

ΈΝΑΣ ΤΥΠΙΚΟΣ ΔΙΟΨΙΔΙΟΣ ΑΠΟ ΤΟ SKARN ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ: ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ

Κατερινόπουλος Α.

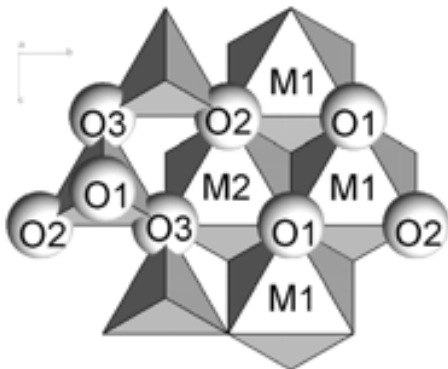
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.. 157 84
Αθήνα, akaterin@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετάται η σύσταση και η δομή ενός κρυστάλλου πυροξένου 2 εκατοστών, από το skarn του πλουτωνίου της Μαρώνας. Από άποψη σύστασης ο πυροξένος χαρακτηρίζεται ως διοψίδιος (Wo=55%, En=35%, Fs=10%), με ελαφρά ζώνωση, κύρια χαρακτηριστικά της οποίας είναι αύξηση αργιλίου και σιδήρου και αντίστοιχη μείωση πυριτίου και μαγνησίου από την περιφέρεια προς το κέντρο. Η ανάλυση της δομής του με τη μέθοδο XRD-μονοκρυστάλλου έδειξε ότι ο κρύσταλλος παρουσιάζει συμμετρία C2/c και σταθερές κυψελίδας τυπικές για διοψίδιο με μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε Fe. Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται, εκτός από το Si και από Al^{IV} με παράλληλη διάταξη του τετραέδρου. Οι θέσεις M1 καταλαμβάνονται από Mg, Al^{VI} και Fe, ενώ έχει αποκλειστεί η τοποθέτηση Ca. Οι θέσεις M2 καταλαμβάνονται αποκλειστικά από Ca. Ο χημικός τύπος που προκύπτει από την κρυσταλλογραφική μελέτη είναι ταυτόσημος με αυτόν που υπολογίστηκε από τη χημική ανάλυση: Ca₁(Al_{0,20}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38}). Η απουσία θέσεων M2' και το μήκος των δεσμών M2 – O2 αποκλείει την τοποθέτηση Mg, Fe και Al^{VI} σε αυτές τις θέσεις. Τέλος, η σύνταξη του Ca και η μονοκλινή γωνία β συνηγορούν στο ότι ο πυροξένος από το skarn της Μαρώνας είναι ένας τυπικός διοψίδιος.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πρώτη δομή πυροξένου που προσδιορίστηκε ήταν η C2/c του διοψιδίου CaMgSi₂O₆, και δύο χρόνια αργότερα αυτή του ενστατίτη CaFeSi₂O₆ (Warren & Bragg 1928, Warren & Modell 1930). Αυτές οι κλασικές μελέτες καθόρισαν ότι παράλληλες αλυσίδες τετραέδρων με κοινές κορυφές και οκτάεδρων με κοινές ακμές αποτελούν το σκελετό της δομής όλων των πυροξένων. Από τότε έχει προσδιοριστεί η δομή πληθώρας ορυκτών αυτής της ομάδας και έχει αποδειχθεί ότι οι μεταβολές στη δομή τους ελέγχονται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία η πίεση και η σύστασή τους. Για παράδειγμα η συμμετρία πυροξένων συστάσεως (Ca,Mg)MgSi₂O₆ μεταβάλλεται από C2/c σε P2₁/c στη σειρά διοψιδίου – ενστατίτη με αύξηση του Mg (Tribaudino 2000).



Σχήμα 1. Δομή ιδανικού πυροξένου C2/c κατά μήκος του a*. Τα οκτάεδρα είναι οι ομάδες M1O₆ και M2O₆ ενώ τα τετράεδρα είναι οι ομάδες TO₄ (Tomson & Downs 2003).

Υπάρχουν αρκετά πολύμορφα φυσικών πυροξένων. Αυτά παρουσιάζουν συνήθως συμμετρίες $P2_1/c$, $C2/c$, $Pbcn$ ή Pbc . Σπανιότερα η τάξη (ordering) των κατιόντων, έχει ως αποτέλεσμα συμμετρία $P2_1/n$. Αυτά τα πολύμορφα έχουν περιγραφεί από τους Cameron & Parfite (1981), ενώ τα αντίστοιχα υψηλών θερμοκρασιών από τους Yang & Prewitt (2000).

