

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΚΑΙ ΧΡΥΣΟΣ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΑ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ: ΤΟ ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΜΑΡΜΕΪΚΟ (ΒΟΙΩΤΙΑ, ΣΤΕΡΕΑ ΕΛΛΑΔΑ)*

Ν. Σκαρπέλης ⁽¹⁾, Π. Περλικός ⁽²⁾, N. Gale ⁽³⁾ and S. Stos-Gale ⁽³⁾

ΣΥΝΟΨΗ

Δείγματα νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος λατεριτικής προέλευσης κατά μήκος μιάς τομής από τη βάση προς την οροφή του κοιτάσματος Μαρμείκο στη Βοιωτία ερευνήθηκαν για τη μελέτη της κατανομής σπανίων γαιών και χρυσού. Τα δείγματα αναλύθηκαν για χρυσό με τη μέθοδο της νετρονικής ενεργοποίησης (INAA), ενώ οι σπάνιες γαίες με τη μέθοδο επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος / φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής (ICP/AES). Προκαταρκτικά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι οι περιεκτικότητες σε χρυσό είναι πολύ χαμηλές. Οι σπάνιες γαίες στο κατώτερο τμήμα του κοιτάσματος εμφανίζουν εμπλουτισμό 10X σε σχέση με τη "μέση τιμή αργίλων". Στον οριζοντα των σιδηρούχων αργίλων, που βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα του κοιτάσματος, παρατηρείται εμπλουτισμός 2X των βαρέων σπανίων γαιών (HREE). Το Υτρίο έχει σχετικά υψηλή συγκέντρωση (890ppm) στο κατώτερο τμήμα και χαμηλότερη προς το ανώτερο (έως 485ppm). Η μέση τιμή περιεκτικότητας Υτρίου του οριζοντα των σιδηρούχων αργίλων είναι 70ppm.

ABSTRACT

Samples of nickeliferous laterite-derived sedimentary iron ore were taken along a top to bottom profile of the Marmeiko deposit (Beotia), to study the distribution of Au and REE. The samples were analysed for Au by INAA, whereas REE were determined by ICP-AES. Preliminary results show that Au contents are extremely low all across the orebody (<20ppb). REE show an enrichment by 10X relative to that of "average shale" at the lower part of the deposit. The ferruginous clays show an enrichment in HREE by 2X. Yttrium is relatively high (890ppm) in the lower part, decreasing upwards to 485ppm. The average Y content of the sector of ferruginous clays is 70ppm.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

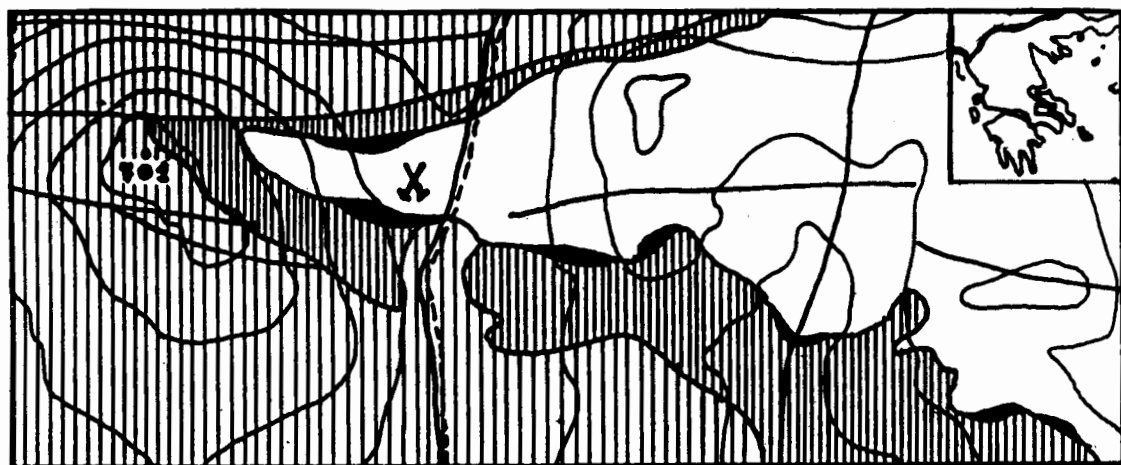
Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε αυξημένο ενδιαφέρον για τον εντοπισμό οικονομικών συγκεντρώσεων χρυσού και στοιχείων της ομάδας των σπανίων γαιών (REE) σε λατερίτες στον κόσμο. Το γεγονός αυτό κάνει επιτακτική την ανάγκη διερεύνησης της κατανομής των στοιχείων αυτών και στα ελληνικά κοιτάσματα ιζηματογενών νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων, τα οποία δημιουργήθηκαν από μεταφορά και απόθεση σε θαλάσσιο περιβάλλον υλικού λατεριτικής προέλευσης. Μέχρι τώρα για το χώρο των Βαλκανίων δεν υπάρχουν δεδομένα για τη γεωχημεία χρυσού και σπανίων γαιών σε ζώνες λατεριτώσεως οφιολιθικών πετρωμάτων, οι οποίες θεωρούνται ότι είναι η πηγή των στοιχείων αυτών. Αυτό το γεγονός δυσχεραίνει την πρόβλεψη για το εάν τα κοιτάσματα είναι εμπλουτισμένα ή όχι σε χρυσό και REE. Ενθαρρυντικό στοιχείο για την έρευνα - τουλάχιστον των σπανίων γαιών - αποτέλεσε η διαπίστωση ότι στα κατώτερα τμήματα ορισμένων

