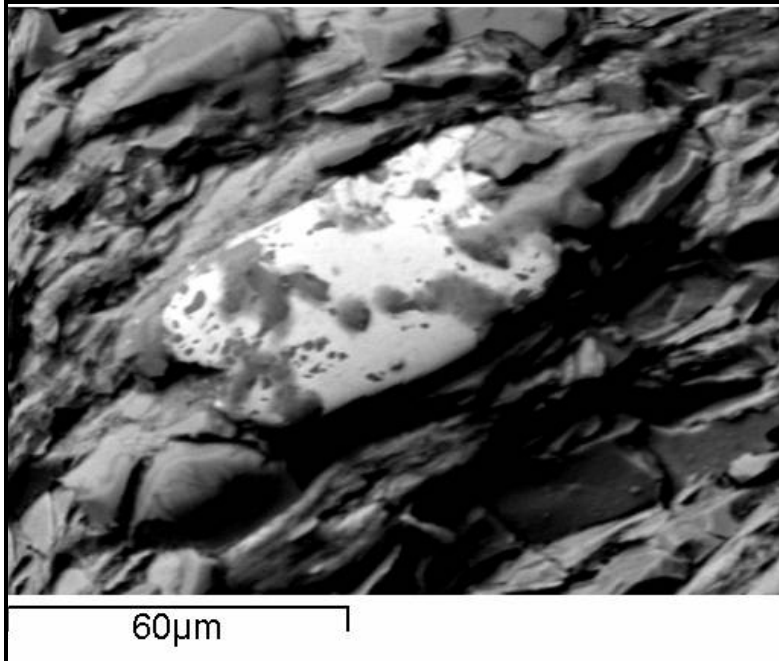


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Μεταπτυχιακή Εργασία

**«Κατανομή σπανίων γαιών σε μεταμορφωμένα πετρώματα της
Κεντρικής Κρήτης»**

Σταθογιάννη Φωτεινή

Εξεταστική Επιτροπή:

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής (Επιβλέπων)

Μαρκόπουλος Θεόδωρος, Καθηγητής

Περδικάτης Βασίλειος, Ομότιμος Καθηγητής

**Χανιά
Ιούλιος, 2010**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται την μελέτη και κατανομή συγκεκριμένων σπανίων γαιών (Ce, La) σε μεταμορφωμένα πετρώματα της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων που εμφανίζονται και δομούν, μεταξύ άλλων περιοχών, τμήματα του ορεινού όγκου της Βόρειας Κεντρικής Κρήτης.

Στην εργασία πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση των μετάλλων των σπανίων γαιών, των ορυκτών τους καθώς και τη μεταλλουργία των σπανίων γαιών από συγκεκριμένα ορυκτά (εκχύλιση με H_2SO_4 ή $NaOH$ για τον μοναζίτη και το ξενότιμο, εκχύλιση με HCl για τον βασναιζίτη). Τα μέταλλα των σπανίων γαιών αξιοποιούνται από τη σύγχρονη βιομηχανία σε πληθώρα τεχνολογικών πεδίων, κυριότερες από τις οποίες είναι η κατάλυση, η ηλεκτρονική, η υαλουργία και παραγωγή κεραμικών, η παρασκευή ειδικών κραμάτων και υπεραγωγών. Τα τελευταία χρόνια η χρήση τους έχει επεκταθεί σε διάφορους ερευνητικούς σκοπούς όπως η γεωχρονολόγηση και η γεωχημική χαρτογράφηση, η οποία θεωρείται ένα σημαντικό εργαλείο στην περιβαλλοντική έρευνα, στην γεωλογική χαρτογράφηση και έρευνα ορυκτών πρώτων υλών. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως γεωχημικοί ιχνηλάτες σε υδρολογικές, υδρογεωλογικές και ωκεανογραφικές έρευνες.

Οι σπάνιες γαίες που εξετάστηκαν περιέχονται σε ένα ορυκτό της ομάδας του επιδότου που ονομάζεται αλλανίτης. Ο αλλανίτης απαντάται εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων μεταξύ των στρωμάτων Σίσσης και Φόδελε της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων. Από τα μέσα της δεκαετίας του '80 υπάρχουν αναφορές διάφορων ερευνητών σχετικά με την ύπαρξη του ορυκτού αλλανίτη στον ελλαδικό χώρο. Ο αλλανίτης απαντάται ως επί το πλείστον ως επουσιώδες ορυκτό σε πληθώρα γεωλογικών περιβαλλόντων. Οι περισσότερες αναφορές εντοπίζονται στην περιοχή των Κυκλάδων. Στη Σέριφο εντοπίζεται σε σχηματισμούς τύπου *skarn*, στη Νάξο σε μιγματίτες, στη Δήλο σε πλουτώνια πετρώματα, στη Σύρο σε εκλογίτες και *mélange* πετρώματα, στην Τήνο σε γρανοδιορίτες. Σημαντικές εμφανίσεις του ορυκτού υπάρχουν στην Ικαρία σε μεταμορφωμένα πετρώματα, στη Σάμο σε αμφιβολίτες, στον Πόρο σε ανδεσίτες, στην Ανατολική Κρήτη σε μεταπηλίτες, καθώς και σε περιοχές της Βόρειας Ελλάδας (στη Χαλκιδική σε πλουτωνίτη, στην Ροδόπη σε μιγματίτες και γενεύσιους, στο Φανό σε γρανίτες) και την Θεσσαλία σε γρανιτοειδή πετρώματα.

Από τη περιοχή εντοπισμού συλλέχτηκαν συνολικά πέντε δείγματα, δυο μεταψαμμιτικά και τρία σχιστολιθικά (ασβεστοσχιστόλιθος, κίτρινος και λευκός σχιστόλιθος). Στα δείγματα έγινε αρχικά ορυκτολογική ανάλυση στην οποία όμως δεν ανιχνεύτηκε το ορυκτό αλλανίτης. Στη συνέχεια, μέσω λεπτών τομών παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο μικροκρύσταλλοι αλλανίτη εντός κρυστάλλων αλβίτη και ακολούθησε παρατήρηση μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, όπου και εντοπίστηκε ο αλλανίτης (προκινηματικοί κρύσταλλοι) και καταγράφηκε η κοκκομετρία του (30-100 μm).

Ακολούθησαν δοκιμές εμπλουτισμού οι οποίες επικεντρώθηκαν σε τρία κοκκομετρικά κλάσματα: (-10 μm), (10-212 μm) και (212-1000 μm), η επιλογή των οποίων έγινε με γνώμονα το ειδικό βάρος, τις μαγνητικές ιδιότητες και το μέγεθος των κόκκων του ορυκτού αλλανίτη στα πετρώματα αυτά. Στον μαγνητικό διαχωρισμό των κλασμάτων (-10 μm) και (212-1000 μm) οι σπάνιες γαίες κατανεμήθηκαν κατά κύριο λόγο στο μη μαγνητικό προϊόν, ενώ στο κλάσμα (10-212 μm) οι σπάνιες γαίες συγκεντρώθηκαν κυρίως στο μαγνητικό προϊόν. Ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός μέσω τετραβρωμοαιθάνιου πραγματοποιήθηκε στα μαγνητικά προϊόντα του μαγνητικού

διαχωρισμού των κλασμάτων (10-212 μm) και (212-1000 μm). Προέκυψε το συμπέρασμα ότι και στα δυο κλάσματα οι σπάνιες γαίες κατανέμονται κυρίως στο ελαφρύ προϊόν της μεθόδου. Στη συνέχεια, έγινε μια ξεχωριστή δοκιμή διαχωρισμού μέσω πολυβολφραμικού νατρίου για το κλάσμα (>1000 μm), της οποίας τα συμπυκνώματα δεν επέδειξαν σημαντική διαφοροποίηση στη συγκέντρωση σε σπάνιες γαίες από ότι τα αρχικά δείγματα. Επιπρόσθετα, έγιναν δοκιμές διαχωρισμού στο κλάσμα (10-212 μm) μέσω του φυγοκεντρικού διαχωριστή Falcon και από αυτές προκύπτει ότι οι σπάνιες γαίες κατανεμήθηκαν στο απόρριμμα της μεθόδου.

Τέλος, από την επεξεργασία των δεδομένων και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η ιδανική κοκκομετρία εμπλουτισμού είναι (10-212 μm), για την συγκεκριμένη αρχική κοκκομετρία του ορυκτού αλλανίτη. Μια συστηματική πετρολογική έρευνα για την κατανόηση της προέλευσης /δημιουργίας του αλλανίτη εντός των συγκεκριμένων μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων θα βοηθούσε στην εξαγωγή χρησιμων συμπερασμάτων ακόμη και για την βελτιστοποίηση της μεθοδολογίας εμπλουτισμού.

ABSTRACT

The aim of the present thesis is the study and distribution of particular rare earths (Ce, La) from metamorphic rocks of the Plattenkalk Group, that occur (among other areas) in parts of the North Central Crete mountain range.

In this study an extensive literature was carried out to collect data regarding the rare earth metals, their minerals and the metallurgy of some particular minerals (H_2SO_4 or NaOH leaching for monazite and xenotime, HCl leaching for bastnasite). Rare earth metals are used from the modern industry in numerous technological fields, such as catalysts, electronics, glasswork, ceramics, special alloys and superconductors. Recently, the application of rare earths has focused on various research purposes, like geochronology and geochemical mapping, which is considered to play an important role in environmental research, geological mapping and mineral resources research. In addition, rare earths are used as geochemical tracers for hydrological, hydrogeological and oceanographic researches.

The rare earths studied are seen in an epidote group mineral called allanite. Allanite occurs in metamorphic rocks between Sisses and Fodele beds of the Plattenkalk Group. There have been several references since the middle 80's about the allanite occurrences in Greece. Allanite occurs mainly as an accessory mineral in a variety of geological environments. Most of the studies are located at Cyclades (Aegean region). Allanite is found in skarn at Serifos, in migmatites at Naxos, in plutonic rocks at Delos, in eclogites and mélange rocks at Syros, in granodiorite at Tinos. Other occurrences of allanite are reported in metamorphic rocks from Ikaria, in amphibolites from Samos, in andesitic rocks from Poros, in metapelites from East Crete and in some areas in Northern Greece (in plutonite from Chalkidiki, in migmatites and gneiss from Rhodope, in granites from Fanos) and in granitoids from Thessalia.

Five samples were collected from the study area; two metasandstones and three schists (calc-schist, yellow and white schist). Mineralogical study of these samples showed no evidence of allanite. Thin section microscopy study showed microclasts of allanite within crystals of albite. Scanning electron microscopy of the samples showed clearly the crystals of allanite (pre-kinematic crystals) and their grain size (30-100 μm).

Mineral processing was conducted for the size fractions: (-10 μm), (10-212 μm) and (212-1000 μm), according to the specific gravity, magnetic properties and grain size of allanite. The magnetic separation of the fraction (-10 μm) and (212-1000 μm) showed that rare earths are distributed mainly to the tailings. On the contrary, in the fraction (10-212 μm) the rare earths are distributed mainly to the concentrates. Heavy liquid separation (using tetrabromoethane) was carried out for the magnetic separation concentrates of fractions (10-212 μm) and (212-1000 μm). In both fractions rare earths are distributed mainly to the floats. In addition, heavy liquid separation (using sodium polytungstate) was carried out for the fraction (-1000 μm), but the concentrates were not significantly different in rare earth content than the initial samples. Moreover, mineral process at the fraction (10-212 μm) was conducted with the Falcon centrifugal separator and the results show that rare earths are distributed mainly to the tailings.

In conclusion, (according to the microscopic and mineral processing data) the optimum grain size for the beneficiation of allanite is (10-212 μm). A systematic petrologic study for the understanding of the origin/formation of allanite within the particular metamorphic rocks of the Plattenkalk Group would also provide useful results to optimize the mineral processing methodology.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης - στα πλαίσια του ΠΜΣ «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον» - υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μανούτσογλου τόσο για την ουσιαστική καθοδήγηση και συμβολή του σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας τούτης, όσο και για την συνολική εποικοδομητική μας συνεργασία. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής τον Καθηγητή κ. Θεόδωρο Μαρκόπουλο και τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση, για τις ιδιαίτερα χρήσιμες και διαφωτιστικές τους παρατηρήσεις.

Ακολούθως, ευχαριστώ πολύ την επιστημονική συνεργάτιδα του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού, κα. Όλγα Παντελάκη για την βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη την διάρκεια των πειραματικών δοκιμών, καθώς και την Λέκτορα κα. Δέσποινα Πεντάρη και το Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας. Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον κ. Αντώνη Στρατάκη για την πραγματοποίηση των ορυκτολογικών αναλύσεων με τη χρήση της περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ (XRD), τον κ. Γεώργιο Αποστολάκη για την παρασκευή των λεπτών τομών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την μικροσκοπική παρατήρηση, αλλά και την Δρ. κα. Ευτυχία Ρεπούσκου για την χρήσιμη βοήθειά της στην παρατήρηση των δειγμάτων μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Ωστόσο, δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλιθρακα, διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης, τον οποίο και ευχαριστώ για την βοήθεια του στην πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων μέσω της φασματομετρίας ακτίνων-Χ (XRF). Τέλος, ευχαριστώ πολύ τους συναδέλφους Νικόλαο Δημόπουλο και Ιωάννη Πυλιώτη για τη βοήθειά τους κατά την διαδικασία της δειγματοληψίας.

“These elements (rare earths) perplex us in our researches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us, mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities”

-Sir William Crookes, Address to the British Association, 1887

Στα αδέρφια μου Ιωάννη & Ιωάννα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	iii
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iv
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	viii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ	1
1.1 Οι λανθανίδες και η λανθανιδική συστολή	1
1.2 Οξειδοαναγωγικές βαθμίδες και ιδιότητες σπανίων γαιών	2
1.3 Κυριότερες ενώσεις των σπανίων γαιών	3
1.4 Τα ορυκτά των σπανίων γαιών	5
1.5 Παραγωγοί και προμηθευτές σπανίων γαιών	7
1.6 Χρήσεις των σπανίων γαιών	10
1.7 Μεταλλουργία σπανίων γαιών	14
1.7.1 Μέθοδοι εκχύλισης για την ανάκτηση σπανίων γαιών	15
1.7.2 Διαχωρισμός των λανθανιδών	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	21
ΤΟ ΟΡΥΚΤΟ ΑΛΛΑΝΙΤΗΣ	21
2.1 Το ορυκτό αλλανίτης	21
2.2 Δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία στον αλλανίτη	22
2.3 Η χρήση του αλλανίτη στην διαδικασία της γεωχρονολόγησης	24
2.4 Συσχετισμός αλλανίτη με τα μητρικά πετρώματα	24
2.5 Συσχετισμοί φάσεων	25
2.5.1 Αλλανίτης σε πυριγενή συστήματα	25
2.5.2 Αλλανίτης σε μεταμορφωμένα συστήματα	26
2.5.3 Αλλανίτης σε μετασωματικά συστήματα	28
2.6 Το ορυκτό αλλανίτης στον Ελλαδικό χώρο	29
2.7 Το ορυκτό αλλανίτης στην Κρήτη	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	46
ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ	46
3.1 Γεωλογικό περίγραμμα των Ελληνίδων Οροσειρών	46
3.2 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης	48

3.3 Ενότητα Κρήτης-Μάνης (Plattenkalk).....	52
3.3.1 Στρωματογραφία.....	52
3.3.2 Φάση απόθεσης ιζημάτων, Μεταμόρφωση και Παλαιογεωγραφία.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	57
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	57
4.1 Εισαγωγή.....	57
4.2 Περιοχή μελέτης	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	62
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΘΟΔΩΝ	62
5.1 Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων	62
5.1.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).....	62
5.2 Χημική ανάλυση των δειγμάτων	63
5.2.1 Φασματομετρία ακτίνων-X.....	63
5.3 Δοκιμές εμπλουτισμού.....	64
5.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του μαγνητικού διαχωρισμού.....	64
5.3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του βαρυτομετρικού διαχωρισμού	64
5.3.3 Θεωρητικό υπόβαθρο εργαστηριακού υδροκυκλώνα.....	65
5.3.4 Θεωρητικό υπόβαθρο βαρυτομετρικού διαχωρισμού με φυγοκεντρικό διαχωριστή Falcon SB40	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	69
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ	
ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ.....	69
6.1 Ακτινοσκοπική εξέταση αρχικών δειγμάτων.....	69
6.2 Διαδικασία δοκιμών εμπλουτισμού μέσω μαγνητικού διαχωρισμού	70
6.3 Διαδικασία δοκιμών εμπλουτισμού μέσω βαρυτομετρικού διαχωρισμού	76
6.3.1 Δοκιμές εμπλουτισμού με τη χρήση πολυβολφραμικού νατρίου	76
6.3.2 Δοκιμές εμπλουτισμού με τη χρήση τετραβρωμοαιθανίου	77
6.4 Διαδικασία βαρυτομετρικού διαχωρισμού μέσω του Falcon SB40	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	82
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	88
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	94

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σπάνιες γαίες αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική ομάδα μετάλλων με μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τις τελευταίες δεκαετίες τα μέταλλα αυτά βρίσκονται σε αυξανόμενη ζήτηση εξαιτίας της ευρείας χρήσης τους σε πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών και ερευνητικών δραστηριοτήτων.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι μελέτη της κατανομής συγκεκριμένων σπανίων γαιών στα προϊόντα των εφαρμοζόμενων μεθόδων εμπλουτισμού σε δείγματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων. Οι μέθοδοι εμπλουτισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη του στόχου αυτού είναι ο βαρυτομετρικός και ο μαγνητικός διαχωρισμός.

Ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός αφορά την χρήση βαρέων υγρών, όπως το τετραβρωμοαιθάνιο, το πολυβολφραμικό νάτριο, καθώς και ο πειραματικές δοκιμές μέσω του φυγοκεντρικού διαχωριστή Falcon. Ο μαγνητικός διαχωρισμός αφορά στις δοκιμές με τη χρήση του υγρού μαγνητικού διαχωριστή υψηλής έντασης όπως και του ξηρού μαγνητικού διαχωριστή υψηλής έντασης. Στο βαρυτομετρικό διαχωρισμό τα ορυκτά διαχωρίζονται σύμφωνα με τη διαφορά στα ειδικά τους βάρη, ενώ στο μαγνητικό διαχωρισμό διαχωρίζονται ανάλογα με τις μαγνητικές τους ιδιότητες (μαγνητικά και μη μαγνητικά).

Στα κεφάλαια που παρουσιάζονται παρακάτω υπάρχει η ακόλουθη δομή: στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρονται γενικές πληροφορίες σχετικά με τις σπάνιες γαίες, δηλαδή οι χημικές τους ιδιότητες, κυριότερες χημικές ενώσεις καθώς και ορυκτά στα οποία συμμετέχουν. Επιπλέον, γίνεται εκτενής αναφορά στις εφαρμογές και τις χρήσεις των σπανίων γαιών, περιγράφονται οι μέθοδοι εξαγωγής τους από τα μεταλλεύματά τους και αναφέρονται οι κυριότεροι παραγωγοί και προμηθευτές σπανίων γαιών παγκοσμίως. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική αναφορά στο ορυκτό αλλανίτη, στα πετρώματα στα οποία απαντάται, βιβλιογραφική αναφορά των εμφανίσεων του στον Ελλαδικό χώρο καθώς και τις εμφανίσεις του στην Κρήτη. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για το γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης και ειδικότερα στην Ομάδα των Πλακωδών Ασβεστολίθων και στο τέταρτο παρουσιάζεται η περιοχή μελέτης. Στο πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται το θεωρητικό μέρος των μεθόδων ανάλυσης και εμπλουτισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Στο έκτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πορεία των πειραματικών δοκιμών του βαρυτομετρικού και του μαγνητικού διαχωρισμού καθώς και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Τέλος, στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, καθώς και τα συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

1.1 Οι λανθανίδες και η λανθανιδική συστολή

Τα μέταλλα των σπανίων γαιών ορίζονται ως μια ομάδα χημικών στοιχείων που αποτελείται από τα τρία μέταλλα μεταπτώσης σκάνδιο (Sc), ύτριο (Y) και λανθάνιο (La) της ομάδας IIIA(3) του περιοδικού πίνακα και από τα στοιχεία των λανθανιδών. Οι λανθανίδες είναι μια ομάδα από 15 χημικά όμοια στοιχεία με ατομικούς αριθμούς που κυμαίνονται από 57 (La) έως 71 (Lu) (Σχ.1.1.1).

Αν και το σκάνδιο και το ύτριο δεν ανήκουν στις λανθανίδες, με τη στενή έννοια, περιλαμβάνονται στα στοιχεία των σπανίων γαιών για τους ακόλουθους λόγους: (i) τα κυριότερα κοιτάσματά τους στη φύση συσχετίζονται πάντα με ορυκτά των λανθανιδών, (ii) εμφανίζουν αποκλειστικά σθένος +3 (Sc^{3+} και Y^{3+}), (iii) σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα υψηλού αριθμού συντονισμού με χηλικούς (Ο-δότες) υποκαταστάτες. Τα μέταλλα των σπανίων γαιών μπορούν αυθαίρετα να χωριστούν σε δυο κύριες υποκατηγορίες: τα τέσσερα πρώτα στοιχεία (La, Ce, Pr, Nd) αναφέρονται ως ελαφρές σπάνιες γαίες, ενώ τα υπόλοιπα έντεκα, συμπεριλαμβανομένου του υτρίου, καλούνται βαριές σπάνιες γαίες (Cardarellin, 2008).

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Lr														

Σχήμα 1.1.1: Τα στοιχεία των λανθανιδών (<http://usgs.gov>)

Τα στοιχεία των λανθανιδών έχουν τη βασική ηλεκτρονιακή δομή του Xe και προκύπτουν με βαθμιαία πλήρωση των 4f τροχιακών από το Ce με $1e^-$ έως το Lu με $14e^-$ (μετάβαση από μια $[\text{Xe}]4f^0$ σε μια $[\text{Xe}]4f^{14}$ ηλεκτρονική διάταξη) (Πίν. 1.1.1). Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται και εσωτερικά στοιχεία μεταπτώσεως επειδή προκύπτουν από μετάπτωση των ηλεκτρονίων στα εσωτερικά τροχιακά, όπως τα 4f, αφού πρώτα συμπληρωθούν τα εξωτερικά 6s τροχιακά. Εφόσον τα 4f ηλεκτρόνια είναι σχετικά αμέτοχα στη δημιουργία δεσμών, αυτά τα ισχυρά ηλεκτροθετικά στοιχεία έχουν ως

κύριο αριθμό οξείδωσης +3 και πάνω απ' όλα έχουν μεγάλη ομοιότητα το ένα με το άλλο στις φυσικές και χημικές ιδιότητες (Λυμπεροπούλου, 1996) .

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των λανθανιδών είναι το φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής δηλαδή η σταθερή μείωση στο ατομικό και ιοντικό μέγεθος με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Το φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής καταλήγει σε δυο συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. *Πρώτον, υπάρχουν πολύ μικρές διαφορές* μεταξύ των μετάλλων των σπανίων γαιών στις χημικές ιδιότητες με την αύξηση του ατομικού αριθμού εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας και οξειδωτικής βαθμίδας. Για παράδειγμα, το σύνηθες σθένος είναι το +3 , Ln (III), αν και το δημήτριο εμφανίζει οξειδωτική βαθμίδα +4 Ce(IV) και το ευρώπιο μαζί με το υτέρβιο +2, Eu(II) και Yb(II), αντίστοιχα. *Δεύτερον, υπάρχουν μεγάλες διαφορές* στα ατομικά φάσματα και τις μαγνητικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες των καθαρών μετάλλων των σπανίων γαιών επηρεάζονται άμεσα από το ποσοστό των διάφορων προσμίξεων όπως O, N, C, και H που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή τους (Cardarellin, 2008).

Πίνακας 1.1.1: Ηλεκτρονική δομή σπανίων γαιών (Cotton & Wilkinson, 1988)

Στοιχείο	Ηλεκτρονική δομή		E ⁰ (V)	Ακτίνα M ³⁺ (Å)
	Ατομο	M ³⁺		
La	5d6s ²	[Xe]	-2,37	1,17
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	-2,34	1,15
Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	-2,35	1,13
Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	-2,32	1,12
Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	-2,29	1,11
Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	-2,30	1,10
Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	-1,99	1,09
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	-2,29	1,08
Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	-2,30	1,06
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	-2,29	1,05
Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	-2,33	1,04
Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	-2,31	1,03
Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	-2,31	1,02
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	-2,22	1,01
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	-2,30	1,00
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	-2,37	1,04
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]	-1,88	0,89

1.2 Οξειδοαναγωγικές βαθμίδες και ιδιότητες σπανίων γαιών

Η σταθερότερη και σημαντικότερη οξειδωτική βαθμίδα των σπανίων γαιών είναι η +3, η οποία είναι αποτέλεσμα ιονισμού των δυο 6s ηλεκτρονίων και ενός 5d ηλεκτρονίου εφόσον υπάρχει ή ενός από τα 4f ηλεκτρόνια. Τα Sc, Y και La δείχνουν επίσης μια σταθερή οξειδωτική βαθμίδα 3+ και αυτό συμβαίνει διότι η ενέργεια που απαιτείται για

την απομάκρυνση δυο ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων τους, απομακρύνει και το τρίτο.

Εκτός από την οξειδωτική βαθμίδα 3+ παρουσιάζονται και άλλες. Το Ce^{4+} είναι σταθερό λόγω τελείως κενών f τροχιακών, το Eu^{2+} και το Tb^{4+} λόγω ημισυμπληρωμένων f τροχιακών και το Yb^{2+} λόγω τελείως συμπληρωμένων f τροχιακών. Ωστόσο, αυξημένη σταθερότητα παρουσιάζουν ο αριθμός οξείδωσης 3+ για όλα τα στοιχεία καθώς και η 4+ για το Ce και η 2+ για το Eu. Τέλος, υπάρχουν και άλλες οξειδωτικές βαθμίδες σε διάφορες ενώσεις όπως Pr^{4+} , Tb^{4+} , Dy^{4+} , Ho^{4+} , Nd^{2+} , Sm^{2+} , Tm^{2+} , Yb^{2+} και Nd^{6+} αλλά είναι πολύ ασταθείς σε υδατικά διαλύματα (Cotton & Wilkinson, 1988).

Μερικές επιλεγμένες ιδιότητες των σπανίων γαιών παρουσιάζονται στον Πίν. 1.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.2: Ιδιότητες των στοιχείων των σπανίων γαιών (Murty & Gupta, 1980)

Στοιχείο	Ατομικό βάρος	Αφθονία στο γήινο φλοιό (ppm)	Σημείο τήξης ($^{\circ}C$)	Σημείο βρασμού ($^{\circ}C$)	Πυκνότητα	Κρυσταλλική δομή
Y	39	28	1522	3338	4.469	hcp
La	57	18	918	3464	6.145	dhcp
Ce	58	46	798	3433	6.770	fcc
Pr	59	5.5	931	3520	6.773	dhcp
Nd	60	24	1021	3074	7.007	dhcp
Pm	61	-	1042	3000 *	7.260	dhcp
Sm	62	6.5	1074	1794	7.520	rhomb
Eu	63	1.0	822	1529	5.243	bcc
Gd	64	6.4	1313	3273	7.900	hcp
Tb	65	0.9	1356	3230	8.229	hcp
Dy	66	4.5	1412	2567	8.550	hcp
Ho	67	1.2	1474	2700	8.755	hcp
Er	68	2.5	1529	2868	9.066	hcp
Tm	69	0.2	1545	1950	9.321	hcp
Yb	70	2.7	819	1196	6.965	fcc
Lu	71	0.8	1663	3402	9.840	hcp

hcp: εξαγωνική πυκνή στοιβάξη, dhcp: διπλή εξαγωνική πυκνή στοιβάξη, rhomb: ρομβοεδρικό, fcc: ενδοκεντρωμένο κυβικό, bcc: χωροκεντρωμένο κυβικό

* Κατ'έκτιμηση

1.3 Κυριότερες ενώσεις των σπανίων γαιών

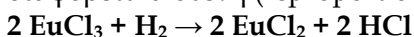
Οι σπάνιες γαίες είναι μεταξύ των πιο ηλεκτροθετικών στοιχείων, σχηματίζοντας ιοντικό δεσμό στα στερεά και για το λόγο αυτό αντιδρούν εξαιρετικά έντονα με το υδρογόνο και με ηλεκτραρνητικά στοιχεία όπως τα αλογόνα, το οξυγόνο, το άζωτο και το θείο, σχηματίζοντας αντίστοιχα σταθερά υδρίδια, αλογονίδια, οξειδια, νιτρίδια και σουλφίδια (Cardarellin, 2008).

☑ Αλογονίδια

Τριαλογονίδια: Τα περισσότερα αλογονίδια είναι της μορφής LnX_3 αλλά μερικά από αυτά είναι της μορφής LnX_2 . Αν και τα αλογονίδια λαμβάνονται ως ένυδρα άλατα από την αντίδραση μεταλλικών οξειδίων ή ανθρακικών με υδατικά οξέα, αυτά τα ένυδρα υδρολύονται μέσω θέρμανσης σε οξυαλογονίδια: $\text{LnX}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LnOX} + \text{HX}$

Τα άνυδρα αλογονίδια μπορούν να παρασκευαστούν θερμαίνοντας το μέταλλο με το αλογόνο (εκτός από το EuI_3) ή το αέριο HCl : $2\text{Ln} + 3\text{X}_2 \rightarrow 2\text{LnX}_3$

Διαλογονίδια: Τα διαλογονίδια είναι πιο κοινά σε μέταλλα με σθένος (+2) όπως Eu , Yb και Sm . Αυτές οι ενώσεις δημιουργούνται μέσω αναγωγής χρησιμοποιώντας υδρογόνο (π.χ. EuX_2 , YbX_2 , or SmI_2) ή μέσω αντίδρασης όπου συμμετέχει το στοιχείο με δυο διαφορετικά σθένη (reproportionation).



Σε μερικές περιπτώσεις είναι εφαρμόζεται η θερμική διάσπαση [LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$), EuBr_2]: $2 \text{YbI}_3 \rightarrow 2 \text{YbI}_2 + \text{I}_2$

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για διωδίδια, περιλαμβάνει θέρμανση του μετάλλου με HgX_2 : $\text{Tm} + \text{HgI}_2 \rightarrow \text{TmI}_2 + \text{Hg}$ (Cotton, 2006).

☑ Οξειδία

Τα οξείδια σχηματίζονται από θερμική διάσπαση ενώσεων όπως τα νιτρικά και τα ανθρακικά: $4\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Ln}_2\text{O}_3 + 12 \text{NO}_2 + 3\text{O}_2$

Οι περισσότερες λανθανίδες σχηματίζουν Ln_2O_3 όμως τα μέταλλα που έχουν οξειδωτική βαθμίδα +4 και +2 εμφανίζουν άλλες στοιχειομετρίες και μπορούν να μετατραπούν σε Ln_2O_3 σε αναγωγικό περιβάλλον. Το CeO_2 ανάγεται σε Ce_2O_3 χρησιμοποιώντας υδρογόνο. Τα οξείδια απορροφώντας CO_2 από την ατμόσφαιρα σχηματίζουν ανθρακικά και ατμό σχηματίζουν υδροξείδια. Ως είναι αναμενόμενο διαλύονται σε οξέα σχηματίζοντας άλατα και είναι πρόσφορα για την σύνθεση αλάτων λανθανιδών, συμπεριλαμβανομένων των ένυδρων αλογονιδίων (Cotton, 2006).

☑ Βορίδια

Λαμβάνεται μεγάλος αριθμός στοιχειομετριών όπως LnB_2 , LnB_4 , LnB_6 , LnB_{12} και LnB_{66} . Το πιο σημαντικό είναι το LnB_6 . Τα βορίδια σχηματίζονται θερμαίνοντας τα στοιχεία στους 2000 °C ή θερμαίνοντας το οξείδιο των σπανίων γαιών με βόριο ή καρβίδιο του βορίου στους 1800 °C. Είναι εξαιρετικά απρόσβλητα από οξέα, αλκάλια και άλλα χημικά (Cotton, S., 2006).

☑ Καρβίδια

Οι λανθανίδες σχηματίζουν καρβίδια με εύρος συστάσεων κυρίως LnC_2 , αλλά είναι γνωστές και φάσεις του τύπου Ln_2C_3 , LnC , Ln_2C και Ln_3C ανάλογα με το εν λόγω στοιχείο και τις συνθήκες σύνθεσης.

☑ Νιτρίδια

Μπορούν να σχηματιστούν με απευθείας σύνθεση των στοιχείων στους 1000 °C. Έχουν τη δομή του NaCl και υδρολύονται σε NH_3 .

☑ Υδρίδια

Οι λανθανίδες σχηματίζουν απλά δυαδικά υδρίδια μέσω συνδυασμού των στοιχείων στους 300 °C περίπου. Αυτές οι ενώσεις έχουν ιδανικές συνθέσεις MH_2 και MH_3 , αλλά είναι συχνά μη στοιχειομετρικές. Έτσι το λουτέτιο σχηματίζει φάσεις με εύρος από $\text{LuH}_{1.83}$ έως $\text{LuH}_{2.23}$ και $\text{LuH}_{2.78}$ έως $\text{LuH}_{3.00}$. Η αντίδραση του υπερβίου με υδρογόνο υπό

πίεση δίνει $\text{YbH}_{2.67}$. Τα MH_3 σχηματίζονται μόνο υπό υψηλές πιέσεις, ενώ το ευρώπιο ή λανθανίδα με τον πιο σταθερό σθένος (+2) σχηματίζει μόνο EuH_2 .

☑ Σουλφίδια

Η πιο σημαντική στοιχειομετρία που υπάρχει είναι η Ln_2S_3 . Μπορεί να σχηματιστεί από απευθείας σύνθεση, θερμαίνοντας τα στοιχεία μαζί ή μέσω διέλευσης H_2S από LnCl_3 . Γενικά επικρατεί ένα εύρος συστάσεων μεταξύ Ln_2S_3 και Ln_3S_4 , όπου το τελευταίο σχηματίζεται όταν το Ln_2S_3 χάνει θείο έπειτα από θέρμανση. Τέλος δημιουργούνται μονοσουλφίδια MS με απευθείας σύνθεση. Υιοθετούν τη δομή του NaCl αλλά παρουσιάζουν ποικιλία στους χημικούς δεσμούς (Cotton, 2006).

1.4 Τα ορυκτά των σπανίων γαιών

Τα στοιχεία των σπανίων γαιών είναι, σε αντίθεση με την ονομασία τους, σχετικά άφθονα στον στερεό φλοιό της Γης και εμφανίζονται σε πολλά οικονομικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα σε όλο τον κόσμο και μάλιστα τα αποθέματά τους εκτιμώνται περίπου σε 110 εκατομμύρια τόνους. Για παράδειγμα, το δημήτριο (Ce), το οποίο είναι το πιο άφθονο στοιχείο των σπανίων γαιών έχει μια σχετική αφθονία 66.5 mg/kg, παρόμοια με του ψευδάργυρου, ενώ το θούλιο (Tm), το οποίο είναι το λιγότερο άφθονο, έχει σχετική αφθονία 0.52 mg/kg, μεγαλύτερη από του καδμίου και του αργύρου. Γενικότερα, εξαιτίας των παρόμοιων χημικών τους ιδιοτήτων, ιδιαίτερα σθένη και ιοντικές ακτίνες, οι γεωχημικές διεργασίες συχνά εμπλουτίζουν τα στοιχεία αυτά στα ίδια ορυκτά, και για το λόγο αυτό απαντώνται πάντα στα ίδια κοιτάσματα.

Μολαταύτα, εξαιτίας της μικρότερης ατομικής και ιοντικής του ακτίνας το σκάνδιο υπάρχει σε μικρότερο ποσοστό στα ορυκτά των σπανίων γαιών. Κύριες πηγές των σπανίων γαιών αποτελούν τα φωσφορικά ορυκτά **μοναζίτης** $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4, \text{μονοκλινές}]$ και **ξενότιμο** $[\text{YPO}_4, \text{τετραγωνικό}]$, τα οποία βρίσκονται σε γρανοδιορίτες, συηνίτες, γρανιτικούς πηγματίτες και σε άμμους βαρέων ορυκτών, όπως και το ανθρακικό **βαστναϊζίτης** $[(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}, \text{εξαγωνικό}]$, που απαντάται σε καρμπονάτιτες και σχετικά βασικά πυριγενή πετρώματα, ενώ σε μικρότερο ποσοστό **λοπαρίτης** $[(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3, \text{κυβικό}]$, ένα ορυκτό του τιτανίου που έχει τη δομή του περοβοκίτη και απαντάται σε αλκαλικά πυριγενή πετρώματα όπως είναι τα greisen (μητρικά πετρώματα κασσιτερίτη). Ο μοναζίτης, ο βαστναϊζίτης, το ξενότιμο και ο λοπαρίτης είναι τα κυριότερα ορυκτά των σπανίων γαιών που παράγονται ως παραπροϊόντα κατά την επεξεργασία άμμων, μαζί με ιλμενίτη, λευκόξενο, ρουτίλιο και ζirkόνιο για την ανάκτηση τιτανίου. Ο μοναζίτης είναι δευτερεύον συστατικό των άμμων βαρέων ορυκτών και όταν είναι καθαρός περιέχει ένα μέσο ποσοστό από 50 μέχρι 60 wt.% σε οξείδια σπανίων γαιών (Cardarellin, 2008). Ωστόσο από το 2006 ο μοναζίτης δεν αποτελεί πια σημαντική πηγή σπανίων γαιών διότι περιέχει σε μεγάλο ποσοστό θόριο και έτσι μόνο κάποια μικρά κοιτάσματα άμμου βρίσκονται υπό εκμετάλλευση στην Ινδία και την Κίνα. Σήμερα οι σημαντικότερες οικονομικές πηγές σπανίων γαιών είναι ο βαστναϊζίτης και σε μικρότερο ποσοστό παραπροϊόντα από την επεξεργασία άμμων βαρέων ορυκτών πλούσιων σε ιλμενίτη ή από την εξαγωγή του κασσιτέρου από τον κασσιτερίτη (σκωρία κασσιτέρου).

Ακόμη, σημαντικές ποσότητες σπανίων γαιών λαμβάνονται από τις ιοντο-προσροφητικές αργίλους, οι οποίες δημιουργούνται από *in situ* αποσάθρωση πλούσιων σε σπάνιες γαίες μητρικών πετρωμάτων (συνήθως γρανιτικά ή ηφαιστειακά πετρώματα)

σε τροπικό περιβάλλον. Τα κατιόντα των σπανίων γαιών μεταφέρονται από τα μητρικά πετρώματα στην υδατική φάση, ενώ μέσω της αποσάθρωσης δημιουργούνται αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως οι καολινιτικοί άργιλοι, που με τη σειρά τους προσροφούν τα κατιόντα των σπανίων γαιών.

Οι σπάνιες γαίες απαντώνται σε πάνω από 160 ορυκτά. Τα περισσότερα από αυτά είναι σπάνια αλλά το περιεχόμενο ποσοστό σπανίων γαιών σε αυτά (εκφρασμένο ως οξείδιο) μπορεί να ανέλθει έως 60% σε οξείδια σπανίων γαιών (REO). Επίσης, υπάρχουν πολλά άλλα ορυκτά στα οποία οι σπάνιες γαίες προκύπτουν από ατομική αντικατάσταση (Cardarellin, 2008).

Τα σπουδαιότερα ορυκτά των σπανίων γαιών παρουσιάζονται στον Πιν. 1.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.4: Τα σημαντικότερα ορυκτά των σπανίων γαιών (Gupta & Krishnamurthy, 2005)

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Ποσοστό σε σπάνιες γαίες (%)	Λοιπά συστατικά (%)
Αισχονίτης	(Ce,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	Ce ₂ O ₃ 15.5–19.5, (Y,Er) ₂ O ₃ 0.9–4.5	TiO ₂ 21.2–24, Nb ₂ O ₅ 23.8–32.5, Ta ₂ O ₅ 0–7, ThO ₂ 11.2–17.5, CaO 2.3–2.7, FeO 2.2–4.3 και Sn, Mn, Mg
Βαστναϊζίτης	(Ce,La,Pr)(CO ₃)F	Ce ₂ O ₃ 36.9–40.5, (La,Pr,...) ₂ O ₃ 36.3–36.6	CO ₂ 19.8–20.2, F 6.2–8.5
Ευξενίτης	(Y,Ce,Ca,U,Th)(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆	(Y,Er) ₂ O ₃ 18.2–27.7 (Ce,La,...) ₂ O ₃ 16–30	TiO ₂ 16–30, Nb ₂ O ₅ 4.3–47.4, Ta ₂ O ₅ 1.3–23, ThO ₂ 1–5, UO ₂ 0.4–12
Φεργκουσονίτης	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta, Ti)O ₄	Y ₂ O ₃ 31–42, (Ce,La,...) ₂ O ₃ 0.9–6, Er ₂ O ₃ 0–14	(Nb,Ta) ₂ O ₅ 46–57.5, ThO ₂ 1– 3.4, UO ₂ 1.2–6, TiO ₂ 0–6, και ZrO ₂ , SnO ₂ , WO ₃
Γαδολινίτης	(Y,Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	Y ₂ O ₃ 30.7–46.5 (Ce,La,...) ₂ O ₃ 5.23	FeO 10–13.7, SiO ₂ 23–24.5, ThO ₂ 0.3–0.4, BeO 9–10.2, και Ca, Mg
Λοπαρίτης	(Na,Ca,Ce,Sr) ₂ (Ti,Ta,Nb) ₂ O ₆	(Ce,La,...) ₂ O ₃ 32–34	TiO ₂ 39.2–40, (Nb,Ta) ₂ O ₅ 8–11, CaO 4.2–5.2, Na ₂ O 7.8–9, και Sr, K, Si,Th
Μοναζίτης	(Ce,La,...)PO ₄	(Ce,La,...) ₂ O ₃ 50–68	P ₂ O ₅ 22–31.5, ThO ₂ 4–12, U 0.1– 0.3, ZrO ₂ 0–7, SiO ₂ 0–6
Αλλανίτης	(Ca,Ce) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ [O,OH]	Ce ₂ O ₃ 0–6, La ₂ O ₃ 0–7 Y ₂ O ₃ 0–8	BeO 3.8 και ThO ₂
Παρισίτης	Ca(Ce,La,...) ₂ (CO ₃)F ₂	Ce ₂ O ₃ 26–31, (La,Nd,...) ₂ O ₃ 27.3–30.4, Y 8	CaO 10.4–11.4, CO ₂ 23–24.5, F 6–7
Πριορίτης	(Y,Er,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	(Y,Er) ₂ O ₃ 21. 1–28.7 Ce ₂ O ₃ 3.7–4.3	TiO ₂ 21.8–34, Nb ₂ O ₅ 15–36.7, Ta ₂ O ₅ 0–1.3, CaO 1 –4.1, 1, ThO ₂ 0.6–7.9 UO ₂ 0.5–3, FeO 1.4–5.6, SnO ₂ 0–0.3, PbO 0.08, MnO 0–2
Σαμαροκίτης	(Y,Er,U,Ce,Th) ₄ (Nb, Ta) ₆ O ₂	Y ₂ O ₃ 6.4–14.5, Er ₂ O ₃ 2.7– 13.4, Ce ₂ O ₃ 0.25–3.2, La ₂ O ₃ 0.37–1, (Pr,Nd) ₂ O ₃ 0.74–4.2	Nb ₂ O ₅ 2.7–46.8, Ta ₂ O ₅ 1.8–27, ThO ₂ 0–4.2, UO ₂ 4–16 και Ti, Zr, Sn

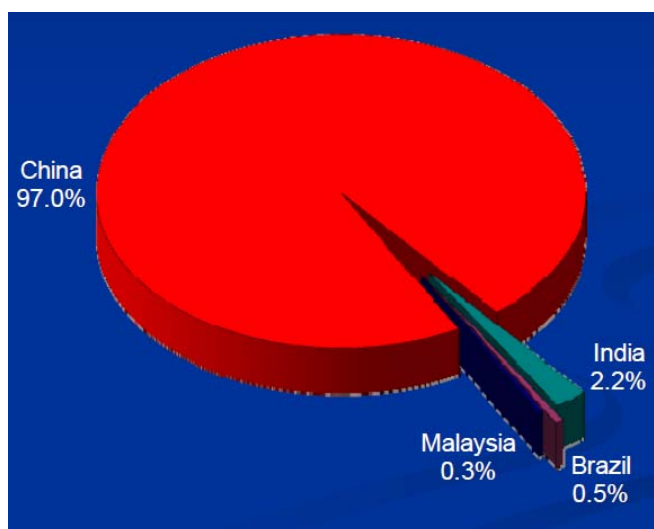
Θορίτης	ThSiO ₄		
Ξενότιμο	YPO ₄	Y ₂ O ₃ 52-62	U ₃ O ₈ 10-16
Υττριοσερίτης	(Ca,Y,Ce,Er)F ₂ -3H ₂ O	Ce 8.5-11.5, Y 14.3-37.7	ThO ₂ , UO ₂ έως 5, ZrO ₂ 3, SnO ₂ , SiO ₂ 9

1.5 Παραγωγοί και προμηθευτές σπανίων γαιών

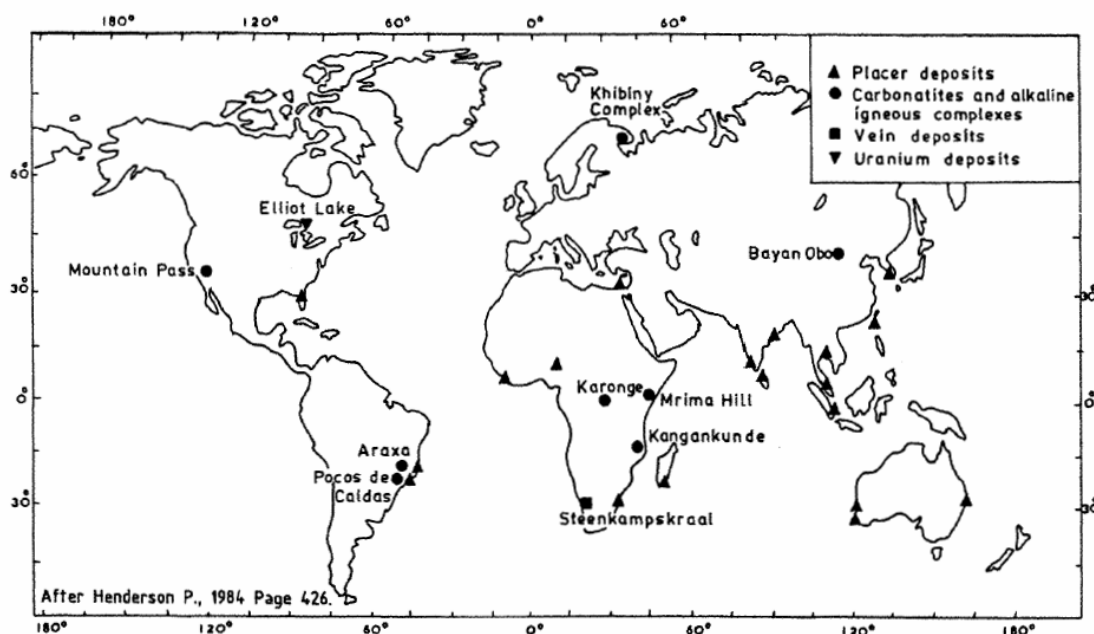
Τα παγκόσμια αποθέματα των σπανίων γαιών κατανέμονται ως ακολούθως: Κίνα (43%), Πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες (19%), Η.Π.Α (13%), Αυστραλία (5%) και Ινδία (1%) (Cardarellin, 2008). Αναλυτικότερα, τα αποθέματα καθώς και η παραγωγή σπανίων γαιών για το 2008 παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.5.1 και στο Σχήμα 1.5.1 που ακολουθεί, ενώ στο Σχήμα 1.5.2 παρουσιάζονται οι θέσεις των κυριότερων κοιτασμάτων σπανίων γαιών. Στον Πίνακα 1.5.2 αναγράφονται οι κυριότερες εταιρίες παραγωγής ή επεξεργασίας σπανίων γαιών.

Πίνακας 1.5.1: Αποθέματα και παραγωγή σπανίων γαιών για το 2008 (<http://www.usgs.com>)

	Παραγωγή(σε Mt) 2008	Αποθέματα (σε Mt)
Η.Π.Α	-	13.0
Αυστραλία	-	5.2
Βραζιλία	0.0065	0.48
Κίνα	1.2	27.0
Πρώην Σοβιετικές Δημοκρατίες	-	19.0
Ινδία	0,027	1,1
Μαλαισία	0,0038	0.03
Λοιπές χώρες	-	22.0
Γενικό σύνολο	1,24	88.0



Σχήμα 1.5.1: Παραγωγή σε οξείδια σπανίων γαιών για το 2008 (<http://www.smenet.org>)



Σχήμα 1.5.2: Θέσεις των κυριότερων κοιτασμάτων σπανίων γαιών (Mahadevan, 1988)

Πίνακας 1.5.2: Κυριότερες εταιρίες παραγωγής / επεξεργασίας σπανίων γαιών (Cardarellin, 2008)

Εταιρία παραγωγής/επεξεργασίας	Διεύθυνση
AMR Technologies	Advanced Material Resources, NJ, USA
Indian Rare Earths (IRE)	Mumbai, India
Industrias Nucleares do Brasil SA (INB)	Rio de Janeiro, RJ, Brasil
Kerala Minerals and Metals (KMM)	India
Less Common Metals	Birkenhead, UK
London and Scandinavian Metallurgical Co.	South Yorkshire, UK
Molycorp	Mountain Pass, CA, USA
Rhodia Electronics and Catalysis	France
Treibacher Industrie	Althofen, Austria
Chinese Producers	Baotou Damao Rare Earth Company Baotou Hefa Rare Earths Development Co. (Hefa) Baotou Hengyitong Rare Earth Company Baotou Iron and Steel Company (Group) (Baogang) Baotou Rare Earth Hi-Technology Co. Baotou Research Institute of Rare Earths Baotou Rhodia Rare Earths Co. Baotou Qitong Rare Earth Co. Baotou Santoku Battery Material Co. (BSBM) Baotou Tianjia Seimi Powder Co. (BTSP) China National Nuclear Corp. (CNNC)

China Rare Earth Holdings
 Founder Rare Earth Co.
 Funing Rare Earth Industrial Co.
 Ganfu Rare Earth Industry Co.
 Gansu Rare Earth New Materials Co. (GRENM)
 Ganzhou Rare Earth Metal Smelter
 General Research Institute for Non-Ferrous Metals (GRINM)
 Guangdong Zhujiang Rare Earth Co.
 Jiangxi Rare Earth Institute
 Liyang Rhodia Founder Rare Earth New Material Co.
 Xunwu Rare Earth Co.

