

# Metamorfny vývoj dolomitického mramoru z gréckeho ostrova Thassos

## Metamorphic evolution of dolomitic marble from Thassos Island in Greece

PETER RUŽIČKA<sup>\*1)</sup>, MARTIN MICHÁLEK<sup>1)</sup> A STANISLAVA MILOVSKÁ<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; \*e-mail: ruzicka@fns.uniba.sk

<sup>2)</sup>Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Ďumbierska 1, 974 11 Banská Bystrica

RUŽIČKA P., MICHÁLEK M., MILOVSKÁ S. (2013) Metamorphic evolution of dolomitic marble from Thassos Island in Greece. *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 21, 1, 15-28. ISSN 1211-0329.*

### Abstract

Dolomitic marble from the Thassos Island in Greece consists of the Dol ± Cal + Tr ± Tlc + Srp retrograde mineral assemblage. The retrograde phase of metamorphism of the studied marble took place under the amphibolite facies conditions. The average calculated temperature of recrystallization of calcite reached  $496 \pm 9^\circ\text{C}$ , calculated according to the first calibration. Using the second calibration, the temperature range was estimated at  $517 - 529^\circ\text{C}$  for a given pressure interval 300 - 350 MPa. The temperature  $464 \pm 27^\circ\text{C}$  at a pressure of  $350 \pm 1$  MPa was calculated from the retrograde univariant reactions intercept using THERMOCALC ver. 3.33.

**Key words:** geothermometry, tremolite, talc, dolomitic marble, Thassos, Greece

Obdrženo: 2. května 2013; přijato: 12. června 2013

### Úvod

Biely, dolomitický, stredno- až hrubozrnný mramor sa ťaží v severovýchodnej časti gréckeho ostrova Thassos. V slovenskej technickej norme (STN EN 12440) sú evidované ložiská Limenas a Panagia ako ekonomicky významné zdroje dolomitických mramorov z ostrova Thassos. Zo spomenutých ložísk sa ťažia mramorové bloky na komerčné dekoračné využitie, ktoré sú exportované na svetové trhy. Týmto spôsobom sme sa dostali k skúmanej vzorke mramoru, ktorá bola k dispozícii v jednom z kamenárstiev v Bratislave. Presnú lokalizáciu importovanej suroviny sa nám nepodarilo zistiť vzhľadom na nedostupnosť vstupných údajov o vzorke mramoru. Pôvodne bola vzorka posudzovaná z hľadiska odolnosti voči pôsobeniu cyklických účinkov roztoku síranu sodného, ktorý vyvolal jej intergranulárny rozpad (Ružička et al. 2012).

V predložennom článku sú uvedené základné petrologické údaje a numerické výstupy z konvenčnej kalcitovo-dolomitovej solvusovej geotermometrie doplnené modelmi univariantných reakčných kriviek pre identifikovanú minerálnu asociáciu dolomitického mramoru. Dosiahnuté výsledky základného petrologického výskumu thassoského mramoru sú využiteľné pre interpretáciu metamorfneho vývoja a nadväzujú na zrealizovaný experimentálny výskum (Ružička et al. 2012).

### Geológia a metamorfóza

Z hľadiska geologickej stavby patrí ostrov Thassos v Egejskom mori k Rodopskému jadrovému komplexu (obr. 1). Prepojenie geologického vývoja s Rodopským komplexom, napriek súčasnej geografickej izolácii ostrova Thassos, opísali Wawrzenitz, Krohe (1998). Komplexný súhrn poznatkov o deformačnej kinematike počas

geologického vývoja južnej časti Rodopského komplexu spolu s ostrovom Thassos poskytuje práca Brun, Sokoutis (2007). Miesto výskytu skúmanej vzorky dolomitického mramoru je vyznačené v geologickej mape na obrázku 2. Vzhľadom na nedostupnosť konkrétnych údajov o importovanej surovine je prezentovaný stručný geologický prehľad zameraný na etapy metamorfneho vývoja Rodopského komplexu a členenie litologických jednotiek ostrova Thassos.

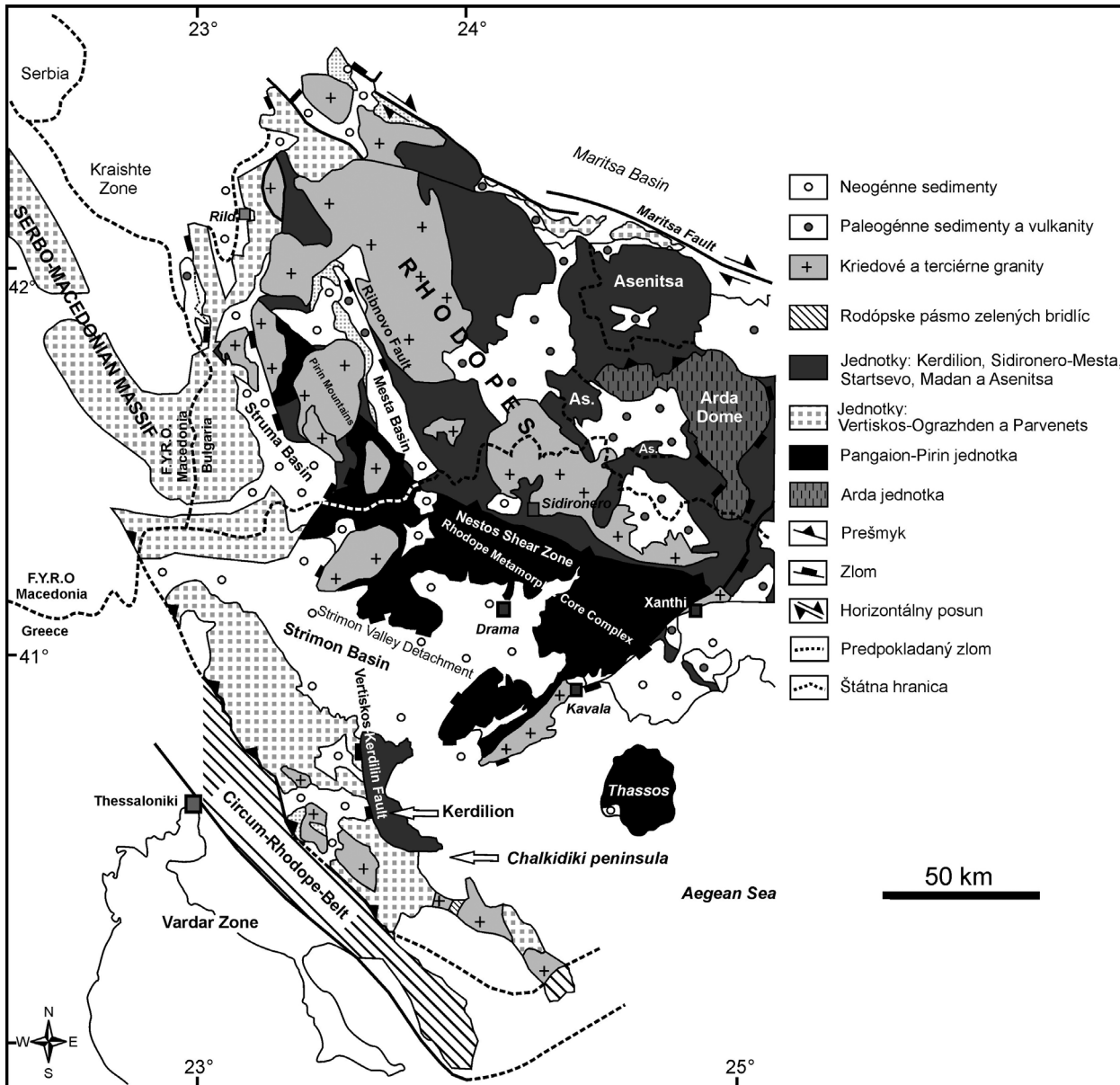
Na ostrove Thassos sa Rodopský komplex formoval v dvoch etapách (Wawrzenitz, Krohe 1998; Brun, Sokoutis 2007):

- 1) vysokoteplotná metamorfóza počas vrchného oligocénu ( $< 25$  Ma) prebiehala v podmienkach amfibolitovej fácie (mramory, amfibolity, ortoruly, svory, pararuly s výskytom migmatitov) s teplotou chladnutia (uzavretia) okolo  $500^\circ\text{C}$  a viac.

- 2) nízkoteplotná metamorfóza počas stredného miocénu ( $< 15$  Ma) prebiehala v podmienkach fácie zelených bridlic okolo  $300^\circ\text{C}$ , ktorá je dokumentovaná krehkou deformačiou mramorov. Uvedené vekové rozpätia jednotlivých vývojových etáp boli stanovené U-Pb datovaním monazit a xenotímu aj Rb-Sr datovaním biotitu a muskovitu z mylonitizovaných ortorúl a pararúl (Wawrzenitz, Krohe 1998).

Základné litologické jednotky na ostrove Thassos (obr. 2) od bázy tvorí (Brun, Sokoutis 2007):

- 1) spodná jednotka mramorov s vložkami pararúl a svorov,
- 2) stredná jednotka tvorená ortorulami, pararulami a svormi,
- 3) vrchná jednotka mramorov s vložkami pararúl a svorov aj s telesami amfibolitov,
- 4) lokálne zastúpené šošovky migmatitov a pararúl,
- 5) najvrchnejšiu časť tvoria neogénne zlepenice.



Obr. 1 Tektonická mapa západnej Rodopie a príslahlá časť Srbsko-Macedónskeho masívu, (modifikovali Tueckmantel et al. 2008 a Dixon, Dimitriadis 1984). Rodopský metamorfny komplex v zmysle Dinter, Royden (1993) a Dinter (1998) je prevažne identický s výskytmi v oblasti Pangaion-Pirin jednotky (Georgiev et al. 2010).

