



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΙΧΑΗΛΟΒΙΤΣ ΓΙΑΝΙΑ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΟ ΓΡΑΝΙΤΗ ΠΑΡΑΝΕΣΤΙΟΥ (ΜΑΖΑ ΡΟΔΟΠΗΣ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΙΧΑΗΛΟΒΙΤΣ ΓΙΑΝΙΑ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΤΟ ΓΡΑΝΙΤΗ ΠΑΡΑΝΕΣΤΙΟΥ (ΜΑΖΑ ΡΟΔΟΠΗΣ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017



ΜΙΧΑΗΛΟΒΙΤΣ ΓΙΑΝΙΑ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ REE ΣΤΟΝ
ΓΡΑΝΙΤΗ ΠΑΡΑΝΕΣΤΙΟΥ (ΜΑΖΑ ΡΟΔΟΠΗΣ)

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος
Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία-Ορυκτοί Πόροι Περιβάλλον'
Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας Κοιτασματολογίας
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης:

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής Κορωναίος Αντώνιος, Επιβλέπων

Καθηγητής Μιχαηλίδης Κλεόπας, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Επίκουρη Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής
Επιτροπής



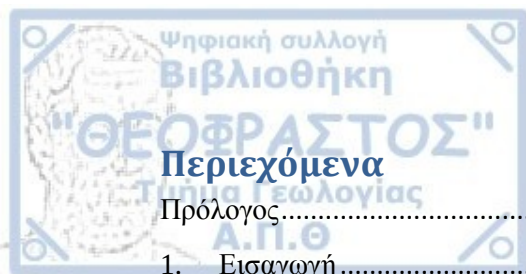
© Μιχαήλοβιτς Γιάνια, 2017

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ REE ΣΤΟΝ ΓΡΑΝΙΤΗ ΠΑΡΑΝΕΣΤΙΟΥ (ΜΑΖΑ ΡΟΔΟΠΗΣ)

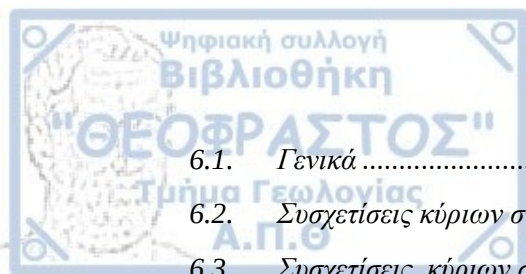
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
1. Εισαγωγή.....	3
2. Σπάνιες γαίες (REE).....	5
2.1. Γενικά για τις σπάνιες γαίες	5
2.2. Ορυκτά σπανίων γαιών	7
2.3. Γενικά για τα κοιτάσματα σπανίων γαιών	11
2.3.1. Κοιτάσματα σπανίων γαιών σε καρμπονατίτες	11
2.3.2. Κοιτάσματα που συνδέονται με αλκαλικά πετρώματα	12
2.3.3. Κοιτάσματα που δεν συνδέονται με αλκαλικά πετρώματα	12
2.3.4. Κοιτάσματα υπολειμματικής αποσάθρωσης	13
2.3.5. Προσχωματικά κοιτάσματα	13
2.4. Χρήσεις	14
Κατάλυση	14
Μαγνήτες.....	14
Φωταύγεια	15
Βιομηχανικές χρήσεις.....	15
Ιατρικές χρήσεις	15
2.5. Οικονομικά στοιχεία για τις σπάνιες γαίες	17
3. Γεωλογία περιοχής μελέτης.....	21
4. Μέθοδοι Έρευνας.....	26
4.1. Δειγματοληψία	26
4.2. Εργαστηριακή έρευνα.....	27
4.2.1. Χημικές Αναλύσεις πετρωμάτων	27
4.2.1.1. Κύρια στοιχεία	27
4.2.1.2. Ιχνοστοιχεία	27
4.2.2. Μικροσκοπική παρατήρηση.....	28
4.2.3. Αναλύσεις ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροανalyzer.....	28
4.2.4. Στατιστική επεξεργασία	28
5. Πετρογραφία.....	29
5.1. Γενικά	29
5.2. Γρανίτης Παρανεστίου	30
5.3. Πετρογραφική περιγραφή δειγμάτων	34
6. Γεωχημεία.....	38



6.1.	Γενικά	38
6.2.	Συσχετίσεις κύριων στοιχείων.....	42
6.3.	Συσχετίσεις κύριων στοιχείων με σπάνιες γαίες	44
6.4.	Συσχετίσεις ιχνοστοιχείων με σπάνιες γαίες.....	49
6.5.	Αραχνοδιαγράμματα.....	50
6.6.	Ορυκτολογικές αναλύσεις.....	52
7.	Συζήτηση.....	63
8.	Συμπεράσματα.....	68
9.	Περίληψη.....	69
10.	Abstract	70
11.	Βιβλιογραφία.....	71



Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην αναζήτηση πιθανής συγκέντρωσης σπανίων γαιών (REE) στηΝ περιοχή του Παρανεστίου Δράμας, στη Β. Ελλάδα. Με γνώμονα τη στενή γεωχημική συγγένεια που εμφανίζουν τα στοιχεία της ομάδας των REE με το ουράνιο, και έχοντας υπόψη την ύπαρξη ουρανιούχων ορυκτών που συνδέονται με τη διείσδυση του γρανίτη του Παρανεστίου και με τη μετέπειτα ηφαιστειακή δράση, επιχειρήθηκε η διερεύνηση της πιθανότητας εντοπισμού REE που να συνδέονται με την εμφάνιση του ουρανίου.

Η μελέτη αυτή θα ήταν αδύνατο να διεξαχθεί χωρίς την αδιάκοπτη καθοδήγηση και υποστήριξη από τον επιβλέποντα καθηγητή μου, τον Καθηγητή Αντώνιο Κορωναίο. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη συνεργασία μας, η οποία μου πρόσφερε πολλά εφόδια χρήσιμα στην εξέλιξη μου ως επιστήμονα και ως άνθρωπο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή Κλεόπα Μιχαηλίδη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την απλόχερη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της διατριβής ειδίκευσης αλλά και για τις γνώσεις που έλαβα κατά τη διάρκεια των μαθημάτων του στο προπτυχιακό και στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών. Οι γνώσεις αυτές διαμόρφωσαν καθοριστικά τον τρόπο σκέψης μου ως γεωλόγου/κοιτασματολόγου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την τεράστια βοήθεια και υπομονή που έδειξε κατά την προετοιμασία των δειγμάτων και τη συνεχή στήριξή της παρά τις απρόοπτες δυσκολίες που προέκυψαν.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Αργύρη Παπαδόπουλο, μετα-διδάκτορα ερευνητή, για την ευγενική χορηγία τμήματος της υποτροφίας του για τις χημικές αναλύσεις των REE, για τη βοήθεια στη δειγματοληψία και για τις πολλές συζητήσεις που είχαμε σχετικά με το θέμα της διατριβής ειδίκευσης.

Επιπρόσθετα, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Τριαντάφυλλο Σολδάτο και τον Επίκουρο Καθηγητή Βασίλειο Μέλφο, για τη διάθεση βιβλιογραφίας και το Δρ. Χατζηπαναγή Ιωάννη, γεωλόγο του ΙΓΜΕ, για την υπόδειξη των θέσεων ερευνητικών γεωτρήσεων, που έγιναν από το ΙΓΜΕ, για τον εντοπισμό ουρανίου.



Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους Νίκο Κηπουρό, υποψήφιο διδάκτορα και Άρη Σταματιάδη, μεταπτυχιακό φοιτητή, για την μεγάλη βοήθειά τους στην παρασκευή των λεπτών/στιλπνών τομών.

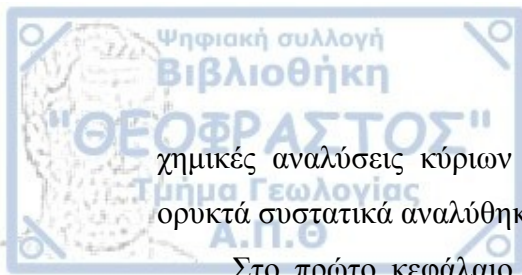
Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους τους φίλους μου, χωρίς τη στήριξη των οποίων στις δύσκολες στιγμές, δεν θα είχα καταφέρει να φτάσω ως εδώ.

