-

στηκε στη βάση 12 οξυγόνων, και θεωρώντας ότι η θέση X καταλαμβάνεται από  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$ , ενώ η θέση Y από  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  μέχρι πλήρους κάλυψης. Ο υπόλοιπος Fe σαν  $\text{Fe}^{3+}$  εισέρχεται στην θέση Z για να εξισορροπηθεί το έλλειμμα Si (Scordari et al. 1999). Στους γρανάτες που μελετήθηκαν πιθανόν λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο η σορλομιτική υποκατάσταση ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$  στη θέση Z), για την οποία η εξισορρόπηση φορτίων γίνεται μέσω  $\text{Ti}^{4+}$  στις οκταεδρικές θέσεις Y, και η οποία οδηγεί σε σορλομίτη με θεωρητικό ακραίο μέλος  $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}$ , και σε μικρότερο βαθμό η μοριμοτοϊτική (όπου οι Ti-ούχοι ανδραδίτες μπορεί να ερμηνευθούν σαν στερεά διαλύματα μεταξύ μοριμοτοϊτή  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{2+}_2\text{Ti}^{4+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$  και ανδραδίτη  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), η υδρογρανιτική (το έλλειμμα Si εξισορροπείται από την υποκατάσταση  $\text{O}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{SiO}_4$ ), και η κιμζευϊτική υποκατάσταση (όταν  $\text{Zr}^{4+}$  αντί για  $\text{Ti}^{4+}$ , υποκαθιστά για  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  στη θέση Y, τότε άτομα  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  καταλαμβάνουν την Z θέση) (Howie & Woolley 1968, Lager et al. 1989, Hemmi et al. 1995, Armbruster et al. 1998).



Σχήμα 1. (α) Ti-ούχος ανδραδίτης (ml) εγκλείεται σε βολλαστονίτη (wo) και πεκτόλιθο (pec). Σοδάλιθος (sd) και γροσσουλάριος (gross) περιβάλλουν βολλαστονίτη (μήκος φωτογραφίας = 0,35mm, endoskarn, ζώνη B, δείγμα MAR15), (β) Τιτανίτης (sph) περιβάλλεται από Ti-ούχο ανδραδίτη (ml) και διοψίδιο-εδενβεργίτη (cpx) (μήκος φωτογραφίας = 0,35mm, δείγμα MAR15, endoskarn, ζώνη B), (γ) Παραγένεση Ti-ούχου ανδραδίτη (ml), τιτανίτη (sph), περοβσκήτη (pw) και βολλαστονίτη (wo) (μήκος φωτογραφίας = 0,35mm, endoskarn, ζώνη B, δείγμα MAR15), (δ) Ti-Cr-Zr-ούχος ανδραδίτης (ml) περιβάλλεται από γροσσουλάριο (gross) και ασβεσίτη (cc), (μήκος φωτογραφίας = 2,3mm, exoskarn, ζώνη C, δείγμα MAR13).

Οι Ti-ούχοι γρανάτες περιέχουν έως 12 κ.β.%  $\text{TiO}_2$  και 0,8 κ.β.%  $\text{ZrO}_2$  και αποτελούν στερεά διαλύματα μεταξύ ανδραδίτη (61-77 mol % And), γροσσουλάριου (4 - 12 mol % Gross), σορλομίτη (10 - 31 mol % Schr) με μικρό ποσοστό κιμζευϊτή (0,2 - 1,4 mol % Kimz). Οι γρανάτες αυτοί έχουν < 1 άτομα Ti (apfu) και μπορούν να χαρακτηριστούν και σαν “μελανίτες”, σε αντίθεση με τους “σορλομίτες” που έχουν > 1 άτομα Ti pfu (Howie & Woolley 1968). Παρουσιάζουν έλλειμμα σε Si έτσι ώστε να υποτεθεί παρουσία ποσοστού υδρογρανάτη (περιέχουν έως 0,25 OH pfu).

Οι Ti-Cr-Zr-ούχοι γρανάτες (Πίν. 1, αναλύσεις 5-7), με περιεκτικότητες σε  $\text{TiO}_2$  μεταξύ 8 και 11 κ.β.%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μεταξύ 2,5 και 8,5 κ.β.% και έως 7 κ.β.%  $\text{ZrO}_2$  (Ti: 0,5 - 0,7, Cr: 0,2 - 0,6, και Zr < 0,3 pfu) αποτελούν άγνωστα μέχρι σήμερα μέλη από την ομάδα των γρανατών. Πρόκειται για στερεά διαλύματα ανδραδίτη (32 - 38 mol % And), ουβαροβίτη (6 - 23 mol % Uva), σορλομίτη (20 - 26 mol % Schr) και κιμζευϊτή (6 - 11 mol % Kimz). Χαρακτηρίζονται επίσης όπως και οι Ti-ούχοι ανδραδίτες, από χαμηλό ποσοστό Si λόγω της υποκατάστασης  $\text{Zr}^{6+} + \text{Al}^{4+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{6+}$ . Στους γρανάτες αυτούς πιθανόν όλο το  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$   $\text{Ti}^{4+}$  μαζί με  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$  να απαντούν σε οκταεδρικές θέσεις, και όλο το  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Si}^{4+}$  να είναι τετραεδρικά σύμφωνα με Munno et al. (1980). Η κρυσταλλική δομή των Ti-Cr-Zr-ούχων γρανατών της Μαρώνας αποτελεί αντικείμενο ξεχωριστής κρυσταλλογραφικής μελέτης.

