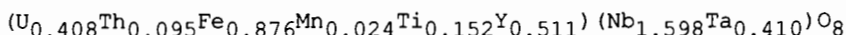


ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΜΙΚΤΙΚΟΥ ΣΑΜΑΡΣΚΙΤΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΔΟΥΣΑΣ ΞΑΝΘΗΣ

Β. Παρδικάτσης, Γ. Χατζηγιάννης και Π. Βέκιος *

ΕΥΝΩΗ

Σε πηγματίτες της περιοχής Μέδουσας - Κοτιάνης, του Νομού Ξάνθης, παρατηρούνται έντονες ραδιομετρικές ανωμαλίες που οφείλονται στην παρουσία ουρανίουχων ορυκτών, με διαστάσεις έως 2 cm, συνδεδεμένα συνήθως με ευμεγέθεις κρυστάλλους μοσχοβίτη και γρανάτη. Από την ορυκτολογική και ορυκτοχημική μελέτη του ουρανίουχου υλικού προέκυψε ότι πρόκειται για μεταμικτικό σαμαρσκίτη με συντακτικό τύπο:

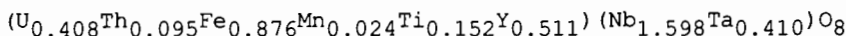


Μετά από θέρμανση του ουρανίουχου υλικού σε ανοικτή ατμόσφαιρα αέρα δημιουργούνται οι κρυσταλλικές φάσεις $FeNbO_4$ και $U_3NbO_{9.8}$. Αντίθετα, θέρμανση στους $650^\circ C$, σε αναγωγική ατμόσφαιρα οδηγεί σε ανακρυστάλλωση σε σαμαρσκίτη με ρομβική συμμετρία $Pbcn$ και σταθερές πλέγματος $a_0=5.709(4)$, $b_0=4.937(3)$, $c_0=5.227(2)$ και θέρμανση στους $1000^\circ C$ σε μονοκλινή συμμετρία $P2/c$ και σταθερές πλέγματος $a_0=5.614(2)$, $b_0=9.903(8)$, $c_0=5.231(2)$, $\beta=93.70(4)$.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης δείχνουν ότι η αρχική κρυσταλλική δομή του σαμαρσκίτη ανακτάται μόνο σε αναγωγικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την παρουσία Fe^{2+} και U^{4+} κατά το σχηματισμό του σαμαρσκίτη.

ABSTRACT

In the pegmatites in the area of Medoussa - Kottani in Xanthi county radiometric anomalies were detected due to the presence of uranium containing minerals up to 2cm, in association with big crystals of muscovite and garnet. According to the mineralogical analysis the mineral is identified as metamict Samarskite, with chemical formula:



After heating in air, the crystalline phases $FeNbO_4$ and $U_3NbO_{9.8}$ were built. Heating in reducing atmosphere leads to annealing of the samarskite structure in two different modifications. At $650^\circ C$ annealing with orthorhombic symmetry, $Pbcn$, was observed, with lattice constants $a_0=5.709(4)$, $b_0=4.937(3)$, $c_0=5.227(2)$ and at $1000^\circ C$ with monoclinic symmetry, $P2/c$, and lattice constants $a_0=5.614(2)$, $b_0=9.903(8)$, $c_0=5.231(2)$, $\beta=93.70(4)$.

The results of this study indicate that the original Samarskite structure can be recovered only under reducing conditions.

* Ι.Γ.Μ.Ε., Μεσογείων 70, 11527 Αθήνα

This could be explained by the presence of Fe^{2+} and U^{4+} at the time of its formation.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή Μέδουσας - Κοτάννης βρίσκεται στο βόρειο τμήμα του νομού Εάνθης πολύ κοντά στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα και ανήκει στην ευρύτερη μεταλλοφόρο περιοχή Madan - Θερμών. Γεωλογικά υπάγεται στο κεντρικό τμήμα της Ροδοπικής μάζας. Το μεγαλύτερο της μέρος καλύπτεται από μεταμορφωμένα πετρώματα, ενώ στην ανατολική πλευρά, εκτός από τα μεταμορφωμένα πετρώματα εμφανίζονται ένα μικρό γρανιτικό σώμα (Κοιτάνη), Ησκαινικά - Ολιγοκαινικά ιζήματα και τα γνωστά ηφαιστειακά Κοιτάνης - Καλοτύχου.