Στον κάτωθι Πίνακα 1.5.3 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι τιμές οξειδίων σπανίων γαιών για το 2006.

Πίνακας 1.5.3: Τιμές οξειδίων σπανίων γαιών κατά το 2006 (<http://www.indexmundi.com>)

Προϊόν (οξείδιο)	Καθαρότητα (%)	Ποσότητα συσκευασμένου προϊόντος (kg)	Τιμή (\$/kg)
Cerium	96.00	20	40.00
Do.	99.50	20	45.00
Dysprosium	99.00	20	150.00
Erbium	96.00	20	160.00
Europium	99.99	20	1,000.00
Gadolinium	99.99	20	140.00
Holmium	99.90	10	650.00
Lanthanum	99.99	20	30.00
Lutetium	99.99	1 ή 10	3,500.00
Neodymium	95.00	20	45.00
Praseodymium	96.00	20	50.00
Samarium	99.90	20	250.00
Do.	99.99	20	400.00
Scandium	99.99	NA	NA
Terbium	99.99	20	800.00
Thulium	99.90	5	2,500.00
Ytterbium	99.00	10	400.00
Yttrium	99.99	20	50.00

NA: Μη διαθέσιμο

1.6 Χρήσεις των σπανίων γαιών

Οι σπάνιες γαίες αποτελούν στοιχεία υψηλού τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος και βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι οι εξής:

- Σε μόνιμους μαγνήτες, σε υπεραγωγούς, στους καταλυτικούς μετατροπείς καυσαερίων στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, σε φωσφοριστές, σε έγχρωμες τηλεοράσεις, στην καταλυτική διάσπαση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου, στην παραγωγή ειδικών γυαλιών και κρυστάλλων laser καθώς και σε μεταλλουργικές εφαρμογές και κράματα μετάλλων (Λυμπεροπούλου, 1996).
- Για υδρολογικές, υδρογεωλογικές και υδροχημικές μελέτες πηγών τροφοδοσίας και διερεύνηση των πηγών ρύπανσης καρστικών συστημάτων, καθώς και εξαγωγή συμπερασμάτων για υδραυλική επικοινωνία μεταξύ υδροφόρων μέσω των χωρικών κατανομών των σπανίων γαιών (Πυτικάκης, 2005).
- Για ερευνητικούς σκοπούς καθώς ορυκτά που περιέχουν στοιχεία σπανίων γαιών χρησιμοποιούνται ευρέως για γεωχρονολογήσεις (Gieré & Sorensen, 2004).
- Η καταγραφή των τιμών των σπανίων γαιών σε κοράλλια έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα ως γεωχημικός ιχνηλάτης στην έρευνα παλαιωκεανογραφικών και παλαιοκλιματικών αλλαγών και παρέχει πληροφορίες όπως ο ρόλος της χερσαίας τροφοδοσίας (σε σπάνιες γαίες), η ιζηματογένεση και οι συνθήκες οξείδωσης σε θαλάσσια συστήματα (Al-Mikhlaifi, 2008).
- Οι σπάνιες γαίες και το ύτριο είναι μια συνεκτική ομάδα όσον αφορά τη χημική τους συμπεριφορά και χρησιμοποιούνται ως γεωχημικοί ιχνηλάτες για τον χαρακτηρισμό υδάτινων όγκων και την κυκλοφορία των ωκεάνιων υδάτων. Οι διακυμάνσεις στις συστάσεις των σπανίων γαιών, καθώς και ο λόγος Yb/La (HREEs/LREEs) δίνουν σαφείς πληροφορίες ως ιχνηλάτες διαφορετικών πηγών. Επίσης οι λόγοι Nd/La και Er/La είναι χρήσιμοι στον χαρακτηρισμό υδάτινων όγκων (Liang Wang et al., 2007).
- Χρησιμοποιούνται στην γεωχημική χαρτογράφηση η οποία θεωρείται ένα σημαντικό εργαλείο στην περιβαλλοντική έρευνα, στην γεωλογική χαρτογράφηση και έρευνα ορυκτών πρώτων υλών. Επιδίωξή της είναι η διερεύνηση των βασικών διεργασιών των γήινων συστημάτων, έρευνα για νέους ορυκτούς πόρους μέσω γεωχημικών ανωμαλιών, καθορισμός των γεωχημικών τιμών υποβάθρου και τέλος εξαγωγή συμπερασμάτων για την ύπαρξη φυσικής ή ανθρωπογενούς μόλυνσης σε διάφορα συστήματα (Zumlot et al., 2009).

Στον Πίν. 1.6.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χρήσεις των σπανίων γαιών ανά τομέα ενδιαφέροντος.

Πίνακας 1.6.1: Χρήσεις των σπανίων γαιών ανά τομέα (Chantler, 1983)

Τομέας	Εφαρμογή	Στοιχείο
Κατάλυση	Καταλυτική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου	Μείγμα RE
	Καταλύτες αυτοκινήτων	Μείγμα RE
	Λοιπές εφαρμογές	Ce, La, Nd
Υαλουργία	Αποχρωματισμός	Ενώσεις πλούσιες σε Ce
	Χρωματισμός	Ce, Er, Nd, Pr
	Στίλβωση	Μείγμα RE
Κεραμική	Εφυσωμένα κεραμικά πλακίδια	Ce, Pr
Μεταλλουργία	Χυτοσίδηρος	Μείγμα RE
	Πυρόλιθοι	Ce, La
	Κράματα Al, Mg	Ce, Nd, Pr
	Δύστηκτα κράματα	Y
Λοιποί τομείς	Μαγνήτες	Sm, Pr, Ce, Nd, Dy, Er, Gd
	Φωσφοριστές τηλεοράσεων & οθόνες ακτίνων-Χ	Y, Gd, Eu, La, Tb, Tm
	Ηλεκτρονική (YAG, YIG, GGG)	Y, Gd, Nd, Tb
	Πυρηνικές	Gd, Eu
	Ειδικά γυαλιά (ίνες, φακοί. κα)	Y, Gd, La
	Λεπτά κεραμικά: YZ, PSZ, Si ₃ N ₄	Y, La, Ce
	Πυκνωτές	Nd, La, Sm

Αναλυτικότερα για κάθε στοιχείο (<http://www.molycorp.com>):

Λανθάνιο (La): Το λανθάνιο είναι ένα στρατηγικά σημαντικό στοιχείο λόγω της δράσης του σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία πετρελαίου. Το στοιχείο αυτό είναι επίσης παίζει σημαντικό ενεργειακό ρόλο διότι δίνει κράματα που χρησιμοποιούνται καθημερινά σε κελιά καυσίμων και μπαταρίες. Οι πιο ενεργοί καταλύτες διάσπασης στηρίζονται στο λανθάνιο. Το λανθάνιο δίνει στους σχεδιαστές (οπτικών) φακών ευελιξία διότι αποτελεί το κλειδί στην τροποποίηση της δομής του γυαλιού και του δείκτη διάθλασης. Οι πρόοδοι που έχουν σημειωθεί στην ποιότητα των υψηλής τεχνολογίας ψηφιακών φωτογραφικών μηχανών, βιντεοκαμερών και άλλων ευαίσθητων οπτικών εφαρμογών δεν θα ήταν δυνατές δίχως το λανθάνιο και τις άλλες σπάνιες γαίες.

Το λανθάνιο αποτελεί μέρος της δομής του κράματος που χρησιμοποιείται στα κελιά καυσίμων. Τα κράματα αυτά μπορούν να αποθηκεύουν υδρογόνο πολλές φορές περισσότερο από τον όγκο τους και έτσι να δημιουργούν αποδοτικές ενεργειακές πηγές. Το λανθάνιο επίσης αποτελεί το κλασικό διαμεταλλικό υδρίδιο που χρησιμοποιείται στις NiMH επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

Μια από τις πιο κοινές χρήσεις των μπαταριών αυτών είναι σε φορητούς υπολογιστές. Τα κράματα νικελίου-λανθανίου (Ni-La) διαθέτουν εξαιρετική ικανότητα αποθήκευσης

υδρογόνου που είναι απαραίτητη για μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Οι φωσφοριστές από λανθάνιο χρησιμοποιούνται σε φιλμ ακτίνων-Χ και σε συγκεκριμένου τύπου laser. Τέλος, οι τεχνικές απεικόνισης MRI, CAT και ηχογράμματος (sonogram) στηρίζονται στο λανθάνιο και σε διάφορα προϊόντα αυτού.

Δημήτριο (Ce): Το δημήτριο αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό στοιχείο στην προστασία του περιβάλλοντος. Ένα από τα κρίσιμα συστατικά στοιχεία στους καταλυτικούς μετατροπείς των οχημάτων είναι το οξείδιο του δημητρίου (ή άλλα συστατικά του δημητρίου). Άλλοι καταλύτες που περιέχουν δημήτριο και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ρύπανσης βοηθούν στην σημαντική μείωση των εκπομπών οξειδίου του θείου από τα διυλιστήρια.

Το δημήτριο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο καύσιμο ντίζελ για μικρο-φιλτράρισμα των ρυπαντών και επίσης προάγει μια ικανοποιητικότερη καύση του καυσίμου, μειώνοντας τα άκαυστα σωματίδια και συμβάλλει σε μια πιο ενεργειακά αποδοτική μηχανή. Το οξείδιο του δημητρίου αραιωμένο σε νερό είναι το ενεργό συστατικό σε στιλβωτικά μέσα για γυαλιά, πλακέτες, καθρέφτες, για οπτικές χρήσεις, μικροεπεξεργαστές πυριτίου και δισκέτες. Επίσης, χρησιμοποιείται για αποχρωματισμό γυαλιού που χρησιμοποιείται για δοχεία ή επιτραπέζια σκεύη. Το γυαλί παίρνει το χρώμα του από τις μεταλλικές προσμίξεις που βρίσκονται στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του. Το οξείδιο του δημητρίου είναι αρκετά ισχυρό ώστε να οξειδώσει τα μέταλλα αυτά σε διαφορετικές βαθμίδες εξαλείφοντας το ανεπιθύμητο χρώμα. Το γυαλί της τηλεόρασης περιέχει δημήτριο για την προστασία των ανθρώπων από την βλαβερή -εκπεμπόμενη από την λυχνία- ακτινοβολία UV. Το γεγονός ότι η οθόνη της τηλεόρασης παραμένει καθαρή έπειτα από παρατεταμένη χρήση οφείλεται επίσης στο δημήτριο. Οι H/Y περιέχουν στιλβωμένες δισκέτες και μικροεπεξεργαστές πυριτίου με δημήτριο, όπως και επίσης γυαλί επεξεργασμένο με δημήτριο για στις οθόνες τους.

Ορισμένα υλικά με δημήτριο χρησιμοποιούνται για επιφανειακές επικαλύψεις σε οπτικά στοιχεία ώστε να βελτιώσουν της απόδοσή τους. Τα στοιχεία αυτά έχουν δείκτη διάθλασης κατάλληλο ώστε να καταστεί εντονότερη η απόθεση των πολλαπλών στρωμάτων σε φακούς, αισθητήρες, καθρέφτες κ.α. Το δημήτριο όταν «ντοπάρεται» με τέρβιο είναι ουσιώδες συστατικό σε πολλά από τα νέας γενιάς φωσφοριστές που χρησιμοποιούνται σε τρίχρωμες λυχνίες. Η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου σε ζirkονία παράγει ένα υψηλής θερμοκρασίας κεραμικό το οποίο έχει εξαιρετική σκληρότητα και καλή αντοχή. Το οξείδιο αυτό έχει υψηλό δείκτη διάθλασης και αποτελεί ένα παράγοντα που προσδίδει αδιαφάνεια και χρησιμοποιείται σε προστατευτικές επικαλύψεις σε μέταλλα. Τέλος, το ραδιενεργό Ce χρησιμοποιείται σε μελέτες για την εκτίμηση ρύπανσης εδαφών καθώς και για την διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς των ραδιονουκλιδίων από τα εδάφη στα φυτά (Ρουμπέα, 1992).

Υττριο (Y): Κάθε όχημα περιέχει υλικά με ύττριο τα οποία βοηθούν στην βελτίωση της αποδοτικότητας των καυσίμων, εξουδετερώνοντας την επιπλέον ρύπανση. Μια άλλη σημαντική χρήση του ύττριου είναι στις συσκευές επικοινωνίας με μικροκύματα για την άμυνα και τις βιομηχανίες κατασκευής δορυφόρων. Τα garnet ύττριου-σιδήρου (YIG) χρησιμοποιούνται ως συντονιστές για τη χρήση σε μετρητές συχνότητας, συσκευές μέτρησης μαγνητικού πεδίου, τρανζίστορ και ταλαντωτές Gunn. Το garnet με ύττριο χρησιμοποιείται σε συσκευές κυψελοειδούς επικοινωνίας από βιομηχανίες όπως άμυνας, δορυφορικές και επικοινωνίας.

Το ύτριο και οι λανθανίδες χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές και για το σχηματισμό καλουπιών για ελαφριές τουρμπίνες τζετ και άλλα μέρη. Το ύτριο χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης. Στα αυτοκίνητα υπάρχουν αισθητήρες οξυγόνου με κεραμικά που περιέχουν ύτριο.

Νεοδύμιο (Nd): Το νεοδύμιο χρησιμοποιείται σε μόνιμους μαγνήτες στους οποίους στη συνέχεια στηρίζεται η κατασκευή κινητών τηλεφώνων, φορητών CD player, υπολογιστών και συστημάτων ήχου. Οι μόνιμοι μαγνήτες NdFeB μεγιστοποιούν τον λόγο ενέργειας προς κόστος και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών από οχήματα και μηχανικά συστήματα. Τα κινητά τηλέφωνα περιέχουν μαγνήτες και πυκνωτές από νεοδύμιο. Στην καρδιά των συστημάτων αντιμπλοκαρίσματος τροχών (ABS), αερόσακων και πολλών άλλων συστημάτων που στηρίζονται σε ηλεκτρικούς κινητήρες αποτελούνται από μικρούς πανίσχυρους μαγνήτες με νεοδύμιο. Στη συνέχεια, το οξείδιο του νεοδυμίου μπορεί να προστεθεί στο γυαλί CRT ώστε να ενισχύσει την φωτεινότητα των φωτογραφιών απορροφώντας τα κύματα του κίτρινου φωτός. Το χρώμα του οξειδίου είναι ανοικτό γαλάζιο και έτσι χρησιμοποιείται στην παραγωγή διαφόρων χρωστικών για προϊόντα όπως κεραμικά πλακίδια και γυαλιά.

Τα υλικά του νεοδυμίου βοηθούν στη σταθεροποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε κεραμικούς πυκνωτές. Πολλά laser στερεάς κατάστασης χρησιμοποιούν νεοδύμιο διότι έχει μια άριστη επιλεκτική απορρόφηση και εκπομπή ορισμένων μηκών κυμάτων. Τα laser νεοδυμίου χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υλικών και στην ιατρική.

Πρασεοδύμιο (Pr): Το πρασεοδύμιο αποτελεί μια κοινή χρωστική ουσία μαζί με το νεοδύμιο και χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα συγκεκριμένων μηκών κύματος. Επίσης χρησιμοποιείται σε φωτογραφικά φίλτρα και γυαλιά welder. Δίνει έντονο κίτρινο χρώμα σε κεραμικά πλακίδια και γυαλιά και χρησιμοποιείται στην κατασκευή καθρεφτών και φακών υψηλής ποιότητας. Ως κράμα, χρησιμοποιείται σε συστήματα με μόνιμους μαγνήτες και σε καταλύτες ελέγχου ρύπανσης σε αυτοκίνητα ή άλλους κινητήρες εσωτερικής καύσης.

Ευρώπιο (Eu): Η διέγερση του Ευρωπίου γίνεται μέσω απορρόφησης ηλεκτρονίων ή από ακτινοβολία UV και καταλήγει σε αλλαγές στα ενεργειακά επίπεδα στο άτομο και εκπομπή ορατής ακτινοβολίας. Σχεδόν όλες οι πρακτικές εφαρμογές του ευρωπίου στηρίζονται σε αυτή του την ιδιότητα. Η εκπομπή ακτινοβολίας τους κόκκινους φωσφοριστές στις τηλεοράσεις και τους H/Y. Επίσης χρησιμοποιείται στον υπεριώδη φωτισμό ο οποίος εξοικονομεί ενέργεια περίπου 75% συγκρινόμενη με το φωτισμό των λαμπών πυρακτώσεως. Τέλος, το ευρώπιο χρησιμοποιείται και στον τομέα της ιατρικής.

Λοιπές σπάνιες γαίες

Σαμάριο (Sm): Προσφέρει περιοχές φασματικής απορρόφησης περίπου στα 950 και 1100 nm και είναι χρήσιμο σε γυαλιά-φίλτρα που περιβάλλουν ράβδους laser με νεοδύμιο ώστε να βελτιώσει την αποδοτικότητά τους. Κράματα που περιέχουν σαμάριο χρησιμοποιούνται σε υψηλής θερμοκρασίας μόνιμους μαγνήτες. Τα κράματα σαμαρίου-κοβαλτίου χρησιμοποιούνται σε υψηλής θερμοκρασίας σε μόνιμους μαγνήτες οι οποίοι είναι από τους πιο ισχυρούς που κατασκευάζονται και χρησιμοποιούνται σε μικρόφωνα. Το οξείδιο του σαμαρίου σχηματίζει σταθερές ενώσεις με τιτάνιο, οι οποίες έχουν χρήσιμες διηλεκτρικές ιδιότητες κατάλληλες για πυκνωτές, ιδιαίτερα σε συχνότητες

μικροκυμάτων. Το σαμάριο επίσης χρησιμοποιείται στον χρωματισμό γυαλιών και πλακιδίων.

Γαδολίνιο (Gd): Η μοναδική μαγνητική συμπεριφορά του, του επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί σε κράματα τα οποία συνιστούν την καρδιά της τεχνολογίας διαχείρισης δεδομένων. Τα συστήματα MRI χρησιμοποιούν υλικά που περιέχουν γαδολίνιο για την ενίσχυση των εικόνων. Το γαδολίνιο είναι επίσης το πιο αποδοτικό στοιχείο που χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις ανίχνευσης διαρροής ραδιενέργειας.

Δυσπρόσιο (Dy): Είναι δημοφιλές στοιχείο στη δημιουργία μικρότερων και ταχύτερων ηλεκτρονικών στοιχείων. Το οξείδιο του δυσπρόσιου είναι ένα πρόσθετο σε ειδικές συνθέσεις κεραμικών για την παραγωγή πυκνωτών υψηλής χωρητικότητας και μικρού μεγέθους. Επίσης είναι προσθετικό και για την ενίσχυση της απομαγνητίζουσας ισχύος σε υψηλής αντοχής μόνιμους μαγνήτες NdFeB.

Τέρβιο (Tb): Βοηθά στην παρασκευή πιο αποδοτικών λαμπών φθορισμού και τα κράματά του χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μαγνητικών μνήμων H/Y.

Όλμιο (Ho): Είναι ένα από τα πιο σπάνια στοιχεία, ενώ έχει ελάχιστες εμπορικές χρήσεις. Χρησιμοποιείται στις πυρηνικές αντιδράσεις για τις καταλυτικές του ιδιότητες και ως συστατικό στην κατασκευή υπεραγωγών.

Έρβιο (Er): Χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό για μεταφορά δεδομένων μέσω οπτικών ινών. Τα laser που στηρίζονται στο έρβιο χρησιμοποιούνται για ιατρικούς και οδοντιατρικούς σκοπούς. Επίσης, χρησιμοποιείται στον χρωματισμό του γυαλιού.

Θούλιο (Tm): Η πιο σπάνια από τις σπάνιες γαίες, και παρουσιάζει όμοιες ιδιότητες με το ύτριο. χρησιμοποιείται σε ευαίσθητους φωσφοριστές ακτίνων X για τη μείωση της έκθεσης σε ακτίνες-X.

Υτέρβιο (Yb): Είναι επίσης όμοιο με το ύτριο στη χημική συμπεριφορά.

Λουτέτιο (Lu): Μαζί με το θούλιο είναι τα σπανιότερα στοιχεία. Οξυορθοπυριτικό (LSO) λουτέσιο ντοπαρισμένο με δημήτριο χρησιμοποιείται σε ανιχνευτές στην τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων (PET).

Σκάνδιο (Sc): Βρίσκει εφαρμογή ως καταλύτης στους πολυμερισμούς των πλαστικών και ως ενισχυτικό των κραμάτων (Λυμπεροπούλου, 1996).

1.7 Μεταλλουργία σπανίων γαιών

Ο μοναζίτης, ο βασναιζίτης, το ξενότιμο και ο λοπαρίτης είναι οι κύριες πηγές των σπανίων γαιών και παράγονται ως παραπροϊόντα κατά τον εμπλουτισμό άμμων βαρέων ορυκτών μαζί με ιλμενίτη, λευκόξενο, ρουτίλιο και ζirkόνιο για την ανάκτηση τιτανίου και σε μικρότερο ποσοστό ζirkονίου (Cardarellin, 2008).

Όσον αφορά στον εμπλουτισμό συμπυκνώματος μοναζίτη ακολουθείται η πορεία που περιγράφεται συνοπτικά στη συνέχεια. Αρχικά απομακρύνονται τα αργιλικά ορυκτά, ενώ μέσω βαρυτομετρικού διαχωρισμού διαχωρίζονται τα βαρέα από τα πυριτικά και από άλλα χαμηλής πυκνότητας ορυκτά. Ακολούθως, τα βαρύτερα ορυκτά διαχωρίζονται ανάλογα με τις αντίστοιχες μαγνητικές επιδεκτικότητές τους από μόνιμους μαγνήτες. Κατά το στάδιο αυτό, τα μαγνητικά ορυκτά όπως ο ιλμενίτης, ο μαγνητίτης, οι γρανάτες και ο μοναζίτης, το οποίο είναι παραμαγνητικό εξαιτίας της περιεκτικότητάς του σε σπάνιες γαίες, διαχωρίζονται από τα μη-μαγνητικά ορυκτά ζirkόνιο, ρουτίλιο και μερικές φορές χρυσό. Μετέπειτα και τα δυο κλάσματα (μαγνητικό και μη-μαγνητικό) περνούν ξεχωριστά το καθένα από ηλεκτροστατικό διαχωρισμό από

τον οποίο προκύπτουν συμπυκνώματα πλούσια σε ρουτίλιο, ζirkόνιο και μοναζίτη. Έπειτα από ένα δεύτερο βαρυτομετρικό διαχωρισμό λαμβάνεται συμπύκνωμα μοναζίτη πάνω από 98% κ.β (Cardarellin, 2008).

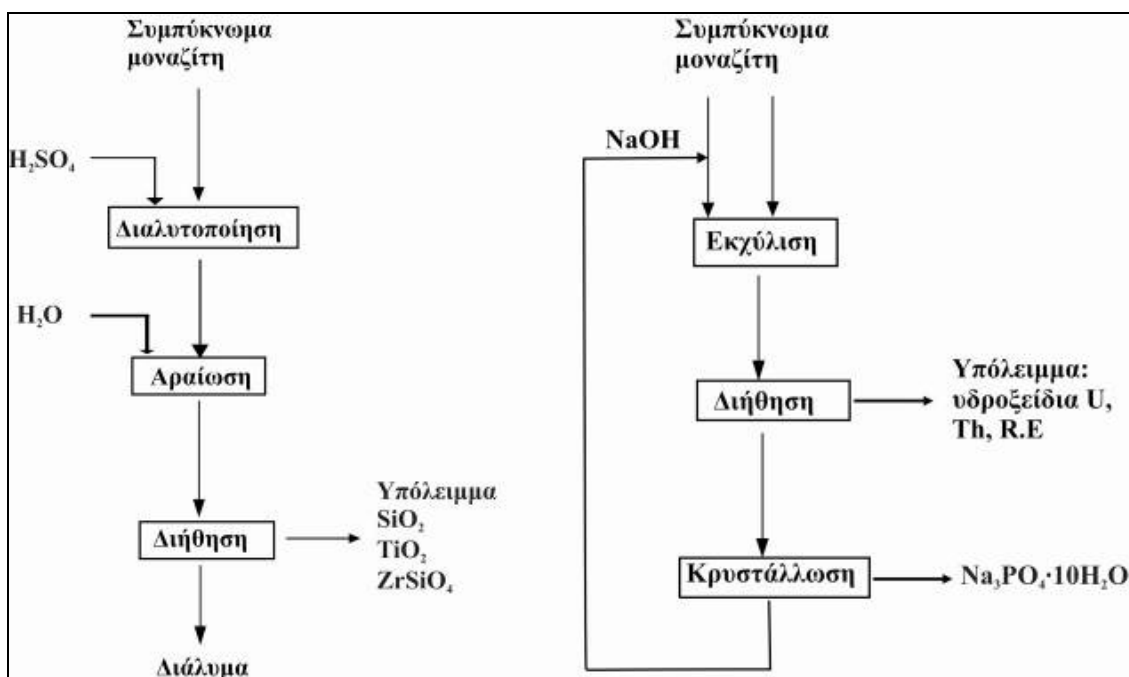
Οι συγκεντρώσεις των λανθανιδών στον μοναζίτη, το ξενότιμο και τον βαστναϊζίτη παρουσιάζονται στον Πίν. 1.7.

Πίνακας 1.7: Αντιπροσωπευτικές τιμές συγκεντρώσεων λανθανιδών στον μοναζίτη, το ξενότιμο και τον βαστναϊζίτη (Habashi, 1999)

	Οξείδια λανθανιδών	Μοναζίτης (%)	Ξενότιμο (%)	Βαστναϊζίτης (%)
Ελαφρές σπάνιες γαίες	La ₂ O ₃	23	0,5	32,0
	CeO ₂	46,5	5,0	49,0
	Pr ₆ O ₁₁	5,1	0,7	4,4
	Nd ₂ O ₃	18,4	2,2	13,5
Βαριές σπάνιες γαίες	Sm ₂ O ₃	2,3	1,9	0,5
	Eu ₂ O ₃	0,07	0,2	0,1
	Gd ₂ O ₃	1,7	4,0	0,3
	Tb ₄ O ₇	0,16	1,0	0,01
	Dy ₂ O ₃	0,52	8,7	0,03
	Ho ₂ O ₃	0,09	2,1	0,01
	Er ₂ O ₃	0,13	5,4	0,01
	Tm ₂ O ₃	0,013	0,9	0,2
	Yb ₂ O ₃	0,061	6,2	0,01
	Lu ₂ O ₃	0,006	0,4	0,1
	Y ₂ O ₃	2,0	60,8	0,1

1.7.1 Μέθοδοι εκχύλισης για την ανάκτηση σπανίων γαιών

Ο μοναζίτης και το ξενότιμο είναι οι κύριες πηγές του θορίου και των λανθανιδών, ενώ το ουράνιο λαμβάνεται ως παραπροϊόν. Υπάρχουν δυο μέθοδοι εκχύλισης των συμπυκνωμάτων αυτών: μέσω θειικού οξέος (H₂SO₄) και διαχωρισμός μέσω υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) (Σχ. 1.7.1). Τα κριτήρια επιλογής μεθόδου είναι κυρίως οικονομικής φύσεως. Όπως και να έχει, η γενική τάση σήμερα είναι να χρησιμοποιείται η διαδικασία με το NaOH (Habashi, 1999).



Σχήμα 1.7.1: Μέθοδοι εκχύλισης μοναζιτικής άμμου (Habashi, 1999)

A. Μέθοδος θεικού οξέος (H₂SO₄)

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει δυο στάδια:

- Χώνευση. Το συμπύκνωμα χωνεύεται σε έναν κλειστό αντιδραστήρα ή ψήνεται σε περιστροφική κάμινος με 93% H₂SO₄ στους 200 ° C για 2 ώρες με λόγο οξέος / συμπυκνώματος 2:1. Μια αναλογία χαμηλότερη από αυτή δεν συντελεί στην ολοκλήρωση της αντίδρασης. Επίσης, με θερμοκρασίες χαμηλότερες από την παραπάνω η αντίδραση θα είναι πολύ αργή, ενώ αν είναι υψηλότερη των 300 ° C είναι δυνατόν να σχηματιστεί δυσδιάλυτο πυροφωσφορικό άλας του θόριου. Η αντίδραση είναι εξώθερμη και περιγράφεται από την εξίσωση:

$$2\text{LnPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$$

Το θόριο και το ουράνιο μετατρέπονται επίσης σε σουλφίδια. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας το προϊόν είναι ένας πυκνός πολφός άνυδρων σουλφιδίων.

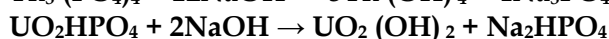
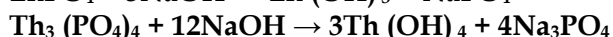
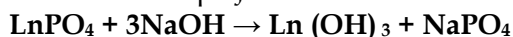
- Διαλυτοποίηση του προϊόντος της αντίδρασης. Το προϊόν που προκύπτει αφήνεται να κρυσταλλώσει, αραιώνεται με νερό ώστε να επιτρέψει στο αδιάλυτο υλικό να καθιζήσει και κατόπιν διηθείται. Μια τυπική ανάλυση για το διήθημα παρουσιάζεται στον Πιν. 1.7.1. Το καθαρό διάλυμα της εκχύλισης υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για τον διαχωρισμό του θόριου, του ουρανίου και των λανθανιδών. Το υπόλειμμα περιέχει τα περισσότερα ραδιενεργά προϊόντα διάσπασης του ουρανίου και του θόριου.

Πίνακας 1.7.1: Τυπική ανάλυση διαλύματος εκχύλισης μοναζίτη, pH=0.05 (Habashi, 1999)

	g/L
Th	5.3
U	0.2
Ce ₂ O ₃	16.0
La ₂ O ₃	8.5
Pr ₂ O ₃	1.7
Nd ₂ O ₃	7.0
Sm ₂ O ₃	1.3
SO ₄ ²⁻	128.0
PO ₄ ³⁻	26.0

B. Μέθοδος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH)

Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την μέθοδο θειικού οξέος στο ότι δημιουργούνται ευδιάλυτα στο νερό φωσφορικά άλατα από τις λανθανίδες, το θόριο και το ουράνιο από δυσδιάλυτα υδροξείδια :



Οι βέλτιστες συνθήκες της χώνευσης είναι 40-50% NaOH, 160° C με αναλογία NaOH-συμπυκνώματος 2:1 και χρόνο αντίδρασης περίπου 3 ώρες. Το προϊόν είναι παχύρρευστος πολφός, αραιώνεται με νερό, φιλτράρεται, ξεπλένεται και ξηραίνεται. Το cake που προκύπτει αποτελείται από υδροξείδια του ουρανίου, του θορίου και των λανθανιδών. Επίσης περιέχει μικρά ποσοστά φωσφορικών και διαλύεται σε οξύ για περαιτέρω διαχωρισμό. Το διάλυμα εκχύλισης περιέχει το μη NaOH που δεν έχει αντιδράσει, καθώς και το φώσφορο που υπήρχε αρχικά στο συμπύκνωμα. Όταν αφήνεται να κρυώσει περίπου στους 60 ° C το (Na₃PO₄ 10H₂O) κρυσταλλώνεται. Ύστερα από τον διαχωρισμό το διάλυμα έχει σύσταση 47.4% NaOH, 0.5% Na₃PO₄, 1.5% Na₂SiO₃ και μπορεί να ανακυκλωθεί (Habashi, 1999).

Για τον βασναιζίτη χρησιμοποιείται μια διαφορετική μέθοδος εκχύλισης, μέσω υδροχλωρικού οξέος, εξαιτίας της ικανότητας του συνδρόμου άγονου ασβεστόλιθου να διαλύεται από αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ.

Γ. Μέθοδος υδροχλωρικού οξέος (HCl)

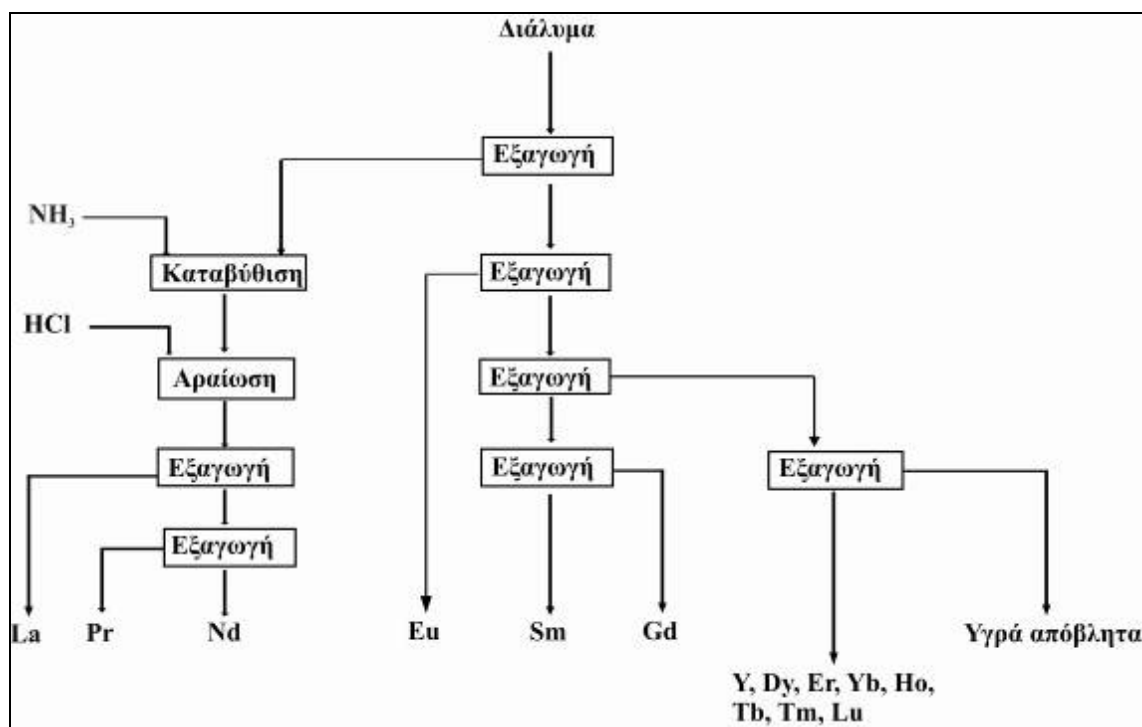
Το συμπύκνωμα βασναιζίτη λειοτριβείται κάτω από 200 mesh και στη συνέχεια χωνεύεται με 10 wt.% HCl σε αντιδραστήρα υπό ανάδευση. Κατά τη χώνευση τα περισσότερα ανθρακικά ορυκτά διαλύονται. Ύστερα ο πολφός που προκύπτει θερμαίνεται προς οξείδωση του Ce(III) σε Ce(IV) και χωνεύεται με συμπυκνωμένο θειικό οξύ στους 200 °C. Κατόπιν, το διάλυμα διηθείται και το cake που λαμβάνεται περιέχει αδιάλυτο CeO₂, ενώ το διήθημα περιέχει σουλφίδια των ελαφρών λανθανιδών και μικρά ποσοστά θορίου και βαρύτερων σπανίων γαιών (Cardarellin, 2008).

1.7.2 Διαχωρισμός των λανθανιδών

➤ Διαχωρισμός λανθανιδών από διάλυμα εκχύλισης βασναιζίτη

Ένα ενδεικτικό πλάνο διαχωρισμού των λανθανιδών από διάλυμα εκχύλισης συμπυκνώματος βασναιζίτη μέσω D2EHPA παρουσιάζεται στο Σχ. 2.7.2.1 Το δημήτριο έχει διαχωριστεί στο στάδιο της εκχύλισης αφού έχει μετατραπεί σε ευδιάλυτο δημήτριο (Ce-IV) και ανακτάται από το υπόλειμμα.

Κάθε στάδιο εξαγωγής στο Σχ. 2.7.2.1 περιλαμβάνει πολυάριθμα στάδια επαφής με το διάλυμα εκχύλισης και τον οργανικό διαλύτη υπό συγκεκριμένες συνθήκες οργανικής/υδατικής αναλογίας και συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εκχύλισης και οργανικού διαλύτη (Habashi, 1999).



Σχήμα 1.7.2.1: Διαχωρισμός των λανθανιδών από βασναιζίτη μέσω D2EHPA (Μέθοδος Molycorp) (Habashi, 1999)

➤ Διαχωρισμός μέσω κλασματικής κρυστάλλωσης

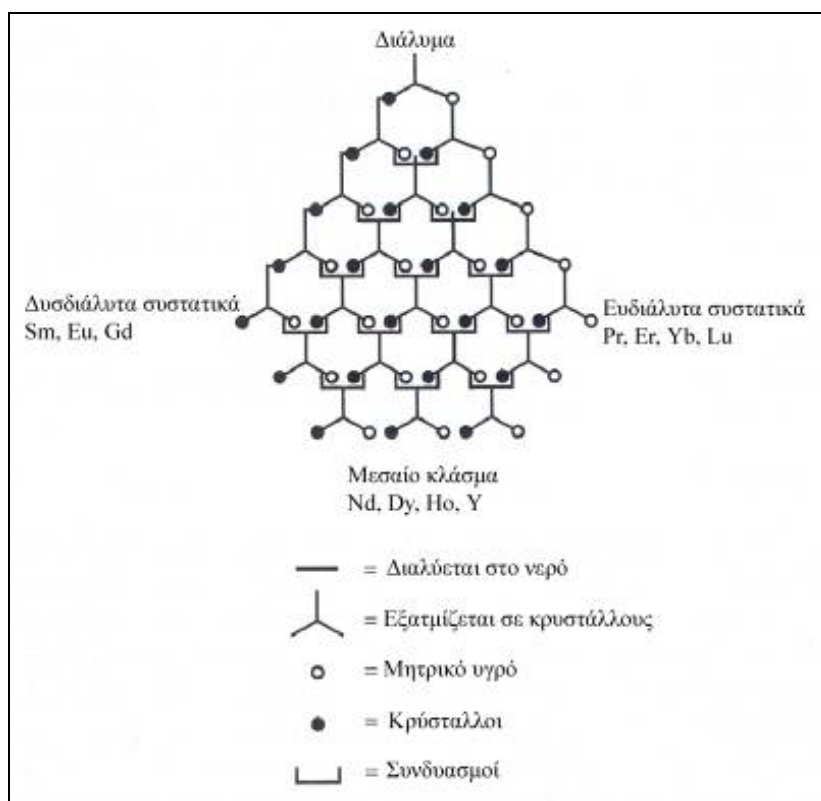
Η μεγάλη ομοιότητα στις χημικές ιδιότητες των λανθανιδών καθιστά δύσκολο τον διαχωρισμό τους. Ο διαχωρισμός μέσω κλασματικής κρυστάλλωσης ήταν η από τις πρώτες μεθόδους που εφαρμόστηκαν. Οι διαλυτότητες μερικών αλάτων των λανθανιδών τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για διαχωρισμούς παρουσιάζονται στον Πιν. 1.7.2. Το γενικό πλάνο για την πραγματοποίηση των κλασματικών κρυσταλλώσεων παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 1.7.2.2. Το διάλυμα εξατμίζεται ώσπου οι κρύσταλλοι να διαχωριστούν. Ύστερα φιλτράρεται, το μητρικό διάλυμα εξατμίζεται επιπλέον μέχρι να διαχωριστούν περισσότεροι κρύσταλλοι, ενώ οι κρύσταλλοι του πρώτου σταδίου διαλύονται στο νερό και έπειτα εξατμίζονται μέχρι οι κρύσταλλοι να διαχωριστούν

ξανά. Οι κρύσταλλοι από το δεύτερο στάδιο συνδυάζονται με το κυοφορούν διάλυμα του λιγότερο διαλυτού κλάσματος και ακολουθεί εξάτμιση.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές μέχρι τελικά να ληφθούν τρία κλάσματα, το ένα περιέχει τα λιγότερο διαλυτά συστατικά, το δεύτερο περιέχει τα πιο διαλυτά και το τρίτο περιέχει συστατικά μέσης διαλυτότητας. Το αρχικό υλικό για την προετοιμασία των συμποικνωμάτων των λανθανιδών είναι μοναζιτική άμμος, ξενότιμο ή βασναιζίτης.

Πίνακας 1.7.2: Διαλυτότητα μερικών λανθανιδών (Habashi, 1999)

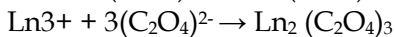
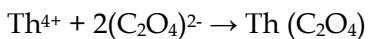
	$M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ g/100g H_2O at 20°C	$M(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ O	Dimethyl phosphate	$2M(NO_3)_3 \cdot 2Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$
Pr	12,74	196,1	64,1	7,70
Nd	7,00	151,3	56,1	9,77
Sm	2,67	117,3	35,2	24,55
Eu	5,56			
Gd	2,89	110,5	24,2	35,23
Tb	3,56	132,2	12,6	
Dy	5,07		8,24	
Ho	8,18			
Y	9,75		3,53	
Er	16,00		3,36	
Yb	34,78		1,35	
Lu	47,27			



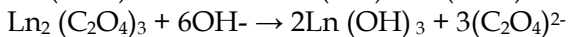
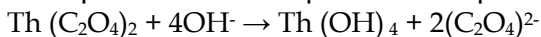
Σχήμα 1.7.2.2: Κλασματική κρυστάλλωση των αλάτων των σπανίων γαιών (Habashi, 1999)

➤ **Διαχωρισμός θορίου και λανθανιδών μέσω καταβύθισης οξαλικών ενώσεων**

Ο διαχωρισμός του θορίου και των λανθανιδών από διάλυμα εκχύλισης θειικού οξέος από συμπυκνώματα μοναζίτη και ξενότιμου στηρίζεται στην καταβύθιση των οξαλικών ενώσεων:



Το ουράνιο δεν καθιζάνει. Το υλικό που αποτελείται από τα οξαλικά χωνεύεται με διάλυμα καυστικού νατρίου ώστε να μετατραπούν τα οξαλικά σε υδροξείδια



Σχήμα 1.7.2.3: Ανάκτηση θορίου και σπανίων γαιών από μοναζιτική άμμο μέσω καθίζησής τους ως οξαλικών ενώσεων (Habashi, 1999)

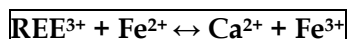
Τα υδροξείδια στη συνέχεια υποβάλλονται σε φρύξη και τα οξείδια που προκύπτουν διαλύονται σε νιτρικό οξύ για ακόλουθο διαχωρισμό του θορίου μέσω εκχύλισης (Σχ. 1.7.2.3).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

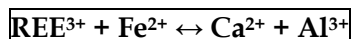
ΤΟ ΟΡΥΚΤΟ ΑΛΛΑΝΙΤΗΣ

2.1 Το ορυκτό αλλανίτης

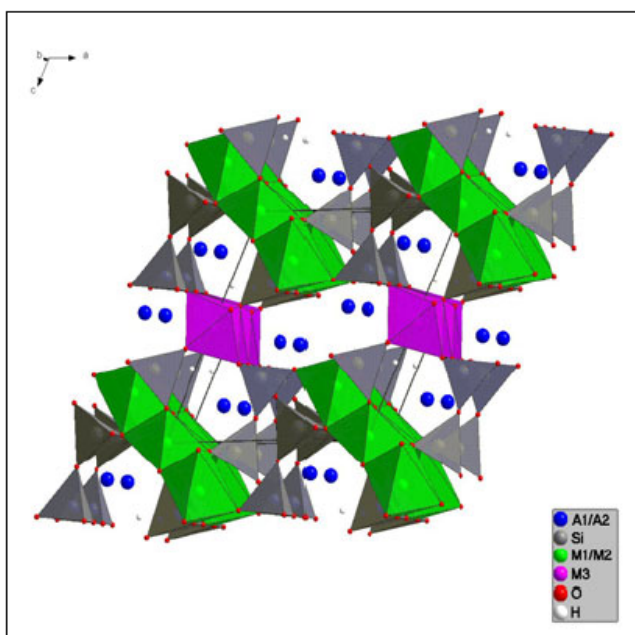
Το ορυκτό αλλανίτης έχει πάρει το όνομά του από τον Σκωτσέζο ορυκτολόγο Thomas Allan (1777-1833). Χαρακτηρίζεται από τον χημικό τύπο $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{O}(\text{OH})$. Σχετίζεται με το επίδοτο μέσω της αντικατάστασης:



και με τον κλινοζοϊσίτη μέσω της αντίδρασης:



Η δομή του αλλανίτη είναι σχεδόν πανομοιότυπη με τα λοιπά ορυκτά της ομάδας του επιδότου. Αποτελείται από 2 σελ αλυσίδων με οκτάεδρα που έχουν κοινές κορυφές (θέσεις M) τοποθετημένα παράλληλα στην [010]. Ένα από αυτά αποτελείται από μια αλυσίδα που χαρακτηρίζεται από M(1) οκτάεδρα με παραμορφωμένες θέσεις M(3). Η άλλη αλυσίδα περιέχει τα M(2) οκτάεδρα, τα οποία καταλαμβάνονται μόνο από Al. Οι αλυσίδες συνδέονται μέσω δυο τύπων τετραέδρων (θέσεις T). Οι θέσεις A(1) και A(2) βρίσκονται μεταξύ των αλυσίδων και των θέσεων σύνδεσης (Σχ. 2.1.1) (Gieré & Sorensen, 2004).



Σχήμα 2.1.1: Κρυσταλλική δομή του αλλανίτη. Οι θέσεις M(1) και M(2) είναι τα πράσινα οκτάεδρα, οι A(1) & A(2) οι μπλε σφαίρες, ενώ τα M(3) οκτάεδρα απεικονίζονται με μωβ χρώμα. (<http://hasyweb.desy.de>)

Το πιο κοινό ορυκτό στην ομάδα του αλλανίτη είναι ο αλλανίτης-(Ce), ο οποίος περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Thomson (1810). Ο αλλανίτης συνήθως περιέχει μικρά ποσοστά Th και U και γι'αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γεωχρονόμετρο. Η

παρουσία ισοτόπων που εκπέμπουν σωματίδια α , ωστόσο, μπορεί να οδηγήσει σε μερική ή ολική μετατροπή του αλλανίτη από κρυσταλλική σε μεταμικτική κατάσταση, στην οποία το ορυκτό είναι πιο ευάλωτο σε εξαλλοίωση. Το όνομα ορθίτης (το οποίο έχει πλέον εγκαταλειφθεί) χρησιμοποιήθηκε ώστε να δώσει έμφαση στην διαφοροποίηση σχετικά με την χαρακτηριστική πινακοειδή δομή του αλλανίτη: χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή κρυστάλλων με πρισματικό ανάπτυξη και σημαντικό βαθμό εξαλλοίωσης και ενυδάτωσης. Οι φυσικές ιδιότητες του αλλανίτη παρουσιάζουν μεγάλο εύρος επειδή το ορυκτό παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση στη σύσταση καθώς και διάφορους βαθμούς μετάμιξης. Η μετάμιξη εμφανίζεται σε ένα ορυκτό όταν αυτό περιέχει ραδιενεργά στοιχεία (π.χ. U, Th), τα οποία διασπώνται σε α -σωματίδια (ή α -ακτινοβολία) και αυτά στη συνέχεια συγκρούονται με γειτονικά άτομα του πλέγματος και τα εκτοπίζουν, αναγκάζοντας το κρυσταλλικό πλέγμα να μεταβεί σε άμορφη κατάσταση. Οι δείκτες διάθλασης, η διπλοθλαστικότητα και η πυκνότητα, για παράδειγμα, αυξάνουν ανάλογα με το ποσοστό των σπανίων γαιών και Fe που περιέχονται. Η πυκνότητα του μεταμικτικού αλλανίτη ($\approx 2,7 \text{ g/cm}^3$) είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη του κρυσταλλικού ($3,5\text{-}4,2 \text{ g/cm}^3$) (Gieré, & Sorensen, 2004).