## Metodika

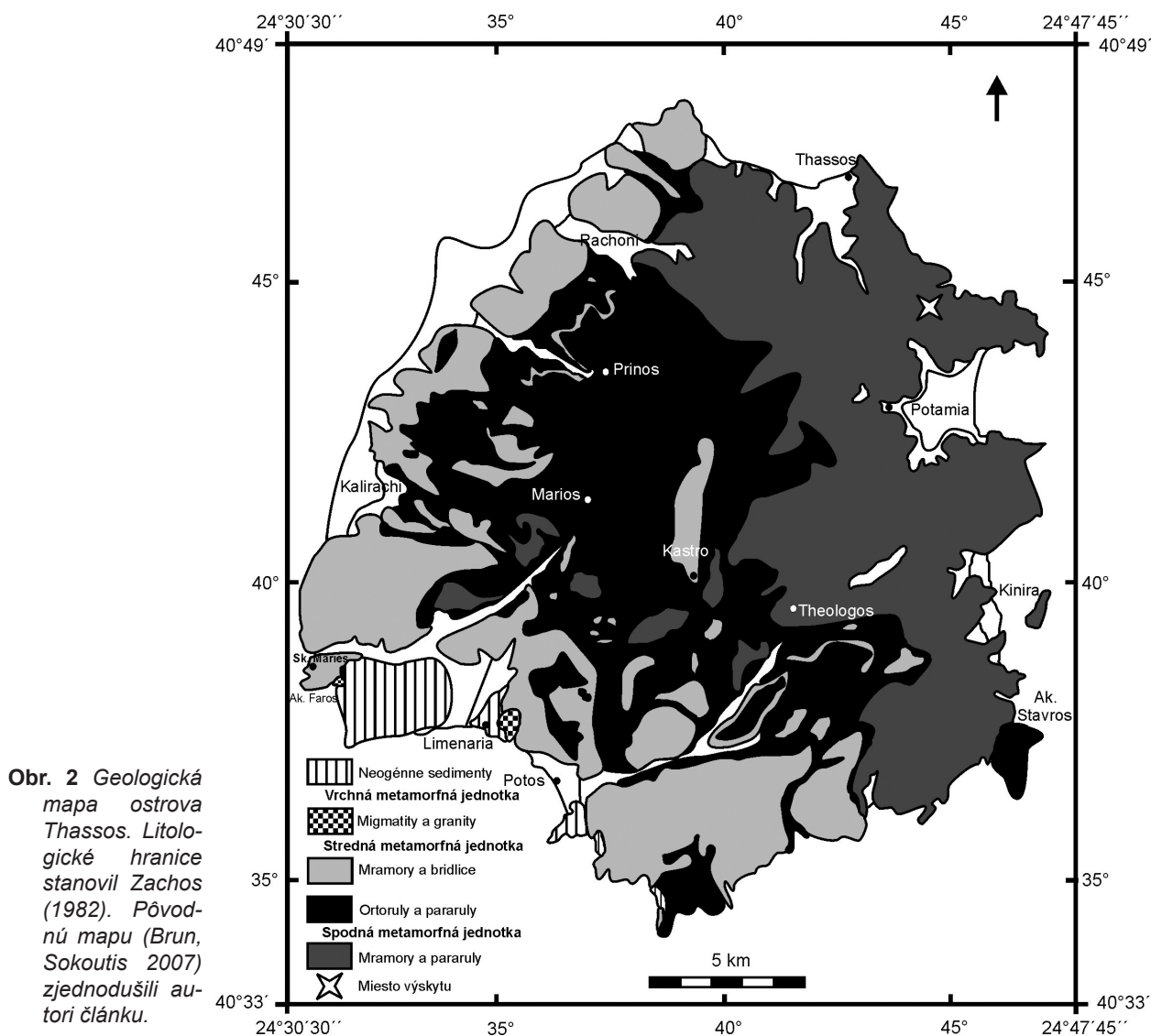
Minerálne zloženie a mikroštruktúrne usporiadanie dolomitického mramoru sme pozorovali na leštených výbrusoch v polarizačnom mikroskope Leica DM2500P na Katedre mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Polarizačný mikroskop je vybavený softvérom LAS (Leica Application Suite) umožňujúcim digitálne zobrazenie obrazu pozorovaných výbrusov pomocou CCD kamery.

Leštené, uhlíkom naparené výbrusy mramorov boli analyzované elektrónovým mikroanalýzátorom Cameca SX100 na Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Meranie bodových chemických analýz minerálov prebiehalo pri urýchľovacom napätí 15 kV a prúde 20 nA. Priemer elektrónového lúča bol 5  $\mu$ m. Chemické zloženie minerálov bolo merané WDS spektrometrami. Mikroštruktúrne znaky fázových vzťahov jednotlivých

minerálov sme pozorovali v spätne rozptýlených elektrónoch (BSE - back scattered electron). Na meranie silikátov boli použité štandardy: Si, Ca - wollastonit, Na - albit, K - ortoklas, Mg - forsterit, Al -  $Al_2O_3$ , Fe - fayalit, Mn - rodonit, Cr - Cr, Ni - Ni, Ti -  $TiO_2$ , F - LiF, Cl - NaCl. Kalibračné štandardy na meranie karbonátov: Mg - forsterit, Ca - wollastonit, Fe - fayalit, Sr -  $SrTiO_3$ , Mn - rodonit.

Na základe identifikovaných fáz prostredníctvom elektrónovej mikroanalýzy boli v programe THERMOCALC ver. 3.33 (Holland, Powell 1998) vytvorené univariantné retrográdne reakcie na základe použitých koeficientov a vypočítaných aktivít pre jednotlivé koncové členy.

MikroRamanova spektroskopia bola použitá na identifikáciu antigoritu, tremolitu a flogopitu vo vzorkách dolomitického mramoru. Spektrá boli snímané pri izbovej teplote pomocou zariadenia LabRAM-HR 800 (Horiba Jobin-Yvon). Súčasťou prístroja je optický mikroskop Olympus BX51 s detektorom Synapse a termoelektrický



chladená CCD kamera. Prístroj je vybavený konfokálnou štrbinou (1  $\mu\text{m}$  - 1.2 mm). Na snímanie vzoriek bol použitý excitačný laser 532 nm/300 mW (Nd-YAG) a spektrometer s difrakčnou mriežkou 600 rýh/mm. Výsledné spektrá sú priemerom niekoľkých po sebe nasledujúcich snímaní s rôznym časom od 2 x 10 do 2 x 20 sekúnd, ktoré boli získané na dosiahnutie vysokého pomeru signál/šum. Rozsah snímania: 50 - 1400  $\text{cm}^{-1}$  a 3000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Na vyhodnotenie spektier bol použitý softvér LabSpec5. Merania prebehli na Geologickom ústave SAV v Banskej Bystrici.

V texte používané slovenské názvy minerálov sú upravené podľa Ozdína, Uhera (2002) a skratky minerálov podľa Siivola, Schmid (2007).

## Výsledky

### Petrografická charakteristika

V skúmanej vzorke dolomitického mramoru z ostrova Thassos je zastúpená retrográdna minerálna asociácia tvorená Dol  $\pm$  Cal + Tr  $\pm$  Tlc + Srp. Flogopit predstavuje zachovaný relikt primárnej minerálnej asociácie z vyššie teplotného štádia metamorfozy. Výraznú granoblastickú štruktúru mramorov vytvárajú dolomitové agregáty s rovnými a ostro zakončenými hranicami jednotlivých poly-

gonálnych zŕn. Dominantne sú zastúpené izometrické, mozaikovo až chaoticky usporiadané zrná stredne až hrubozrného dolomitu.

Podiel kalcitu je značne redukovaný (12 % obsah uvádzajú Xeidakis, Samaras 1996) viazaný na niektoré intergranulárne spojenia s dolomitovými zrnami.

Mikroskopicky sa jemnozrnný kalcit od dominantného dolomitu opticky takmer nedá odlíšiť, keďže je zastúpený ako vedľajší až akcesorický minerál. Dolomit spolu s kalcitom tvoria hlavné fázy retrográdnej minerálnej asociácie, ktoré sú kompozične homogénne a neobsahujú inklúzie vysokoteplotných silikátových minerálov ani exolučné fenomény, čo potvrdilo štúdium elektrónovým mikroanalýzatorom. V niektorých intergranulárnych kalcitoch boli viditeľné izolovane ohraničené inklúzie dolomitu (obr. 4c). Zo silikátových minerálov dominujú izometricky ohraničené prierezy tremolitu (obr. 3a), ktorý je indexový minerál spodnej časti amfibolitovej fácie. V mramore prevláda karbonátová minerálna asociácia s výskytom silikátových fáz, čo korešponduje s typickou paragenézou dolomit + kalcit + tremolit  $\pm$  mastenec pre kremičité dolomity. Flogopit je zachovaný len čiastočne a väčšinou je postupne nahradený šupinovitými až mierne plasticke deformovanými serpentínovými minerálmi (obr. 3b).