Ιδανικοί πυροξένοι είναι υποθετικές δομές που βασίζονται στην ιδεατή εγγύτερη-δυνατή τοποθέτηση των ανιόντων οξυγόνου στο πλέγμα του ορυκτού (Εικ. 1). Οι δομές αυτές έχουν σχεδιαστεί με βάση τη δομή που είχε προσδιοριστεί σε φυσικούς και τεχνητούς πυροξένους και έχουν το γενικό τύπο $M2M1T_2O_6$, όπου M2 και M1 είναι κατιόντα με οκταεδρική σύνταξη και T κατιόντα με τετραεδρική. Η μοναδική δομική παράμετρος που μεταβάλλεται μεταξύ των δομών των ιδανικών πυροξένων είναι οι αποστάσεις M1-T και M2-T (Thompson & Downs 2003). Οι τυπικοί πυροξένοι πλησιάζουν τη δομή των ιδανικών πυροξένων.

Στην εργασία αυτή μελετάται η σύσταση και η δομή ενός κρυστάλλου πυροξένου από το skarn της Μαρώνας και προσδιορίζεται η σύσταση και η δομή του.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης ανήκει στην ενότητα Μάκρης της Περιοδοπικής ζώνης, η οποία εντάσσεται στην ευρύτερη μάζα της Ροδόπης. Η μάζα αυτή καταλαμβάνει τη μεταξύ των ποταμών Στρυμόνα και Έβρου περιοχή, τη Θάσο και ένα μεγάλο τμήμα της Νότιας Βουλγαρίας.

Η ζώνη Μοράβα-Ροδόπης περιλαμβάνει επτά τεκτονικές ενότητες (Morava, Ograzhden, Strouma, Pirin-Παγγαίον, Rila-Ροδόπη, Ανατολική Ροδόπη και Μανδρίτσα-Μάκρη). Αυτές αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο στη βάση κοινών χαρακτηριστικών: εκτεταμένη εμφάνιση υποβάθρου υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης, ύπαρξη διεισδύσεων Παλαιοζωικής, Άνω Κρητιδικής και Παλαιογενούς ηλικίας, ανάπτυξη κατά το Παλαιογενές λεκανών με ιζήματα χερσαία και αβαθών θαλασσών, συνδεδεμένα με ηφαιστειακά πετρώματα κυρίως όξινα ή και μέσης βασικότητας, συμπίεση κατά το μέσο Κρητιδικό που ακολουθείται από εκτατική τεκτονική κατά το Άνω Κρητιδικό - Τριτογενές, ηπειρωτικό φλοιό μεγάλου πάχους (50-52 km) στο κέντρο της ζώνης με λέπτυνση σε 34-37 km στα ΝΑ και τα ΒΔ. (Παπανικολάου et al. 2004)

Η ενότητα Μανδρίτσα-Μάκρη περιλαμβάνει διαβασικά-φυλλιοειδή πετρώματα πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωσης αβέβαιης ηλικίας (Νεοπρωτεροζωική, Κάμβρια ή Τριαδική), στα οποία επωθούνται μαύροι αργιλικό σχιστόλιθοι Ιουρασικής ηλικίας, καθώς και ιζήματα και ηφαιστίτες του κάτω Άνω Κρητιδικού (Boyanov et al. 1990). Η ενότητα αυτή θεωρείται ένα πολύπλοκο επωθημένο τέμαχος, το οποίο τοποθετήθηκε πάνω στα υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα κατά τη συμπίεση τεκτονική του Μέσου και Ανώτερου Κρητιδικού. Τα πελαγικά ιζήματα της ενότητας αντικατοπτρίζουν την τεκτονική διάνοη της Τιθύος κατά το Άνω Πέρμιο – Τριαδικό. (Παπανικολάου et al. 2004)

3 Ο ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ

3.1 Τα πλουτώνια πετρώματα

Η πλουτώνια εμφάνιση της περιοχής Μαρώνας καλύπτει σε όλη του την έκταση το Βουνό Ίλσμαρος και εκτείνεται προς νότο μέχρι τη θάλασσα. Ο πλουτωνίτης διεισδύει στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της ενότητας Μάκρης, οι κυριότεροι πετρογραφικοί τύποι του οποίου είναι: μάρμαρα, μεταγρσουβάκες, μετακροκαλοπαγή, ασβεστιτικοι φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθοι και γνεύσοι. (Σιδέρης 1975, Δορυφόρου 1990, Mroskos & Doryforos 1993).

Ανατολικά και βορειοανατολικά έρχεται σε επαφή με τα πετρώματα της μεταηφαιστιοιζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης με τα οποία σχηματίζει έντονα φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης. Το βόρειο και βορειοδυτικό του τμήμα διεισδύει εντός των μαρμάρων της υποκείμενης μεταίζηματογενούς σειράς της ίδιας ενότητας και σχηματίζει μια ζώνη skarn.

Στον πλουτωνίτη της Μαρώνας αναγνωρίστηκαν τρεις κύριες πετρογραφικές ομάδες: η βασική, που αποτελείται από γάββρο, η ενδιάμεση, που αποτελείται από μονζονίτη - χαλαζιακό μονζονίτη και μονζογάββρο - χαλαζιακό μονζογάββρο και η όξινη ομάδα, που αποτελείται από γρανίτη, απλιτικές φλέβες και πορφυριτικό μικρο-γρανίτη. Οι γεωλογικές σχέσεις μεταξύ των πετρογραφικών τύπων δεν είναι πάντα σαφείς (Παπαδοπούλου 2002).