1. Εισαγωγή

Τα στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών (Rare Earth Elements, REE) περιλαμβάνουν τις λανθανίδες, το ύτριο και το σκάνδιο, στοιχεία της τρίτης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα και αποτελούν μία ομάδα στοιχείων με παρόμοιες χημικές ιδιότητες (Henderson 1984). Οι σπάνιες γαίες ανήκουν στον κατάλογο των κρίσιμων πρώτων υλών, ο οποίος καθορίστηκε από την Ευρωπαϊκή ένωση με τη γνωστή ως πρωτοβουλία Verhaugen. Η εξάρτηση της E.E αλλά και του συνόλου των παγκόσμιων αγορών από την Κίνα, η οποία ελέγχει το 97% της παγκόσμιας αγοράς REE, έχει οδηγήσει πολλές εταιρείες ανά τον κόσμο στην αναζήτηση κοιτασμάτων σπάνιων γαιών. Στον ελληνικό χώρο το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) έχει αναλάβει την αναζήτηση πιθανών περιοχών κοιτασμάτων REE.

Στόχος της διατριβής ήταν να συμβάλει σε αυτή την προσπάθεια με τη μελέτη του γρανιτικού σώματος στην περιοχή του Παρανεστίου στην Περιφερειακή Ενότητα Δράμας (Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης). Στη συγκεκριμένη περιοχή, έχουν εντοπιστεί συγκεντρώσεις ουρανιούχων ορυκτών που σχετίζονται γενετικά με το διμαρμαρυγιακό γρανίτη του Παρανεστίου και με τη μετέπειτα ηφαιστειακή δράση (Kotopouli et al. 1982). Η επιλογή της συγκεκριμένης περιοχής βασίστηκε στη γεωχημική συγγένεια και στη παρόμοια γεωχημική συμπεριφορά που έχουν οι REE με το ουράνιο (ως LILE στοιχεία), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται συχνά σε αυξημένες περιεκτικότητες σε όξινα πετρώματα, που είναι αποτέλεσμα των τελευταίων σταδίων μαγματικής διαφοροποίησης (Krauskopf and Bird 1995). Παραδείγματα κοιτασμάτων ουρανίου, τα οποία περιέχουν και ορυκτά σπανίων γαιών σε σημαντικές ποσότητες, έχουν βρεθεί σε αρκετά μέρη όπως είναι το κοίτασμα Motzfeldt στη νότια Γροιλανδία, το κοίτασμα Steenkampskraal στη Νότια Αφρική (Voncken 2016) και το κοίτασμα Elliot Lake στο Οντάριο, ΗΠΑ (Λυμπεροπούλου 1996).

Η συμπεριφορά των REE έχει μελετηθεί σε κοιτάσματα ουρανίου στο Margnac-Fanay και στο Le Bernardan στη Γαλλία από τους Leroy and Turpin (1988). Έχοντας υπόψη την ομοιότητα των δύο κοιτασμάτων της Γαλλίας με τις εμφανίσεις ουρανιούχων ορυκτών στο Παρανέστι, έγινε δειγματοληψία κοντά σε περιοχές όπου έχει αναφερθεί από το ΙΓΜΕ η πραγματοποίηση γεωτρήσεων για τη μελέτη της μεταλλοφορίας ουρανίου. Από τα 15 δείγματα που συλλέχθηκαν, επιλέχθηκαν 12 για παρατήρηση στο μικροσκόπιο με την κατασκευή λεπτών/στιλπνών τομών και για



χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων με XRF και ιχνοστοιχείων με ICP-MS. Τα ορυκτά συστατικά αναλύθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή (SEM).

Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρονται γενικά στοιχεία για τις σπάνιες γαίες, τα ορυκτά στα οποία εμφανίζονται, οι κύριοι τύποι κοιτασμάτων τους, καθώς και οικονομικά στοιχεία για την αξία των REE.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η γεωλογία της ευρύτερης περιοχής, της Μάζας της Ροδόπης, και της περιοχής μελέτης. Έπειτα, στο τρίτο κεφάλαιο ακολουθεί η πετρογραφική περιγραφή των δειγμάτων με τη μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση. Το τέταρτο κεφάλαιο περιγράφει της μεθόδους έρευνας και το πέμπτο περιέχει τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, τα διαγράμματα τα οποία κατασκευάστηκα, τη σύγκριση των δεδομένων με δεδομένα της βιβλιογραφίας καθώς και τις ορυκτολογικές αναλύσεις που έγιναν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (SEM). Ακολουθεί η συζήτηση, στο έκτο κεφάλαιο, στην οποία αξιολογούνται όλα τα δεδομένα που συλλέχθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας και στο έβδομο κεφάλαιο παραθέτονται τα συμπεράσματα.

2. Σπάνιες γαίες (REE)

2.1. Γενικά για τις σπάνιες γαίες

Η ανακάλυψη των σπανίων γαιών ξεκίνησε το 1787, από τον Carl Alex Arhenius ο οποίος διαχώρισε ένα μίγμα οξειδίων σπανίων γαιών από το ορυκτό γαδολινίτης. Ωστόσο, μόνο το 1907 επιτεύχθηκε ο πλήρης διαχωρισμός όλων των φυσικώς εμφανιζόμενων σπανίων γαιών με την απομόνωση του λουτέτσιου (Lu) από τον Urbain (Henderson 1984).

Ο όρος σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements, στο εξής REE για λόγους συντομίας) χαρακτηρίζει μία ομάδα στοιχείων της τρίτης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα με παρόμοιες χημικές ιδιότητες και περιλαμβάνει τις λανθανίδες, το ύτριο (Y) και το σκάνδιο (Sc) (Henderson 1984). Τα ονόματα των στοιχείων και κάποιες από τις ιδιότητες τους παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Η ονομασία «σπάνιες» είναι αντιφατική καθώς τα στοιχεία αυτά έχουν σημαντική συγκέντρωση στο φλοιό της Γης. Για παράδειγμα όλα τα στοιχεία αυτής της ομάδας, εκτός του προμήθειου (Pm), είναι πιο άφθονα από τον άργυρο (Ag) και τον υδράργυρο (Hg), ωστόσο η απόδοση του όρου οφείλεται στη σπανιότητα των ορυκτών από τα οποία αποσπάστηκαν για πρώτη φορά (Taylor and McClennan 1985 από τους Castor et al. 2006).

Όλες οι REE έχουν παρόμοια ιοντική ακτίνα και είναι τρισθενείς με εξαίρεση το τετρασθενές δημήτριο (Ce) και το δισθενές ευρώπιο (Eu). Αξίζει να σημειωθεί ότι η ατομική ακτίνα των σπανίων γαιών μειώνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού, φαινόμενο γνωστό ως «συστολή των σπανίων γαιών». Λόγω των παρόμοιων χημικών ιδιοτήτων, τα στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών έχουν τη δυνατότητα να αντικαθίστανται μεταξύ τους στο κρυσταλλικό πλέγμα ορισμένων ορυκτών. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ορυκτά να περιέχουν περισσότερα από ένα στοιχεία της ομάδας αυτής. Με βάση τον ατομικό τους αριθμό έχει καθιερωθεί η ομαδοποίηση των στοιχείων στις ελαφριές σπάνιες γαίες (Light Rare Earth Elements, LREE) περιλαμβάνοντας τα στοιχεία από το La έως και το γαδολίνιο (Gd) και στις βαριές σπάνιες γαίες (Heavy Rare Earth Elements, HREE), που περιλαμβάνει τα στοιχεία από το τέρβιο (Tb) έως και το Lu. Στις HREE συμπεριλαμβάνεται και το Y εξαιτίας της χημικής ομοιότητας με τα υπόλοιπα στοιχεία αυτής της υποομάδας. Ενίοτε, γίνεται χρήση του όρου μεσαίες σπάνιες γαίες (Middle Rare Earth Elements, MREE) που περιλαμβάνει τα στοιχεία ανάμεσα στο Eu και το Dy.

Οι σπάνιες γαίες είναι λιθόφιλα στοιχεία, συγκεντρώνονται δηλαδή στη πυριτική φάση. Η συγκέντρωση τους επηρεάζεται από δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι γνωστός ως φαινόμενο Oddo-Harkins και αναφέρει ότι η συγκέντρωση των στοιχείων με άρτιο ατομικό αριθμό είναι μεγαλύτερη από τα γειτονικά στοιχεία με περιττό ατομικό αριθμό. Ο δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει την συγκέντρωση τους είναι το γεγονός ότι οι LREE είναι περισσότερο ασυμβίβαστες καθώς έχουν μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από τις HREE.