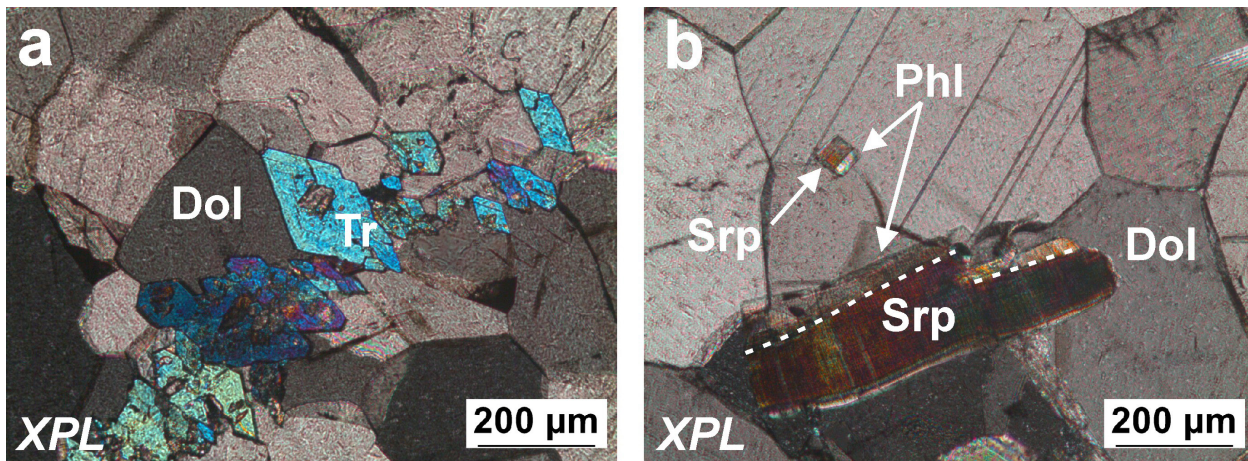


Antigorit ako identifikovaný reprezentant skupiny serpentínových minerálov (tab. 6) sa vyskytuje v dvoch generáciách, čo potvrdilo pozorovanie elektrónovým mikroanalýzátom:

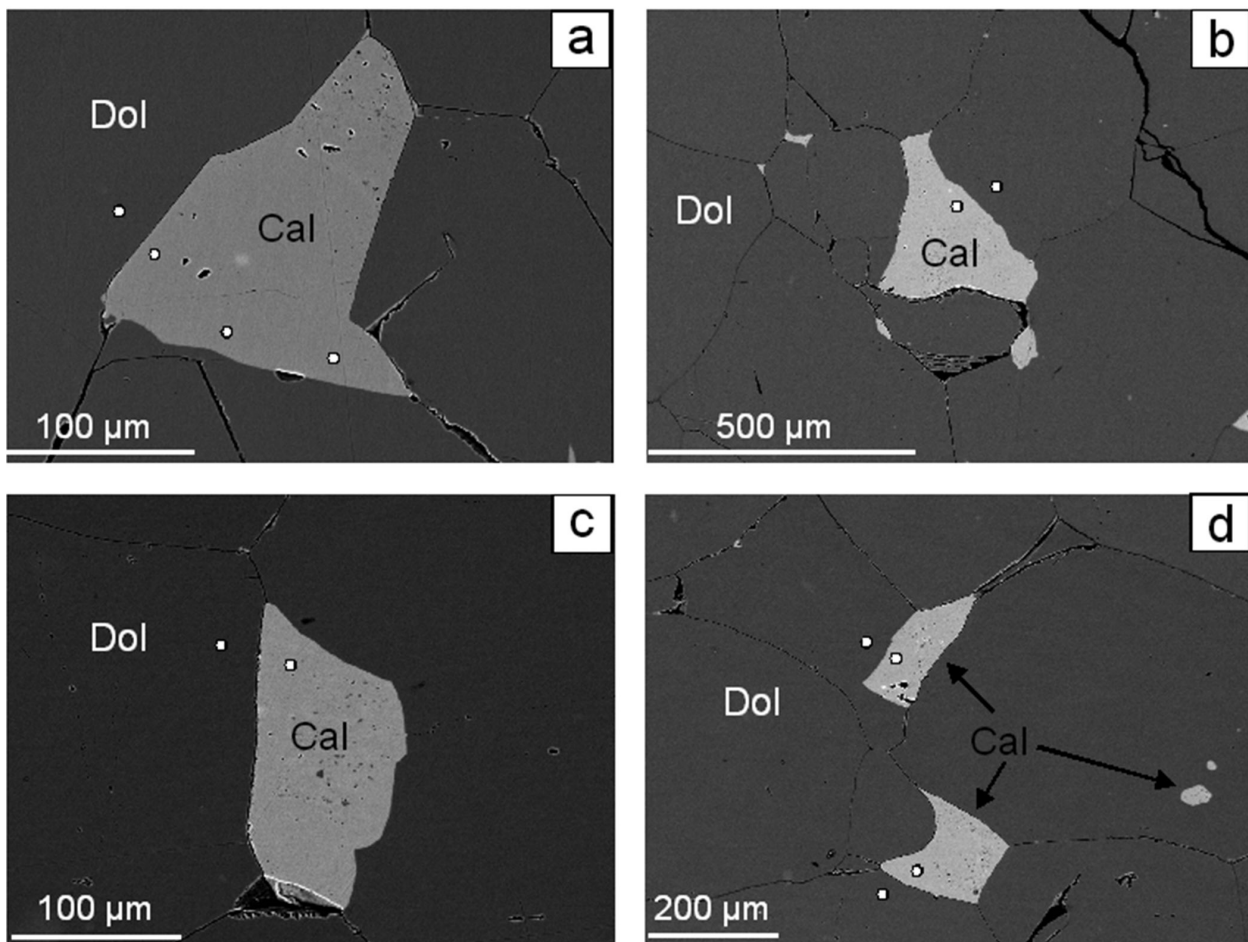
- 1) antigorit čiastočne až úplne nahrádzajúci flogopit (pozorovateľný prechod z flogopitu do antigoritu je zachytený na BSE obr. 8);
- 2) antigorit tvoriaci pseudomorfózy po forsterite resp. di-

opside, pričom ich zachované reliktory neboli pozorované. Z toho vyplýva, že intenzívny alteračný proces prebehol úplne.

Dve generácie antigoritu sa z hľadiska chemického zloženia odlišujú hlavne v obsahu  $Al_2O_3$  (obr. 7). Mastenec sa vyskytuje na okrajoch niektorých tremolitov, čo indikuje ich počiatočný rozpad, ktorý dokumentuje zobrazenie v BSE (obr. 6).



Obr. 3 Mikroštruktúra a minerálne zloženie thassoského mramoru v skrížených nikoloch (XPL): a) Dol (dolomit) + Tr (tremolit); b) Dol (dolomit) + Phl (flogopit) + Srp (serpentínové minerály). Foto P. Ružička.



Obr. 4 BSE obrázky kalcitu a dolomitu s vyznačenými miestami párov bodových analýz. Foto I. Holický.



Tabuľka 3 Reprezentatívne mikrosondové analýzy flogopitu v dolomitickom mramore

hm. %	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	43.17	43.23	43.25	43.98	42.76	44.02	44.44	43.48
TiO <sub>2</sub>	0.35	0.45	0.45	0.48	0.52	0.49	0.40	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.95	12.31	12.56	12.46	11.89	11.69	11.90	12.47
FeO	0.02	0.04	0.04	0.04	0.05	0.02	0.01	0.02
MnO	0	0	0	0	0	0	0.03	0.01
MgO	27.82	27.85	27.59	28.20	27.29	27.88	28.13	27.56
CaO	0.64	0.15	0.15	0.18	0.12	0.06	0.08	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.10	0.07	0.14	0.09	0.14	0.21	0.16
K <sub>2</sub> O	9.00	10.25	10.14	10.14	10.07	10.00	10.02	10.10
suma	93.12	94.39	94.25	95.63	92.78	94.30	95.22	94.31
Prepočet na báze 11 O								
Si	3.042	3.024	3.025	3.031	3.041	3.072	3.071	3.037
Ti	0.019	0.024	0.024	0.025	0.028	0.026	0.021	0.024
Al <sup>IV</sup>	0.958	0.976	0.975	0.969	0.959	0.928	0.929	0.963
Al <sup>VI</sup>	0.035	0.038	0.061	0.044	0.038	0.034	0.040	0.064
Fe <sup>2+</sup>	0.001	0.003	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001
Mn	0	0	0	0	0	0	0.002	0.001
Mg	2.923	2.904	2.878	2.897	2.893	2.901	2.898	2.870
Ca	0.048	0.011	0.011	0.014	0.009	0.004	0.006	0.004
Na	0.023	0.014	0.009	0.019	0.012	0.019	0.028	0.022
K	0.809	0.914	0.905	0.891	0.914	0.890	0.883	0.900
Mg/(Mg+Fe <sup>2+</sup> )	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999	1.000	1.000	1.000