Στις επόμενες δύο γενεές γρανατών οι συστάσεις καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος του στερεού διαλύματος γροσσουλάριου-ανδραδίτη: Η δεύτερη γενεά περιλαμβάνει Ti-ούχους γροσσουλάριους που απαντούν σαν μανδύες γύρω από Ti-ούχους- και Ti-Cr-Zr-ούχους ανδραδίτες πρώτης γενεάς καθώς και περοβσκήτη (Πίν. 1, αναλύσεις 8-9). Αποτελούν στερεά διαλύματα γροσσουλάριου (50-69 mol % Gross), ανδραδίτη (21-35 mol % And) και σορλομίτη (4-13 mol % Schr). Οι περιεκτικότητες σε Ti στους Ti-ούχους γροσσουλάριους ανέρχονται έως 4,6 κ.β.%  $\text{TiO}_2$ , και Zr < 0,2 κ.β.%  $\text{ZrO}_2$ . Η τρίτη γενεά περιλαμβάνει φτωχούς σε Ti γροσσουλάριους (< 1 κ.β.%  $\text{TiO}_2$ ) που περιβάλλουν τους Ti-ούχους και Ti-Cr-Zr-ούχους γρανάτες στο endoskarn, αλλά κυρίως απαντούν σαν μεμονωμένοι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μεγέθους έως 10cm, σε σύμφυση με φλογοπίτη και σοδάλιθο στο exoskarn (Πίν. 1, αναλύσεις 10-11). Στους γρανάτες αυτούς χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Droop (1987) για τον υπολογισμό του  $\text{Fe}^{3+}$ . Αποτελούν στερεό διάλυμα μεταξύ γροσσουλάριου (70-79 mol % Gross),

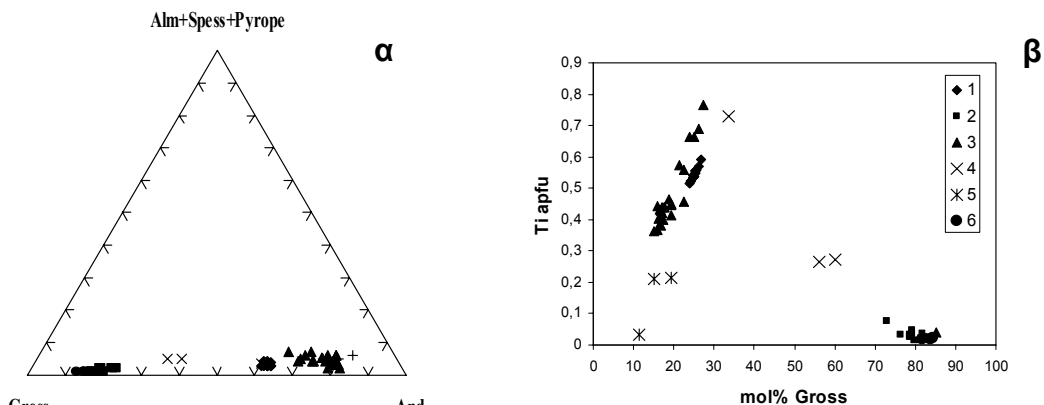
ανδραδίτη (15-24 mol % And), με μικρό ποσοστό σορλομίτη (1-3 mol % Schr) και πυραλσπίτη (0.8-7 mol %).

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αναλύσεις γρανατών από το skarn της Μαρώνας

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	35,10	32,03	31,65	28,68	28,53	27,68	26,00	36,06	37,95	38,18	38,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,61	3,52	3,82	2,00	4,52	4,67	4,76	12,27	15,78	19,10	18,59
TiO <sub>2</sub>	3,35	5,70	7,39	11,99	8,01	8,68	10,80	4,61	1,31	0,32	0,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	25,15	25,99	24,56	23,85	12,49	13,17	15,86	12,59	7,20	4,83	5,37
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<O.A.	<O.A.	0,02	<O.A.	8,54	7,42	2,51	<O.A.	0,88	<O.A.	<O.A.
MnO	<O.A.	0,30	0,31	0,24	0,05	0,07	Δ.A.	<O.A.	0,08	0,07	0,10
MgO	0,53	0,31	0,41	0,86	0,69	0,74	0,79	0,67	0,66	0,44	0,43
CaO	33,28	31,44	32,33	32,28	33,03	32,74	32,20	34,81	35,96	37,05	36,65
ZrO <sub>2</sub>	<O.A.	0,80	0,40	0,16	3,60	4,14	6,82	<O.A.	0,22	Δ.A.	Δ.A.
Total	100,02	100,09	100,89	100,06	99,46	99,31	99,74	101,01	100,04	99,99	99,95
Αριθμός κατιόντων στη βάση 12 ανιόντων											
Si	2,911	2,681	2,623	2,422	2,423	2,362	2,231	2,824	2,943	2,910	2,933
Al	0,255	0,348	0,373	0,199	0,453	0,470	0,482	1,132	1,443	1,715	1,674
Fe <sup>3+</sup>	1,570	1,517	1,475	1,516	0,789	0,846	1,024	0,742	0,420	0,553	0,309
Ti	0,209	0,359	0,461	0,762	0,511	0,557	0,697	0,272	0,076	0,037	0,053
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,574	0,500	0,170	0,000	0,054	0,000	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,120	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,065	0,039	0,050	0,108	0,087	0,095	0,101	0,080	0,076	0,100	0,098
Mn	0,000	0,021	0,021	0,017	0,004	0,005	-	0,000	0,005	0,009	0,013
Zr	0,000	0,032	0,016	0,007	0,149	0,172	0,285	0,000	0,008	-	-
Ca	2,958	2,820	2,872	2,921	3,006	2,990	2,960	2,921	2,988	3,026	3,002
O	11,872	11,748	11,792	11,808	11,996	11,988	11,800	11,884	12,000	12,000	12,000
OH	0,128	0,252	0,208	0,192	0,004	0,012	0,200	0,116	0,000	0,000	0,000
Σύσταση ακραίων μελών σε mol%											
Alm	-	4,00	1,90	-	-	-	-	-	-	-	-
And	77,19	67,24	63,44	61,03	31,86	33,24	38,53	34,58	20,99	23,99	15,18
Gross	10,39	9,43	11,77	3,90	15,36	15,23	14,83	50,08	69,48	70,93	78,65
Pyr	2,15	1,30	1,67	3,55	2,81	3,07	3,30	2,67	2,48	3,19	3,15
Spes	-	0,70	0,70	0,56	0,13	0,16	-	-	0,16	0,29	0,42
Uva	-	-	-	-	23,18	19,65	6,40	-	2,70	-	-
Schr	10,27	15,91	19,83	30,68	20,64	21,89	26,22	12,67	3,79	1,60	2,60
Kimz	-	1,42	0,69	0,28	6,02	6,76	10,72	-	0,40	-	-