Ως καθαρά μέταλλα έχουν τα εξής χαρακτηριστικά: είναι στιλπνά, με γκρίζο έως αργυρό χρώμα, μαλακά, ελατά και όλκιμα, και τυπικά δραστικά. Το σημείο τήξης αυξάνει με την αύξηση του ατομικού αριθμού αν και υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις.

Πίνακας 2.1 Ενδεικτικές ιδιότητες των στοιχείων της ομάδας των σπανίων γαιών (Castor et al. 2006, Rare Earth Elements 2011)

Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	Ατομικό Βάρος	Σθένος	Σημείο τήξης (°C)	Συγκέντρωση στον Αν. φλοιό (ppm)
Ύτριο	Y	39	88.90	3 ⁺	1522	22
Λανθάνιο	La	57	138.90	3 ⁺	918	30
Δημήτριο	Ce	58	140.11	4 ⁺	798	64
Πρασεοδύμιο	Pr	59	140.90	3 ⁺	931	7.1
Νεοδύμιο	Nd	60	144.24	3 ⁺	1021	26
Προμήθειο	Pm	61	145.00	3 ⁺	1042	-
Σαμάριο	Sm	62	150.36	3 ⁺	1074	4.5
Ευρώπιο	Eu	63	151.96	2 ⁺	822	0.88
Γαδολίνιο	Gd	64	157.25	3 ⁺	1313	3.8
Τέρβιο	Tb	65	158.92	3 ⁺	1356	0.64
Δυσπρόσιο	Dy	66	162.50	3 ⁺	1412	3.5
Όλμιο	Ho	67	164.93	3 ⁺	1474	0.80
Έρβιο	Er	68	167.26	3 ⁺	1529	2.3
Θούλιο	Tm	69	168.93	3 ⁺	1545	0.33
Υτέρβιο	Yb	70	173.04	3 ⁺	819	2.2
Λουτέτσιο	Lu	71	174.97	3 ⁺	1663	0.32

2.2. Ορυκτά σπανίων γαιών

Σύμφωνα με τους Miyawaki and Nakai (1993, από τους Kanazawa and Kamitani 2006), ως ορυκτά σπανίων γαιών ορίζονται όλα τα ορυκτά που περιέχουν σημαντική ποσότητα των στοιχείων αυτών στη χημική τους σύσταση, ακόμα και αν δεν αποτελούν κύρια στοιχεία για το ορυκτό αυτό.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα και την κατανομή των σπανίων γαιών στα ορυκτά αφορούν τη διαθεσιμότητα των στοιχείων με την κατάλληλη ιοντική ακτίνα αλλά και τις κατάλληλες δυνάμεις των δεσμών, το σθένος και τη βέλτιστη ιοντική ακτίνα για μία συγκεκριμένη θέση στη κρυσταλλική δομή. Αν και ο πιο σημαντικός παράγοντας που ελέγχει τη διαφοροποίηση των στοιχείων αυτής της ομάδας είναι η ιοντική ακτίνα, το κρυσταλλικό σύστημα του εκάστοτε ορυκτού επηρεάζει το εύρος των σπανίων γαιών που θα ενσωματωθούν στο ορυκτό (Henderson 1984). Εξαιτίας της διαφοράς στην ιοντική ακτίνα ανάμεσα στις LREE και στις HREE παρατηρείται μερικός εμπλουτισμός των ορυκτών είτε σε ελαφριές είτε σε βαριές σπάνιες γαίες. Οι ελαφριές σπάνιες γαίες καταλαμβάνουν θέσεις με μεγαλύτερο αριθμό σύνταξης (7-11), ενώ οι βαριές τις θέσεις με αριθμό σύνταξης 6-8.

Έχουν εντοπιστεί περίπου 200 ορυκτά σπανίων γαιών τα οποία μπορούν να χωριστούν σύμφωνα με τον Henderson (1984) σε αλογονίδια, ανθρακικά, ανθρακικά με φθόριο, οξειδία, βορικά, πυριτικά, πυριτικά με άλλα ανιόντα, φωσφορικά, αρσενίδια και θειικά άλατα. Παρακάτω θα γίνει μία σύντομη περιγραφή των πιο σημαντικών από αυτά τα ορυκτά.

Μοναζίτης-Monazite ((Ce,La)PO₄)

Ο μοναζίτης ανήκει στην ομάδα των φωσφορικών ορυκτών και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα (Henderson 1984). Παρατηρείται συνήθως εμπλουτισμός του σε LREE. Ωστόσο, μοναζίτες μέσα σε πηγματίτες, οι οποίοι προέρχονται από διαφοροποίηση γρανιτικών πετρωμάτων, εμπλουτίζονται σε βαριές σπάνιες γαίες. Το γεγονός αυτό εξηγείται από τη διαφορετική συμπεριφορά των LREE σε σχέση με τις HREE κατά την κρυστάλλωση γρανιτικών μαγμάτων. Οι LREE συμμετέχουν στην κρυστάλλωση των ορυκτών σε αντίθεση με τις HREE οι οποίες τείνουν να συγκεντρωθούν στα υπολειμματικά μάγματα. Μοναζίτες εντοπίζονται σε γρανίτες, καρμπονατίτες, αλκαλικά πετρώματα,

σε πηγματίτες οι οποίοι συνδέονται με γρανιτικά πετρώματα, και σε μεταμορφωμένα πετρώματα.

Βαστναιζίτης-Bastnäsite $(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)\text{F}$

Τα ανθρακικά ορυκτά λανθανίδων με φθόριο αποτελούνται από την ομάδα του βαστναιζίτη, η οποία περιλαμβάνει ορυκτά του εξαγωνικού ή τριγωνικού συστήματος. Τα ορυκτά της ομάδας διαφοροποιούνται ως προς την ύπαρξη διάφορων στοιχείων στη δομή τους όπως είναι το Ba, το Y και το Ca. Πιο συγκεκριμένα στην ομάδα αυτή ανήκουν, πέρα από τον βαστναιζίτη, τα εξής έξι ορυκτά: παρισίτης $((\text{REE})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2)$, κορδυλίτης $((\text{REE})_2\text{Ba}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2)$, συνχυζίτης $((\text{REE})\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{F})$, ροτγκεντίτης $((\text{REE})_3\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_3)$, αναγκίτης $((\text{REE})\text{Ba}(\text{CO}_3)_2\text{F})$ και ο ζονγκουασερίτης $((\text{REE})\text{Ba}_2(\text{CO}_3)_3\text{F})$.

Ο βαστναιζίτης είναι το πιο διαδεδομένο ορυκτό σπανίων γαιών, περιέχει LREE και συχνά συνδέεται με αλλανίτη, σερίτη και φθοροσερίτη (cerite, fluocerite) (Henderson 1984, Λυμπεροπούλου 1996).

Αλλανίτης-Allanite $[(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})]$

Ο αλλανίτης είναι πυριτικό ορυκτό και ανήκει στην ομάδα του επιδότου. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του τη θέση του ασβεστίου καταλαμβάνουν οι ελαφριές σπάνιες γαίες αλλά σε κάποιες περιπτώσεις και το Y. Την αντικατάσταση αυτή συνοδεύει και η αντικατάσταση του αργιλίου από δισθενή σίδηρο. Εντοπίζεται ως επουσιώδες ορυκτό σε γρανίτες, γρανοδιορίτες, συηνίτες και μονζονίτες (Henderson 1984, Λυμπεροπούλου 1996).

Ξενότιμο-Xenotime (YPO_4)

Ένα ακόμα φωσφορικό ορυκτό, του τετραγωνικού συστήματος, στο οποίο όμως συγκεντρώνονται οι βαριές σπάνιες γαίες, καταλαμβάνοντας τη θέση του Y. Είναι από τα πιο σημαντικά ορυκτά για την εκμετάλλευση των HREE και συχνά συνυπάρχει με μοναζίτη, στον οποίο συγκεντρώνονται οι LREE (Henderson 1984).

