

Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Τιμητική έκδοση στη μνήμη του ομότιμου καθηγητή Κ. Σολδάτου	Ειδικός τόμος 101	135-144	Θεσσαλονίκη 2012
--	----------------------	---------	---------------------

## ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΜΟΡΦΙΚΩΝ ΕΠΙΔΟΤΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Φραντζανά Α., Σολδάτος Τ., Χριστοφίδης Γ., και Κορωναίος Α.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, [athinai82@hotmail.com](mailto:athinai82@hotmail.com), [soldatos@geo.auth.gr](mailto:soldatos@geo.auth.gr), [christof@geo.auth.gr](mailto:christof@geo.auth.gr), [koroneos@geo.auth.gr](mailto:koroneos@geo.auth.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάζονται μαγματικά επίδοτα από τους πλουτωνίτες της Ελατιάς (ELA) και Σιθωνίας (STH), καθώς και μεταμορφικά από τη ζώνη θερμομεταμόρφωσης επαφής του πλουτωνίτη της Ξάνθης (KIM, Kimmería) και από σχιστόλιθο (KIL, Kilkis). Τα ορυκτά αναλύθηκαν για κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, με Laser Ablation (ICP-MS-LA) και με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Σύμφωνα με την προτεινόμενη από την IMA ονοματολογία τα ορυκτά ταξινομούνται ως επίδοτα. Τα μαγματικά επίδοτα ELA και STH εμφανίζουν παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά για τα περισσότερα ιχνοστοιχεία. Οι σπάνιες γαίες εμφανίζουν ευθείες κατανομές με εμπλουτισμό σε LREE σε σχέση με τις MREE και τις HREE και θετική ανωμαλία Eu. Αντίθετα, τα μεταμορφικά επίδοτα KIM και KIL εμφανίζουν διαφορετικές κατανομές REE, κυρτή με εμπλουτισμό σε MREE για το πρώτο, και επίπεδη, αντίστοιχα, για το δεύτερο, καθώς και διαφορετικές περιεκτικότητες σε ιχνοστοιχεία. Οι συντελεστές κατανομής D μεταξύ μαγματικών επιδότων και αντίστοιχων ξενιστών πετρωμάτων δείχνουν σαφή προτίμηση των REE, των LILE (Na, K, Rb, Cs, Sr, Pb), των ακτινιδίων (U, Th), των μεταβατικών στοιχείων (Sc, V, Cr, Mn, Ni, Cu) και των HFSE (Zr, Hf, Sn) προς το επίδοτο.

### ABSTRACT

## GEOCHEMICAL STUDY OF MAGMATIC AND METAMORPHIC EPIDOTES FROM NORTH GREECE: DISTRIBUTION OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS

Frantzana A., Soldatos T., Christofides G., and Koroneos A.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, [athinai82@hotmail.com](mailto:athinai82@hotmail.com), [soldatos@geo.auth.gr](mailto:soldatos@geo.auth.gr), [christof@geo.auth.gr](mailto:christof@geo.auth.gr), [koroneos@geo.auth.gr](mailto:koroneos@geo.auth.gr)

Magmatic epidotes from the plutonites of Elatia (ELA, Rhodope) and Sithonia (STH, Chalkidiki) are studied, as well as metamorphic ones from the contact aureole of the Xanthi plutonite (KIM, Kimmeria) and from a schist (KIL, Kilkis). Major and trace element analyses were carried out by electron microprobe, Laser Ablation (ICP-MS-LA) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS). According to the IMA recommended nomenclature the studied minerals are classified as epidotes. Both magmatic epidotes ELA and STH show similar geochemical behaviour for most trace elements. REE patterns are straight with LREE enrichment relative to MREE and HREE, and positive Eu anomaly. In contrast, the metamorphic epidotes KIM and KIL display different REE patterns, concave upwards with MREE enrichment, and flat one respectively, as well as different trace element contents. Distribution coefficients D between magmatic epidotes and host rocks show distinct compatibility of REE, LILE (Na, K, Rb, Cs, Sr, Pb), actinides (U, Th), transition elements (Sc, V, Cr, Mn, Ni, Cu) and HFSE (Zr, Hf, Sn).

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου είναι πετρογενετικά ορυκτά που παρουσιάζουν ποικίλη χημεία και εμφανίζονται σε μεγάλο εύρος παραγενέσεων, ιδίως σε μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως περιοχικής μεταμόρφωσης, μετασωματικά, υδροθερμικά και μεταμόρφωσης επαφής. Ιδιαίτερης σημασίας, όμως, είναι η παρουσία τους και σε όξινα πυριγενή πετρώματα. Η ικανότητά τους να ενσωματώνουν σημαντικά ποσά ιχνοστοιχείων, όπως Pb, Sr, U, Th, Y και σπάνιες γαίες (REE) υπογραμμίζουν τη σημασία τους για τη χημική εξέλιξη των πετρωμάτων. Ύψιστης σημασίας για την ποσοτική περιγραφή του ρόλου των ορυκτών της ομάδας του επιδότου στη διαφοροποίηση των REE και άλλων ιχνοστοιχείων, είναι η κατανόηση των κατανομών των στοιχείων αυτών μεταξύ ορυκτού και τήγμα-

τος. Δυστυχώς, οι διαθέσιμοι συντελεστές κατανομής περιορίζονται στον αλλανίτη και προέρχονται είτε πειραματικά είτε από αναλύσεις φαινοκρυστάλλων και κύριας μάζας πλούσιων σε πυρίτιο πετρωμάτων. Τα δεδομένα κατανομής ορυκτού-τήγματος για ζιόσιτη, κλινοζιόσιτη και επίδοτο είναι πολύ περιορισμένα.

Σκοπός της εργασίας αυτής, η οποία απετέλεσε διατριβή ειδίκευσης της πρώτης συγγραφέως (Φραντζανά 2009), είναι να παρουσιάσει νέα δεδομένα που αφορούν στην κατανομή των σπανίων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων σε μαγματικά επίδοτα που προέρχονται από τα πλουτωνικά πετρώματα της Ελατιάς (Δράμα) και της Σιθωνίας (Χαλκιδική), καθώς και αντίστοιχων μεταμορφικών.

## 2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι πλουτωνίτες της Ελατιάς (Σολδάτος 1985) και της Σιθωνίας (Christofides et al. 2002), εκ των οποίων ο πρώτος διεισδύει στην ενότητα Σιδηρόνευρου της μάζας της Ροδόπης και ο δεύτερος στη Σερβομακεδονική μάζα και την Περιροδοτική ζώνη, παρουσιάζουν ίδια πετρογραφικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά και ίδιες συνθήκες πίεσης κρυστάλλωσης. Σε πολύ μεγάλο μέρος αποτελούνται από γρανοδιοριτικά, κατά μέσον όρο, πετρώματα με κύρια φεμικά ορυκτά τον βιοτίτη και την κερροσίλβη (Christofides et al. 2002 και αναφορές) και αφθονότερο επουσιώδες ορυκτό το επιδότο (έως 3,5% κ.ό.), το οποίο με βάση τα ιστολογικά του κυρίως χαρακτηριστικά ερμηνεύεται ως μαγματικό (Σολδάτος 1985, Χριστοφίδης & Ελευθεριάδης 1992, Κεραμιδάς et al. 2005).

## 3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στην εργασία παρουσιάζονται αναλυτικά δεδομένα από δείγματα μαγματικού επιδότου από την Ελατία (ELA) και τη Σιθωνία (STH), ενώ για σύγκριση παρατίθενται επίσης δεδομένα από μεταμορφικά επιδότα από δείγμα skarn της ζώνης θερμομεταμόρφωσης επαφής του πλουτωνίτη της Ξάνθης (Κιμμέρια, KIM) και από ένα σχιστόλιθο (Κιλκίς, KIL) (Πίν. 1, 2 & 3). Ο πίνακας 1 περιέχει σημειακές αναλύσεις επιδότου που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, εκ των οποίων υπολογίζεται ο τύπος δομής. Ο πίνακας 2 περιέχει σημειακές αναλύσεις επιδότου που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Laser Ablation (ICP-MS-LA), ενώ ο πίνακας 3 περιέχει αναλύσεις σε διαχωρισθέντα κλάσματα επιδότου και των αντίστοιχων πετρωμάτων που πραγματοποιήθηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS), και οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της συμπεριφοράς και κατανομής των σπανίων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων. Οι μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα τμήματα Γεωλογίας των Πανεπιστημίων Manchester και Bristol, ενώ οι αναλύσεις με LA και ICP-MS στο τμήμα Γεωλογίας του Bristol (UK).

## 4 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΕΠΙΔΟΤΟΥ

### 4.1 Δομή και ονοματολογία

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου έχουν μονοκλινή συμμετρία ( $P2_1/m$ ) και γενικό τύπο  $A_2M_3[T_2O_7][TO_4](O,F)(OH,O)$ . Οι T θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από Si. Οι οκταεδρικές M θέσεις καταλαμβάνονται κυρίως από τρισθενή κατιόντα, όπως Al, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, με το Al να προτιμά κυρίως τη M2 και ακολούθως τη M1, ενώ δισθενή κατιόντα, όπως Mg, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, τη M3. Οι A1 θέσεις καταλαμβάνονται συνήθως από Ca ή Mn<sup>2+</sup> και οι A2 από Ca, Sr, Pb, and REE (Franz & Liebscher 2004, Armbruster et al. 2006).