3.2 Οι κερατίτες

Στο ανατολικό τμήμα ο πλουτωνίτης έρχεται σε επαφή με τα μεταμορφωμένα πετρώματα της κατώτερης μετα-ηφαισσιο-ιζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης. Τα πετρώματα αυτά είναι κυρίως γνεύσιοι και πρασινοσχιστόλιθοι με ελάχιστες εμφανίσεις ασβεστιτικών φυλλίτων. Αποτέλεσμα της διείσδυσης του πλουτωνίτη είναι η δημιουργία μιας ζώνης κερατιτών που κυμαίνεται από 500-1000 μέτρα.

Οι κερατίτες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες με βάση τον αρχικό πρωτόλιθο (ασβεστιτικοί φυλλίτες, γνευσιακά πετρώματα, πρασινοσχιστόλιθοι) (Δορυφόρου 1990).

3.3 Το skarn

Η διείσδυση του πλουτωνίτη έχει προκαλέσει μετασώματωση επαφής στο δυτικό του όριο, όπου έρχεται σε επαφή με μάρμαρα και ασβεστιτικούς φυλλίτες. Λόγω της θερμομεταμόρφωσης τα μάρμαρα έχουν υποστεί ανακρυστάλλωση. Η ζώνη skarn που σχηματίζεται έχει ανοιχτό χρώμα λόγω της έλλειψης σιδηρούχων ορυκτών και διακρίνεται σε endoskarn και exoskarn.

Το endoskarn αναπτύσσεται εις βάρος των πλουτωνικών πετρωμάτων. Η ζώνη αυτή έχει πάχος λίγων εκατοστών και χαρακτηρίζεται από την αντικατάσταση καλιούχων αστρίων και πλαγιόκλαστων από γροσσουλάριο, καθώς και από την αντικατάσταση πυροξένων από αμφίβολο και κατά περιπτώσεις από επίδοτο.

Η ζώνη του exoskarn αναπτύσσεται σε ανθρακικά πετρώματα και έχει πάχος που κυμαίνεται από 3 έως 5 μέτρα. Κοντά στον πλουτωνίτη το exoskarn αποτελείται κυρίως από γροσσουλάριο με εγκλείσματα ασβεσίτη, φλογοπίτη και επίδοτο, ενώ στην επόμενη ζώνη κύριο ορυκτό είναι ο βεζουβιανός που εγκλείει βολλαστονίτη, ασβεσίτη και χαλαζία. Καθώς απομακρυνόμαστε από τον πλουτωνίτη έχουμε βαθμιαία αύξηση του ποσοστού του ασβεσίτη.

Χαρακτηριστικό της ζώνης skarn είναι η ύπαρξη τεφρών σωμάτων μελίλιθου με τη μορφή φλεβών. Το πάχος τους κυμαίνεται από λίγα εκατοστά μέχρι 2 μέτρα. Εκτός από την παρουσία του μελίλιθου, έχουν προσδιοριστεί λαρνίτης, ασβεσίτης και κατά θέσεις γρανάτης και μοντισελλίτης.

Στα μελιλίθικα σώματα η παραγένεση μελίλιθος –μοντισελλίτης δείχνει ότι η μετασώματωση συνέβη σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Η εμφάνιση του λαρνίτη ως εγκλείσμα στο μελίλιθο απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμού. Οι θερμοκρασίες που δίδονται για επιφανειακές συνθήκες πίεσης είναι πάνω από 725 °C. Η αντικατάσταση του μελίλιθου από βεζουβιανίτη που παρατηρείται στα περιθώρια των μελιλιθικών σωμάτων, έχει βρεθεί εργαστηριακά ότι συμβαίνει σε πιέσεις 0,5-2,5 kbars και σε θερμοκρασίες 600-700 °C. Εκτός από το δυτικό τμήμα του πλουτωνίτη, σώματα skarn έχουν βρεθεί και στο κεντρικό τμήμα του, που αποτελούνται από φακούς μελίλιθου σαφείς (Δορυφόρου 1990, Μροσκος & Δορυφόρος 1993, Παπαδοπούλου 2002).

4 Ο ΔΙΟΨΙΔΙΟΣ

Οι κρύσταλλοι διοψιδίου που μελετήθηκαν έχουν συλλεχθεί από skarn στην επαφή του μονζονίτη με μάρμαρα, στο δυτικό τμήμα του πλουτωνίτη. Η παραγένεση περιλαμβάνει διοψίδιο, αυγίτη, γρανάτες με ποικιλία συστάσεων, βεζουβιανό και ασβεσίτη. Οι κρύσταλλοι έχουν μήκος που φτάνει τα 2 εκατοστά, βαθύ πράσινο χρώμα και είναι αδιαφανείς έως διαφώτιστοι.