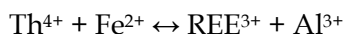
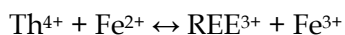
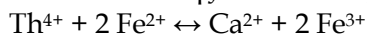
Ο αλλανίτης αποτελεί κοινή επουσιώδη φάση σε γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες, σηνίτες και γρανιτικούς πηγματίτες, καθώς επίσης σε διορίτες και γάββρους. Ο αλλανίτης έχει επίσης βρεθεί με τη μορφή φαινοκρυστάλλων σε όξινα ηφαιστειακά πετρώματα. Το ορυκτό συναντάται σε διάφορους τύπους σχιστολίθων, γνευσίων και αμφιβολιτών, όπως επίσης σε μεταηφαιστειακά πετρώματα και μετα-ανθρακικά από διάφορους βαθμούς μεταμόρφωσης, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες υψηλής και πολύ υψηλής πίεσης. Ο κλαστικός αλλανίτης είναι ένα δευτερεύον συστατικό των άμμων βαρέων ορυκτών, όπως εκείνες στο Idaho, στην ανατολική Γροιλανδία και σε υποθαλάσσιες αποθέσεις της Αρκτικής, και ακόμη έχει παρατηρηθεί με τη μορφή δενδριτικών κόκκων σε κλασικά ιζηματογενή πετρώματα. Το ορυκτό εντοπίζεται σε αξιόλογες ποσότητες σε στο στρωματοειδές κοιτάσμα χαλκού στο Talate n' Ouamane του Μαρόκου, όπου και σχετίζεται με διάφορα Cu-σουλφίδια. Μετασωματικός αλλανίτης έχει αναφερθεί σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων των ασβεστολιθικών skarn, εξαλλοιωμένου γρανίτη, ασβεστοπυριτικών πετρωμάτων που έχουν υποστεί καθολική μεταμόρφωση, ανθρακικών φλεβών, χαλαζιακών φλεβών καθώς και σε άλλες ποικίλες υδροθερμικές συνθήκες. Όπως έχει ήδη δείχθει από τους Goldschmidt και Thomassen (1924), ο αλλανίτης είναι μαζί με μοναζίτη, ο οποίος φιλοξενεί και αποθηκεύει ελαφρές σπάνιες γαίες (LREE) στον ηπειρωτικό φλοιό. Σε ορισμένους γρανιτικούς πηγματίτες, περιβάλλοντα αλκαλικών γρανιτών και skarn, ο αλλανίτης βρίσκεται σε περιεκτικότητα τέτοια που προσεγγίζει την οικονομική δυνατότητα εξόρυξης (Gieré & Sorensen, 2004).

2.2 Δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία στον αλλανίτη

Εκτός από τα στοιχεία των σπανίων γαιών, ο αλλανίτης μπορεί να ενσωματώσει στη δομή του και πολλά άλλα στοιχεία τα οποία, ανάλογα με το γεωλογικό περιβάλλον, μπορεί να γίνουν ουσιώδη δομικά συστατικά. Ο αλλανίτης είναι ικανός να δεχθεί ιόντα με μεγάλο εύρος ακτίνων και φορτίων. Αυτά τα ιόντα φιλοξενούνται κυρίως στις θέσεις A και M, αλλά μερικά, όπως έχει διαπιστωθεί, αντικαθιστούν το Si (Gieré & Sorensen, 2004).

✿ Αντικαταστάσεις στις θέσεις Α

Θόριο: Το στοιχείο αυτό παρατηρείται συνήθως σε μικρά ποσοστά ή ιχνοστοιχεία. Τα αναφερόμενα ποσοστά ThO_2 στον αλλανίτη είναι συχνά της τάξης 2-3 wt% και η μέγιστη συγκέντρωση που έχει καταγραφεί ως τώρα είναι 4.9 wt%. Οι μηχανισμοί αντικατάστασης υπεύθυνοι για την ενσωμάτωση του Th είναι θεωρητικές:

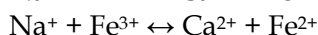


Όλοι συνοδεύονται από μια αλλαγή στο $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Η αντικατάσταση του Th μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την παρουσία Fe (ή Mg ή Mn^{2+}), για παράδειγμα $\text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{REE}^{3+}$, η οποία είναι σημαντική σε άλλα ορυκτά.

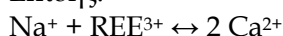
Ουράνιο. Το U είναι παρόν σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση με το Th. Σπανίως ο αλλανίτης περιέχει περισσότερο U από Th.

Στρόντιο. Το στοιχείο αυτό έχει παρατηρηθεί επίσης ως δευτερεύον ή ιχνοστοιχείο του αλλανίτη.

Αλκαλικά στοιχεία. Η αντικατάσταση από αλκαλικά στοιχεία φαίνεται να είναι αρκετά ασυνήθιστη και περιορισμένη, εξαιτίας του μεγέθους των κατιόντων και της πυκνότητας φορτίων. Πιθανοί μηχανισμοί αντικατάστασης από Na:



Επίσης:



Η οποία είναι κοινή στα ορυκτά όπως η ομάδα του περοβοσκίτη και του απατίτη.

Μαγγάνιο και σίδηρος. Διοθενές Mn και Fe μπορούν επίσης να υποκαταστήσουν το Ca. Όπως και να έχει, με εξαίρεση τον ανδροσίτη-(La) και μερικούς εξαλλοιωμένους αλλανίτες, οι αντικαταστάσεις δεν είναι μεγάλης σημασίας.

✿ Αντικαταστάσεις στις θέσεις Μ

Τιτάνιο. Το στοιχείο αυτό είναι δευτερεύον συστατικό των REE-πλούσιων ορυκτών της ομάδας του επιδότου. Ποσοστά της τάξης 1-2 wt% TiO_2 συχνά παρατηρούνται στον αλλανίτη από ηφαιστειακά και πλουτώνια πετρώματα. Ομοίως, ο χριστοβίτης-(Ce) περιέχει 1.5-1.8 wt% Ti. Το τιτάνιο εισέρχεται στην κρυσταλλική δομή των ορυκτών μέσω: $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{3+}$ και $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2 \text{Al}^{3+}$.

Βανάδιο. Το V μπορεί να εισέλθει στα REE-πλούσια επίδοτα. Στον χριστοβίτη-(Ce), το V_2O_3 κυμαίνεται από 1.0-1.7 wt%.

Χρώμιο. Συνήθως το Cr περιέχεται σε πολύ μικρά ποσοστά, αλλά σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να υπάρχει σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Για παράδειγμα ο χριστοβίτης-(Ce) περιέχει 1.3-2.1 wt% Cr_2O_3 .

✿ Αντικαταστάσεις στις θέσεις Τ

Φώσφορος. Το στοιχείο αυτό περιέχεται σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ ο αλλανίτης σε γρανιτικά πετρώματα περιέχει ένα ποσοστό P (έως 0.2 wt% P_2O_5).

Γερμάνιο. Συνήθως το Ge περιέχεται στα ορυκτά του επιδότου σε συγκεντρώσεις της τάξης από 1 έως 20 ppm.

Βηρόλλιο. Σε μερικούς πηγματίτες ο αλλανίτης περιέχει ως ιχνοστοιχείο Be.

✿ Άλλες αντικαταστάσεις

Αλογόνα. Σε πολλές περιπτώσεις στον αλλανίτη εμφανίζονται αντικαταστάσεις του O^{2-} από αλογόνα. Το F είναι συνήθως πιο άφθονος από το Cl.

Σκάνδιο. Δισσακίτης που περιέχει Sc αναφέρθηκε σε γρανιτικό πηγματίτη στο Impilaks, Φιλανδία.

Ψευδάργυρος. Σημαντικά ποσοστά Zn μπορεί να υπάρχουν σε διάφορα REE-πλούσια ορυκτά της ομάδας του επιδότου.

Γάλλιο. Το στοιχείο αυτό έχει βρεθεί σε δείγμα αλλανίτη από μετάλλευμα σφαλερίτη στο Haute Garonne, French Pyrenees. Περιέχει 2.52 wt% Ga_2O_3 και 10.63 wt% GeO_2 .

Ζιρκόνιο. Το ιχνοστοιχείο αυτό αναφέρεται σπάνια στα REE-πλούσια ορυκτά του επιδότου. Ο αλλανίτης σε γρανιτικά πετρώματα συνήθως περιέχει σχετικά μεγάλα ποσοστά ZrO_2 .

Κασσίτερος. Είναι σύνηθες συστατικό του αλλανίτη αλλά το SnO_2 υπάρχει σε σχετικά μικρές ποσότητες (<0.85 wt%).

Βάριο. Αλλανίτης που περιέχει σημαντικά ποσοστά Ba υπάρχει σε συνηθιστές σε συμπλέγματα καρμπονατιτών στο Tamil Nadu και σε αλλανίτη από γρανοδιορίτη στη Sierra Nevada της Καλιφόρνια.

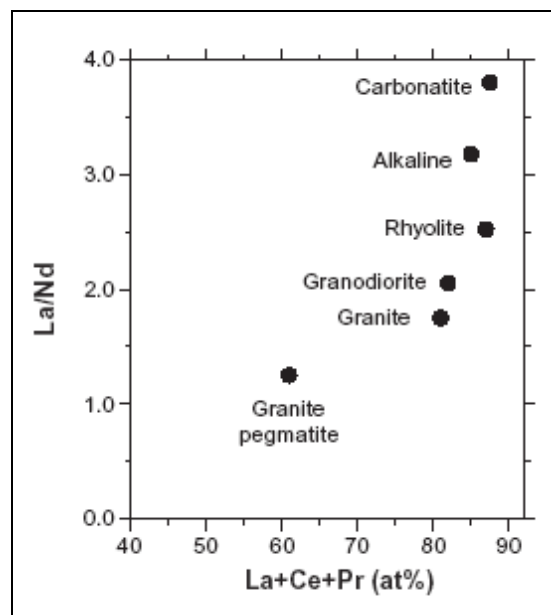
2.3 Η χρήση του αλλανίτη στην διαδικασία της γεωχρονολόγησης

Η χρήση του αλλανίτη ως γεωχρονόμετρο παραμένει σχετικά περιορισμένη σε σύγκριση με το ζιρκόνιο και τον μοναζίτη, κυρίως εξαιτίας της τάσης του να «προσλαμβάνει» Pb κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και της εξαλλοίωσης. Οι περισσότερες U-Th- Pb μελέτες χρονολόγησης του αλλανίτη πραγματοποιήθηκαν μέσω εφαρμογής της τεχνικής IDT (μέθοδος ισοτοπικής αραιώσης) σε πολυκρυσταλλικά δείγματα. Η χρήση φασματοσκοπίας μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) για την Th-Pb χρονολόγηση *in situ* βοηθά στην υπερνίκηση μερικών μειονεκτημάτων των παραπάνω μεθόδων, και συγκεκριμένα η χρονολόγηση των μεμονωμένων ζωνών ανάπτυξης του αλλανίτη έχει αποφέρει ευοίωνα αποτελέσματα.

Οι Catlos et al. (2000) βελτίωσαν την ακρίβεια της μεθόδου φτάνοντας σε περίπου $\pm 10\%$ ακρίβεια χρονολόγησης. Αν και είναι λιγότερο ακριβής από την χρονολόγηση U-Pb του μοναζίτη μέσω ιοντικής μικροανάλυσης, η διαδικασία αυτή επιτρέπει την εξέταση πολλών τύπων γεωλογικών προβλημάτων για τα οποία δεν μπορεί να υπολογιστεί η ηλικία του μοναζίτη, καθώς ο κλαστικός μοναζίτης αντιδρά σε συγκεκριμένους τύπους μεταμορφωμένων πετρωμάτων προς σχηματισμό αλλανίτη (Gieré & Sorensen, 2004).

2.4 Συσχετισμός αλλανίτη με τα μητρικά πετρώματα

Ορισμένοι ερευνητές έχουν παρατηρήσει ότι το περιεχόμενο σε σπάνιες γαίες στον αλλανίτη εξαρτάται από την αρχική χημική σύσταση των μητρικών πετρωμάτων. Οι Murata et al. (1957) και Fleischer (1965) έδειξαν ότι ο μέσος σχετικός εμπλουτισμός σε LREE στον αλλανίτη κυμαίνεται ανάλογα με τον τύπο του πετρώματος και αυξάνεται από τους γρανιτικούς πηγματίτες στους γρανοδιορίτες και στους καρμπονατίτες (Σχ. 2.4.1).



Σχήμα 2.4.1: Διάγραμμα La/Nd προς (La+Ce+Pr) που δείχνει τις μέσες συστάσεις (%) του αλλανίτη σε διαφορετικά πετρώματα (Fleischer, 1965)

Οι Kosterin et al. (1961) έδειξαν ότι ο αλλανίτης από γρανοδιορίτη και διορίτη έχει τους μεγαλύτερους La/Nd και Ce/Nd λόγους, ενώ οι λόγοι των συνηθισμένων είναι μικρότεροι, ο αλλανίτης από γρανίτη και αλασκή έχει ενδιάμεσους λόγους (Gieré & Sorensen, 2004).

2.5 Συσχετισμοί φάσεων

2.5.1 Αλλανίτης σε πυριγενή συστήματα

Οι πυρήνες των επιδότων σε ασβεσταλκαλικά γρανιτοειδή (συμπεριλαμβανομένων των πηγματιτών), δακτυκές φλέβες και ηφαιστειακοί τόφφοι είναι συνήθως στερεά διαλύματα πλούσια σε REE του φεριαλλανίτη, αλλανίτη, κλινοζοϊσίτη και επιδότου. Όπως έχει διαπιστωθεί το συνολικό περιεχόμενο σε REE στον αλλανίτη συνήθως μειώνεται από τον πυρήνα προς την περιφέρεια, και η περιφέρεια είναι συχνά επίδοτο φτωχό σε REE. Ο Fersman (1931), συμπέρανε ότι η κρυστάλλωση του αλλανίτη σε γρανιτικά συστήματα λαμβάνει χώρα πάνω από $\approx 600^{\circ}\text{C}$ και ακολουθείται από σχηματισμό επιδότου στην περιφέρεια του αλλανίτη και τελικά στην κρυστάλλωση μεμονωμένων κόκκων επιδότου. Επιπρόσθετα, έχει δειχθεί ότι η μείωση αυτή των REE από τον πυρήνα προς την περιφέρεια συνοδεύεται από μια αύξηση του λόγου $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$. Επιπλέον, μια ανάλογη σχέση ισχύει μεταξύ Th και $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ όπως και μεταξύ Ti και $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$. Μια πιθανή εξήγηση για τις χημικές σχέσεις μεταξύ REE, Th, Ti και $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ είναι ότι τα στερεά διαλύματα φεριαλλανίτη-αλλανίτη-επίδοτου-κλινοζοϊσίτη κρυσταλλώνονται μόνο σε πυριτικά τήγματα στα οποία υπάρχει αφθονία REE, Th και Ti.

Οι Chesner και Ettlinger (1989), ωστόσο, συμπέραναν από τη μελέτη φαινοκρυστάλλων αλλανίτη στους τόφφους Toba ότι υψηλές συγκεντρώσεις REE στο τήγμα δεν είναι απαραίτητες για να κρυσταλλωθεί ο αλλανίτης. Επίσης, κατέληξαν στο

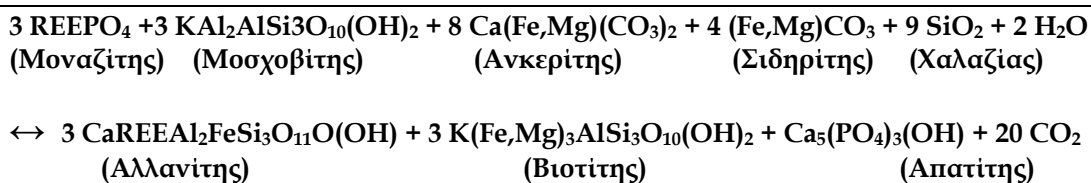
συμπέρασμα ότι ο μαγματικός αλλανίτης μπορεί να υπάρξει μόνο εντός ενός αυστηρού θερμοκρασιακού εύρους σε ασβεσταλκαλικά ηφαιστειακά πετρώματα. Ο Bea (1996) στη μελέτη του παρατήρησε ότι ο αλλανίτης είναι, έπειτα από το μοναζίτη, ο πιο σημαντικός φορέας LREE σε γρανιτοειδή πετρώματα. Σημείωσε ότι πρωτογενής αλλανίτης υπάρχει σε όλους του τύπους γρανιτών, εκτός των πιο υπεραργιλικών, P-πλούσιων ποικιλιών, και είναι ειδικότερα άφθονο σε πετρώματα που περιέχουν μαγματικό επίδοτο. Το κλάσμα των LREE που υπάρχει στον αλλανίτη εξαρτάται από τη σύσταση του αρχικού πετρώματος σε Al_2O_3 , συγκέντρωση σχετική με τα ποσοστά Na_2O , K_2O και CaO : σε μεταργιλικό γρανίτη το LREE κλάσμα που υπάρχει στον αλλανίτη είναι 50–60 wt%, ενώ είναι 20–45 wt% στον υπεραλκαλικό γρανίτη, στον οποίο μπορεί να κυριαρχούν LREE-φθοροανθρακικά ή αισχυνίτης. Τα αντίστοιχα κλάσματα Th είναι 15–42 wt% (μεταργιλικά) και 10–15 wt% (υπεραλκαλικά). Το μέγιστο κλάσμα U στον αλλανίτη (23 wt%) παρατηρήθηκε σε μεταργιλικό γρανοδιορίτη. Οι Petrák et al. (1995) και Broska et al. (2000) τόνισαν ότι ο αλλανίτης είναι τυπικό επουσιώδες ορυκτό σε μεταργιλικά γρανιτοειδή, όπου και συχνά σχετίζεται με μαγνητίτη. Όπως και να έχει, ανέφεραν ότι ο αλλανίτης μπορεί επίσης να υπάρξει σε υπεραργιλικά γρανιτοειδή. Σε αυτά τα πετρώματα, ο αλλανίτης συνυπάρχει με απατίτη σε εγκλείσματα μέσα σε μοναζίτη, ο οποίος αποτελεί την χαρακτηριστική LREE-φάση σε υπεραργιλικούς γρανίτες. Στα εγκλείσματα υπάρχουν επίσης αλβίτης, καλιούχος άστριος, λευκός μαρμαρυγίας και βιοτίτης, τα οποία πιθανόν προέρχονται από κρυσταλλωμένο τήγμα που παγιδεύτηκε στον μοναζίτη. Οι πετρογραφικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι ο αλλανίτης πρώτα κρυστάλλωθηκε και στη συνέχεια παγιδεύτηκε από μοναζίτη. Το συνονθύλευμα αλλανίτη+απατίτη υποδεικνύει ότι η κρυστάλλωση του μοναζίτη ξεκίνησε συγκεκριμένα στις περιοχές με υψηλή δραστηριότητα REE και P.

Οι Broska et al. (2000) πρότειναν ότι η αντικατάσταση του αλλανίτη από μοναζίτη οφείλεται σε μείωση της συγκέντρωσης Ca, η οποία προέκυψε από την κρυστάλλωση πλαγιокλάστων. Ακόμη, υπολόγισαν ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του αλλανίτη θα πρέπει να ήταν υψηλότερη από ~ 850°C και 790°C. Τέλος, τα Ca-πλούσια γρανιτοειδή τήγματα μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία αλλανίτη, αλλά η πρώιμη κρυστάλλωση πλαγιокλάστου μειώνει την συγκέντρωση σε Ca στο τήγμα και ωθεί στον σχηματισμό μοναζίτη, ο οποίος γίνεται το κυρίαρχο LREE ορυκτό σε αυτά τα πετρώματα.

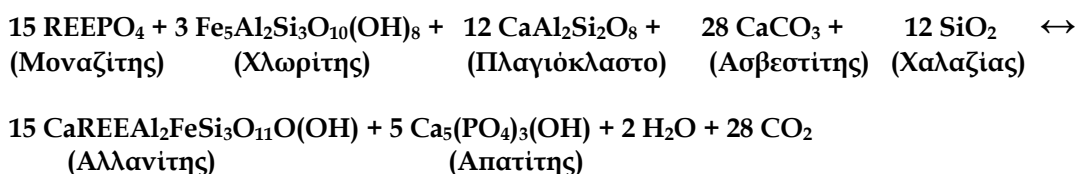
2.5.2 Αλλανίτης σε μεταμορφωμένα συστήματα

Ο αλλανίτης βρίσκεται σε πηλικά, βασικά πετρώματα, καθώς επίσης σε γρανιτικούς γνεύσιους, σε ανθρακικά πετρώματα σε περιβάλλοντα μεταμόρφωσης Buchan, Barrovian, επαφής, σύγκρουσης, υπερυψηλής πίεσης σύγκρουσης και ζώνες υποβύθισης. Μεγάλη ποσότητα αυτού πιθανώς σχηματίζεται κατά την πρασινοσχιστολιθική φάση των μεταμορφικών αντιδράσεων όπου καταναλίσκεται κλαστικός ή πυριγενής μοναζίτης (Gieré & Sorensen, 2004). Οι Smith και Barreiro (1990) πρότειναν ότι ο μεταμορφικός αλλανίτης μετατρέπεται σε μοναζίτη μέσω πρόδρομων αντιδράσεων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 525°C.

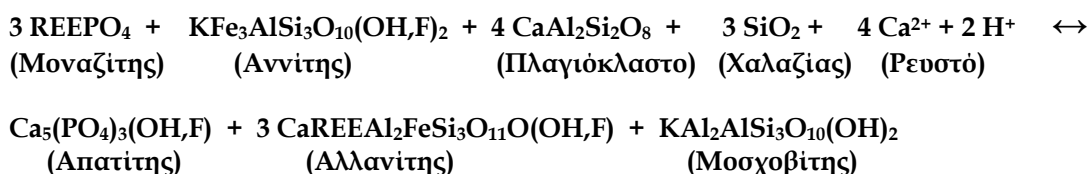
Σε περιβάλλοντα μεταμόρφωσης κατά Buchan και Barrow οι Wing et al. (2003) προσδιόρισαν ότι σε πηλικά πετρώματα ο κλαστικός μοναζίτης αποδομείται και σχηματίζεται μεταμορφικός αλλανίτης μέσω της αντίδρασης:



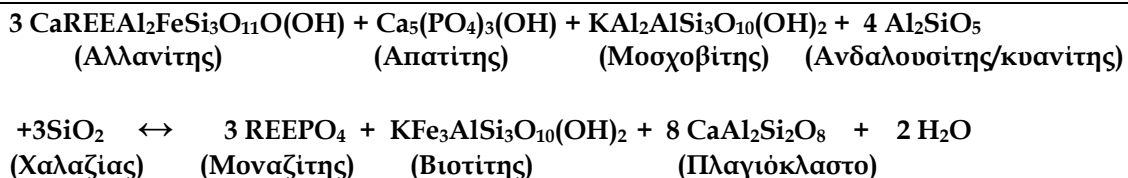
Στην μεταμόρφωση επαφής του πλουτωνίτη της Onawa στο Maine, όπου τα πηλικά πετρώματα δεν περιέχουν βιοτίτη, ανκερίτη και σιδηρίτη και περιέχουν χλωρίτη, πλαγιόκλαστα και ασβεστίτη, οι ίδιοι ερευνητές πρότειναν μια διαφορετική αντίδραση σχηματισμού αλλανίτη:



Ανέφεραν ότι η αντίδραση σχηματισμού αλλανίτη στους πηλίτες οφείλεται στη διήθηση υδατικών ρευστών. Οι αντιδράσεις αυτές είναι όμοιες με εκείνες που είναι υπεύθυνες για την αποδόμηση του μοναζίτη κατά τη διάρκεια της αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωσης των γρανιτικών πετρωμάτων στις ανατολικές Άλπεις καθώς και σε ορθογενείς από τα δυτικά Καρπάθια. Τέλος, πρότειναν την αντίδραση:

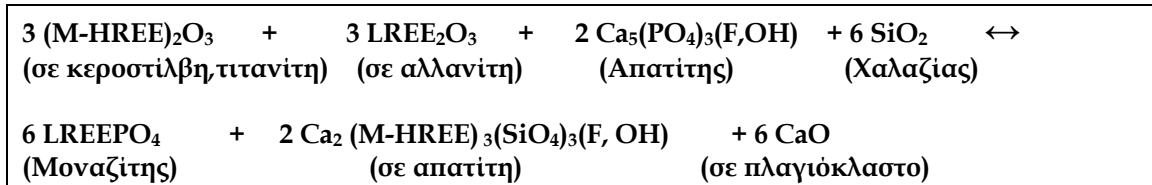


Οι Wing et al. (2003) αναφέρουν ότι και στους τρεις τύπους περιβαλλόντων που μελέτησαν (Buchan, Barrovian και μεταμόρφωσης επαφής), ο μοναζίτης σχηματίζεται μέσω αποδόμησης του μεταμορφικού αλλανίτη σε συνθήκες που χαρακτηρίζονται από αρχική εμφάνιση είτε ανδαλουσίτη, κυανίτη ή σταυρόλιθου μαζί με απατίτη, μοσχοβίτη, βιοτίτη, πλαγιόκλαστο και χαλαζία. Επίσης πρότειναν την αντίδραση:

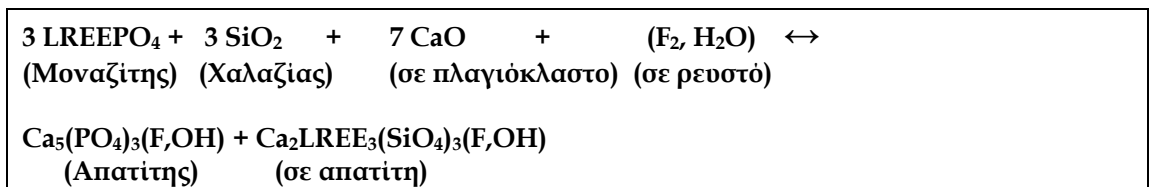


Η εμφάνιση νέου μοναζίτη σε πετρώματα που είτε περιέχουν είτε όχι αργιλοπυριτικά ορυκτά δείχνει όμοιες συνθήκες πίεσης-θερμοκρασίας και για τις ισόβαθμες του μοναζίτη και των αργιλοπυριτικών. Έτσι, η σειρά κλαστικός ή πυριγενής μοναζίτης $\leftrightarrow$ μεταμορφικός αλλανίτης $\leftrightarrow$ μεταμορφικός μοναζίτης αναμένεται κατά την πρόδρομη πρασινοσχιστολιθική μέχρι αμφιβολιτική φάση μεταμόρφωσης πηλικών πετρωμάτων. Η συμπεριφορά του μεταμορφικού αλλανίτη ή μοναζίτη στην μετάβαση από την αμφιβολιτική στην γρανουλιτική φάση μελετήθηκε από τους Bingen et al. (1996). Ύστερα

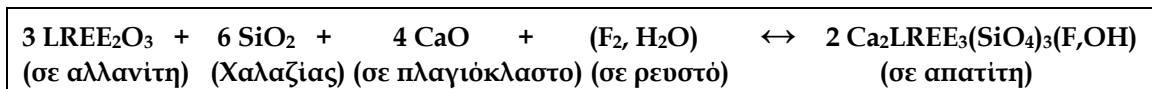
από μελέτη ορθογενέσεων της ΝΔ Νορβηγίας, διατύπωσαν τρεις αντιδράσεις οι οποίες απαιτούν την συνεισφορά τόσο από των ουσιωδών συστατικών του πετρώματος όσο και των εποσιωδών ορυκτών:



Η αντίδραση αυτή θα εκκινούσε την αποδόμηση είτε του πυριγενούς είτε του μεταμορφικού αλλανίτη, για την δημιουργία μεταμορφικού μοναζίτη μαζί με απατίτη πλούσιο σε lessingite. Στην ισοβάθμη του ορθοπυρόξενου, ο απατίτης εμπλουτίζεται περαιτέρω σε LREE και Th, είτε εξαιτίας της μερικής αποδόμησης του μοναζίτη:



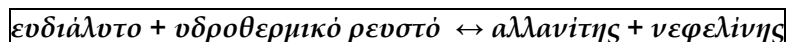
ή την τελική εξαφάνιση του αλλανίτη:



2.5.3 Αλλανίτης σε μετασωματικά συστήματα

Η δημιουργία μετασωματικού αλλανίτη έχει αναφερθεί σε πολλά γεωλογικά περιβάλλοντα. Ο Pantó (1975) περιέγραψε δευτερογενή αλλανίτη που σχηματίστηκε από την αποδόμηση αστρίων. Ομοίως, οι Ward et al. (1992) παρατήρησαν ότι η διάχυτη υδροθερμική εξαλλοίωση του γρανίτη Dartmoor (ΝΔ Αγγλία) είχε οδηγήσει σε κινητοποίηση των REE από άστριο και βιοτίτη (με σύνδρομες φάσεις μοναζίτη, ξενότιμο, απατίτη και ζirkόνιο), αλλά τόνισαν ότι τα REE μετατρέπονταν *in situ* σε δευτερογενή ορυκτά συμπεριλαμβανομένου του αλλανίτη και του επιδότου.

Ο αλλανίτης έχει επίσης περιγραφεί ως προϊόν αποδόμησης του ευδιάλυτου στο μικροσυνήιτη στην επαρχία Gardar, Ν. Γροιλανδία (Coulson, 1997). Εκεί το ευδιάλυτο αντέδρασε με υδροθερμικά ρευστά:

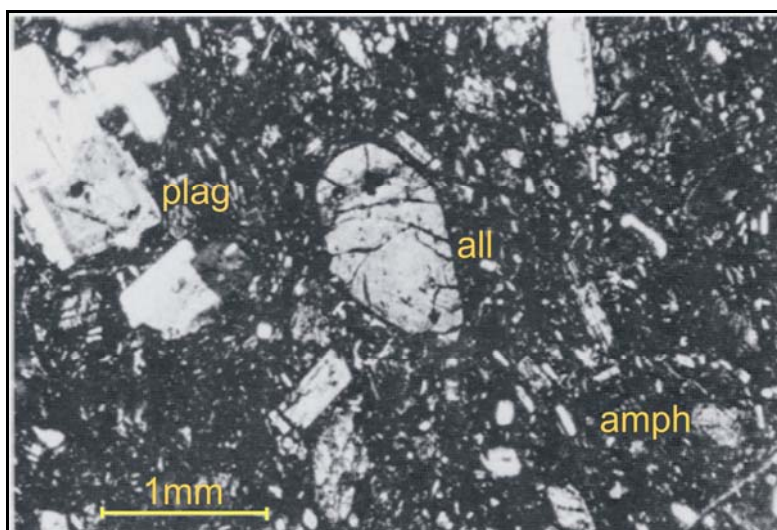


2.6 Το ορυκτό αλλανίτης στον Ελλαδικό χώρο

Από τα μέσα της δεκαετίας του '80 υπάρχουν αναφορές διάφορων ερευνητών σχετικά με την ύπαρξη του ορυκτού των σπανίων γαιών αλλανίτη στον ελλαδικό χώρο. Ο αλλανίτης απαντάται ως επί το πλείστον ως επουσιώδες ορυκτό σε πληθώρα γεωλογικών περιβαλλόντων. Ακολούθως αναφέρονται αναλυτικά οι ερευνητές καθώς και η περιγραφές των εμφανίσεων του ορυκτού αλλανίτη.

Αρχικά, αναφέρεται η ύπαρξη αλλανίτη ως επουσιώδες ορυκτό μέσα σε αμφιβολίτες στην περιοχή της Καλλιθέας στο Δυτικό άκρο της Σάμου, μαζί με απατίτη και ζirkόνιο. Σχηματίζει υπιδιόμορφους έως ξενόμορφους κρυστάλλους που παρουσιάζουν ισχυρό πλεοχρωισμό (Mezger & Okrusch, 1985).

Στην περιοχή του Πόρου στην ΝΑ Πελοπόννησο ανιχνεύτηκαν κρύσταλλοι πρωτογενούς αλλανίτη μέσα σε ανδεσιτικά πετρώματα (Mitropoulos, 1987). Θεωρείται ότι ο σχηματισμός των κρυστάλλων του αλλανίτη αντικατοπτρίζει την εξέλιξη της κρυστάλλωσης των ανδεσιτικών πετρωμάτων στα οποία απαντάται ο αλλανίτης. Τα ανδεσιτικά αυτά πετρώματα είναι τα πιο βασικά πετρώματα στα οποία έχει αναφερθεί ύπαρξη αλλανίτη. Ο αλλανίτης εμφανίζεται με τη μορφή υπιδιόμορφων διακριτών κρυστάλλων που φτάνουν τα 2 mm και δεν δείχνουν συσχέτιση με άλλα ορυκτά. Στις λεπτές τομές ο αλλανίτης εμφανίζεται με ανοικτό πρασινοκάστανο χρώμα, ελαφρώς ανισότροπος, δίχως σχισμό, εξαλλοίωση ή ζώνωση (Σχ. 2.6.1). Ο αλλανίτης από τον Πόρο περιέχει 8,66% Ce_2O_3 , 4,22% La_2O_3 , 2,63% Nd_2O_3 , 0,86% Pr_2O_3 , 0,47% Y_2O_3 και 1,35% ThO_2 .



Σχήμα 2.6.1: Πρωτογενής φαινοκρύσταλλος αλλανίτη σε ανδεσίτη από τον Πόρο (Nic. +) (Mitropoulos, 1987)

Στη συνέχεια, οι Henjes-Kunst et al. (1988) υποστήριξαν ότι ανεξάρτητα με τον τύπο πετρώματος, όλοι οι διαφορετικοί γρανιτοειδείς τύπου I του Αιγαίου περιέχουν το ίδιο συνονθύλευμα από επουσιώδη ορυκτά όπως σφήνα, αλλανίτη, απατίτη, ζirkόνιο και ουρανιοθορίτη.

Ως επουσιώδες ορυκτό ο αλλανίτης αναφέρεται και σε μιγματίτες της Κεντρικής Ροδόπης σύμφωνα με τους Kotrouli et al. (1991), καθώς και στο σύμπλεγμα της Σκαλωτής στην Ροδόπη μαζί με σφήνα και ζirkόνιο. Οι χημικές αναλύσεις των σπανίων γαιών στη Ροδόπη δίνουν: Ce= 32.8-96 ppm, La=16.6-52.5 ppm, Nd= 13-42 ppm, Sm=

2.91-6.6 ppm, Eu= 0.61-1.37 ppm, Tb= 0.27- 0.7 ppm, Yb= 0.51- 2.19 ppm, Lu= 0.08- 0.4 ppm (Jones et al., 1992).

Οι Perdikatsis & Papastavrou (1993) ασχολήθηκαν εκτενώς με τον μη μεταμικτικό αλλανίτη σε skarn της Σερίφου και τον μελέτησαν οπτικά, με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-χ και μέσω μικροανάλυσης. Η Σέριφος γεωλογικά ανήκει στην Αττικο-Κυκλαδική μάζα της Πελαγονικής massif και αποτελείται, ως ένα τμήμα ενδιαμέσου κρυσταλλικής ζώνης εντός της Αλπικής ορογενετικής σειράς των Ελληνίδων, κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα τα οποία χαρακτηρίζονται από τουλάχιστον τρία διαφορετικά μεταμορφικά γεγονότα. (Duerr et al., 1978): (M1): Φάση γλαυκοφανών σχιστολίθων, καθολική μεταμόρφωση, χρονολογείται στο 45-50 Ma (Altherr et al., 1982), (M2): Φάση πράσινων σχιστολίθων, καθολική μεταμόρφωση, χρονολογείται στο 25-30 Ma (Altherr et al., 1982), (M3): Μεταμόρφωση επαφής με χαμηλές πιέσεις, σχετιζόμενη με τοπικό γρανιτοειδή πλουτωνισμό, χρονολογείται περίπου στο 10 Ma (Duerr et al., 1978). Η γρανιτική διείσδυση (μικροκοκκώδης βιοτιτικής-κεροσιλβη, γρανοδιορίτης, I-type) προκάλεσε το σχηματισμό κερατιτών και την δημιουργία του περιβάλλοντος skarn στο ήδη μεταμορφωμένο (M1+M2) υπόβαθρο. Αυτά τα πετρώματα αντιπροσωπεύουν την μεταμορφική φάση M3. Τα μετασωματικά φαινόμενα είναι ευρέως διαδεδομένα στο νησί κατά μήκος της βορείου καθώς και της νοτίου επαφής του γρανοδιορίτη με το υπόβαθρο και εκτείνονται σε αρκετά χιλιόμετρα έχοντας πάνω από 1000 m πλάτος και 100 m πάχος. Ασβεστολιθικό-, μαγνησιούχο- και πυριτικό skarn κάνουν την εμφάνισή τους με πιο συνηθισμένο το φαινόμενο της διήθησης κατά τη διάρκεια των μετασωματικών διεργασιών.

Μεγάλης έκτασης skarn έχει σχηματιστεί κυρίως στο κεντρικό και δυτικό τμήμα του νησιού, επιδεικνύοντας μια ασυνήθιστη ανάπτυξη ορυκτών και ευδιάκριτη μετασωματική ζώνωση, στην οποία διακρίνονται σιδηρούχα κοιτάσματα (μαγνητίτης, αιματίτης, λειμωνίτης) και σε μικρότερες ποσότητες Cu, Pb-Zn και F-Ba μεταλλοφορίες (Papastavrou & Zografou, 1979). Ο σχηματισμός skarn έχει τουλάχιστον 1-20 m πάχος, 60-80 m πλάτος και 150 m μήκος.

Το πέτρωμα που φιλοξενεί τον αλλανίτη στο skarn της Σερίφου είναι κυρίως γαρνιερίτης (>50% ανδραδίτη). Η περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες στον ανδραδίτη, το οποίο είναι το κύριο ορυκτό γαρνιερίτη, κυμαίνεται για La: 25-70ppm και για Ce: 28-80 ppm. Για συνυπάρχοντα επίδοτα αυτές οι τιμές είναι La: 400 ppm, Ce: 300 ppm. Οι υψηλότερες τιμές στα επίδοτα εξηγούνται από τις ομοιότητες της δομής τους με εκείνη του αλλανίτη. Ο αλλανίτης συμμετέχει στο πέτρωμα κατά 1-3%. Ο αλλανίτης εμφανίζεται σε δυο μορφές: α) ως συστατικό μαζί με ανδραδίτη, επίδοτο, ενδεβεργίτη, αλβίτη και β) με τη μορφή φλεβών μαζί με επίδοτο, ± ανδραδίτη, χαλαζία, ± μαγνητίτη, διοψίδιο, ± αλβίτη. Στην πρώτη περίπτωση είναι λεπτόκοκκος ή αδρόκοκκος, μέχρι 5cm.

Οι φλέβες διασχίζουν τον γαρνιερίτη που φέρει τον αλλανίτη. Ο αλλανίτης παρουσιάζει έναν κυμαινόμενο βαθμό μετάμιξης εξαιτίας της περιεκτικότητάς της δομής του σε ραδιενεργά στοιχεία. Καλά κρυσταλλωμένος αλλανίτης είναι σχετικά ασυνήθιστος. Αντιθέτως, ο αλλανίτης της Σερίφου είναι πολύ καλά κρυσταλλωμένος (μη μεταμικτικός), με εκτεταμένη πλεοχρωική άλω ανεπτυγμένη σε μεγάλους κόκκους. Οι δείκτες διάθλασης για πράσινο φως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης: $n_{\alpha}=1,750$, $n_{\beta}=1,760$, $n_{\gamma}=1,776$, $2V_{\alpha}=60^{\circ} \pm 5$. Ο πλεοχρωισμός είναι υψηλός: n_{α} = ανοικτό καστανό, n_{β} =σκούρο καστανό, n_{γ} =σκούρο ερυθροκάστανο. Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι ιδιόμορφοι και παρουσιάζουν συχνά διδυμία κατά (100). Το επίπεδο των οπτικών οπτικών αξόνων είναι παράλληλο στο (010) και η γωνία κατάσβεσης μεταξύ n_{ω} και c -άξονα προσδιορίστηκε ως: $n_{\alpha}^{\wedge}c$ = περίπου 44° . Οι οπτικές ιδιότητες του αλλανίτη της Σερίφου είναι σε συμφωνία με εκείνες στη βιβλιογραφία (Troeger, 1969), (Deer et al.,

1962). Η πυκνότητα προσδιορίστηκε σε μεμονωμένους κρυστάλλους ως $D = 3,772 \text{ g/cm}^3$ σε κόκκους μέχρι 200mg. Ο ορυκτολογικός τύπος σύμφωνα με τη μικροανάλυση είναι: **(Ca_{1.427} La_{0.32} Ce_{0.287} Pr_{0.01} Nd_{0.023})_{2.07} (Al_{1.87} Fe³⁺_{0.13} Fe²⁺_{0.552} Fe³⁺_{0.0232} Mg_{0.063} Mn_{0.016})_{0.87} Si_{3.04} O_{12.5}**

Οι παράμετροι του πλέγματος είναι: $a_0 = 8,905 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,699 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,131 \text{ \AA}$, $\beta = 114,97^\circ$. Η εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής του αλλανίτη προέκυψε από τη μέθοδο “Rietveld” και ακολούθως έγινε σύγκριση με τη βιβλιογραφία. Η χημική σύσταση του αλλανίτη προσδιορίστηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροαναλυτή. Οι αναλύσεις των αλλανιτών δίνονται στον Πίνακα 2.6.1.

Πίνακας 2.6.1: Αποτελέσματα μικροαναλύσεων από τη Σερίφο (Perdikatsis & Papastavrou, 1993)

	A (N=10)		B (N=7)		C (N=7)		D (N=3)		E (N=6)		
	c %	cation	c %	cation	c %	cation	c %	cation	c %	cation	
SiO ₂	33,74	3,040	33,63	3,000	34,53	2,996	34,33	2,924	33,73	3,008	Si
Al ₂ O ₃	17,58	1,870	18,90	1,987	19,57	2,001	19,80	1,988	17,80	1,872	Al
FeO	12,24	0,552	12,54	0,501	12,51	0,361	15,63	0,259	13,89	0,475	Fe ⁺²
Fe ₂ O ₃		0,372		0,440		0,547		0,854		0,561	Fe ⁺³
MgO	0,47	0,063	0,48	0,064	0,52	0,067	0,25	0,032	0,44	0,058	Mg
CaO	14,76	1,427	15,08	1,442	16,91	1,572	17,70	1,614	15,40	1,472	Ca
TiO ₂	0,17	0,011	0,08	0,005	0,21	0,014	0,27	0,018	0,07	0,005	Ti
MnO	0,22	0,016	-	-	0,15	0,011	0,51	0,037	0,12	0,009	Mn
La ₂ O ₃	9,63	0,320	8,23	0,271	7,44	0,238	3,87	0,122	8,35	0,275	La
Ce ₂ O ₃	8,69	0,287	7,89	0,258	5,09	0,162	4,36	0,136	7,31	0,239	Ce
Pr ₂ O ₃	0,30	0,010	0,31	0,010	0,32	0,010	0,17	0,005	0,28	0,009	Pr
Nd ₂ O ₃	0,71	0,023	0,62	0,002	0,64	0,020	0,31	0,009	0,47	0,015	Nd
ThO ₂	0,10	0,002	0,10	0,020	0,10	0,002	0,05	0,001	0,09	0,002	Th
UO ₂	0,01										U
Σ											
Ca,REE		2,07		2,003		2,004		1,888		2,012	
Σ Al, Fe, Mg, Mn		2,885		2,997		3		3,188		2,980	
Σ cations		8		8		8		8		8	
Oxygens		12,5		12,5		12,5		12,5		12,5	

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, ο μέσος χημικός τύπος του αλλανίτη γράφεται: Ca 1,505 άτομα, REE 0,49 άτομα, Al 1,944 άτομα και Fe 0,984 άτομα ή **(Ca,REE)_{1.995} (Al,Fe)_{2.928} Si₃O_{12.5}**.

Ο αλλανίτης της Κεντρικής Σερίφου αποτελεί την πρώτη γνωστή εμφάνιση ορυκτών των ελαφρών σπανίων γαιών στην Αττικοκυκλαδική Μάζα (ACM) στο Αιγαίο και στην Ελλάδα. Ο μη-μεταμικτικός χαρακτήρας του αλλανίτη της Σερίφου είναι σε καλή συμφωνία με την γενετική και χωρική συσχέτιση με τον πολύ νέο γρανοδιορίτη της Σερίφου, ο οποίος είναι μέρος από τον μεγάλο λακκόλιθο της Αττικοκυκλαδικής Μάζας (Altherr et al., 1982). Στηριζόμενοι α) Στις χαμηλές τιμές La και Ce στα δολομιτικά μάρμαρα (<6-12 ppm) καθώς και στους «λευκούς» γενεύσιους (20-30 ppm) καθώς και β) Σε στοιχεία πεδίου, όπως την θέση μιας εμφάνισης αλλανίτη με τη μορφή φλεβών (αλλανίτη-αλβίτη-ανδραδίτη-χαλαζία) που διατρέχει τον γρανοδιορίτη και η οποία αναγνωρίζεται ως ο τροφοδότης REE στην ζώνη των μετασωματικών διεργασιών, οι θερμοκρασίες σχηματισμού του ανδραδιτικού skarn, οι οποίες είναι πολύ κοντά σε εκείνες της κρυστάλλωσης του μαγνητίτη (550 °C) (Salemink, 1985) και επιλέον ότι οι συγκεντρώσεις αλλανίτη υπάρχουν μόνο στο ανδραδιτικό συμπαγές skarn, οι

Perdikatsis & Papastavrou (1993) αναφέρουν την ύπαρξη γενετικής συσχέτισης μεταξύ του αλλανίτη και του γρανοδιορίτη.

Σε γρανιτοειδή πετρώματα (PGC) της Θεσσαλίας έχει παρατηρηθεί ιδιόμορφος αλλανίτης σε ζώνωση γύρω από επίδοτο ενώ το αρχικό μαγματικό συνονθύλευμα ήταν πλαγιόκλαστο + μικροκλινής + βιοτίτης + χαλαζίας ± αλλανίτης ± απατίτης ± τιτανίτης. Στα πετρώματα αυτά οι ομάδες των ορυκτών επισφραγίζονται από αλπική μεταμορφική ανακρυστάλλωση και ανάπτυξη ορυκτών (Kotopoulou et al., 2000). Οι μέγιστες τιμές των χημικών αναλύσεων των γρανιτοειδών για σπάνιες γαίες είναι οι εξής: La=58 ppm, Ce=103 ppm, Nd= 42 ppm, Sm= 7.4 ppm, Eu= 1.8 ppm, Tb= 0.9 ppm, Yb= 1.99 ppm, Lu= 0.30 ppm.

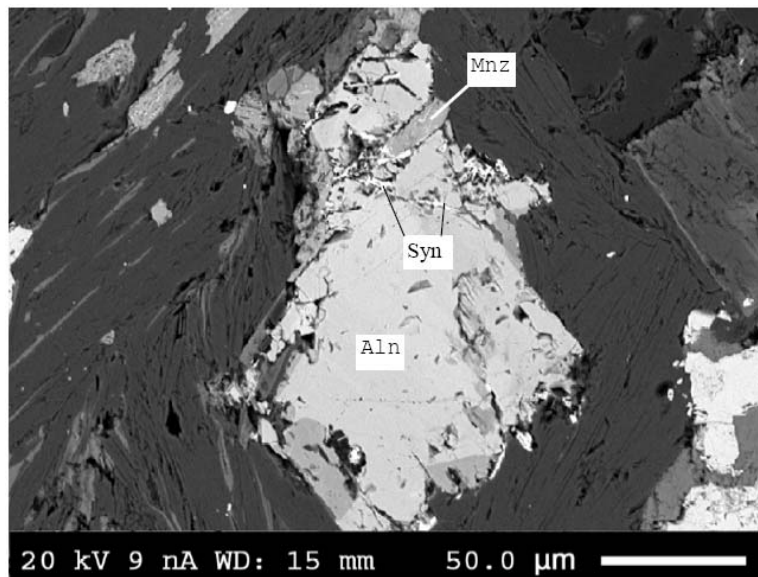
Οι Keay et al. (2001) μελέτησαν στο νησί της Νάξου τη σχέση μεταξύ μερικής τήξης και γρανιτικής διεύθυνσης σε ένα κλασικό Barrovian μεταμορφικό πεδίο. Η ακολουθία της μερικής τήξης, μεταμορφισμού τύπου Barrow και μαγματισμού στο σύμπλεγμα της Νάξου μπορεί να συσχετιστεί με αλλαγή από συμπίεση φλοιού έως εφελκυστικό τεκτονισμό στην περιοχή του Αιγαίου προκαλούμενα από αναστροφή (rollback) της υποβυθιζόμενης Αφρικανικής πλάκας κατά μήκος της Ελληνικής τάφρου. Οι οφθαλμοειδείς μιγματίτες της Νάξου είναι μεσοκοκκώδεις γρανιτικοί γνεύσοι. Αποτελούνται κυρίως από λευκοκρατικά ορυκτά με μόνο δευτερεύον βιοτίτη, περιστασιακά συγκεντρωμένο σε πλούσια σε μαρμαρυγίες συσσωματώματα. Στη συνέχεια σημειώνεται η ύπαρξη ζirkονίου ως επουσιώδους φάση μαζί με μοναζίτη, τιτανίτη και αλλανίτη.

Σύμφωνα με τους Re-Piper et. al (2002), μια μεγάλη ποικιλία πλουτωνίων πετρωμάτων εμφανίζονται στην Δήλο, μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο πλουτωνίτη των Κυκλάδων. Ο χαλαζιακός διορίτης συνίσταται από πλαγιόκλαστα, κερροσίλβη, βιοτίτη, χαλαζία και υπολείμματα από κλινοπυρόξενο, με επουσιώδη τα ορυκτά τουρμαλίνη, αλλανίτη, μαγνητίτη, ιλμενίτη και απατίτη. Ο κυρίως γρανοδιορίτης είναι μέσος μέχρι αδρόκοκκος και σπάνια μεγακρυσταλλικός. Τα κύρια ορυκτά είναι πλαγιόκλαστα, K-άστριοι, χαλαζίας, και κερροσίλβη, με επουσιώδη τα βιοτίτης, αλλανίτης, απατίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, τουρμαλίνης, μαγνητίτης και ιλμενίτης. Οι μεγακρυστάλλοι αποτελούνται από K-άστριους.

Ακολουθώντας, ο αλλανίτης εντοπίζεται στη Σύρο σε εκλογίτη πλούσιο σε φενγκίτη ως πυρήνας που περιβάλλεται από επίδοτο. Τα λοιπά συστατικά του εκλογίτη είναι γρανάτες, ομφακίτικοι κλινοπυρόξενοι, φενγκίτης, καθώς επίσης και ρουτίλιο, σφήνα και ζirkόνιο. Αλβίτης και φλογοπίτης υπάρχουν ως δευτερογενή προϊόντα εξαλλοίωσης στα όρια των κόκκων (Putlitz et al., 2005).