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου χωρίζονται σε τρεις υποομάδες (Armbruster et al. 2006):

Πίνακας 1. Σημειακές αναλύσεις επιδότου με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή (σε % κ.β.) με τη μορφή μέσου όρου και αντίστοιχο τύπο δομής

Δείγμα	ELA-5 (4)*	ELA-8 (1)	STH-450 (3)	STH-6 (6)	KIM (7)	KIL (3)
SiO <sub>2</sub>	35,32	36,66	37,37	37,10	37,12	36,61
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,26	0,07	0,10	0,13	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,34	22,95	22,60	21,95	21,82	21,99
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,01	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	12,73	13,39	11,99	12,81	14,98	14,31
MgO	0,00		0,01	0,01	0,07	0,09
MnO	0,00	0,22	0,23	0,37	0,79	0,12
ZnO					0,03	0,02
ZrO <sub>2</sub>				0,01		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,01		
CaO	21,87	23,25	23,59	23,35	22,93	22,96
PbO				0,10		
SrO			0,13	0,16	0,00	
BaO				0,01	0,00	0,03
Na <sub>2</sub> O		0,07	0,00	0,01	0,01	
K <sub>2</sub> O		0,01				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,03	0,03	0,02	0,23
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,05	0,01	0,01	0,02
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,03		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,04	0,02	0,01	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,03		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,01	0,01	0,00
ThO <sub>2</sub>			0,00	0,01	0,00	
<b>Σύνολο</b>	<b>91,45</b>	<b>96,81</b>	<b>96,12</b>	<b>96,15</b>	<b>97,95</b>	<b>96,39</b>

Κατανομή κατιόντων στις θέσεις T, M1, M2, M3, A1 και A2 με βάση τα 8 κατιόντα

	T	M1	M2	M3	A1	A2
Si	3,018	2,955	3,029	3,021	2,981	2,980
Al		0,045			0,019	0,020
<b>T</b>	<b>3,018</b>	<b>3,000</b>	<b>3,029</b>	<b>3,021</b>	<b>3,000</b>	<b>3,000</b>
Al	0,979	0,980	0,911	0,924	1,000	0,988
<b>M1</b>	<b>0,979</b>	<b>0,980</b>	<b>0,911</b>	<b>0,924</b>	<b>1,000</b>	<b>0,988</b>
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
<b>M2</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>
Mn <sup>2+</sup>						
Fe <sup>2+</sup>					0,002	0,001
Zn					0,009	0,011
Mg			0,001	0,001	0,009	0,011
Mn <sup>3+</sup>		0,015	0,016	0,025	0,029	0,008
Fe <sup>3+</sup>	0,818	0,813	0,731	0,785	0,905	0,877
Cr					0,001	
Ti	0,012	0,016	0,004	0,006	0,008	0,001
Al	0,170	0,156	0,248	0,183	0,046	0,102
<b>M3</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>
<b>M</b>	<b>2,979</b>	<b>2,980</b>	<b>2,911</b>	<b>2,924</b>	<b>3,000</b>	<b>2,988</b>
Mn <sup>2+</sup>					0,025	
Fe <sup>2+</sup>						
Na		0,011	0,001	0,001	0,001	
Ca	1,000	0,989	0,999	0,999	0,974	1,000
<b>A1</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>
Ca	1,003	1,019	1,050	1,038	0,999	1,003
REE			0,004	0,004		0,008
Y				0,001	0,001	
Pb				0,002		
Sr			0,006	0,008		
Ba						0,001
K		0,001				
<b>A2</b>	<b>1,003</b>	<b>1,020</b>	<b>1,060</b>	<b>1,053</b>	<b>1,000</b>	<b>1,012</b>
<b>A</b>	<b>2,003</b>	<b>2,020</b>	<b>2,060</b>	<b>2,053</b>	<b>2,000</b>	<b>2,012</b>
<b>Σ Κ.Φ.</b>	<b>25,027</b>	<b>24,939</b>	<b>24,975</b>	<b>24,975</b>	<b>24,978</b>	<b>24,965</b>
<b>Δ.Φ.</b>	<b>-0,027</b>	<b>0,061</b>	<b>0,025</b>	<b>0,025</b>	<b>0,022</b>	<b>0,035</b>
<b>Ps%</b>	<b>27,6</b>	<b>27,2</b>	<b>25,3</b>	<b>27,1</b>	<b>30,5</b>	<b>29,4</b>

ELA: Γρανοδιορίτης (Ελατία), STH: Γρανοδιορίτης (Σιθωνία)

KIM: Skarn (Κιμμέρια), KIL: Σχιστόλιθος (Κιλκίς)

\* (v): Μέσος όρος v αναλύσεων, \*\* Ολικός Fe ως τρισθενής

Σ Κ.Φ.: Άθροισμα κατιονικών φορτίων

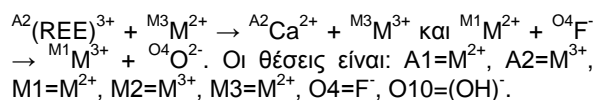
Δ.Φ.: Διαφορά φορτίων (25-Σ Κ.Φ)

Ps% = Περιεκτικότητα σε "πιστασιτή" = 100×Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>3+</sup>+Al)

α) Τα μέλη της υποομάδας του κλινοζοϊσίτη, που προκύπτουν από το ορυκτό «κλινοζοϊσίτης»  $Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  μόνο με ομοσθενείς υποκαταστάσεις. Οι κατιοντικές και ανιοντικές θέσεις είναι:  $A1=M^{2+}$ ,  $A2=M^{2+}$ ,  $M1=M^{3+}$ ,  $M2=M^{3+}$ ,  $M3=M^{3+}$ ,  $O4=O^{2-}$ ,  $O10=(OH)^-$ .

β) Τα μέλη της υποομάδας του αλλανίτη είναι ορυκτά πλούσια σε σπάνιες γαίες (REE), με τυπικότερο ορυκτό τον «αλλανίτη». Αυτή η υποομάδα προκύπτει από τον κλινοζοϊσίτη με ομοσθενείς υποκαταστάσεις και μια διπτή ετεροσθενή υποκατάσταση του τύπου  $A_2(REE)^{3+} + M_3M^{2+} \rightarrow A_2Ca^{2+} + M_3M^{3+}$ . Οι θέσεις είναι:  $A1=M^{2+}$ ,  $A2=M^{3+}$ ,  $M1=M^{3+}$ ,  $M2=M^{3+}$ ,  $M3=M^{2+}$ ,  $O4=O^{2-}$ ,  $O10=(OH)^-$ .

γ) Τα μέλη της υποομάδας του δολλασεΐτη είναι ορυκτά πλούσια σε REE με τυπικότερο ορυκτό το «δολλασεΐτη». Αυτή η υποομάδα προκύπτει από τον κλινοζοϊσίτη με ομοσθενείς υποκαταστάσεις και δύο διπτές ετεροσθενείς υποκαταστάσεις του τύπου:



Η τοποθέτηση στην κατάλληλη υποομάδα γίνεται με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$[M^{2+}]_{A2} > 0,50 \text{ και } [M^{3+}]_{M3} > 0,50 \rightarrow \text{υποομάδα κλινοζοϊσίτη} \quad (1)$$

$$[M^{3+} + M^{4+}]_{A2} > 0,50 \text{ και } [M^{2+}]_{M3} > 0,50 \rightarrow \text{υποομάδα αλλανίτη} \quad (2)$$

$$\{[M^{2+}]_{M3+M1} - [M^{3+} + M^{4+}]_{A2}\} > 0,50 \text{ και } [X]_{O4} > 0,5 \rightarrow \text{υποομάδα δολλασεΐτη} \quad (3)$$

Ο υπολογισμός του δομικού τύπου γίνεται, έτσι ώστε το άθροισμα κατιόντων στις θέσεις A, M και T να είναι 8,  $\Sigma(A+M+T)=8$ . Με βάση το γενικό τύπο του επιδότη  $A_2M_3[T_2O_7][TO_4](O,F)(OH,O)$ , ο αριθμός των κατιοντικών και ανιοντικών φορτίων πρέπει να είναι 25. Εάν κατά τον υπολογισμό του δομικού τύπου οι αριθμοί αυτοί διαφέρουν, η εξισορρόπηση γίνεται υπολογιστικά με ρύθμιση των λόγων  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  και  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  (Armbruster et al. 2006).

Πίνακας 2. Σημειακές αναλύσεις επιδότη με ICP-MS-LA (σε ppm) σε επιλεγμένους κρυστάλλους και με τη μορφή μέσου όρου.