5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Τα ακτινογραφήματα σκόνης ελήφθησαν σε συσκευή X-Ray Diffraction D-500 της Siemens με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη, σε 40 kV, 40 mA, 1°/min.. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα EVA ver. 2.2, στον Τομέα Ορυκτολογίας και Πετρολογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Οι μικροαναλύσεις έγιναν με τη χρήση μικραναλυτή σάρωσης JEOL JSM 5600 συνδεδεμένο με σύστημα Oxford ISIS 300 Microanal, σε 20 kV, 0,5 nA. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα Oxford SEM-Quant στον Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τέλος η ακτινοσκοπική μελέτη μονοκρυστάλλου έγινε στο Τμήμα Ορυκτολογίας και Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου του Salzburg με συσκευή SMART APEX CCD Detector με το μεγαλύτε-

ρο διαθέσιμο chip 4K, συνδεδεμένη με υψηλής ακρίβειας γωνιόμετρο D8, στο οποίο επιτυγχάνεται πλήρης ευθυγράμμιση της λυχνίας ακτινών-Χ και των εναλλακτικών οπτικών συστημάτων.

Ο μονοκρύσταλλος που χρησιμοποιήθηκε είχε χρώμα σκούρο πράσινο, σχήμα πλακιδίου με ακανόνιστες ακμές και διαστάσεις 0,385×0,400×0,090 mm (συντελεστής απορρόφησης $\mu=3,9 \text{ mm}^{-1}$ για MoK α). Τα δεδομένα αφορούν γωνίες έως 56,55° 2 θ και διάφορες θέσεις ϕ . Κατά την έκθεση σε ακτινοβολία η ω -περιστροφή ήταν 0.3° ανά βήμα, η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή 60 mm και ο χρόνος έκθεσης 4 sec. Οι διορθώσεις απορρόφησης έγιναν με το πρόγραμμα SADABS (διαδικασία πολλαπλής σάρωσης με πρόσθετες διορθώσεις σφαιρικής απορρόφησης). Η μελέτη της δομής και ο σχετικός επανυπολογισμός (refinement) έγιναν με τα προγράμματα SHELXS και SHELXTL version 6.12 της εταιρίας Brucker AXS (Brucker 2001). Οι συντελεστές διασποράς των ακτίνων-Χ στην ιοντική τους μορφή έχουν ληφθεί από τους Διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας.

Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία μολυβδαινίου και τα τριχοειδή οπτικά συστήματα δίνουν τριπλάσιες εντάσεις από ότι τα συνήθη. Το δείγμα ακτινοβολήθηκε επί 8 περίπου ώρες και οι σχετικές συνθήκες δίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Ανάκλαση ακτίνων Χ σε μονοκρύσταλο, σε θερμοκρασία δωματίου. Παράμετροι συσκευής και συντελεστές αξιοπιστίας του επανυπολογισμού της δομής.

Ολικές ανακλάσεις	Μοναδιαίες ανακλάσεις	2 θ_{\max}	R(Fo)	wR(Fo ²)	GoF	Συντελεστής απόσβεσης
7458	1282	56.55	0.0186	0.0921	0.857	0.009839

Έγινε επανυπολογισμός της κατάληψης των θέσεων αρχικά ως ιστροπικών και μετά ως ανισοτροπικών. Οι θέσεις των οξυγόνων κρατήθηκαν σταθερές. Οι καταλήψεις των θέσεων και το ποσοστό αντικατάστασης των ιόντων (Ca στην M2 και Mg στην M1 θέση) προέκυψαν από τις τιμές που έδωσαν κατά τον επανυπολογισμό οι διαφορές τιμών Fourier.

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στον πίνακα 2 δίνονται χημικές αναλύσεις του πυροξένου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μονοκρυστάλλου. Αναλύσεις και άλλων κρυστάλλων από την περιοχή, έδωσαν αντίστοιχα αποτελέσματα. Ο πυρόξενος παρουσιάζει ελαφρά ζώνωση με αύξηση αργιλίου και σιδήρου και αντίστοιχη μείωση πυριτίου και μαγνησίου από την περιφέρεια προς το κέντρο. Το θραύσμα που μελετήθηκε με XRD-μονοκρυστάλλου προέρχεται από το κέντρο του δείγματος.

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις πυροξένου.

	4a	4b	4c
SiO ₂	43,43	42,03	41,8
TiO ₂	0,55	1,09	1,29
Al ₂ O ₃	13,44	14,79	15,04
FeO	5,08	5,77	6,33
Cr ₂ O ₃	-	-	0,34
MnO	0,08	0,16	-
MgO	11,45	10,42	9,99
CaO	24,63	25,4	24,55
Na ₂ O	-	-	-
Σύνολο	98,66	99,66	99,34
Wo	55,237	57,042	56,579
En	35,729	32,56	32,034
Fs	9,034	10,398	11,387

a. περιφέρεια c. κέντρο του κρυστάλλου

Στους πίνακες 3 και 4 δίνονται τα αποτελέσματα της ακτινοσκοπικής μελέτης καθώς και οι σχετικές παράμετροι υπολογισμών.