Tabuľka 4 Reprezentatívne mikrosondové analýzy tremolitu v dolomitickom mramore

hm. %	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	58.18	57.83	58.09	57.86	57.83	58.01	58.13	57.75
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.02	0.03	0.06	0.03	0.04	0.02	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67	0.66	0.78	0.81	0.55	0.86	0.42	1.16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0.02	0	0	0	0
FeO	0.04	0.01	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01
MnO	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01
MgO	24.34	24.40	24.60	24.52	24.49	24.30	24.43	24.16
CaO	13.80	13.68	13.79	14.00	13.69	13.87	13.69	13.64
Na <sub>2</sub> O	0.42	0.38	0.38	0.34	0.23	0.47	0.36	0.39
K <sub>2</sub> O	0.06	0.07	0.09	0.08	0.05	0.06	0.05	0.11
suma	97.54	97.05	97.78	97.70	96.87	97.62	97.11	97.27
Prepočet na báze 13 kationov								
Si	7.935	7.913	7.889	7.882	7.912	7.914	7.950	7.887
Al <sup>IV</sup>	0.065	0.087	0.111	0.118	0.088	0.086	0.050	0.113
∑ T	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Al <sup>VI</sup>	0.042	0.020	0.013	0.012	0.002	0.052	0.017	0.074
Ti	0.004	0.002	0.003	0.007	0.003	0.004	0.002	0.005
Fe <sup>3+</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	4.948	4.977	4.981	4.978	4.995	4.942	4.980	4.919
Fe <sup>2+</sup>	0.005	0.001	0.002	0.003	0	0.002	0	0.001
Mn	0	0	0	0	0.001	0	0	0.001
∑ C	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Ca	2.016	2.006	2.006	2.043	2.006	2.027	2.006	1.996
Na	0	0	0	0	0	0	0	0.004
∑ B	2.016	2.006	2.006	2.043	2.006	2.027	2.006	2.000
Na	0.110	0.100	0.101	0.089	0.061	0.124	0.095	0.100
K	0.010	0.013	0.015	0.014	0.008	0.010	0.009	0.018
∑ A	0.120	0.112	0.116	0.103	0.069	0.134	0.104	0.118
suma	15.136	15.119	15.123	15.146	15.075	15.161	15.111	15.118

**Chemické zloženie silikátových minerálov**

V minerálnom zložení dolomitických mramorov bola mikrosondovými analýzami potvrdená prítomnosť flogopitu (tab. 3), tremolitu (tab. 4), mastenca (tab. 5) a antigoritu (tab. 6). Prepočítané bodové analýzy tremolitu boli vynesené do klasifikačného diagramu (obr. 5) podľa Leake et al. (1997, 2004). Zobrazené analýzy potvrdzujú

zaradenie v rámci amfibolovej skupiny do definovaného poľa tremolitu. Mikroštruktúrne a fázové vzťahy tremolitu k ostatným minerálom sú zobrazené v BSE (obr. 6). Chemické zloženie tmavej sľudy je reprezentované zložením pre flogopit, pričom annitová zložka je veľmi nízka.

Výskyt antigoritu je viazaný na flogopit a pseudo-morfózy, ktoré pravdepodobne predstavujú rozpadový produkt pôvodného forsteritu alebo diopsidu (obr. 8a).

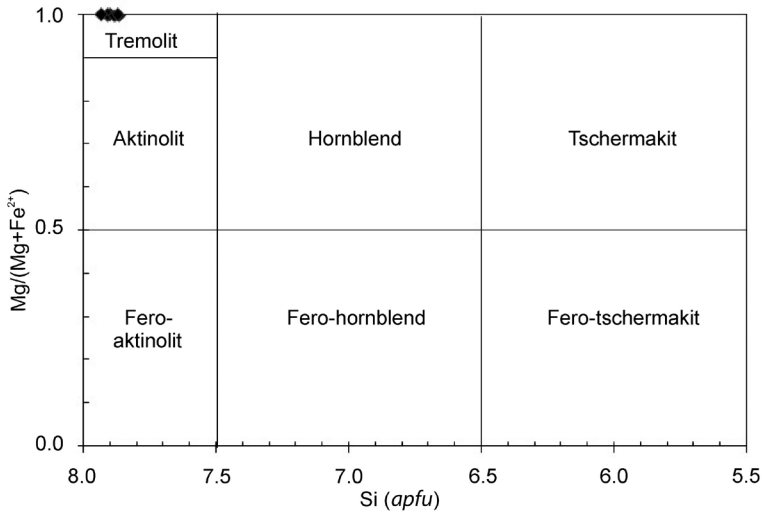
**Tabuľka 5** Reprezentatívne mikrosondové analýzy mastenca v dolomitickom mramore

hm. %	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	61.81	60.64	61.14	62.78	61.42	60.74	61.75	61.26
TiO <sub>2</sub>	0	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.14	0.19	0.29	0.19	0.12	0.51	0.47
FeO	0.04	0.01	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03
MnO	0.01	0	0.01	0.01	0	0.02	0	0.01
MgO	30.72	30.73	30.33	31.45	30.87	30.90	29.07	30.43
CaO	0.51	1.07	0.55	0.29	0.23	0.34	0.46	0.34
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.09	0.13	0.13	0.20	0.13	0.10	0.19
K <sub>2</sub> O	0.04	0.02	0.04	0.06	0.04	0.04	0.05	0.04
suma	93.60	92.69	92.45	95.04	93.01	92.32	91.95	92.78
Prepočet na báze 11 O								
Si	3.986	3.957	3.987	3.981	3.981	3.970	4.034	3.980
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	0.008	0.011	0.015	0.022	0.015	0.009	0.039	0.036
Fe	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002
Mn	0	0	0.001	0.001	0	0.001	0	0.001
Mg	2.953	2.989	2.948	2.973	2.983	3.010	2.831	2.947
Ca	0.035	0.075	0.038	0.020	0.016	0.024	0.032	0.024
Na	0.046	0.012	0.017	0.016	0.025	0.016	0.013	0.024
K	0.004	0.002	0.004	0.005	0.003	0.003	0.004	0.003

**Tabuľka 6** Reprezentatívne mikrosondové analýzy antigoritu v dolomitickom mramore

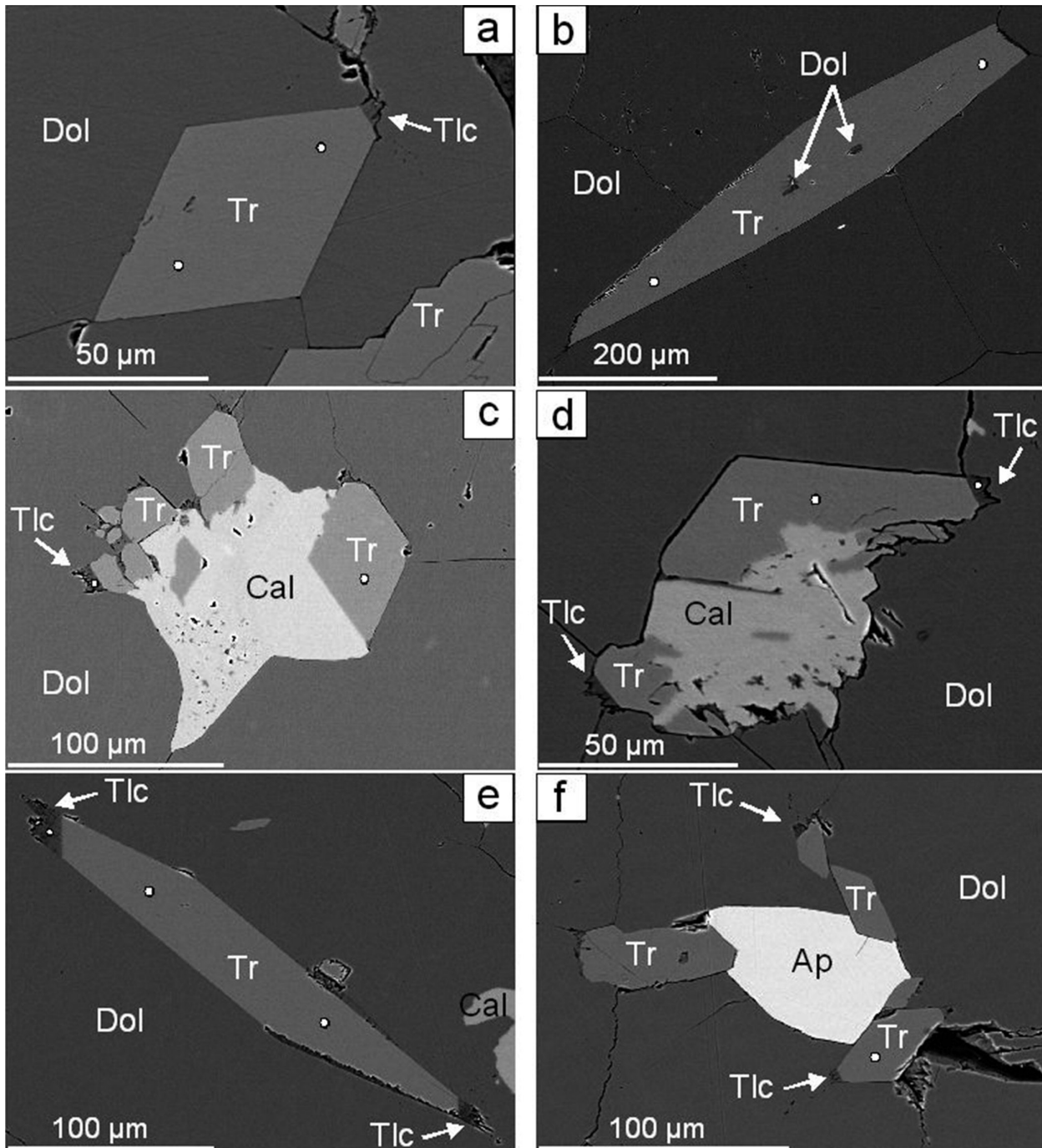
hm. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	43.56	43.51	43.08	43.37	43.38	43.88	44.08	43.51	43.93
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.07	0.09	0.04	0.03	0.04	0.06	0.08	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	2.07	2.28	1.08	0.75	1.19	1.67	1.94	1.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.02
FeO	0.04	0.03	0.05	0.04	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04
MnO	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
MgO	39.22	39.58	38.70	40.63	40.45	40.57	40.51	39.38	40.52
CaO	0.15	0.17	0.18	0.19	0.27	0.26	0.05	0.18	0.09
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.05	0.05	0.09	0.03	0.31	0.08	0.07	0.06
K <sub>2</sub> O	1.47	1.13	1.45	0.04	0.24	0.56	1.07	1.22	0.78
suma	86.85	86.62	85.91	85.52	85.20	86.86	87.57	86.40	86.90
Prepočet na báze 7 O									
Si	2.020	2.020	2.020	2.029	2.039	2.029	2.024	2.026	2.029
Ti	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001
Al	0.125	0.113	0.126	0.060	0.041	0.065	0.090	0.107	0.076
Cr	0	0.001	0.001	0	0.001	0	0.001	0	0.001
Fe	0.001	0.001	0.002	0.002	0	0.001	0.001	0	0.002
Mn	0.001	0	0	0	0	0.001	0	0	0.001
Mg	2.711	2.739	2.705	2.833	2.834	2.797	2.773	2.733	2.790
Ca	0.007	0.008	0.009	0.009	0.013	0.013	0.003	0.009	0.004
Na	0.002	0.005	0.005	0.008	0.003	0.028	0.007	0.006	0.005
K	0.087	0.067	0.087	0.003	0.014	0.033	0.063	0.072	0.046