Δείγμα	ELA-5			ELA-5			STH-450			STH-450			STH-6			KIM			KIM			KIL		
	Κρύσταλλος 1			(7)*			Κρύσταλλος 4			(8)			(4)			Κρύσταλλος 3			(7)			(14)		
Σημείο	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.	πυρήν.	μέσο	περιφ.
<b>Κύρια στοιχεία</b>																								
Ti	815,7	355,1	414,9	550,3	616,0	607,8	646,7	536,9	562,1	730,5	815,3	679,4	481,0	529,0										
Mn	1423	1388	1024	1287	1912	2089	2097	1980	1739	2752	1908	2125	3165	546,2										
Mg	172,5	151,3	151,7	154,0	290,5	307,8	218,4	257,3	142,4	439,3	355,0	438,4	457,1	5465										
<b>Αλκαλικές γαίες</b>																								
Sr	1522	1505	1234	1415	1617	1516	2469	1821	1750	179,3	126,6	104,4	390,4	735,7										
Ba	4,51	3,96	1,79	3,39	4,79	5,03	9,12	9,88	3,83	δ/α	δ/α	δ/α	3,72	13,14										
Pb	78,44	82,62	52,31	71,58	115,9	113,8	122,4	115,8	129,0	25,38	18,89	19,32	43,99	5,83										
<b>Ακτινίδες</b>																								
Th	0,33	δ/α	0,65	0,90	1,47	2,81	2,99	2,59	1,91	δ/α	δ/α	δ/α	0,84	0,80										
U	0,76	0,71	2,12	1,53	17,98	56,51	12,98	13,58	4,57	1,18	0,66	1,08	1,19	0,33										
<b>Μεταβατικά στοιχεία</b>																								
Sc	67,50	62,12	20,58	149,2	147,9	141,1	149,6	136,1	94,49	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	12,48										
V	432,1	410,6	368,1	405,5	337,9	364,7	367,9	328,0	336,7	127,2	131,7	113,3	97,97	654,2										
<b>Στοιχεία υψηλού σθένους</b>																								
Zr	9,99	6,49	7,19	8,51	24,36	21,31	56,17	23,09	13,88	11,56	7,29	3,89	8,50	20,81										
Hf	ίχνη	δ/α	δ/α	0,92	2,11	1,29	3,16	1,91	1,14	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	1,06										
Nb	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	0,64	14,27	12,71	0,89	4,97	0,75										
Ta	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	δ/α	0,30	0,35	0,55	0,36	δ/α	0,45	0,17										
<b>Σπάνιες γαίες</b>																								
Y	7,47	8,52	5,85	13,60	29,12	40,08	34,26	28,67	13,25	14,11	12,44	11,64	11,29	3,05										
La	6,18	6,39	9,89	22,36	8,27	27,70	13,01	12,52	13,04	δ/α	δ/α	δ/α	0,55	2,06										
Ce	12,01	11,25	19,98	48,34	17,42	56,05	31,91	27,84	38,22	0,99	0,57	0,67	1,97	2,95										
Pr	1,33	1,24	2,14	6,02	2,78	8,30	5,94	4,52	5,71	0,66	0,44	0,34	1,09	0,48										
Nd	5,49	4,91	9,30	25,98	13,84	41,18	32,35	24,27	26,82	8,66	6,04	6,36	15,41	2,06										
Sm	1,21	1,40	2,03	6,00	4,57	10,38	7,25	7,42	7,49	6,54	4,39	4,82	8,63	1,12										
Eu	0,82	1,05	1,08	1,89	6,58	9,71	3,60	3,91	1,69	2,45	1,72	1,91	2,80	0,30										
Gd	ίχνη	1,28	1,26	4,93	3,98	8,13	7,09	7,20	15,54	5,45	4,19	4,61	5,44	1,24										
Tb	0,17	0,18	0,24	0,60	0,72	1,17	1,01	1,02	0,56	0,59	0,40	0,41	0,54	0,17										
Dy	1,03	0,97	1,25	2,88	3,32	5,32	6,21	5,05	3,81	4,21	2,75	2,82	2,89	0,79										
Ho	0,18	0,30	0,16	0,49	0,98	1,21	1,12	1,05	0,84	0,41	0,52	0,49	0,44	0,23										
Er	0,52	0,63	0,62	1,23	2,48	3,34	3,29	2,60	1,27	1,68	1,43	0,97	1,12	0,68										
Tm	ίχνη	0,09	0,11	0,17	0,30	0,52	0,33	0,41	0,36	0,27	0,27	0,26	0,27	0,21										
Yb	0,74	0,85	0,64	0,98	2,21	3,63	3,30	2,61	2,31	ίχνη	δ/α	1,21	1,21	1,17										
Lu	ίχνη	0,16	ίχνη	0,18	0,63	0,69	0,37	0,45	0,67	δ/α	δ/α	δ/α	0,32	0,28										
<b>ΣREE</b>																								
(La/Sm) <sub>N</sub>	3,21	2,87	3,06	2,69	1,14	1,68	1,13	1,08	0,91				0,03	1,21										
(Ce/Sm) <sub>N</sub>	2,40	1,94	2,37	2,08	0,92	1,30	1,06	0,89	1,09	0,04	0,03	0,03	0,05	0,67										
(La/Yb) <sub>N</sub>	5,64	5,06	10,42	15,21	2,52	5,15	2,65	3,39	4,66					1,25										
(Ce/Yb) <sub>N</sub>	4,20	3,42	8,08	12,14	2,04	4,00	2,50	2,87	5,26			0,14	0,14	0,70										
(Tb/Yb) <sub>N</sub>	1,00	0,91	1,63	2,47	1,43	1,43	1,35	1,67	1,53			1,48	1,48	0,66										
(Gd/Yb) <sub>N</sub>		1,21	1,59	3,68	1,45	1,81	1,73	2,09	3,37			3,09	3,09	0,87										
(Eu/Eu*) <sub>N</sub>		2,34	1,92	1,40	4,61	3,12	1,52	2,00	0,77	1,22	1,21	1,22	1,16	0,80										

\* (v): Μέσος όρος v αναλύσεων, δ/α: Δεν ανιχνεύθηκε

Η ποικιλία στη χημική σύσταση της σειράς κλινοζο-  
ϊσίτη-επιδότου, εκτός από έναν μικρό αριθμό που πα-  
ρουσιάζει χαρακτηριστικά μετάβασης προς αλλανίτη,  
περιορίζεται σημαντικά στο εύρος μεταξύ  
 $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  και  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ . Υπάρχει  
μόνο μια ελάχιστη αντικατάσταση του Si από Al, και  
στις αναλύσεις η περιεκτικότητα του πυριτίου, η οποία

ποικίλει μεταξύ 2,87 έως 3,15, δεν απέχει σημαντικά  
από τον ιδανικό αριθμό των τριών ατόμων ανά μονάδα  
του τύπου. Επίσης, στις αναλύσεις φαίνεται ότι η αντι-  
κατάσταση του Ca, κυρίως από  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg και Mn είναι  
συγκριτικά μικρή. Γενικά, η παρουσία άλλων κατιό-  
νων είναι ασήμαντη (Deer et al. 1986).

Πίνακας 3. Αναλύσεις επιδότου και των αντίστοιχων ξενιστών πετρωμάτων με ICP-MS (κύρια στοιχεία σε % κ.β.,  
ιχνοστοιχεία σε ppm).

Δείγμα	ELA-5 Επίδοτο	ELA-5 Πέτρωμα	ELA-8 Επίδοτο	ELA-8 Πέτρωμα	STH-450 Επίδοτο	STH-450 Πέτρωμα	STH-6 Επίδοτο	STH-6 Πέτρωμα	STH-6E Επίδοτο	STH-6E* Πέτρωμα	ΚΙΜ Επίδοτο	
<b>Κύρια στοιχεία</b>												
TiO <sub>2</sub>	0,28	0,68	0,35	0,63	0,27	0,40	0,35	0,38	0,21	0,86	0,08	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,00	17,57	20,84	16,87	20,93	17,85	22,94	17,35	20,40	18,55	21,01	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,62	4,68	14,27	3,84	14,95	2,62	12,68	2,66	14,18	5,41	16,72	
MnO	0,19	0,09	0,25	0,09	0,26	0,06	0,25	0,06	0,23	0,13	0,70	
MgO	0,16	1,99	0,42	1,66	0,07	1,46	0,22	1,39	0,13	2,96	0,04	
CaO	21,65	5,17	26,76	4,35	26,93	3,48	20,77	3,32	26,05	4,82	25,83	
Na <sub>2</sub> O	0,42	4,20	1,11	4,15	0,16	5,18	0,42	4,58	0,21	5,15	0,02	
K <sub>2</sub> O	0,11	2,23	0,15	2,81	0,04	2,94	0,15	2,86	0,03	3,77	0,01	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,33	0,41	0,62	0,36	0,43	0,22	0,48	0,24	0,66	0,73	0,11	
<b>Αλκάλια</b>												
Rb	3,43	100,00	11,84	193,75	4,65	102,13	7,23	95,50	3,83	138,41	2,91	
Cs	0,53		0,97	8,58	1,12	2,80	0,83	3,83	0,70	7,60	0,91	
<b>Αλκαλικές γαίες</b>												
Sr	1858,13	835,00	1345,52	716,76	1682,34	759,48	1943,93	706,92	1510,33	729,20	413,33	
Ba	201,52	659,00	74,08	819,27	20,51	1111,47	30,86	890,56	24,91	802,11	8,77	
Pb	184,65	9,00	20,18	13,68	1455,35	28,29	109,00	29,35	85,08	29,24	72,29	
<b>Ακτινίδες</b>												
Th	3,08	18,00	16,92	5,65	34,32	13,52	12,24	9,44	12,33	15,02	0,21	
U	5,28	1,00	5,21	0,61	25,18	2,55	8,35	4,37	3,31	5,85	0,94	
<b>Μεταβατικά στοιχεία</b>												
Sc	114,97	11,00	148,98	22,29	117,33	29,12	85,57	10,75	67,95	21,98	1,34	
V	353,77	84,00	278,98	656,44	356,19	42,19	305,80	39,48	270,18	88,99	84,44	
Cr	56,43	36,00	68,98	69,31	68,75	15,51	51,92	10,81	41,52	11,94	32,11	
Mn	1484,84	697,01	1961,97	697,01	2030,83	433,70	1961,33	464,67	1787,90	983,56	5402,62	
Ni	698,97	18,00	716,21	647,71	776,80	149,46	680,88	138,20	729,63	311,28	827,85	
Cu	30,48	2,00	189,05	25,46	393,56	45,64	16,36	18,30	182,87	39,91	167,20	
Zn	15,42	65,00	156,16	159,38	220,37	49,32	13,15	50,02	94,37	91,28	96,06	
<b>Στοιχεία υψηλού σθένους</b>												
Zr	28,61	296,00	30,35	6,93	39,04	7,20	47,45	7,82	29,59	28,07	6,92	
Hf	1,17	5,60	0,90	0,19	1,50	0,30	1,58	0,34	1,18	1,04	0,15	
Nb	3,50	11,00	7,28	13,73	8,89	13,55	7,47	13,56	6,45	31,82	3,84	
Ta	0,84	0,60	0,61	0,67	2,01	1,25	3,65	0,99	0,41	2,12	0,37	
Sn	14,28		18,79	2,27	12,63	1,06	8,60	0,95	9,83	2,05	15,04	
<b>Σπάνιες γαίες</b>												
Y	39,94	11,00	35,55	7,98	30,34	8,62	24,17	7,86	30,03	20,97	10,01	
La	38,21	72,91	76,45	44,01	107,06	40,18	63,24	26,44	43,15	62,67	0,12	
Ce	89,50	128,13	184,91	85,05	186,53	72,70	114,85	53,69	101,39	130,49	1,25	
Pr	17,14	17,59	33,47	11,62	26,63	10,34	16,28	7,44	18,42	18,71	0,84	
Nd	51,57	39,06	90,17	28,10	61,35	23,75	41,57	18,74	51,36	47,08	9,83	
Sm	15,03	5,94	19,64	5,31	10,50	3,89	7,77	3,10	9,10	8,79	6,20	
Eu	3,58	1,19	5,40	0,86	3,50	0,83	2,68	0,84	2,85	1,69	1,80	
Gd	15,23	10,94	16,77	7,96	13,28	8,21	9,84	6,36	9,43	12,71	3,91	
Tb	1,59	0,44	1,55	0,33	0,85	0,18	0,68	0,11	0,68	0,71	0,25	
Dy	9,69	3,21	8,11	2,87	5,84	1,78	4,65	1,47	4,91	4,84	2,23	
Ho	1,57	0,43	0,99	0,31	0,80	0,11	0,64	0,07	0,69	0,58	0,16	
Er	4,83	1,50	2,92	1,08	2,65	0,58	2,03	0,55	2,36	1,87	0,59	
Tm	0,52	δ/α	0,19	δ/α	0,22	δ/α	0,13	δ/α	0,15	0,08	δ/α	
Yb	3,43	1,10	2,22	0,96	2,18	0,52	1,70	0,52	2,22	1,66	0,41	
Lu	0,31	δ/α	0,16	δ/α	0,25	δ/α	0,14	δ/α	0,27	0,05	δ/α	
<b>ΣREE</b>												
(La/Sm) <sub>N</sub>	1,60	7,72	2,45	5,22	6,42	6,50	5,12	5,37	2,98	4,48	0,01	
(Ce/Sm) <sub>N</sub>	1,44	5,20	2,27	3,87	4,29	4,51	3,57	4,18	2,69	3,58	0,05	
(La/Yb) <sub>N</sub>	7,52	44,62	23,21	31,03	33,09	51,95	25,15	34,02	13,11	25,42	0,19	
(Ce/Yb) <sub>N</sub>	6,76	30,09	21,54	23,01	22,12	36,06	17,52	26,51	11,82	20,31	0,78	
(Tb/Yb) <sub>N</sub>	2,05	1,76	3,07	1,53	1,72	1,51	1,76	0,96	1,36	1,89	2,64	
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	3,59	8,01	6,09	6,72	4,91	12,70	4,68	9,79	3,43	6,17	7,62	
(Eu/Eu*) <sub>N</sub>	0,72	0,44	0,89	0,40	0,91	0,44	0,94	0,56	0,93	0,49	1,04	