RARE EARTH ELEMENTS AND GOLD IN LATERITE DERIVED SEDIMENTARY NICKELIFEROUS IRON ORES: THE MARMEIKO DEPOSIT, BEOTIA, CONTINENTAL GREECE

¹ Department of Geology, University of Athens, Panepistimioupoli, 157 84 Zografou, Athens

² IGME, 70 Mesogion str., 115 24 Athens

³ Department of Nuclear Physics, University of Oxford, England



Εικ. 1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής του κοιτάσματος Μαρμείο σύμφωνα με τον χάρτη IGΕΥ - φύλλο Θήβαι. 1. Νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα 2. Ασβεστόλιθοι Κενομανίου(?) - Τουρονίου 3. Ασβεστόλιθοι Τουρονίου-Σενονίου 4. Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι

Fig. 1: Geological map of the area of Marmeiko deposit (after the map - sheet Thivai, IGSR). 1. Nickeliferous iron ore, 2. Cenomanian (?) - Turonian limestones, 3. Turonian - Senonian limestones, 4. Jurassic limestones

Αλπικής ηλικίας κοιτασμάτων βωξιτών και νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων της περιοχής της Μεσογείου έχουν εντοπιστεί αυθιγενή ορυκτά των σπανίων γαιών καθώς και εμπλουτισμός σε La, Y και Nd (MAKSIMOVIC & PANTO, 1987; MAKSIMOVIC & ROALDSET, 1975; ROSENBERG, 1984).

Για την προκαταρκτική διερεύνηση της συγκέντρωσης χρυσού και σπανίων γαιών στα μεταλλεύματα αυτά επιλέχθηκε μεταξύ άλλων κοιτασμάτων καρστικού τύπου το κοιτάσμα Μαρμείο, επειδή έχει την ιδιαιτερότητα να αποτελείται από ένα κατώτερο “σιδηρονικελιούχο” τμήμα με παρεμβολή ηλιθιακού οριζοντα, όσο και από ένα ανώτερο τμήμα πλούσιο σε Al (τμήμα “σιδηρούχων αργίλων”. Το κατώτερο τμήμα συνήθως φιλοξενεί αυθιγενή ορυκτά και των σπανίων γαιών. Με τον τρόπο αυτό υπήρχε δυνατότητα να γνωρίσουμε συντομότερα σε ποιούς οριζόντες των άλλων παρόμοιων κοιτασμάτων θα έπρεπε να δοθεί προτεραιότητα κατά την επέκταση της έρευνας.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Το κοιτάσμα Μαρμείο ανήκει στην κατηγορία των ιζηματογενών κοιτασμάτων νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος λατεριτικής προέλευσης “καρστικού τύπου” δηλαδή στην κατηγορία κοιτασμάτων, που έχουν ως δάπεδο καρστικοποιημένα ανθρακικά πετρώματα και οροφή τους ασβεστόλιθους του Ανωτέρου Κρητιδικού (Κενομάνιο - Τουρώνιο) (Εικ. 1). Μητρικά πετρώματα των μεταλλικών συστατικών των μεταλλευμάτων αυτών θεωρείται ότι ήταν τα λατεριτωμένα τμήματα των οφιολιθικών συμπλεγμάτων ή της σχιστοκερατολιθικής διάπλασης. Το μέταλλευμα έχει αποθεθεί ασύμφωνα μέσα σε καρστικά έγκοιλα των Κατω- έως Μεσο- Ιουρασικών ωολιθικών ασβεστόλιθων, καλύπτεται από ασβεστόλιθους Κενομανίου - Τουρονίου ηλικίας και παρατηρείται σε μήκος 2,5 χλμ. με ένα μέσο πάχος 6μ. περίπου (ΤΑΤΑΡΗΣ & ΚΟΥΝΗΣ, 1969; ΑΛΜΠΑΝΤΑΚΗΣ, 1974). Στο κοιτάσμα Μαρμείο, με βάση τα ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα, διακρίνονται δύο οριζόντες: ο κατώτερος αντιστοιχεί σε τυπικό νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα, ενώ ο