Παρά το μεγάλο αριθμό ορυκτών με σπάνιες γαίες εκμεταλλεύσιμα μέχρι στιγμής είναι λιγότερο από δέκα. Η εκμετάλλευση των σπανίων γαιών εξαρτάται από το είδος του ορυκτού που τις περιέχει. Σημαντικός παράγοντας είναι η ευκολία διάσπασης του ορυκτού για την εξαγωγή των στοιχείων με συνέπεια πυριτικά ορυκτά

όπως ο αλλανίτης να μην είναι εκμεταλλεύσιμα, ενώ άλλα, όπως τα ανθρακικά ή οι άργιλοι που έχουν προσροφήσει σπάνιες γαίες να θεωρούνται πιο ευνοϊκά για εκμετάλλευση. Η ποσότητα σε ραδιενεργά στοιχεία είναι ένας άλλος παράγοντας ο οποίος επηρεάζει αρνητικά την πιθανότητα εκμετάλλευσης ενός ορυκτού με γνωστό παράδειγμα το μοναζίτη (Castor et al. 2006). Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται ορυκτά που είτε είναι ήδη εκμεταλλεύσιμα είτε ενδέχεται να καταστούν εκμεταλλεύσιμα στο άμεσο μέλλον.

Πίνακας 2.2. Τα ορυκτά σπανίων γαιών που είναι εκμεταλλεύσιμα ή έχουν πιθανότητες εκμετάλλευσης στο άμεσο μέλλον (τροποποίηση από Castor 2006 και Long 2012).

Ορυκτό	Χημικός Τύπος	REO wt %	ThO ₂ %	UO ₂ %
Αεσχυνίτης (Aeschynite)	(Ln,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆	36		
Αλλανίτης	(Ca,Ln) ₂ (Al,Fe) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	30	0-5	0-3
Ανατάσης	TiO ₂	3	nd	nd
Ανκυλίτης (Ancylite)	SrLn(CO ₃) ₂ (OH)•H ₂ O	46	0-0.4	0.1
Απατίτης	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	19	nd	nd
Βαστναιζίτης	LnCO ₃ F	76	0-0.7	-
Βραννερίτης (Brannerite)	(U,Ca,Ln)(Ti,Fe) ₂ O ₆	6	4	63
Βριθόλιθος (Britholite)	(Ln,Ca) ₅ (SiO ₄ ,PO ₄) ₃ (OH,F)	62	0.5-21	0.2-1.5
Σεριανίτης (Cerianite)	(Ce,Th)O ₂	81	5	-
Τσεραλίτης (Cheralite)	(Ln,Ca,Th)(P,Si)O ₄	5	28-32	4
Τσερτσίτης (Churchite)	YPO ₄ •2H ₂ O	44	-	-
Ευδιαλύτης (Eudialyte)	Na ₁₅ Ca ₆ (Fe,Mn) ₃ Zr ₃ (Si,Nb)Si ₂₅ O ₇₃ (OH,Cl,H 2O) ₅	10	-	<0.09
Ευξενίτης	(Ln,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	<40		

(Euxenite) Φεργκουσονί- της	$\text{Ln}(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_4$	47	0-0.9	1-2.5
(Fergusonite) Φλορενσίτης	$\text{LnAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	32	1.4	-
(Florencite) Γαδολινίτης	$\text{LnFeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	52	0-0.9	-
Χουανχοϊτης (Huanghoite)	$\text{BaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	38	nd	nd
Υδροξυβαστ- ναιζίτης (Hydroxylbast nasite)	$\text{LnCO}_3(\text{OH}, \text{F})$	75	nd	nd
Κανوسیτης (Kainosite)	$\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ln})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38	0.03	-
Λοπαρίτης (Loparite)	$(\text{Ln}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$	36	0.8	-
Μοναζίτης	$(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$	71	0-20	0-16
Μοσανδρίτης (Mosandrite)	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ln})_{12}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Si}_7\text{O}_{31}\text{H}_6\text{F}_4$	<65	nd	nd
Παρασίτης (Parisite)	$\text{CaLn}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	64	0-0.5	0-0.3
Σαμαρσκίτης (Samaraskite)	$(\text{Ln}, \text{U}, \text{Fe})_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5\text{O}_{16}$	12		
Συνχισίτης (Synchisite)	$\text{CaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	51	-	-
Θαλενίτης (Thalenite)	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$	63	-	-
Ξενότιμο	YPO_4	61	0.4	0-5
Υττροτανταλί- της (Yttrotantalite)	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$	<24	nd	nd

Το nd χρησιμοποιείται στα ορυκτά για τα οποία δεν υπήρχαν δεδομένα. Ln: Λανθανίδες. REO: οξείδια REE

2.3. Γενικά για τα κοιτάσματα σπανίων γαιών

Σύμφωνα με τη Βρετανική Γεωλογική Υπηρεσία (Rare Earth Elements 2011) τα κοιτάσματα σπανίων γαιών αρχικά κατηγοριοποιούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή κοιτάσματα συνδέονται με υδροθερμικές διεργασίες, ενώ τα δευτερογενή με τις διεργασίες της αποσάθρωσης και της ιζηματογένεσης. Ως πρωτογενή κοιτάσματα σπανίων γαιών αναφέρονται τα κοιτάσματα που συνδέονται με καρμωνατίτες, αλκαλικά πετρώματα, κοιτάσματα τύπου IOCG (κοιτάσματα οξειδίων σιδήρου, χαλκού και χρυσού), ενώ αναφέρονται και τα λοιπά υδροθερμικά κοιτάσματα, αυτά δηλαδή που δε συνδέονται με καρμωνατίτες και αλκαλικά πετρώματα. Τα δευτερογενή κοιτάσματα περιλαμβάνουν τα προσχωματικά κοιτάσματα θαλάσσιας προέλευσης, τα αλλουβιακά προσχωματικά, τα λατεριτικά κοιτάσματα και τα κοιτάσματα προσροφητικών αργίλων. Έπειτα από μία σύντομη περιγραφή των διαφόρων τύπων κοιτασμάτων θα παρατεθούν γενικές πληροφορίες για κάποια αντιπροσωπευτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών ανά τον κόσμο.

2.3.1. Κοιτάσματα σπανίων γαιών σε καρμωνατίτες

Ορυκτά σπανίων γαιών έχουν εντοπιστεί σε πάνω από 100 εμφανίσεις καρμωνατιτών παγκοσμίως. Το μεγαλύτερο κοιτάσμα και ένα από τα λίγα που έχουν εκμεταλλευτεί, βρίσκεται στο Mountain Pass στη Καλιφόρνια, ΗΠΑ.

Ως καρμωνατίτες ορίζονται τα πυριγενή πετρώματα η σύσταση των οποίων περιέχει πάνω από 50% ανθρακικά ορυκτά. Οι διεισδύσεις καρμωνατιτών συνδέονται με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα σε κρατονικές περιοχές με μεγάλες σε κλίμακα ρηξιγενείς ζώνες (Woolley and Kjarsgaard 2008, στο Rare Earth Elements 2011). Σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς η προέλευση αυτών των πετρωμάτων είναι άνω μανδυακή, από μάγματα φτωχά σε SiO_2 και πλούσια σε CO_2 . Τα κοιτάσματα αυτού του τύπου εμπλουτίζονται σε ελαφριές σπάνιες γαίες οι οποίες αρχικά συγκεντρώνονται σε ορυκτά όπως ο απατίτης και ο ασβεστίτης. Σε μεταγενέστερα στάδια της ψύξης του πετρώματος η αντικατάσταση του ασβεστίτη, από άλλα ορυκτά, οδηγεί στην απελευθέρωση των σπανίων γαιών από το πλέγμα του και στην κρυστάλλωση ορυκτών όπως ο βαστναζίτης, ο μοναζίτης και ο παρασίτης (Moller 1986, στο Rare Earth Elements 2011). Ακριβώς επειδή ο σχηματισμός των περισσότερων ορυκτών σπανίων γαιών γίνεται στα τελευταία στάδια της

κρυστάλλωσης του μάγματος υπάρχουν δυσκολίες στην ερμηνεία της προέλευσης των ορυκτών ως υδροθερμικής ή μαγματικής (Wall and Mariano 1996, στο Rare Earth Elements 2011).