Πίνακας 3. Θέσεις ιόντων στο πλέγμα του κρυστάλλου και θερμικές παράμετροι

ΑΤΟΜΟ	Wyckoff symbol	x	y	Z	Occupation factor	Ueq
Mg1	4e	0	0.907375	1/4	0,32	0.00728
Fe1	4e	0	0.907375	1/4	0,08	0.00728
Al1	4e	0	0.907375	1/4	0,10	0.00728
Ca1	4e	0	0.304517	1/4	0,5	0.00979
Si1	8f	0.287022	0.093618	0.225553	0,81	0,00632
Al2	8f	0.287022	0.093618	0.225553	0,19	0.00589
O1	8f	0.112692	0.086320	0.136662	1	0,00988
O2	8f	0.362022	0.254702	0.318223	1	0,0116
O3	8f	0.352262	0.01873	0.991161	1	0,01031

Οι θερμικές παράμετροι ανισότροπου κρυστάλλου είναι διαθέσιμες από τον συγγραφέα.

Πίνακας 4. Αποστάσεις και γωνίες μεταξύ ιόντων

Απόσταση (Å)	Γωνία (°)
T – O1	1,6322(7)
T – O2	1,6153(7)
T – O3 ⁽¹⁸⁾	1,6772(6)
T – O3 ⁽²¹⁾	1,6958(7)
M1 – O1 ⁽³⁾	2,0386(7)
M1 – O1 ⁽¹⁵⁾	2,0386 (7)
M1 – O1 ⁽¹⁷⁾	2,1054(7)
M1 – O1 ⁽⁷⁾	2,1054(7)
M1 – O2 ⁽¹³⁾	2,0065(7)
M1 – O2 ⁽¹¹⁾	2,0065(7)
M2 – O1	2,3779 (7)
M2 – O1 ⁽¹²⁾	2,3779 (7)
M2 – O2 ⁽¹⁶⁾	2,3681 (7)
M2 – O2 ⁽⁹⁾	2,3681 (7)
M2 – O3 ⁽²⁰⁾	2,5406 (7)
M2 – O3 ⁽¹⁹⁾	2,5406 (7)
M2 – O3 ⁽⁹⁾	2,6742 (7)
M2 – O3 ⁽¹⁶⁾	2,6742 (7)

Στον πίνακα 5 δίνονται οι συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται από το σχετικό πρόγραμμα για τον υπολογισμό των θέσεων των ιόντων στο πλέγμα με βάση τα 21 στοιχεία συμμετρίας. Το αποτέλεσμα αυτών των υπολογισμών σε συνδυασμό με τις αποστάσεις και τις γωνίες μεταξύ των ιόντων είναι η δομή του ορυκτού που φαίνεται στο σχ. 2.

Πίνακας 5. Συναρτήσεις υπολογισμού των θέσεων στο πλέγμα.

(1)	x, y-1, z
(2)	x+1/2, y-1/2, z
(3)	-x, -y+1, -z
(4)	-x, -y+2, -z
(5)	-x, -y+1, -z+1
(6)	-x, -y+2, -z+1
(7)	x, y+1, z
(8)	x+1/2, y-1/2, z+1
(9)	-x+1/2, -y+1/2, -z+1
(10)	x, y, z+1
(11)	x-1/2, y+1/2, z
(12)	-x, y, -z+1/2
(13)	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2
(14)	x, -y, z+1/2
(15)	x, -y+1, z+1/2
(16)	x-1/2, -y+1/2, z-1/2
(17)	-x, y+1, -z+1/2
(18)	x, y, z-1
(19)	x-1/2, y+1/2, z-1
(20)	-x+1/2, y+1/2, -z+3/2
(21)	x, -y, z-1/2

7 ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΟΞΕΝΟΥ

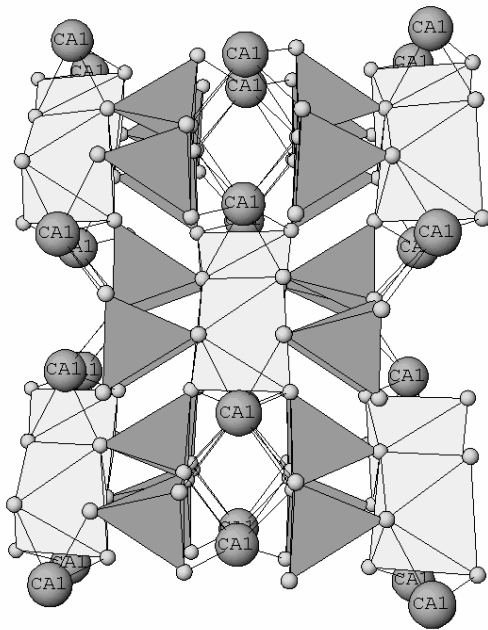
Τα κύρια τοπολογικά χαρακτηριστικά των πυροξένων περιγράφονται ως δέσμες επαναλαμβανόμενων τετραεδρικών και οκταεδρικών αλυσίδων. Η ποικιλία των δομών οφείλεται σε διαφορές στην στρέβλωση (skew), κλίση (tilt) ή τη διεύθυνση της εναλλαγής (stagger) των οκταεδρικών αλυσίδων (Rannhorst 1981, Cameron & Parke 1981).