ανώτερος σε σιδηρούχο αργιλικό υλικό. Στα δείγματα που εξετάστηκαν από τον ανώτερο ορίζοντα δεν βρέθηκαν χαρακτηριστικά ορυκτά βωξιτών. Ο ορίζοντας αυτός έχει χαρακτηριστεί από τον ROSENBERG (1984) ως βωξιτικός λατερίτης, επειδή η περιεκτικότητά του σε Al_2O_3 υπερβαίνει το 25%.

Ο ορίζοντας του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος στο Μαρμέικο δεν είναι ομοιογενής. Το κατώτατο τμήμα του κοιτάσματος, στο ανατολικό τμήμα της επιφανειακής εκμετάλλευσης, αποτελείται από έναν ορίζοντα μεταλλεύματος πηλολιθικού τύπου, μέσου πάχους 0.5m τεφροκάστανου χρώματος, με πηλιτική θεμελιώδη μάζα. Ακολουθεί ένας πηλιτικός ορίζοντας μέσου πάχους 0.4m με τεφροκίτρινο-καστανό χρώμα, στον οποίο με μορφή φωλεών ή φλεβιδίων ή διασπορών αναπτύσσονται συσσωματώματα νικελιούχων πυριτικών ορυκτών. Το ανώτερο τμήμα του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος χαρακτηρίζεται από πηλολιθικό ιστό. Στην ορυκτολογική του σύσταση μετέχει κυρίως καολινίτης, αιματίτης, χλωρίτης και γκαϊτίτης. Το τμήμα των σιδηρούχων αργίλων εμφανίζει πηλολιθικό ιστό και αποτελείται κυρίως από αιματίτη και καολινίτη. Κλαστικοί κόκκοι χρωμίτη και ανατάση μετέχουν στη σύσταση τόσο του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος όσο και των σιδηρούχων αργίλων.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η δειγματοληψία έγινε κατά μήκος μιας εγκάρσιας τομής μήκους 10m στο ανατολικό τμήμα της σημερινής επιφανειακής εκμετάλλευσης. Ελήφθησαν 9 δείγματα βάρους > 2 kgf κάθε ένα. Η θέση τους στην τομή δειγματοληψίας φαίνεται στην Εικ. 2. Το δείγμα 1 αντιστοιχεί στο κατώτατο τμήμα του μεταλλεύματος, το 2 στον πηλιτικό ορίζοντα με τα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά, τα 3-5 στα ανώτερα τμήματα του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος και τα 6-9 στον ορίζοντα των σιδηρούχων αργίλων. Τα δείγματα αναλύθηκαν για κύρια στοιχεία με τη μέθοδο της φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) χρησιμοποιώντας κατάλληλα πρότυπα (standards). Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε Au και Ga προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Νετρονικής Ενεργοποίησης (NAA) με ακρίβεια επαναληψιμότητας $\pm 10\%$ και όριο ανίχνευσης 10ppb για τον Au και 1ppm για το Ga. Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε σπάνιες γαίες προσδιορίστηκαν με συσκευή επαγωγικός συζευγμένου πλάσματος/φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής (ICP-AES), αφού προηγουμένως έγινε προκαταρκτικός διαχωρισμός τους ως ομάδας στοιχείων με τεχνική ανταλλαγής ιόντων σε δύο στάδια (two stage ion exchange). Οι αναλύσεις αυτές έγιναν στα εργαστήρια του Τμήματος Πυρηνικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Oxford της Αγγλίας.

4. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Κύρια στοιχεία και Ga: Από την κατανομή Fe, Si και Al στην τομή δειγματοληψίας, προκύπτει ότι το τμήμα του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις Fe_2O_3 και υψηλές συγκεντρώσεις Al_2O_3 και SiO_2 (Πιν. 1) (βλ. και ROSENBERG (1984) για σύγκριση με άλλα κοιτάσματα της Λοκρίδας και Εύβοιας). Το ανώτερο τμήμα (δείγματα 6-9) αντιστοιχεί σε αργίλους με αυξημένη συγκέντρωση Fe_2O_3 . Οι διαφορές στο χημισμό μεταξύ νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος και σιδηρούχων αργίλων τονίζονται και από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni (κατά μέσο όρο 1.1 και 0.2% NiO αντίστοιχα) και Cr (Cr_2O_3 κατά μέσο όρο 1.8% και 0.7% αντίστοιχα). Στο κοίτασμα Μαρμέικο παρατηρείται έντονος εμπλουτισμός Ni στο κατώτατο τμήμα του (NiO έως 3.5%), όπως είναι ο κανόνας για όλα τα κοιτάσματα αυτού του τύπου. Μικροαναλύσεις (Σκαρπέλης, αδημ. στοιχεία) δείχνουν ότι το Ni κατανέμεται στο χλωρίτη και στα σιδηρούχα ορυκτά (γκαϊτίτης, αιματίτης) των πηλολίθων και της θεμελιώδους μάζας. Τα σιδηρούχα ορυκτά περιέχουν έως 2% NiO. Οι συγκεντρώσεις Ga παραμένουν σταθερές (μέση τιμή 50ppm) σε όλο το μήκος της τομής δειγματοληψίας. Η τιμή αυτή βρίσκεται μέσα στα πλαίσια περιεκτικότητας Ga των λατεριτικών και βωξιτικών κοιτασμάτων της Αλπικής περιοχής (MAKSIMOVIC & PAPANASTASIOU, 1973; ROSENBERG, 1984).

Χρυσός: Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε Au είναι κατώτερη από 20ppb. Σύγκριση των

Πιν. 1: Αναλύσεις κυρίων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και στοιχείων της ομάδας των σπανίων γαιών, δειγμάτων από το κοιτάσμα Μαρμείο.

Tab. 1: Major, trace and REE elements analyses of samples of the Marmeiko deposit

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Αναλύσεις κυρίων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και στοιχείων της ομάδας των σπανίων γαιών, δειγμάτων από το κοιτάσμα Μαρμείο.

TABLE 1. Major, trace and REE elements analyses of samples of the Marmeiko deposit

Sample No	M1 L*	M2 L	M3 L	M4 L	M5 L	M6 FC**	M7 FC	M8 FC	M9 FC
SiO ₂	30.2	34.9	24.8	24.0	24.8	12.9	10.3	10.2	10.6
TiO ₂	1.00	1.67	1.33	1.33	1.30	1.50	1.17	1.30	1.20
Al ₂ O ₃	16.6	19.8	19.3	17.9	18.0	39.1	41.3	40.8	40.6
FeO	34.3	23.3	40.0	42.9	44.3	35.7	37.2	35.7	37.2
Cr ₂ O ₃	1.46	2.07	1.90	1.79	1.82	0.74	0.93	0.70	0.57
MnO ₂	0.13	0.36	0.43	0.68	0.30	0.22	0.17	0.15	0.18
NiO	1.60	3.50	1.30	1.13	0.83	0.30	0.06	0.22	0.18
CaO	3.50	0.72	0.30	0.33	0.24	0.40	0.50	0.44	0.49
MgO	1.23	1.87	1.33	1.20	0.86	0.28	0.22	0.15	0.13
K ₂ O	0.07	0.42	0.10	0.06	0.07	0.05	0.06	0.06	0.07
Na ₂ O	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.07	0.05	0.05
LOI	<u>9.50</u>	<u>11.5</u>	<u>8.12</u>	<u>7.82</u>	<u>7.66</u>	<u>8.94</u>	<u>8.62</u>	<u>8.85</u>	<u>8.84</u>
	99.63	100.15	98.96	99.18	100.22	100.17	99.60	98.62	100.11
Au ppm	<.01	<.01	<.01	<.01	<.05	<.01	<.02	<.03	<.02
Ga	31	59	55	50	54	44	52	58	48
V	340	300	330	340	250	360	380	370	280
La	460	573	377	328	294	140	89	90	92
Ce	156	246	221	230	169	164	135	120	122
Pr	60	79	50	44	33	16	11	11	12
Nd	243	327	203	175	123	60	41	41	43
Sm	43	62	39	34	27	11	8	8	8
Eu	10	15	10	8	7	2	2	2	2
Gd	55	76	49	42	38	11	9	9	9
Dy	59	75	53	46	44	11	9	10	10
Ho	13	17	12	10	10	3	2	2	2
Er	37	46	33	29	28	7	6	6	6
Yb	32	40	30	26	26	7	5	6	5
Lu	5	6	5	4	4	1	1	1	1
Y	745	890	575	468	485	84	67	77	63
REE	1918	2452	1657	1444	1288	517	385	383	375

L* : νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα (Nickeliferous iron ore)

FC: σιδηρούχοι άργιλοι (feruginous clays)

περιεκτικότητων αυτών με περιεκτικότητες σε Au οφιολιθικών πετρωμάτων (υπερβασικά, βασικά, αμφιβολίτες βάσης) της Εύβοιας ή της Λοκρίδας, που θεωρούνται μητρικά πετρώματα των μεταλλευμάτων, δεν είναι δυνατή αφού μέχρι τώρα δεν υπάρχουν αναλυτικά δεδομένα. Ενδεικτικά πάντως αναφέρεται ότι σε σερεπεντινωμένα υπερβασικά πετρώματα από τις Άλπεις και το

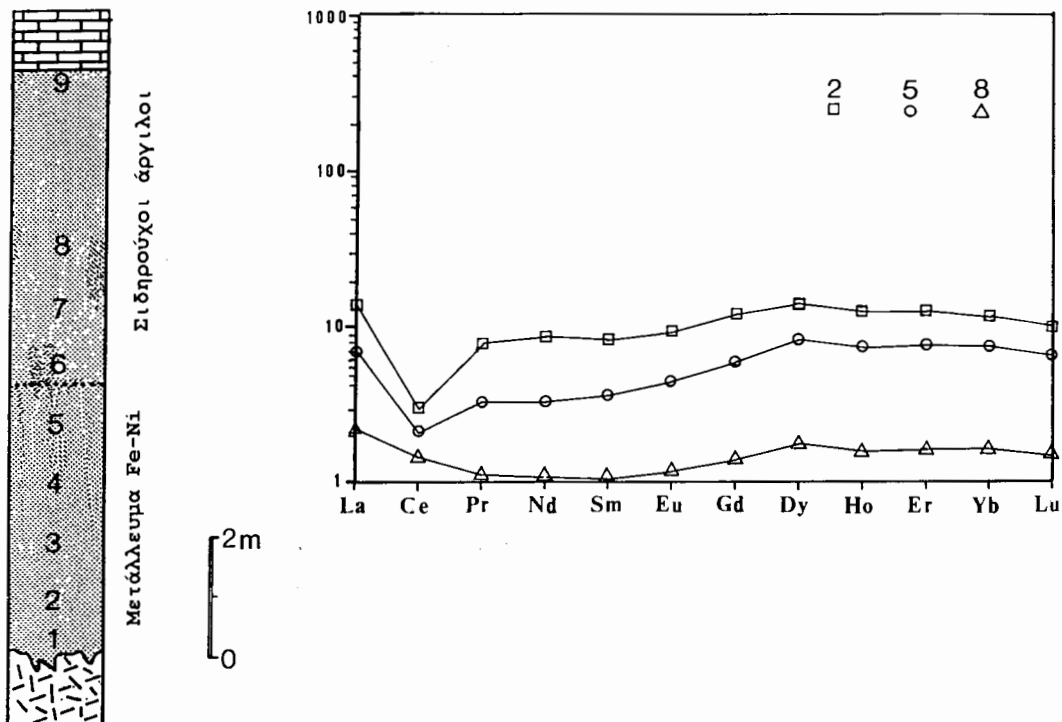
Μαρόκο έχουν προσδιοριστεί συγκεντρώσεις χρυσού 3-5ppb στον μαγνητίτη, 10-20ppb σε θειούχα ορυκτά και 1-10ppm σε λιθβανιτιωμένα υπερβασικά πετρώματα (LEBLANC & BOISSON, 1989). Στους οφιολίθους του Απεννινικού τόξου στη Λιγουρία αναφέρονται μεταλλοφορίες χρυσού συνδεόμενες τόσο με βασικά όσο και με υπερβασικά πετρώματα (PIPINO, 1980). Για τους χαρτζβουργίτες, σωρείτες και τις ανώτερες pillow λάβες του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδου της Κύπρου, οι AGIORGITIS & BECKER (1979) αναφέρουν μέση τιμή περιεκτικότητας χρυσού αντίστοιχα 1.35, 1.6 και 2.3 ppb. Η μεταφορά του Au από τη θέση της λατεριτίωσης έως τη θέση απόθεσης θα μπορούσε να γίνει είτε με μηχανικό τρόπο, ανάλογο με αυτόν που οδηγεί στη δημιουργία συγκεντρώσεων προσχωματικού τύπου, είτε με μορφή συμπλόκων στα νερά της απορροής. Η παραδοχή της μίας ή της άλλης άποψης προϋποθέτει ότι είναι γνωστή η μορφή με την οποία ο χρυσός βρίσκεται στο μεταλλεύμα (ελεύθερος ή στο πλέγμα των πυριτικών ή σιδηρούχων ορυκτών), κάτι το οποίο μέχρι στιγμής δεν έχει διερευνηθεί.