2.3.2. *Κοιτάσματα που συνδέονται με αλκαλικά πετρώματα*

Κοιτάσματα αυτού του τύπου προκύπτουν είτε από μαγματικές διαδικασίες εμπλουτισμού είτε από υδροθερμική δράση, ωστόσο ο μηχανισμός γένεσης των κοιτασμάτων δεν είναι απόλυτα κατανοητός. Τα αλκαλικά πετρώματα προκύπτουν από μάγματα εμπλουτισμένα σε αλκάλια με αποτέλεσμα να κρυσταλλώνονται ορυκτά, όπως τα αστριοειδή, η παρουσία των οποίων δε διαπιστώνεται σε άλλους τύπους πετρωμάτων. Πετρώματα βασικής έως και όξινης σύστασης μπορούν να χαρακτηριστούν ως αλκαλικά. Τα πετρώματα αυτά εμπλουτίζονται σε ζirkόνιο (Zr), Y, REE, τιτάνιο (Ti) κ.α. Κοιτάσματα σπανίων γαιών εντοπίζονται σε στρώσεις σε σωρευτικά αλκαλικά πετρώματα στη Γροιλανδία, μέσα σε νεφελινικούς συηνίτες με κύριο μεταλλοφόρο ορυκτό τον απατίτη, στην περιοχή Khibina της Ρωσίας κ.α.

2.3.3. *Κοιτάσματα που δεν συνδέονται με αλκαλικά πετρώματα*

Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται αρκετοί διαφορετικοί τύποι κοιτασμάτων που δε συνδέονται εμφανώς με αλκαλικές διεισδύσεις ανά την υφήλιο. Τα πιο σημαντικά είναι τα κοιτάσματα οξειδίων σιδήρου, γνωστά ως IOCG (Iron Oxide Copper Gold) σε περιοχές όπως το Olympic Dam της Αυστραλίας και το Pea Ridge στο Μισούρι, ΗΠΑ (Rare Earth Elements 2011). Πέρα από τα IOCG αναφέρονται κοιτάσματα REE σε ιζηματογενείς σχηματισμούς και σε μεταμορφωμένα πετρώματα τα οποία με τη σειρά τους δε συνδέονται, με τα μέχρι τώρα δεδομένα, με αλκαλικές διεισδύσεις. Στην έκθεση της Βρετανικής Γεωλογικής Εταιρείας παρατίθενται μερικά παραδείγματα όπως το κοιτάσμα φθορίτη μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα στην περιοχή του Rock Canyon Creek, British Columbia στον Καναδά και το φλεβικό κοιτάσμα στο Lemhi Pass στα όρια του Idaho και της Μοντάνα, στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής.

2.3.4. Κοιτάσματα υπολειμματικής αποσάθρωσης

Η δημιουργία των λατεριτών γίνεται υπό τροπικές συνθήκες και οφείλεται στη χημική διάσπαση των ορυκτών συστατικών του πετρώματος. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στη συγκέντρωση των πιο ανθεκτικών ορυκτών και στην απομάκρυνση των υπόλοιπων. Με τη διάσπαση των ορυκτών μπορεί να γίνει εμπλουτισμός σε κάποια στοιχεία όπως είναι το αργίλιο (Al), ο σίδηρος (Fe) και το νικέλιο (Ni). Στην περίπτωση που το μητρικό πέτρωμα είναι εμπλουτισμένο σε σπάνιες γαίες, όπως είναι οι καρμπονατίτες, τα στοιχεία αυτής της ομάδας μπορούν να συγκεντρωθούν στο πλέγμα ορυκτών που σχηματίζονται σε υπεργενείς συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα η διάσπαση του απατίτη, του ασβεστίτη και του δολομίτη οδηγεί στην απελευθέρωση των σπανίων γαιών οι οποίες προσλαμβάνονται στην κρυσταλλική δομή νέων, κυρίως φωσφορικών ορυκτών (Rare Earth Elements 2011).

2.3.5. Προσχωματικά κοιτάσματα

Τα προσχωματικά κοιτάσματα αποτελούν συγκεντρώσεις βαρέων ορυκτών που έχουν προκύψει από τη μεταφορά ιζημάτων μέσω ποταμών ή θαλάσσιων ρεμάτων. Οι σχηματισμοί με τη μεγαλύτερη αξία είναι θαλάσσιας προέλευσης που έχουν σχηματιστεί κοντά στην ακτογραμμή από τη δράση των κυμάτων. Η πλειοψηφία των προσχωματικών κοιτασμάτων είναι Τριτογενούς και Τεταρτογενούς ηλικίας. Έχουν όμως ανακαλυφθεί και κοιτάσματα ηλικίας Προκαμβρίου τα οποία ονομάζονται παλαιο-προσχωματικά. Ωστόσο, στα προσχωματικά κοιτάσματα, η κύρια εκμετάλλευση αφορά άλλα στοιχεία όπως το τιτάνιο και το ζirkόνιο. Η παράλληλη απόληψη των σπανίων γαιών είναι οικονομικά εφικτή εξαιτίας της εκμετάλλευσης των κύριων αυτών στοιχείων. Το πιο σημαντικό ορυκτό σε αυτά τα κοιτάσματα είναι ο μοναζίτης αλλά η περιεκτικότητά του σε θόριο καθιστά τα υπολείμματα της επεξεργασίας του δύσκολα στη περιβαλλοντική διαχείριση και πλέον η εκμετάλλευση αυτού του τύπου κοιτασμάτων δεν είναι σημαντική σε παγκόσμιο επίπεδο (Rare Earth Elements 2011).

Οι σπάνιες γαίες βρίσκουν μία πληθώρα εφαρμογών σε πολλά καταναλωτικά αγαθά. Εκτός από την κατασκευή κραμάτων στη μεταλλουργία, ιδιότητες των σπανίων γαιών που έχουν να κάνουν με την οπτική, τις καταλύσεις χημικών αντιδράσεων και την ηλεκτρονική, οδήγησαν στη χρήση τους για την κατασκευή μαγνητών, καταλυτών οχημάτων, λυχνιών, οθονών, κεραμικών κ.α. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι σπάνιες γαίες είναι απαραίτητες για την κατασκευή των φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων όπως είναι τα υβριδικά αυτοκίνητα και οι λάμπες εξοικονόμησης ενέργειας (Voncken 2016).

Κατάλυση

Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στους καταλύτες των οχημάτων αντικαθιστώντας άλλα πιο ακριβά μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος αλλά και στην κατάλυση του πετρελαίου για την παραγωγή των υποπροϊόντων του. Κατά την κατάλυση στα μηχανοκίνητα οχήματα οι σπάνιες γαίες δεσμεύουν τα τοξικά προϊόντα της καύσης αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Το La και σε μικρότερο ποσοστό το Ce, είναι τα δύο στοιχεία της ομάδας που χρησιμοποιούνται στην πετροχημική βιομηχανία για την πιο σημαντική διαδικασία μετατροπής, γνωστή ως FCC (Fluid Catalytic-Cracking) (Voncken 2016).

Μαγνήτες

Οι μόνιμοι μαγνήτες Nd έχουν πολύ καλή απόδοση με μικρό μέγεθος. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό αγαθών όπως τα μικρόφωνα των κινητών τηλεφώνων, στους σκληρούς δίσκους των υπολογιστών αυξάνοντας την χωρητικότητά τους, στην κατασκευή υβριδικών αυτοκινήτων (ηλεκτρικός κινητήρας, γεννήτρια, σύστημα φρένων), ανεμογεννητριών πολύ καλής απόδοσης. Τέλος αυξάνει την επάρκεια πολλών εφαρμογών όπως στα κλιματιστικά όπου δύναται να μειώσει την κατανάλωση ενέργειας στο μισό διατηρώντας την απόδοση του μηχανήματος. Η αντικατάσταση του Nd από το Dy και το Tb έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μαγνητικής αντίστασης των μαγνητών. Το Dy επιτρέπει επίσης την χρήση των μαγνητών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με την αύξηση του σημείου Curie. Επιπρόσθετα ένα άλλο είδος μαγνητών, οι μαγνήτες Sm-Co ανακαλύφθηκαν τη

δεκαετία του 1960 και στα χαρακτηριστικά τους συμπεριλαμβάνουν την υψηλή μαγνητική αντίσταση, την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και τη μεγάλη μαγνητική δύναμη. Οι μαγνήτες αυτοί είναι εύθραυστοι αλλά αντέχουν στη διάβρωση σε αντίθεση με τους μαγνήτες Nd στους οποίους χρειάζεται επίχριση (Voncken 2016).