\* STH-6E: Έγκλεισμα στο STH-6, δ/α: Δεν ανιχνεύθηκε

## 4.2 Ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες

Ένα από τα χαρακτηριστικά των ορυκτών της ομάδας του επιδότου είναι η ικανότητά τους να ενσωματώνουν σημαντικά ποσά διαφόρων ιχνοστοιχείων, όπως λιθόφιλα μεγάλης ιοντικής ακτίνας (LILE), ιδίως Sr και Pb, μεταβατικά στοιχεία, ακτινίδες και σπάνιες γαίες (REE) (Frei et al. 2004). Αναφορικά με τις T θέσεις, στα ορυκτά της ομάδας του επιδότου δεν συμβαίνει σημαντική υποκατάσταση του Si από άλλα ιχνοστοιχεία: σε λίγες μελέτες αναφέρεται αντικατάσταση του Si από Al, Be<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup> ή Ge<sup>4+</sup>, ιδίως για πλούσιες σε REE ποικιλίες (Nozyk et al. 1978, Kvik et al. 1988, Ferraris et al. 1989, Bonazzi & Menchetti 1995, Gieré & Sorensen 2004).

ντικατάσταση τετρασθενών κατιόντων στις M θέσεις, προτιμάει δε τις μικρότερες και πιο κοινές M1 και M2 θέσεις. Τα μεταβατικά στοιχεία (Sc<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, Cu<sup>3+</sup> και Ga<sup>3+</sup>) εισέρχονται στις M θέσεις και κατά προτίμηση στην M3 θέση. Τα στοιχεία υψηλού σθένους (HFSE) (Mo<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup> και U<sup>6+</sup>) αντικαθιστούν τα Al<sup>3+</sup> και Fe<sup>3+</sup> είτε με ταυτόχρονη αντικατάσταση δισθενών κατιόντων στις M θέσεις, είτε με διπλές αντικαταστάσεις κατιόντων των A και M θέσεων. Τα πεντασθενή Nb<sup>5+</sup> και Ta<sup>5+</sup> αντικαθιστούν τα Al<sup>3+</sup> και Fe<sup>3+</sup> μέσω διπλής αντικατάστασης που περιλαμβάνει την ενσωμάτωση Li<sup>+</sup> στις M θέσεις. Λόγω του υψηλού φορτίου, τα κατιόντα HFSE αναμένεται να προτιμούν ισχυρά τη M3 θέση (Frei et al. 2004).

Πίνακας 4. Συντελεστές κατανομής D σπάνιων γαιών και άλλων ιχνοστοιχείων μεταξύ επιδότου και αντίστοιχων ξενιστών πετρωμάτων.

Δείγμα	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Na	K	Rb	Cs
ELA-5	0,5	0,7	1,0	1,3	2,5	3,0	1,4	3,6	3,0	3,7	3,2		3,1	3,6	0,1	0,05	0,03		
ELA-8	1,7	2,2	2,9	3,2	3,7	6,3	2,1	4,6	2,8	3,2	2,7		2,3	4,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
STH-450	2,7	2,6	2,6	2,6	2,7	4,2	1,6	4,8	3,3	7,2	4,5		4,2	3,5	0,03	0,01	0,05	0,4	
STH-6	2,4	2,1	2,2	2,2	2,5	3,2	1,5	5,9	3,2	8,7	3,7		3,2	3,1	0,1	0,1	0,1	0,2	
STH-6E	0,7	0,8	1,0	1,1	1,0	1,7	0,7	1,0	1,0	1,2	1,3	1,8	1,3	5,1	1,4	0,04	0,01	0,03	0,1

Δείγμα	Ba	Sr	Pb	Th	U	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Zr	Hf	Nb	Ta	Sn	Mg	P
ELA-5	0,3	2,2	20,5	0,2	5,3	10,5	0,4	4,2	1,6	2,1	38,8	15,2	0,2	0,1	0,2	0,3	1,4		0,1	0,8
ELA-8	0,1	1,9	1,5	3,0	8,5	6,7	0,6	0,4	1,0	2,8	1,1	7,4	1,0	4,4	4,8	0,5	0,9	8,3	0,3	1,7
STH-450	0,02	2,2	51,4	2,5	9,9	4,0	0,7	8,4	4,4	4,7	5,2	8,6	4,5	5,4	5,1	0,7	1,6	12,0	0,05	1,9
STH-6	0,03	2,7	3,7	1,3	1,9	8,0	0,9	7,7	4,8	4,2	4,9	0,9	0,3	6,1	4,7	0,6	3,7	9,0	0,2	2,0
STH-6E	0,03	2,1	2,9	0,8	0,6	3,1	0,2	3,0	3,5	1,8	2,3	4,6	1,0	1,1	1,1	0,2	0,2	4,8	0,04	0,9

Προκειμένου για τις A θέσεις, σε αυτές φιλοξενούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και άλλα δισθενή κατιόντα, οι σπάνιες γαίες και οι ακτινίδες αντικαθιστώντας το δισθενές Ca<sup>2+</sup>. Τα αλκάλια (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> και Cs<sup>+</sup>) εισέρχονται στις A θέσεις πιθανόν μέσω διπλών αντικαταστάσεων μεταξύ κατιόντων στις M και A θέσεις για την διατήρηση της ισορροπίας. Λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής τους ακτίνας σε σχέση με το Ca<sup>2+</sup> προτιμούν τις θέσεις A2 (εκτός από το Li) (Frei et al. 2004). Οι αλκαλικές γαίες και άλλα δισθενή κατιόντα (Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, V<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> και Fe<sup>2+</sup>) φιλοξενούνται στις A θέσεις με ομοσθενή αντικατάσταση του Ca<sup>2+</sup>. Τα κατιόντα Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> και Pb<sup>2+</sup>, λόγω μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας, προτιμούν την A2 θέση, ενώ V<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> και Fe<sup>2+</sup>, λόγω μικρότερης ακτίνας, τη μικρότερη A1 θέση (Tsang & Ghose 1971, Bonazzi et al. 1992, Frei et al. 2004). Οι σπάνιες γαίες (REE), συμπεριλαμβανόμενου του Y, εισέρχονται στις A θέσεις με επικρατέστερο μηχανισμό την αντικατάσταση δισθενών από τρισθενή κατιόντα σε M θέσεις, δείχνοντας ισχυρή προτίμηση για την A2 θέση στις μονοκλινείς Al-Fe σειρές (Dollase 1971, Bonazzi & Menchetti 1995). Οι ακτινίδες (Th<sup>4+</sup> και U<sup>4+</sup>) αντικαθιστούν το Ca<sup>2+</sup> στις A θέσεις με επακόλουθη αντικατάσταση δισθενών, κυρίως, κατιόντων των M θέσεων. Μολονότι δεν δείχνουν προτίμηση για κάποια από τις A θέσεις, στις μονοκλινείς Al-Fe σειρές φαίνεται να προτιμούν την A2 θέση (Pan & Fleet 1996, Gieré et al. 1999, Frei et al. 2004).