1. Ti-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) με διοψίδιο-αυγίτη από ζώνη endoskarn A (MA18c), 2-4. Ti-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) από ζώνη endoskarn B (MAR15), 5-6. Ti-Cr-Zr-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) από ζώνη exoskarn (MAR13), 7. Ti-Cr-Zr-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) από ζώνη exoskarn (MAR17), 8. Ti-ούχος γροσσουλάριος περιβάλλει περοβσκίτη και μελανίτη από ζώνη exoskarn (MA17), 9. Ti-ούχος γροσσουλάριος σε μεταβατική ζώνη μεταξύ Cr-Zr-ούχου μελανίτη και γροσσουλάριου (MAR13), 10. Γροσσουλάριος από ζώνη endoskarn B (MAR15), 11. Γροσσουλάριος από ζώνη exoskarn C (MAR13), Δ.Α.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, \* ο σίδηρος προσδιορίστηκε ως FeO και εκφράζεται ως Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Schr: σορλομίτης, Kimz: κιμζεύτης.

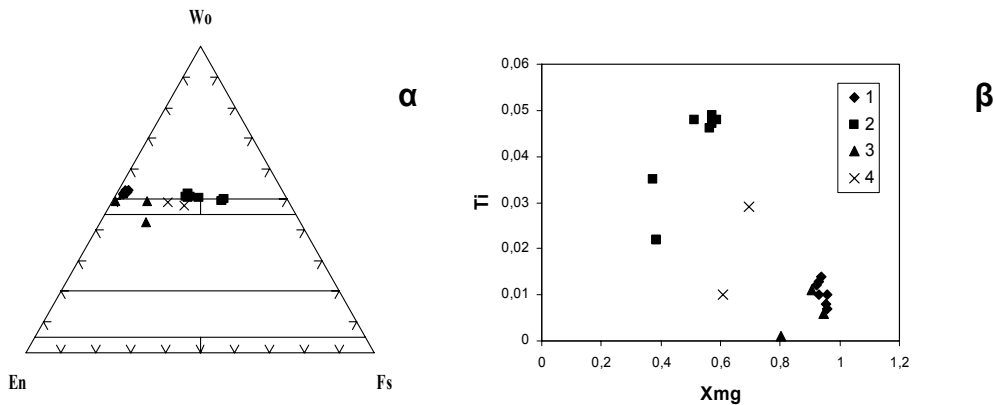
Τέλος στη Μαρώνα απαντά και μία τέταρτη κατηγορία γρανατών που έχει ήδη περιγραφεί από Mroskos & Doryphoros (1993), όπως και οι προαναφερθέντες γροσσουλάριοι οι οποίοι δεν ερευνήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μελέτης. Πρόκειται για περιορισμένη εμφάνιση Fe-ούχων ανδραδιτών στο μελιλιθικό skarn που αποτελούν στερεό διάλυμα μεταξύ γροσσουλάριου, ανδραδίτη και πυραλσπίτη.



Σχήμα 2. (α) Χημική σύσταση των γρανάτων στο τριαδικό διάγραμμα πυραλοσίτη (Alm+Spess+Pyrope) – Γροσσουλάριου (Gross) – Ανδραδίτη (And), (β) Σύσταση γρανάτων στο διάγραμμα Gross (mol%) – Ti (apfu). 1: exoskarn (MAR13), 2: exoskarn (MAR13), 3: endoskarn (MAR15), 4: exoskarn (MAR17), 5: endoskarn (MAR18c), 6: endoskarn (MAR15).