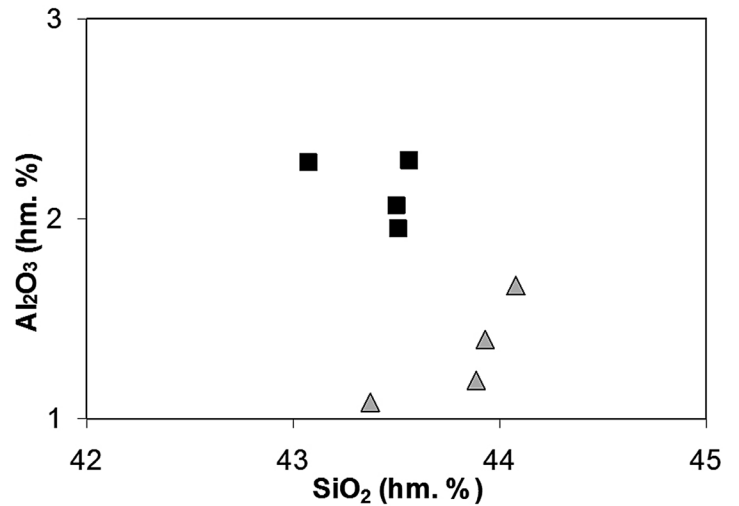
Obr. 5 Klasifikačný diagram amfibolov podľa Leake et al. (1997, 2004) s vyneseními analýzami tremolitov z dolomitických mramorov.

Obr. 6 BSE obrázky tremolitu (Tr) a jeho vzťah s dolomitom (Dol), kalcitom (Cal), mastencom (Tlc) a apatitom (Ap) spolu s vyznačenými miestami bodových analýz. Foto I. Holický.

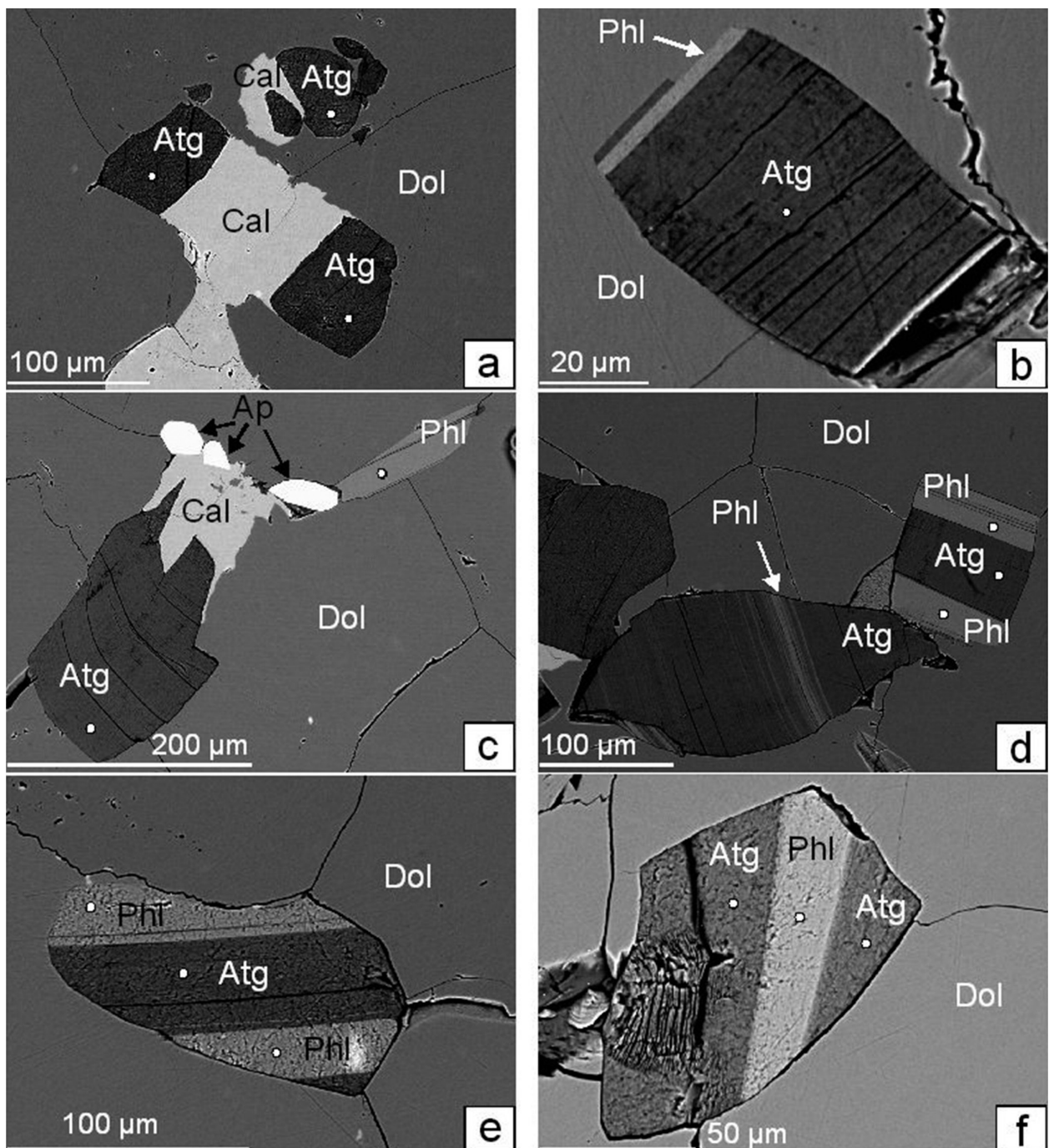




**Obr. 7** Diagram znázorňujúci pomery  $Al_2O_3$  -  $SiO_2$  v zložení antigoritu z dolomitickej mramorov. Zvýšený obsah  $Al_2O_3$  (čierne štvorce) je spojený s výskytom antigoritu, ktorý nahrádza flogopit. Nižšie obsahy  $Al_2O_3$  (sivé trojuholníky) sú charakteristické pre antigorit nahrádzajúci forsterit resp. diopsid.



**Obr. 8** BSE obrázky fázových vzťahov medzi kalcitom (Cal) a antigoritom (Atg). Postupné lamelovité nahradzovanie flogopitu (Phl) antigoritom (Atg) počas retrográdnej metamorfózy. Zvýraznené sú miesta bodových analýz.



Forsterit ani diopsid v študovaných vzorkách nie sú zachované vplyvom rýchlo prebiehajúcej alterácie spojenjej s ich nahradením za antigorit. Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v antigorite, ktorý nahrádza forsterit resp. diopsid sa pohybuje v intervale 0.75 - 1.2 hm. %. Antigorit, ktorý nahrádza flogopit má zvýšený obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 1.4 do 2.3 hm. %. Rozdiely v obsahoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v dvoch generáciách antigoritu sú znázornené na obrázku 7. Mikroštruktúrne vzťahy medzi kalcitom a antigoritom vrátane zachytenia retrográdneho štádia premeny flogopitu na antigorit sú znázornené na obrázku 8.

### Ramanove spektrá silikátových minerálov

Prítomnosť antigoritu, tremolitu a flogopitu v dolomitickom mramore potvrdili Ramanove spektrá (obr. 9a, b). V antigorite sa najsilnejšie vibrácie prejavili pri  $238\text{ cm}^{-1}$  (O-H-O vibrácie). Pás pri  $390\text{ cm}^{-1}$  pravdepodobne patrí vibračným módom v tetraédroch  $[\text{SiO}_4]$ . Maximum pri  $690\text{ cm}^{-1}$  je prejavom symetrickej strečing vibrácie Si-O-Si.

V študovaných vzorkách bol zaznamenaný posun pásov smerom k vyšším hodnotám v porovnaní so spektrami Wang et al. (2013).

Umiestnenie a intenzita maxim v spektre tremolitu sú porovnateľné s publikovanými údajmi (Shurvell et al. 2001; Makreski et al. 2006).

Spektrálna čiara pri  $677\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá Si-O-Si symetrickej strečing vibrácii, oblasť maxim v pásme  $950 - 1033\text{ cm}^{-1}$  je prejavom antisymetrických Si-O módom a menej intenzívny pás pri  $932\text{ cm}^{-1}$  patrí symetrickým Si-O strečing vibráciám. Pre odlišenie spektier mastenca a flogopitu, ktoré sú v oblasti vibrácií Si-O a Si-O-Si skupín takmer identické, sme použili diagnostické maximá interných vibrácií OH skupín (O-H strečing vibrácie), pričom bola preukázaná prítomnosť flogopitu, pre ktorý je daná hodnota  $3715\text{ cm}^{-1}$  (obr. 9b) na rozdiel od mastenca, ktorý dosahuje  $3677\text{ cm}^{-1}$  (Frezzotti et al. 2012).