Φωταύγεια

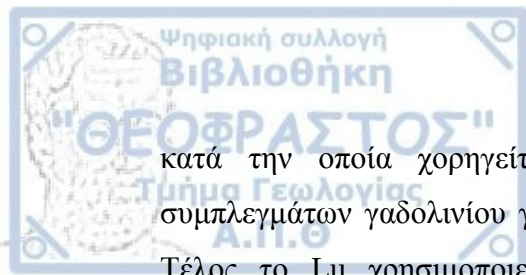
Χρήση των σπανίων γαιών σημειώνεται και σε λάμπες εξοικονόμησης ενέργειας οι οποίες παρέχουν υψηλή ενεργειακή απόδοση. Οι λάμπες CLF καταναλώνουν το ένα τέταρτο της ενέργειας για να παράγουν την ίδια ποσότητα φωτός από μία συμβατική λάμπα. Η κατασκευή οθονών με υψηλή ευκρίνεια που πυροδότησε τη μεγάλη εξέλιξη αυτού του τεχνολογικού τομέα στηρίχθηκε στη χρήση των σπανίων γαιών (π.χ Eu, Sm, Tb, Ce κ.α.) για τις οπτικές τους ιδιότητες (Voncken 2016).

Βιομηχανικές χρήσεις

Τα μέταλλα των σπανίων γαιών βρίσκουν χρήση και σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές όπως στην παραγωγή πυρηνικής ενέργειας όπου βρίσκουν εφαρμογή διάφορα στοιχεία αυτής της ομάδας (πχ το Ho απορροφά νετρόνια και χρησιμοποιείται στον έλεγχο της αλυσιδωτής αντίδρασης, το Dy χρησιμοποιείται στην ψύξη του πυρηνικού αντιδραστήρα, ενώ το γαδολίνιο (Gd) στη θωράκισή του). Χρήσεις καταγράφονται επίσης, στην κεραμική και στις μεθόδους χρωματισμού γυαλιού με στοιχεία όπως το έρβιο (Er) να προσδίδει ροζ χρώμα στις πορσελάνες, αντίστοιχα το όλμιο (Ho) να δίνει κόκκινο ή κίτρινο χρώμα στο γυαλί κα., στις έγχρωμες οθόνες τηλεοράσεων, στην παραγωγή υπερκρυσμάτων και στους καθρέπτες (Voncken 2016).

Ιατρικές χρήσεις

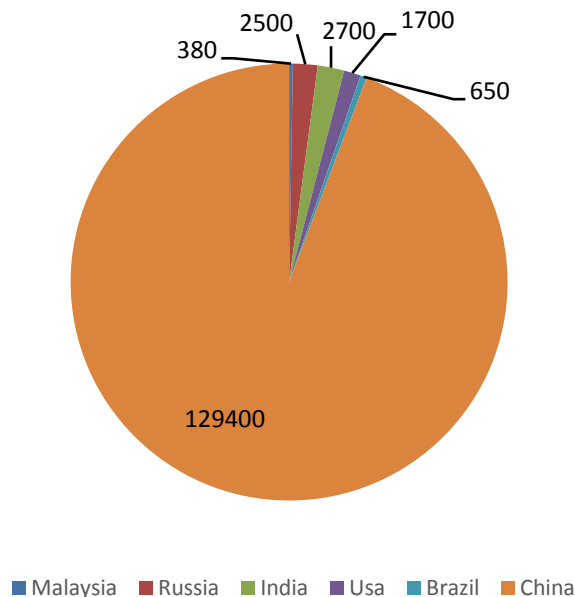
Στην ιατρική οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στα μηχανήματα ακτινογραφιών με ακτίνες X, τομογραφίας εκπομπής ποζιτρονίων, στα λέιζερ της κοσμετικής ιατρικής και στη μαγνητική τομογραφία. Επιτρέπουν την κατασκευή μηχανημάτων με ευρύτερο εσωτερικό χώρο για να αποφεύγεται η αίσθηση κλειστοφοβίας των ασθενών. Το Gd π.χ. χρησιμοποιείται στη μαγνητική τομογραφία



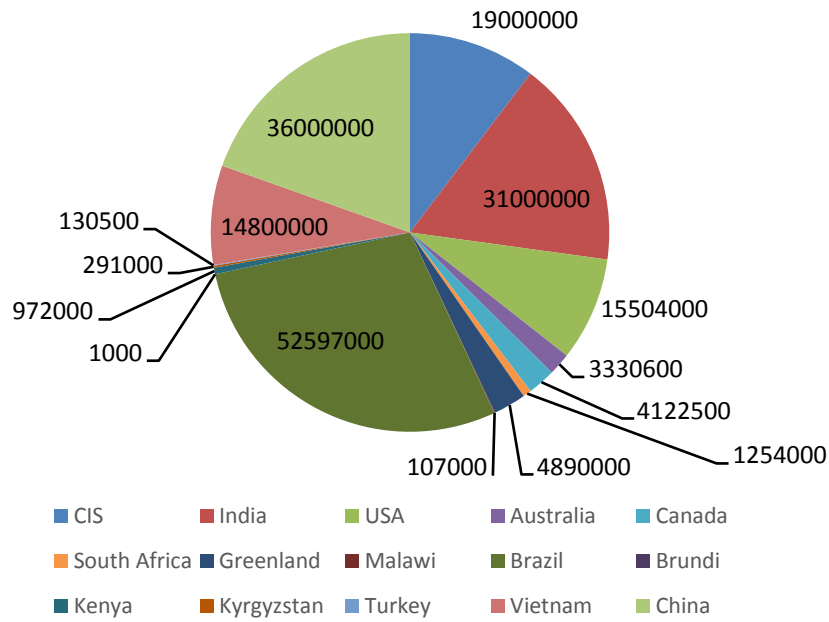
κατά την οποία χορηγείται στον ασθενή ενδοφλεβίως ποσότητα οργανικών συμπλεγμάτων γαδολινίου για την αύξηση της χρωματικής αντίθεσης στις εικόνες. Τέλος το Lu χρησιμοποιείται στους κρυστάλλους των τομογράφων εκπομπής ποζιτρονίων (Voncken 2016).

2.5. Οικονομικά στοιχεία για τις σπάνιες γαίες

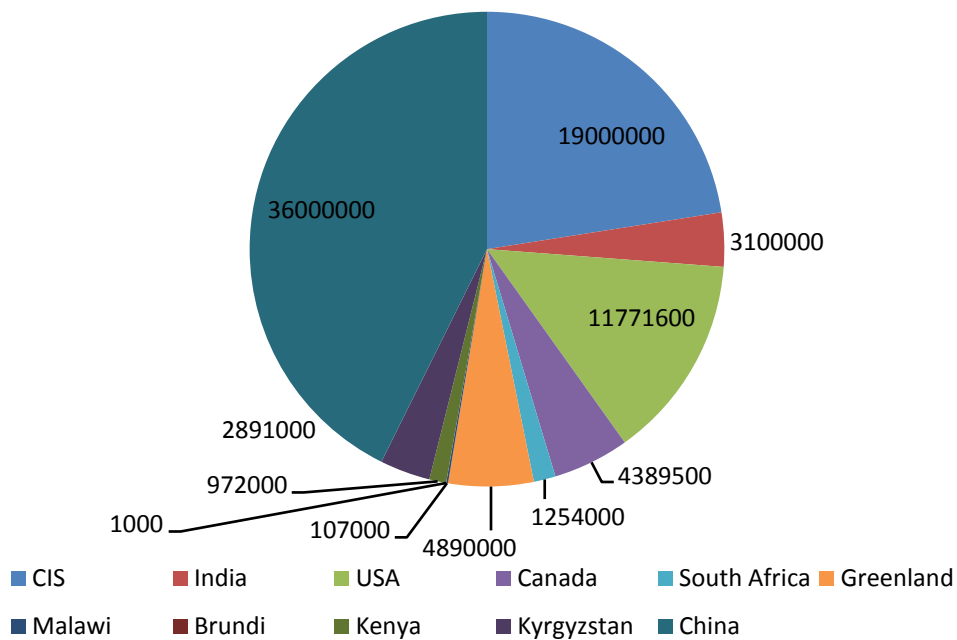
Οι μεγαλύτερες χώρες-παραγωγοί σπανίων γαιών ήταν η Βραζιλία και η Ινδία μέχρι το 1940, έτος που μπήκαν στην αγορά η Αυστραλία και η Μαλαισία. Τις δεκαετίες 1960 έως και το 1980 η παραγωγή σπανίων γαιών συγκεντρώθηκε στις Η.Π.Α και στην Αυστραλία. Η Κίνα ξεκίνησε την παραγωγή σπανίων γαιών από το 1980 και μέχρι το 1988 είχε κατακτήσει την παγκόσμια πρώτη θέση παραγωγής REE φτάνοντας το 2010 να ελέγχει το 97% της προμήθειας των αγορών (Σχ. 2.6.1). Λόγω των πολύ χαμηλών τιμών των κινέζικων εξαγωγών οι υπόλοιπες χώρες παραγωγοί δεν κατάφεραν να ανταπεξέλθουν στις απαιτήσεις των αγορών. Η Ρωσία, η Βραζιλία και η Μαλαισία παράγουν και αυτές σπάνιες γαίες, ωστόσο σε πολύ μικρές ποσότητες (Rare Earth Elements 2011). Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τον Chen (2011), αρκετές χώρες στην Ευρώπη, την Αμερική και την Αφρική στοχεύουν στην εξόρυξη των REE. Παραδείγματα κρατών όπως η Γροιλανδία, χώρες τις Νότιας Αφρικής και ο Καναδάς δείχνουν την τάση για ανεξάρτηση από το μονοπώλιο της Κίνας. Στα διαγράμματα των σχημάτων 2.6.2 και 2.6.3 φαίνονται οι αναλογίες των αποθεμάτων, του μεγέθους των κοιτασμάτων και της παγκόσμιας προμήθειας σπανίων γαιών.