Σύμφωνα με τους Sueno et al 1984 στη μελέτη της δομής των πυροξένων, ο προσδιορισμός της κατανομής των δεσμών γύρω από τη θέση M2 μπορεί να αποδειχθεί σημαντικός σε συνδυασμό με το μήκος των δεσμών του πολυέδρου M2. Φυσικά πριν 20 χρόνια δεν υπήρχε η δυνατότητα προσδιορισμού της τοπολογίας των δεσμών γύρω από αυτές τις θέσεις.

Από τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής μελέτης προκύπτει ότι ο πυρόξενος από το skarn της Μαρώνας παρουσιάζει συμμετρία C2/c, με σταθερές πλέγματος: $a = 9.7305 \text{ \AA}$, $b = 8.8519 \text{ \AA}$, $c = 5.2904 \text{ \AA}$ και $\beta = 105.966^\circ$. Οι σταθερές πλέγματος εξαρτώνται άμεσα από τυχόν αλλαγές στη σύσταση. Η σχετικά μεγάλη τιμή της σταθεράς c οφείλεται στο σίδηρο που υπάρχει στη δομή (Redhammer 1998).

Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κατά 81% από Si, ενώ οι υπόλοιπες καλύπτονται από $\text{Al}^{\text{IV}} = 0.35 - 0.41$ άτομα ανά χημικό τύπο (a.f.u.). Η αντικατάσταση αυτή δημιουργεί διάταξη του τετραέδρου με μέσες αποστάσεις $\langle \text{T-O} \rangle = 1,655 \text{ \AA}$ (Πιν. 4). Η γωνία Si - O - Si είναι $135,47^\circ$, τιμή τυπική για διοψίδιο. Η τιμή της γωνίας O3-O3-O3 = $165,71^\circ$ της τετραεδρικής αλυσίδας είναι μικρότερη από αυτή του διοψιδίου (Cameron et al. 1973) αλλά πολύ κοντά σε αυτή της σιδηρούχου ποικιλίας σιδηροσαλίτης (Deer et al 1986).

Στη θέση M1 παρατηρείται αντικατάσταση του Mg, (το οποίο καλύπτει την M1 θέση κατά 64%), από $\text{Al}^{\text{VI}} (0,19 - 0,23 \text{ a.f.u.})$ και $\text{Fe} (0,15 - 0,18 \text{ a.f.u.})$. Οι ποσότητες των Ti και Mn είναι αρκετά μικρές, ώστε να θεωρηθούν αμελητέες όσον αφορά σε μεταβολές της δομής. Από το μήκος των δεσμών M1-O, προκύπτει ότι το κατά πολύ μεγαλύτερο ιόν Ca δεν θα μπορούσε να αντικαταστήσει το Mg στη θέση M1.



Σχήμα 2. Δομή του πυροξένου της Μαρώνας όπως προκύπτει από τα δεδομένα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Διακρίνονται τα τετράεδρα (SiAl)-O, τα οκτάεδρα (MgAlFe)-O και οι δεσμοί Ca με τα 8 O που τα περιβάλλουν (άξονας α στο επίπεδο x-y)

Τα R^{3+} ιόντα, επειδή έχουν αρκετά μικρότερη ακτίνα σχετικά με τα ιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} , προκαλούν μείωση στο μήκος του μικρότερου M1 – O2 δεσμού, ο οποίος συνήθως φτάνει τα 2,03 Å. Στον κρύσταλλο που μελετήθηκε το μήκος αυτού του δεσμού είναι 2,0065 Å (Πιν. 4), και συνεπώς επιβεβαιώνεται η ύπαρξη τρισθενών ιόντων και ειδικότερα Al^{VI} σε θέσεις M1.

Η δομή C2/c παρουσιάζει την ανώτερη δυνατή συμμετρία των πυροξένων, με τα άτομα M2 να τοποθετούνται σε άξονα συμμετρίας 2^{15} τάξης. Αυτή η συμμετρία περιορίζει τον αριθμό σύνταξης των καπόντων σε 4, 6 ή 8, ενώ σε άλλους πυροξένους τα M2 άτομα μπορεί να βρίσκονται σε θέσεις που δεν εισάγουν περιορισμούς στον αριθμό σύνταξης.