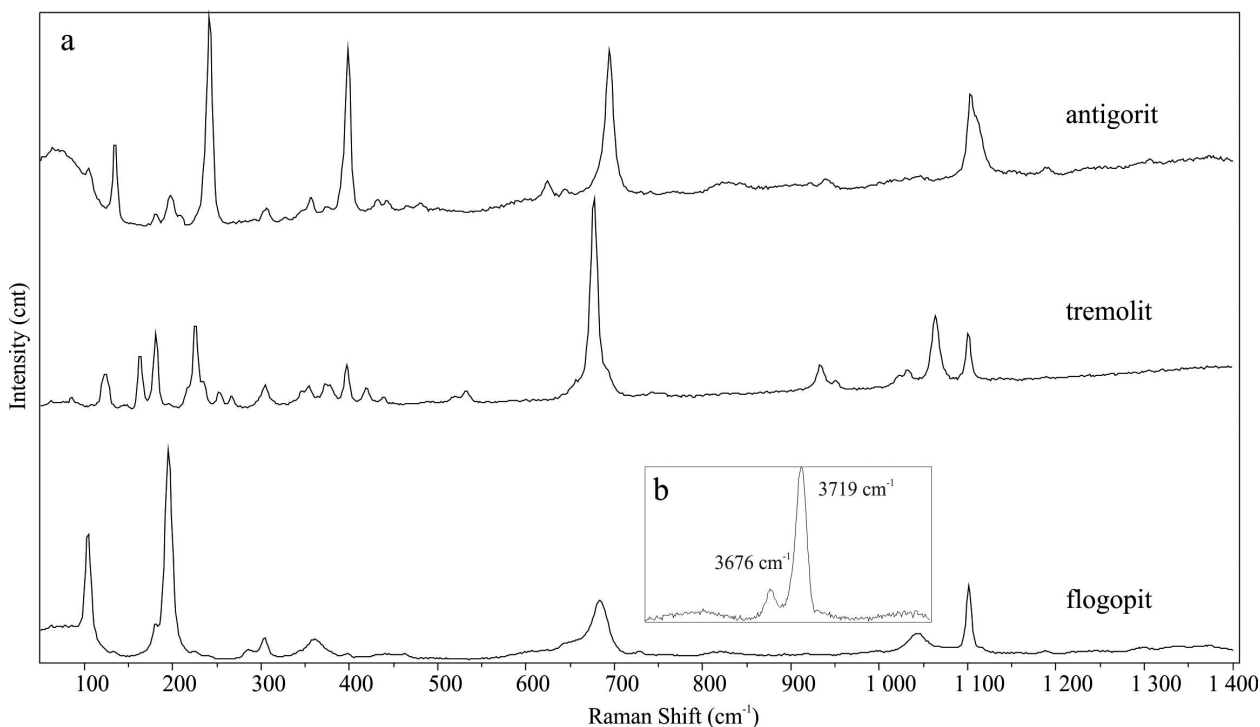
### Geotermobarometria

Po prepočítaní mikrosondových chemických analýz minerálnych párov kalcitu a dolomitu identifikovaných v mramoroch boli zvolené numerické geotermometrické kalibrácie pre kalcitovo-dolomitový solvus podľa Anovitz, Essene (1987) a McSwiggen (1993). Pre stanovenie teplotných podmienok metamorfózy je dôležitá závislosť obsahu Mg v kalcite. Vypočítané hodnoty minimálnych, maximálnych a priemerných teplôt spolu so smerodajnými odchýlkami sú uvedené v tabuľke 7. Priemerná teplota vypočítaná podľa kalibrácie Anovitz, Essene (1987) dosahuje  $496 \pm 9\text{ }^\circ\text{C}$ . Pri použití kalibrácie McSwiggen (1993), hodnota tlaku v intervale 300 - 350 MPa, bola aproximovaná vo vzťahu k identifikovaným silikátovým minerálom. Priemerné teploty sa pohybujú v intervale  $517 - 529 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ . Molárna frakcia  $X_{\text{MgCO}_3}$  sa pohybuje v intervale od 0.039 do 0.046.

Pomocou programu THERMOCALC ver. 3.33 (Holland, Powell 1998) boli vypočítané univariantné krivky pre retrográdne reakcie, za vzniku tremolitu, antigoritu a mastenca, kde priesečník udáva teplotu  $464 \pm 27\text{ }^\circ\text{C}$  pri tlaku  $350 \pm 1\text{ MPa}$  (obr. 10). Hodnota molárnej frakcie  $\text{CO}_2$  0.2 je odhadovaná na základe výpočtov  $T$ - $X$  a  $p$ - $X$  kalkulácií pre jednotlivé reakcie pri stanovených konštantných  $p$ - $T$  podmienkach. Pre  $T$ - $X$  to bolo pri 350 a 500 MPa a pre  $p$ - $X$  pri 450 a 550  $^\circ\text{C}$ , pričom pri 550  $^\circ\text{C}$  nebol zistený priesečník. So zvyšujúcim sa tlakom, obsah  $\text{CO}_2$  sa radikálne znižuje. Pri teplote 464  $^\circ\text{C}$  a 350 MPa je  $X_{\text{CO}_2} = 0.206$  a pri 500 MPa dosahuje  $X_{\text{CO}_2} = 0.06$ .

### Diskusia

Na porovnanie do diskusie sme vybrali dve dostupné, obsahovo príbuzné petrologické štúdie, ktoré sa zaoberajú metamorfným vývojom dolomitických mramorov gréckej časti Rodopského komplexu (Mposkos et al. 2006;

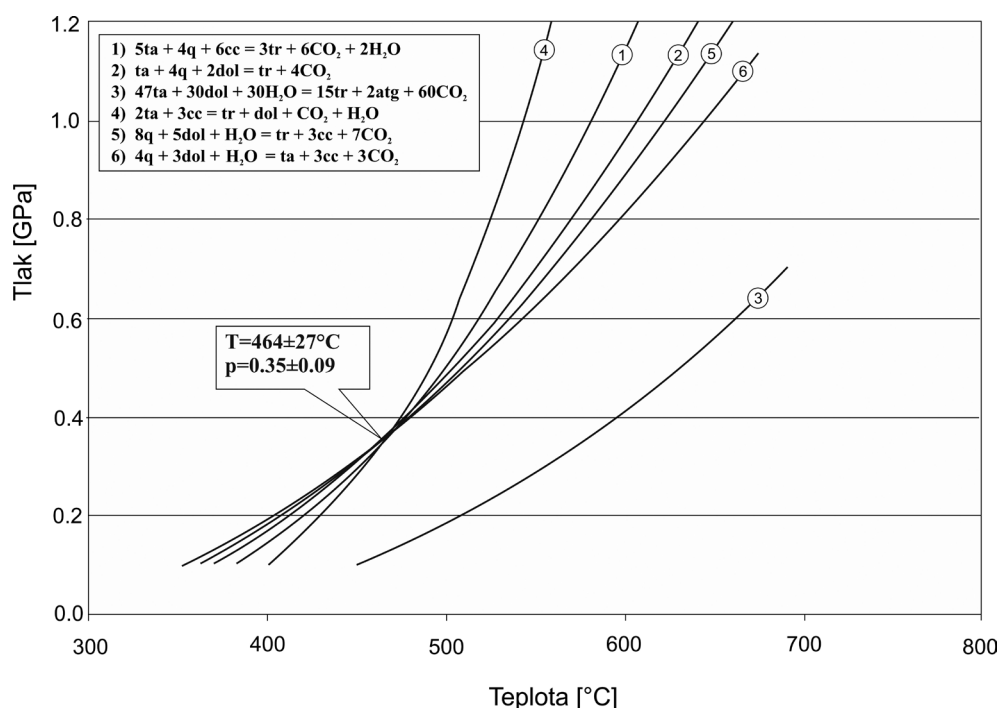


Obr. 9 Ramanove spektrá flogopitu tremolitu a antigoritu v dolomitickom mramore.

Tabuľka 7 Vypočítané teploty rekryštalizácie kalcitu v dolomitických mramoroch.

Dolomitický mramor Analýza	Kalcit $X_{\text{MgCO}_3}$	Anovitz, Essene (1987)	McSwiggen (1993) $p = 300 \text{ MPa}$	McSwiggen (1993) $p = 350 \text{ MPa}$
		$T$ (°C)	$T$ (°C)	$T$ (°C)
1	0.046	511	532	544
2	0.045	508	529	541
3	0.042	494	515	527
4	0.039	479	500	512
5	0.043	499	521	533
6	0.041	489	509	521
7	0.042	496	516	528
8	0.041	489	509	521
9	0.044	502	523	535
T min.		479	500	512
T max.		511	532	544
T priemer		496	517	529
Smerodajná odchýlka ( $\pm$ )		9	10	10

Obr. 10 P-T diagram s univariantnými krivkami pre jednotlivé reakcie pre minerálnu asociáciu v dolomitických mramoroch. Z programu THERMOCALC ver. 3.33 boli použité nasledovné skratky: atg - antigorit, cc - kalcit, dol - dolomit, q - kremeň, ta - mastelec, tr - tremolít.