## 5.2 Κλινοπυρόξενοι

Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις πυροξένων δίνονται στον πίνακα 2. Σε ότι αφορά την χημική τους σύσταση παρατηρείται ένα εύρος συστάσεων που περιλαμβάνει διοψίδιους-αυγίτες στη ζώνη A του endoskarn, διοψίδιους-εδενβεργίτες στη ζώνη B του endoskarn και διοψίδιους στο exoskarn (ζώνη C) (Σχ. 3). Οι πυρόξενοι της ζώνης A συνυπάρχουν με Τι-ούχους γρανάτες, βιοτίτη, μαγνητίτη και ιλμενίτη. Πρόκειται για πτωχούς σε αργίλιο πυροξένους που περιέχουν < 2 κ.β.%  $Al_2O_3$ , 6 - 13 κ.β.% FeO και < 0,4 κ.β.%  $TiO_2$ . Οι διοψίδιοι-εδενβεργίτες της ζώνης B συμφύονται με Τι-ούχους γρανάτες και έχουν εντυπωσιακές διαστάσεις (έως 10cm).



Σχήμα 3. (α) Χημική σύσταση πυροξένων στο διάγραμμα Wo-En-Fs, (β) Σύσταση πυροξένων στο διάγραμμα  $X_{Mg}$  (Mg/Mg+Fe) vs. Ti (apfu). 1: exoskarn (MAR13), 2: endoskarn (MAR15), 3: endoskarn (MAR18c), 4: endoskarn (MAR8).

Περιέχουν 5-6 κ.β.%  $Al_2O_3$ , 12-18 κ.β.% FeO, και 1-2 κ.β.%  $TiO_2$ . Στη ζώνη C, μαζί με Al-ούχα ορυκτά (γροσσουλάριος, βεζουβιανίτης, φλογοπίτης) αναπτύσσονται σχεδόν καθαροί διοψίδιοι σκούρου πράσινου χρώματος και μεγέθους έως 3cm. Οι περιεκτικότητες σε  $Al_2O_3$  και  $TiO_2$  ποικίλουν μεταξύ 3,8 - 6 κ.β.% και 0,2 - 0,5 κ.β.% αντίστοιχα. Οι τρεις ομάδες πυροξένων διαφοροποιούνται και μέσω των ατομικών αναλογιών  $X_{Mg}$  (Mg/Mg+Fe) οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0,6 και 0,8 (ζώνη A), 0,3 - 0,6 (ζώνη B) και > 0,9 (ζώνη C) (Σχ. 3β). Γενικά όλοι οι αναλυθέντες πυρόξενοι παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά σε Ca-Ti-τερμακτικό και Ca-τερμακτικό συστατικό (< 2,4 mol % και < 3,5 mol % αντίστοιχα).

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αναλύσεις πυροξένων από το skarn της Μαρώνειας

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	49,95	48,19	52,48	54,04	43,11	45,36	45,14	52,41	49,11	50,64	51,20
TiO <sub>2</sub>	0,35	1,02	0,38	0,05	1,17	1,65	1,58	0,21	0,44	0,37	0,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	3,91	1,76	0,21	5,88	5,66	5,77	4,26	6,10	3,97	3,88
FeO	12,70	10,36	8,32	6,47	18,34	12,06	12,95	1,89	2,41	1,30	1,34
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<O.A	<O.A	<O.A	0,18	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	0,01	<O.A
MnO	0,33	0,04	<O.A	<O.A	0,37	0,16	0,20	<O.A	0,06	0,03	0,04
MgO	10,63	11,97	15,54	14,32	6,16	9,69	9,39	16,28	15,61	16,79	16,97
CaO	22,84	23,10	20,78	24,40	22,80	23,77	23,69	25,63	26,15	26,34	26,33
Na <sub>2</sub> O	1,08	0,48	Δ.A.	0,30	0,85	0,44	0,46	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A
Total	99,38	99,07	99,26	99,97	98,68	98,79	99,18	100,68	99,18	99,45	100,02
Αριθμός κατιόντων στη βάση 6 οξυγόνων											
Si	1,898	1,822	1,958	2,002	1,693	1,740	1,729	1,889	1,786	1,842	1,851
Al <sup>IV</sup>	0,067	0,174	0,042	0,000	0,272	0,256	0,260	0,111	0,214	0,158	0,149
Fe <sup>3+ IV</sup>	0,035	0,004	0,000	0,000	0,035	0,004	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
Al <sup>VI</sup>	0,000	0,000	0,035	0,009	0,000	0,000	0,000	0,070	0,047	0,012	0,016
Fe <sup>3+ VI</sup>	0,162	0,154	0,000	0,000	0,302	0,197	0,213	0,030	0,000	0,000	0,000
Ti	0,010	0,029	0,011	0,001	0,035	0,048	0,046	0,006	0,012	0,010	0,007
Cr	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe <sup>2+</sup>	0,206	0,170	0,259	0,200	0,266	0,186	0,191	0,027	0,073	0,040	0,041
Mg	0,602	0,675	0,864	0,791	0,361	0,554	0,536	0,875	0,846	0,910	0,915
Mn	0,011	0,001	0,000	0,000	0,012	0,005	0,006	0,000	0,002	0,001	0,001
Ca	0,930	0,936	0,831	0,969	0,960	0,977	0,972	0,990	1,019	1,027	1,020
Na	0,080	0,035	-	0,022	0,065	0,033	0,034	0,002	0,000	0,000	0,000
X <sub>Mg</sub>	0,559	0,674	0,769	0,798	0,375	0,291	0,564	0,465	0,920	0,958	0,957
Mol % ακραία μέλη											
CaTsch	0,00	0,00	1,62	0,00	0,00	0,00	0,00	3,55	2,45	0,61	0,83
CaTiTsch	0,50	1,47	0,55	0,00	1,74	2,44	2,33	0,30	0,62	0,51	0,36
Wo	45,65	45,95	40,33	48,88	46,53	47,63	47,33	47,61	49,50	50,80	50,45
En	29,88	34,19	44,20	39,92	18,15	28,40	27,39	45,48	43,66	46,06	46,31
Fs	20,03	16,60	13,28	10,12	30,31	19,83	21,19	2,96	3,78	2,00	2,05