Ο Ηλιόπουλος (2005) επεσήμανε την ύπαρξη αλλανίτη στον γρανίτη της Δυτικής Ικαρίας. Ο γρανίτης αυτός καταλαμβάνει το Δυτικό ήμισυ του νησιού και καλύπτει έκταση ίση περίπου με 140 km². Οι Altherr et al. (1982) τον χαρακτηρίζουν ως κατακλαστικό I-τύπου λευκογρανίτη. Τα κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του είναι πλαγιόκλαστα, K-ούχοι άστριοι με χαρακτηριστική περθιτίωση, χαλαζίας και βιοτίτης, ενώ ως συνοδά ορυκτά συμμετέχουν κατά τύπους μοσχοβίτης, κερροσίλβη και σπανιότερα τουρμαλίνης, σφήνα, ζirkόνιο, γρανάτης, απατίτης, αλλανίτης και τιτανομαγνητίτης. Ο Ηλιόπουλος (2005) παρατήρησε ιδιόμορφους κρυστάλλους καθαρού αλλανίτη σε αρκετά από τα δείγματα που μελέτησε. Επίσης ανέφερε εξαλλοιωμένους κρυστάλλους αλλανίτη που αποτελούνται από ένα σκελετό οξειδίων του σιδήρου που μιμείται την τυπική ζώνωση των κρυστάλλων του αλλανίτη, και ο οποίος πληρώνεται από νεοσχηματισμένο μοναζίτη και ανθρακικά ορυκτά σπάνιων γαιών (π.χ. συνγχισίτης), ενώ στα νεοσχηματισμένα αυτά ορυκτά παγιδεύονται σπάνιες γαίες, θόριο και μέρος του ουρανίου από τον αλλανίτη (Σχήμα 2.6.2). Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις

αλλανιτών από τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ικαρίας σε σπάνιες γαίες είναι: Ce_2O_3 3,15-9,17%, La_2O_3 2,52-5,86%, Pr_2O_3 0-0,50%, Nd_2O_3 0-5,05%, Sm_2O_3 0-0,80% και ThO_2 0-2,91%.



Σχήμα 2.6.2: Μικροφωτογραφία οπίσθια σκέδασης κρυστάλλου αλλανίτη (Aln) από δείγμα μεταβωξίτη. Οι ρωγμές του πληρώνονται δευτερογενώς από μοναζίτη (Mnz) και συνχιώιτη (Syn) (Ηλιόπουλος, 2005)

Οι Κεραμιδάς et al (2005) στη μελέτη τους για το μαγματικό επίδοτο από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας αναφέρουν την ύπαρξη αλλανίτη σε μικρές ποσότητες. Τα πλουτωνικά πετρώματα της Σιθωνίας, τα οποία στη σύστασή τους κυμαίνονται από τοναλίτες μέχρι λευκογρανίτες, παρουσιάζουν χαρακτήρες ασβεσταλκαλικών πετρωμάτων και έχουν ηφκαινική ηλικία (Christofides et al. 1990). Αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστα, K- αστρίους, βιοτίτη και κεροσίτη. Σε επουσιώδη ποσά υπάρχουν επίδοτο, αλλανίτης, απατίτης τιτανίτης και μαγνητίτης. Οι χημικές αναλύσεις των σπανίων γαιών στα επίδοτα της Σιθωνίας είναι: La 35,0 ppm, Ce 56,0 ppm, Pr 6,5 ppm, Nd 28,0 ppm, Sm 5,2 ppm, Eu 1,9 ppm, Gd 4,4 ppm, Tb 0,5 ppm, Dy 2,4 ppm, Ho 0,4 ppm, Er 1,2 ppm, Tm 0,2 ppm, Yb 1,0 ppm, Lu 0,2 ppm.

Σύμφωνα με τον Μαστρακά (2006) στον πλουτωνίτη της Τήνου, ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ γρανοδιοριτικής έως λευκογρανιτικής σύστασης, ο αλλανίτης απαντάται στα συνοδά ορυκτά μαζί με τιτανίτη, χλωρίτη και μεταλλικά ορυκτά. Αναλυτικότερα, η ορυκτολογική σύσταση του πλουτωνίτη εκτιμάται ως εξής: χαλαζίας (23,9-39,4%), K-σύχοι άστριοι (14,1-30,1%), πλαγιόκλαστα (23,1-44%), βιοτίτης (6,7-12,3%), κεροσίτη (0-3,9%) και επουσιώδη (τιτανίτης, αλλανίτης, χλωρίτης, μεταλλικά) (0,6-5,2%). Ο αλλανίτης αντιπροσωπεύεται από υπιδιόμορφους - κυρίως επιμήκεις - ζωνώδεις κρυστάλλους. Από την οπτική συμπεριφορά του συμπεραίνεται ότι ανήκει στις μη μεταμικτικές καταστάσεις του ορυκτού και όσον αφορά την σύστασή του το ποσοστό των Ce+La+Th αντιστοιχεί στο 20 % αυτής. Οι αμετάμικτοι αλλανίτες όπως είναι και οι συγκεκριμένοι, έχουν γενικό τύπο: $\text{X}_2\text{Y}_3\text{Z}_3 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$ όπου $\text{X}=\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th}, \text{Mn}$, $\text{Y}=\text{Al}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Mg}, \text{Ti}$ και $\text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$, και σπανίως Be. Ενδεικτικά, οι χημικές αναλύσεις των σπανίων γαιών από διάφορα σημεία του πλουτωνίτη είναι: La_2O_3 3,96-4,99%, Ce_2O_3 14,56-18,37%, ThO_2 2,221-3,30%.

Στο πλουτωνικό σύμπλεγμα της Σιθωνίας οι τοναλίτες και γρανοδιορίτες είναι κυρίως μεσοκοκκώδεις, και εμφανίζουν γενικά προσανατολισμένη δομή. Τα

μελανοκρατικά συστατικά αντιπροσωπεύονται από βιοτίτη και κεροσίλβη. Τα φελικά συστατικά είναι χαλαζίας, πλαγιόκλαστα και K-άστριοι. Χαρακτηριστικοί ιδιόμορφοι κρύσταλλοι επιδότου είναι πάντοτε παρόντες, και μερικές φορές περικλείουν αλλανίτη. Επουσιώδη ορυκτά είναι ο τιτανίτης, ο απατίτης, το ζirkόνιο και αδιαφανή ορυκτά, κυρίως μαγνητίτης και ιλμενομαγνητίτης. Στον Πίνακα 2.6.2 παρουσιάζονται οι αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των σπανίων γαιών στα διάφορα πετρώματα της Σιθωνίας (Christofides et al., 2007).

Πίνακας 2.6.2: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις σπανίων γαιών του πλουτωνικού συμπλέγματος της Σιθωνίας

Τύπος πετρώματος *	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	(La/Sm) _{CN}	(La/Yb) _{CN}	(Gd/Yb) _{CN}	Eu/Eu	ΣREE
MME-M	77	142	56	9.3	1.7	5.4	5.1	0.84	2.4	2.6	0.35	4.6	18	0.80	0.66	303
MME-T	52	94	40	6.4	1.4	3.4	3.1	0.46	1.3	1.4	0.18	4.5	23	0.94	0.85	204
HBTon	72	127	45	6.1	1.4	2.8	2.5	0.41	0.87	0.91	0.10	6.5	48	1.2	0.87	259
HBTon	42	78	30	4.5	0.93	1.9	2.1	0.31	0.85	0.81	0.09	5.2	32	0.98	0.83	161
HBTon	67	121	43	6.0	1.2	2.6	2.5	0.38	0.91	0.94	0.11	6.1	43	1.1	0.78	245
HBTon	54	98	39	6.2	1.3	3.2	3.2	0.51	1.3	1.3	0.15	4.7	26	1.0	0.82	207
HBTon	32	60	24	4.0	0.97	1.9	1.9	0.34	0.84	0.8	0.10	4.4	24	0.95	0.95	127
HBGd	38	69	26	3.8	0.88	1.6	1.7	0.27	0.71	0.74	0.10	5.5	31	0.90	0.93	143
HBGd	40	72	26	3.8	0.85	1.6	1.7	0.29	0.68	0.71	0.10	5.8	34	0.92	0.90	148
HBGd	41	72	26	3.7	0.8	1.4	1.6	0.26	0.67	0.7	0.10	6.0	35	0.86	0.89	148
HBGd	34	60	22	3.3	0.75	1.4	1.5	0.25	0.65	0.64	0.10	5.6	32	0.91	0.92	125
HBGd	49	88	30	4.0	0.88	1.6	1.7	0.28	0.69	0.77	0.10	6.7	39	0.85	0.89	177
HBGd	36	64	24	3.5	0.74	1.4	1.6	0.28	0.69	0.68	0.10	5.7	32	0.85	0.87	133
BGd	42	76	29	4.3	0.93	2.3	2.3	0.41	1.0	0.98	0.11	5.4	26	0.94	0.82	158
BGd	33	59	23	3.5	0.77	2.0	2.0	0.36	0.92	0.85	0.10	5.1	23	0.94	0.81	125
TMG	21	38	15	2.6	0.57	0.96	1.1	0.19	0.34	0.26	0.10	4.6	49	1.6	0.92	81
TMG	24	44	17	2.8	0.59	1.2	1.2	0.21	0.39	0.31	0.10	4.6	47	1.5	0.84	91
TMG	25	45	17	2.8	0.54	1.1	0.86	0.11	0.19	0.15	0.10	4.9	101	2.5	0.79	93
TMG	28	51	19	2.9	0.54	1.0	0.9	0.16	0.21	0.19	0.10	5.3	91	2.0	0.77	104
LGG	11	20	8.3	1.7	0.22	0.68	0.68	0.14	0.29	0.24	0.10	3.4	27	1.1	0.52	43
LGG	20	37	14	2.4	0.33	0.7	0.78	0.14	0.22	0.2	0.01	4.7	62	1.5	0.60	77
LGG	16	28	11	2.0	0.32	0.78	0.76	0.14	0.25	0.19	0.10	4.3	50	1.6	0.66	59
LGG	9.2	18	7.9	1.8	0.26	0.65	0.73	0.14	0.27	0.25	0.10	2.8	22	1.1	0.61	39
LGG	20	35	13	2.3	0.31	0.6	0.72	0.10	0.17	0.19	0.02	4.7	63	1.4	0.59	73
AP	4	8.2	3.8	1.1	0.12	0.34	0.89	0.17	0.5	0.46	0.10	2.0	5.3	0.48	0.46	20
AP	3	6.4	3	1.1	0.10	0.64	1.7	0.32	0.92	1.0	0.12	1.5	1.7	0.40	0.34	18
AP	4.5	9.8	4.6	1.4	0.09	0.72	1.2	0.22	0.63	0.61	0.10	1.8	4.5	0.62	0.25	24
DGb	55	119	57	9.6	2.3	5.3	4.6	0.76	1.8	1.8	0.23	3.2	19	1.1	0.90	258
DGb	32	70	37	6.7	1.5	3.9	3.5	0.57	1.5	1.4	0.18	2.6	14	1.0	0.84	157
Αμφιβολίτης	1.9	4.7	4.9	1.7	0.59	2.1	4.0	0.89	3.0	3.0	0.44	0.61	0.38	0.39	0.96	27
Γνεύσιος	29	61	30	6.5	0.65	3.7	3.3	0.44	1.0	0.76	0.08	2.4	23	1.8	0.37	136

*MME-M: μονζονιτικά φεμικά μικροκοκκώδη εγκλείσματα, MME-T: διοριτικά έως τοναλιτικά φεμικά μικροκοκκώδη εγκλείσματα, HBTon: κεροσιλβικός-βιοτιτικός τοναλίτης, HBGd: κεροσιλβικός-βιοτιτικός γρανοδιορίτης, BGd: βιοτιτικός γρανοδιορίτης, TMG: γρανοδιορίτης-γρανίτης, LGG: λευκογρανίτης, AP:απλίτες και πηγματοίτες, DGB:διορίτες και γάββροι.

Στην Σύρο ο αλλανίτης εμφανίζεται ως επουσιώδεις ορυκτά των mélange πετρωμάτων μαζί με απατίτη, ρουτίλιο, τιτανίτη, τουρμαλίνη, ζirkόνιο και μοναζίτη που σχηματίστηκαν στην ζώνη αντίδρασης κατά τη διάρκεια μετασωματικής δραστηριότητας (Miller et al, 2008). Ένα φυσικό εργαστήριο για τη μελέτη αντιδράσεων στην διεπιφάνεια πλακών-μανδύα βρίσκεται σε υψηλής θερμοκρασίας mélange, όπου ιζηματογενείς, βασικές και υπερβασικές λιθολογίες τοποθετούνται κατά σειρά και μεταμορφώνονται σε υψηλές P/T συνθήκες. Μια mélange ζώνη αυτού του τύπου βρίσκεται στην Βόρεια Σύρο, ενώ ζώνες μετασωματικής αντίδρασης (“blackwalls”) σχηματίστηκαν στην επαφή των μεταιζηματογενών κυανοσχιστολίθων και σερπεντινιτών. Πέντε διαφορετικές ζώνες εντός της επαφής αποτελούνται από τις εξής

ομάδες ορυκτών: (I) γλαυκοφανής + γρανάτης + φενγκίτης + επίδοτο, (II) γλαυκοφανής + επίδοτο + χλωρίτης, (III) χλωρίτης + επίδοτο + ομφακίτης ± αλβίτης (IV) χλωρίτης±τιτανίτης±ρουτίλιο±απατίτης και (V) σερπεντινίτης+χρωμίτης. Οι επουσιώδεις φάσεις όπως ο απατίτης, ο αλλανίτης, το ρουτίλιο, ο τιτανίτης, ο τουρμαλίνης, το ζirkόνιο και ο μοναζίτης είναι άφθονα στις ζώνες II με IV. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις είναι οι εξής: La 0,3-25 μg/g, Ce 3,7-86,1 μg/g, Nd <1-37,7 μg/g, Th 0,7-6,2 μg/g.

Σύμφωνα με τους Šarić et. al. (2009), ο γρανίτης Φανού (Β. Ελλάδα) έχει ένα εύρος στα ποσοστά πυριτίου μεταξύ 70-78% κ.β., κυμαινόμενες συγκεντρώσεις κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων και αξιοσημείωτα ομοιόμορφους λόγους ισοτόπων Sr/Nd. Οι Christofides et al. (1990) κατέληξαν ότι η εξέλιξη του γρανίτη Φανού κυριαρχήθηκε από διαδικασίες κλασμάτωσης (fractionation processes-FC). Επιπρόσθετα, οι Soldatos et al. (1993) ισχυρίστηκαν ότι τα συνοδά ορυκτά όπως ο αλλανίτης, ο τιτανίτης, ο απατίτης και το ζirkόνιο, τα οποία ελέγχουν αυστηρά το απόθεμα του πετρώματος σε ιχνοστοιχεία, έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες κλασμάτωσης. Οι αναλύσεις των σπανίων γαιών του γρανίτη κυμαίνονται: Ce= 20.1-109.7 ppm, Pr= 2.8-12.37 ppm, Nd= 7.1-37.6 ppm, Sm= 1.10-5.25 ppm, Eu= 0.14-1.24 ppm, Tb= 0.1-1.28 ppm, Dy= 0.71-7.9 ppm, Ho= 0.13-1.74 ppm, Er= 0.6-5.25 ppm, Tm= 0.12-0.82 ppm, Yb= 0.9-4.64 ppm, Lu= 0.17-0.71 ppm.

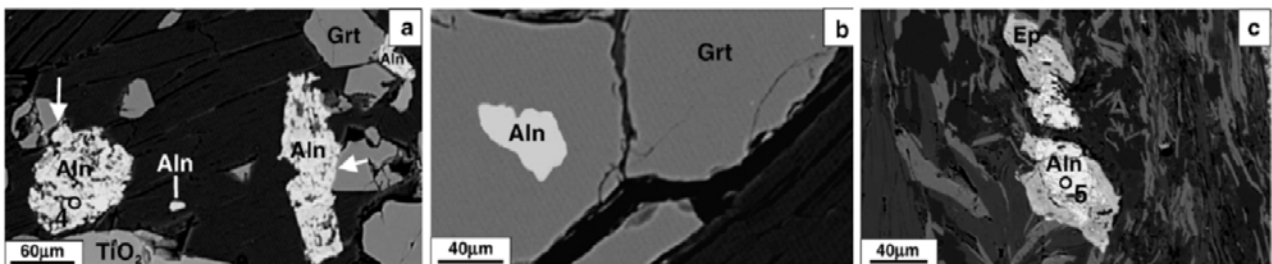
Στην περιοχή της Ροδόπης μελετήθηκαν από τους Mroskos et al. (2009) εγκλείσματα σε πορφυροβλάστες γρανατών από ηφαιστειακούς γνεύσιους που περιέχουν διαμάντια. Ο αλλανίτης συναντάται στα μονοφασικά εγκλείσματα μαζί με βιοτίτη, ζirkόνιο, απατίτη και μοναζίτη, ενώ κυριαρχούν ο χαλαζίας, το ρουτίλιο, ο κυανίτης και ο γραφίτης.

2.7 Το ορυκτό αλλανίτης στην Κρήτη

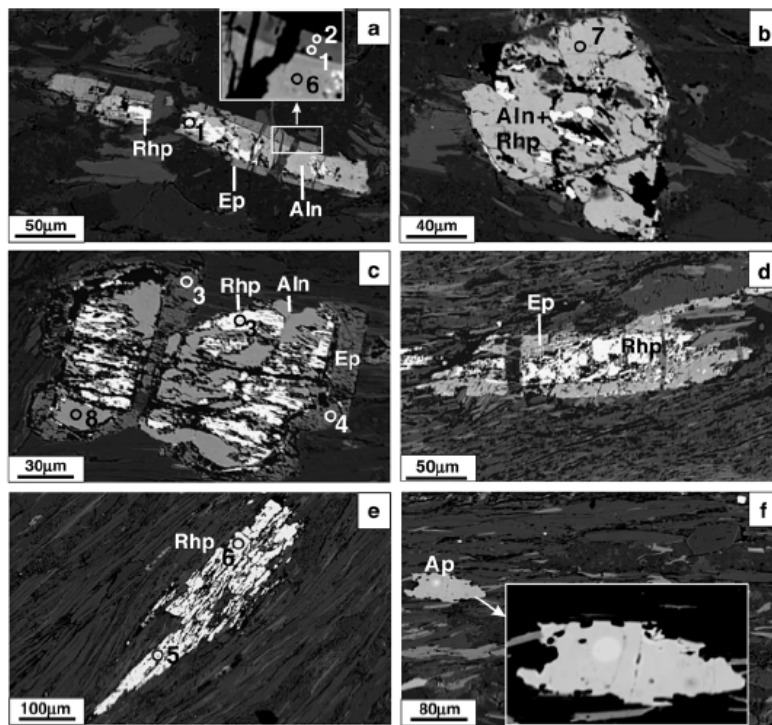
Όσον αφορά την περιοχή της Κρήτης, σύμφωνα με τους Krenn και Finger (2007) ανιχνεύτηκαν επουσιώδη ορυκτά σπανίων γαιών σε ακολουθία μεταπηλιτών αμφιβολιτικής φάσης στην Ανατολική Κρήτη οι οποίοι χαρακτηρίζονται από αλπική μεταμόρφωση χαμηλής θερμοκρασίας (~300 °C). Η σειρά κυριαρχείται από πλούσια σε Al-Ca μεταπηλιτικά ιζήματα, τα οποία περιέχουν αλλανίτη Παλαιοζωικής ηλικίας, δευτερογενή μοναζίτη Αλπικής ηλικίας με χαμηλά Υ ποσοστά (<0.6 wt.%) ή ραβδοφανή. Στοιχεία μικροδομής δείχνουν ότι κατά τη διάρκεια της αλπικής ορογένεσης πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη ανάπτυξη ραβδοφανή και αλπικού μοναζίτη εις βάρος του αλλανίτη. Ο αλλανίτης ήταν εμφανώς ασταθής και ενεργός στις δεδομένες συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την πεποίθηση ότι σε πολλές περιπτώσεις ο μοναζίτης και όχι ο αλλανίτης είναι η σταθερή LREE φάση σε χαμηλού βαθμού μεταμορφικές συνθήκες. Οι μελετώμενοι μεταπηλίτες ανήκουν στο προ-αλπικό υπόβαθρο του επονομαζόμενου φυλλιτικού-χαλαζιτικού καλύμματος της Ανατολικής Κρήτης. Η κρυστάλλωση των πετρωμάτων της αμφιβολιτικής φάσης ολοκληρώθηκε κατά τη διάρκεια του Άνω Παλαιοζωικού υπό Barroonian τύπου μεταμορφικές συνθήκες, σε τμήματα του υπόβαθρου κατά το Λιθανθρακοφόρο (υπόβαθρο-Μυρσίνη), σε άλλα τμήματα αργότερα κατά το Πέρμιο (ενότητα Καλαβρού). Βρέθηκε ότι μεγάλος αριθμός δειγμάτων περιέχουν αλλανίτη Παλαιοζωικής ηλικίας και μόνο λίγο μοναζίτη Παλαιοζωικής ηλικίας. Ο αλλανίτης τυπικά σχηματίζει μεγάλους, κυρίως επιμήκεις κρυστάλλους μέχρι 0,5 mm σε μέγεθος. Οι ιστολογικοί συσχετισμοί και χημικές Th-U-Pb χρονολογήσεις στηρίζουν την προ Αλπική του προέλευση.

Μια σημαντική επιπρόσθετη παρατήρηση είναι ότι σε αυτά τα μεταπηλιτικά δείγματα-που φέρουν τον αλλανίτη- σχηματίζονται πάντα νέα LREE-φωσφορικά (μοναζίτης ή ραβδοφανής) κατά τη διάρκεια του Αλπικού χαμηλής T μεταμορφισμού. Συσχετίσεις μικροδομής δείχνουν ότι αυτά τα δευτερογενή LREE-φωσφορικά αντικαθιστούν ευθέως τον παλαιότερο αλλανίτη και φαίνεται ότι τα περισσότερα από αυτά σχηματίζονται από μια πηγή αλλανίτη. Προφανώς, ο αλλανίτης ήταν ασταθής στις συνθήκες των χαμηλών T της Αλπικής μεταμόρφωσης. Αντίθετα, η συνύπαρξη του αλλανίτη με μοναζίτη Παλαιοζωικής ηλικίας δεν έχει παρατηρηθεί. Αυτό επιβεβαιώνει προηγούμενες μελέτες (Spear & Pyle, 2002; Wing et al., 2003) που προτείνουν ότι υπάρχει κάποιου είδους διαχωρισμός μεταξύ αλλανίτη και μοναζίτη στη φύση. Το γεγονός της ύπαρξης μεταμορφικού αλλανίτη ή μοναζίτη σε μεταπηλίτες αμφιβολιτικής φάσης φαίνεται ότι εξαρτάται σημαντικά από τις συγκεντρώσεις σε Al και Ca ολόκληρου του πετρώματος. Τα υψηλά ποσοστά Al και Ca ευνοούν την ανάπτυξη αλλανίτη (Wing et al., 2003), καθώς και οι θερμοκρασίες γύρω στους 500°C. Ακόμα και μεταπηλίτες με μέτριες περιεκτικότητες σε Al και Ca μπορεί να περιέχουν αλλανίτη σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών (Wing et al., 2003). Αυτό πιθανώς εξηγεί την παντελή απουσία πρωτογενούς μοναζίτη στους χαμηλού βαθμού μεταπηλίτες στο υπόβαθρο του Χαμεζίου που τονίστηκε από τους Finger et al. (2002) και επιβεβαιώθηκε από την μελέτη των Krenn και Finger (2007).

Η πετρογραφία των δειγμάτων δείχνει ότι η κυρίως ύπαρξη μοναζίτη ή αλλανίτη στους υψηλού βαθμού μεταπηλίτες της Μυρσίνης και του Καλαβρού ορίζεται κυρίως από τους χημικούς περιορισμούς ολόκληρου του πετρώματος. Τα δείγματα που φέρουν τον αλλανίτη έχουν πάντα υψηλά ποσοστά μαρμαρυγιών δηλαδή είναι Al-πλούσιοι μεταπηλίτες, ενώ δείγματα με μοναζίτη Παλαιοζωικής ηλικίας έχουν τυπικά υψηλότερα ποσοστά σε χαλαζία Al-φτωχοί μεταπηλίτες. Ο αλλανίτης στους χαμηλού βαθμού μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους του Χαμεζίου περιβάλλεται πάντοτε από μια λεπτό περίβλημα επιδότου (Σχήμα 2.7.1, 2.7.2), ενώ αντίθετα τίποτα τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στους υψηλού βαθμού μεταπηλίτες από την ενότητα της Μυρσίνης και του Καλαβρού. Θεωρείται, γενικά, γνωστό σε άλλα καθολικά μεταμορφικά περιβάλλοντα ότι η ανάπτυξη του αλλανίτη σε συνθήκες άνω πρασινοσχιστολιθικής έως κάτω αμφιβολιτικής φάσης συχνά καταλήγει με ένα οριακό περίβλημα επιδότου (Finger et al., 1998, Gieré and Sorensen, 2004).



Σχήμα 2.7.1: BSE εικόνες αλλανιτών στους μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους της Μυρσίνης και του Χαμεζίου. α) Ένα Grt-πλούσιο δείγμα από την ενότητα Μυρσίνη. Ο αλλανίτης αποτρέπει την ανάπτυξη γρανάτη (βέλη) β) Εικόνα του ίδιου δείγματος, με εγκλείσματα αλλανίτη σε γρανάτη που υποδηλώνουν ότι ο αλλανίτης είναι μέρος της παραγένεσης αμφιβολιτικής φάσης. γ) Αλλανίτης με περίβλημα επιδότου σε μεταπηλίτη από του χαμηλού βαθμού ενότητα Χαμέζι (Krenn & Finger, 2007)



Σχήμα 2.7.2: BSE εικόνες που παρουσιάζουν την αντικατάσταση του αλλανίτη από ραβδοφανή σε διάφορα στάδια. a–d) Μεταπηλίτες από την ενότητα Χαμέζι, παρατηρούνται τα διατηρημένα περιβλήματα επιδότου. e) Ολική αντικατάσταση αλλανίτη από ραβδοφανή σε μεταπηλίτη από την ενότητα Μυρσίνη. f) οριακή διαλυτοποίηση απατίτη σε δείγμα μεταπηλίτη από την ενότητα Μυρσίνη (Krenn και Finger, 2007)

Πρόσφατες μελέτες των Wing et al. (2003) υποδεικνύουν ότι σε πρόδρομης (prograde) μεταμόρφωσης μεταπηλίτες, ο μοναζίτης είναι γενικά σταθερός σε χαμηλούς μεταμορφικούς βαθμούς και αντιδρά σε αλλανίτη στην μέση/υψηλή πρασινοσχιστολιθική φάση, ακριβώς επάνω στην ισόβαθμη του βιοτίτη. Οι Wing et al. (2003) πρότειναν μια σημαντική πρόδρομη αντίδραση σχηματισμού αλλανίτη σε καθολικά μεταμορφικά περιβάλλοντα και η οποία είναι:

$$\text{Mnz} + \text{Ms} + \text{Ank} + \text{Sd} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Aln} + \text{Bt} + \text{Ap} + \text{CO}_2.$$

Στη συνέχεια, και τα δυο ορυκτά από αντικατάσταση αλλανίτη σχηματίστηκαν ταυτόχρονα στις ίδιες συνθήκες P,T (250–310 °C, 5–8 kbar σύμφωνα με τον Franz, 1992), αλλά υπό διαφορετικές δράσεις ρευστών. Η απευθείας αντικατάσταση του αλλανίτη από ραβδοφανή δείχνει ότι οι LREE ήταν σχετικά μη κινητικές κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, αν και ο φώσφορος θα πρέπει να τροφοδοτήθηκε μέσω ρευστού. Το ίδιο συμβαίνει και για το σχηματισμό των δευτερογενών Αλπικών μοναζιτών. Οι μικροδομές δείχνουν ότι η δημιουργία ραβδοφανή στον αλλανίτη έγινε κατά μήκος ρωγμών και ήταν προφανώς ελεγχόμενη από ρευστά. Πολύ μικρά δευτερογενή ορυκτά που περιέχουν θείο και χλώριο έχουν ενίοτε ανιχνευθεί κατά μήκος των ρωγμών και τα ρευστά που φέρουν αυτά τα στοιχεία κυκλοφορούν στο πέτρωμα. Ειδικότερα, το χλώριο μπορεί να συνέβαλλε αρκετά στην διαλυτότητα του απατίτη και ίσως του ξενοτίμου. Η μετανάστευση του φωσφόρου σε ρωγματομένο αλλανίτη μπορεί να συνοδεύεται από Y και HREE, εφόσον αυτά τα στοιχεία είναι εμπλουτισμένα στον ραβδοφανή και δε μπορεί να έχουν προέλθει μόνο από τον προϋπάρχοντα αλλανίτη. Το ξενότιμο θα ήταν μια εν δυνάμει πηγή. Εναλλακτικά, η αντικατάσταση γρανάτη από χλωρίτη και σερίκίτη μπορεί να ελευθέρωσε Y και HREE. Ελλείψει στοιχείων, θεωρείται ότι ο P, το Y και οι

HREE ήταν κινητικές σε μια σχετικά μικρή mm-cm κλίμακα. Στη συνέχεια αντιπροσωπευτικές αναλύσεις αλλανίτη και επιδότου εμφανίζονται στον Πίνακα 2.7 που ακολουθεί.

Πίνακας 2.7: Επιλεγμένες αναλύσεις επιδότου και αλλανίτη(Krenn & Finger, 2007)

Anal. No	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
SiO ₂	31.31	31.38	31.53	31.48	34.92	31.93	31.92	31.99	34.31	35.13	36.05	34.57
Al ₂ O ₃	18.00	17.88	19.03	17.03	23.89	20.14	19.41	19.64	22.89	24.01	25.25	23.84
CaO	10.22	9.81	10.69	10.12	16.53	11.74	12.10	11.63	15.15	16.55	17.68	16.77
FeO	12.07	12.34	11.05	13.03	8.16	9.89	10.90	10.40	8.35	8.07	7.47	7.86
MnO	0.35	0.32	0.68	0.71	0.15	0.12	0.13	0.12	0.16	0.14	0.08	0.11
MgO	<d.l.	<d.l.	0.07	0.20	<d.l.	0.09	0.09	0.08	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
Y ₂ O ₃	0.14	0.15	0.16	0.25	3.14	0.25	0.33	0.31	2.51	3.52	4.68	4.14
La ₂ O ₃	5.73	5.77	5.14	5.06	1.41	4.38	4.34	4.54	2.54	1.34	0.57	0.95
Ce ₂ O ₃	12.54	13.41	10.60	10.76	3.98	10.87	10.59	11.30	4.88	3.52	1.40	1.92
Pr ₂ O ₃	1.76	1.64	1.84	1.38	0.49	1.40	1.48	1.41	0.57	0.22	0.24	0.21
Nd ₂ O ₃	4.80	3.92	5.31	5.68	1.81	4.54	4.45	4.69	2.55	1.42	0.88	1.30
Sm ₂ O ₃	0.63	0.77	0.93	1.06	0.38	0.76	0.73	0.79	0.53	0.48	0.28	0.31
Gd ₂ O ₃	0.40	0.43	0.34	0.94	0.52	0.56	0.41	0.45	1.22	1.26	0.58	0.64
Dy ₂ O ₃	0.11	0.10	0.07	0.14	0.56	0.16	0.16	0.12	0.51	0.68	0.77	0.86
Er ₂ O ₃	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0.35	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0.26	0.43	0.47	0.41
Yb ₂ O ₃	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0.11	<d.l.	<d.l.	<d.l.	0.29	0.24	0.12	0.25
ThO ₂	0.21	0.17	0.10	0.12	0.33	1.04	1.13	0.99	0.58	0.32	0.23	0.37
UO ₂	<d.l.	<d.l.	0.10	<d.l.	0.30	<d.l.	0.12	0.13	0.24	0.29	0.58	0.63
Total	98.27	98.10	97.69	97.94	97.07	97.87	98.29	98.60	97.57	97.64	97.30	95.15
apfu/12.5O												
Si	3.006	3.019	2.995	3.035	3.014	2.988	2.991	2.995	3.021	3.019	3.024	3.017
Al	2.036	2.027	2.130	1.935	2.430	2.220	2.144	2.167	2.375	2.432	2.497	2.452
Ca	1.051	1.012	1.088	1.045	1.528	1.177	1.215	1.166	1.429	1.523	1.589	1.568
Fe	0.970	0.994	0.878	1.052	0.589	0.775	0.855	0.815	0.616	0.581	0.524	0.574
Mn	0.028	0.026	0.055	0.058	0.011	0.009	0.010	0.010	0.012	0.010	0.005	0.008
ΣREE +Y	0.914	0.920	0.844	0.892	0.451	0.783	0.771	0.808	0.537	0.452	0.376	0.402
Th +U	0.006	0.005	0.004	0.003	0.012	0.023	0.027	0.024	0.016	0.012	0.015	0.020
Mg	-	-	0.010	0.029	-	0.012	0.013	0.011	-	-	-	-
[A]	2.00	1.96	1.99	2.00	2.00	1.99	2.02	2.01	1.99	2.00	1.99	2.00
[M]	3.01	3.02	3.02	3.02	3.02	3.01	3.01	2.99	2.99	3.01	3.02	3.03

Στη συνέχεια, πέρα από τα ορυκτά αλλανίτης, μοναζίτης και ραβδοφανής ως ορυκτά σύνδρομων φάσεων που εντοπίστηκαν σε μεταπηλιτική ακολουθία στην Α. Κρήτη, μια ακόμη θέση με έντονη την παρουσία αλλανίτη εντοπίστηκε στην Κεντρική Κρήτη (Manutsoglu, 2008). Στη θέση αυτή ο αλλανίτης βρίσκεται σε σχιστόλιθους, μεταψαμμίτες και ασβεστοσχιστολίθους στην μετάβαση των σχηματισμών Φόδελε και Σίσοες της ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων.

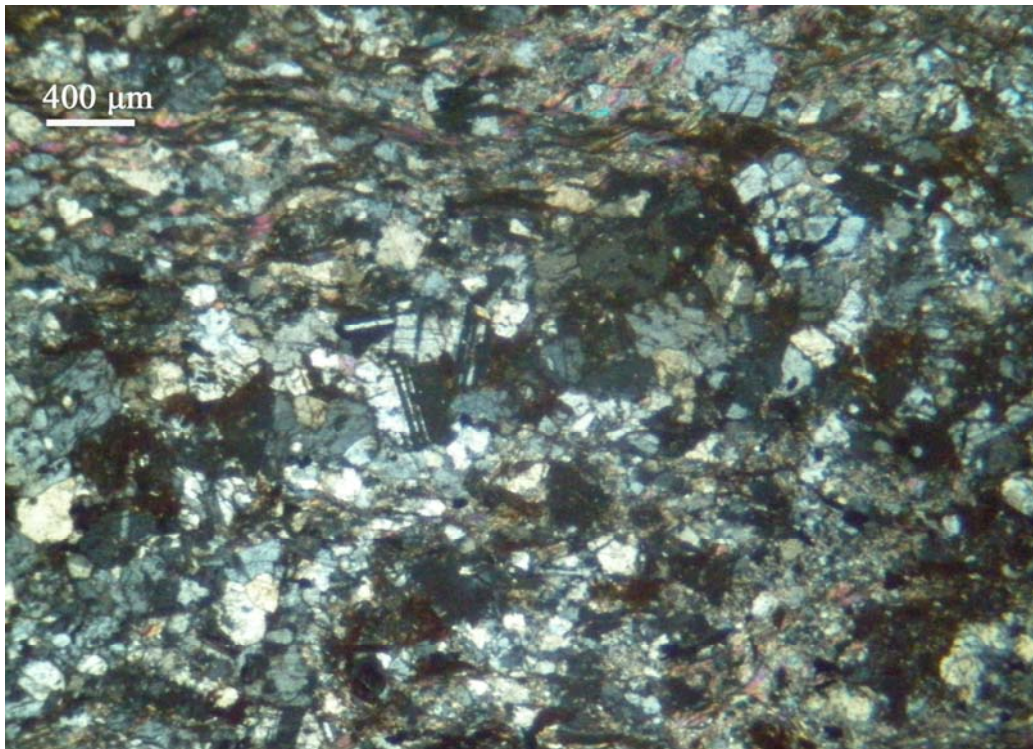
Από τη θέση αυτή έγιναν δειγματοληψίες, μελετήθηκε ο αλλανίτης με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς επίσης εντοπίστηκε το ορυκτό αλβίτης με το οποίο συνδέεται άμεσα η εμφάνισή του. Τα συνοδά ορυκτά ιλμενίτης και μεταβωσίτης

μας παρέχουν στοιχεία για την πιθανή προέλευση του αλλανίτη καθώς και το παλαιοπεριβάλλον απόθεσής του.

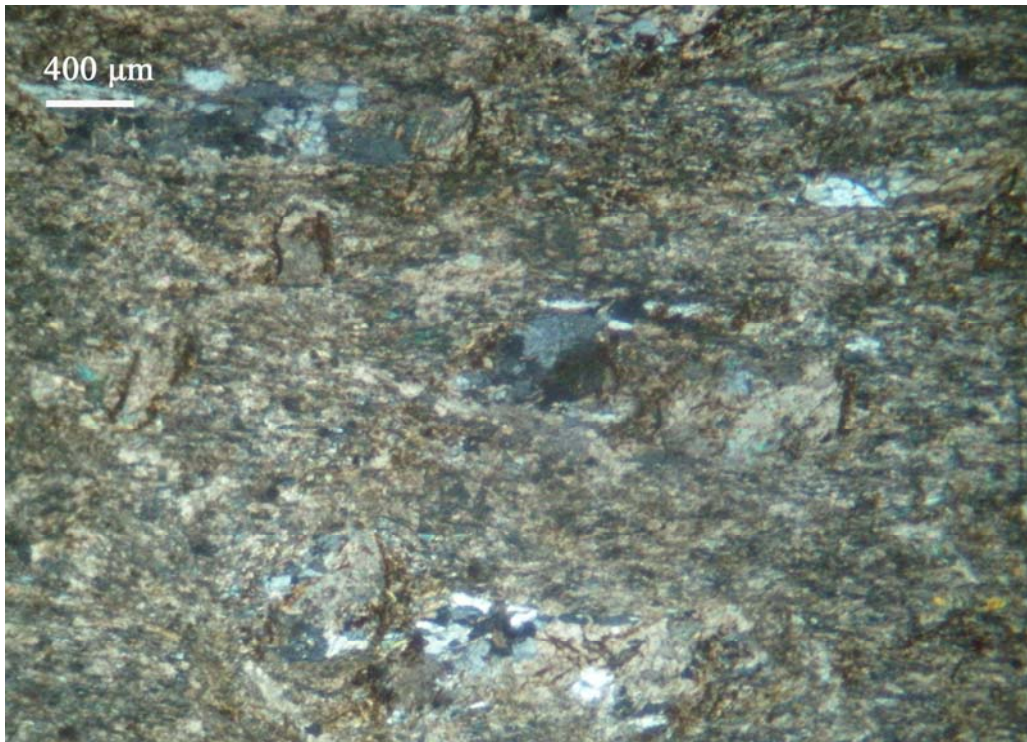
Κατά την διάρκεια γεωλογικών χαρτογραφήσεων εντοπίστηκε το ορυκτό αλλανίτη και στο όριο μετάβασης των σχηματισμών Φόδελε και Σίσσεσ της ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων (Manutsoglu, 2008). Η φυσική τομή βρίσκεται επί της εθνικής οδού Ρεθύμνου-Ηρακλείου ΝΔ του χωριού Σίσσεσ. Πρόκειται για μια έντονα τεκτονισμένη ζώνη στην οποία οι χαλαζίτες, οι σερικιτικοί χαλαζίτες και οι σχιστόλιθοι βρίσκονται τεκτονικά τοποθετημένοι πάνω σε μάρμαρα του σχηματισμού Σίσσεσ. Από τη φυσική αυτή τομή ελήφθησαν δείγματα από όπου και έγιναν λεπτές τομές. Στις λεπτές τομές με μεγάλη δυσκολία ανιχνεύτηκαν λόγω μεγέθους οι κρύσταλλοι αλλανίτη (Σχ. 2.7.3, 4, 5 και 6). Για τον λόγο αυτό από τα ίδια δείγματα ετοιμάστηκαν παρασκευάσματα για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.



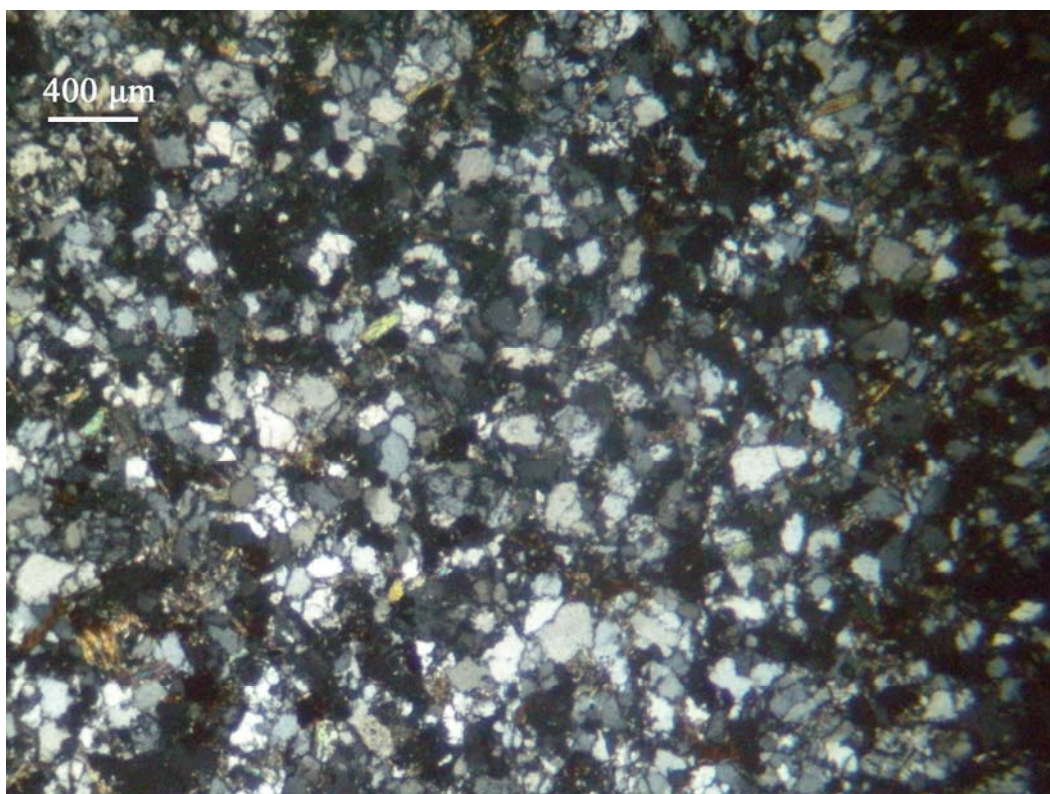
Σχήμα 2.7.3: Αλβιτικός σχιστόλιθος με ευδιάκριτους υπιδιόμορφους κρυστάλλους αλβίτη. Διακρίνονται εντός του κρυστάλλου μικροκρύσταλλοι αλλανίτη. Δείγμα 5, Διερχόμενο φως, Χ Nicols.



Σχήμα 2.7.4: Μεταψαμμίτης με ευδιάκριτους υπιδιόμορφους κρυστάλλους αλβίτη. Δείγμα 1, Διερχόμενο φως, Χ Nicols.

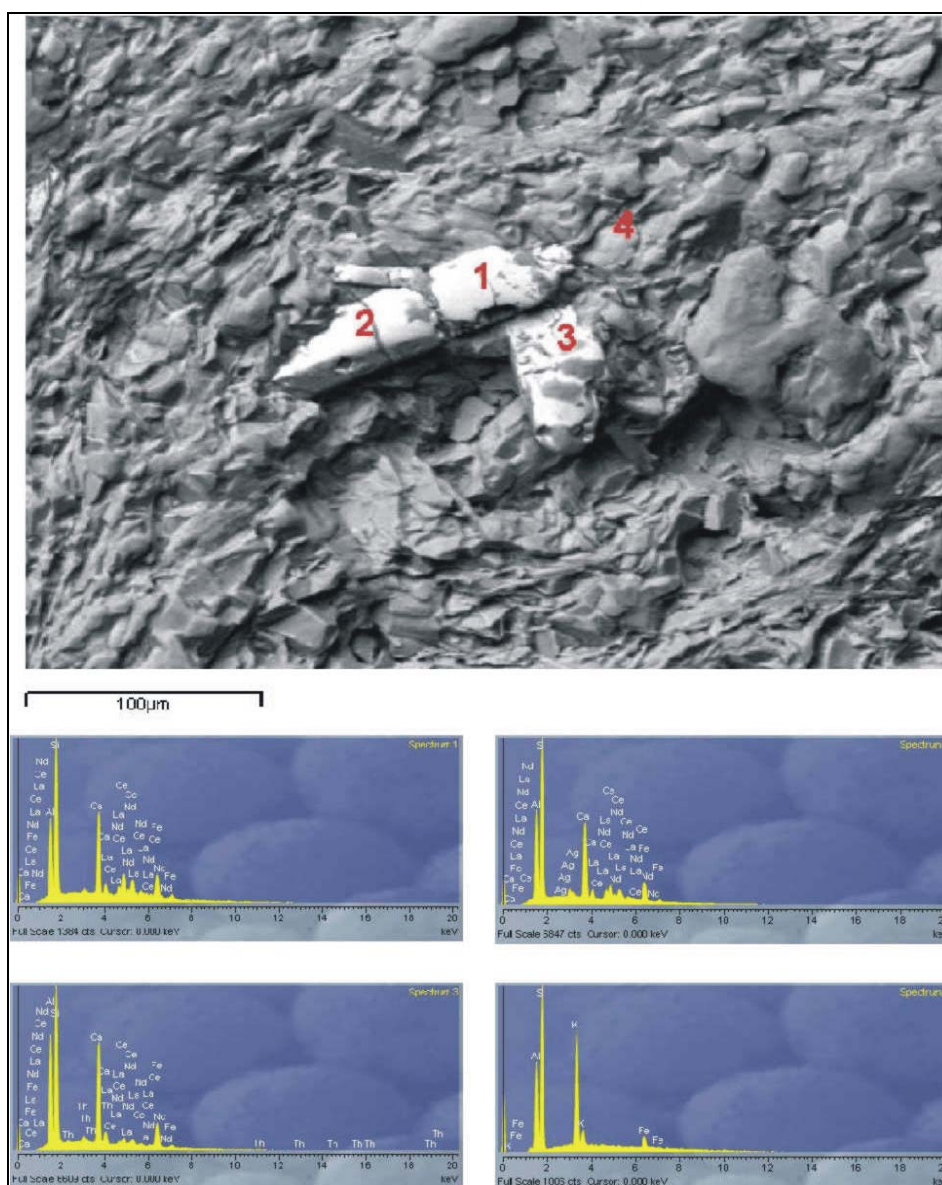


Σχήμα 2.7.5: Ασβεστοσχιστόλιθος με συγκριματικούς-προκίνηματικούς κρυστάλλους χαλαζία και αλβίτη. Δείγμα 3, Διερχόμενο φως, Χ Nicols.

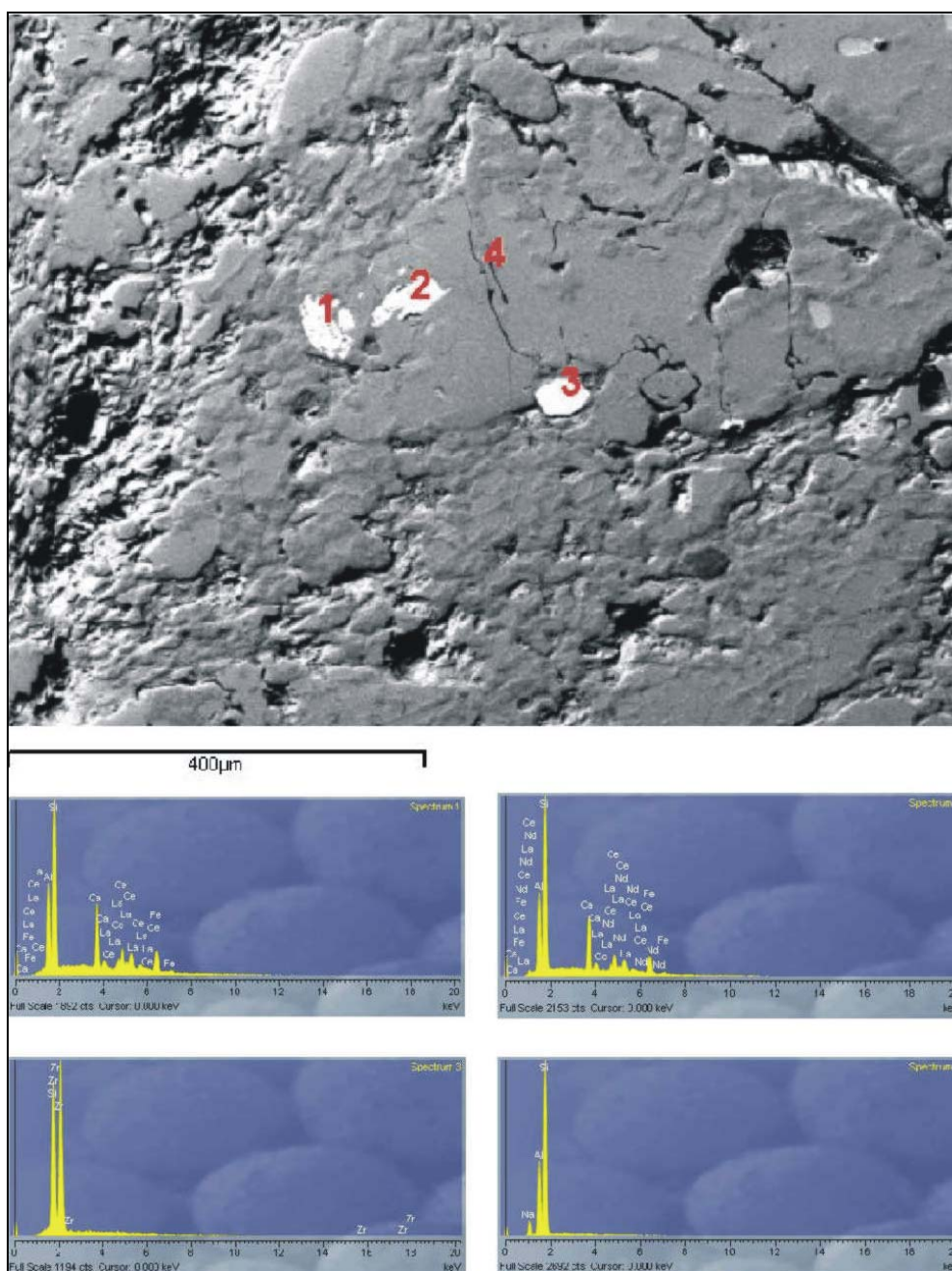


Σχήμα 2.7.6: Μεταψαμμίτης με ομοιομεγέθεις κρυστάλλους χαλαζία και μαρμαρυγιών. Δείγμα 2, Διερχόμενο φως, Χ Nicols.