Σχήμα 2.6.1. Προμήθεια των αγορών σε σπάνιες γαίες το έτος 2009. Μέτρηση σε τόνους (τροποποιημένο από Chen 2011).



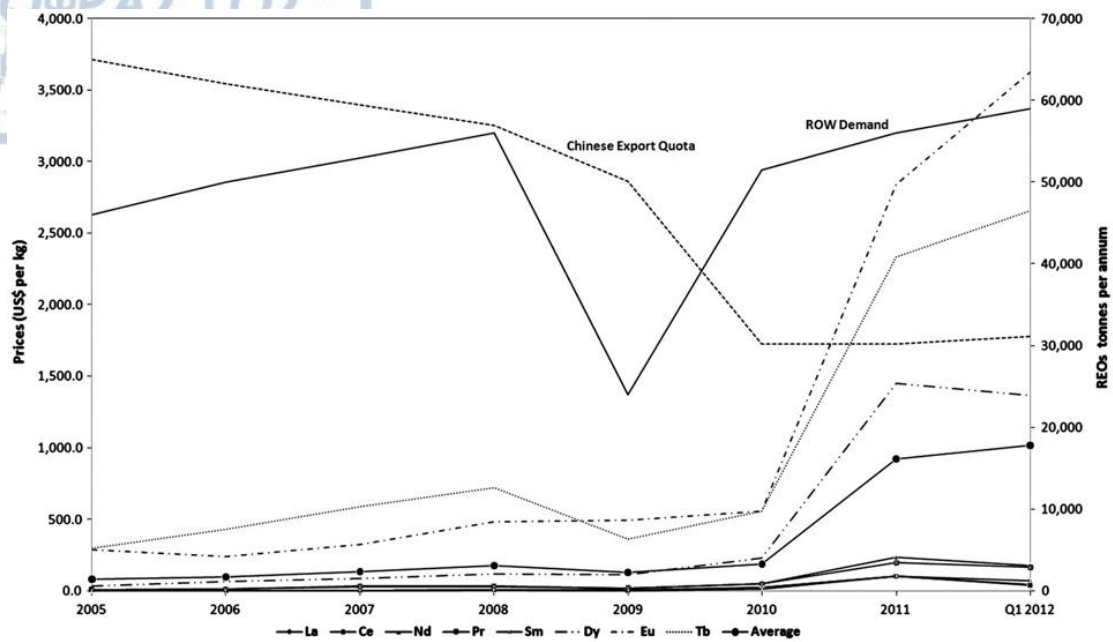
Σχήμα 2.6.2 Παγκόσμια αποθέματα το 2010. Μέτρηση σε τόνους (τροποποίηση Chen 2011)



Σχήμα 2.6.3 Κατανομή των κοιτασμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο το 2010. Μέτρηση σε τόνους (τροποποιημένο από Chen 2011)

Οι τιμές διάθεσης των οξειδίων και των μετάλλων των σπανίων γαιών ήταν σε γενικές γραμμές χαμηλές μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 2010 παρόλα αυτά είχαν σημειωθεί αυξομειώσεις στις τιμές τους λόγω ανακάλυψης νέων εφαρμογών (π.χ

στην κατάλυση πετρελαίου το 1980) και αυξομειώσεων στην παραγωγή και εξαγωγή τους. Απότομη αύξηση των τιμών το 2010, η οποία συνεχίστηκε και το 2011, αποδίδεται στον περιορισμό των εξαγωγών από την Κίνα και στην έλλειψη παραγωγής από κάποια άλλη περιοχή (Rare Earth Elements 2011). Ενδεικτικά, η παραγωγή κατά την περίοδο 1991-2007 αυξήθηκε από 50.000t το χρόνο σε 130.000t ανά έτος, ενώ οι τιμές έπεσαν από περίπου 13US\$/t σε 5US\$/t. Ωστόσο, το 2010 και το 2011 οι τιμές αναδιαμορφώθηκαν σε πολύ υψηλότερα επίπεδα. Αναφορικά το Ce από 4.5 US\$/kg το 2009, κόστιζε 61 US\$/kg το 2010 και το 2011 158 US\$/kg, το Dy αντίστοιχα κυμάνθηκε στα 100 US\$/kg το 2009, αυξήθηκε στα 295 US\$/kg το 2010 ενώ το 2011 άγγιξε τα 2510 US\$/kg. Η πτώση των τιμών από το 2012 οφείλεται στη μείωση της ζήτησης αυτών των μετάλλων εξαιτίας της οικονομικής κρίσης που είχε ως συνέπεια και τη μείωση της ζήτησης και κατανάλωσης, των υψηλής τεχνολογίας, αγαθών. Ένας ακόμη παράγοντας ήταν η διάθεση στην αγορά αποθεμάτων οξειδίων σπανίων γαιών από κινεζικές εταιρείες, οι οποίες αντιμετώπιζαν τον κίνδυνο κατάσχεσης των αποθεμάτων τους από τις κινεζικές αρχές. Το διάγραμμα του σχήματος 2.6.4 δείχνει τη διακύμανση της ζήτησης, της προσφοράς και των τιμών για κάποια από τα στοιχεία της ομάδας (Massari et al. 2013). Καθώς, όπως προαναφέρθηκε, η Κίνα ελέγχει το 97% της προμήθειας των αγορών η καμπύλη της προσφοράς οξειδίων σπανίων γαιών (Chinese Export Quota) της παγκόσμιας αγοράς αντιστοιχεί στην καμπύλη των κινεζικών εξαγωγών στο σχήμα 2.6.4. Επιπρόσθετα, καθώς οι τιμές των οξειδίων είναι πιο υψηλές στις αγορές εκτός Κίνας συγκριτικά με τις τιμές των οξειδίων REE που αγοράζονται από τις κινεζικές εταιρείες εντός Κίνας, δε θα μπορούσε να γίνει στατιστική σύγκριση αν λαμβάνονταν υπόψη οι δύο κατηγορίες τιμών. Για το λόγο αυτό η καμπύλη της ζήτησης (ROW Demand) αφορά μόνο τις αγορές εκτός Κίνας.