1-2. ζώνη endoskarn A (MAR 8), 3-4. ζώνη endoskarn A (MAR18c), 5-7. ζώνη endoskarn B (MAR15), 8. ζώνη exoskarn A (MAR18c), 9-11. ζώνη exoskarn A (MAR13), Δ.A.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

### 5.3 Περοβσκήτης

Το ορυκτό περοβσκήτης (CaTiO<sub>3</sub>) σχηματίζει μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους μεγέθους έως 2mm με ψευδοκυβική ή ψευδο-οκταεδρική όψη που συμφύονται με Ti-ούχους ανδραδίτες και τιτανίτη τόσο στο endo- όσο και στο exoskarn (Σχ. 1γ). Επιπλέον στο exoskarn απαντά υπό μορφή εγκλεισμάτων σε Ti-ούχο ανδραδίτη, βεζουβιανίτη και ασβεσίτη. Μικροαναλύσεις περοβσκήτη δίνονται στον πίνακα 3. Πρόκειται για σχεδόν καθαρή φάση με μικρή συμμετοχή Fe, Na, Si και Al, και χωρίς παρουσία σπανίων γαιών. Αξίζει να αναφερθεί ότι η εμφάνιση αυτή της Μαρώνειας είναι η δεύτερη εμφάνιση περοβσκήτη στον Ελλαδικό χώρο μετά εκείνη της Ροδιανής Κοζάνης (Christidis et al. 1998).

### 5.4 Τιτανίτης

Ο τιτανίτης, εποουσιώδης πετρογενετικό ορυκτό του μονζογάββρου-μονζοδιοσίτη (Παπαδοπούλου 2002), είναι άφθονος κυρίως στο endoskarn (ζώνες A και B) όπου συμφύεται με Ti-ούχο γρα-

νάτη και κλινοπυρόξενο (Σχ. 1β). Συχνά ο τιτανίτης σχηματίζει πυρήνες, γύρω από τους οποίους αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι του Τι-ούχου γρανάτη. Μικροανάλυση τιτανίτη παρουσιάζεται στον πίνακα 3.

### 5.5 Βολλαστονίτης

Βολλαστονίτης σε μορφή υποπαράλληλων δεσμών κρυστάλλων σχηματίζεται στη ζώνη B του endoskarn, σύγχρονα με τις Τι-ούχες φάσεις: συμφύεται με Τι-ούχο ανδραδίτη και περοβσκίτη και περιβάλλεται από γροσσουλάριο και ορθόκλαστο (Σχ. 1α,γ). Στη ζώνη του exoskarn ο βολλαστονίτης απαντά σαν χονδροκρυσταλλικά πρίσματα ή ευμεγέθεις ξενόμορφους κρυστάλλους μήκους έως 50cm που εγκλείουν Τι-ούχο ανδραδίτη, καθώς επίσης συμφύονται με διοψίδιο + βεζουβιανίτη + γροσσουλάριο. Μικροαναλύσεις βολλαστονίτη δείχνουν ενιαία, σχεδόν στοιχειομετρική σύσταση (Πίν. 3). Τα στοιχεία Mn < 0,03 apfu, Fe<sup>2+</sup> < 0,08 apfu, Mg < 0,03 apfu και Ti < 0,005 apfu υποκαθιστούν μερικώς το Ca.

### 5.6 Πεκτόλιθος

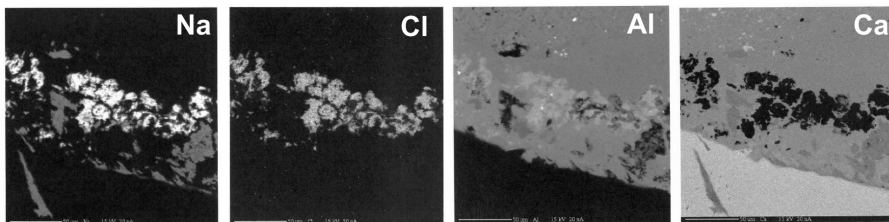
Πεκτόλιθος (Ca<sub>2</sub>NaHSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) εντοπίστηκε στις ζώνες A και B του endoskarn όπου περιβάλλει τους Τι-ούχους γρανάτες και συμφύεται με βολλαστονίτη (Σχ. 1β). Μικροανάλυση δίνεται στον πίνακα 3. Πρόκειται για την πρώτη εμφάνιση του ορυκτού αυτού στον Ελλαδικό χώρο.

### 5.7 Σοδάλιθος

Σοδάλιθος (Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>) εντοπίστηκε στη ζώνη B του endoskarn όπου σχηματίζεται σε μια λεπτή ζώνη που χαρακτηρίζει τη μετάβαση του βολλαστονίτη προς γροσσουλάριο (Σχ. 1α). Μικροανάλυση δίνεται στον πίνακα 3 και μικροφωτογραφίες σάρωσης (X-ray element mapping) στο σχήμα 4. Επίσης σχηματίζει διάφανους μπλέ οκταεδρικούς κρυστάλλους μεγέθους έως 2mm που συμφύονται με γροσσουλάριο και φλογοπότη στο exoskarn. Πρόκειται για την πρώτη εμφάνιση του ορυκτού αυτού στον Ελλαδικό χώρο.