Στον κρύσταλλο που μελετήθηκε η θέση M2 είναι πλήρως κατειλημμένη με Ca (Ca = 0,98 – 1,008 a.f.u.). Όταν η M2 θέση περιέχει Mg ή Fe, τα O3 οξυγόνα ανακατανέμονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ξεχωριστής M2' θέσης (που απέχει περίπου 0.7 Å από τη M2) και στην οποία τοποθετούνται τα ιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} (Rossi et al. 1987). Από την ακτινοσκοπική μελέτη του μονοκρυστάλλου δεν παρατηρήθηκε κάποιο διαφοροποιημένο peak κοντά στη θέση M2, συνεπώς θα πρέπει να αποκλεισθεί η κατάληψη της θέσης M2 από Mg ή Fe.

Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ο τύπος του πυροξένου που μελετήθηκε είναι: $Ca_{0,98}(Al_{0,21}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38})$. Ο αντίστοιχος τύπος που προκύπτει από την κρυσταλλογραφική μελέτη είναι ταυτόσημος: $Ca_1(Al_{0,20}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38})$.

Θεωρητικά, ο αριθμός σύνταξης ενός ιόντος θα πρέπει να είναι ανάλογος του μεγέθους της ακτίνας του (Arlt et al. 1998), αλλά αυτό δεν συμβαίνει πάντα. Για παράδειγμα: συνήθως ο αριθμός σύνταξης του Ca σε θέσεις M2 είναι 8, ενώ όλο το Na έχει αριθμό σύνταξης 6 αν και έχουν παρόμοιες ακτίνες (Downs 2003). Στον κρύσταλλο που μελετήθηκε η σύνταξη του Ca σε θέσεις M2 είναι 4+4, όπως προκύπτει από τα μήκη των δεσμών, όπως συμβαίνει σε τυπικούς πυροξένους σε κανονικές θερμοκρασίες (Clark et al. 1969).

Αντίθετα, έχει παρατηρηθεί συσχετισμός μεταξύ της μονοκλινούς γωνίας β και του αριθμού σύνταξης της M2 θέσης, με τα δύο μεγέθη να είναι αντιστρόφως ανάλογα (Downs 2003). Ειδικότερα σε δομές με γωνία β μεγαλύτερη των $\sim 110^\circ$ τα άτομα M2 δεν συνδέονται με άτομα O3. Σε αυτές με $\sim 106^\circ < \beta < \sim 110^\circ$ τα άτομα M2 συνδέονται με άτομα O3₂ και O3₃. Σε δομές με γωνία $\beta \sim 104^\circ < \beta <$

~106° τα M2 άτομα συνδέονται και με τα τέσσερα άτομα O3, ενώ όταν η β είναι μικρότερη από ~104°, συνδέονται με άτομα O3₁ και O3₄. Αυτό επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση του πυρόξενου της Μαρώνας, όπου η μονοκλινής γωνία β είναι μέσα στα όρια 104° < β < 106°, η M2 θέση έχει οκταεδρική σύνταξη και το Ca είναι συνδεδεμένο και με τα τέσσερα O3.