Στη συνέχεια, οι πρώτες παρατηρήσεις μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έδειξαν ότι το ορυκτό αλλανίτης βρίσκεται στην κοκκομετρία μεταξύ 30-100μm (Σχ. 2.7.7) και συνδέεται με πολύ μεγαλύτερης κοκκομετρίας αλβίτες (Σχ. 2.7.8).

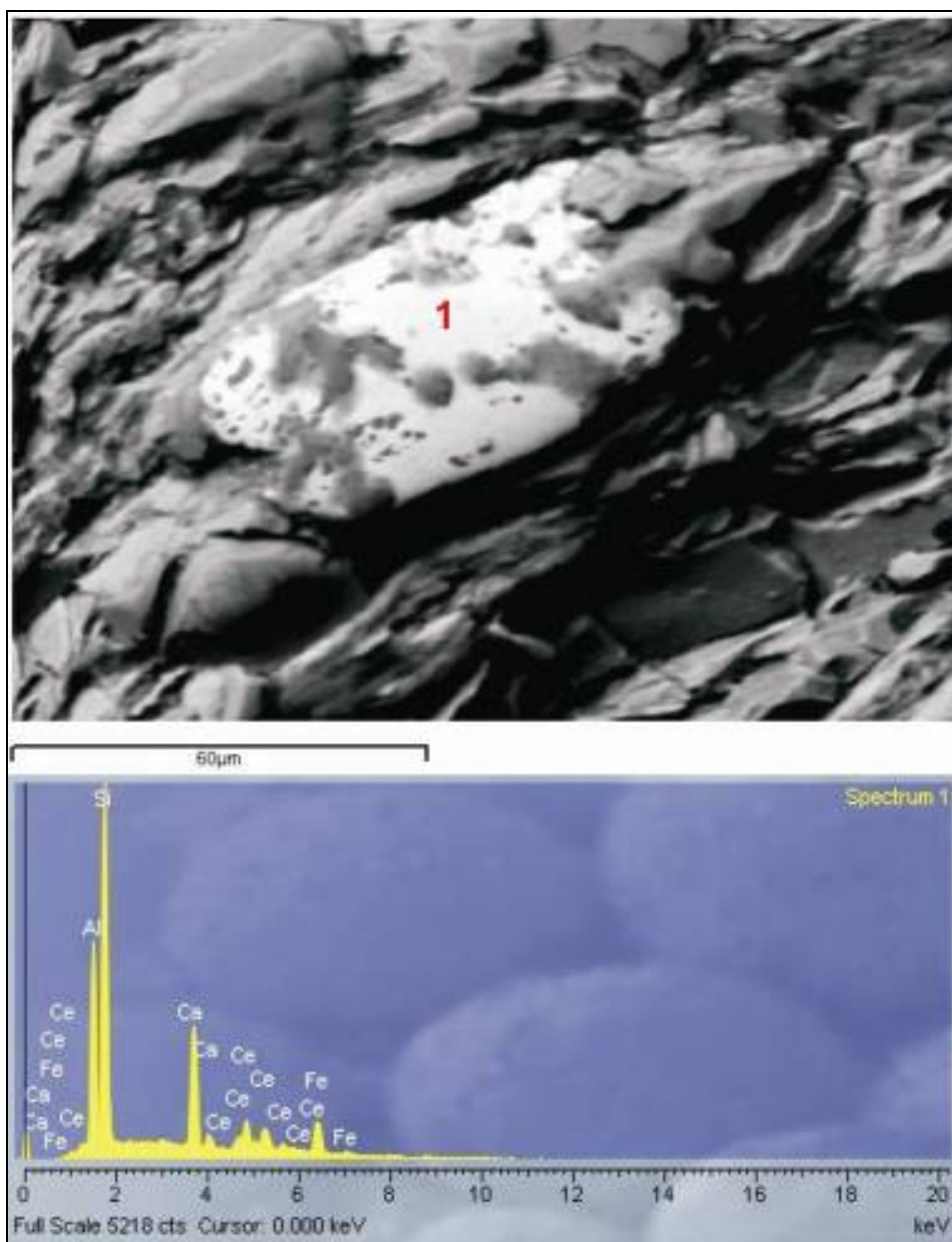


Σχήμα 2.7.7 Οπισθοσκεδαζόμενη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου διακρίνονται κρύσταλλοι αλλαντίτη, φυλλόμορφα ορυκτά, θέσεις αναλύσεων καθώς επίσης και τα ποιοτικής σύστασης φάσματα των αναλύσεων που προέκυψαν

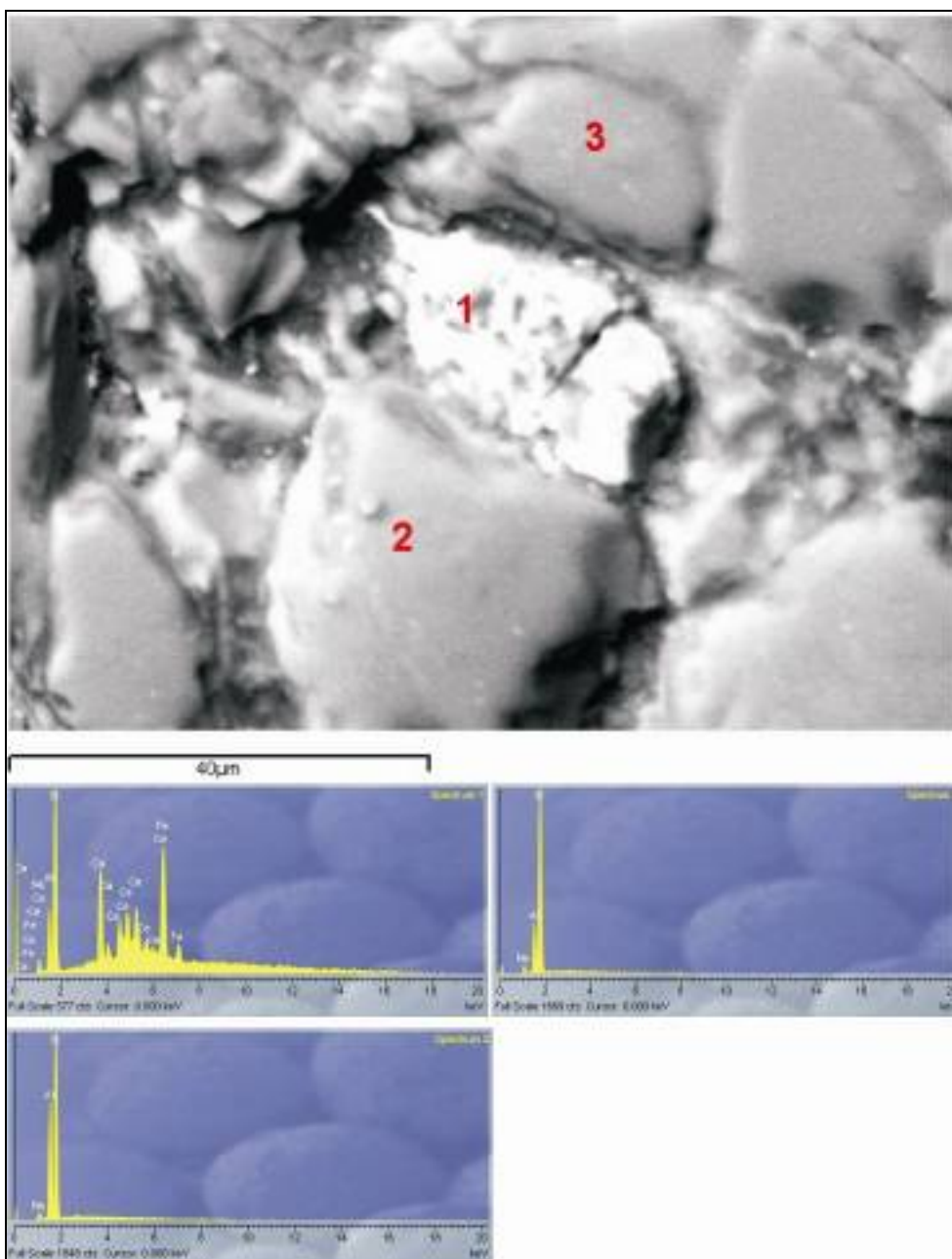


Σχήμα 2.7.8: Οπισθοσκεδαζόμενη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου διακρίνονται κρύσταλλοι αλλανίτη εντός μιας κύριας μάζας ευμεγέθους κρυστάλλου αλβίτη, θέσεις αναλύσεων καθώς επίσης και τα ποιοτικής σύστασης φάσματα των αναλύσεων που προέκυψαν

Ακολούθως, η λεπτομερής αναζήτηση έδειξε ότι οι μικρού μεγέθους κρύσταλλοι αλλανίτη εμφανίζονται είτε προκινηματικά ανάμεσα και παράλληλα σε φυλλόμορφα ορυκτά (Σχ. 2.7.9), είτε σε παραγένεση με αλβίτες εντός αυτών (Σχ. 2.7.10).



Σχήμα 2.7.9: Οπισθοσκεδαζόμενη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου διακρίνονται προκίνηματικοί κρύσταλλοι αλλανίτη εντός μιας κύριας μάζας από φυλλόμορφα ορυκτά, θέσεις αναλύσεων καθώς επίσης και τα ποιοτικής σύστασης φάσματα των αναλύσεων που προέκυψαν



Σχήμα 2.7.10: Οπισθοσκηδαζόμενη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου διακρίνονται κρύσταλλοι αλλανίτη ανάμεσα σε κατακερματισμένους κρυστάλλους αλβίτη, θέσεις αναλύσεων καθώς επίσης και τα ποιοτικής σύστασης φάσματα των αναλύσεων που προέκυψαν

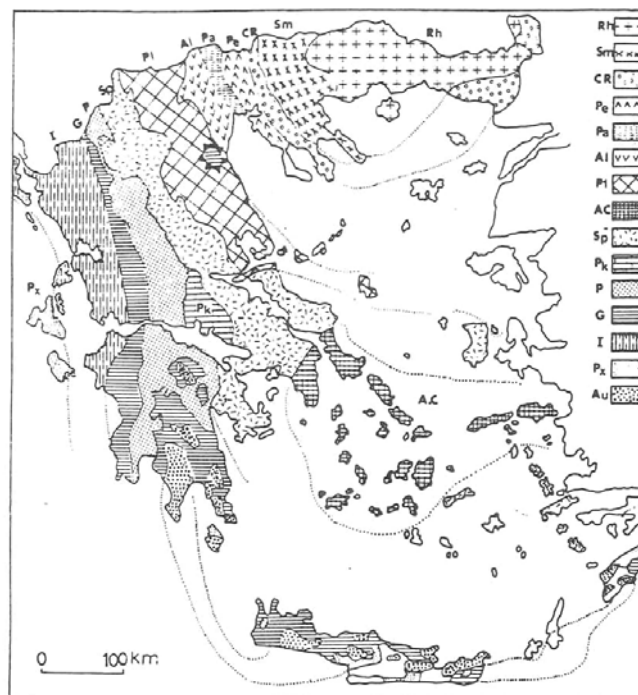
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

3.1 Γεωλογικό περίγραμμα των Ελληνίδων Οροσειρών

Οι ερευνητές σήμερα στηριζόμενοι στις νέες απόψεις της Θεωρίας των Λιθοσφαιρικών Πλακών δέχονται σχεδόν ομόφωνα την άποψη ότι η πλειονότητα των Αλπικών σχηματισμών της νήσου Κρήτης ανήκουν σε έναν ευρύτερο χώρο, τον χώρο των Εξωτερικών Ελληνίδων αλλά στην δομή της συμμετέχουν και γεωτεκτονικές ζώνες των Εσωτερικών Ελληνίδων. Οι γεωτεκτονικές ζώνες του Ελλαδικού χώρου (Σχ. 3.1.1) διακρίθηκαν ήδη από τον Brunh (1956) σε Εξωτερικές και Εσωτερικές με βάση κυρίως τον ορογενετικό τεκτονισμό που οι σχηματισμοί των ζωνών αυτών έχουν υποστεί.

Πιο ειδικά, οι σχηματισμοί των Εξωτερικών ζωνών έχουν υποστεί κατά το Τριτογενές ένα μόνο ορογενετικό τεκτονισμό και κατέχουν το δυτικό και νότιο τμήμα του Ελλαδικού χώρου, ενώ οι σχηματισμοί των Εσωτερικών, εκτός από τον τεκτονισμό του Τριτογενούς, έχουν υποστεί επιπλέον και έναν πρώιμο ορογενετικό τεκτονισμό, που έλαβε χώρα κατά το Ανώτερο Ιουρασικό - Κατώτερο Κρητιδικό, και κατέχουν το ανατολικό (εσωτερικό) τμήμα του Ελλαδικού χώρου.

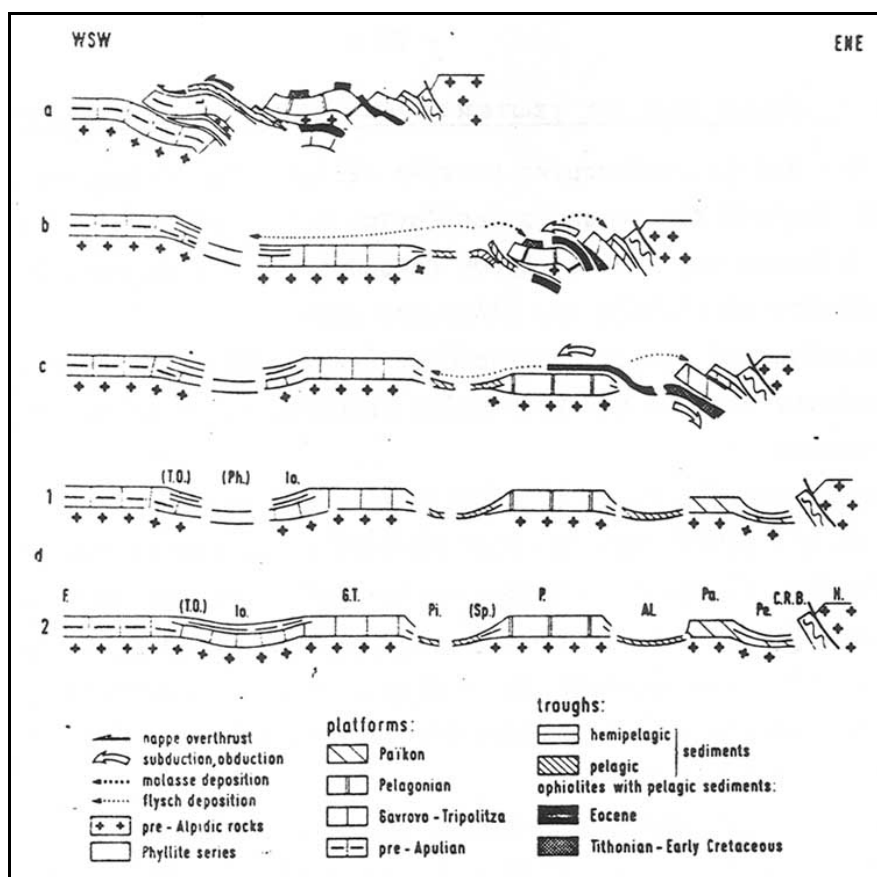


Σχήμα 3.1.1: Χάρτης των γεωτεκτονικών ζωνών του Ελλαδικού χώρου. Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιροδοπική ζώνη, (Pe: Ζώνη Παιανίας, Pa: Ζώνη Πάικου, Al: Ζώνη Αλμωπίας) = Ζώνη Αξίου, PI: Πελαγονική ζώνη, Ac: Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών ή Προαπούλια, Au: Ενότητα «Ταλέα όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι» πιθανόν της Ιονίου ζώνης (Mountrakis et al., 1983).

Οι γεωτεκτονικές ζώνες των Ελληνίδων αποτελούν παλαιογεωγραφικούς χώρους του «Παλιωκεανού» της Τηθύος, μιας ωκεάνιας περιοχής στον ευρύτερο χώρο της υπερηπείρου της Παγγαίας ενός ηπειρωτικού τεμάχους που δημιουργήθηκε κατά την Βαρίσκια Ορογένεση. Μέσα στο ωκεάνιο χώρο της Τηθύος η ανάπτυξη μεσοωκεάνιας ράχης που λειτούργησε στο Λιάσιο-Δογγέριο του Ιουρασικού οδήγησε στην διάσπαση της Παγγαίας, στην δημιουργία δύο νέων ηπειρωτικών τεμαχών, της Λαυρασίας και της Γκοτβάνας και ταυτόχρονα στην υποβύθιση του ωκεάνιου φλοιού της Τηθύος κάτω από τον ηπειρωτικό φλοιό της Λαυρασίας. Το τελευταίο γεγονός που ξεκίνησε το Μέσο Ιουρασικό και ολοκληρώθηκε το Ανώτερο Ιουρασικό - Κατώτερο Κρητιδικό οριοθετεί την απαρχή του τελευταίου Ορογενετικού κύκλου του Αλπικού και ταυτόχρονα για τον Ελληνικό χώρο, την διαφοροποίηση και την τεκτονική εξέλιξη των γεωτεκτονικών Ζωνών των Ελληνίδων οροσειρών. Από τα πρωταρχικά και σημαντικά ερωτήματα με τα οποία απασχολήθηκε η παγκόσμια γεωεπιστημονική κοινότητα ήταν και παραμένει η ακριβής θέση και τα όρια του «μητρικού» αυτού ωκεανού της Τηθύος. Ειδικότερα για τον ευρύτερο χώρο της Ελλάδας το πρόβλημα εντοπίστηκε από την αρχή της διάδοσης και εφαρμογής της νέας θεωρίας των λιθοσφαιρικών πλακών στο θέμα, με ποια από τις γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας ταυτίζεται ο ωκεανός της Τηθύος ή καλύτερα ποια ζώνη έχει τους σχηματισμούς που αντιπροσωπεύουν τον κατεστραμμένο ωκεάνιο φλοιό της Τηθύος. Η πρώτη τάση που αναπτύχθηκε στους γεωεπιστήμονες τη δεκαετία του 1970, στο ξεκίνημα της νέας θεωρίας, ήταν ότι ο ωκεάνιος χώρος της Τηθύος ταυτίζονταν με τη ζώνη Ωλονού-Πίνδου που είχε θεωρηθεί από την παλιότερα ισχύουσα «Θεωρία των συζυγών Γεωσυγκλίσεων» ως ο τυπικός ωκεάνιο χώρος, το "Ελληνικό ευγεωσύγκλινο".

Σε αντίθεση με την γενικευμένη αυτήν αντίληψη το πρώτο γεωδυναμικό μοντέλο που προτάθηκε για την εξέλιξη των Ελληνίδων είναι των Jacobshagen et al. (1978) και το οποίο προβλέπει την ύπαρξη των ωκεάνιων λεκανών Παιονίας, Αλμωπίας, Υποπελαγονικής - Πίνδου και της φυλλιτικής σειράς μεταξύ Ιονίου ζώνης και «Πλακωδών Ασβεστολίθων» (Plattenkalk) (Σχ. 3.1.2). Οι ωκεάνιες αυτές λεκάνες λειτούργησαν σταδιακά και έκλεισαν διαδοχικά από τα Ανατολικά προς τα Δυτικά από το Μάλμιο μέχρι το Μειόκαινο προκαλώντας την μετακίνηση της τεκτογένεσης προς τα Δυτικά επηρεάζοντας διαδοχικά τις Εσωτερικές και Εξωτερικές γεωτεκτονικές Ζώνες.

Στο παλαιογεωγραφικό χώρο των εξωτερικών ζωνών των Εξωτερικών Ελληνίδων και ειδικότερα στις ζώνες Παξών και Ιονίου, πάνω από την εβαποριτική ακολουθία ακολούθησε μεγάλου πάχους ανθρακική ιζηματογένεση με παρεμβολές κερατολίθων και μικρού πάχους κλαστικών σχηματισμών, μέχρι την έναρξη της απόθεσης του φλύσχη κατά το Τριτογενές. Τα πετρώματα των δύο αυτών ισοπικών ζωνών εμφανίζονται σε μια ορεογραφική - χωρική διάταξη από τα βόρεια σύνορα της χώρας μέχρι την Κεντρική Πελοπόννησο. Νοτιότερα εμφανίζονται αντ' αυτών τα μεταμορφωμένα πετρώματα των Εξωτερικών Ελληνίδων.



Σχήμα 3.1.2: Σχηματικές τομές που αναπαριστούν την ορογενετική εξέλιξη των Ελληνίδων (Jacobshagen et al. 1978).

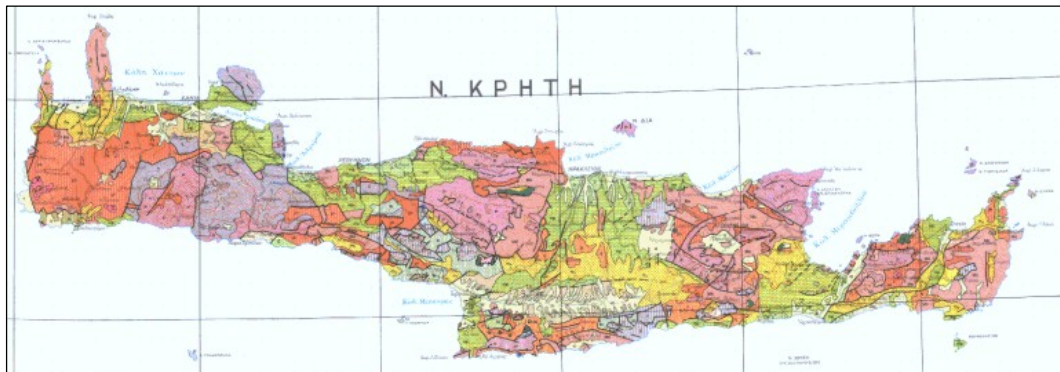
Υπόμνημα Σχ. 3.1.2

- a)** Περίοδος Μέσου Μειόκαινου. Επώθηση των κεντρικών Ελληνικών καλυμμάτων (ζώνες Πίνδου, Παρνασσού, Πελαγονικής) πάνω στη ζώνη Γαβρόβου.
- b)** Περίοδος Μέσου - Ανω.Ηωκαίνου. Κλείσιμο του ωκεάνιου χώρου της ζώνης Αξιού. Επώθηση των οφιολίθων από τη ζώνη Αξιού πάνω στην Πελαγονική. Αρχή της ιζηματογένεσης του εξωτερικού φλύσχη. Απόθεση της μολάσσης στην Μεσοελληνική αύλακα και την "αύλακα Αξιού".
- c)** Περίοδος Ανωτέρου Ιουρασικού - Κατωτέρου Κρητιδικού. Βύθιση του ωκεανού της ζώνης Αξιού κάτω από την Περιροδοπική ζώνη και την Ελληνική Ενδοχώρα. Αρχική τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων πάνω στην Πελαγονική.
- d)** Περίοδος Μέσου - Ανω Ιουρασικού. Αύλακες και υβώματα μετά την περιροδοπική ορογένεση. ΑΙ = Αλμωπίας, C.R.B. = Περιροδοπική, G.T. = Γαβρόβου-Τρίπολης, Η = Ενδοχώρα, Ιο = Ιόνιος, Ρ = Πελαγονική, Ρα = Πάικου, Ρε = Παιονίας, Ρφ = λεκάνη φυλλιτών, Ρι = Πίνδου, Ρσ = Υποπελαγονική, Τ.Ο. = Σειρά Plattenkalk.

3.2 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης

Κατά τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, οι γνώσεις μας για την γεωλογική δομή της Κρήτης έχουν αυξηθεί σημαντικά. Τα αποτελέσματα των ερευνών στα πλαίσια μεγάλου αριθμού προγραμμάτων ευρωπαϊκών και εθνικών ερευνητικών ινστιτούτων αλλά και μεμονωμένων ερευνητών, οδήγησε στην έκδοση του πρώτου συνοπτικού γεωλογικού

χάρτη της Κρήτης το 1977 σε κλίμακα 1/200.000. Όπως φαίνεται στον χάρτη αυτόν αλλά και στους επόμενους που εκδόθηκαν από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας κλίμακας 1:500.000, Σχ. 3.2.1), το μεγαλύτερο ποσοστό προνεογενούς ηλικίας πετρωμάτων που δομούν και εμφανίζονται στην Κρήτη, ανήκουν σε μια ακολουθία μεταμορφωμένων πετρωμάτων που για δεκαετίες ήταν γνωστή στη βιβλιογραφία σαν «Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι», η παλαιογεωγραφική τοποθέτηση των οποίων παραμένει ένα ανοικτό γεωλογικό κεφάλαιο. Παρόμοια είναι τα προβλήματα που σχετίζονται με τα καλύμματα της ενότητας του Τρυπαλίου του Φυλλιτικού Καλύμματος των δύο κυρίων ενοτήτων που δομούν και εμφανίζονται στην περιοχή έρευνας.

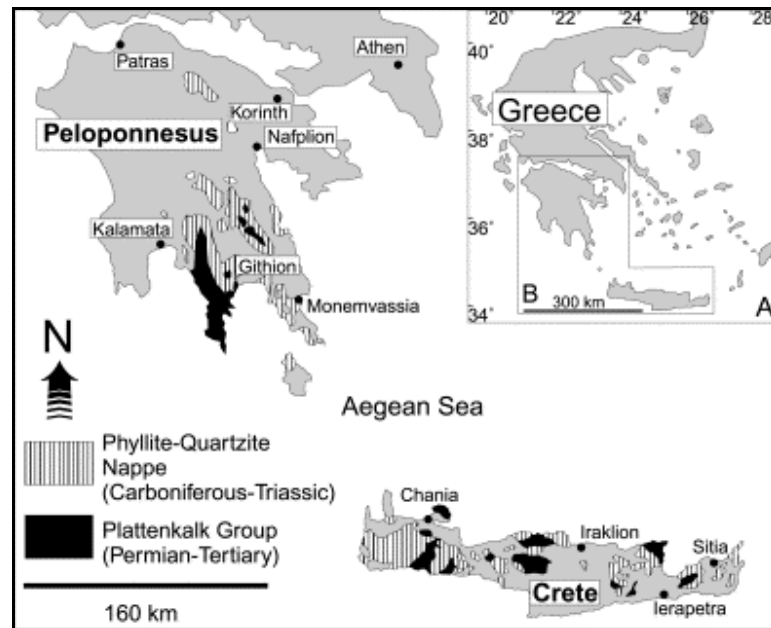


Σχήμα 3.2.1: Τμήμα του γεωλογικού χάρτη της Ελλάδας σε κλίμακα 1:500.000. με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς

Οι τεκτονικές ενότητες με την μεγαλύτερη επιφανειακή εξάπλωση είναι η ακόλουθες:

- Ενότητα της Τρίπολης, (Κάλυμμα της Τρίπολης)
- Ομάδα Φυλλιτών - Χαλαζιτών (Φυλλιτικό Κάλυμμα)
- Ενότητα του Τρυπαλίου (Κάλυμμα του Τρυπαλίου)
- Ομάδα Πλακωδών Ασβεστόλιθων (Παρααυτόχθονη ομάδα) (Σχ. 3.2.2)

Στις ανωτέρω τεκτονικές ενότητες είναι επωθημένα τα καλύμματα των Εσωτερικών ενοτήτων, που είναι τα εξής: Οφιολιθικό σύμπλεγμα (melange), υπολείμματα από τον Ιουρασικό ωκεάνιο φλοιό, ιζήματα βαθιάς θάλασσας, πετρώματα υψηλής μεταμόρφωσης του Πελαγονικού καλύμματος, κυρίως πυριτικά κλαστικά και ανθρακικά ρηχής θάλασσας του Περμίου ως Μεσοζωϊκού, μερικώς μεταμορφωμένο κάλυμμα Πίνδου-Εθιάς, κυρίως ιζήματα βαθιάς θάλασσας του Τριαδικού ως Τριτογενούς. Πάνω από των σύνολο των σχηματισμών αυτών εξελίχθηκαν τα ιζήματα των Νεογενών και Τεταρτογενών λεκανών.

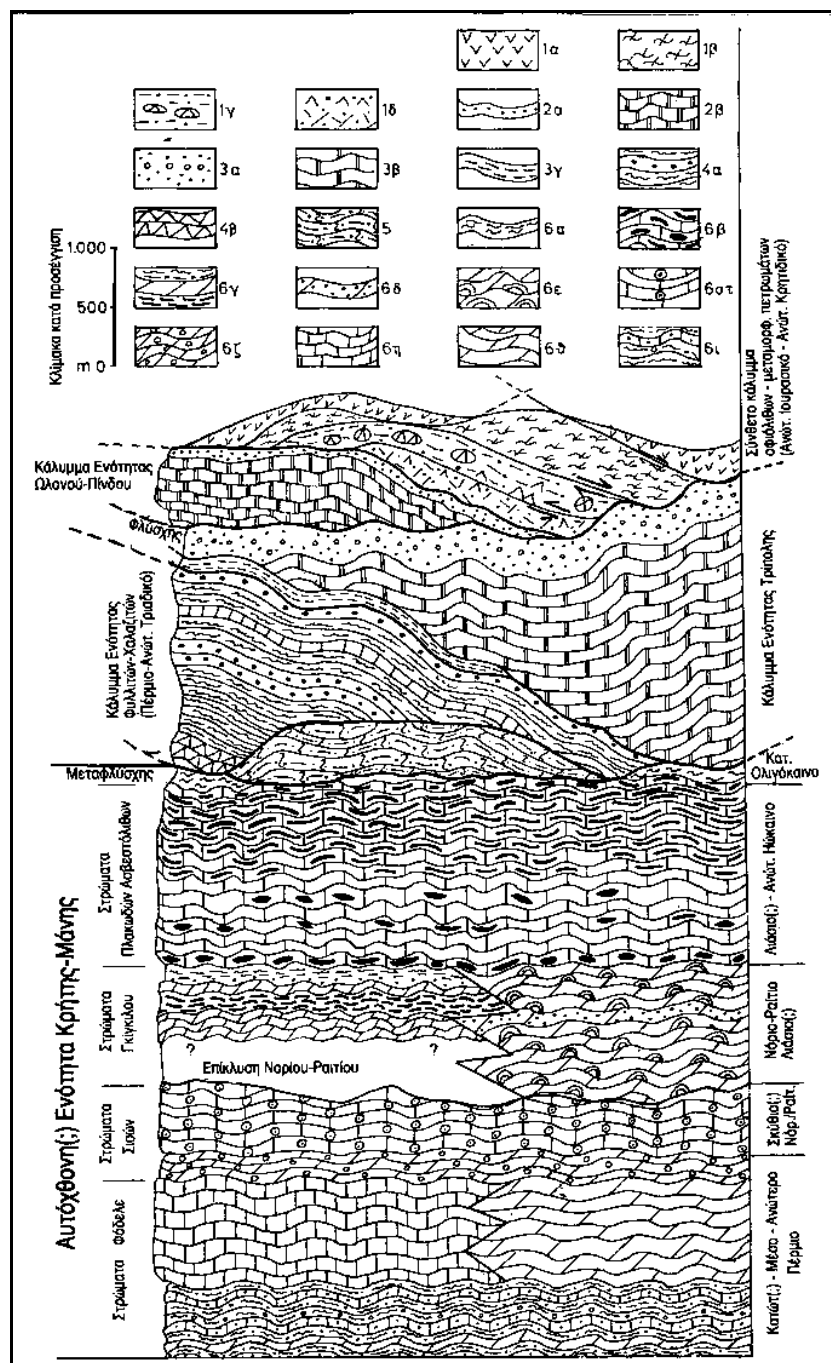


Σχήμα 3.2.2: Οι εμφανίσεις της Ομάδας Πλακωδών Ασβεστόλιθων (Plattenkalk Group) και του Φυλλιτικού Καλύμματος (Phyllite-Quartzite Nappe) στην Πελοπόννησο και Κρήτη (Dornsiepen et al., 2001).

Το Φυλλιτικό Κάλυμμα που υπέρκειται έχει διαιρεθεί (Dornsiepen et al., 2001) στις παρακάτω τέσσερις υποενότητες που οι επαφές μεταξύ τους είναι τεκτονικές:

- ο Μεταμορφωμένη Ομάδα Τυρού
- ο Βαρίσκειο
- ο Ενότητα Φυλλιτών-Χαλαζιτών
- ο Σχηματισμός Γύψου-Ραουβάκη

Το Φυλλιτικό Κάλυμμα καλύπτεται από το Κάλυμμα της Τρίπολης. Το τελευταίο αντιπροσωπεύεται από ανθρακικά ιζήματα πλατφόρμας (Ανω Τριαδικό-Μέσο Ηώκαινο) και από μια τουρβιδιτική ακολουθία (Μέσο-Ανω Ηώκαινο-Ολιγόκαινο). Το μη μεταμορφωμένο τμήμα της ομάδας του Τυρού θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως το υπόβαθρο της ομάδας της Τρίπολης.



Σχήμα 3.2.3: Στρωματογραφικές - τεκτονικές Ενότητες της νήσου Κρήτης (Ενότητα Plattenkalk, Ενότητα Τρύπαλι, Φυλλιτική - Χαλαζιτική σειρά, ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, ζώνη Πίνδου. (Φυτρολάκης, 1980).

Υπόμνημα Σχ. 3.2.3: Οφιδίολιθοι, 1β: Κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα, 1γ: Ανθρακικά ιζήματα με ερυθρές σχιστοφυείς μάργες και κερατόλιθους (Τριαδικό - Κρητιδικό), που συνοδεύονται από βασικούς ηφαιστίτες, 1δ: Φλυσχοειδή ιζήματα με διάβασες και ογκόλιθους. 2: Ενότητα Ωλονού - Πίνδου, (2α: Φλύσχης, 2β: Ασβεστόλιθοι με ραδιολαρίτες). 3: Ενότητα Τρίπολης, (3α: Φλύσχης, 3β: Ανθρακική σειρά, 3γ: Αργιλοσχιστολιθική - ανθρακική - φυλλιτική σειρά). 4: Ενότητα Φυλλιτών - Χαλαζιτών, (4α: Φυλλίτες -χαλαζίτες, 4β: Κυρίως ραουβάκες και εβαπορίτες). 5: Ενότητα Τρυπαλίου, 6: Ενότητα Κρήτης - Μάνης (των Plattenkalk). (6α: Μεταφλύσχης, 6β: Πλακώδεις

ασβεστόλιθοι, 6γ: Στρώματα Γκιγκίλου, 6δ: Δολοαρενίτες και μικροκλαστικά ιζήματα, 6ε: Στρωματολιθικοί δολομίτες, 6στ: Κυρίως ωολιθικά ανθρακικά ιζήματα, 6ζ: Δολομιτικά κροκαλοπαγή, 6η: Ανοιχτόχρωμοι συμπαγείς ασβεστόλιθοι, 6θ: Στρωματώδεις βιτουμενιούχοι δολομίτες και 6ι: Εναλλαγές βιτουμενιούχων ανθρακικών μετακλαστικών ιζημάτων).

3.3 Ενότητα Κρήτης-Μάνης (Plattenkalk)

Από τις αρχές του περασμένου αιώνα αρκετοί ερευνητές σημειώνουν στην Κρήτη την παρουσία ενός ανθρακικού συνόλου που ξεχωρίζει από τα άλλα λόγω της κρυσταλλικότητας, του λεπτοπλακώδους χαρακτήρα του και της συχνής παρουσίας κερατολιθικών ενδιαστρώσεων και κονδύλων (silex) (Bonarrelli, 1901, Cayeux, 1902, Chalikiopoulos, 1903, Creutzburg, 1928, Renz, 1932, Wurm 1950, Παπασταματίου, 1956, Tataris & Christodoulou, 1965, Fytrolakis, 1967). Οι περισσότεροι δέχονται ότι αυτοί οι κρυσταλλικοί πλακώδεις ασβεστόλιθοι αποτελούν τα αρχαιότερα πετρώματα της Κρήτης, δεδομένου ότι βρίσκονται κάτω από μια «φυλλιτική σειρά», στην οποία οι Papastamatiou & Reichel (1956) με την ανεύρεση του φύκου *Mizzia velebitana*, έδωσαν περμική ηλικία. Αντίθετα ο Chalikiopoulos (1903) δέχεται τριαδική ηλικία (χωρίς παλαιοντολογικά ευρήματα), ενώ ο Renz (1932) με την ανεύρεση στη Σητεία ρουδιστών δίνει σ'αυτούς κρητιδική ηλικία και σημειώνει βαθμιαία μετάβαση προς ένα σύνολο στρωμάτων που θεωρεί ημιμεταμορφωμένο φλύσχη. Νεότερες έρευνες είχαν ως αποτέλεσμα τη διαπίστωση κανονικής ανάπτυξης στρωμάτων τόσο πάνω από τους πλακώδεις ασβεστολίθους όσο και κάτω από αυτούς. Η ανεύρεση και ο προσδιορισμός απολιθωμάτων καθόρισαν ένα ενιαίο στρωματογραφικό σύνολο κατωπερμικής-κατωολιγοκαινικής ηλικίας, το οποίο θεωρείται από όλους ότι αποτελεί το σχετικά αυτόχθονο σύστημα πάνω στο οποίο αναπτύσσονται τα κρητικά καλύμματα. Οι διάφοροι ερευνητές έδωσαν στο σύνολο αυτό κι από ένα ξεχωριστό όνομα: "Talea Ori-Serie" (Epting et al. 1972), "Talea Ori-Gruppe" (Kuss & Thorbecke, 1974), "la zone de l'Ida" (Bonneau & Zambetakis, 1975), "Plattenkalk-Serie" (Seidel, 1978), «Ενότητα Κρήτης-Μάνης» (Φυτρολάκης, 1978). Στο σύνολο αυτό εντάσσεται τελευταία και η γνωστή με το όνομα «ενότητα Τρυπαλίου» και για το λόγο αυτό την ενότητα αυτή την εξετάζουμε στο ίδιο κεφάλαιο με την ενότητα Κρήτης-Μάνης.

3.3.1 Στρωματογραφία

Την πρώτη στρωματογραφική διάρθρωση της ενότητας Κρήτης-Μάνης την οφείλουμε στους Epting et al. (1972), οι οποίοι μελέτησαν την τυπική εμφάνιση της ενότητας στα Ταλαία όρη της βορειοκεντρικής Κρήτης. Η περιοχή αυτή είναι η μοναδική σε ολόκληρη την Κρήτη, όπου εμφανίζονται οι βαθύτεροι ορίζοντες της ενότητας. Στην υπόλοιπη Κρήτη εμφανίζεται κυρίως το τμήμα που αντιστοιχεί στους Πλακώδεις Ασβεστολίθους. Η στρωματογραφική στήλη της ενότητας αυτής συμπληρωμένη με στοιχεία που προσκόμισαν οι Φυτρολάκης (1972), Bonneau (1973), Kuss & Thorbecke (1974), Wachendorf et al. (1980), Koning & Kuss (1980) είναι η παρακάτω:

⇒ **«Στρώματα Φόδελε»:** Στο κατώτερο τμήμα των «Στρωμάτων Φόδελε» αναπτύσσεται ένα φυλλιτικό σύστημα, οι «αργιλοσχιστόλιθοι του Γαληνού» (Koning & Kuss, 1980), με απολιθώματα του Κατώτερου Περμίου (τριλοβίτες, γωνιατίτες, βραγχιονόποδα κ.τ.λ.). ακολουθεί ένα σύνολο από εναλλαγές σχιστολίθων με

σκοτεινού χρώματος ασβεστολίθους και δολομίτες, μέσα στο οποίο έχει βρεθεί πλήθος απολιθωμάτων (κρινοειδή, κοράλλια, fusulines, mizzia κ.α). Στο ανώτερο τμήμα των «Στρωμάτων Φόδελε» επικρατούν ασβεστόλιθοι ανοικτού χρώματος και μαύροι βιτουμενιούχοι δολομίτες, με πολλά κοράλλια και schwagerines. Πάνω από αυτούς αναπτύσσεται ένα δολομιτικό κροκαλοπαγές ηλικίας Ανώτατου Περμίου. Το κροκαλοπαγές αυτό εντάσσεται στη βάση των υπερκείμενων «Στρωμάτων των Σισσών». Το συνολικό πάχος των «Στρωμάτων Φόδελε» είναι περίπου 2000 m.

- ⇒ **«Στρώματα των Σισσών»:** Τα στρώματα αυτά αναπτύσσονται (παρα?)ασύμφωνα (Koning & Kuss, 1980) πάνω στα «Στρώματα Φόδελε» και αποτελούνται από δολομιτικά και σερικιτικά μάρμαρα και ασβεστιτικούς ή πυριτικούς φυλλίτες. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των στρωμάτων αυτών είναι η συχνή παρουσία ανθρακικών με ωοειδή και ωλίθους. Η ηλικία τους με βάση πολυάριθμα κωνόδοντα καθορίστηκε ως κατωτριάδικη (Σκύθιο). Το συνολικό τους πάχος ανέρχεται σε 600 m.
- ⇒ **«Στρωματολιθικός δολομίτης»:** Με επίκλυση πάνω από τα «Στρώματα των Σισσών» αναπτύσσονται χαρακτηριστικοί στρωματολιθικοί δολομίτες συνολικού πάχους 1100 m. Στη βάση τους παρατηρείται ένας λατεριτικός βωξιτικός ορίζοντας και κροκαλολατυποπαγή. Στο συνδετικό υλικό των κροκαλολατυποπαγών βρέθηκαν τρηματοφόρα ανωτριάδικής (Νορίου) ηλικίας (Ertling et al., 1972). Υποστηρίζεται ότι το στρωματογραφικό κενό αντιστοιχεί στο διάστημα Ανίσιο-Λαδίνιο-Κάρνιο και συνδέεται με τη λαμπακική φάση των ερκυνίων πτυχώσεων. Στα ανώτερα τμήματα του «στρωματολιθικού δολομίτη» προσδιορίστηκε το απολιθωμα Worthenia contabulata που χαρακτηρίζει το όριο Τριάδικου-Ιουρασικού (Koning & Kuss, 1980).
- ⇒ **«Πλακώδεις ασβεστόλιθοι»:** Πάνω από το «Στρωματολιθικό δολομίτη» ακολουθεί σύμφωνα ένα ανθρακικό σύνολο πάχους 1100 m, που περιλαμβάνει δολομίτες και κρυσταλλικούς ασβεστολίθους. Το πάχος των ασβεστολιθικών στρώσεων κυμαίνεται από μερικά εκατοστά μέχρι 0,80-1 m. Το χρώμα τους καλύπτει σχεδόν όλο το φάσμα των αποχρώσεων από το σταχτί μέχρι το μαύρο. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των κρυσταλλικών ασβεστολίθων είναι η παρουσία κερατολιθικών ενστρώσεων και πυριτικών βολβών ή κονδύλων. Η μεγαλύτερη συχνότητα των κερατολιθικών ενστρώσεων παρατηρείται στο μεσαίο τμήμα των «Πλακωδών ασβεστολίθων» (Bonneau et al., 1977). Μεταξύ των ασβεστολιθικών στρώσεων παρεμβάλλονται μερικές φορές λεπτά στρώματα σερικιτικών ασβεστοφυλλιτών. Ο έντονος βαθμός ανακρυστάλλωσης έχει επιδράσει αρνητικά στη διατήρηση των απολιθωμάτων. Στη βάση των πλακωδών ασβεστολίθων βρέθηκε από τον Kuss (1982) ένας αμμωνίτης (Arietites?) λιασίου (Ετάνζιο?) ηλικίας. Το απολιθωμα αυτό μαζί με την Worthenia contabulata τοποθετούν με βεβαιότητα την έναρξη της ιζηματογένεσης των πλακωδών ασβεστολίθων στα όρια Τριάδικου-Ιουρασικού. Ωστόσο, βρέθηκε πλούσια πανίδα από φύκι και οστρακώδη του Κενομανίου, ενώ φροϋδιστές αναφέρουν οι Renz (1932), Wachendorf et al. (1980) και (στην περιοχή της Ελούντας) ο Αλεξόπουλος (1990).
- ⇒ **«Μεταφλύσχη»:** Τυπική φλυσική ακολουθία πάνω από τους πλακώδεις ασβεστολίθους δεν έχει μέχρι σήμερα αναφερθεί. Σε διάφορες περιοχές της Κρήτης (Κάλαβρος, Ακρωτήρι Σίδερος, κοντά στο Ιδαίον Άντρον, στο Βόλιακα και στο καταφύγιο των Λευκών Ορέων) έχει περιγραφεί από τους Fytrolaki (1972) και Bonneau (1973) ένα σύνολο στρωμάτων με χαρακτήρες ανάλογους με τους χαρακτήρες της τυπικής πελαγικής ιζηματογένεσης που συναντώνται στα στρώματα

μετάβασης προς φλύσχη στις εξωτερικές ζώνες. Τα στρώματα αυτά ο Bonneau τα ονομάζει στρώματα Κάλαβρου και αποτελούνται από πρασινωπούς και βυσινόχρωμους ασβεστοφυλλίτες. Μέσα σε αυτούς βρέθηκαν πολλά *Globigerinidae* που θεωρήθηκαν ηωκαινικά. Οι Bizon et al. (1974) προσδιόρισαν σε αντίστοιχα μεταβατικά στρώματα στην περιοχή του Ταυγέτου *Globigerinidae* κατωλιγοκαινικής ηλικίας (βιοζώνη της *Globigerina ampliapertura*). Το γεγονός αυτό επέτρεψε να γίνει αποδεκτή και για τα μεταβατικά στρώματα της Κρήτης μια κατωλιγοκαινική παρά μια ηωκαινική ηλικία. Στα μεταβατικά στρώματα περιγράφεται επίσης μεγάλος αριθμός ιχνοσπολίων, μεταξύ των οποίων *chondrites* και *zoophycos* (Renz, 1932). Πρόβλημα παραμένει το μικρό πάχος του μεταφλύσχη. Ο Thorbeche (1987) διατυπώνει την άποψη ότι αυτός ή παρασύρθηκε από τα προελαύνοντα καλύμματα ή ότι η ιζηματογένεσή του διακόπηκε λόγω της άφιξης των καλυμμάτων. Σχετικά με τη στρωματογραφία της ενότητας Κρήτης-Μάνης αναφέρονται και τα παρακάτω:

- a. Ο φυλλίτης του Γαληνού, που από τον Epting et al. (1972) αποτελεί την βάση των στρωμάτων Φόδελε, θεωρήθηκε από τους Kuss & Thorbecke (1974) ως φυλλίτης της Τρίπολης. Όμως το 1980 οι Koning & Kuss αναθεωρούν εν μέρει αυτή την άποψη υποστηρίζοντας ότι οι φυλλίτες του Γαληνού που εμφανίζονται στην περιοχή του Μπαλι αποτελούν τους βαθύτερους ορίζοντες της ενότητας Ταλλαίων Ορέων.
- b. Οι Kuss & Thorbecke (1974) θεωρούν ένα τμήμα των φυλλιτών χαλαζιτών στην περιοχή που εμφανίζονται τα στρώματα των Σισσών ως επωθημένα τμήματα των Φυλλιτών της Τρίπολης.
- c. Στη Δυτική Κρήτη οι Tataris & Christodoulou (1965) περιγράφουν ένα σύνολο στρωμάτων που αναπτύσσονται κάτω από τους πλακώδεις ασβεστολίθους. Στο γεωλογικό χάρτη της Κρήτης, κλίμακας 1:200.000 (Creutzburg et al. 1977) τα στρώματα αυτά αναφέρονται ως σχηματισμός Γκιγκίλου, ίσως υποκείμενα των πλακωδών ασβεστολίθων. Ο Φυτρολάκης (1978) μελετά το σχηματισμό αυτό και δίνει μια ακριβή στρωματογραφική τομή, στο βαθμό βέβαια που επιτρέπει η πολύπλοκη τεκτονική δομή της περιοχής. Διαπιστώνει και αυτός ότι ο σχηματισμός Γκιγκίλου αναπτύσσεται κάτω από τους πλακώδεις ασβεστολίθους. Στην Κεντρική Κρήτη όμως κάτω από τους πλακώδεις ασβεστολίθους αναπτύσσεται ο στρωματολιθικός δολομίτης. Αυτός παρουσιάζει πετρολογικές διαφορές από τα στρώματα Γκιγκίλου, έχει όμως κοινό χαρακτηριστικό μαζί τους ότι αποτελείται από ιζήματα πολύ ρηχών λεκανών με πλευρικές μεταβολές στην ιζηματογένεση. Ο Fytrolakis (1980) δέχεται ότι πρόκειται περί «αναλόγων στρωματογραφικών σειρών» και ότι η ηλικία των στρωμάτων Γκιγκίλου είναι ανάλογη εκείνης των στρωματοθηκών δολομιτών, δηλαδή αντιτριαδική (Νήριο).
- d. Οι Hall & Audrey (1983) δέχονται ότι η σειρά των πλακωδών ασβεστολίθων αρχίζει με το στρωματολιθικό δολομίτη. Ότι υπάρχει από κει και κάτω το θεωρούν τμήμα της σειράς των φυλλιτών-χαλαζιτών που η επαφή τους με τον στρωματολιθικό δολομίτη γίνεται με ένα ρήγμα (το ρήγμα των Ταλλαίων Ορέων), που έχει μεγάλη κλίση.
- e. Σε αντίθεση με όλες τις άλλες ενότητες που εμφανίζονται στην Κρήτη, στην ενότητα Κρήτης-Μάνης δεν παρατηρούνται πυριγενή πετρώματα.