Στη στενή περιοχή της μελέτης εμφανίζονται οι εξής λιθολογικοί σχηματισμοί: -Γνεύσιοι, βιοτιτικοί μοσχοβιτικοί, μεσόκοκκοι που ανατολικά εξελίσσονται σε λεπτόκοκκους. Σε όλη την έκταση της περιοχής έχουν διεισδύσει σώματα πηγματιτοειδών τα οποία και ενδιαφέρουν για τη μεταλλοφορία τους σε ουράνιο.

-Πηγματοειδή: Η πληθώρα των πηγματιτοειδών σωμάτων χωρίζεται σε δύο ομάδες που διαφέρουν μεταξύ τους στη διεύθυνση διείσδυσης, στην ηλικία, στην εξάπλωση και στην πυκνότητα εμφάνισής τους.

Ομάδα I: Οι πηγματίτες αυτοί παρουσιάζονται με διεύθυνση Β 60° - 70° Α έως και Α - Δ και εμφανίζονται στο ΝΔ τμήμα της περιοχής.

Αναπτύσσονται συνήθως σε μικρές φλέβες μήκους 5 m και το πάχος τους δεν υπερβαίνει τα 50 cm. Είναι κυρίως μεσόκοκκοι και η ορυκτολογική τους παραγένεση είναι: Χαλαζίας, πλαγιόκλαστα, Κ-άστριοι, μοσχοβίτης και σαν εποσιώδη ορυκτά συναντούμε βιοτίτη και γρανάτες. Δεν υπάρχουν ορυκτά του ουρανίου.

Ομάδα II: Οι πηγματοειδείς αυτοί έχουν διεύθυνση Β 10° - 30° Α, η οποία συμπίπτει με την διεύθυνση σχιστότητας των γνευσίων που τους φιλοξενούν και ενδιαφέρουν ουσιαστικά την έρευνα λόγω της περιεκτικότητάς τους σε ουράνιο. Εμφανίζονται με τη μορφή φλεβών μήκους 10 - 100 m και με πάχος που κυμαίνεται από 1- 10 m. Είναι συνήθως αδρόκοκκοι αλλά δεν λείπουν και κάποιες μεσόκοκκες ποικιλίες.

Η κύρια ορυκτολογική παραγένεση, όπως στην πρώτη ομάδα, είναι: Χαλαζίας, πλαγιόκλαστα, Κ-άστριοι, μοσχοβίτης και σαν εποσιώδη ορυκτά απαντούν βιοτίτη και γρανάτες. Μεταξύ των ορυκτών αυτών και πάντα σε γειτονία με τους γρανάτες εντοπίζονται ευμεγέθεις κρύσταλλοι πρωτογενών ορυκτών ουρανίου, των οποίων τα προϊόντα εξαλλοίωσης έχουν πληρώσει ρωγμές και διακλάσεις.

Συνήθως περιφερειακά των πηγματιτών συναντά κανείς μιά ζώνη απλιτο - γρανιτικού πετρώματος λεπτόκοκκου, λευκοκρατικού το οποίο δεν φέρει ορυκτά ουρανίου.

Μελετώντας μακροσκοπικά την τοποθέτησή τους στο χώρο, διαπιστώνεται ότι η ηλικία τους είναι παλαιότερη των προηγούμενων.

Οι πηγματιτικές φλέβες της ομάδας II στην πλειονότητά τους παρουσιάζουν έντονες ραδιομετρικές ανώμαλες τιμές, που οφείλονται στην παρουσία κρυστάλλων ορυκτών ουρανίου και μικροσυγκεντρώσεις δευτερογενών τους ορυκτών.