Proyer et al. 2008). Minerálne asociácie dolomitických mramorov z komparatívnych štúdií (Mposkos et al. 2006; Proyer et al. 2008) indikujú odlišný metamorfny vývoj na rozdiel od nami prezentovanej štúdie, ale sú vhodné pre ilustráciu rozdielného pôsobenia  $p$ - $T$  podmienok vzniku gréckych dolomitických mramorov. Rozdielnosť vývoja dolomitických mramorov z ostrova Thassos a oblasti Kimi, ktorý uvádzajú Mposkos et al. (2006) a Proyer et al. (2008) je viazaný na odlišný výskyt v rámci geodynamického vývoja Rodopského komplexu. Dolomitické mramory z oblasti Kimi sa vyskytujú spolu s UHP horninami severne od strižnej zóny Nestos. Horniny boli subdukované do eklogitovej fácie a následne exhumované s prejavmi dekompresie (Mposkos et al. 2006; Proyer et al. 2008). Dolomitické mramory ostrova Thassos sa vyskytujú južne od strižnej zóny Nestos a v dôsledku násunu počas alpínskej tektonometamorfózy nedošlo k ich zatahnutiu

do subdukčnej zóny, ale zostali v predpolí, čo sa prejavilo vysokoteplotnou metamorfózou spojenou so vznikom mylonitických ortorúl, migmatitov, amfibolitov s duktilnými stavbami v mramoroch (Brun, Sokoutis 2007). Vyššie teplotnou metamorfózou počas vrchného oligocénu boli ovplyvnené aj študované vzorky dolomitického mramoru, kedy sa formovala primárna minerálna asociácia (Ol + Phl + Dol), bez spinelu a Ti-klinohumitu. Následné chladnutie a retrográdna metamorfóza s prísunom fluíd zapríčinila alteráciu primárnych fáz (Ol, Phl nahradený Atg, rekryštalizácia Dol, vznik Tr, Cal a Tlc). Nakoľko v tektonických jednotkách ostrova Thassos sa nenachádzajú vysokotlakové ekvalenty, tak ani reliktu vysokotlakovkej metamorfózy nie sú identifikované v našej štúdií. Na základe toho nepredpokladáme, že spodná tektonická jednotka mramorov ostrova Thassos prekonala vysokotlakovú metamorfózu.



Spoločným znakom publikovaných prác s našimi výsledkami je rovnaký priebeh vývoja retrográdnej metamorfózy spojený s postupným nahradzovaním forsteritu a flogopitu serpentínovými minerálmi. Napriek rozdielnym metamorfným podmienkam, ktoré uvádzajú štúdie (Mposkos et al. 2006; Proyer et al. 2008), kde dolomitické mramory sa formovali v ultra vysokotlakovom (UHP ultra-high pressure) prostredí, práve vývoj retrográdnej etapy je identický, ktorý sme potvrdili našim výskumom. Mposkos et al. (2006) a Proyer et al. (2008) uvádzajú, že forsterit podlieha čiastočnej alebo úplnej pseudomorfóze na serpentínové minerály, pričom niekedy býva reliktné zachovaný v podobe inklúzií vo vysoko horečnatých kalcitoch, spineloch a diopsidoch, čo súvisí s UHP metamorfnou evolúciou.

Reliktne zrná forsteritu s chloritovým lemom spomínaní autori považujú za staršiu pseudomorfózu na rozdiel od serpentínových minerálov. Z literatúry sú známe prípady opisujúce mechanizmy serpentinizácie flogopitu ako prejav hydrotermálnych účinkov fluidnej fázy (Ionescu, Ghergari 2001), často spojený so zachovaním vzájomného prerastania jednotlivých fáz (Livi, Veblen 1987).

Zachované flogopitové inklúzie vo forsterite, diopside a Mg-obohatenom kalcite indikujú súvislosti so začiatočnými metamorfnými procesmi. Náhradu diopsidu za tremolit interpretujú ako mladší metamorfný proces spojený s retrográdnym vznikom chloritu a serpentínových minerálov (Mposkos et al. 2006; Proyer et al. 2008). Na rozdiel od spomínaných autorov v našej skúmanej vzorke sa nepotvrdila prítomnosť exolučných ani zonálnych fenoménov v dolomite a kalcite, rovnako absentovali reliktné zachované fázy ako spinel a Ti-klinohumit indikujúce podmienky UHP metamorfózy viazanej na sutúrnú zónu obsahujúcu ortoruly, amfibolity, eklogity, mramory, serpentinitu a diamantmi obohatené granátovo-kyanitové ruly (Perraki et al. 2006). Z hľadiska minerálneho zastúpenia v UHP oblasti prevládajú kalcitové mramory nad kalcitovo-dolomitickými mramormi, ktoré tvoria niekoľko metrov hrubé vrstvy alebo extrémne predĺžené budiny (šošovky) v pararulách.

Minerálnu asociáciu v UHP dolomitických mramoroch tvorí Cal + Dol + Fo + Phl ± Di ± Hbl ± Spl ± Ti-Chu + retrográdný Srp a Chl (Mposkos et al. 2006; Proyer et al. 2008). Capedri et al. (2004) identifikovali v thassoskom mramore spolu so sfudami aj apatit. Na základe rtg. difrakcie thassoský mramor obsahuje 88 % dolomitu a 12 % kalcitu (Xeidakis, Samaras 1996).

Skúmaná vzorka dolomitického mramoru patrí k retrográdnej etape metamorfózy, čo dokumentujú identifikované fázy tvoriace minerálnu asociáciu: Dol ± Cal + Tr ± Tlc ± Phl + Srp. Dominantným indexovým minerálom indikujúcim priebeh metamorfózy v amfibolitovej fácií je tremolit.

Rozdielnosť metamorfného vývoja dolomitických mramorov dokumentujú výsledky kalcitovo-dolomitovej geotermometrie, ktoré sme konfrontovali s publikovanými údajmi (Mposkos et al. 2006; Proyer et al. 2008; Bestmann et al. 2000).

Mposkos et al. (2006) uvádzajú niekoľko generácií kalcitu a dolomitu s premenlivým zložením a mikroštruktúrou, čo odráža rôzne stupne  $p$ - $T$  vývoja:

a) matrixový dolomit ( $X_{\text{MgCO}_3} = 0.48$ ) a reliktné domény homogénneho zloženia v matrixovom kalcite ( $X_{\text{MgCO}_3} = 0.11 - 0.13$ );

b) tvorba exolučných fenoménov dolomitu v matrixovom kalcite;

c) žilky čistého  $\text{CaCO}_3$  spolu s náhradou pôvodného kalcitu takmer čistým  $\text{CaCO}_3$  + Ca-obohateným dolomitom ( $X_{\text{MgCO}_3} = 0.34 - 0.43$ ). Matrixový dolomit patriaci k  $\text{CaCO}_3$  žilkám je obohatený o Ca ( $X_{\text{MgCO}_3} = 0.42$ ). Ca-obohatené dolomity s  $X_{\text{MgCO}_3}$  v rozsahu 0.40 - 0.34 sú typickým metamorfným indikátorom UHP mramorov.

V prácach Mposkos et al. (2006) a Proyer et al. (2008) sú uvedené teplotné intervaly z rôznych kalcitových foriem:

527 - 784 °C z Mg-obohatených kalcitových inklúzií v spineloch;

718 - 738 °C z homogénnych domén matrixového kalcitu;

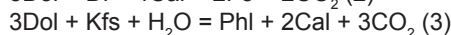
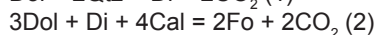
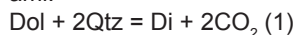
564 - 757 °C z Mg-kalcitových inklúzií vo forsteritoch.

Bestmann et al. (2000) uvádzajú teplotný rozsah 300 - 350 °C, ktorý bol vypočítaný na základe kalcitovo-dolomitovej geotermometrie zo vzorky ultramylonitu kalcitového mramoru s exolúciami dolomitu. Uvedený teplotný rozsah naznačuje zachytenie etapy retrográdneho chladnutia počas exhumácie thassoského komplexu v podmienkach fácie zelených bridlic.

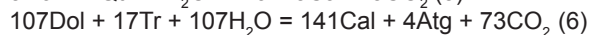
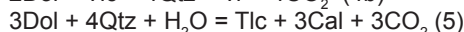
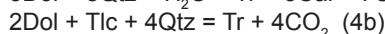
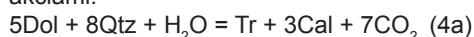
Naše vypočítané hodnoty z dvoch nezávisle kalibrovaných kalcitovo-dolomitových geotermometrov dosiahli priemerné teploty neprekračujúce 530 °C, čo korešponduje aj s údajmi z programu THERMOCALC ver. 3.33, ktoré potvrdili  $p$ - $T$  podmienky retrográdneho vývoja skúmaných dolomitických mramorov.

Priebeh regionálnej metamorfózy dolomitických mramorov na základe reakcií je možné zovšeobecniť do dvoch procesov.

V procese prográdnej metamorfózy sa formovali indexové minerály ako diopsid, forsterit a flogopit reakciami:



Následne prebiehal retrográdnym metamorfným procesom spojený so vznikom tremolitu, mastenca a antigoritu reakciami:



Všeobecne akceptované metamorfné reakcie vychádzajú z monografie Bucher, Grapes (2011).