Η μικρή περιεκτικότητα του μεταλλεύματος του Μαρμείκου σε Au μπορεί να αποδοθεί: α. Στη μικρή συγκέντρωσή του στα πετρώματα που υπέστησαν λατεριτίωση και που αποτέλεσαν την πηγή των μετάλλων που σχημάτισαν τα νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα ή β. στη μη διάλυση/συμπλοκοποίηση για εμπλουτισμό στη θέση λατεριτίωσης και γ. δυσμενείς φυσικοχημικές συνθήκες κατά τη μεταφορά και απόθεση του μεταλλεύματος ή τη μετέπειτα διαγένεσή του. Είναι γνωστό ότι όξινα διαλύματα υπεδαφικού νερού δημιουργούν ιδεώδεις συνθήκες για μεταφορά του Au με την μορφή AuCl₄ (KRAUSKOPF, 1951; CLOKE & KELLY, 1964). Ο χρυσός μπορεί να επαναποτεθεί κατά τη διάρκεια της απόθεσης άμορφου οξειδίου Fe³⁺ ή υδροξειδίου καθώς ο Fe²⁺ οξειδώνεται κατά την αντίδραση: AuCl₄ + 3Fe²⁺ + 6H₂O = Au + 4Cl⁻ + 3FeO(OH) + 9H⁺ (MANN, 1984). Η αντίδραση αυτή απαιτεί ταυτόχρονη απόθεση χρυσού και οξειδίου του σιδήρου. Η απόθεση του χρυσού από το διάλυμα μπορεί να συμβεί εάν: α. μειωθεί η συγκέντρωση ανιόντων χλωρίου, β. αυξηθεί το pH ή γ. γίνει αναγωγή του χλωριούχου συμπλόκου του Au.

Σπάνιες γαίες: Η προκαταρκτική ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) δεν αποκάλυψε την ύπαρξη ορυκτών των σπανίων γαιών (π.χ. μαστινασίτης, μοναζίτης). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1, το αθροισμα των σπανίων γαιών (ΣREE) μειώνεται σταδιακά από τη βάση προς την οροφή του κοιτάσματος, με εξαίρεση τον οριζοντα νικελιούχων πυριτικών ορυκτών (δείγμα 2), όπου παρατηρείται ένας εμπλουτισμός περίπου 30% σε σχέση με το υποκείμενο και 50% ως προς το υπερκείμενο μεταλλεύμα. Αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και σε κάθε ένα στοιχείο της σειράς των σπανίων γαιών στο νικελιούχο σιδηρομεταλλεύμα, ενώ στον οριζοντα των σιδηρούχων αργίλων οι περιεκτικότητες ελάχιστα μεταβάλλονται. Η κατανομή των σπανίων γαιών σε αντιπροσωπευτικά δείγματα του μεταλλεύματος με τα νικελιούχα πυριτικά (δείγμα 2), του οριζοντα του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος (δείγμα 5) και του οριζοντα των σιδηρούχων αργίλων (δείγμα 8) παρίσταται στην Εικ. 2. Οι τιμές των σπανίων γαιών έχουν κανονικοποιηθεί ως προς τη “μέση τιμή αργίλων” (average shale) κατά PIPER (1974). Η κανονικοποίηση αυτή κρίνεται ορθολογικότερη διότι οι συγκεντρώσεις REE στον χονδρίτη είναι διαφορετικές από ό,τι σε ιζήματα. Παρατηρείται ότι: α. Οι σιδηρούχοι άργιλοι (σε σχέση με τη μέση τιμή αργίλων) εμφανίζουν πολύ μικρό εμπλουτισμό (μικρότερο από 2X) σε βαριές σπάνιες γαίες (HREE) και έναν αντίστοιχο εμπλουτισμό μόνο του La και του Ce από τις ελαφρές (LREE). β. Τα δείγματα του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος εμφανίζουν εμπλουτισμό 7X των HREE και μικρότερο (5X) των LREE. γ. Ο οριζοντας με τα νικελιούχα πυριτικά εμφανίζει εμπλουτισμό 10X τόσο των HREE όσο και των LREE με εξαίρεση το Ce, το οποίο εμφανίζει αρνητική ανωμαλία. Η μικρότερη συμμετοχή Ce στα δείγματα αυτά μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή οξειδωση του Ce²⁺ προς Ce³⁺ και απομάκρυνσή του με τη μορφή υδροξειδίου.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γεωχημικά δεδομένα για την κατανομή σπανίων γαιών σε μεταλλεύματα λατεριτικής προέλευ-