Σαν ουρανιούχοι πηγματίτες ορίζονται κατά DARNLEY (1982) εκείνα τα "ολοκρυσταλλικά πετρώματα που είναι τουλάχιστον εν μέρη αδρόκοκκα με κύρια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά όπως αυτά των συνηθισμένων μαγματικών πετρωμάτων και στα οποία είναι προσδιορίσιμα ορυκτά ουρανίου ή θορίου σε αρκετή ποσότητα".

Μελετώντας μακροσκοπικά τις εμφανίσεις αυτές διαπιστώνεται η αραιή κατανομή τους στο πηγματιτικό σώμα και η συνήθης σύνδεσή τους με ευμεγέθεις κρυστάλλους μοσχοβίτη και γρανάτη.

Γύρω από κάθε πρωτογενή ουρανιούχο ορυκτό απαντούν πάντα τα δευτερογενή

προϊόντα, μεταξύ των οποίων και ο ωτονίτης.

Ο πρωτογενής κρύσταλλος βρίσκεται στο κέντρο μιας άλω διαμέτρου 50 cm περίπου, η οποία είναι πλήρης από δευτερογενή ορυκτά ουρανίου, γρανάτες, λειμονίτη και κατά τόπους σιδηροπυρίτη. Χαρακτηριστικό, επίσης είναι το έντονο ροζ-βιολετί χρώμα που παρατηρείται σ' αυτές τις θέσεις, καθώς και η παρουσία χαλαζία με το χαρακτηριστικό χρώμα του καπνία.

Αυτοραδιογραφίες που έγιναν σε τομές δειγμάτων πετρώματος με ορυκτά ουρανίου με Φίλμ ακτίνων-Χ έδειξαν ότι το ουράνιο είναι συγκεντρωμένο μόνο σε συγκεκριμένα ορυκτά μερικών χιλιοστών έως 2 cm με χρώμα σκούρο καφέ έως μαύρο και υαλώδη θραύση. Ο εντοπισμός τους στην ύπαιθρο είναι εύκολος με σπυνηρό-μετρο, λόγω της έντονης ραδιενέργειάς τους.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ

Τα ουρανιούχα ορυκτά μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους, όπως περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, θερμοανάλυση, οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροανάλυση.

Για την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο τύπου Siemens D500, με λυχνία χαλκού και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Η ποιοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με το λογισμικό Diffrac AT3 της εταιρίας Socabim και τη βάση δεδομένων JCPDS (Join Committee Powder Diffraction Standards).

Η μικροανάλυση του υλικού έγινε με μικροαναλυτή τύπου JEOL SUPERPROBE 733. Η υψηλή τάση ήταν 20 KV και το ρεύμα δέσμης 3 nA. Χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά δείγματα αναφοράς και η ποσοτική ανάλυση έγινε με φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας τύπου Tracor. Ο υπολογισμός του συντακτικού τύπου, από τις μικροαναλύσεις έγινε με το πρόγραμμα H/Y του B. Περδικάτη (1986).

Για τη θερμοανάλυση χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός τύπου Mettler.

Το ουρανιούχο υλικό θερμάνθηκε στους 650°C και 1000°C τόσο σε ανοικτή ατμόσφαιρα ($P_{O_2} = 0.23 \text{ Atm}$), όσο και σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα οξυγόνου, P_{O_2} , με σταθεροποίηση της θερμοκρασίας $\pm 5^\circ\text{C}$.

Η ελεγχόμενη ατμόσφαιρα οξυγόνου δημιουργήθηκε από μείγμα Fe / FeO που τοποθετήθηκε σε κλειστό σωλήνα γυαλού μαζί με το δείγμα.

Η μερική πίεση οξυγόνου (P_{O_2}) στο μείγμα Fe / FeO για τους 650°C υπολογίστηκε στις $10^{-22} \text{ Atm } P_{O_2}$ και στους 1000°C $10^{-14} \text{ Atm } P_{O_2}$.