3.3.2 Φάση απόθεσης ιζημάτων, Μεταμόρφωση και Παλαιογεωγραφία

Τα στρώματα Φόδελε, Σισσών και ο στρωματολιθικός δολομίτης αποτελούν αποθέσεις αβαθών θαλασσών. Αντίθετα, η μονότονη ανθρακική σειρά που ακολουθεί έχει χαρακτηρηές απόθεσης σε ένα ήρεμο περιβάλλον μεγάλου βάθους. Τα ιχνοαπολιθώματα που παρατηρούνται στα μεταβατικά προς το φλύσχη στρώματα, είναι τυπικά για έναν ασβεστολουτιτικό φλύσχη (Ertting et al., 1972, Kuss & Thorbecke, 1974, Jacobchagen et al., 1986).

Ολόκληρη η ενότητα είναι μεταμορφωμένη. Η απουσία χαρακτηριστικών διαγνωστικών ορυκτών, λόγω της επικράτησης των ανθρακικών πετρωμάτων, καθιστά δύσκολη την κατανόηση του τύπου και του βαθμού της μεταμόρφωσης. Οι Ertting et al. (1972) μελετώντας υλικό που προερχόταν από το λατεριτικό ορίζοντα που αναπτύσσεται κάτω από το στρωματολιθικό δολομίτη, καθόρισαν μια μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Επίσης, περιέγραψαν από τη θεμελιώδη μάζα του ορίζοντα αυτού σερίκητη, χλωρίτη, χαλαζία, αλλά και χλωριτοειδές, αιματίτη, βαιμίτη, ρουτίλιο και πisolίθους διασπόρου. Στους πλακώδεις ασβεστολίθους πιστοποίησαν τρεμολίτη. Οι πλακώδεις ασβεστόλιθοι έχουν ανακρυσταλλωθεί σε μάρμαρα. Οι Kuss & Thorbecke (1974) υποστηρίζουν ότι ολόκληρη η σειρά έχει υποστεί χαμηλού βαθμού επιζωνική μεταμόρφωση. Οι Wachendorf et al. (1975) παρατηρούν ότι τμήματα που έχουν επηρεαστεί περισσότερο από τη μεταμόρφωση παρουσιάζουν επιμηκυνσμένες ασβεστιτικές βελόνες παράλληλα στη σχιστότητα. Σύμφωνα με τον Baumann et al. (1977) η μεταμόρφωση εξαφανίζεται προς τα βαθύτερα τμήματα. Ο Seidel (1978) βρήκε στον ίδιο λατεριτικό ορίζοντα πυροφυλίτη, παραγονίτη, πυρίτη, γαληνίτη και καθαρό Mg-καρφολίτη μαζί με μοσχοβίτη, πυροφυλίτη, διάσπορο και γκαϊτίτη. Η παρουσία του Mg-καρφολίτη και της παραγένεσης πυροφυλίτη-διασπόρου του επέτρεψαν να καθορίσει μια μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων χαμηλών θερμοκρασιών. Κατά Seidel (1978) δεν υπάρχει καμία ένδειξη για προοδευτική εξαφάνιση της μεταμόρφωσης προς τους βαθύτερους ορίζοντες. Οι Jacobchagen et al (1986) θεωρούν ότι ο τύπος αυτός της μεταμόρφωσης αποτελεί έκπληξη για μια αυτόχθονη σειρά. Η ηλικία της μεταμόρφωσης, όπως αυτή καθορίζεται από τα υπάρχοντα στρωματογραφικά δεδομένα, πρέπει να είναι νεότερη του Κατώτερου Ολιγοκαίνου και αρχαιότερη του Μέσου Μειοκαίνου. Μια προσπάθεια καθορισμού της ηλικίας της μεταμόρφωσης με τη μέθοδο K/Ar έγινε από τους Seidel et al. (1982). Ραδιοχρονολογήσεις σε δυο δείγματα από σχιστολίθους της περιοχής του Γαληνού έδωσαν ηλικίες Μέσου Περμίου και Ανώτερου Ιουρασικού. Οι ηλικίες αυτές δεν συμφωνούν ούτε με τα αποτελέσματα των Koning & Kuss (1980), ούτε με την αντίληψη ότι τα πετρώματα αυτά έχουν υποστεί μόνο μια τριτογενή μεταμόρφωση. Μετά από αυτά ο Seidel προτείνει την ύπαρξη ενός “partial reset” του K/Ar από αλπική μεταμόρφωση, διαφορετικά θα πρέπει τα στρώματα δειγματοληψίας (προαλπικό υπόβαθρο) να ανήκουν στη σειρά των Φυλλιτών-Χαλαζιτών.

Το 1972 ο Ertting et al. θεώρησαν τη σειρά των Ταλαίων Ορέων ως μια ανεξάρτητη παλαιογεωγραφική ενότητα και την τοποθέτησαν στο νοτιότερο ηπειρωτικό περιθώριο της Τηθύος. Ο Bonneau (1973) διέκρινε σε αυτήν χαρακτηρηές εξωτερικής σειράς και προτείνει την ένταξή της στην Ιόνια ζώνη, παρά τα γεγονότα ότι το Περμοτριάδικό των δυο σειρών δεν είναι συγκρίσιμο μεταξύ τους (ανθρακικό στην Κρήτη, εβαπορίτες στην Ιόνιο). Οι Kuss & Thorbecke (1974) υποστηρίζουν ότι η σειρά αυτή μπορεί να συσχετισθεί εν μέρει με τα αυτόχθονα ιζήματα της Αδριατικοϊονίας ζώνης του Renz στη Δυτική Ελλάδα, της Κεντρικής Πελοποννήσου, της Κάσου, της Ατάβηρου στη Ρόδο και με αλλόχθονα ιζήματα της Νοτιοδυτικής Ανατολίας. Οι Jacobchagen et al. (1986) τη θεωρούν ως προς τα ανατολικά προέκταση της Προαιούλιας ζώνης στηριζόμενοι: α) στη

διαφορά ηλικίας του φλύσχη των δυο σειρών, β) στο ότι τα πηλιτικά –ψαμμιτικά ιζημάτα που αναπτύσσονται πάνω από τους πολύχρωμους πλακώδεις ασβεστολίθους δεν μπορούν να ταυτιστούν με το μεγάλο πάχους φλύσχη της Ιονίου. Μπορεί όμως να θεωρηθούν ότι είναι κάτι ενδιάμεσο μεταξύ του φλύσχη της Ιονίου και των κλαστικών ιζημάτων που καλύπτουν τα ανθρακικά της Προαπούλιας ζώνης, γ) στη σειρά των πλακωδών ασβεστολίθων έχει επωθηθεί η φυλλιτική σειρά η οποία καλύπτεται από τους ασβεστολίθους της Τρίπολης. Δεδομένου ότι η Τρίπολη μεταβαίνει πλευρικά στην Ιόνια, η τεκτονική θέση της Ιόνιας ζώνης είναι σαφώς ψηλότερα από αυτής της σειράς των πλακωδών ασβεστολίθων, δ) μια πλευρική μετάβαση μεταξύ της Προαπούλιας και της Ιόνιας ζώνης, ενώ γίνεται δεκτή από όλους τους ερευνητές, δεν έχει παρατηρηθεί πουθενά.

Ο Thiebault (1982) μελετώντας τη στρωματογραφική αλληλουχία της σειράς των πλακωδών ασβεστολίθων στον Ταΰγετο και τον Πάρνωνα, δέχεται ότι η σειρά αυτή είναι αντιστοιχία της κεντρικής και εξωτερικής ιόνιας σειράς Ηπείρου-Ακαρνανίας και αντιστοιχεί, για πρώτη φορά, τμήματα της ζώνης των πλακωδών ασβεστολίθων με τις γνωστές φάσεις της Ιόνιας ζώνης. Ωστόσο, δέχεται ότι ένα μεγάλο μέρος των μαρμάρων στη χερσόνησο της Μάνης αντιστοιχεί στην Προαπούλια ζώνη. Ο Φυτρολάκης (1978, 1980) αντιτίθεται στην ένταξη της ενότητας Κρήτης-Μάνης στην Αδριατικοίονια ζώνη. Πιστεύει ότι αποτελεί μεταβατική ζώνη μεταξύ της Αδριατικοίονιας και της Προαπούλιας ζώνης και ότι αναπτύσσεται στο δυτικό περιθώριο της πρώτης. Φαίνεται δε ότι και οι δυο ζώνες αποσφηνώνονται (η μια προς βορρά και η άλλη προς νότο) κάπου στο ύψος της Β. Πελοποννήσου. Η σειρά των plattenkalk και η ενότητα Τρυπαλίου δεν είναι ισοδύναμες με καμιά από τις ισοτοπικές ζώνες των Ελληνίδων, αλλά αντιπροσωπεύουν ένα νοτιότερο ηπειρωτικό περιθώριο της Απουλίας, βόρεια του ωκεάνιου φλοιού της Μεσογέας ή της Τηθύος 3 (Αλεξόπουλος, 1990). Ο Thorbeche (1987) πιστεύει ότι τα στοιχεία που υπάρχουν είναι αρκετά για την ένταξη της ενότητας Ταλλάιων Όρεων στην Αδριατικοίονια ζώνη, στην οποία όμως διακρίνει δυο υποζώνες, μια εσωτερική και μια εξωτερική. Σε κάθε υποζώνη εντάσσει και διαφορετικές εμφανίσεις από τον Ελλαδικό χώρο. Στην εξωτερική υποζώνη εντάσσει τις εμφανίσεις της Πελοποννήσου, Κρήτης και Κάσου. Στην εσωτερική τα κλαστικά Αδριατικοίονια ιζημάτα βόρεια της Πελοποννήσου και την ενότητα Ατάβηρου στη Ρόδο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

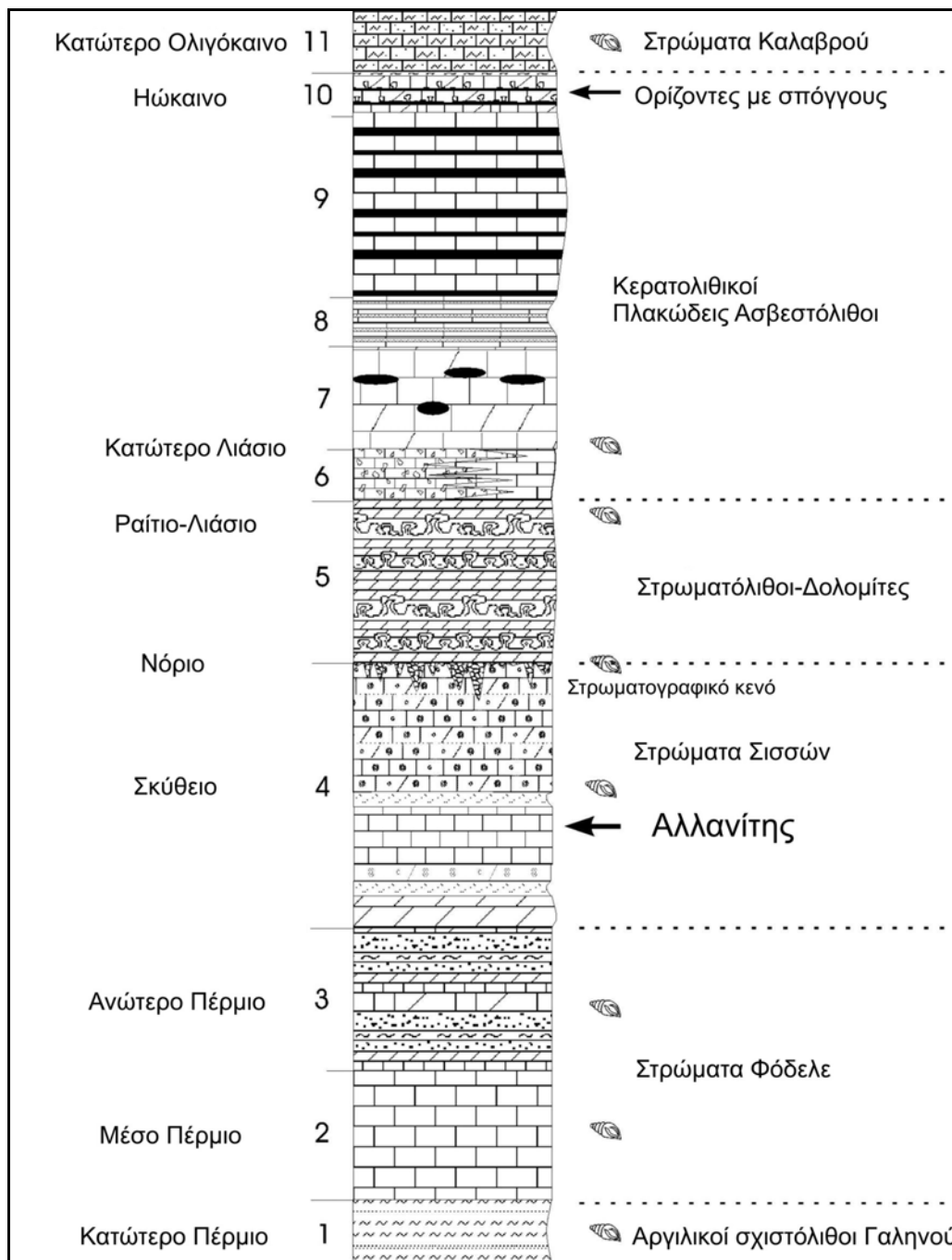
4.1 Εισαγωγή

Η ομάδα των πλακωδών ασβεστολίθων (Πέρμιο-Ολιγόκαινο) αντιπροσωπεύει την παρα-αυτόχθονη τεκτονική ενότητα πάνω στην οποία βρίσκονται καλύμματα μεταμορφωμένων & μη ενωτήτων των εσωτερικών και εξωτερικών Ελληνίδων και έχει υποστεί μια πρόδρομη μεταμόρφωση που κυμαίνεται από αγχιμεταμορφισμό έως συνθήκες υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας (Manutsoglu, 1990). Γενικότερα, οι συνθήκες απόθεσής τους προήλθαν από λιθολογικές συσχετίσεις με την ακολουθία της Ιόνιας ζώνης και δηλώνουν μετάβαση από πολύ ρηχή έως βαθύτερη πελαγική ιζηματογένεση (Σχ. 4.1.2).

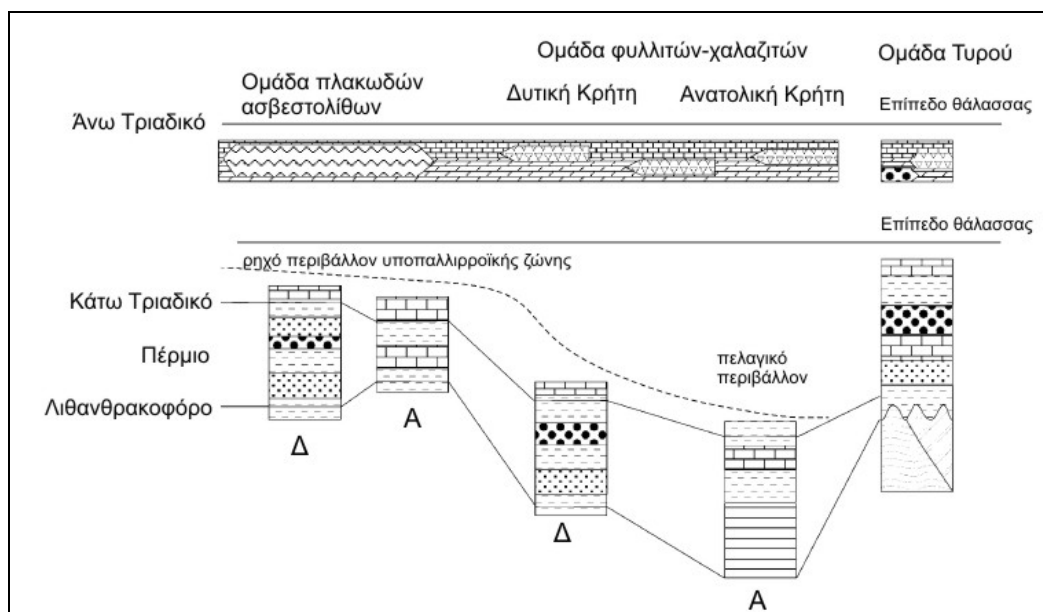
Το παλαιότερο τμήμα της ομάδας των πλακωδών ασβεστολίθων περιέχει θαλάσσια κλαστικά ιζήματα και ανθρακικά Άνω Περμίας έως Κάτω Τριαδικής ηλικίας. Τα πετρώματα αυτά υπέρκεινται συμφώνως από μια ακολουθία νηριτικών ανθρακικών με στρωματολίθους Άνω Τριαδικής-Λιάσσιας ηλικίας. Το επόμενο επίπεδο περιλαμβάνει την ακολουθία των πλακωδών ασβεστολίθων με παρενστρωμένους και κονδυλώδεις πυριτολίθους Ιουραϊκής-Ηώκαινικής ηλικίας, το οποίο αντιστοιχεί σε «σχιστόλιθο με Ποσειδώνιες» και τη «φάση Βίγλας» της Ιόνιας ζώνης. Το ανώτατο στρωματογραφικό επίπεδο περιλαμβάνει τα μεταβατικά στρώματα σε μια πυριτοκλαστική ακολουθία γνωστή ως «στρώματα Βάθειας» στην Πελοπόννησο και «στρώματα Καλάβρου» στην Κρήτη, Άνω Ηώκαινικής-Ολιγοκαινικής ηλικίας. Η ομάδα των πλακωδών ασβεστολίθων μεταμορφώθηκε κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο (Manutsoglu, 1990).

Η ανακάλυψη εκτεταμένων αποικιών λιθοποιημένων δημοσπόγγων στα ενδιάμεσα τμήματα (Ιουραϊκό-Ηώκαινο) των μεταμορφωμένων πλακωδών ασβεστολίθων που περιέχουν πυριτολίθους του Ταϊγέτου στην Πελοπόννησο στα Ιδαία όρη της Κρήτης οδηγεί στην κατανόηση των συνθηκών ιζηματογένεσης. Εντός των ιζηματολογικών καταγραφών έχουν βρεθεί διαφορετικοί τύποι βιοδομών που επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση των πυριτολίθων (Soujon et al., 1995, Manutsoglu et al., 1998, 2003).

Στο Σχήμα 4.1.1 παρουσιάζεται το λιθοστρωματογραφικό προφίλ της ομάδας των πλακωδών ασβεστολίθων της Κεντρικής Κρήτης.



Σχήμα 4.1.1: Λιθοστρωματογραφική στήλη της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων της Κεντρικής Κρήτης (χωρίς κλίμακα) σύμφωνα με τον Erting et al. (1972) και Koenig & Kuss (1980). 1= φυλλίτες, χαλαζίτες, 2=μάρμαρα, 3=μάρμαρα, φυλλίτες, μετα-κροκαλοπαγή, 4=σερικτιτικός χαλαζίτης, χαλαζίτης, σχιστόλιθοι (που φέρουν αλλανίτη), ασβεστίτης και δολομιτικά μάρμαρα (μερικώς με ωσειδή/ογκοειδή), 5= στρωματολιθικοί δολομίτες, βιτουμενιούχοι δολομίτες, 6= λατυποπαγές μάρμαρο, μάρμαρα, 7=δολομιτικά μάρμαρα με κονδυλώδεις πυριτολίθους, 8= χαλαζιακοί σχιστόλιθοι, 9= μάρμαρα με στρώσεις και κονδύλους πυριτολίθων, 10=μάρμαρα με στρώματα πυριτολίθων (που φέρουν σπόγγους), ασβεστοσχιστόλιθοι, 11= ασβεστοσχιστόλιθοι, μετα-πηλίτες/ψαμμίτες (Manutsoglu, 2008)



Σχήμα 4.1.2: Παλαιοβαθυμετρική απεικόνιση των περιοχών απόθεσης. Κατά το Πέρμιο έως το Κάτω Τριαδικό καταγράφηκε ένα προφίλ υποθαλάσσιας κρηπίδας έως λεκάνης, με μια Α/Δ φάση συγχώνευσης στο βορειότερο όριο της Γκοντβάνα. Η ομάδα του Τυρού διαχωρίστηκε διαθέτοντας ρηχές θαλάσσιες αποθέσεις που υπέρκεινται το Βαρίσκιο υπόβαθρο. Κατά το Άνω Τριαδικό επικράτησε ομοιόμορφο περιβάλλον υποπαλλιροϊκής έως ενδοπαλλιροϊκής ζώνης (Dornsiepen et al., 2001)

Στο Σχήμα 4.2.3 απεικονίζεται το τεκτονικό παράθυρο των Ταλαίων Όρεων.



Σχήμα 4.2.3: Γενική δομή του τεκτονικού παραθύρου των Ταλαίων Όρεων. Η στρώση εμφανίζει κλίση από την κατακόρυφο ή είναι ανεστραμμένη, με κλίση προς τα βόρεια (Kock et al., 2007)

4.2 Περιοχή μελέτης

Η περιοχή μελέτης εντοπίζεται κατά μήκος της Εθνικής οδού Ρεθύμνου-Ηρακλείου πλησίον του χωριού Σίτσες (Σχ. 4.2.1). Ο αντίστοιχος γεωλογικός χάρτης της περιοχής παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2.3. Στη θέση αυτή ο αλλανίτης βρίσκεται εντός σχιστολίθων, μεταψαμμιτών και ασβεστοσχιστολίθων στην μετάβαση των σχηματισμών Φόδελε και Σίτσες της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων.



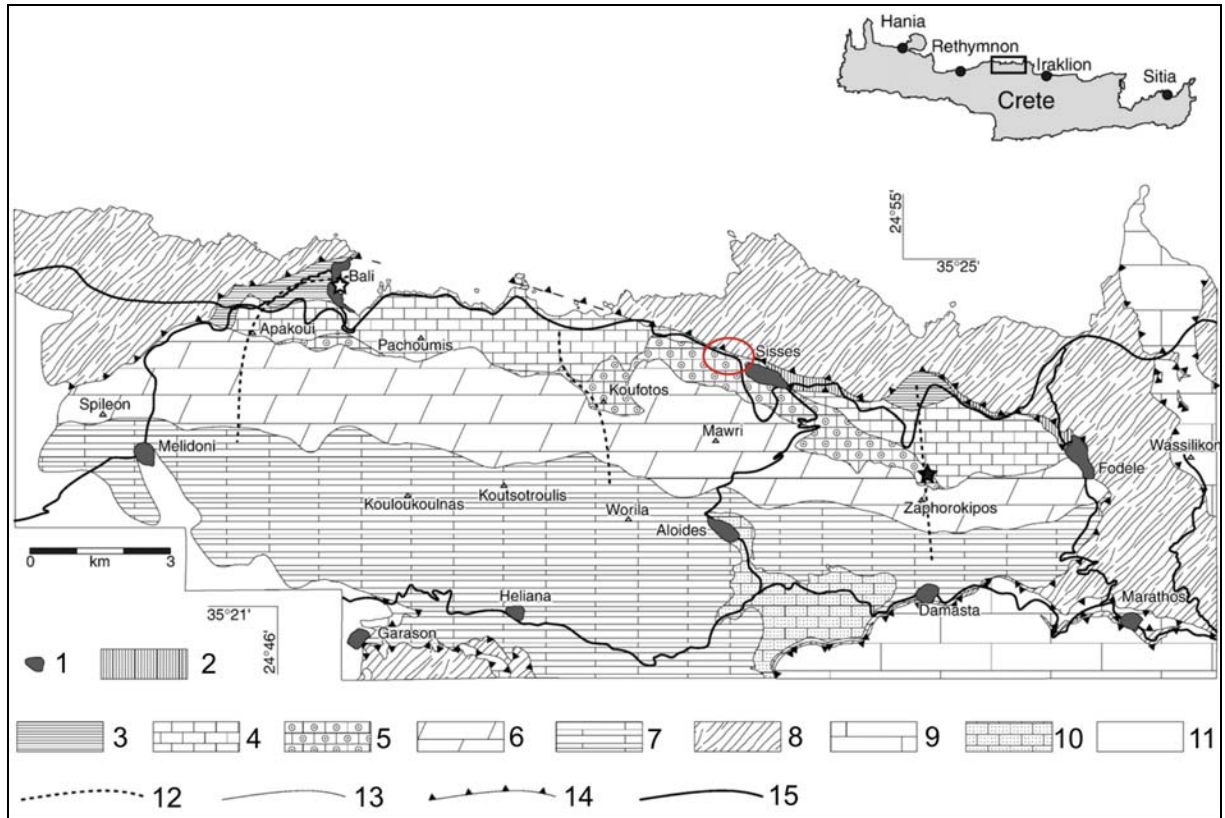
Σχήμα 4.2.1: Εμφάνιση των στρωμάτων Σίτσες κατά μήκος της εθνικής οδού Ρεθύμνου-Ηρακλείου και η θέση μελέτης και δειγματοληψίας (marmore=μάρμαρα, schists=σχιστόλιθοι, sericitquartzite=σερικιτικοί χαλαζίτες, quartzite=χαλαζίτες)



Σχήμα 4.2.1: Ακριβής θέση των σημείων δειγματοληψίας

Το προφίλ έχει μήκος γύρω στα 15 μέτρα και κινούμενοι από νότο προς βορρά αρχικά συναντάμε μάρμαρα, στη συνέχεια ασβεστοσχιστολίθους, που ύστερα μεταβαίνουν σε κίτρινους και λευκούς σχιστολίθους και τέλος καταλήγουμε στους μεταψαμμίτες (Σχ. 4.2.2). Από την περιοχή ελήφθησαν πέντε δείγματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων: δυο

μεταφαιρμικά (Δείγμα 1 και Δείγμα 2) και τρία σχιστολιθικά (ασβεστοσχιστόλιθος-Δείγμα 3, κίτρινος/οξειδωμένος σχιστόλιθος-Δείγμα 4, λευκός σχιστόλιθος-Δείγμα 5)



Σχήμα 4.2.3: Γεωλογικός χάρτης των Ταλαίων Όρεων (τροποποιημένος από τον Erting et al. (1972). (1) πόλεις, (2) τεκτονισμένα τεμάχια (slivers), (3) στρώματα Γαληνού, (4) στρώματα Φόδελε, (5) στρώματα Σισσών, (6) στρωματολίθοι-δολομίτες, (7) πλακώδεις ασβεστόλιθοι, (8) φυλλκτικό-χαλαζιτικό κάλυμμα, (9) μάρμαρα Βασιλικού, (10) ερυθρά ιζήματα (προ-Τορτόνιο), (11) Τορτόνιο-Πλειόκαινο, (12) ίχνος της στρωματογραφικής τομής, (13) στρωματογραφική επαφή, (14) εφίππευση, (15) οδικό δίκτυο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΘΟΔΩΝ

5.1 Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων

Η ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση αυτοματοποιημένου περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ (XRD, X-Ray Diffraction Analysis), τύπου D8 Advance της εταιρίας Brucker και χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu με τις ακόλουθες συνθήκες μέτρησης: V=35 kV, I=35 mA, με καταμετρητή Lynxeye και φίλτρο Ni. Ωστόσο, για την περιγραφή και τη φωτογράφιση των δειγμάτων έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) καθώς και στοιχειακή ανάλυση με το σύστημα φασματομέτρου διαχωριστικής ενέργειας (EDS) τύπου LING Qx2000 της εταιρίας OXFORD.

5.1.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Με την μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ μετρώνται απευθείας τόσο οι γωνίες, όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων -Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι μονάδες σύνθεσης του περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ είναι: η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων Χ, το 35 γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από εξέταση του δείγματος. Το προς μελέτη παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων Χ και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Την ίδια στιγμή, ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ($2\theta/\text{min}$) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min), την μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, με τέτοιο τρόπο ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων Χ της λυχνίας. Τοιουτοτρόπως, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων Χ, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg: $\lambda = 2 \cdot d / n \cdot \sin\theta$ (όπου n: τάξη ανάκλασης, λ: μήκος κύματος, θ: γωνία πρόσπτωσης και d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου (Κωστάκης, 1988).

Προετοιμασία δειγμάτων:

Τα υπό ανάλυση δείγματα βρίσκονται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου που έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών

cm² ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί σε αυτό περίπου 1g. Η επιφάνεια του δείγματος διαμορφώνεται ώστε να είναι επίπεδη.

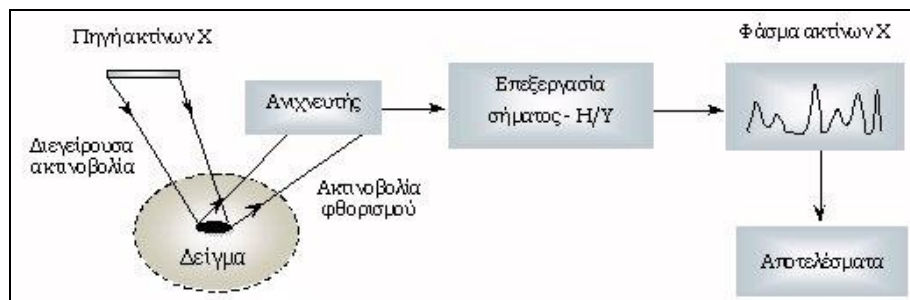
5.2 Χημική ανάλυση των δειγμάτων

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση φασματομέτρου διασκορπιζόμενης ενέργειας (Energy Dispersive XRF). Χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα AXIL του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας που έχει βαθμονομηθεί στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας με πρότυπους μεταλλικούς στόχους και παστίλιες για ευρεία περιοχή στοιχείων και ενεργειών. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με δείγματα γνωστής περιεκτικότητας Ba και έδειξαν συμφωνία με τους υπολογισμούς του προγράμματος AXIL.

5.2.1 Φασματομετρία ακτίνων-Χ

Εάν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων οι οποίες καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-Χ, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε (Περδικάκης & Πεντάρη, 2003).

Στα φασματομέτρα ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας, η λυχνία ακτινοβολεί απευθείας το δείγμα και το φάσμα ακτίνων-Χ που προέρχεται από το δείγμα μετράται με έναν ανιχνευτή που διαχωρίζει τις διαφορετικές ενέργειες. Ο ανιχνευτής είναι ικανός να μετρήσει τις ενέργειες της εισερχόμενης ακτινοβολίας απευθείας. Μια εναλλακτική περίπτωση είναι να τοποθετηθεί ένας δευτερογενής στόχος μεταξύ της λυχνίας και του δείγματος. Η λυχνία ακτινοβολεί το δευτερογενή στόχο και αυτός θα εκπέμψει τη δική του χαρακτηριστική ακτινοβολία. Το πλεονέκτημα ενός δευτερογενούς στόχου είναι ότι εκπέμπει (σχεδόν) μονοχρωματική ακτινοβολία, αλλά το μειονέκτημά του είναι ότι χάνεται ενέργεια. Χρησιμοποιώντας διαφορετικούς δευτερογενείς στόχους μπορεί να επιτευχθεί η βέλτιστη διέγερση για όλα τα στοιχεία (Brouwer, 2006). Η γεωμετρία του φασματομέτρου ακτίνων-Χ είναι όμοια με αυτή του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3: Τυπική διάταξη Energy Dispersive XRF (<http://omega.physics.uoi.gr>)

Προετοιμασία δειγμάτων:

Το δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως και τοποθετείται σε πλαστικό κυλινδρικό δειγματοφορέα του οποίου η βάση καλύπτεται με μεμβράνη Mylar. Η ποσότητα του δείγματος είναι περίπου ίση με 2 g και τοποθετείται έτσι ώστε η επιφάνεια του δείγματος εντός του δειγματοφορέα να είναι επίπεδη.

5.3 Δοκιμές εμπλουτισμού

5.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του μαγνητικού διαχωρισμού

Ο μαγνητικός διαχωρισμός είναι η μέθοδος εμπλουτισμού η οποία στηρίζεται στη διαφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών.

Μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο όλα τα υλικά αντιδρούν με συγκεκριμένο τρόπο, με εξαίρεση μερικά υλικά στα οποία η αντίδραση αυτή είναι τόσο μικρή, ώστε είναι δύσκολο να προσδιοριστεί πρακτικά. Τα υλικά διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με τη μαγνητική συμπεριφορά στις (δηλ. έλκονται ή απωθούνται από ένα μαγνητικό πεδίο) (Σταμπολιάδης, 2001):

- i. Διαμαγνητικά : είναι τα υλικά που απωθούνται από τις γραμμές στις μαγνητικού πεδίου και οδηγούνται στα σημεία όπου η έντασή του εξασθενεί. Οι ασκούμενες δυνάμεις είναι γενικά πολύ μικρές και τα διαμαγνητικά υλικά πρακτικά δεν επηρεάζονται από το μαγνητικό διαχωρισμό.
- ii. Παραμαγνητικά : είναι τα υλικά που έλκονται από τις γραμμές στις μαγνητικού πεδίου και κατευθύνονται στις τα σημεία που η ένταση του αυξάνει, π.χ Ti, Ta, Nb, Ce, ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο χρωμίτης (FeCr_2O_4), ο σιδηρίτης (FeCO_3), ο μοναζίτης ($(\text{Ce,La...})\text{PO}_4$), ο σμαρσκήτης ($(\text{Y,Er,U,Ce,Th})_4(\text{Nb,Ta})_6\text{O}_2$), ο ευξενίτης ($(\text{Y,Ce,Ca,U,Th})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$), κ.α.

Μια κατηγορία παραμαγνητικών υλικών είναι τα σιδηρομαγνητικά υλικά, στα οποία η δύναμη έλξης στις από τα μαγνητικά πεδία είναι πολύ μεγάλη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα παραμαγνητικά υλικά. Είναι πολύ επιρρεπή στις μαγνητικές δυνάμεις και πολλά από αυτά παραμένουν μαγνητισμένα ύστερα από την επίδραση του μαγνητικού πεδίου, π.χ ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο πυροτίτης (FeS), ο πεντλανδίτης ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), ο ιλμενίτης (FeTiO_3) το ζιρκόνιο (ZrSiO_3) κ.α.

Κατά τη διαδικασία εμπλουτισμού με την χρήση του μαγνητικού διαχωρισμού το ποσοστό του μαγνητικού συστατικού καθορίζει τη μαγνητική ιδιότητα κάθε ενδιαμέσου κλάσματος. Ακόμη, η ένταση του μαγνητικού πεδίου καθορίζει την καθαρότητα του συμπυκνώματος ή την ανάκτηση σε χρήσιμο μέταλλο. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για τον μαγνητικό διαχωρισμό καλούνται μαγνητικοί διαχωριστές και υπάρχουν διάφοροι τύποι αυτών.

5.3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του βαρυτομετρικού διαχωρισμού

Με τον όρο βαρυτομετρικός διαχωρισμός καλείται μια σειρά μεθόδων εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, οι οποίες στηρίζονται στην διαφορά των πυκνοτήτων των προς

διαχωρισμό ορυκτών. Το αποτέλεσμα του διαχωρισμού αυτού εξαρτάται ωστόσο από το μέγεθος και το σχήμα των τεμαχιδίων (Σταμπολιάδης, 2001).

Η μέθοδος των βαρέων υγρών ανήκει στις βαρυτομετρικές μεθόδους εμπλουτισμού. Η αρχή της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι ένα σώμα αιωρείται σε ένα υγρό όταν το ειδικό του βάρος ταυτίζεται με αυτό του υγρού. Όταν το ειδικό βάρος του σώματος είναι μικρότερο από του υγρού τότε το σώμα επιπλέει στο υγρό, ενώ στην αντίθετη περίπτωση καταβυθίζεται σε αυτό. Η μέθοδος των βαρέων υγρών στηρίζεται στον διαχωρισμό των ορυκτών του μεταλλεύματος κατά ειδικά βάρη με τη χρήση μιας σειράς βαρέων υγρών. Τα ειδικά βάρη των χρησιμοποιούμενων υγρών αυξάνουν σταδιακά. Αυτό έχει ως συνέπεια το μέταλλευμα να διαχωρίζεται σε επιμέρους κλάσματα ειδικών βαρών.

Στον Πίνακα 5.3.2 παρουσιάζονται τα συνηθέστερα βαρέα υγρά.

Πίνακας 5.3.2: Τα συνηθέστερα βαρέα υγρά (Κωστάκης, 1988,1992)

Βαρό υγρό	Πυκνότητα (g/cm ³)
Τετραβρωμιούχος ασετυλίνη (CHBr ₃)	2,904
Διάλυμα Thoulet	3,196
Ιωδιούχο μεθυλένιο (CH ₂ I ₂)	3,32
Διάλυμα Clerici	4,5
Τετραχλωράνθρακας	1,59
Τετραβρωμοαιθάνιο	2,96
Βρωμοφόρμιο	2,82

Προϋπόθεση της μεθόδου είναι τα προς διαχωρισμό ορυκτά να έχουν μια διαφορά ειδικού βάρους τουλάχιστον 0,05 g/cm³. Ακόμη, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση όπου τα ορυκτά έχουν μεγάλη πυκνότητα, αφού το υγρό με το μεγαλύτερο ειδικό βάρος που χρησιμοποιείται είναι το διάλυμα Clerici με πυκνότητα 4,5 g/cm³ (Πίνακας 5.3.2). Τα βαρέα υγρά μπορούν μεν να επαναχρησιμοποιηθούν, αλλά η παραγωγή τους έχει υψηλό κόστος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η χρήση τους να είναι περιορισμένη (Μαρτίνη, 2004).

5.3.3 Θεωρητικό υπόβαθρο εργαστηριακού υδροκυκλώνα

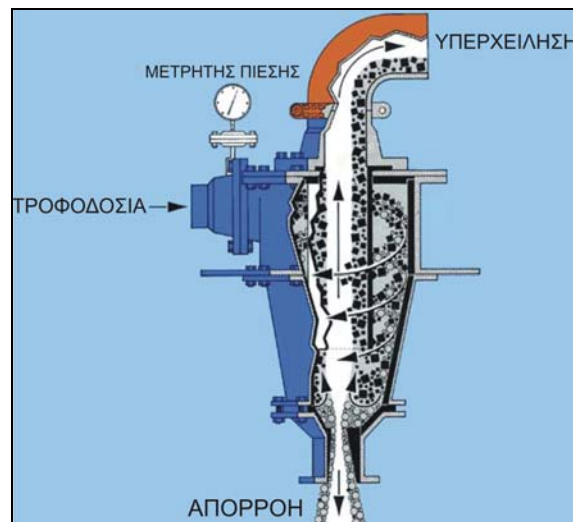
Ο διαχωρισμός (ή η ταξινόμηση) ετερογενών συστημάτων στερεών-υγρών με τη βοήθεια φυγοκεντρικών δυνάμεων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συσκευές οι οποίες δεν περιλαμβάνουν περιστρεφόμενα μέρη, τους υδροκυκλώνες. Οι υδροκυκλώνες είναι ειδικά σχεδιασμένοι για το διαχωρισμό στερεών από υγρά, μέσω της φυγοκεντρικής κατακάθισης. Η διαχωριστική τους ικανότητα εξαρτάται από τη διάμετρο του κυλινδρικού σχήματος, οπότε για το λόγο αυτό η διάμετρός τους ποικίλλει, ανάλογα με τον προορισμό χρήσης τους. Όσο πιο λεπτομερή είναι τα προς διαχωρισμό σωματίδια, τόσο θα πρέπει να χρησιμοποιείται υδροκυκλώνας με μικρότερη διάμετρο. Στην περίπτωση που απαιτείται μεγάλη διαχωριστική ικανότητα και ταυτόχρονα μεγάλη παροχή υγρού, τότε χρησιμοποιούνται κατά προτίμηση πολλαπλοί υδροκυκλώνες

(συστοιχίες) με μικρή διάμετρο (π.χ. 10 mm), που λειτουργούν παράλληλα. Η πτώση πίεσης μεταβάλλεται με το ρυθμό τροφοδοσίας, υψωμένο σε κατάλληλο εκθέτη/δύναμη, αλλά το μέγεθος διαχωρισμού εξαρτάται σε μικρό βαθμό από την πτώση πίεσης. Γενικά, οι μεγάλοι υδροκυκλώνες λειτουργούν με ΔP περίπου 1 atm, ενώ οι μικροί με ΔP 4-5 atm. Για μία δεδομένη πτώση πίεσης επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός με μικρή διάμετρο κυκλώνα, παρά με μεγάλη και γι' αυτό το λόγο οι υδροκυκλώνες είναι συσκευές μικρών διαστάσεων (με διάμετρο 10 mm-1,2 m).

Οι υδροκυκλώνες κατασκευάζονται από διάφορα μέταλλα και κράματα, ειδικά κεραμικά και πλαστικά υλικά. Πλεονεκτούν σε σχέση με τις φυγόκεντρες στα θέματα της απλής κατασκευής, του εύκολου διαχωρισμού των στερεών και του χαμηλού κόστους. Χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές κυρίως για το διαχωρισμό: (α) στερεών από υγρά, (β) στερεών από στερεά (π.χ. κατά την ταξινόμηση κατά μέγεθος και κατά τον εμπλουτισμό των ορυκτών από τα μεταλλεύματά τους), (γ) υγρών από υγρά, και (δ) υγρών από αέρια (<http://155.207.18.1/~chemtech/>).

Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται το σύστημα υδροταξινόμησης (Hydrocyclone test rig) είναι (Πετράκης, 2004) (Σχ. 5.3.3):

- Αντλία πολφού (pump) , η οποία χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία του υλικού (δυνατότητα παροχής: έως 4 m³/h).
- Δοχείο τροφοδοσίας (sump) (χωρητικότητα 40 lt).
- Μετρητής πίεσης (high pressure gauge) (0-150 psi).
- Υδροκυκλώνας (hydrocyclone) (δυνατότητα χρήσης πέντε διαμέτρων απορροής , 2.2, 3.2, 4.5, 6.4 και 9.4 mm).
- Σωλήνας υπερχείλισης (overflow pipe).
- Βαλβίδα τροφοδοσίας (hydrocyclone feed valve)
- Βαλβίδα ανακύκλωσης (by-pass valve).



Σχήμα 5.3.3: Σχηματική απεικόνιση υδροκυκλώνα (www.flsmidthminerals.com)

Η ταξινόμηση μέσω υδροκυκλώνα εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Η πίεση εισόδου της τροφοδοσίας
- Η παροχή τροφοδοσίας
- Η περιεκτικότητα του πολφού σε στερεά
- Η διάμετρος του οδηγού υπερχείλισης (vortex finder)
- Η διάμετρος του οδηγού απορροής (spigot)

- Το ειδικό βάρος των στερεών τροφοδοσίας
- Το μήκος του κυκλώνα σε σχέση με τη διάμετρό του

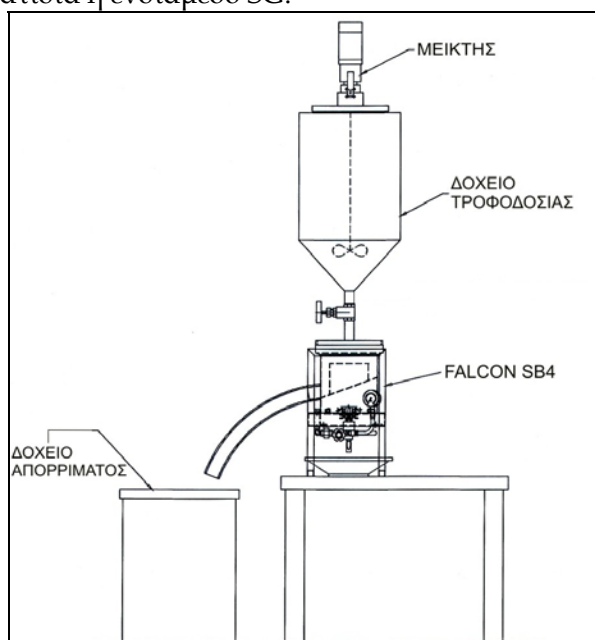
Το μέγεθος στο οποίο ταξινομεί («κόβει») ο συγκεκριμένος κυκλώνας (cut point, d50), δηλαδή το μέγεθος κόκκων που έχουν ίση πιθανότητα να οδεύσουν προς την υπερχειλίση ή την απορροή του κυκλώνα είναι μεταξύ 5 και 10 μm .

Τα πολύ λεπτά σωματίδια (slimes) αυξάνουν το ιξώδες του πολφού και μειώνουν την οξύτητα του διαχωρισμού. Τα σωματίδια αυτά, συνήθως μικρότερα των 10 μm , απομακρύνονται από την τροφοδοσία στο στάδιο της προετοιμασίας και της ταξινόμησης. Επειδή η απομάκρυνσή τους συνεπάγεται αντίστοιχη απώλεια προϊόντος, επιτυγχάνεται ικανοποιητική αποδέσμευση (Καζελίδου, 2005).

5.3.4 Θεωρητικό υπόβαθρο βαρυτομετρικού διαχωρισμού με φυγοκεντρικό διαχωριστή Falcon SB40

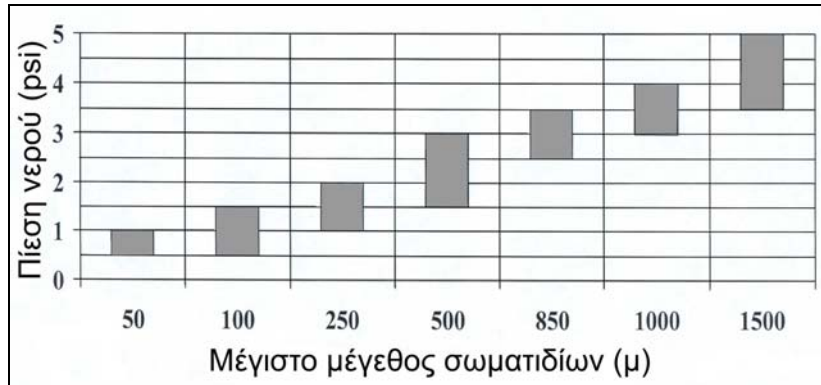
Ο διαχωριστής Falcon SB40 (Σχ. 5.3.4) εκμεταλλεύεται την διαφορά του ειδικού βάρους μεταξύ των σωματιδίων ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός. Ποσότητα πολφού οδηγείται σε έναν ρότορα που περιστρέφεται με επαρκείς στροφές ανά λεπτό ώστε να φτάσει τα 300 G το προς διαχωρισμό υλικό. Η φυγόκεντρος δύναμη μεγενθύνει την διαφορά της ειδικής πυκνότητας (SG) και η γεωμετρία του ρότορα διευκολύνει την συγκράτηση των βαρέων σωματιδίων ενώ τα χαμηλότερης πυκνότητας σωματίδια αποβάλλονται με το νερό. Το νερό έρχεται με πίεση από έξω προς τα μέσα και περνά από τους αυλακωτούς δακτυλίους που βρίσκονται στο άνω τμήμα του ρότορα και επιτρέπουν στα βαριά σωματίδια να μετακινηθούν στη ζώνη συγκράτησης. Όταν τελειώσει η τροφοδοσία του δείγματος ο ρότορας πάυει να περιστρέφεται και συλλέγονται τα συμπυκνώματα.

Η βέλτιστη απόδοση διαχωρισμού επιτυγχάνεται όταν τα ως προς διαχωρισμό σωματίδια έχουν σχετικά το ίδιο μέγεθος και αποδεσμευμένα το ένα από το άλλο δηλ. λίγα ενδιάμεσα σωματίδια ή ενδιάμεσο SG.



Σχήμα 5.3.4: Σχηματική απεικόνιση του διαχωριστή Falcon SB40

Η πίεση του νερού που εισέρχεται από τους αυλακωτούς δακτυλίους ρυθμίζεται σε κάθε πειραματική δοκιμή σύμφωνα με το μέγιστο μέγεθος που διαθέτουν τα ως προς διαχωρισμό σωματίδια έτσι ώστε να επιτευχθούν οι βέλτιστες συνθήκες διαχωρισμού (Σχ. 5.3.4).



Σχήμα 5.3.4: Διάγραμμα συσχέτισης μέγιστου μεγέθους σωματιδίων με την πίεση του νερού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

6.1 Ακτινοσκοπική εξέταση αρχικών δειγμάτων

Στα πέντε αρχικά δείγματα πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση ώστε να προσδιοριστούν τα ορυκτά που απαρτίζουν το κάθε δείγμα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν ημιποσοτικές προσεγγίσεις των δειγμάτων με τη βοήθεια του προγράμματος EVA του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στον παρακάτω Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα ορυκτά που υπάρχουν σε κάθε δείγμα μαζί με την αντίστοιχη ημιποσοτική τους προσέγγιση, ενώ στο Παράρτημα παρατίθενται τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα του κάθε δείγματος.