### 5.8 Ορθόκλαστο

Ορθόκλαστο σχηματίζεται στις ζώνες A και B του endoskarn. Στην ζώνη A περιβάλλει διοψίδιο, απατίτη και τιτανίτη, ενώ στη ζώνη B περιβάλλει γροσσουλάριο. Η σύσταση του κυμαίνεται μεταξύ Ab<sub>3.13-3.14</sub>Or<sub>95.30-95.40</sub>An<sub>1.46-1.57</sub>.



Σχήμα 4. Μικροφωτογραφίες σάρωσης (SEM) με κατανομή των στοιχείων Na, Cl, Al και Ca σε κρύσταλλους σοδάλιθου (λευκές περιοχές στην κατανομή Cl). Βολλαστονίτης (λευκή περιοχή στην κατανομή Ca) και γροσσουλάριο (γκρί περιοχή στην κατανομή Ca) συνοδεύουν τον σοδάλιθο. Πλάτος φωτογραφίας = 200μm.

### 5.9 Αλβίτης

Αλβίτης (Ab<sub>98.97</sub>An<sub>1.03</sub>) συνυπάρχει με ορθόκλαστο στη ζώνη A του endoskarn όπου περιβάλλει διοψίδιο, απατίτη και τιτανίτη.

### 5.10 Απατίτης

Αν και πετρογενετικό ορυκτό του μονζογάββρου, ο απατίτης είναι άφθονος στη ζώνη A του endoskarn, όπου συμφύεται με πυρόξενο, αστρίους και τιτανίτη. Απατίτης δεν παρατηρήθηκε στη ζώνη B του endoskarn.

### 5.11 Βεζουβιανίτης

Η παρουσία βεζουβιανίτη στη Μαρώνεια έχει ήδη αναφερθεί από τους Mroskos & Doryphoros (1993), οι οποίοι δέχονται σχηματισμό του από διάσπαση του μελίλιθου. Επιπλέον βεζουβιανός εντοπίστηκε στα πλαίσια της παρούσας μελέτης κυρίως στο exoskarn όπου περιβάλλει Τι-ούχους ανδραδίτες και περοβσκίτη και συμφύεται με γροσσουλάριο, ασβεσίτη και διοψίδιο. Κρύσταλλοι βεζουβιανίτη με αναπτυγμένες τις πρισματικές και πυραμιδικές έδρες ανέρχονται σε 5cm. Μικροαναλύσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Επιλεγμένες μικροαναλύσεις περοβσκίτη (1-2), τιτανίτη (3), σοδάλιθου (4), πεκτόλιθου (5-6), βολλατονίτη (7-8), φλογοπίτη (9), βεζουβιανίτη (10-11).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	0,03	0,07	29,38	36,96	52,87	53,20	49,66	50,37	39,32	36,86	37,53
TiO <sub>2</sub>	57,49	57,83	38,69	0,01	<O.A	0,11	0,01	<O.A	0,34	0,89	0,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,06	0,94	30,75	0,01	1,44	0,02	0,03	19,35	17,13	17,75
FeO	0,39	0,32	0,85	0,48	0,00	0,04	0,78	0,15	2,48	2,36	2,30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	0,14	<O.A	<O.A	<O.A	Δ.A.	Δ.A.
MnO	<O.A	<O.A	0,01	0,02	0,06	Δ.A.	0,30	0,03	<O.A	Δ.A.	Δ.A.
MgO	<O.A	<O.A	<O.A	0,05	0,01	0,13	0,17	0,10	25,44	3,27	3,19
CaO	40,91	40,63	28,67	5,43	33,86	32,82	48,57	48,40	0,03	35,46	34,98
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,17	0,00	21,39	8,88	7,62	Δ.A.	Δ.A.	<O.A	0,31	Δ.A.
K <sub>2</sub> O	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	0,34	Δ.A.	Δ.A.	10,37	0,05	0,09
Cl	<O.A	<O.A	0,01	4,98	<O.A	<O.A	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.
Total	99,10	99,08	98,55	100,12	95,69	95,84	99,51	99,08	97,33	96,34	96,68
Αριθμός κατιόντων στη βάση οξυγόνων (O)											
	3(O)	3(O)	20(O)	21(O)	9(O)	9(O)	18(O)	18(O)	22(O)	72(O)	72(O)
Si	0,001	0,002	3,916	6,050	3,157	3,144	5,859	5,928	5,406	17,633	17,793
Al	0,002	0,002	0,147	5,933	0,000	0,100	0,003	0,004	3,136	9,567	9,919
Fe <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,990	0,995	3,897	0,001	0,000	0,005	0,001	0,000	0,036	0,320	0,229
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	-	-
Fe <sup>2+</sup>	0,007	0,006	0,095	0,000	0,000	0,002	0,077	0,015	0,285	0,943	0,912
Mg	0,000	0,000	0,000	0,012	0,001	0,011	0,030	0,018	5,214	2,331	2,253
Mn	0,000	0,000	0,008	0,003	0,003	0,000	0,030	0,003	0,000	-	-
Ca	1,004	0,995	4,094	0,952	2,167	2,079	6,140	6,103	0,004	18,174	17,771
Na	0,009	0,007	0,000	6,788	1,028	0,873	-	-	0,000	0,287	-
K	-	-	-	-	-	0,026	-	-	1,819	0,029	0,051
Cl	0,000	0,000	0,000	1,659	0,000	0,000	-	-	-	-	-