Τόσο από το αρχικό υλικό, όσο και από αυτό μετά τη θέρμανσή του, έγιναν μεταλλογραφικά παρασκευάσματα που μελετήθηκαν σε ανακλόμενο φως.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η ποιοτική ανάλυση με το μικροαναλυτή έδειξε ότι το υλικό αποτελείται από τα στοιχεία : U, Th, Fe, Ti, Y, Nb, Ta. Η κατανομή των στοιχείων αυτών σε κάθε κόκκο, ανεξάρτητα από τις διαστάσεις του, είναι σταθερή και ομοιόμορφη, ενδεικτικό για μία συγκεκριμένη φάση. Η ποσοτική σύσταση του ουρανιούχου υλικού δίδεται στον πίνακα 1. Από τον πίνακα προκύπτει ότι υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι κόκκων, οι οποίοι διαφέρουν ως προς τη σύστασή τους και ιδιαίτερα στα στοιχεία U και Y. Υπολογίζοντας τη στοιχειομετρία για 8 οξυγόνα προκύπτει ότι πρόκειται για την ίδια φάση με διαφορετική σύσταση. Με βάση τη χημική σύσταση το ορυκτό χαρακτηρίζεται σαν σαμαρσκίτης.

Το διάγραμμα περιθλασιμετρίας που πάρθηκε από το ουρανιούχο υλικό δεν παρουσιάζει ανακλάσεις, έχει υψηλό θόρυβο, είναι τυπικό για άμορφο υλικό, χαρακτηριστικό φαινόμενο για μεταθιτικά ορυκτά. (σχήμα 1).

Η θερμοανάλυση του υλικού σε ανοικτή ατμόσφαιρα αέρα, χαρακτηρίζεται από ισχυρή ενδόθερμη αντίδραση στους 650°C.

Ο όρος "metamict state" εισάγεται για πρώτη φορά το απο τον Broegger (1893) σαν ένδειξη για ισότροπη συμπεριφορά ορυκτών με υψηλή περιεκτικότητα σε

Πίv. 1: Μικροαναλύσεις Σαμαρσκίτη.

Table 1: Microanalyses of Samarskite.

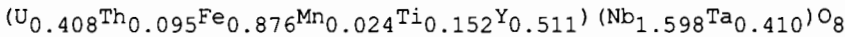
	N=10				N=2			
	%	Nr. Atoms		%	Nr. Atoms			
UO ₂	19,24	U	0,408	UO ₂	33,20	U	0,772	
ThO ₂	4,39	Th	0,095	ThO ₂	5,68	Th	0,135	
FeO	10,99	Fe	0,876	FeO	9,64	Fe	0,842	
MnO	0,30	Mn	0,024	MnO	0,33	Mn	0,030	
TiO ₂	2,11	Ti	0,152	TiO ₂	1,04	Ti	0,082	
Y ₂ O ₃	10,08	Y	0,511	Y ₂ O ₃	2,40	Y	0,1332	
Nb ₂ O ₅	37,05	Nb	1,598	Nb ₂ O ₃	33,20	Nb	1,568	
Ta ₂ O ₅	15,84	Ta	0,410	Ta ₂ O ₅	14,51	Ta	0,412	
		O	8			O	8	
Total	100		4,073	100			3,974	
ΣU Th Fe Mn Ti Y			2,065				1,994	
Σ Nb Ta			2,008				1,980	

N=10 : Μέσος όρος αναλύσεων σε 10 διαφορετικούς κόκκους

N=2 : Μέσος όρος αναλύσεων σε 2 διαφορετικούς κόκκους

N=10 : Average of analyses in 10 different grains

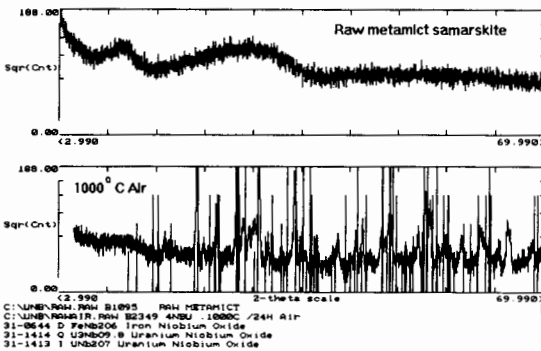
N=2 : Average of analyses in 10 different grains