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα ακτινοσκοπικής εξέτασης και ημιποσοτικές προσεγγίσεις των αρχικών δειγμάτων

Ορυκτό Δείγμα	Χαλαζίας	Αλβίτης	Μοσχοβίτης	Ασβεσίτης	Ρουτίλιο	Αιματίτης	Κλινόχλωρο	Καολινίτης
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	77 %	10 %	10 %	-	-	3 %	-	-
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	62 %	14 %	23 %	-	1 %	-	-	-
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	17 %	-	18 %	60 %	1 %	-	4 %	-
Δείγμα 4 (Κίτρινος σχιστόλιθος)	69 %	11 %	17 %	-	3 %	-	-	-
Δείγμα 5 (Λευκός σχιστόλιθος)	58%	10 %	28 %	2 %	-	-	-	2 %

6.2 Διαδικασία δοκιμών εμπλουτισμού μέσω μαγνητικού διαχωρισμού

Αρχικά πραγματοποιήθηκε θραύση των πέντε αρχικών δειγμάτων: Δείγμα 1 (μεταψαμμίτης 1), Δείγμα 2 (μεταψαμμίτης 2), Δείγμα 3 (ασβεστοσχιστόλιθος), Δείγμα 4 (κίτρινος σχιστόλιθος), Δείγμα 5 (λευκός σχιστόλιθος) με την χρήση του σιαγωνωτού σπαστήρα και στη συνέχεια ακολούθησε λειοτρίβησή τους. Η ποσότητα που προέκυψε κατά την λειοτρίβηση είναι περίπου 4,5 kg για το κάθε δείγμα. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε ομογενοποίηση και τεταρτοδιαίρεση κάθε δείγματος και ελήφθη ποσότητα ίση με 1kg περίπου από το καθένα ώστε να περαστεί στον υδροκυκλώνα, όπου το υλικό ταξινομήθηκε χονδρικά σε δυο κοκκομετρικά κλάσματα (-10 μm και +10 μm). Η υδροταξινόμηση των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια υδροκυκλώνα 2" της εταιρείας Mozley.

Στη συνέχεια τα προϊόντα της απορροής (underflow) και της υπερχειλίσσης (overflow) του υδροκυκλώνα συλλέχτηκαν και στη συνέχεια οδηγήθηκαν στο φούρνο για ξήρανση. Έπειτα από την ξήρανση, το προϊόν της απορροής πέρασε από κοσκίνηση όπου και προέκυψαν δυο νέα κοκκομετρικά κλάσματα για καθένα από τα πέντε δείγματα: (10 - 212 μm) και (212-1000 μm).

Τα βάρη καθώς και οι αναλύσεις των κοκκομετρικών κλασμάτων που προέκυψαν από την κοσκίνηση και την υδροταξινόμηση των αρχικών δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.1 που ακολουθεί.

Για την επεξεργασία και την ορθότερη παρουσίαση των δεδομένων των πειραματικών δοκιμών που εφαρμόστηκαν έγινε υπολογισμός δυο μεγεθών που διευκολύνουν επίσης την ερμηνεία και την τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων των μεθόδων εμπλουτισμού. Αρχικά, έγινε υπολογισμός των μεταλλομονάδων κάθε μετάλλου στα αντίστοιχα κοκκομετρικά κλάσματα και προϊόντα των δοκιμών. Οι μεταλλομονάδες δίνονται μέσω του τύπου:

$$\text{Μεταλλομονάδες} = (\text{Βάρος} \cdot \text{Ανάλυση}) / 100$$

Στη συνέχεια, από τις μεταλλομονάδες προκύπτει ένα άλλο ιδιαίτερα χρήσιμο μέγεθος το οποίο είναι η κατανομή των μεταλλομονάδων του μετάλλου και προκύπτει από τη σχέση:

$$\text{Κατανομή} = 100 \cdot (M_i / M_{\text{tot.}})$$

όπου M_i : οι μεταλλομονάδες του αντίστοιχου προϊόντος ή κλάσματος

$M_{\text{tot.}}$: το σύνολο των μεταλλομονάδων

Επομένως, η κατανομή των μεταλλομονάδων είναι ο δείκτης μέσω του οποίου φαίνεται πόση είναι η ποσοστιαία τιμή του αντίστοιχου μετάλλου που κατανέμεται στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα του αρχικού δείγματος, καθώς και πόση είναι η τιμή που κατανέμεται στα προϊόντα κάθε διαχωρισμού. Από την κατανομή του μετάλλου μπορεί να αξιολογηθεί κάθε φορά η εκάστοτε μέθοδος διαχωρισμού και να κριθεί ως ικανοποιητική ή μη.

Πίνακας 6.2.1 : Αποτελέσματα αναλύσεων των επιμέρους κλασμάτων των αρχικών δειγμάτων

Δείγμα	Μεταλλομονάδες						Κατανομή (%)					
	Κοκκομετρικό μέγεθος (μm)	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	212-1000	1000,00	83,48	172,20	7,95	14,56	143,75	6,64	12,15	65,34	60,01	58,51
	10-212	94,40	7,88	85,26	6,87	8,39	6,72	0,54	0,66	3,05	4,90	3,18
	-10	103,50	8,64	805,00	44,94	92,12	69,55	3,88	7,96	31,61	35,10	38,31
	Σύνολο	1197,90	100,00	227,74	11,90	22,96	220,02	11,06	20,77	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	212-1000	832,10	77,61	406,00	8,68	16,52	315,10	6,74	12,82	69,36	58,65	59,91
	10-212	66,70	6,22	232,40	8,29	13,48	14,46	0,52	0,84	3,18	4,49	3,92
	-10	173,40	16,17	771,40	26,18	47,88	124,74	4,23	7,74	27,46	36,86	36,18
	Σύνολο	1072,20	100,00	319,20	10,92	19,60	454,29	11,49	21,40	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστό λίθος)	212-1000	570,00	53,26	200,20	15,12	23,80	106,63	8,05	12,68	48,23	53,35	46,88
	10-212	227,70	21,27	196,00	17,08	25,62	41,69	3,63	5,45	18,86	24,07	20,15
	-10	272,60	25,47	285,60	13,38	35,00	72,74	3,41	8,91	32,91	22,58	32,97
	Σύνολο	1070,30	100,00	234,50	11,34	23,80	221,06	15,09	27,04	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	212-1000	671,30	61,92	509,60	33,32	58,10	315,54	20,63	35,98	52,73	55,50	55,24
	10-212	139,20	12,84	169,40	8,83	17,36	21,75	1,13	2,23	3,63	3,05	3,42
	-10	273,60	25,24	1034,60	61,04	106,68	261,13	15,41	26,93	43,64	41,45	41,34
	Σύνολο	1084,10	100,00	489,30	25,20	50,40	598,43	37,17	65,13	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	212-1000	638,90	59,14	683,20	34,44	82,32	404,04	20,37	48,68	51,84	66,44	63,49
	10-212	163,40	15,13	567,00	46,06	104,30	85,79	6,97	15,78	11,01	22,73	20,58
	-10	278,00	25,73	1125,60	12,91	47,46	289,62	3,32	12,21	37,16	10,83	15,93
	Σύνολο	1080,30	100,00	812,70	37,66	84,74	779,45	30,66	76,68	100,00	100,00	100,00

Κατά την πειραματική διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού έγιναν δοκιμές εμπλουτισμού στα κλάσματα (-10 μm), (10-212 μm) καθώς και (212-1000 μm) σε κάθε ένα από τα πέντε αρχικά δείγματα 1, 2, 3, 4 και 5.

Για την δοκιμή του κλάσματος (-10 μm) χρησιμοποιήθηκε ο υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης (High Intensity Magnetic Separator της Carpcο), ενώ για τα κλάσματα (10-212 μm) και (212-1000 μm) χρησιμοποιήθηκε ο ξηρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης (High Intensity Induced Roll Magnetic Separator MIH 111-5 της Carpcο) Σχήμα 6.2.1.



Σχήμα 6.2.1: α) Ο ξηρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης MIH 111-5 της Carpcο και β) ο υγρός μαγνητικός διαχωριστής

Το κλάσμα (-10 μm) (προϊόν overflow του υδοκυκλώνα) διαχωρίστηκε με τις εξής συνθήκες: ένταση $I=8\text{A}$ και τάση $V=150\text{V}$. Τα πέντε δείγματα τροφοδοτήθηκαν το καθένα ξεχωριστά με τη μορφή αραιού πολφού στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή και έδωσαν επίσης το καθένα από δυο προϊόντα: μαγνητικό και μη μαγνητικό. Έπειτα από το διαχωρισμό τα προϊόντα τοποθετήθηκαν στο φούρνο για ξήρανση και στη συνέχεια ζυγίστηκαν. Οι αναλύσεις των αντίστοιχων προϊόντων παρουσιάζονται στον Πιν. 6.2.2.

Όσον αφορά τα κλάσματα (10-212 μm) και (212-1000 μm), το καθένα από τα αρχικά δείγματα ομογενοποιήθηκε και έπειτα από τεταρτοδιαίρεση ελήφθη η απαιτούμενη για τον διαχωρισμό ποσότητα.

Για το κλάσμα (10-212 μm) ελήφθησαν οι εξής ποσότητες: Δείγμα 1=241,20 g, Δείγμα 2=201,50 g, Δείγμα 3=215,80 g, Δείγμα 4=163,10 g, Δείγμα 5=156,60 g, ενώ για το (212-1000 μm): Δείγμα 1=94,20 g, Δείγμα 2=66,60 g, Δείγμα 3=227,20 g, Δείγμα 4=138,70 g, Δείγμα 5=162,50 g.

Οι συνθήκες διαχωρισμού των δειγμάτων ήταν: ταχύτητα περιστροφής 120 rpm και ένταση μαγνητικού πεδίου 2A, ενώ τα προϊόντα διαχωρισμού ήταν τρία: μαγνητικό, ενδιάμεσο και μη μαγνητικό. Ύστερα από κάθε διαχωρισμό τα αντίστοιχα προϊόντα ζυγίστηκαν και καταγράφηκαν τα βάρη τους, ενώ στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι αναλύσεις και τα αποτελέσματα των μαγνητικών διαχωρισμών (Πιν. 6.2.3 και Πιν.6.2.4).

Πίνακας 6.2.2: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού για το κλάσμα (-10 μm)

Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Μεταλλομονάδες			Κατανομή		
							Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	Μαγνητικό	6,80	14,38	793,80	49,70	107,80	114,15	7,15	15,50	14,97	16,26	16,94
	Μη Μαγνητικό	40,50	85,62	757,40	42,98	88,76	648,49	36,80	76,00	85,03	83,74	83,06
	Σύνολο	47,30	100,00	805,00	44,94	92,12	762,63	43,95	91,50	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	Μαγνητικό	3,50	7,03	844,20	39,06	94,08	59,35	2,75	6,61	7,67	12,33	12,58
	Μη Μαγνητικό	46,30	92,97	768,60	21,00	49,42	714,57	19,52	45,95	92,33	87,67	87,42
	Σύνολο	49,80	100,00	771,40	26,18	47,88	773,91	22,27	52,56	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	Μαγνητικό	1,30	2,61	445,20	45,08	138,18	11,62	1,18	3,61	3,14	8,05	7,12
	Μη Μαγνητικό	48,60	97,39	368,20	13,80	48,30	358,59	13,44	47,04	96,86	91,95	92,88
	Σύνολο	49,90	100,00	285,60	13,38	35,00	370,21	14,62	50,65	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	Μαγνητικό	3,30	6,63	676,20	54,88	105,56	44,83	3,64	7,00	6,36	6,22	5,90
	Μη Μαγνητικό	46,50	93,37	707,00	58,80	119,56	660,13	54,90	111,63	93,64	93,78	94,10
	Σύνολο	49,80	100,00	1034,60	61,04	106,68	704,96	58,54	118,63	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	Μαγνητικό	1,50	1,53	1652,00	152,60	358,40	25,28	2,33	5,48	2,50	19,99	12,84
	Μη Μαγνητικό	96,80	98,47	999,60	9,49	37,80	984,31	9,35	37,22	97,50	80,01	87,16
	Σύνολο	98,30	100,00	1125,60	12,91	47,46	1009,58	11,68	42,71	100,00	100,00	100,00

Πίνακας 6.2.3: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού για το κλάσμα (10-212 μm)

Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Μεταλλομονάδες			Κατανομή		
							Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαρμίτης 1)	Μαγνητικό	50,00	20,73	403,02	14,36	35,91	83,55	2,98	7,44	63,82	42,60	59,49
	Ενδιάμεσο	45,60	18,91	103,88	4,94	10,28	19,64	0,93	1,94	15,01	13,37	15,53
	Μη Μαγνητικό	145,60	60,36	45,92	5,10	5,18	27,72	3,08	3,13	21,17	44,02	24,99
	Σύνολο	241,20	100,00	85,26	6,87	8,39	130,91	6,99	12,51	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαρμίτης 2)	Μαγνητικό	72,70	36,08	48,33	13,72	26,68	17,44	4,95	9,63	15,39	60,42	66,57
	Ενδιάμεσο	39,90	19,80	151,20	7,36	8,85	29,94	1,46	1,75	26,43	17,80	12,12
	Μη Μαγνητικό	88,90	44,12	149,38	4,05	6,99	65,91	1,79	3,08	58,18	21,79	21,32
	Σύνολο	201,50	100,00	232,40	8,29	13,48	113,28	8,19	14,46	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	Μαγνητικό	36,80	17,05	190,45	27,60	54,04	32,47	4,71	9,21	22,93	30,69	34,74
	Ενδιάμεσο	62,00	28,73	149,80	15,54	25,90	43,04	4,46	7,44	30,39	29,12	28,06
	Μη Μαγνητικό	117,00	54,22	121,94	11,37	18,20	66,12	6,16	9,87	46,68	40,20	37,21
	Σύνολο	215,80	100,00	196,00	17,08	25,62	141,63	15,33	26,52	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	Μαγνητικό	72,30	44,33	478,69	39,74	80,31	212,20	17,62	35,60	71,69	68,36	71,67
	Ενδιάμεσο	28,00	17,17	246,40	18,90	33,32	42,31	3,25	5,72	14,29	12,59	11,52
	Μη Μαγνητικό	62,80	38,50	107,80	12,75	21,70	41,50	4,91	8,35	14,02	19,05	16,82
	Σύνολο	163,10	100,00	169,40	8,83	17,36	296,01	25,77	49,68	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	Μαγνητικό	34,20	21,84	628,17	108,23	230,85	137,19	23,64	50,42	23,32	49,05	47,46
	Ενδιάμεσο	34,00	21,71	603,40	39,20	93,66	131,00	8,51	20,33	22,27	17,66	19,14
	Μη Μαγνητικό	88,40	56,45	567,00	28,42	62,86	320,07	16,04	35,48	54,41	33,29	33,40
	Σύνολο	156,60	100,00	567,00	46,06	104,30	588,26	48,19	106,24	100,00	100,00	100,00

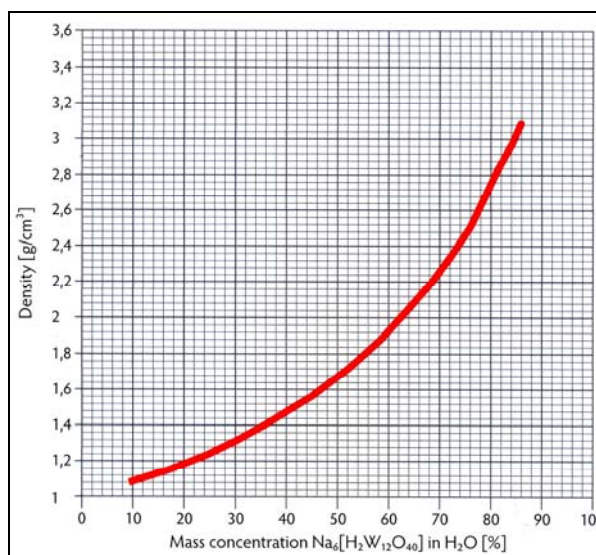
Πίνακας 6.2.4: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού για το κλάσμα (212-1000 μm)

Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Μεταλλομονάδες			Κατανομή		
							Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	Μαγνητικό	8,00	8,50	272,58	6,35	17,66	23,17	0,54	1,50	21,09	10,31	17,74
	Ενδιάμεσο	14,60	15,50	112,00	4,56	7,90	17,36	0,71	1,22	15,80	13,51	14,47
	Μη Μαγνητικό	71,60	76,00	91,21	5,25	7,55	69,32	3,99	5,73	63,10	76,19	67,79
	Σύνολο	94,20	100,00	172,20	7,95	14,56	109,85	5,24	8,46	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	Μαγνητικό	12,80	19,22	606,08	10,07	17,35	116,49	1,94	3,33	33,20	31,75	27,98
	Ενδιάμεσο	14,10	21,17	460,60	3,72	12,45	97,51	0,79	2,63	27,79	12,93	22,10
	Μη Μαγνητικό	39,70	59,61	229,60	5,66	9,98	136,86	3,37	5,95	39,01	55,31	49,92
	Σύνολο	66,60	100,00	406,00	8,68	16,52	350,86	6,10	11,92	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	Μαγνητικό	5,20	2,29	404,60	28,64	71,72	9,27	0,66	1,64	6,38	4,93	8,30
	Ενδιάμεσο	18,00	7,92	187,60	17,36	24,50	14,86	1,37	1,94	10,23	10,33	9,80
	Μη Μαγνητικό	204,00	89,79	134,82	12,56	18,06	121,05	11,28	16,22	83,38	84,74	81,90
	Σύνολο	227,20	100,00	200,20	15,12	23,80	145,18	13,31	19,80	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	Μαγνητικό	28,80	20,76	585,00	33,44	71,78	121,45	6,94	14,90	29,55	24,79	25,39
	Ενδιάμεσο	26,50	19,11	453,60	31,78	65,66	86,68	6,07	12,55	21,09	21,69	21,38
	Μη Μαγνητικό	83,40	60,13	337,40	24,92	51,94	202,88	14,98	31,23	49,36	53,52	53,22
	Σύνολο	138,70	100,00	509,60	33,32	58,10	411,01	28,00	58,68	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	Μαγνητικό	27,30	16,80	992,62	73,03	165,34	166,76	12,27	27,78	21,79	30,23	32,29
	Ενδιάμεσο	25,80	15,88	771,40	33,46	70,00	122,50	5,31	11,12	16,01	13,09	12,92
	Μη Μαγνητικό	109,40	67,32	707,00	34,16	70,00	475,95	23,00	47,12	62,20	56,67	54,78
	Σύνολο	162,50	100,00	683,20	34,44	82,32	765,21	40,58	86,02	100,00	100,00	100,00

6.3 Διαδικασία δοκιμών εμπλουτισμού μέσω βαρυτομετρικού διαχωρισμού

6.3.1 Δοκιμές εμπλουτισμού με τη χρήση πολυβολφραμικού νατρίου

Κατά την παρούσα πειραματική διαδικασία έγινε διαχωρισμός του κοκκομετρικού κλάσματος (-1000 μm) των πέντε αρχικών δειγμάτων: Δείγμα 1 (μεταψαμμιτης 1), Δείγμα 2 (μεταψαμμιτης 2), Δείγμα 3 (ασβεστοσχιστόλιθος), Δείγμα 4 (κίτρινος σχιστόλιθος) και Δείγμα 5 (λευκός σχιστόλιθος). Για την πραγματοποίηση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ως βαρύ υγρό το υδατικό διάλυμα πολυβολφραμικού νατρίου (sodium polytungstate - $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ ή $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) με πυκνότητα που κυμαινόταν από 2,80 - 3 g/cm^3 , διότι ο αλλανίτης διαθέτει πυκνότητα περίπου 3,5-4,2 g/cm^3 . Το διάλυμα του πολυβολφραμικού νατρίου έχει την ικανότητα να προσφέρει ένα μεταβαλλόμενο εύρος πυκνοτήτων, από 1,1 g/cm^3 έως 3,1 g/cm^3 (στους 25°C) ανάλογο με την εκάστοτε συγκέντρωση του πολυβολφραμικού νατρίου στο υδατικό διάλυμα (Σχ. 6.3.1).



Σχήμα 6.3.1: Πυκνότητα υδατικού διαλύματος πολυβολφραμικού νατρίου συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα

Στη συνέχεια, ποσότητα ίση με 2g περίπου από κάθε δείγμα τοποθετήθηκε κάθε φορά στο βαρύ υγρό και στη συνέχεια οδηγήθηκε στη φυγόκεντρο Biofuge 22R της εταιρίας Heraeus SEPATECH, στις 3000 rpm για 10 min. Από τη διαδικασία προέκυψαν δυο προϊόντα: οι κόκκοι των βαρύτερων ορυκτών οι οποίοι διαθέτοντας ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του υγρού (δηλ. μεγαλύτερο από 2,8 - 3 g/cm^3) καταβυθίζονται (sink) και οι κόκκοι των ορυκτών οι οποίοι έχουν ειδικό βάρος μικρότερο του υγρού επιπλέουν σε αυτό (float).

Στο επόμενο βήμα έγινε συλλογή των προϊόντων sink και float του βαρυτομετρικού διαχωρισμού και αφού έγινε έκπλυση αυτών με απιοντισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος βαρέως υγρού από την επιφάνειά τους, τοποθετήθηκαν στον

φούρνο για ξήρανση. Ακολούθως ζυγίστηκαν και καταγράφηκαν τα βάρη τους (Πιν. 6.3.1).

Πίνακας 6.3.1 : Αποτελέσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού μέσω πολυβολφραμικού νατρίου για το κλάσμα (-1000 μm)

Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Ανάλυση (ppm)		
			Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	Συμπόκνωμα	3,53	106,40	8,99	21,98
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	Συμπόκνωμα	3,50	277,20	18,20	43,96
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	Συμπόκνωμα	2,52	149,80	27,16	62,72
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	Συμπόκνωμα	2,74	180,60	13,73	36,40
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	Συμπόκνωμα	2,81	376,60	118,16	253,40

6.3.2 Δοκιμές εμπλουτισμού με τη χρήση τετραβρωμοαιθανίου

Για τις δοκιμές με τη χρήση τετραβρωμοαιθανίου ως βαρύ υγρό χρησιμοποιήθηκαν τα μαγνητικά προϊόντα που προέκυψαν από τις δοκιμές του μαγνητικού διαχωρισμού των κοκκομετρικών κλασμάτων (10-212 μm) και (212-1000 μm) σε κάθε ένα από τα πέντε αρχικά δείγματα 1, 2, 3, 4 και 5. Το τετραβρωμοαιθάνιο διαθέτει πυκνότητα 2,97 g/cm³, ενώ το ορυκτό αλλανίτης έχει πυκνότητα περίπου 3,5-4,2 g/cm³. Το δείγμα κάθε κοκκομετρίας τοποθετείται προοδευτικά στο δοχείο με το βαρύ υγρό όπου και προκύπτουν δυο νέα κλάσματα: οι κόκκοι του μεταλλεύματος οι οποίοι διαθέτοντας ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του υγρού (δηλ. μεγαλύτερο από 2,97 g/cm³) καταβυθίζονται και οι κόκκοι των στείρων ορυκτών οι οποίοι έχουν ειδικό βάρος μικρότερο του υγρού και κατά συνέπεια επιπλέουν σε αυτό.

Στο επόμενο βήμα συλλέγονται τα προϊόντα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού και αφού γίνει έκπλυση αυτών με τον κατάλληλο διαλύτη (ακετόνη), ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος βαρέως υγρού από την επιφάνειά τους, τοποθετούνται στον φούρνο για ξήρανση. Ακολούθως όλα τα κλάσματα ζυγίζονται και καταγράφονται τα βάρη τους. Στους ακόλουθους πίνακες (Πίν. 6.3.2.1 και Πίν. 6.3.2.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της βαρυτομετρικής μεθόδου των εξεταζόμενων κλασμάτων.

Πίνακας 6.3.2.1: Αποτελέσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού μέσω τετραβρωμοαιθανίου του κλάσματος (10 -212 μm)

Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Μεταλλομονάδες			Κατανομή		
							Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	sink	1,08	2,16	141,40	30,66	77,28	3,05	0,66	1,67	0,76	4,61	4,65
	float	48,92	97,84	408,80	14,00	35,00	399,97	13,70	34,24	99,24	95,39	95,35
	Σύνολο	50,00	100,00	403,02	14,36	35,91	403,02	14,36	35,91	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	sink	1,90	2,61	154,00	17,36	45,50	4,02	0,45	1,19	8,32	3,30	4,45
	float	70,80	97,39	45,50	13,62	26,18	44,31	13,27	25,50	91,68	96,70	95,55
	Σύνολο	72,70	100,00	48,33	13,72	26,68	48,33	13,72	26,68	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	sink	0,03	0,08	256,20	230,06	400,40	0,20	0,18	0,32	0,11	0,67	0,59
	float	36,77	99,92	190,40	27,44	53,76	190,25	27,42	53,72	99,89	99,33	99,41
	Σύνολο	36,80	100,00	190,45	27,60	54,04	190,45	27,60	54,04	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	sink	0,16	0,22	428,40	92,16	185,26	0,94	0,20	0,41	0,20	0,51	0,51
	float	72,14	99,78	478,80	39,62	80,08	477,75	39,53	79,90	99,80	99,49	99,49
	Σύνολο	72,30	100,00	478,69	39,74	80,31	478,69	39,74	80,31	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	sink	0,21	0,61	558,60	87,57	206,50	3,41	0,53	1,26	0,54	0,49	0,55
	float	33,99	99,39	628,60	108,36	231,00	624,77	107,70	229,59	99,46	99,51	99,45
	Σύνολο	34,20	100,00	628,17	108,23	230,85	628,17	108,23	230,85	100,00	100,00	100,00

Πίνακας 6.3.2.2: Αποτελέσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού μέσω τετραβρωμοαιθανίου του κλάσματος (212-1000 μm)

Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Μεταλλομονάδες			Κατανομή		
							Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	sink	0,20	2,57	203,46	41,58	55,62	5,23	1,07	1,43	1,92	16,84	8,09
	float	7,58	97,43	274,40	5,42	16,66	267,35	5,28	16,23	98,08	83,16	91,91
	Σύνολο	7,78	100,00	272,58	6,35	17,66	272,58	6,35	17,66	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	sink	0,22	1,74	283,26	16,00	40,46	4,93	0,28	0,70	0,81	2,76	4,06
	float	12,42	98,26	611,80	9,97	16,94	601,15	9,79	16,65	99,19	97,24	95,94
	Σύνολο	12,64	100,00	606,08	10,07	17,35	606,08	10,07	17,35	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Αοβεστοσχιστόλιθος)	sink	0,06	1,17	248,74	129,96	252,46	2,91	1,52	2,95	0,72	5,31	4,12
	float	5,05	98,83	406,00	27,44	69,58	401,25	27,12	68,77	99,28	94,69	95,88
	Σύνολο	5,11	100,00	404,60	28,64	71,72	404,16	28,64	71,72	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	sink	0,10	0,35	128,84	278,14	447,54	0,45	0,97	1,57	0,08	2,91	2,18
	float	28,56	99,65	586,60	32,58	70,46	584,55	32,46	70,22	99,92	97,09	97,82
	Σύνολο	28,66	100,00	585,00	33,44	71,78	585,00	33,44	71,78	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	sink	0,02	0,07	1026,20	202,30	365,40	0,72	0,14	0,26	0,07	0,19	0,15
	float	27,00	99,93	992,60	72,94	165,20	991,91	72,89	165,08	99,93	99,81	99,85
	Σύνολο	27,02	100,00	992,62	73,03	165,34	992,62	73,03	165,34	100,00	100,00	100,00

6.4 Διαδικασία βαρυτομετρικού διαχωρισμού μέσω του Falcon SB40

Αρχικά ρυθμίστηκε η συχνότητα περιστροφής του εσωτερικού κυπέλου σε 70 Hz και η πίεση του νερού στα 4 psi. Χρησιμοποιήθηκε περίπου 1 kg δείγματος κοκκομετρικού μεγέθους (10-212 μm) το οποίο προέκυψε μετά από ομογενοποίηση και τεταρτοδιαίρεση (από την αρχική ποσότητα των δειγμάτων), καθώς και απομάκρυνση των slimes από τον υδροκυκλώνα και κοσκίνηση στα 212 μm .

Τα δείγματα 1, 2, 3, 4 και 5 τροφοδοτήθηκαν στο Falcon υπό μορφή αραιού πολφού. Πραγματοποιήθηκε ένα πέρασμα για κάθε δείγμα. Έπειτα από το πέρασμα κάθε δείγματος συλλέγονται από την υπερχειλίση το απόρριμμα και από το εσωτερικά αυλάκια του κυπέλλου το συμπύκνωμα. Στον Πίνακα 6.4 που ακολουθεί φαίνονται οι αναλύσεις και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία με τη χρήση του Falcon.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα του διαχωρισμού μέσω του Falcon

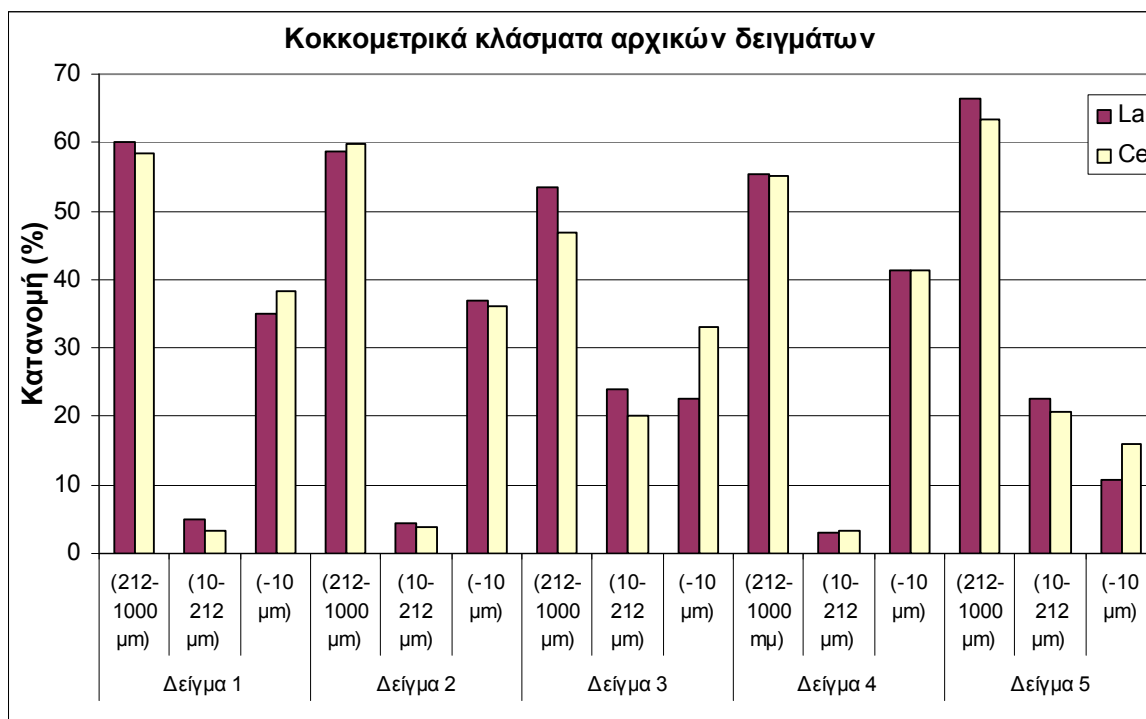
Δείγμα	Προϊόν	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Μεταλλομονάδες			Κατανομή		
							Ba	La	Ce	Ba	La	Ce
Δείγμα 1 (Μεταψαμμίτης 1)	Συμπόκνωμα	77,00	7,83	102,62	18,06	38,36	8,04	1,41	3,00	6,72	22,11	26,19
	Απόρριμμα	906,50	92,17	121,10	5,40	9,18	111,62	4,98	8,46	93,28	77,89	73,81
	Σύνολο	983,50	100,00	85,26	6,87	8,39	119,65	6,39	11,47	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 2 (Μεταψαμμίτης 2)	Συμπόκνωμα	81,80	8,51	76,58	8,74	15,68	6,52	0,74	1,33	3,53	9,72	10,20
	Απόρριμμα	879,00	91,49	194,60	7,55	12,84	178,04	6,90	11,75	96,47	90,28	89,80
	Σύνολο	960,80	100,00	232,40	8,29	13,48	184,56	7,65	13,08	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 3 (Ασβεστοσχιστόλιθος)	Συμπόκνωμα	105,40	11,08	176,40	10,15	28,84	19,55	1,12	3,20	14,31	8,77	13,61
	Απόρριμμα	845,50	88,92	131,60	13,16	22,82	117,02	11,70	20,29	85,69	91,23	86,39
	Σύνολο	950,90	100,00	196,00	17,08	25,62	136,56	12,83	23,49	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 4 (Σχιστόλιθος κίτρινος)	Συμπόκνωμα	94,90	9,85	253,40	33,04	77,42	24,96	3,25	7,63	8,84	12,29	13,94
	Απόρριμμα	868,20	90,15	285,60	25,76	52,22	257,47	23,22	47,08	91,16	87,71	86,06
	Σύνολο	963,10	100,00	169,40	8,83	17,36	282,43	26,48	54,70	100,00	100,00	100,00
Δείγμα 5 (Σχιστόλιθος λευκός)	Συμπόκνωμα	97,20	11,02	583,80	92,40	186,20	64,33	10,18	20,52	11,41	17,98	16,93
	Απόρριμμα	784,50	88,98	561,40	52,22	113,12	499,53	46,47	100,65	88,59	82,02	83,07
	Σύνολο	881,70	100,00	567,00	46,06	104,30	563,87	56,65	121,17	100,00	100,00	100,00

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

Αρχικά δείγματα:

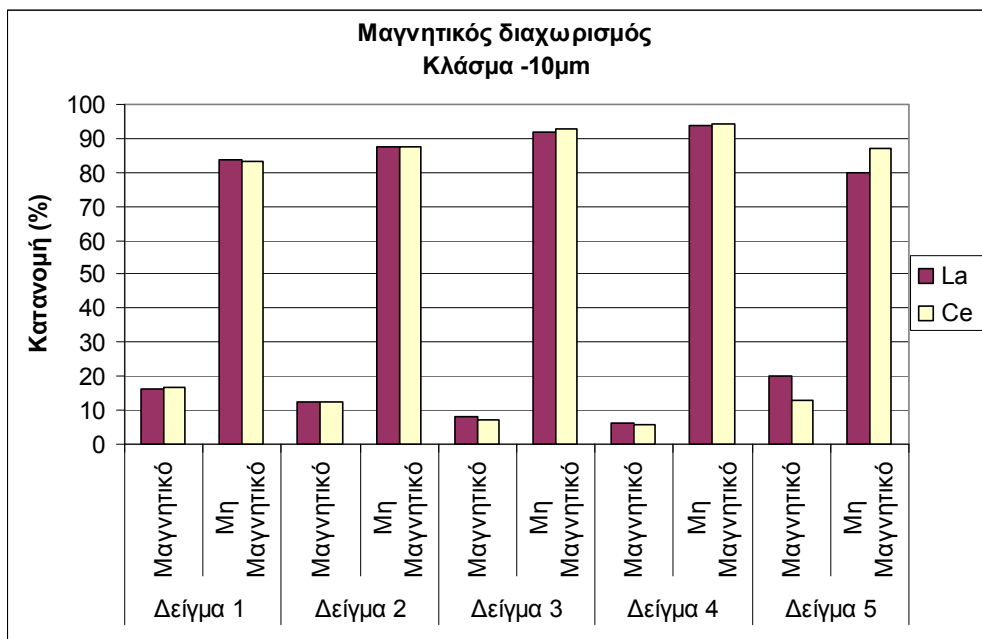
Οι σπάνιες γαίες (Ce, La) για όλα τα δείγματα έχουν την υψηλότερη κατανομή στο κλάσμα (212-1000 μm), ενώ ακολουθεί το κλάσμα (-10 μm). Οι σπάνιες γαίες είναι χαμηλότερες με διαφορά στο κλάσμα (10-212 μm) των δειγμάτων 1, 2 και 4. Το δείγμα 3 έχει περισσότερο Ce και La στο (212-1000 μm), ακολουθεί το (-10 μm) και τέλος το (10-212 μm). Το δείγμα 5 έχει μεγαλύτερη κατανομή Ce, La στο (212-1000 μm), μικρότερη στο (10-212 μm) και ακόμη μικρότερη στο (-10 μm) (Σχ. 7.1).



Σχήμα 7.1: Κατανομές των σπανίων γαιών στα κοκκομετρικά κλάσματα των αρχικών δειγμάτων

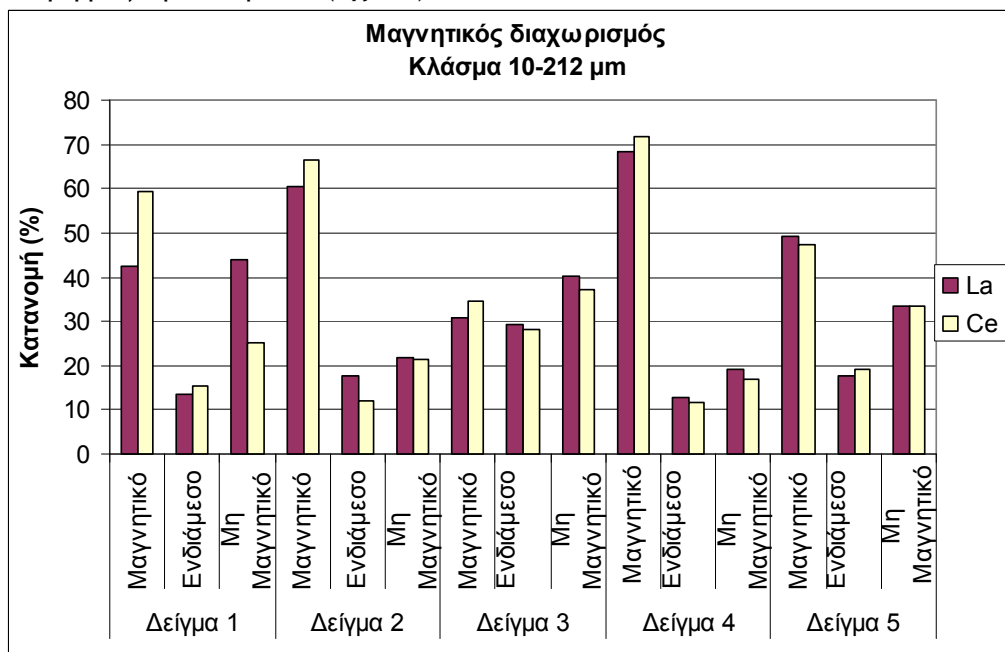
Μαγνητικός Διαχωρισμός:

- Στο λεπτό κλάσμα (-10 μm) τα Ce, La κατανέμονται σε όλα τα δείγματα στο μη μαγνητικό προϊόν και με μεγάλη διαφορά από τις αντίστοιχες τιμές των μαγνητικών προϊόντων, συνεπώς δεν επετεύχθη ικανοποιητικός διαχωρισμός των ορυκτών (Σχ. 7.2).



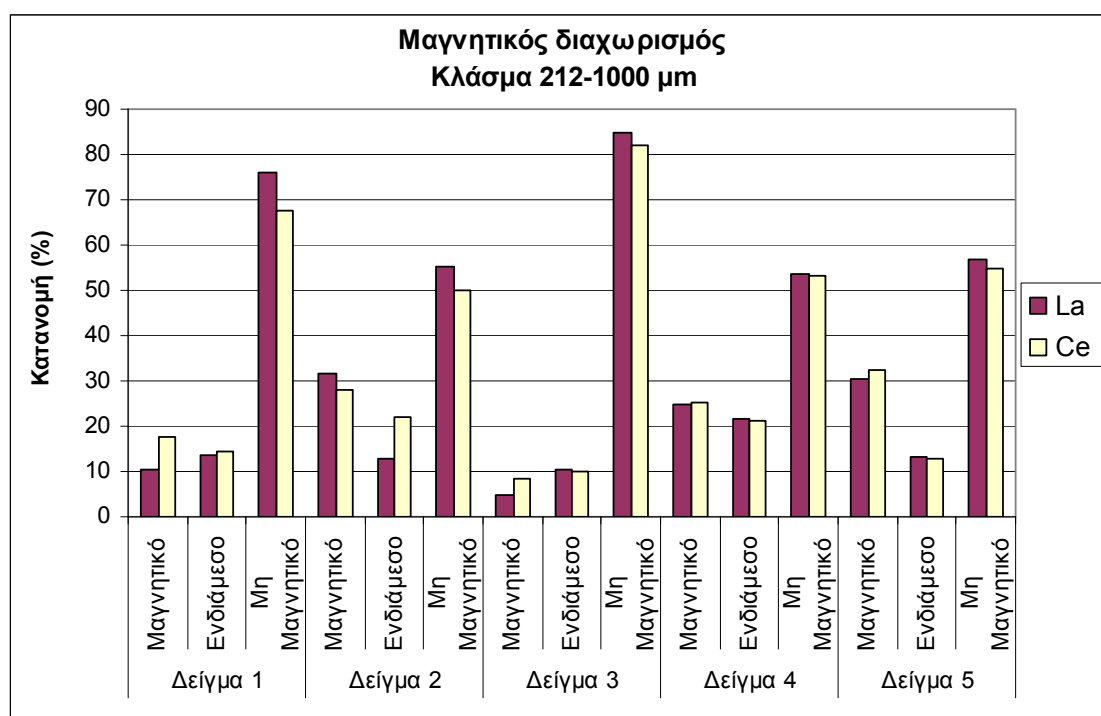
Σχήμα 7.2: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού για το κλάσμα -10 μ m.

- Στο κλάσμα (10-212 μ m) του μαγνητικού διαχωρισμού τα δείγματα παρουσιάζουν διακύμανση στην συμπεριφορά τους. Στα δείγματα 1 (μεταψαμμίτης 1), 2 (μεταψαμμίτης 2), 4 (κίτρινος σχιστόλιθος) και 5 (λευκός σχιστόλιθος) οι σπάνιες γαίες Ce, La καταλήγουν στα μαγνητικά προϊόντα. Έτσι, ο αλλανίτης τείνει να συγκεντρωθεί στα μαγνητικά προϊόντα. Από την άλλη, στο δείγμα 3 (ασβεστοσχιστόλιθος) παρουσιάζεται σημαντική απώλεια Ce και La στο μη μαγνητικό προϊόν (Σχ. 7.3).



Σχήμα 7.3: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού για το κλάσμα 10-212 μ m.

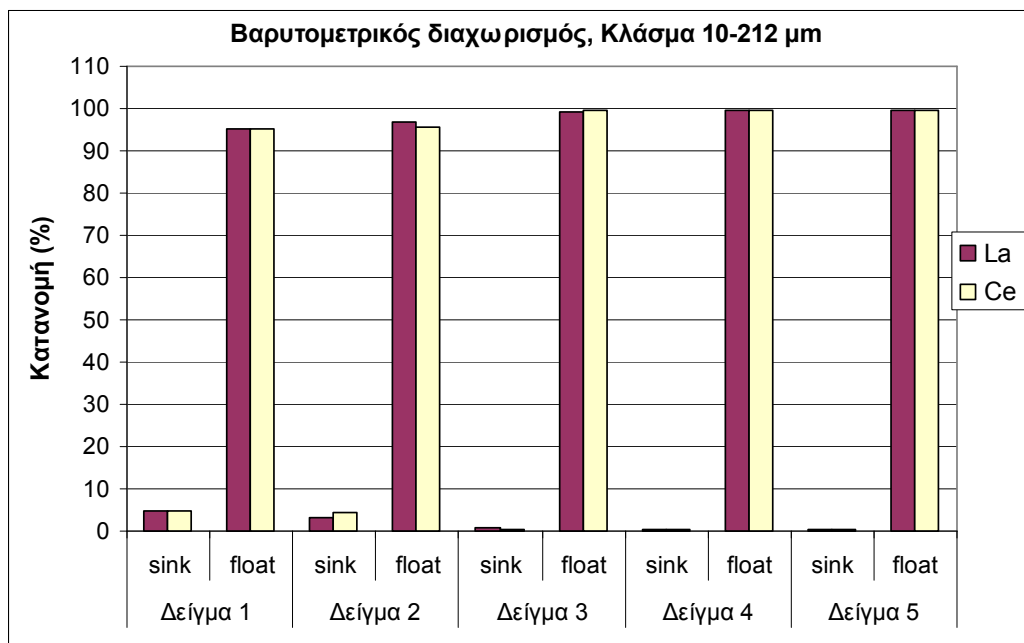
- Στο κλάσμα (212-1000 μm) η κατανομή των Ce, La όλων των δειγμάτων ακολουθεί αντίθετη συμπεριφορά από το κλάσμα (10-212 μm), δηλαδή οι σπάνιες γαίες εμπλουτίζονται κυρίως στα μη μαγνητικά προϊόντα, γεγονός που οφείλεται ίσως στην μη ικανοποιητική αποδέσμευση των ορυκτών. Οι κόκκοι (λόγω του μεγάλου τους μεγέθους) «συγκρατούν» συνδεδεμένα τα ορυκτά, τα οποία δεν διαχωρίζονται ικανοποιητικά, με συνέπεια οι κόκκοι που περιέχουν αλλανίτη να βρίσκονται μαζί με μη μαγνητικούς κόκκους και να συμπαράσφρονται στο μη μαγνητικό προϊόν της μεθόδου (Σχ. 7.4).



Σχήμα 7.4: Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού για το κλάσμα 212-1000 μm .

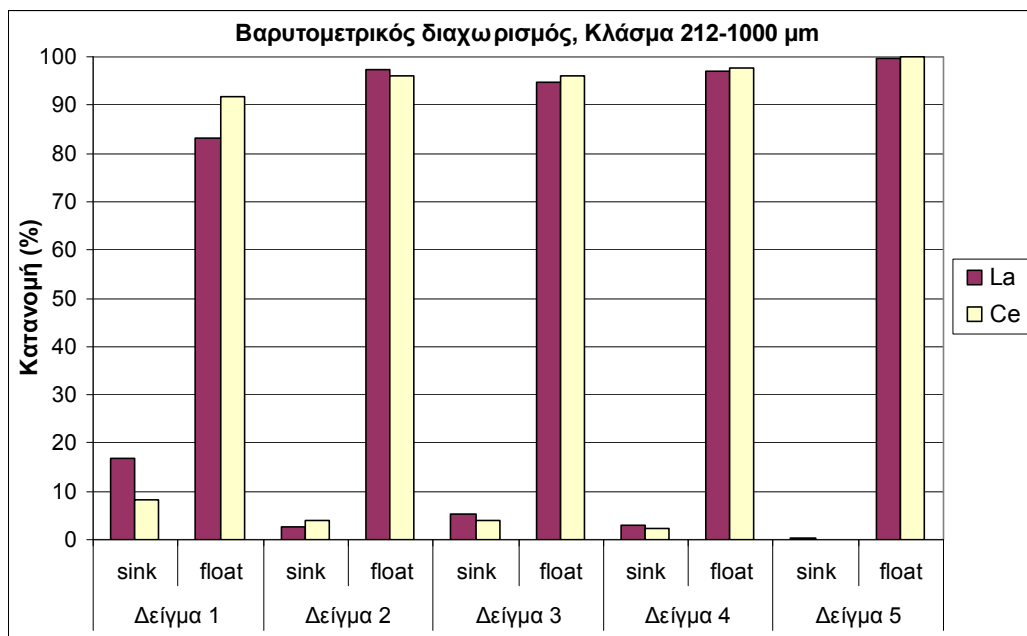
Βαρυτομετρικός διαχωρισμός:

- Το κλάσμα (10-212 μm) δεν έδωσε τα επιθυμητά αποτελέσματα όσον αφορά τον διαχωρισμό των ορυκτών. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι στα δείγματα που μελετήθηκαν τα Ce, La κατανέμονται στο ελαφρύ προϊόν της μεθόδου και μάλιστα με μεγάλη διαφορά (Σχ. 7.5). Έτσι η διαδικασία του διαχωρισμού απέτυχε να οδηγήσει τον αλλανίτη στο βαρύ προϊόν.



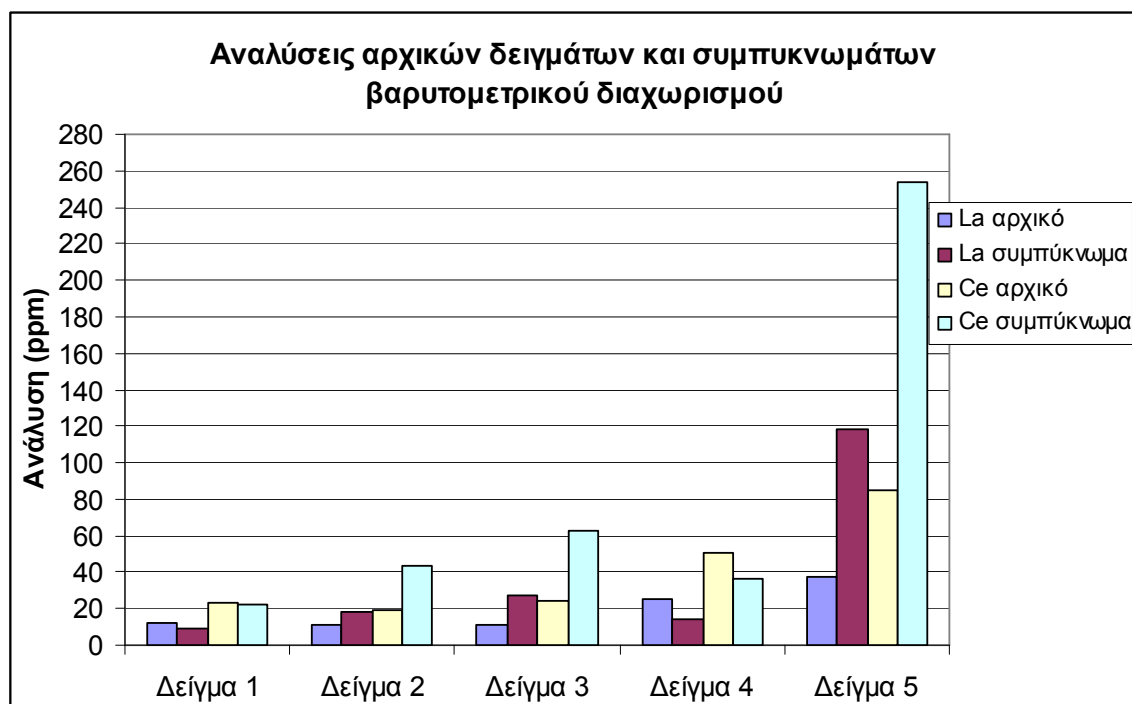
Σχήμα 7.5: Αποτελέσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού για το κλάσμα 10-212 μm .