Δ.A.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

### 5.12 Μελίλιθος-Γκελενίτης-Μοντισελλίτης

Στερεά διαλύματα γκελενίτη-ακερμανίτη (απλοποιημένα ονομάζονται μελίλιθοι) και σχεδόν καθαροί γκελενίτες έχουν ήδη περιγραφεί εκτενώς στην εργασία των Mroskos & Doryphoros (1993). Πρόκειται για ορυκτά της ομάδας του μελίλιθου με υποκατάσταση Fe για Mg. Ο μοντισελλίτης αποτελεί προϊόν διάσπασης του μελίλιθου. Απαντά υπό μορφή εγκλεισμάτων στον βεζουβιανίτη.

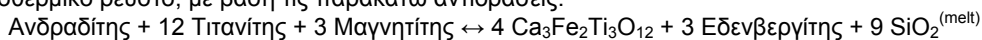
### 5.13 Φλογοπίτης

Κρύσταλλοι Al-ούχου φλογοπίτη (19,3 κ.β.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) με διάμετρο 5 mm, συμφύονται με γροσσουλάριο. Ο φλογοπίτης χαρακτηρίζεται από Mg/(Mg+Fe) >0,9 και σημαντική υποκατάσταση προς το εστονιτικό ακραίο μέλος (~3 Al apfu).



## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραγενέσεις που περιγράφησαν στα πλαίσια της παρούσης μελέτης συμπληρώνουν προγενέστερες μελέτες (Mroskos & Doryphoros 1993) σχετικά με την εξέλιξη των μετασωματικών διεργασιών στη Μαρώνια. Τόσο στο endo- όσο και στο exoskarn σχηματίσθηκαν αρχικά Ti-ούχοι και Ti-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες, τιτανίτης, περοβσκίτης, βολλαστονίτης, που αντιστοιχούν στις πρώτες μετασωματικές διεργασίες και πιθανόν αντιπροσωπεύουν το μέγιστο των μεταμορφικών συνθηκών με θερμοκρασίες έως 900 °C όπως αποδόθηκαν από τους Mroskos & Doryphoros (1993) για την αρχική απόθεση λαρνίτη στη Μαρώνια. Ο σχηματισμός Ti-ούχων φάσεων στο endoskarn της Μαρώνιας καθώς και η ανάπτυξη τους στο exoskarn και σε λιθολογίες που περιέχουν ασβεστίτη υποδεικνύει μετακίνηση του τιτανίου και στις δύο πλευρές του μετασωματικού μετώπου. Οι Ti-ούχοι ανδραδίτες πρωτοσχηματίσθηκαν υπό μορφή πορφυροβλαστών εις βάρος του τιτανίτη, ιλμενίτη και μαγνητίτη. Οι σπάνιοι ζirkονιούχοι γρανάτες πιθανόν αναπτύχθηκαν σε ένα τοπικά εμπλουτισμένο σε ζirkόνιο σύστημα από τη διάσπαση κόκκων ζirkόνιου μέσω της αντίδρασης ζirkόνιο + ασβεστίτης + βολλαστονίτης = κιμζεύιτης + CO<sub>2</sub>. Η επικάλυψη των πρωτογενών Ti-ούχων παραγενέσεων από δευτερογενείς που περιλαμβάνουν σοδάλιθο, γροσσουλάριο, φλογοπίτη και βεζουβιανίτη, υποδεικνύει ένα δεύτερο επεισόδιο μετασμάτωσης που αντιστοιχεί σε ένα ένυδρο μαγματικό-υδροθερμικό στάδιο, κατά τη διάρκεια του οποίου λαμβάνει χώρα βαθμιαία ελάττωση του τιτανίου με αντίστοιχη αύξηση του Ca στη ρευστή φάση. Η ανάπτυξη του σοδάλιθου συνοδεύεται από ανταλλαγή αλκαλικών ιόντων και υποδεικνύει είσοδο Cl στο σύστημα, λόγω απελευθέρωσης μαγματικών ρευστών υψηλής αλατότητας. Τα παραπάνω είναι σύμφωνα με μελέτες ρευστών εγκλεισμάτων σε γροσσουλάριους και βεζουβιανίτες που έδωσαν θερμοκρασίες μεταξύ 540-630 °C και αλατότητες περί τα 20 % κ.β. ισοδ. NaCl (Mroskos & Doryphoros 1993). Πολλές από τις ορυκτές φάσεις που περιγράφησαν από τη Μαρώνια απαντούν σε φτωχά σε πυρίτιο αλκαλικά πλουτώνεια συμπλέγματα, υπερβασικούς λαμπροφύρες και καρμπονιτίτες (Dunworth & Bell 2003). Ειδικότερα οι Ti-ούχοι γρανάτες είναι διαγνωστικά επουσιώδη ορυκτά σε υποκορεσμένα σε Si αλκαλικά πλουτώνεια και ηφαιστειακά πετρώματα καθώς επίσης απαντούν σε skarn και ζώνες μαγματικής-υδροθερμικής εξαλλοίωσης σε συστήματα πορφυριτικού Cu-Mo που συνδέονται με τα ανωτέρω συμπλέγματα (Russell et al. 1999). Σύμφωνα με τους Russell et al. (1999) οι Ti-ούχοι γρανάτες σχηματίζονται σε έντονα αναγωγικές συνθήκες με χαμηλές τιμές a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> στο πυριτικό τήγμα ή στο υδροθερμικό ρευστό, με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ο σχηματισμός του φλογοπίτη κατά την διάρκεια του δεύτερου μετασωματικού επεισοδίου είναι ενδεικτικός δραστηκής αύξησης των τιμών fO<sub>2</sub> (Wones & Eugster 1965) πιθανόν λόγω της εισόδου μεταωρικών νερών στο σύστημα.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Παπαδόπουλος Π. 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μαρώνια, κλίμακα 1:50.000. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Παπαδοπούλου Α. 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνιας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., 336σ.
- Armbruster T., Birrer J., Libowitzky E. & Beran A. 1998. Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. *Eur. J. Mineral.*, 10, 907-921.
- Burnham C.W. 1959. Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. *Geol. Soc. Am. Bull.* 57, 879-928.
- Christidis G.E., Economou-Eliopoulos M., Marcopoulos T. & Laskou M. 1998. An unusual assemblage of high-Ti oxides and ferroan clinocllore along zones of brittle deformation in the Vourinos (Rodiani) ophiolite complex, Greece. *Can. Mineral.* 36, 1327-1338.
- Christofides G., Soldatos T., Eleftheriadis G. & Koroneos A. 1998. Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanol.* 10, 305-318.
- Droop G.T.R. 1987. A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, 51, 431-435.
- Dunworth E.A. & Bell K. 2003. The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: mineral chemistry of an ultramafic-alkaline-carbonatite intrusion. *Mineral. Mag.* 67, 423-451.