σπάνιες γαίες, όπως σαμαρσκίτη, ευζινίτη, γαδολινίτη, κ.α. Τα μεταμικτικά ορυκτά είναι άμορφα, είναι οπτικά ισότροπα με μειωμένο ειδικό βάρος έναντι αυτού της κρυσταλλικής κατάστασης. Πιστεύεται ότι, τα μεταμικτικά ορυκτά, διατηρώντας συχνά εξωτερικές έδρες μονοκρυστάλλων, έχουν χάσει την κρυσταλλική τους δομή λόγω της πυρηνικής ακτινοβολίας των ραδιενεργών χημικών στοιχείων που περιέχουν και συμπεριφέρονται σαν άμορφη ύλη. Συνήθως είναι χημικά σύνθετα οξειδία σπανίων γαιών, με ουράνιο και θόριο και χαρακτηρίζονται σαν "ακτινογραφικά άμορφα" αφού αντί για συγκεκριμένες και έντονες ανακλάσεις παρατηρούνται ασαφείς και μεγάλοι εύρους, παρόμοιες με αυτές αρχής κρυστάλλωσης γυαλιού. Κατά κανόνα, μετά από τη θέρμανση το μεταμικτικό ορυκτό επανέρχεται στην κρυσταλλική του κατάσταση.

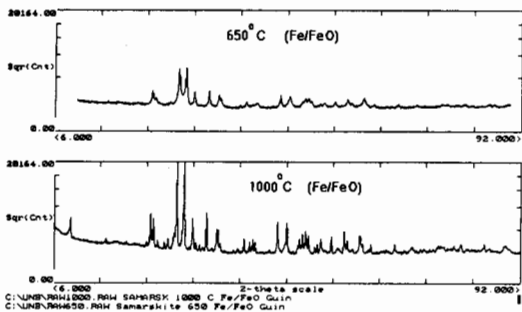
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού της μεταμικτικής κατάστασης.

Ενώ το αρχικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ είναι χαρακτηριστικό για μεταμικτικό ορυκτό, το αντίστοιχο μετά την θερμοανάλυση χαρακτηρίζεται από τις κρυσταλλικές φάσεις FeNbO₄ και U₃NbO_{9.8}, σχήμα (1), όπως αναφέρθηκε και από τον L. Keller (1984). Δεδομένου ότι το αρχικό ορυκτό, όπως προέκυψε από τη μικροσκοπική μελέτη, την αυτοραδιογραφία αλλά και τη μικροανάλυση είναι ομοιογενές και αποτελεί μία φάση με συγκεκριμένο χημισμό, είναι πιθανόν οι πα-



Σχ. 1: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας αρχικού υλικού και μετά από θέρμανση σε 1000°C σε ανοικτή ατμόσφαιρα.

Fig. 1: Diffractograms of raw material and after heating in



Σχ. 2: Διαγράμματα περιθλασιμετρίας μετά από θέρμανση σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα οξυγόνου στους 650 και 1000°C.

Fig. 2: Diffractograms after heating in 650 and 1000°C in controlled oxygen fugacity.

σκίτη. Με βάση το εύρος των ανακλάσεων, το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι 1,000 - 2000 Å.

Το διάγραμμα των 1000°C χαρακτηρίζεται επίσης σαν σμαρσκήτης, με εντονότερες ανακλάσεις και μέγεθος κρυσταλλιτών >4000 Å.

Κατά τους Y. Sugitani et al. (1984) και Y. Sugitani et al. (1985) ο σμαρσκήτης κρυσταλλούται σε δύο διαφορετικές μορφές, μία χαμηλής θερμοκρασίας στους 650°C με ρομβική συμμετρία Pbcn και μία υψηλής θερμοκρασίας, άνω των 950°C, με μονοκλινή συμμετρία P 2/c.

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας των 650 και 1000°C δεικτοδοτήθηκαν με βάση τις παραπάνω εργασίες, και οι σταθερές πλέγματος προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, Appleman et al. (1973). Οι σταθερές πλέγματος δίνονται στον πίνακα (2).