Tremolit je s rastúcim stupňom metamorfózy nestabilný a následné fázy sú závislé od prítomnosti  $\text{SiO}_2$ . Baker, Mathews (1994) identifikovali dve generácie tremolitu v dolomitických mramoroch z ostrova Naxos v Grécku. Prvá generácia je spojená s prográdnou a druhá s retrográdnou etapou metamorfózy. Pseudomorfózy mastenca po tremolite v dolomitických mramoroch, ktoré uvádza Mercollini (1980) sme čiastočne pozorovali aj v našich vzorkách (obr. 6). Puhan, Metz (1987) experimentálne stanovili rovnovážny priebeh metamorfnej reakcie vzniku mastenca:  $3\text{Dol} + 4\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Tlc} + 3\text{Cal} + 3\text{CO}_2$  pri tlaku 500 MPa. Reakčné vzťahy v asociácii tremolit + mastenec + kalcit + dolomit + kremeň v dolomitických mramoroch z Namíbie študoval Puhan (1995), ktorý vyčlenil dve skupiny. Prvá, vyššie teplotná, v intervale 545 - 583 °C s produkciou tremolitu a druhá nižšie teplotná skupina v rozsahu 476 - 522 °C, v rámci ktorej rastie mastenec následne po vzniku tremolitu.



## Záver

Geotermometrickými kalkuláciami boli objasnené podmienky regionálnej metamorfózy dolomitického mramoru z ostrova Thassos. Retrográdna metamorfóza prebiehala v podmienkach amfibolitovej fácie, čo bolo potvrdené identifikáciou tremolitu, ktorý patrí k indexovým minerálom spomínanej fácie. Retrográdnou metamorfnú minerálnu asociáciu skúmaných dolomitických mramorov tvorí Dol ± Cal + Tr ± Tlc + Srp. Relikty flogopitu reprezentujú zachovanú časť z prográdnej minerálnej asociácie.

Priemerná teplota rekryštalizácie kalcitu vypočítaná kalibračnými rovnicami podľa Anovitz, Essene (1987) dosiahla  $496 \pm 9$  °C a pri kalibrácii podľa McSwiggen (1993) v odhadovanom tlakovom rozsahu 300 - 350 MPa sa pohybovala v intervale  $517 - 529 \pm 10$  °C. V programe THERMOCALC ver. 3.33 bol z retrográdných reakcií vypočítaný priesečník univariantných kriviek, ktorý dosahuje teplotu  $464 \pm 27$  °C pri tlaku  $350 \pm 1$  MPa.

## PodĎakovanie

Vyslovujeme poďakovanie RNDr. Ivanovi Holickému, z oddelenia elektrónovej mikroanalýzy ŠGÚDŠ v Bratislave za vyhotovenie mikrosondových analýz a BSE obrázkov. Príspevok bol financovaný z grantov APVV LPP-0109-09 a APVV-0081-10, VEGA 1/0255/11. Článok vznikol v spolupráci s Centrom excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Zároveň chceme vyjadriť poďakovanie recenzentom článku za podnetné pripomienky, ktoré prispeli k skvalitneniu rukopisu.

## Literatúra

- Anovitz L. M., Essene E. J. (1987) Phase equilibria in the system  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ . *J. Petrol.* 28, 2, 389-414.
- Baker J., Matthews A. (1994) Technical and isotopic development of marble assemblage during the Barrovian-style M2 metamorphic event, Naxos, Greece. *Contrib. Mineral. Petrol.* 116, 130-144.
- Bestmann M., Kunze K., Matthews A. (2000) Evolution of a calcite marble shear zone complex on Thassos Island, Greece: microstructural and textural fabrics and their kinematic significance. *J. Struct. Geol.* 22, 1789-1807.
- Brun J. P., Sokoutis D. (2007) Kinematics of the southern Rhodope Core Complex (North Greece). *Int. J. Earth Sci.* 96, 1079-1099.
- Bucher K., Grapes R. (2011) Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 8<sup>th</sup> ed., 1-428.
- Capedri S., Venturelli G., Photiades A. (2004) Accessory minerals and  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of marbles from the Mediterranean area. *J. Cultural Heritage* 5, 1, 27-47.
- Dinter D. A. (1998) Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, northeastern Greece: origin of the north Aegean basin. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 110, 1208-1230.
- Dinter D. A., Royden L. (1993) Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex. *Geology* 21, 45-48.
- Dixon J., Dimitriadis S. (1984) Metamorphosed ophiolitic rocks from the Serbo-Macedonian Massif, near Lake Volvi, North-east Greece. In: Dixon J. E., Robertson A. H. F. (eds.): *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*. Geol. Soc., London Spec. Publ. No. 17, 603-618.
- Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. (2012) Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis Review Article. *J. Geochem. Explor.*, Vol. 112, 1-20.
- Georgiev N., Pleuger J., Froitzheim N., Sarov S., Jahn-Awe S., Nagel T. J. (2010) Separate Eocene-Early Oligocene and Miocene stages of extension and core complex formation in the Western Rhodopes, Mesta Basin, and Pirin Mountains (Bulgaria). *Tectonophysics* 487, 59-84.
- Holland T. J. B., Powell R. (1998) An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *J. Metamorphic Geol.* 16, 309-344.
- Ionescu C., Ghergari L. (2001) Hydrothermal transformations of phlogopite: a case study from the Apuseni Mountains (Romania). *Mineralogia Polonica* 32, 1, 2001, PL ISSN 0032-6267, 27-32.
- Leake B. E., Woolley A. R., Arps C. H. E. S., Birch W. D., Gilbert M. C. H., Grice J. D., Hawthorne F. C., Kato A., Kisch H. J., Krivovichev V. G., Linthout K., Laird J., Mandarino J. A., Maresch W. V., Nickel E. H., Rock N. M. S., Schumacher J. C., Smith D. C., Stephenson N. C. N., Ungaretti L., Whittaker E. J. W., Youzhi G. (1997) Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and mineral names. *Can. Mineral.* 35, 219-246.
- Leake B. E., Woolley A. R., Birch W. D., Burke E. A. J., Ferraris G., Grice J. D., Hawthorne F. C., Kisch H. J., Krivovichev V. G., Schumacher J. C., Stephenson N. C. N., Whittaker E. J. W. (2004) Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. *Eur. J. Mineral.* 16, 191-196.
- Livi K. J. T., Veblen D. R. (1987) „Eastonite“ from Easton, Pennsylvania: A mixture of phlogopite and a new form of serpentine. *Am. Mineral.* 72, 113-125.
- Makreski P., Jovanovski G., Gajović A. (2006) Minerals from Macedonia: XVII. Vibrational spectra of some common appearing amphiboles. *Vibrational Spectroscopy* 40, Issue 1, 16, 98-109.
- McSwiggen P. L. (1993) Alternative Solution Model for the Ternary Carbonate System  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ . II. Calibration of a Combined Ordering Model and Mixing Model. *Phys. Chem. Minerals* 20, 42-55.
- Mercolli I. (1980) Fluor-verteilung in Tremolit und Talk in den metamorphen Dolomiten des Campolungo (Tessin) und ihre phasenpetrographische Bedeutung. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 60, 31-44.
- Mposkos E., Baziotis I., Proyer A., Hoinkes G. (2006) Dolomitic marbles from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex, N.E. Greece. *Miner. Petrol.* 88, 341-362.
- Ozdín D., Uher P. (2002) Slovenské názvy minerálov. ŠGÚDŠ, Bratislava, 1-195.
- Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindl R., Hoinkes G. (2006) Raman microspectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi-Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth Planet. Sci. Lett.* 241, 672-685.
- Proyer A., Mposkos E., Baziotis I., Hoinkes G. (2008) Tracing high-pressure metamorphism in marbles: Phase relations in high-grade aluminous calcite-dolomite

- marbles from the Greek. *Lithos* 104, 119-130.
- Puhan D. (1995) Metamorphic evolution of the assemblage tremolite + talc + calcite + dolomite + quartz within a sample of siliceous dolomite from the southern Damara orogen (Namibia). *Contr. Min. Petr.* 120, 180-185.
- Puhan D., Metz P. (1987) Experimental equilibrium data for the reactions  $3\text{dolomite} + 4\text{quartz} + 1\text{H}_2\text{O} = 1\text{talc} + 3\text{calcite} + 3\text{CO}_2$ , and  $5\text{talc} + 6\text{calcite} + 4\text{quartz} = 3\text{tremolite} + 6\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  at a total gas pressure of 5000 bars. *Neu. Jb. Mineral., Mh.* 515-520.
- Ružička P., Durmeková T., Hain M., Čaplovičová M., Bageľ L., Bačík P., Putiš M. (2012) Vplyv kryštalizácie síranu sodného na intergranulárnu deštrukciu thassoského mramoru. *AGEOS* 4, 2, 155-169.
- Shurvell H. F., Rintoul L., Fredericks P. M. (2001) Infrared and Raman spectra of jade and jade minerals. *Internet J. Vib. Spectrosc.*, Vol. 5, Ed. 5, section 2.
- Siivola J., Schmid R. (2007) List of mineral abbreviations. In: *Metamorphic Rocks* (eds. Fettes D. & Desmons J.). *A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences.* Cambridge University Press, 93-110.
- STN EN 12440 (2008) Přírodní kameň. Kritériá na označovanie. *SÚTN, Bratislava*, 1-102.
- Tueckmantel C., Schmidt S., Neisen M., Georgiev N., Nagel T. J., Froitzheim N. (2008) The Rila-Pastra Normal Fault and multi-stage extensional unroofing in the Rila Mountains (SW Bulgaria). *Swiss J. Geosci.* 101, Suppl. 1, 295-310.
- Wang Y. Y., Gan F. X., Zhao H. X. (2013) Inclusions of black-green serpentine jade determined by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 66, 19-23.
- Wawrzenitz N., Krohe A. (1998) Exhumation and doming of the Thassos metamorphic core complex (S Rhodope, Greece): structural and geochronological constrains. *Tectonophysics* 285, 301-312.
- Xeidakis G. S., Samaras I. S. (1996) A contribution to the study of some Greek marbles. *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol.* 53, 121-129.
- Zachos S. (1982) Geological map of the Island of Thassos, 1:50 000. *Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens, Greece.*