- Hemni C., Kusachi I. & Hemni K. 1995. Morimotoite,  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , a new titanian garnet from Kuka, Okayama prefecture, Japan. *Mineral. Mag.* 59, 115-120.
- Howie R.A. & Woolley A.R. 1968. The role of titanium and the effect of  $\text{TiO}_2$  on the cell-size, refractive index and specific gravity in the andradite-melanite-schorlomite series. *Mineral. Mag.* 36, 775-790.
- Jamtveit B., Dahlgren S. & Austrheim H. 1997. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from Oslo Rift, Southern Norway. *Amer. Mineral.* 82, 1241-1254.
- Lager G.A., Armbruster T., Rotella F.G. & Rossman G.R. 1989. OH substitution in garnets: X-ray and neutron diffraction, infrared, and geometric modelling studies. *Am. Mineral.* 74, 840-851.
- Magganas A. 2002. Constrains on the petrogenesis of Evros ophiolite extrusives, NE Greece. *Lithos* 65, 165-182.
- Mposkos E. & Doryphoros K. 1993. High temperature skarns in the Maronia area (NE Greece). *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28, 23-35.
- Munno R., Rossi G. & Tadini C. 1980. Crystal chemistry of kimzeyite from Stromboli, Aeolian Islands, Italy. *Am. Mineral.* 65, 188-191.
- Owens B.E. 2000. High-temperature contact metamorphism of calc-silicate xenoliths in the Kiglapait intrusion, Labrador. *Amer. Mineral.* 85, 1595-1605.
- Pascal M.L., Fonteilles M., Verkaeren J., Piret R. & Marincea S. 2001. The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni Mountains, Carpathians, Romania. *Can. Mineral.*, 39, 1405-1434.
- Russell J.K., Dipple G.M., Lang J.R. & Lueck B. 1999. Major-element discrimination of titanian andradite from magmatic and hydrothermal environments: an example from the Canadian Cordillera. *Eur. J. Mineral.* 11, 919-935
- Scordari F., Schingaro E. & Pedrazzi G. 1999. Crystal chemistry of melanites from Mt. Vulture (Southern Italy). *Eur. J. Mineral.*, 11, 855-869.
- Voudouris P. & Katerinopoulos A. 2004. New occurrences of mineral megacrysts in Tertiary magmatic-hydrothermal and epithermal environments in Greece. *Documenta Naturae*, 151, 1-21.
- Wones S.A. & Eugster H.P. 1965. Stability of biotite: Experiment, theory and application. *Am. Mineral.* 50, 1228-1272.

## ABSTRACT

### **SKARN MINERALOGY OF A SHOSHONITIC PLUTONIC COMPLEX (MARONIA, NE GREECE)**

Voudouris P., Katerinopoulos A. and Magganas A.

*Section of Mineralogy-Petrology, Department of Geology & Geoenvironment, Athens University, 15784 Athens, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr*

Mineralogical investigations in the Maronia skarn resulted in the identification of rare minerals both in the endo- and exoskarn in the western part of the contact metamorphic zone. Ti-rich and Ti-Cr-Zr-rich andradites (unknown upto-day minerals of the garnet group) representing solid solutions between andradite, schorlomite, uvarovite and kimzeyite, are accompanied by titanite, perovskite, diopside-hedenbergite, wollastonite and pectolite. The above Ti-rich assemblage is overgrown by sodalite, grossular, diopside, phlogopite, calcite and vesuvianite, formed in a later magmatic-hydrothermal stage of the contact metamorphism. The mineralogical assemblages studied suggest an evolution from initial reducing conditions and under low values of  $a_{\text{SiO}_2}$  in the fluid, towards oxidizing conditions with temperature decline probably due to incursion of meteoric fluids in the system.