Στις οκταεδρικές M θέσεις εισέρχονται το βηρύλλιο, τα μεταβατικά στοιχεία και τα στοιχεία υψηλού σθένους (HFSE) αντικαθιστώντας τα τρισθενή Al<sup>3+</sup> και Fe<sup>3+</sup>. Το Be<sup>2+</sup> αντικαθιστά είτε το Al<sup>3+</sup> μέσω αντικατάστασης REE στις A θέσεις, είτε Al<sup>3+</sup> και Fe<sup>3+</sup> μέσω α-

## 4.3 Συντελεστές κατανομής

Για την ποσοτική περιγραφή του ρόλου των ορυκτών του επιδότου σε πετρογενετικές διαδικασίες, μια εκ βαθέων κατανόηση της κατανομής των ιχνοστοιχείων μεταξύ των ορυκτών του επιδότου και των τηγμάτων είναι σημαντική. Ο συντελεστής κατανομής Nernst (Nernst partition coefficient) ενός ιχνοστοιχείου (i) μεταξύ ενός ορυκτού του επιδότου (α) και μίας άλλης φάσης (β), όπου β είναι τήγμα ή ρευστή φάση ή άλλο ορυκτό, ορίζεται ως

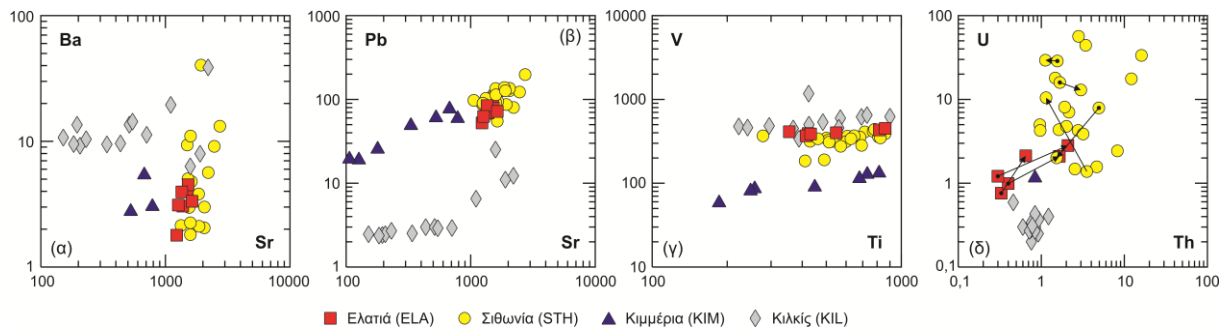
$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{\text{περιεκτικότητα}_i^\alpha}{\text{περιεκτικότητα}_i^\beta}$$

Τα υπάρχοντα δεδομένα συντελεστών κατανομής ορυκτού/τήγματος αναφέρονται κυρίως για REE, μεταβατικά στοιχεία (Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Cu και Zn), LILE (Sr, Ba και Rb), ακτινίδες (Th και U) και HFSE (Zr, Hf, Nd και Ta) μεταξύ αλλανίτη-τήγματος σε συνυπάρχοντα ζεύγη φαινοκρυστάλλων και κύριας μάζας πυριγενών πετρωμάτων πλούσιων σε Si (Brooks et al. 1981, Mahood & Hildreth 1983, Sawka 1988, Ewert & Griffin 1994).

Στον αλλανίτη Rb και Ba είναι ασυμβίβαστα (προτιμούν το τήγμα) με D<sub>Rb</sub><D<sub>Ba</sub> κατά μια τάξη μεγέθους περίπου. Το U είναι μετρίως, ενώ το Th έντονα συμβιβαστό (προτιμούν το ορυκτό). Για τα HFSE οι τιμές D κυμαίνονται από μέτρια συμβιβαστές ως μέτρια ασυμβίβαστες. Όλες οι REE είναι υψηλά συμβιβαστές στον αλλανίτη και μερικώς συμβιβαστές στο ζοϊσίτη, με τον τελευταίο να κλασματοποιεί έντονα τις LREE και τις MREE σε σχέση με τις HREE και ελαφρώς τις MREE σε σχέση με τις LREE (Frei et al. 2004).

Παρ' όλο που δεν υπάρχουν δεδομένα κατανομής REE ορυκτού/τήγματος για τη σειρά κλινοζοϊσίτη-επιδότου, κάποια πληροφορία μπορεί να ληφθεί από τα δεδομένα αλλανίτη/τήγματος και ζοϊσίτη/τήγματος. Η κατανομή REE επιδότων από πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα είναι γενικά ευθείες, πλούσιες σε LREE με λόγους  $(La/Sm)_N > 1$  και ενδεικτικές για τις ομοιότητες μεταξύ δομών επιδότου και αλλανίτη (Frei et al. 2003). Για τον κλινοζοϊσίτη αναφέρονται πολύ λίγα δεδομένα REE, και τα μοντέλα κυμαίνονται από εμπλουτισμό σε LREE  $[(La/Yb)_N > 1]$  έως εμπλουτισμό σε HREE  $[(La/Yb)_N = 0,09]$  (Frei et al. 2004).

Τικά επίδοτα ELA και STH εμφανίζουν παρόμοιες περιεκτικότητες και συμπεριφορά για όλα σχεδόν τα αναλυθέντα ιχνοστοιχεία. Συγκεκριμένα οι αναλύσεις Sr, Ba και Pb προβάλλονται στην ίδια περιοχή (Σχ. 1α & 1β). Η προτίμηση σε Sr είναι εμφανής, εμφανίζοντας περιεκτικότητα (~1650 ppm), μεγαλύτερη κατά μία τάξη μεγέθους από αυτήν του Pb (~100 ppm) και κατά δύο τάξεις από αυτήν του Ba (~6 ppm). Τα ιχνοστοιχεία V (~350 ppm), Ti (~585 ppm) (Σχ. 1γ) και Mn (~1685 ppm) εμφανίζουν και αυτά παρόμοιες περιεκτικότητες σε ELA και STH. Κάποια διαφορά εμφανίζεται μεταξύ U (~1,5 και ~13 ppm) και Th (~1 και 3,5 ppm)



Σχήμα 1. Διαγράμματα μεταβολής επιλεγμένων ιχνοστοιχείων (σε ppm) των αναλυθέντων επιδότων. α) Ba-Sr, β) Pb-Sr, γ) V-Ti και δ) U-Th. Τα βέλη στο διάγραμμα (δ) απεικονίζουν τη χημική ζώνωση μεταξύ πυρήνα και περιφέρειας των κρυστάλλων. Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009).

## 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 5.1 Δομή και ονοματολογία

Η επεξεργασία των αναλύσεων του πίνακα 1, για τον υπολογισμό του τύπου δομής και την ονοματολογία των επιδότων, έγινε με βάση τη διαδικασία που προτείνεται από την International Mineralogical Association (IMA) (Armbruster et al. 2006). Για τον υπολογισμό του τύπου δομής, τα δεδομένα του πίνακα 1 εισήχθησαν στο MS Excel, όπου με τη βοήθεια των συναρτήσεων του προγράμματος κατασκευάστηκε ένα ειδικό φύλλο υπολογισμού του τύπου δομής του επιδότου σύμφωνα με την ακολουθία και τους κανόνες των Armbruster et al. (2006).

Σε όλα τα αναλυθέντα δείγματα τόσο το δισθενές κατιόν της A2 θέσης, δηλαδή το Ca, όσο και το τρισθενές κατιόν της M3 θέσης, δηλαδή ο  $Fe^{3+}$ , είναι  $> 0,50$ . Επομένως πληρούν την παραπάνω σχέση (1) (βλ. ενότητα 4.1), και κατατάσσονται στην υποομάδα του κλινοζοϊσίτη. Επιπρόσθετα, εφόσον στις θέσεις A1 και A2 κυρίαρχο κατιόν είναι το Ca, στις M1 και M2 το Al και στη M3 ο  $Fe^{3+}$ , τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως επίδοτο, σύμφωνα με την ονοματολογία των Armbruster et al. (2006). Με βάση την περιεκτικότητα σε «πιστασίτη»,  $Ps\% = 100 \cdot Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al)$  παρατηρείται διαφορά ανάμεσα στη σύσταση των μαγματικών επιδότων από την Ελατιά και Σιθωνία ( $Ps\% = 25,3-27,6$ ) και στη σύσταση των μεταμορφικών επιδότων ( $Ps\% = 29,4-31,9$ ).

### 5.2 Ιχνοστοιχεία

Οι σημειακές αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009) προβλήθηκαν σε δυαδικά διαγράμματα (Σχ. 1) για τη μελέτη της συμπεριφοράς των ιχνοστοιχείων και των σπανίων γαιών. Τα μαγμα-

(Σχ. 1δ), με την ELA να έχει μικρότερες περιεκτικότητες από τις αντίστοιχες της STH, ενώ είναι πρόδηλη μία ελαφρά θετική συσχέτιση μεταξύ των δύο στοιχείων. Zr και Hf κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα μεταξύ ELA και STH, με το Zr (~15 ppm) να είναι κατά μία τάξη μεγέθους αφθονότερο από το Hf (~1,5 ppm) (Πίν. 2) και τα δύο στοιχεία να εμφανίζουν θετική συσχέτιση. Οι συγκεντρώσεις και οι διακυμάνσεις των παραπάνω στοιχείων συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα (Frei et al. 2004). Nb και Ta σε όλα σχεδόν τα αναλυθέντα επίδοτα από ELA και STH είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (Πίν. 2).