Συνοψίζοντας: ο κρύσταλλος που μελετήθηκε παρουσιάζει συμμετρία C2/c και σταθερές κυψελίδας τυπικές για διοψίδιο, με μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε Fe. Οι τετραεδρικές θέσεις καλύπτονται, εκτός από το Si και από Al^{IV} με παράλληλη διάταξη του τετραέδρου. Οι θέσεις M1 καλύπτονται από Mg, Al^{VI} και Fe, ενώ έχει αποκλειστεί η τοποθέτηση Ca. Οι θέσεις M2 καλύπτονται αποκλειστικά από Ca. Η απουσία θέσεων M2' και το μήκος των δεσμών M2 – O2 αποκλείει την τοποθέτηση Mg, Fe και Al^{VI} σε αυτές τις θέσεις. Τέλος η σύνταξη του Ca και η μονοκλινής γωνία β συνηγορούν στο ότι ο πυρόξενος από το skarn της Μαρώνας είναι ένας τυπικός διοψίδιος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο συγγραφέας θα ήθελε να ευχαριστήσει την Anna Bieniok και την Άννα Κατερινοπούλου, Τμήμα Ορυκτολογίας, Πανεπιστήμιο Salzburg, για την βοήθειά τους στην ακτινοσκοπική μελέτη μονοκρυστάλλου και τον λέκτορα Π. Βουδούρη για τη βοήθειά του στην εργασία υπαίθρου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Δορυφόρου Κ. 1990. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνας και η μεταμορφική του επίδραση στα περιβάλλοντα πετρώματα της φυλλιτικής σειράς. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 167 σ.
- Παπαδοπούλου Α. 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, 336 σ.
- Σιδέρης Κ. 1975. Αναζήτησης ιδιαίτερων χαρακτήρων εις πλουτωνίτας και ηφαιστίτας Ανατολικής ζώνης Ροδόπης. Διατριβή επί Υψηγείας, ΕΚΠΑ, 108 σ.
- Arlt T., Angel R.J., Miletich R., Armbruster T. & Peters T. 1998. High-pressure P2₁/c-C2/c phase transitions in clinopyroxenes: Influences of cation size and electronic structure. *Am. Min.*, 83, 1176–1181
- Boyanov I., Rouseva M., Toprakchieva V. & Dimitrova E. 1990. Lithostratigraphy of the Mesozoic rocks in the Eastern Rhodopes. *Geol. Balc.*, 20, 3-28.
- Brucker-AXS INC. 2001. Brucker Advanced X-Ray solutions, Software: Sadabs ver.2.03, Shelxtl, Shelxs ver. 6.12.
- Cameron M. & Papike J.J., 1981. Structural and chemical variations in pyroxenes. *Am. Min.*, 66, 1–50.
- Cameron M., Sueno S., Prewitt CT, Papike J.J. 1973. High-Temperature Crystal Chemistry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene, and Ureyite. *Am. Min.* 58(7-8), 594-618
- Clark JR., Appleman DE. & Papike J.J., 1969. Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. *Min. Soc. of Am. Sp. Pap.*, 2, 31–50.
- Deer WA., Howie RA. & Zussman J., 1986. Rock forming minerals, 1B. Longman S and T, New York, 629 p.
- Downs, RT. 2003. Topology of the pyroxenes as a function of temperature, pressure, and composition as determined from the procrystal electron density. *Am. Min.* 88(4), 556-566.
- Mposkos E. & Doryforos K. 1993. High temperature skarns in the Maronia area, (NE Greece). *Bul. Geol. Soc. Greece*, 28, 23-35
- Pannhorst W. 1981. Comparison between topological classifications of pyroxenes. *Neues Jahr. Für Miner. Abh.*, 143, 1–14.
- Papanikolaou D., Barghathi H., Dabovski C., Dimitriu R., El-Hawat A., Ioane D., Kranis H., Obeidi A., Oaie C., Seghedi A. & Zagorchev I. 2004. In W. Lavazza, F. Roure, W. Spakman, G. Stampfli, & P. Ziegler (eds), *Transect VII: The TRANSECT Atlas*, Springer (CD).
- Redhammer G. 1998. Moessbauer spectroscopy and Rietveld refinement on synthetic ferri-Tschermak's molecule CaFe (super 3(Fe (super 3+) Si)O (sub 6) substituted diopside. *European Journal of Mineralogy* 10(3) 439-452
- Rossi G., Oberti R., Dal Negro A., Molin G.M., Mellini M. (1987). Residual electron density at the M2 site in C2/c clinopyroxenes: Relationships with bulk chemistry and sub-solidus volutions. *Physics and Chemistry of Minerals* 14, 514 - 520
- Sueno S., Kimata M., & Prewitt CT. 1984. The crystal structure of high clinoferrosilite. *Am. Min.*, 69, 264–269
- Thompson RM. & Downs RT. 2003. Model Pyroxenes I: Ideal Pyroxene Topologies. *Am. Min.* 88(4), 653-666.
- Tribaudino, M., Nestola, F., Camara, F., & Domenghetti, MC. 2002. The high-temperature P2₁/c → C2/c phase transition in Fe-free pyroxene (Ca_{0.15}Mg_{1.85}Si₂O₆): structural and thermodynamic behavior. *Am. Min.*, 87, 648–657
- Warren B. & Bragg WL. 1928. The structure of diopside, CaMg(SiO₃)₂. *Zeitschrift für Kristallographie*, 69, 168–193.
- Warren BE. & Modell DI. 1930. The structure of enstatite MgSiO₃. *Zeitschrift für Kristallographie*, 75, 1–14.

Yang H. & Prewitt CT. 2000. Chain and layer silicates at high temperatures and pressures. In RM. Hazen & RT. Downs (eds), *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, 41, 211–255.

ABSTRACT

A TYPICAL DIOPSIDE FROM THE SKARN OF MARONIA: TOPOLOGY ON THE BASIS OF BONDS' DISTRIBUTION

Katerinopoulos A.

Department of Mineralogy-Petrology, School of Geology and Geoenvironment, National and Kapodistrian University of Athens, 157 84, Athens, akaterin@geol.uoa.gr

The composition and structure of a pyroxene crystal 2 cm in length, from the skarn of Maronia, Thrace, Greece, is studied. The pyroxene is diopside (Wo=55%, En=35%, Fs=10%), with a slight zoning, characterized by increase of Al, and Fe and decrease of Si and Mg from the center to the margin of the crystal. The study of its structure by single crystal XRD method showed that the crystal has a C2/c symmetry and cell parameters typical for diopside with a relatively low Fe content. The tetrahedral sites are occupied, apart from Si, by Al^{IV}, resulting in a tetrahedron extension. Mg, Al^{VI} and Fe cover M1 sites, while the presence of Ca has been excluded. M2 sites are totally occupied by Ca. The chemical formula resulting from the crystallographic study coincides to the one calculated from the chemical analysis: Ca₁(Al_{0,20}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38}). The absence of M2' peaks and the M2 – O2 bonds length indicate the absence of Mg, Fe and Al^{VI} at these sites. Finally, the Ca coordination and the monoclinic angle β support the view that the pyroxene from the Maronia skarn is a typical diopside.