Εικ. 2: Θέση των δειγμάτων στην εγκάρσια τομή του κοιτάσματος Μαρμείκου στο ανατολικό τμήμα της ανοικτής εκμετάλλευσης και γράφημα κατανομής των σπανίων γαιών. Κανονικοποίηση τιμών ως προς τη συγκέντρωση σπανίων γαιών σε αργίλους κατά PIPER (1974).

Fig. 2: Sampling sites along a vertical profile of the Marmeiko deposit at the eastern part of the open pit, and shale normalized REE pattern (normalization values after PIPER, 1974).

σης του Ελληνικού χώρου υπάρχουν ελάχιστα. Προηγούμενοι ερευνητές (MAKSIMOVIC & PANTO, 1978; ROSENBERG, 1984) ανέλυσαν δείγματα μόνο για La, Nd, και Y. Ο ROSENBERG (1984) διαπίστωσε εμπλουτισμό La, Nd και Y στα κατώτερα τμήματα των κοιτασμάτων τόσο στην Εύβοια όσο και στη Λοκρίδα. Για τα μεταλλεύματα, τα οποία έχουν σαν δάπεδο υπερβασικά πετρώματα, δίνει μέσες περιεκτικότητες 99, 62 και <8 rppm αντίστοιχα. Για τα νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα καρστικού τύπου δίνει 299, 163 και 77 rppm και για τους "λατεριτικούς βωξίτες" (αντίστοιχους των σιδηρούχων αργίλων του Μαρμείκου) δίνει τιμές 223, 60 και 45 rppm αντίστοιχα. Σε οριζοντα πλούσιο σε ασβολάνη διαπίστωσε περιεκτικότητα σε La έως 6335rppm, σε Nd έως 9427rppm και σε Y 1734rppm. Οι PAPANASTASIOU & PERDIKATSI (1983) διαπίστωσαν στους βωξίτες της Οίτης περιεκτικότητες La από 272 έως 385 rppm και Ce από 644 έως 800 rppm. Οι VUCOTIC & DRAGOVIC (1983) σε γεωχημική έρευνα των λευκών βωξιτών της περιοχής του Montenegro δίνουν τιμές HREE αντίστοιχες των τιμών, που με την παρούσα μελέτη διαπιστώθηκαν για σιδηρούχες αργίλους. Οι τιμές που δίνονται από αυτούς για τις LREE φθάνουν περίπου το ήμισυ των τιμών των σιδηρούχων αργίλων του Μαρμείκου. Οι MAKSIMOVIC and ROALDSET (1976) μελετώντας την κατανομή REE σε βωξίτες καρστικού τύπου της Μεσογείου αναφέρουν μέση περιεκτικότητα La σε βωξίτες 306 rppm, Ce 393 rppm, Sm 106 rppm και Eu 26 rppm. Εμπλουτισμό σπανίων γαιών έχουν παρατηρήσει και οι MAKSIMOVIC (1975) και MAKSIMOVIC & ROALDSET (1975) στα κατώτερα τμήματα βωξιτικών κοιτασμάτων καρστικού τύπου. Ο εμπλουτισμός κατά τους συγγραφείς αυτούς προέκυψε κατά τη διάρκεια σχηματισμού των βωξιτών πριν

από την απόθεση των υπερκείμενων ασβεστολίθων. Η μετακίνηση των σπανίων γαιών προς τα κατώτερα τμήματα των κοιτασμάτων έγινε μάλλον με μορφή υδροξυ-ανθρακικών συμπλόκων παρά υδροξειδίων (MAKSIMOVIC, 1975).

Αν και απαιτείται η ανάλυση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων από περισσότερα κοιτάσματα της περιοχής, η σύγκριση με λατερίτες (s.l.) από κοιτάσματα ανά τον κόσμο (βλ. MORRIS et al. 1980) δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις REE στο μέταλλευμα του Μαρμείου είναι υψηλότερες. Επίσης προκύπτει ότι η έρευνα πρέπει περαιτέρω να στραφεί στο κατώτερο τμήμα των κοιτασμάτων νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων της Βοιωτίας και της Εύβοιας και ιδιαίτερα στα κοιτάσματα καρσικού τύπου, επειδή οι σπάνιες γαίες παγιδεύονται στο επίπεδο της επαφής μεταλλεύματος με το υποκείμενο ανθρακικό πέτρωμα, λόγω του δημιουργούμενου αλκαλικού "φράγματος".