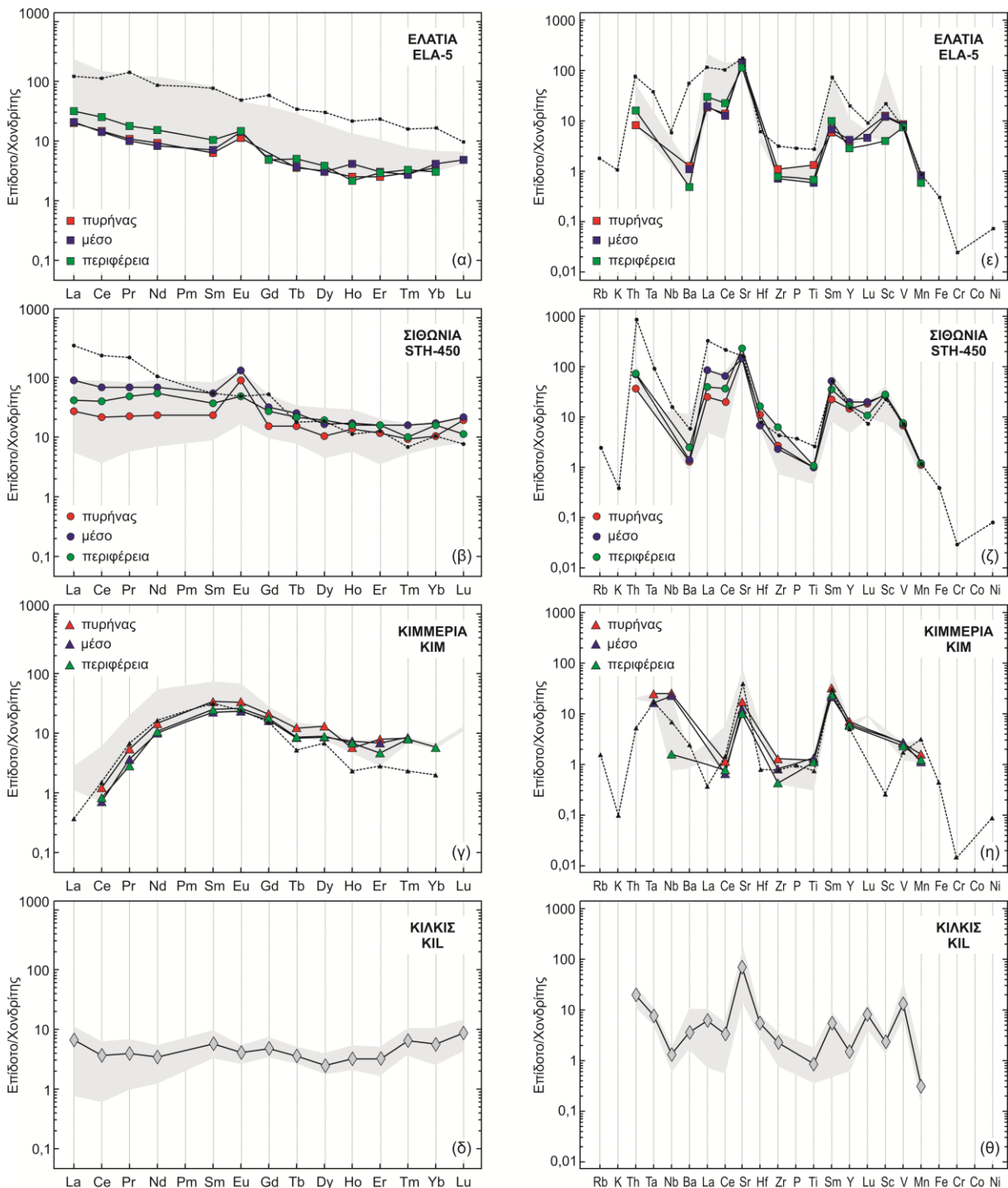
Τα μεταμορφικά επίδοτα KIM (skarn, Κιμμέρια) και KIL (σχιστόλιθος, Κιλκίς) δείχνουν σαφώς διαφορετική συμπεριφορά αναφορικά με τα παραπάνω ιχνοστοιχεία. Σε σχέση με τα μαγματικά ELA και STH, το KIM έχει χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Sr (390 ppm), παρόμοιες σε Ba (4 ppm) και ελαφρώς χαμηλότερες σε Pb (44 ppm), ενώ το KIL έχει χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Sr (736 ppm) και Pb (6 ppm), και υψηλότερες σε Ba (13 ppm) (Σχ. 1α, 1β & Πίν. 2). Και εδώ παρατηρείται μία ελαφρά συσχέτιση ιδίως μεταξύ Sr-Pb. Ως προς το Ti, KIM και KIL έχουν τις ίδιες περιεκτικότητες (~500 ppm), ενώ ως προς V (~100 και 650 ppm) το KIM έχει χαμηλότερες και ως προς Mn (~3150 και 150 ppm) υψηλότερες περιεκτικότητες αντίστοιχα από το KIL (Σχ. 1γ & Πίν. 2). Ως προς U (~1,2 και 0,3 ppm) και Th (~0,8 ppm), το KIM βρίσκεται στα ίδια επίπεδα με την ELA, ενώ το KIL έχει χαμηλότερα ποσοστά σε U (Σχ. 1δ & Πίν. 2). Τα Zr (8,5 και 21 ppm) και Hf (1,1 ppm μόνο για KIL) κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτά των ELA και STH, ενώ οι τιμές Nb (~5 και 1 ppm) και Ta (~0,5 και 0,2 ppm) είναι υψηλότερες στο KIM σε σχέση με το KIL (Πίν. 2).

### 5.3 Σπάνιες γαίες

Με τα δεδομένα των σπανίων γαιών με ICP-MS-LA (Πίν. 2) κατασκευάστηκαν διαγράμματα κατανομής των σπανίων γαιών κανονικοποιημένα ως προς χονδρίτη (Boynnton 1984) (Σχ. 2), καθώς και διαγράμματα που δείχνουν τη μεταβολή της κλίσης των κατανομών των σπανίων γαιών (Σχ. 3). Στα μαγματικά επίδοτα ELA-5 και STH-450, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά ως προς τις σπάνιες γαίες με ευθείες κατανομές, εμφανίζοντας αφενός εμπλουτισμό των ελαφρών

σπανίων γαιών (LREE, La-Pm) σε σχέση με τις μεσαίες (MREE, Sm-Ho) και τις βαριές (HREE, Er-Lu) και αφετέρου θετική ανωμαλία Eu (Σχ. 2α & 2β). Αντίθετα, το επίδοτο KIM εμφανίζει κυρτή κατανομή, έχοντας χαμηλότερες περιεκτικότητες σπανίων γαιών και δείχνοντας εμπλουτισμό των MREE σε σχέση με τις LREE και τις HREE (Σχ. 2γ), ενώ στο KIL οι κατανομές των σπανίων γαιών είναι σχετικά επίπεδες (Σχ. 2δ).

Στα ίδια διαγράμματα προβάλλονται προς σύγκριση τα εύρη των κατανομών (σκιασμένες περιοχές),



Σχήμα 2. α-δ) Διαγράμματα σπανίων γαιών κανονικοποιημένα ως προς χονδρίτη (Boynnton 1984) και ε-θ) πολυστοιχειακά διαγράμματα κανονικοποιημένα ως προς τον πρωταρχικό μανδύα (Wood et al. 1979) των αναλυθέντων επιδότων. Συνεχείς γραμμές: αναλύσεις με ICP-MS-LA (Πίν. 2), στικτές γραμμές: αναλύσεις με ICP-MS (Πίν. 3), σκιασμένες περιοχές: εύρος αναλύσεων με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009).

καθώς και τα δεδομένα σπανίων γαιών που αναλύθηκαν με ICP-MS (στικτές γραμμές). Για τα μαγματικά επίδοτα οι τιμές των REE με ICP-MS σε σχέση με αυτές με LA προβάλλονται στα ανώτερα επίπεδα ή/και είναι μεγαλύτερες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι με ICP-MS αναλύονται κόκκοι επιδότου, οι οποίοι, όπως φαίνεται και στο μικροσκόπιο, μπορεί να περιέχουν πυρήνες αλλανίτη, που συγκεντρώνει τις REE, ιδίως τις LREE. Αυτό γίνεται σαφέστερο παρατηρώντας το δείγμα KIM, όπου οι κατανομές ICP-MS και LA συμπίπτουν. Παρόμοια παρατήρηση ισχύει και για τα πολυστοιχειακά διαγράμματα (Σχ. 2δ-ζ). Επίσης, στα δείγματα ELA-5 και STH-450 διακρίνεται μία θετική ανωμαλία στο γαδολίνιο (Gd), γεγονός που δεν είναι ξεκάθαρο αν οφείλεται στην ανάλυση. Μολονότι τα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι περιορισμένα, τα μαγματικά επίδοτα ELA και STH έχουν παρόμοιες κατανομές με τις αναφερόμενες για γρανοδιορίτη (Gromet & Silver 1983), ενώ τα μεταμορφικά KIM και KIL με τις αναφερόμενες για εκλογίτη (Spandler et al. 2003) και συγκεντρώσεις σε μεταβασίτες (Brunsmann et al. 2001) αντίστοιχα.