- Στο κλάσμα (212-1000 μm) επικρατεί η ίδια συμπεριφορά με το κλάσμα (10-212 μm), δηλαδή τα Ce, La κατανέμονται κυρίως στο ελαφρύ προϊόν και ο διαχωρισμός κρίνεται ως μη ικανοποιητικός, γεγονός που εδώ μπορεί εξηγηθεί από την χαμηλού βαθμού αποδέσμευση των ορυκτών (Σχ. 7.6).



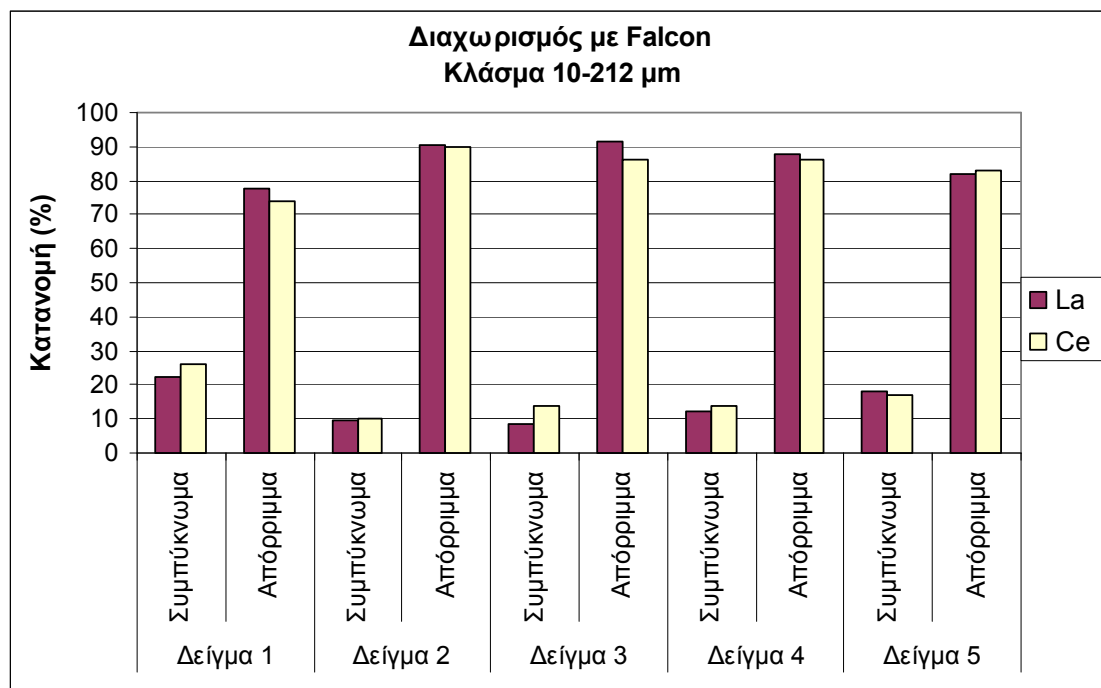
Σχήμα 7.6: Αποτελέσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού για το κλάσμα 212-1000 μm .

- Το κλάσμα (-1000 μm) διαχωρίστηκε χρησιμοποιώντας ως βαρύ υγρό πολυβολφραμικό νάτριο. Οι αναλύσεις των συμπυκνωμάτων που ελήφθησαν συγκρίνονται με τις αντίστοιχες των αρχικών δειγμάτων και αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7. Παρατηρείται λοιπόν, ότι δεν υπήρξε ουσιαστική διαφορά στις συγκεντρώσεις των συμπυκνωμάτων της μεθόδου σε σχέση με τα αρχικά, εκτός βέβαια από το Δείγμα 5 (λευκός σχιστόλιθος) το οποίο παρουσιάζει τιμές Ce, La σχεδόν τρεις φορές πάνω από εκείνες του αρχικού δείγματος.



Σχήμα 7.7: Σύγκριση αναλύσεων αρχικών δειγμάτων και συμπυκνωμάτων βαρυτομετρικού διαχωρισμού μέσω πολυβολφραμικού νατρίου

- Στο κλάσμα (10-212 μm) που διαχωρίστηκε με τη χρήση του Falcon προκύπτει ως συμπέρασμα ότι οι σπάνιες γαίες Ce, La οδηγούνται με μεγάλη διαφορά στο απόρριμμα της μεθόδου (Σχ. 7.7). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην σχετικά μικρή διαφορά των πυκνοτήτων των ως προς διαχωρισμό ορυκτών, ενώ η χρήση του Falcon είναι αποτελεσματικότερη όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στην πυκνότητα των ορυκτών, π.χ χρυσός (19,4 g/cm^3).



Σχήμα 7.8: Αποτελέσματα διαχωρισμού μέσω Falcon για το κλάσμα 10-212 μm .

Από την ερμηνεία των ανωτέρω αποτελεσμάτων προκύπτει ως γενικό συμπέρασμα ότι ούτε ο μαγνητικός αλλά ούτε και ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός κρίθηκαν ως αποτελεσματικές μέθοδοι εμπλουτισμού του ορυκτού αλλανίτη που φέρει τις σπάνιες γαίες Ce και La. Ειδικότερα, ο μαγνητικός διαχωρισμός πέτυχε μεν έως έναν βαθμό των εμπλουτισμό των σπανίων γαιών στο κλάσμα (10-212 μm) των δειγμάτων 2 και 4, όμως υπήρξε μη ικανοποιητικός για τα προϊόντα των δειγμάτων για τα κλάσματα (<10 μm) και (212-1000 μm). Στη συνέχεια, και οι τρεις πειραματικές δοκιμές του βαρυτομετρικού διαχωρισμού (μέσω πολυβολφαμικού νατρίου, τετραβρωμοαιθανίου και Falcon) δεν απέδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα, κατανέμοντας τις σπάνιες γαίες (Ce και La) όλων των δειγμάτων στα ελαφρά και όχι στα βαριά προϊόντα.

Εν κατακλείδι, μια συστηματική πετρογραφική μελέτη για την δημιουργία και την κατανομή του αλλανίτη στο πρωτογενές πέτρωμα θα βοηθούσε στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την βελτιστοποίηση της μεθοδολογίας εμπλουτισμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνικές πηγές

1. Αλεξόπουλος, Α.Ι. (1990). Γεωλογικές και υδρογεωλογικές συνθήκες της περιοχής του τοπογραφικού φύλλου «Μοχός» (Κεντροανατολική Κρήτη), Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
2. Ηλιόπουλος, Ι.Η. (2005). *Πετρογένεση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της νήσου Ικαρίας*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
3. Καζελίδου, Α. (2005). *Ανάκτηση προσχωματικού χρυσού με βαρτομετρική μέθοδο*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
4. Κεραμιδάς, Κ., Βουτσάς, Γ., Χριστοφίδης, Γ. & Ελευθεριάδης, Γ. (2005). *Μαγματικό επίδοτο από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Χαλκιδική): συγκριτική γεωχημεία και κρυσταλλική δομή*, 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, Θεσσαλονίκη Οκτώβριος 2005, σελ. 153-161.
5. Κωστάκης, Γ. (1988). *Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών*, Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
6. Λυμπεροπούλου, Θ. (1996). *Προσδιορισμός και ανάκτηση σπανίων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ*, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
7. Μαρτίνη, Σ. (2004). *Έρευνα αποδέσμευσης και εμπλουτισμού νικελιούχου λατερίτη Ερβοίας*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
8. Μαστρακάς, Ν.Α. (2006). *Ο γρανίτης της Τήνου και οι συνδεόμενοι με αυτόν σχηματισμοί skarn*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
9. Παπασταματίου, Ι. (1956). *Κοιτάσματα των εμφανίσεων ορυκτών θεικών αλάτων (Γύψου-Ανυδρίτη) της νήσου Κρήτης*. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 3, (1), 146-155. Αθήναι.
10. Περδικάτης, Β. και Πεντάρη, Δ. (2003). *Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας*, Εργαστηριακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
11. Πυτικάκης, Ε. (2005). *Περιβαλλοντική έρευνα των υδροφόρων οριζόντων του ΒΔ Λασιθίου με τη χρήση σπανίων γαιών*, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
12. Ρουμπέα, Γ.Κ. (1992). *Η μεταφορά του ραδιενεργού δημητρίου από το έδαφος στο φυτό*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
13. Σταμπολιάδης, Η. (2001). *Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων*, Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
14. Φυτρολάκης, Ν. (1978). *Συμβολή στην Γεωλογική έρευνα της Κρήτης*. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 13, 2, 101-115.

Διεθνείς πηγές

15. Al-Mikhlaifi, A.S. (2008) *Rare earth elements in modern coral sands: an environmental proxy*, Environ Geol (2008) 54:1145–1153 DOI 10.1007/s00254-007-0883-7.
16. Altherr, R., Kreuzer, H., Wendt, I., Lenz, H., Wagner, G. A., Keller, J., Harre, W. and Hohndorf, A. (1982). *A late Oligocene/Early Miocene high temperature belt in the Attic-Cycladic crystalline complex (SE Pelagonian, Greece)*. Geologische Jahrbuch Reihe E, 23, 97-164.
17. Baumann, A., Best, G., Wachendorf, H. (1977). *Die alpidischen Stockwerke der sudlichen Agais*. Geol. Rdsch., 66, 492-522.
18. Bonarelli, G. (1901). *Appunti sulla costituzione geologica dell'isola di Creta*. Mem. Acad. Lincei, 53.518-548.

19. Bonneau, M. (1973). *Les unites tectoniques de l'isle de Crete (Grece)*. Prem. Reun. Ann. Des Sc. De la Terre, Paris, 90.
20. Bonneau, M., Zambetakis, A. (1975). *La serie de Mangassa de le Crete orientale (Grece): une klippe d'origine pindique externe*. C.R. Acad. Sc., (D), 281, 17-19.
21. Bonneau, M., Angelier, J., Epting, M. (1977). *Reunion extraordinaire de la Societe geologique de France en Grece*. Bull. Soc. Geol. France, (7), 19, 987-1002.
22. Broska, I., Petrik, I., Williams, C.T. (2000). *Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribec Mountains, Western Carpathians*. Am Mineral 85:22-32.
23. Brouwer, P. (2006). PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands.
24. Brunn J.H. 1956. *Contribution à l'étude géologique du Pinde septentrional et de la Macédoine occidentale*. Ann. Géol. Pays Hellen. vol. 7, pp. 1-358.
25. Cardarellin, F. (2008). *Materials handbook*, Springer, pp. 422-432.
26. Catlos, E.J., Sorensen, S.S., Harrison, T.M. (2000). *Th-Pb ion-microprobe dating of allanite*. Am Mineral 85:633- 648.
27. Cayex, L. (1902). *Sur la composition et l'age des terrains metamorphiques de la Crete*. C.R. Acad.Sc. Paris, 134, 1157-1159.
28. Chalikiopoulos, L. (1903). *Sitia, die Osthalbinsel Kreta's*. Veroff. Inst. Meereskunde Berlin, 4, 1-138.
29. Chantler, RD. (1983). J. Biol. Chem. 258, 4702
30. Chesner, C.A., Ettlinger, A.D., (1989). *Composition of volcanic allanite from the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia*. Am Mineral 74:750-758.
31. Christofides G., D'Amico C., Del Moro A., Eleftheriadis G. & Kyriakopoulos C. (1990). *Rb/Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex (Greece)*. Eur. J. Mineral., 2, 79-87.
32. 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 pp. 243-266.
33. Cotton, S., Wilkinson, G. (1988). *Advanced Inorganic chemistry*. 5th edn. Wiley Interscience, New York, 1988.
34. Cotton, S. (2006). *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Willey, pp. 23-33
35. Coulson, I.M. (1997). *Post-magmatic alteration in eudialyte from the North Qoroq center, South Greenland*. Mineral Mag 61:99-109.
36. Creutzburg, N. (1928). *Kreta, Leben und Land schaft*. Z. Ges.f. Erdk. 16-38.
37. Creutzburg, N. et al. (1977). *General geological map of Greece. Grete island 1:200.000*. Institute Geological and Minig Research, Athens.
38. Deer, Howie & Zussman (1962). *Allanite. Rockforming minerals*, Vol. 1, 211-220, Longman.
39. Dornsiepen, U.F., Manutsoglu, E., Mertmann, D. (2001). *Permian-Triassic palaeogeography of the external Hellenides*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 172 pp. 327-338.
40. Duerr, S., Altherr, Z., Keller, J., Okrusch, M., Sedel, E. (1978). *The medium Aegean crystalline belt: stratigraphy, structure, metamorphism, magmatism*. In: Mediterranean orogenesis (H.Cloos et al.), Stuttgart.
41. Epting, M., Kudrass, H.-R., Leppig, U., Schäffer, A., (1972). *Geologie der Talea Ori/Kreta*. Neues Jahrb. Geol. Palaontol. Abh. 141, 259-285.
42. Fersman, A.E. (1931). *Les pegmatites. – leur importance scientifi que et pratique. Tomes I-III: Les pegmatites granitiques*. Académie des Sciences de l'U.R.S.S, Leningrad, 675 p.

-
43. Finger et al., 1998; Finger, F., Broska, I., Roberts, M.P., Schermaier, A., (1998). *Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the Eastern Alps*. Am. Mineral. 83, 248-258.
 44. Fleischer, M. (1965). *Some aspects of the geochemistry of yttrium and the lanthanides*. Geochim Cosmochim Acta 29:755-772.
 45. Franz, L., (1992). *Die Polymetamorphe Entwicklung des Altkristallins auf Kreta und im Dodekanes (Griechenland)*. Ferdinand Enke, Stuttgart.
 46. Fytrolakis, N. (1967). *Über einen Fossilienfund im Metamorphikum von Ostkreta*, Bull. Geol. Soc., 7, 89-92.
 47. Fytrolakis, N. (1972). *Die Einwirkung gewisser orogener Bewegungen und die Gipsbildung in Ostkreta (Prov. Sitia)*, Bull. Geol. Soc. Greece, 9, 81-100.
 48. Fytrolakis, N. (1980). *Der geologische Bau von Kreta. Probleme, Beobachtungen und Ergebnisse*. Habilitation thesis Techn. Univ. Athens., 146p Athens.
 49. Gieré, R. & Sorensen, S.S. (2004). *Allanite & Other REE-Rich Epidote-Group Minerals*, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 56 pp.431-493 (και βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού).
 50. Goldschmidt, V.M., Thomassen, L. (1924). *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. III. Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der Seltenen Erdmetalle in Mineralen*. Videnskapsselskapets Skrifter I. Mathematisk-Naturvidenskabelig Klasse 5:1-58.
 51. Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, pp. 60-61.
 52. Hall, R., Audley-Charles, M.G. (1983). *The structure and regional significance of the Talea Ori, Crete*. J. Struct. Geol. 5, 167-179.
 53. Hall, R., Audley-Charles, G.M., Carter J.D. (1984). *The significance of Crete for the evolution of the Eastern Mediterranean. The geological evolution of the Eastern Mediterranean*. DIXON, E.J. ROBERTSON, F.H.A (Eds). G.S.B.S Pub. 499-516.
 54. Habashi, F. (1999). *Textbook of Hydrometallurgy*, Laval University, Quebec City, Canada, pp. 351-355, 523, 588-589, 618-619.
 55. Henjes-Kunst, F., Altherr, R., Kreuzer, H. & Hansen, B.T (1988). *Disturbed U-Th-Pb systematics of young zircons and uranorhinites: The case of the Miocene Aegean granitoids (Greece)*. Ghemical Geology (Isotope Geoscience Section), 73, pp. 125-145.
 56. Jacobshagen, V., Durr, S., Kockel, F., Kopp, K.O., Kowalczyk, S. (1978). *Structure and geodynamic evolution of the Aegean region*. In: Closs, H., Roeder, D. Schmidt, K. (eds.), Alps, Apennines, Hellenides, I.U.C.G.Sci. Report no 38, 537-564, Stuttgart.
 57. Jacobchagen, V., Durr, S., Kockel, F., Makris, J., Meyer, W., Romer, P., Schroder, B., Seidel, E., Wachendorf, H. (1986). *Geologie von Griechenland*. Beitr. Z. region.Geol.d Erde:363 S., 112Abb., 3 Tab.: Stuttgart (Borntrager).
 58. Jones, C.E, Tarney, J., Baker G.H., Gerouki, F. (1992). *Tertiary granitoids of Rhodope, northern Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen?* Tectonophysics, 210 pp. 295-314.
 59. Keay, S., Listerb, G., Buickc, I. (2001). *The timing of partial melting, Barrovian metamorphism and granite intrusion in the Naxos metamorphic core complex, Cyclades, Aegean Sea, Greece*, Tectonophysics 342 pp. 275- 312.
 60. Kock, S., Martini, R., Reischmann, T., Stampfli, G.M. (2007). *Detrital zircon and micropalaeontological ages as new constraints for the lowermost tectonic unit (Talea Ori unit) of Crete, Greece*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 243, pp. 307-321.
 61. Koning, H., Kuss, E. (1980). *Neue Daten zur Biostratigraphie des permotriadischen Autochtons der Insel Kreta (Griechenland)*. N. Jb. Geol. Pal. Mh. , 217-238, Struttgart.
 62. Kosterin, A.V., Kizyura, V.E., Zuev, V.N. (1961). *Ratios of rare earth elements in allanites from some igneous rocks of northern Kirgiziya*. Geochemistry 5:481-484.

-
63. Kotopouli C.N., Pe-Piper, G. and Katagas C.G. (1991). *The metamorphism and migmatization of the Xanthe-Echinos metamorphic complex, Central Rhodope, Greece*. Lithos, 27 pp. 79-93.
64. Kotopouli C.N., Pe-Piper G., Piper D. J.W. (2000). *Petrology and evolution of the Hercynian Pieria Granitoid Complex (Thessaly, Greece): paleogeographic and geodynamic implications*, Lithos 50 pp. 137-152.
65. Krenn, E & Finger, F. (2007). *Formation of monazite and rhabdophane at the expense of allanite during Alpine low temperature retrogression of metapelitic basement rocks from Crete, Greece: Microprobe data and geochronological implications*, Lithos 95 (2007) 130-147.
66. Kuss S.E., Thorbecke, G. (1974). *Die proneogenen Gesteine der Insel Kreta und ihre Korrelierbarkeit im agaischen Raum*. Ber.Naturf. Ges. Freiburg, 64, 39-75, Freiburg.
67. Kuss, S.E. (1982). *Ein erster Ammonitenfund aus der Plattenkalk-Formation der Insel Kreta/Griechenland*. Ber. Natur. Ges. Freiburg, Br.
68. Liang Wang, Z., Yamada, M. (2007) *Geochemistry of dissolved rare earth elements in the Equatorial Pacific Ocean*, Environ Geol (2007) 52:779-787 DOI 10.1007/s00254-006-0515-7.
69. Mahadevan, P. (1988). Material Science Forum 30, 13-32.
70. Manutsoglu, E. (1990). *Tektonik und Metamorphose der Plattenkalk-Serie im Taygetos, (Peloponnes, Griechenland)*. Berliner Geowiss. Abh., (A), 129, 82 pp., Berlin.
71. Manutsoglu, E., Reitner, J., Mariolakos, D., Bellas, S.M., Mariolakos, I. (1998). *Lithostratigraphische Gliederung und erster Nachweis von Relikten lithistider Demospongiae aus der Plattenkalk-Gruppe des Taygetos Gebirges, Peloponnes/Griechenland*. Z. dt. Geol. Ges., 149: 91-103, Stuttgart.
72. Manutsoglu, E., Soujon, A., Jacobshagen V. (2003). *Tectonic structure and fabric development of the Plattenkalk unit around the Samaria gorge, Western Crete, Greece*. -Z. dt. Geol. Ges., 154/1:85-100, Stuttgart.
73. Manutsoglu, E. (2008): *Allanite-bearing metamorphic sequence in Talea Ori, central Crete, Greece*. Abstract & Poster, 86. Annual DMG Meeting 14 -17 September 2008, Berlin, Abstract CD.
74. Mezger, K., Ockrusch, M. (1985). *Metamorphism of the Variegated Sequence at Kallithea, Samos, Greece*, TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt. 34, pp. 67-82.
75. Miller, D. P., Marschall, H. R., Schumacher, J. C. (2008). *Metasomatic formation and petrology of blueschist-facies hybrid rocks from Syros (Greece): Implications for reactions at the slab-mantle interface*. In print.
76. Mitropoulos, P. (1987). *Primary allanite in andesitic rocks from the Poros Volcano, Greece*. Mineralogical Magazine, October 1987, Vol. 51, pp. 601-604.
77. Mountrakis, D., Sapountzis, E., Kiliass, A., Eleftheriadis, G. & Christofides, G. (1983). *Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area*. Canadian Journal of Earth Sciences 20, 1673-1681.
78. Mposkos, E., Perraki, M., Palikari, S. (2009). *Single and multiphase inclusions in metapelitic garnets of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece*, Spectrochimica Acta Part A 73 pp. 477-483.
79. Murata, K.J., Rose, H.J Jr., Carron, M.K., Glass, J.J. (1957). *Systematic variation of REE in cerium-earth minerals*. Geochim Cosmochim Acta 11:141-161.
80. Murty, T.K.S., Gupta, C.K. (1980). *Science and Technology of Rare Earth Materials*, ed. E.G. Subbarao, W.E. Wallace, Academic Press, pp. 3-23.
81. Pantó, G. (1975). *Trace minerals of the granitic rocks of the Valence and Mecsek Mountains*. Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae 19:59-93.
82. Papastamatiou, J., Reichel, M. (1956). *Sur l'age des phyllades de l'île de Crete*. Eclogae geol. Helv., 49, 147-149.

-
83. Papastavrou, S., Zografou, C. (1979). *Results of an exploration program on the island of Serifos*. Int. Report., I.G.M.E, (in Greek).
 84. Pe-Piper G., Piper, D.J.W., Matarangas, M. (2002). *Regional implications of geochemistry and style of emplacement of Miocene I-type diorite and granite, Delos, Cyclades, Greece*, Lithos 60 pp. 47–66.
 85. Perdikatsis, V. & Papastavrou, S. (1993). *Non-metamict allanite from Serifos Island, Cyclades (Greece)*, Bull. Geol. Soc. Greece, vol. XXVIII/2, pp. 13-21, Athens, 1993.
 86. Petřík, I., Broska, I., Lipka, J., Šíman, P. (1995). *Granitoid Allanite-(Ce) Substitution Relations, Redox Conditions and REE Distributions (on an Example of I-Type Granitoids, Western Carpathians, Slovakia)*. Geologica Carpathica 46:79-94.
 87. Putlitz, B., Cosca, M.A., Schumacher, J.C. (2005). *Prograde mica $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ growth ages recorded in high pressure rocks (Syros, Cyclades, Greece)* Chemical Geology 214 pp. 79– 98.
 88. Renz, O. (1932). *Zur Geologie von Sitia, der Ostrahalbisele Kretas*. Praktika Acad. Athenes, 7, 105-109, Athen.
 89. Salemink, J. (1985). *Skarn and ore formation at Seriphos, Greece*. Geol. Ultraiectina, no 40.
 90. Šarić, K., Cvetković, V., Romer R.L., Christofides, G., Koroneos, A. (2009). *Granitoids associated with East Vardar ophiolites (Serbia, F.Y.R. of Macedonia and northern Greece): Origin, evolution and geodynamic significance inferred from major and trace element data and Sr-Nd-Pb isotopes*, Lithos 108 pp. 131–150.
 91. Seidel, E. (1978). *Zur Petrologie der Phyllit-Quartzit-Serie Kretas*. Habilitationsschrift Techn. Univ. Braunschweig. 145 p., Braunschweig.
 92. Seidel, E., Kreuzer, H., Harre, W. (1982). *A late Oligocene/Early Miocene high Pressure Belt in the External Hellenides*. Geol.Jb., (E 23), 165-206.
 93. Soldatos, T., Koroneos, A., Christofides, G., (1993). *Origin and evolution of the Fanos granite (Macedonia, Greece): trace and REE modeling constrains*. Panago's Honorary Volume Athens, Technical University Publications 6, 789–812.
 94. Soujon A., Manutsoglu, E., Reitner, J. & Jacobshagen, V. 1995. *Lithistide Demospongiae aus der metamorphen Plattenkalk-Serie der Trypali Ori (Kreta/Griechenland)*. Berliner geowiss. Abh., E16, 559-567.
 95. Spear, F.S., Pyle, J.M., 2002. *Phosphates in metamorphic rocks*. Rev. Mineral. 48, 293–335.
 96. Tataris, A., Christodoulou, G. (1965). *The geological structure of the Leuka Mountains (Western Crete)*. Bull. Geol. Soc. Greece, 6, 319-347.
 97. Thomson, T. (1810). *Experiments on allanite, a new mineral from Greenland*. Trans R Soc Edinburgh 8(6): 371-386.
 98. Thorbeche, G. (1987). *Zur Zonengliederung der agaischen Helleniden und westlichen Tauriden*. Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Oster., S.H.2, 161 s., Wien.
 99. Thiebault, F. (1982). *Evolution geodynamique des Hellenides externes en Peloponnese meridional, (Greece)*. These d'etat, Lille, Publ. No 6.
 100. Troeger, W. 1969. *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden minerale*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
 101. Wachendorf, H., Best, G., Gwosdz, W. (1975). *Geodynamische Interpretation Ostkretas*. Rundschau, 64. 728-750.
 102. Wachendorf, H., Gralla, P., Koll, J., Schulze, I. (1980). *Geodynamik des mittelmittelkretischen Deckenstapels (nordliches Dikti-Gebirge)*. Geotekt Forsch., 59, 1-72, Stuttgart.
 103. Ward, C.D., McArthur, J.M., Walsh, J.N. (1992). *Rare earth element behaviour during evolution and alteration of the Dartmoor granite, SW England*. J Petrology 33:785-815.
 104. Wing, B., Ferry, J.M., Harrison, T.M. (2003). *Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology*. Contrib Mineral Petrol 145: 228-250.

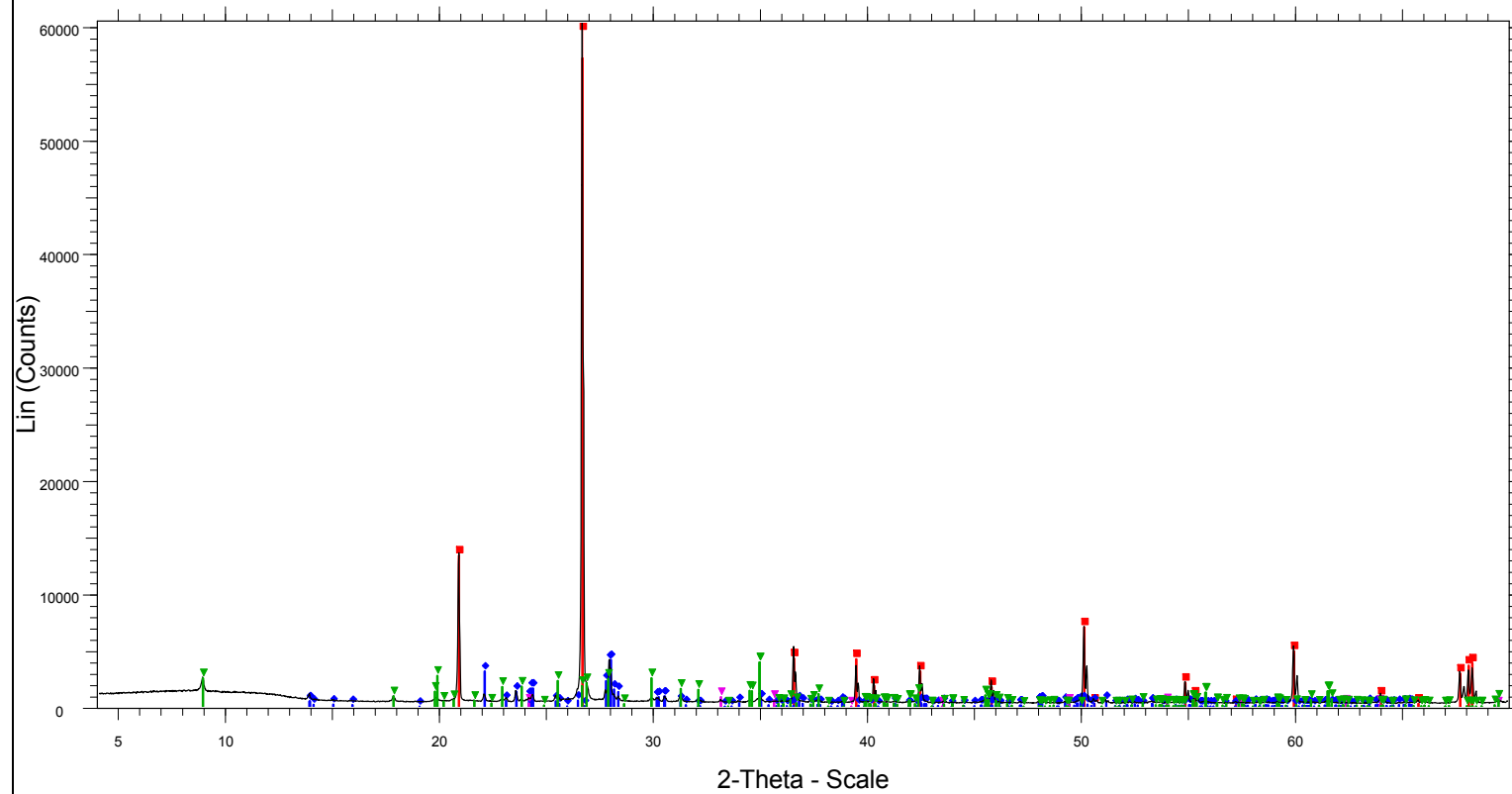
-
105. Wurm, A. (1950). *Zur Kenntnis des Metamorphikums der Insel Kreta*. N. Jb.Geol. Paläont.Mh., 206-239, Stuttgart.
106. Zumlot, T., Goodell, P., Howari, F. (2009) *Geochemical mapping of New Mexico, USA, using stream sediment data*, Environ Geol (2009) 58:1479–1497 DOI 10.1007/s00254-008-1650-0.

Διαδικτυακές πηγές

<http://www.molycorp.com>
<http://www.indexmundi.com>
<http://www.smenet.org>
<http://usgs.gov>
<http://hasyweb.desy.de>
<http://155.207.18.1/~chemtech/>
<http://omega.physics.uoi.gr>
<http://www.flsmidthminerals.com>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Deigma 1



Deigma 1 - File: d8091365.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi

Operations: Import

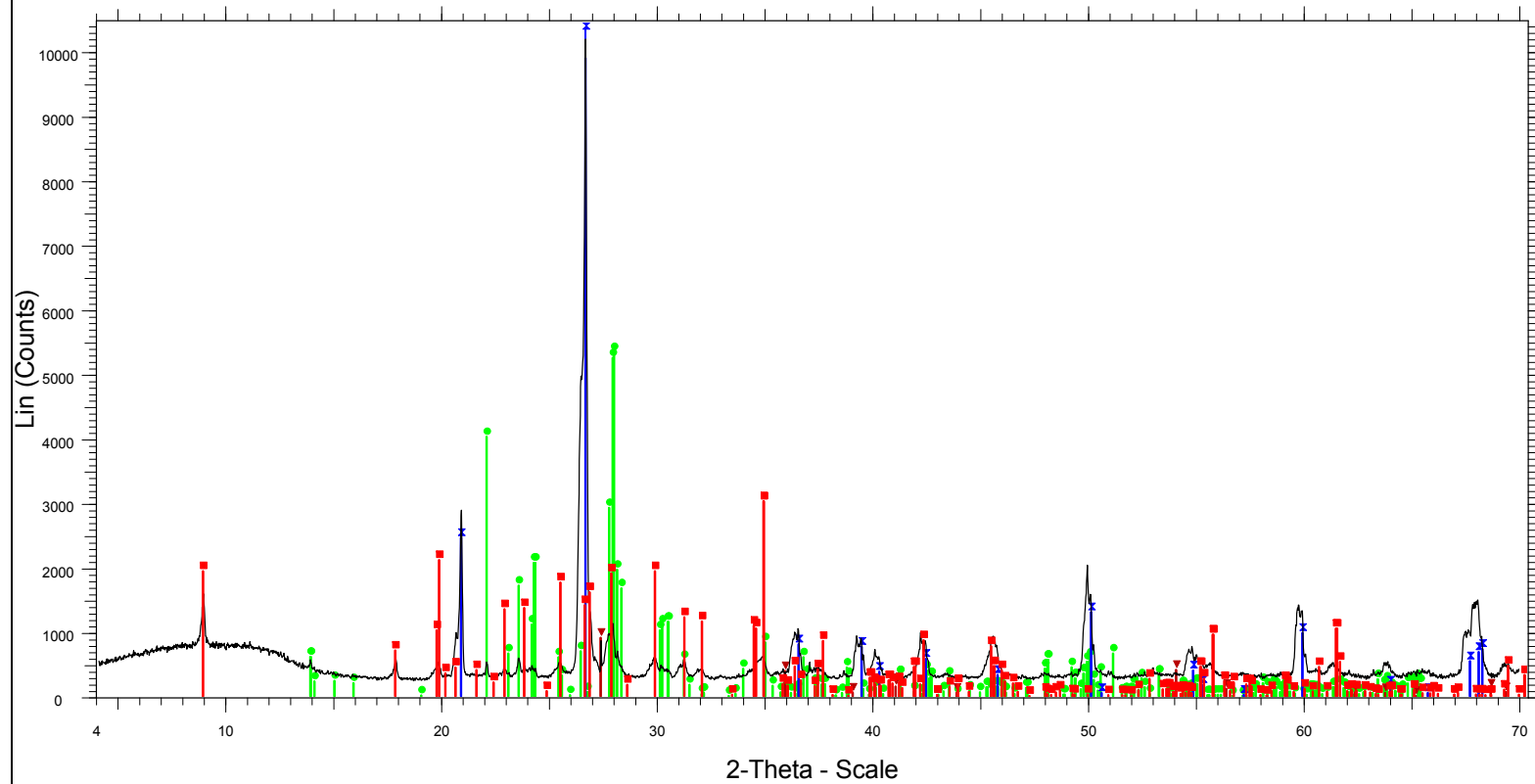
01-079-1910 (C) - Quartz - SiO₂ - Y: 105.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91400 - b 4.91400 - c 5.40600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 113.

01-076-0758 (C) - Albite low - Na_{1.09}(Al_{1.09}Si_{2.91}O₈) - Y: 6.85 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-centered

00-024-0072 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 1.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03800 - b 5.03800 - c 13.77200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3 (148) - 6

01-082-0576 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ - Y: 6.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.21080 - b 9.03990 - c 20.02100 - alpha 90.000 - beta 95.760 - gamma 90.000 - Ba

Deigma 2



Deigma 2 - File: d8091366.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.038 ° - End: 70.037 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.038 ° - Theta: 2.000 ° - Chi:

Operations: Displacement -0.083 | Displacement -0.229 | Displacement -0.042 | Import

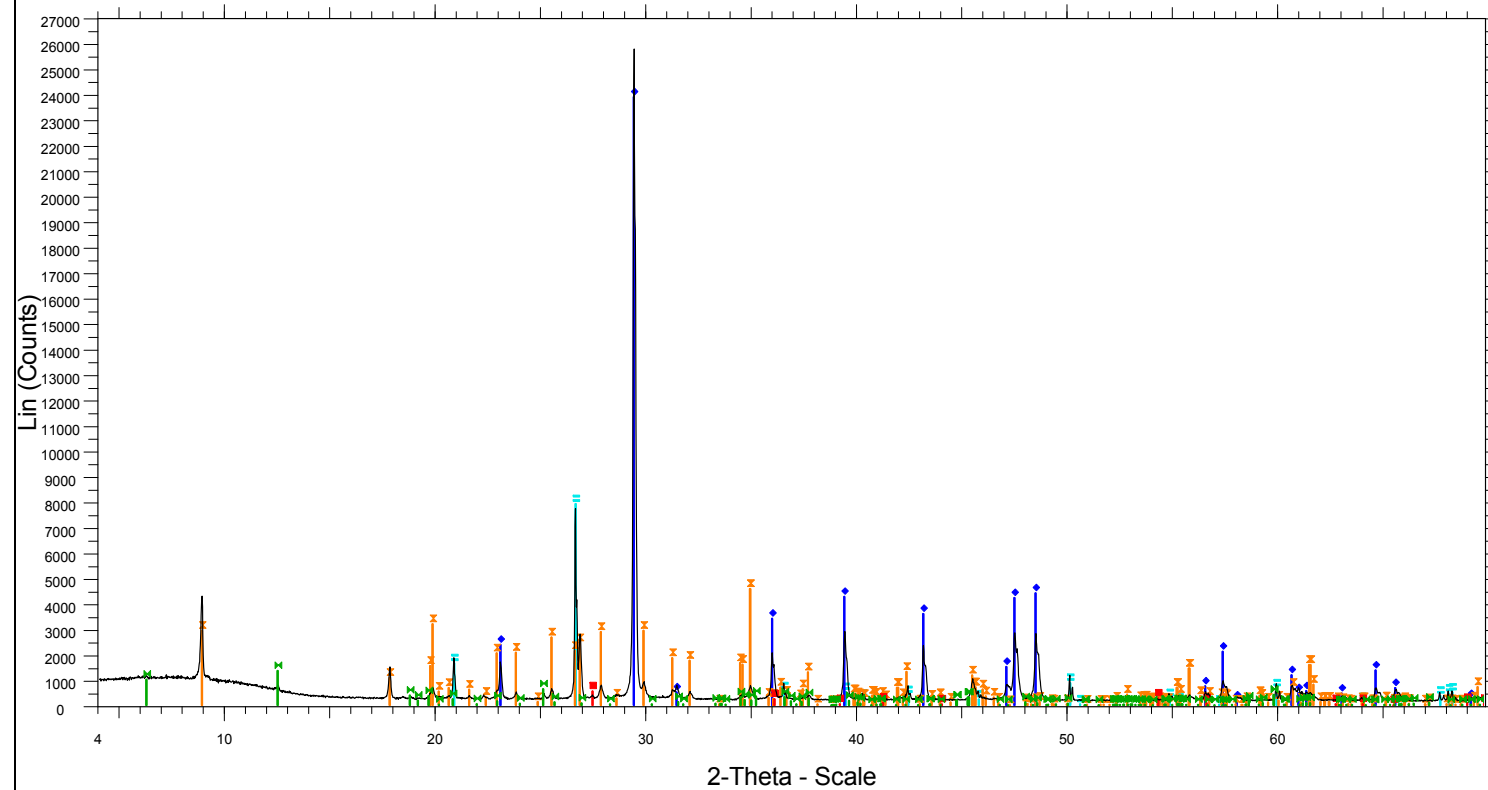
01-076-0758 (C) - Albite low - Na_{1.09}(Al_{1.09}Si_{2.91}O₈) - Y: 52.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-centered

01-076-0319 (A) - Rutile, syn - TiO₂ - Y: 8.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.60830 - b 4.60830 - c 2.97370 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mnm (136) - 2 - 63.

01-078-2315 (C) - Quartz - SiO₂ - Y: 115.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91239 - b 4.91239 - c 5.40385 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 112.9

01-082-0576 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ - Y: 29.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.21080 - b 9.03990 - c 20.02100 - alpha 90.000 - beta 95.760 - gamma 90.000 - Bas

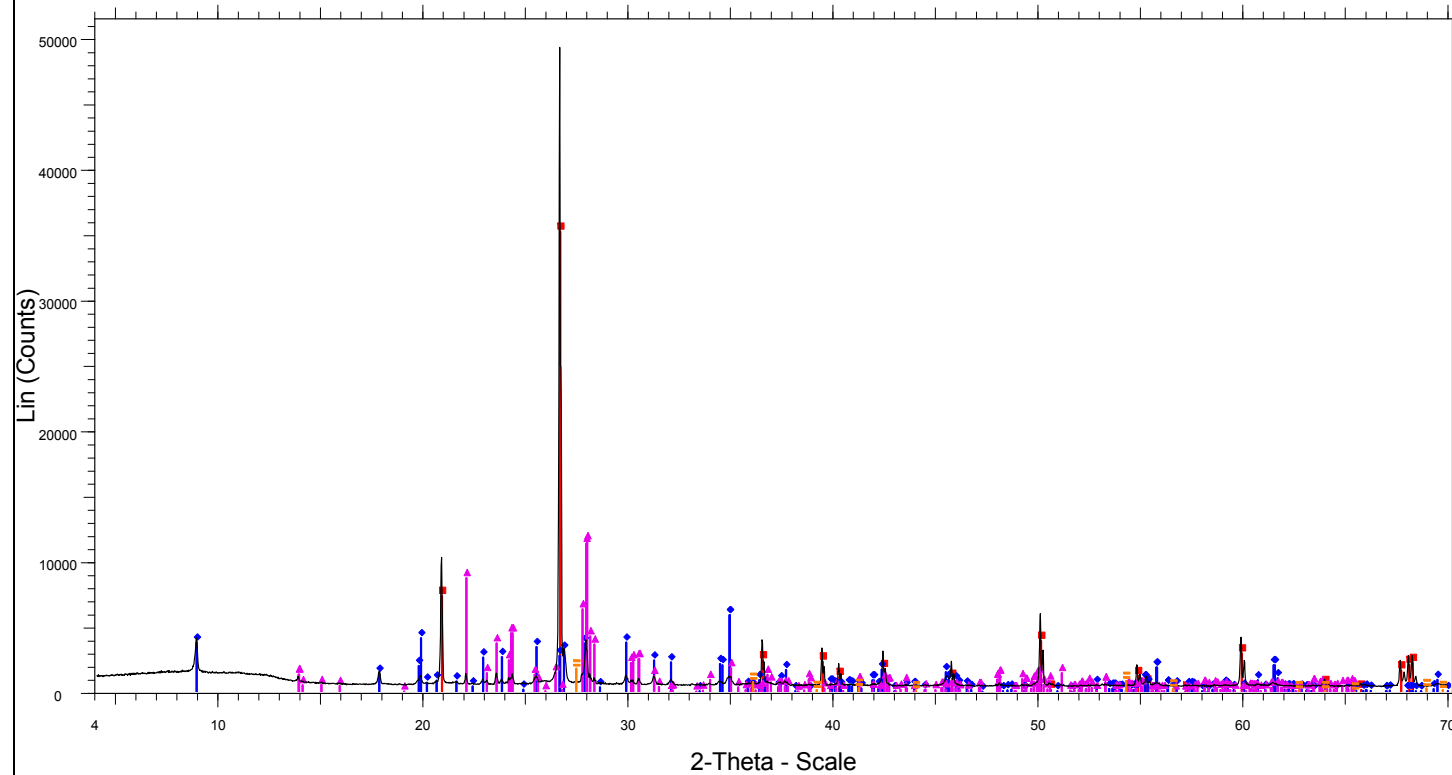
Deigma 3



Deigma 3 - File: d8091369.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - C
Operations: Import

01-078-2315 (C) - Quartz - SiO₂ - Y: 30.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91239 - b 4.91239 - c 5.40385 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 112.
01-086-2334 (A) - Calcite - Ca(CO₃) - Y: 92.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98800 - b 4.98800 - c 17.06100 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167)
01-082-0576 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ - Y: 17.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.21080 - b 9.03990 - c 20.02100 - alpha 90.000 - beta 95.760 - gamma 90.000 -
01-076-0317 (A) - Rutile, syn - TiO₂ - Y: 2.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59240 - b 4.59240 - c 2.95750 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mnm (136) - 2 -
01-079-1270 (C) - Clinocllore - (Mg_{2.96}Fe_{1.55}Fe_{0.136}Al_{1.275})(Si_{2.622}Al_{1.376}O₁₀)(OH)₈ - Y: 5.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.35000 - b 9.26700 - c 14.27000 - alpha 90.000 - beta 96.

Deigma 4



Deigma 4 - File: d8091368.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 21 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - C
 Operations: Import

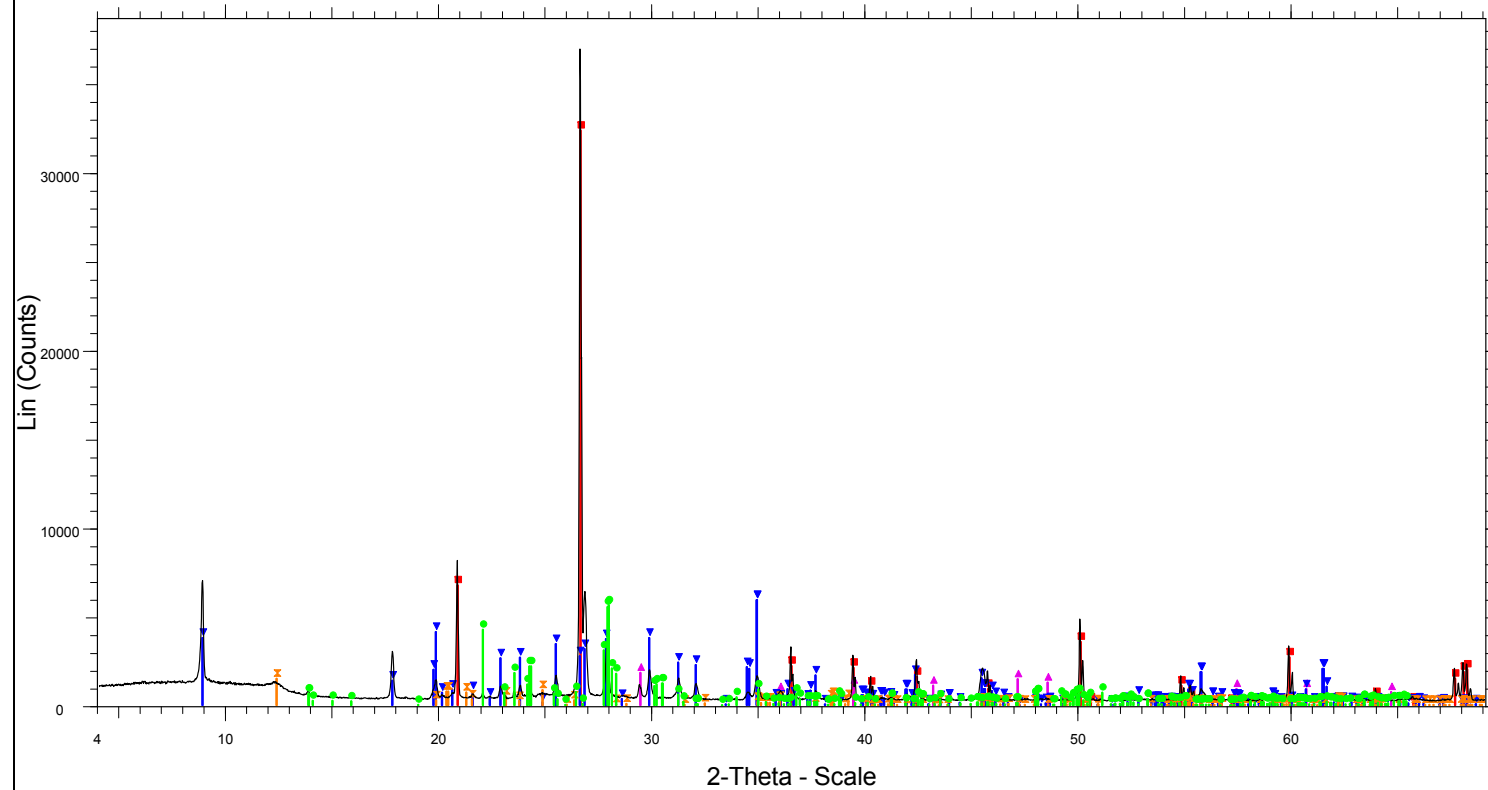
01-078-2315 (C) - Quartz - SiO₂ - Y: 71.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91239 - b 4.91239 - c 5.40385 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 112.

01-082-0576 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ - Y: 11.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.21080 - b 9.03990 - c 20.02100 - alpha 90.000 - beta 95.760 - gamma 90.000 -

01-076-0758 (C) - Albite low - Na_{1.09}(Al_{1.09}Si_{2.91}O₈) - Y: 23.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-center

01-072-1148 (D) - Rutile - TiO₂ - Y: 3.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.59400 - b 4.59400 - c 2.95900 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mnm (136) - 2 - 62.4

Deigma 5



Deigma 5 - File: d8091367.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - C
Operations: Import

- 01-078-2315 (C) - Quartz - SiO₂ - Y: 87.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91239 - b 4.91239 - c 5.40385 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 112.
- 01-076-0758 (C) - Albite low - Na_{1.09}(Al_{1.09}Si_{2.91}O₈) - Y: 15.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-center
- ▲ 00-002-0623 (D) - Calcite - CaCO₃/CaO-CO₂ - Y: 4.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98300 - b 4.98300 - c 17.02000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3
- ▼ 01-082-0576 (C) - Muscovite 2 ITM RG1 - KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ - Y: 16.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.21080 - b 9.03990 - c 20.02100 - alpha 90.000 - beta 95.760 - gamma 90.000 -
- × 01-089-6538 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - Y: 4.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.15400 - b 8.94200 - c 7.40100 - alpha 91.690 - beta 104.610 - gamma 89.820 - Base-centered - C1 (0)