Ευχαριστίες: Ευχαριστούμε τη Διοίκηση της ΓΜΜΑΕ ΛΑΡΚΟ και τον Διευθυντή του Μεταλλείου Αγ. Ιωάννη κ. Γ. Παναγιωτόπουλο, που μας επέτρεψαν τη δειγματοληψία του κοιτάσματος καθώς και το γεωλόγο της εταιρείας κ. Δημ. Κούνδουρο για τη βοήθειά του και τις χρήσιμες συζητήσεις.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AGIORITIS, G. and BECKER, R. (1979). The geochemical distribution of gold in some rocks and minerals of the Troodos complex, Cyprus. *N. J. Mineral. Monatsh.* 7, 316-320.
- ΑΛΜΠΑΝΤΑΚΗΣ, Ν. (1974). Τα Νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα Λοκρίδας και Εύβοιας. *Μετ. Χρον.* 18, 9-41.
- CLOKE, P.L., and KELLY, W.C., (1964). Solubility of Gold under Inorganic supergene conditions. *Econ. Geol.*, 59, 259-270.
- Ι.Γ.Ε.Υ. (1970). Φύλλο γεωλογικού χάρτη "ΘΗΒΑΙ", κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- KRAUSKOPF, K.B. (1951). The solubility of gold. *Econ. Geol.*, 46, 858-870.
- LEBLANC, M. and BUISSON, G. (1989). Gold deposits related to carbonized ultramafic rocks (listwaenites). *Gold 89 in Europe - International Symposium, TERRA Abstracts*, 1, 29p.
- MAKSIMOVIC, J. and PANTO, G. (1978). Minerals of the rare-earth elements in karstic bauxites: synchysite-Nd, a new mineral from Grebnik deposit. *Symposium ICSOBA, Athens*, 1, 540-552.
- MAKSIMOVIC, J. (1975): Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Symposium ICSOBA, Dubrovnic*, 1-14.
- MAKSIMOVIC, J. and PANTO, G. (1987). Geochemistry of the Rare-Earth Elements in the Mediterranean karstic bauxite deposits. *MEGS 5, Dubrovnic, Abs.* p.59.
- MAKSIMOVIC, J. and PAPASTAMATIOU, J. (1973). Distribution d'oligoelements dans les gisements de bauxite de la Grece centrale. *Symposium ICSOBA, Nice*, 1, 33-46.
- MAKSIMOVIC, J. and ROALDSET, E. (1975). Rare Earth Elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Symposium ICSOBA, Dubrovnic*, 199-200.
- MANN, A.W. (1984). Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: some observations from Western Australia. *Econ. Geol.*, 39, 38-49.
- MORRIS, D.F.C., CHARIB. A. and SABER, H. (1980). Lanthanum, Europium, Germanium, Tin, Phosphorus and Sulfur in nickeliferous lateritic profiles. *Min. Mag.*, 43, 216-220.
- PAPASTAVROU, S. and PERDIKATIS, V. (1983). U-Th and REE concentrations in bauxites and new aspects about the origin of bauxites in the Iti-mountains (C. Greece). *Symposium ICSOBA, Zagreb*, 111-118.
- PIPER, D.Z., (1974). Rare-earth elements in the sedimentary record. *Chem. Geol.*, 14, 285-304.
- PIPINO, G., (1980). Gold in Ligurian ophiolites (Italy). *Ophiolites, Proc. Intern. Ophiolite Symposium, Cyprus 1979 (Panagiotou, A. ed.)*, 765-773.

- ROSENBERG, F. (1984). *Geochemie und Mineralogie lateritischer Nickel - und Eisenerze in Lokris und auf Euboa, Griechenland*, Dissertation. Univ. Hamburg, Hamburg, 169pp.
- ΤΑΤΑΡΗΣ, ΑΘ. και ΚΟΥΝΗΣ, Γ. (1969). Η γεωλογική ενότητα των προ-νεογενών - μεσοζωϊκών σχηματισμών Αττικής - Βοιωτίας - Λοκρίδος και τμήματος της Β.Α. Πελοποννήσου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 7, 2, 138-154.
- VUCOTIC, P. and DRAGOVIC, D. (1983). Distribution of rare earth elements in samples from Bijele Poljane white bauxite deposits, Symposium ICSOBA, Zagreb, 181-189.