Στα διαγράμματα του σχήματος 3 προβάλλονται οι λόγοι  $(Ce/Yb)_N$ ,  $(Ce/Sm)_N$  και  $(Tb/Yb)_N$ , που εκφράζουν ποσοτικά τις κλίσεις των κατανομών, αντίστοιχα για τις REE συνολικά, τις LREE και τις HREE, καθώς και ο λόγος  $(Eu/Eu^*)_N (=Eu_N / [(Sm_N + Gd_N) / 2])$  που εκφράζει την ανωμαλία ευρωπίου. Κατ' αρχήν διακρίνεται μία αρκετά καλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στις κλίσεις των κατανομών και το συνολικό άθροισμα των σπανίων γαιών ΣREE (Σχ. 3α, 3β & 3γ). Επίσης, φαίνεται η παρόμοια συμπεριφορά των επιδότων ELA και STH, όπως προκύπτει από τις αριθμητικές τιμές των λόγων, που είναι μεγαλύτερες της μονάδος για τα περισσότερα δείγματα, γεγονός που δείχνει τον εμπλουτισμό των LREE σε σχέση με MREE και HREE [ $(Ce/Yb)_N \approx 8$ ,  $(Ce/Sm)_N \approx 2$ ,  $(Tb/Yb)_N \approx 2$ ]. Ο λόγος  $(Eu/Eu^*)_N \approx 2$  δείχνει θετική ανωμαλία Eu (Σχ. 3δ). Για το δείγμα KIM οι λόγοι  $(Ce/Sm)_N = 0,05$  και  $(Tb/Yb)_N = 1,5$  δείχνουν αντίστοιχα τον εμπλουτισμό των MREE σε σχέση με τις LREE και τις HREE, ενώ ο λόγος  $(Eu/Eu^*)_N \approx 1$  δείχνει απουσία ανωμαλίας Eu. Στα διαγράμματα του σχήματος 3 προβάλλονται και τα δεδομένα του δείγματος KIL, για το οποίο φαίνεται ότι όλοι οι λόγοι είναι στην περιοχή της μονάδος, δηλαδή οι κατανομές των σπανίων γαιών είναι σχετικά επίπεδες. Στο διάγραμμα Y-REE (δεν παρουσιάζεται) φαίνεται μία πολύ καλή θετική συσχέτιση ανάμεσα στις REE

και το Y που είναι ένδειξη αντικατάστασης μεταξύ τους.

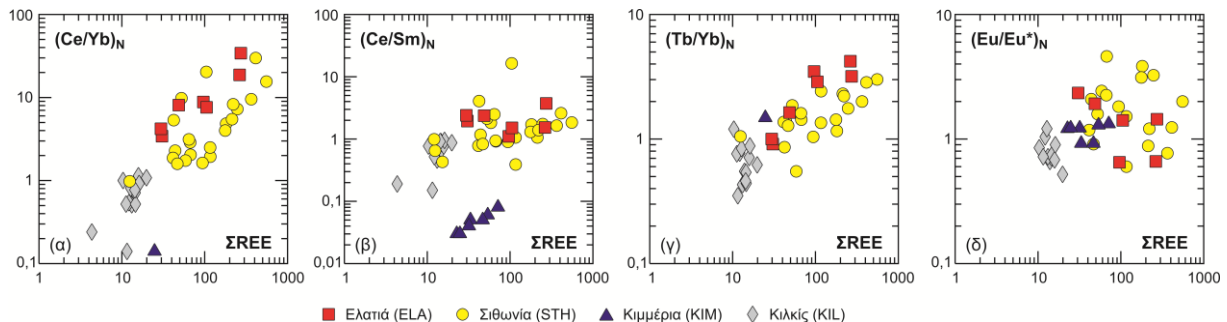
Αναφορικά με τη ζώνωση στους κρυστάλλους επιδότου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2 οι αναλυθέντες κρύσταλλοι, εμφανίζουν μία ελαφρά έως έντονη χημική ζώνωση, τόσο για τις σπάνιες γαίες, κυρίως τις LREE (Σχ. 2α-γ), όσο και για τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (Σχ. 2ε-η). Η ζώνωση αυτή είναι εντονότερη στα μαγματικά επίδοτα, δεν έχει όμως συγκεκριμένο χαρακτήρα, δηλαδή σε κάποιους κρυστάλλους εμφανίζεται ως κανονική, με πλουσιότερο πυρήνα, ενώ σε άλλους ως ανάστροφη, με πλουσιότερη περιφέρεια, ή ως κυματοειδής, όπως για παράδειγμα φαίνεται στο διάγραμμα U-Th (Σχ. 1δ).

#### 5.4 Συντελεστές κατανομής

Για τη μελέτη της κατανομής των σπανίων γαιών και των άλλων ιχνοστοιχείων μεταξύ επιδότου και αντίστοιχου πετρώματος υπολογίστηκαν οι συντελεστές κατανομής  $D_{\text{επίδοτο/πέτρωμα}}$ , χρησιμοποιώντας τα αναλυτικά δεδομένα με ICP-MS (Πίν. 3 & 4). Κατασκευάστηκαν διαγράμματα σπανίων γαιών (συμπεριλαμβανομένου του Y) (Σχ. 4α & 4β) και πολυστοιχειακά διαγράμματα (Σχ. 4γ & 4δ), όπου τα στοιχεία τοποθετούνται με την σειρά Na, K, Rb, Cs (αλκάλια), Ba, Sr, Pb (αλκαλικές γαίες), Th, U (ακτινίδες), Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn (μεταβατικά στοιχεία), Zr, Hf, Nb, Ta, Sn (στοιχεία υψηλού σθένους), Mg, P (λοιπά στοιχεία).

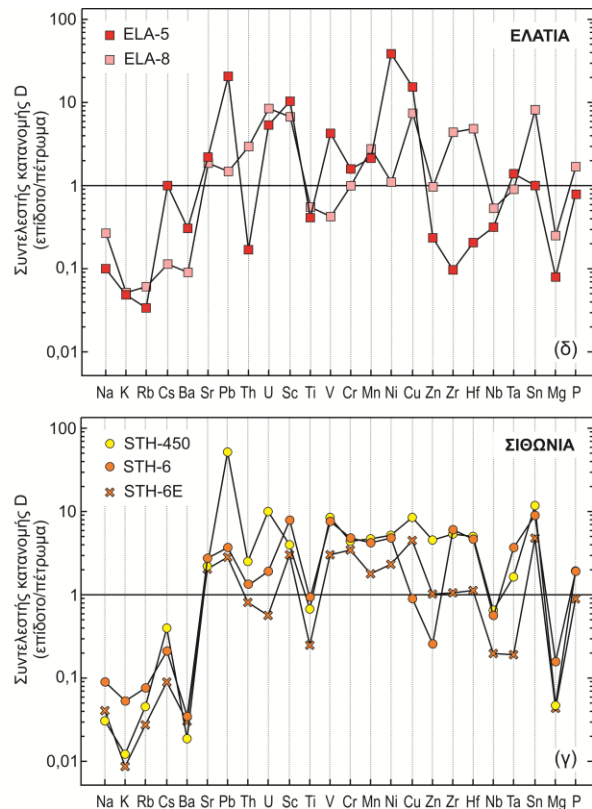
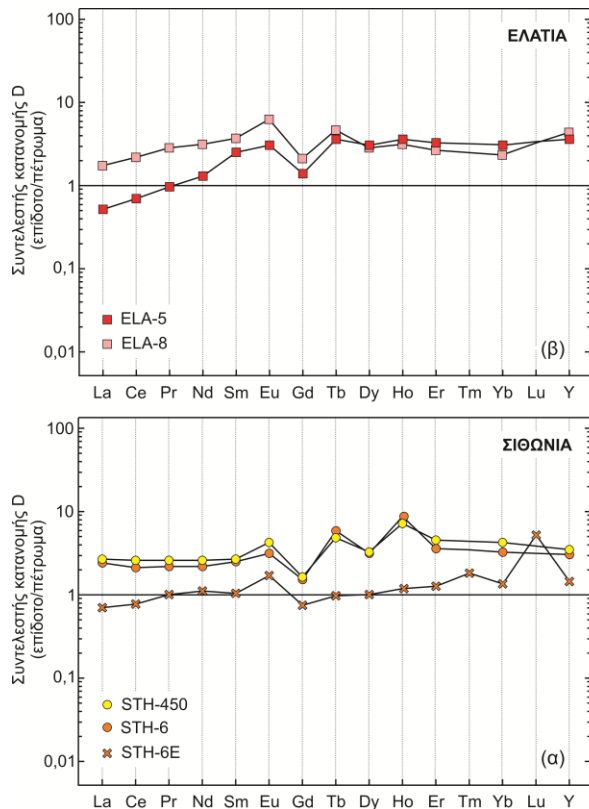
Οι σπάνιες γαίες στα επίδοτα των γρανιτικών πετρωμάτων της Ελατιάς (ELA) και Σιθωνίας (STH) έχουν συντελεστές κατανομής μεγαλύτερους της μονάδας, επιβεβαιώνοντας την προτίμηση των REE προς το επίδοτο. Στην Ελατιά οι συντελεστές κατανομής των LREE αυξάνονται με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου από  $D_{La} = 1,1$  έως  $D_{Sm} = 3,1$ , ενώ οι υπόλοιποι δείχνουν σταθερή τιμή (~3,5) με εξαίρεση το Gd (Σχ. 4α & Πίν. 4). Στη Σιθωνία οι LREE έχουν σταθερό συντελεστή κατανομής (~2,5), ενώ στις υπόλοιπες υπάρχει διακύμανση. Αναφορικά με τη σχέση γρανιτικών πετρωμάτων και εγκλεισμάτων στη Σιθωνία, αξιολογημένο είναι ότι το επίδοτο του εγκλείσματος (STH-6E) αφενός έχει χαμηλότερους  $D_{REE}$  από αυτούς του επιδότου του αντίστοιχου πετρώματος ξενιστή (STH-6) και αφετέρου οι REE κυμαίνονται στα επίπεδα αυτών του εγκλείσματος ( $D_{REE} \approx 1$ ) (Σχ. 4β & Πίν. 4).