Πίν. 2: Συμμετρία και σταθερές πλέγματος Σμαρσκήτη.

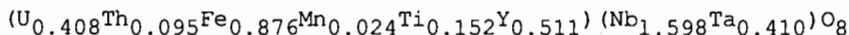
Table 2: Symmetry and lattice constants of Samarskite.

	Συμμετρία	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	β°
650°C	Pbcn	5,709 (4)	4,937 (3)	5,227 (2)	
1000°C	P2/c	5,614 (2)	9,903 (8)	5,231 (2)	93,70 (4)

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με αυτά των παραπάνω ερευνητών.

ΕΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την ορυκτολογική ανάλυση των ουρανιούχων ορυκτών, των πηγματιτών της περιοχής Μέδουσας, Ν. Ζάνθης, προκύπτει ότι πρόκειται για μεταμικτικό Σμαρσκήτη με χημικό τύπο:



Η θέρμανση του μεταμικτικού υλικού σε ανοικτή ατμόσφαιρα αέρα σχηματίζει δύο κρυσταλλικές φάσεις, FeNbO₄ και U₃NbO_{9,8}. Αντίθετα, η θέρμανση σε αναγωγική ατμόσφαιρα ανακρυσταλλώνει το υλικό σε δύο διαφορετικές φάσεις, μία

ραπάνω φάσεις να αποτελούν προϊόντα διάσπασης λόγω οξειδωσης και ανακρυστάλλωσης.

Προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή οξείδωση, το μεταμικτικό ορυκτό θερμάνθηκε σε ελεγχόμενη αναγωγική ατμόσφαιρα στους 650 και 1000°C, όπως αναφέρθηκε στις εργαστηριακές εξετάσεις.

Η επιλογή των 650°C έγινε λόγω της ισχυρής ενδόθερμης αντίδρασης που παρατηρείται στη θερμοανλυτική ανάλυση σ' αυτή τη θερμοκρασία.

Το διάγραμμα περιθλασιμετρίας μετά τη θέρμανση του δείγματος στους 650°C δίνεται στο σχήμα (2). Η ποιοτική ανάλυση του γωνιογράμματος βεβαιώνει την ύπαρξη μιας μόνο κρυσταλλικής φάσης, του ορυκτού Σμαρσκήτη.

υψηλών θερμοκρασιών με μονοκλινή συμμετρία και μία χαμηλών θερμοκρασιών με ρομβική συμμετρία.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης συνηγορούν της αναγωγικής ατμόσφαιρας σχηματισμού του σαμαρσκίτη, εφ' όσον μόνο σ' αυτή γίνεται ανάκτηση της αρχικής κρυσταλλικής δομής του. Το γεγονός αυτό εξηγείται από την παρουσία Fe^{2+} και U^{4+} κατά το χρόνο σχηματισμού του Σαμαρσκίτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BROEGGER, W. C. (1893). Ueber die verschiedenen Gruppen der amorphen Koerper. Zeitschrift fuer Kristallographie, 25, 427 - 428.
- DARNLEY A. G. (1982). Hot granites some general remarks in uranium in granites. Y. T. Maurices Geological Survey of Canada, 81/23 : 1 - 10 p.p.
- KELLER L., WAGNER C. N. J. (1983). Diffraction analysis of metamict samarskite. American Mineralogist, 68, 459 - 465.
- KELLER L. (1984). Diffraction study of metamict samarskite. American Mineralogist, 69, 954 - 960.
- PERDIKATSI, V. (1986). A computer program for mineral formula calculation, IGME, Geol. and Geoph. Res. (special issue), 377 - 380.
- SUGITANI Y., SUZUKI Y., NAGASHIMA K (1984). Recovery of the original samarskite structure in a reducing atmosphere. American Mineralogist, 69, 377 - 379.
- SUGITANI Y., SUZUKI Y., NAGASHIMA K (1985). Polymorphism of samarskite and its relationship to other structurally related Nb - Ta oxides with α -PbO₂ structure. American Mineralogist, 69, 377 - 379.