Από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία στα επίδοτα των ELA και STH, τα αλκάλια Na, K, Rb και Cs είναι έντονα



Σχήμα 3. Διαγράμματα μεταβολής των λόγων α)  $(Ce/Yb)_N$ , β)  $(Ce/Sm)_N$  και γ)  $(Tb/Yb)_N$  που εκφράζουν αντίστοιχα τις κλίσεις των κατανομών των REE συνολικά, των LREE και των HREE, και δ) της ανωμαλίας ευρωπίου  $(Eu/Eu^*)_N$  σε σχέση με το άθροισμα των σπανίων γαιών ΣREE (σε ppm). Οι λόγοι είναι κανονικοποιημένοι ως προς χονδρίτη (Boynton 1984). Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε αναλύσεις επιδότου με ICP-MS-LA (Πίν. 2 και Φραντζανά 2009).





Σχήμα 4. α-β) Διαγράμματα σπανίων γαιών (συμπεριλαμβανομένου του Y) και γ-δ) πολυστοιχειακά διαγράμματα των συντελεστών κατανομής των αναλυθέντων επιδότων σε σχέση με τα αντίστοιχα πετρώματα. Τα δεδομένα αντιστοιχούν σε αναλύσεις επιδότου και πετρώματος με ICP-MS (Πίν. 3).

ασυμβίβαστα με  $D < 1$  ( $\sim 0,1$ ,  $\sim 0,04$ ,  $\sim 0,05$  και  $\sim 0,2$  αντίστοιχα), ενώ από τις αλκαλικές γαίες το Ba ( $\sim 0,1$ ) είναι ασυμβίβαστο και το Sr ( $\sim 2,3$ ) και Pb ( $\sim 19$ ) συμβιβαστά. Οι ακτινίδες U ( $\sim 2,3$ ) και Th ( $\sim 2,3$ ) είναι συμβιβαστές με εξαίρεση το δείγμα ELA-5 για το Th. Από τα μεταβατικά στοιχεία τα στοιχεία Sc ( $\sim 7$ ), V ( $\sim 7$ , εκτός από το δείγμα ELA-8), Cr ( $\sim 3$ ), Mn ( $\sim 3,5$ ), Ni ( $\sim 12$ ) και Cu ( $\sim 8$ ) είναι συμβιβαστά, ενώ το Ti ( $\sim 0,6$ ) και ο Zn ( $\sim 0,6$ , εκτός από το δείγμα STH-450) ασυμβίβαστα. Από τα στοιχεία HFSE, Zr ( $\sim 3,4$ ), Hf ( $\sim 4$ , εκτός από το δείγμα ELA-5) και Sn ( $\sim 9$ ) είναι συμβιβαστά, ενώ από τα λοιπά στοιχεία το Mg ( $\sim 0,1$ ) είναι ασυμβίβαστο και ο P ( $\sim 1,6$ ) σχετικά συμβιβαστός. Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρουν και οι Frei et al. (2004).

Στα εγκλείσματα της Σιθωνίας, όπως και στην περίπτωση των σπανίων γαιών, παρατηρούνται γενικά χαμηλότεροι συντελεστές για τα προαναφερθέντα ιχνοστοιχεία, με εμφανέστερη διαφορά στα στοιχεία Th, U, V, Cr, Mn, Ni, Zr, Hf, Nb, Ta και P. Από αυτά τα Th, U, Zr, Hf και Ta δείχνουν ασυμβίβαστη συμπεριφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα πετρώματα.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα συμπεράσματα που εξαγονται αφορούν την κατανομή των ιχνοστοιχείων μεταξύ επιδότου-πετρώματος και όχι επιδότου-τήγματος, δεδομένου ότι τα πετρώματα είναι γρανιτικά και ασφαλώς δεν αντιπροσωπεύουν τα αντίστοιχα τήγματα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεραμιδάς Κ., Βουτσάς Γ., Χριστοφίδης Γ. και Ελευθεριάδης Γ. 2005. Μαγματικό επίδοτο από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Χαλκιδική): Συγκριτική γεωχημεία και κρυσταλλο-

κή δομή. 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2005, Πρακτικά Συνεδρίου, 153-161.

Σολδάτος Τ. 1985. Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατίας (Κεντρική Ροδόπη). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Επιστημονική Επιτροπή της Σχολής Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ., παράρτημα 37, 23ος τόμος, 320σ.

Φραντζανά Α. 2009. Γεωχημική μελέτη επιδότου από τα πλουτωνικά πετρώματα της Ελατίας και Σιθωνίας. Κατανομή κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Διατριβή Ειδικευσης. Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών στη Γεωλογία και Γεωπεριβάλλον, Ειδικεύση: Πετρολογία-Γεωχημεία. 87σ.

Χριστοφίδης Γ. & Ελευθεριάδης Γ. 1992. Μαγματικό επίδοτο από τους πλουτωνίτες της Σιθωνίας και Ουρανούπολης (Χαλκιδική). Ann. Geol. Pays. Hell., 35, 389-400.

Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gieré R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y. & Pasero M. 2006. Recommended nomenclature of epidote-group minerals. Eur. J. Mineral., 18, 551-567.

Bonazzi P. & Menchetti S. 1995. Monoclinic end-members of the epidote group: effects of the  $Al \leftrightarrow Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$  substitution and of the entry of  $REE^{3+}$ . Miner. Petrol., 53, 133-153.

Bonazzi P., Garbarino C., Menchetti S. 1992. Crystal chemistry of piemontites: REE bearing piemontite from Mont Brugiana, Alpi Apuane, Italy. Eur. J. Mineral., 4, 23-33.

Boynton W.V. 1984. Geochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. ed. Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 63-114.

Brooks C.K., Henderson P. & Ronsbo J.G. 1981. Rare earth partition between allanite and glass in the obsidian of Sandy Braes, Northern Ireland. Mineral. Mag. 44, 157-160.

Brunsmann A., Franz G., Erzinger J. 2001. REE mobilization

- during small-scale high-pressure fluid-rock interaction and zoisite/fluid partitioning of La to Eu. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 65, 559-570.
- Christofides G., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G. & Kiliadis A. 2002. 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*, 13, 1-2, 73-89.
- Christofides G., Perugini D., Koroneos A., Soldatos T., Poli G., Eleftheriadis G., Del Moro A. & Neiva A.M. 2007. Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: An example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece). *Lithos*, 95, 243-266.
- Deer W.A., Howie R. A. & Zussman J. 1986. *Disilicates and Ring Silicates*. Longman, London, 629p.
- Dollase W.A. 1971. Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *Am. Mineral.* 56, 447-464.
- Ewart A. & Griffin W.L. 1994. Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks. *Chem. Geol.*, 117, 251-284.
- Ferraris G., Ivaldi G., Fuess H. & Gregson D. 1989. Manganese/iron distribution in a strontian piemontite by neutron diffraction, *Z. Kristallogr.*, 187, 145-151.
- Franz G. & Liebscher A. 2004. Physical and chemical properties of the epidote minerals - An introduction. *Rev. Mineral. Geochem.*, 56, 1-81.
- Frei D., Liebscher A., Franz G. & Dulski P. 2004. Trace element geochemistry of epidote minerals. *Rev. Mineral. Geochem.*, 56, 553-605.
- Frei D., Liebscher A., Wittenberg A. & Shaw C.S.J. 2003. Crystal chemical controls on rare earth element partitioning between epidote group minerals and melts: an experimental and theoretical study. *Contrib. Mineral. Petr.*, 146, 192-204.
- Gieré R. & Sorensen S.S. 2004. Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Rev. Mineral. Geochem.*, 56, 431-494.
- Gieré R., Virgo D. & Popp R.K. 1999. Oxidation state of iron and incorporation of REE in allanite. *J. Conf. Abstr.*, 4, 721.
- Gromet L.P. & Silver L.T. 1983. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 47, 925-939.
- Kvick K.A., Pluth J.J., Richardson Sr J.W. & Smith J.V. 1988. The ferric iron distribution and hydrogen bonding in epidote: a neutron diffraction study at 15K. *Acta Crystallogr. B*, 44, 1753-1766.
- Mahood G. & Hildreth W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high silica rhyolites. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 47, 11-30.
- Nozic Y.K., Kanepit V.N., Fykin L.Y. & Makarov Y.S. 1978. A neutron diffraction study of the structure of epidote. *Geochim. Int.*, 15, 66-69.
- Pan Y. & Fleet M.E. 1996. Intrinsic and external controls on the incorporation of rare-earth elements in calc-silicate minerals. *Can. Mineral.* 34, 147-159.
- Sawka W.N. 1988. REE and trace element variations in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurray Meadows Pluton, California. *T. Roy. Soc. Edin-Earth.*, 79, 157-168.
- Spandler C., Hermann J., Arculus R. & Mavrogenes J. 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. *Contrib. Mineral. Petr.*, 146, 205-222.
- Tsang T. & Ghose S. 1971. Electron paramagnetic resonance of  $V^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and optical spectra of V in blue zoisite,  $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ . *J. Chem. Phys.*, 54, 856-862.
- Wood D.A., Tarney J., Varet J., Saunders A.D., Bougault Y., Joron J.L., Treuil M. & Cann J.R., 1979. Geochemistry of basalts drilled in the North Atlantic by IPOD Leg 49: implications for mantle heterogeneity. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 42, 77-97.