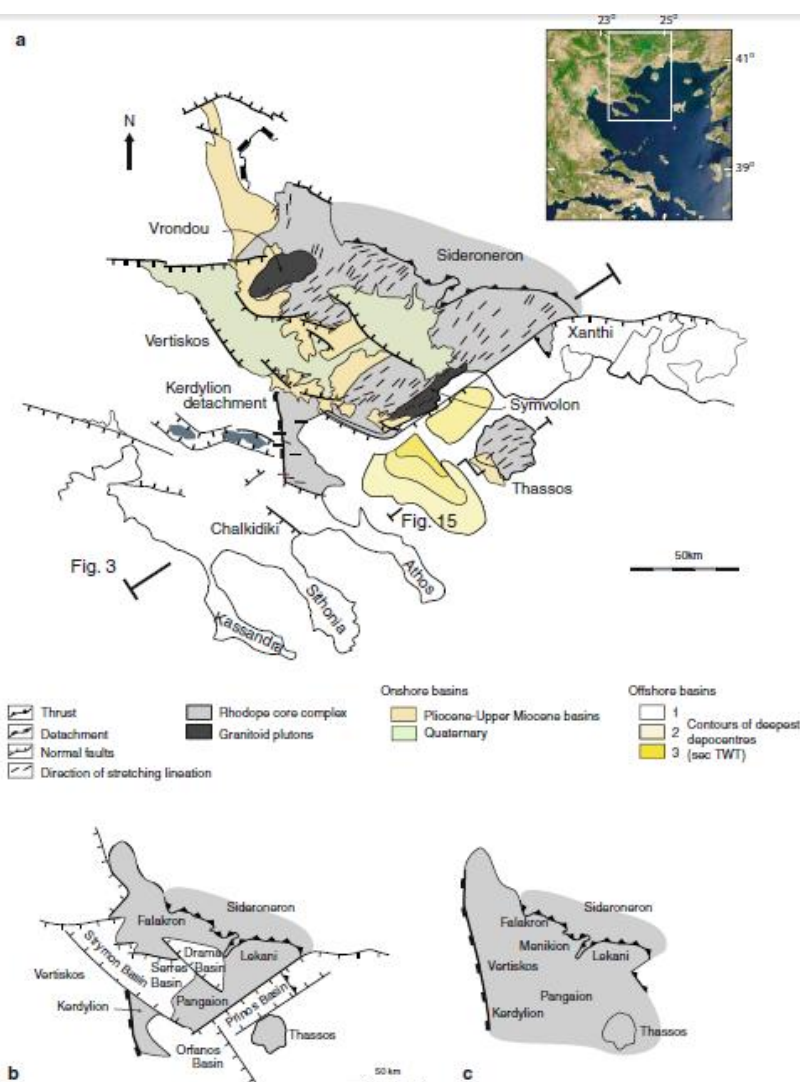


Σχήμα 2.6.4 Σύγκριση της διακύμανσης της ζήτησης, της προσφοράς και των τιμών από το 2005 έως και το 2012 (Massari et al. 2013). Οι καμπύλες των τιμών για τα οξείδια σπανίων γαιών (ελάχιστης καθαρότητας 99%) αφορούν μόνο τα 8 στοιχεία La, Ce, Nd, Pr, Sm, Dy, Eu, Tb τα οποία έχουν τη μεγαλύτερη εμπορική αξία.

[illegible]

21

Όσον αφορά το δυτικό όριο της ζώνης αυτής, έχουν διατυπωθεί κατά καιρούς αντικρουόμενες απόψεις. Μέχρι προσφάτως ήταν ευρέως αποδεκτή η άποψη ότι δυτικά, η Μάζα της Ροδόπης διαχωριζόταν από τη Σερβομακεδονική Μάζα με το ρήγμα αποκόλλησης του Στρυμόνα, Τριτογενούς ηλικίας (Sokoutis et al. 1993). Αρκετοί συγγραφείς ωστόσο υποστήριξαν ότι οι δύο τεκτονικές ζώνες αποτελούν μία ενιαία ζώνη (Burg et al. 1995 από τη Pipera 2015). Οι Brun and Sokoutis (2007) αναφέρθηκαν στην ύπαρξη του Νότιου Συμπλέγματος Ροδόπης, το οποίο οριοθετείται δυτικά από την ενότητα του Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής Μάζας και ανατολικά από την ενότητα του Σιδηρόνερου, της Κεντρικής Ροδόπης (Σχ. 3.2), και εισήγαγαν νέα δεδομένα στη διαμόρφωση των ορίων των τεκτονικών ζωνών στην περιοχή.



Σχήμα 3.2. Θέση και όρια του Νότιου Συμπλέγματος Ροδόπης (Brun and Sokoutis 2007).

Η Μάζα της Ροδόπης μπορεί να υποδιαιρεθεί σε επιμέρους ενότητες με διαφορετικούς λιθολογικούς τύπους, ηλικίες και βαθμό μεταμόρφωσης. Ο Turraud (2006) υποστηρίζει το διαχωρισμό σε δύο ενότητες ανάμεσα στις οποίες υπάρχουν HP-UHP πετρώματα τα οποία χαρακτηρίζει ως “mélange” και που αποτελούνται από εκλογίτες, αμφιβολίτες ωκεάνιας προέλευσης κλπ. Γεωχρονολογήσεις σε ορθογνευσίους της περιοχής οδήγησαν στον προσδιορισμό δύο συμβάντων διεισδύσεων με ηλικίες Περμο-Λιθανθρακοφόρο και Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό. Με βάση τις δυο αυτές ομάδες διεισδύσεων προσδιορίστηκαν οι δύο ενότητες της Θράκης και της Ροδόπης. Το όριο τους είναι η επώθηση του Νέστου.

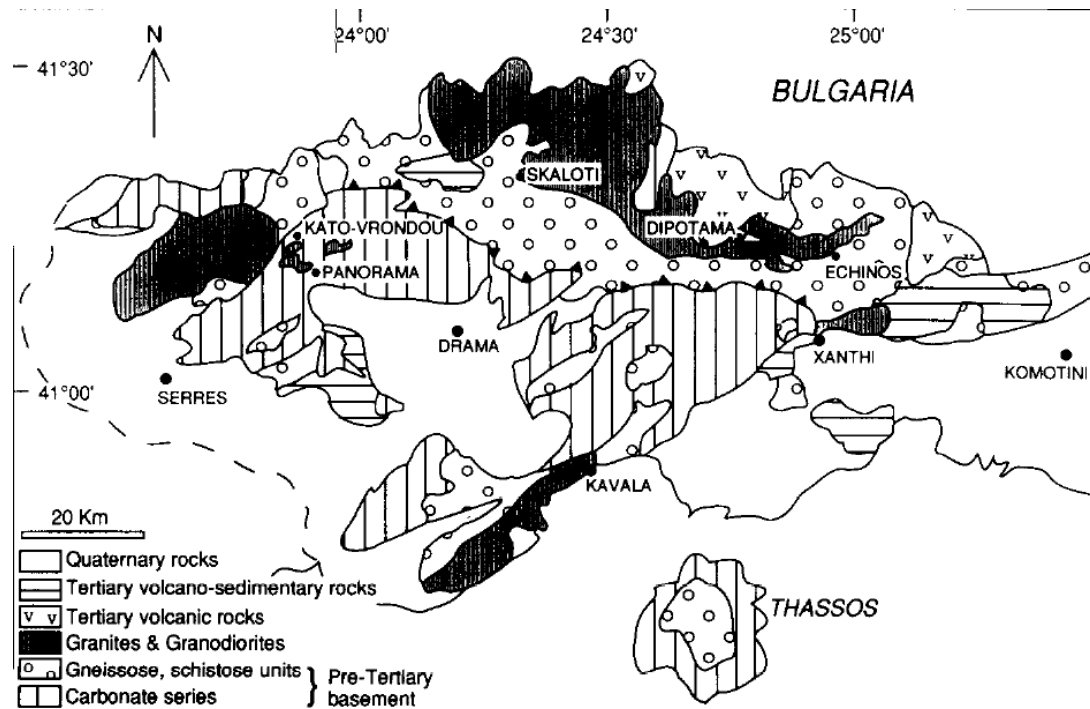
Μια άλλη θεωρία η οποία στηρίζεται στην ύπαρξη ρηγμάτων αποκόλλησης αναφέρει την υποδιαίρεση της Μάζας της Ροδόπης σε τρεις ενότητες (Σχ. 3.3). Η στρωματογραφικά ανώτερη ενότητα περιλαμβάνει τα συμπλέγματα Κύμης, Βερτίσκου και Κοτύλης-Μελιβιάς. Η δεύτερη ενότητα αποτελείται από τα συμπλέγματα των Κερδυλίων, του Σιδηρόνερου, του Κέχρου και του Κάρδαμου και η τρίτη, η στρωματογραφικά κατώτερη, συμπεριλαμβάνει το μεταμορφικό σύμπλεγμα πυρήνα (metamorphic core complex) Θάσου/Παγγαίου. Τα ρήγματα αποκόλλησης της Ξάνθης, του δυτικού Κάρδαμου, του ανατολικού Κάρδαμου και του Κέχρου αποτελούν το όριο της δεύτερης ενότητας με την ενότητα Κύμης και την Περιοδοπική Ζώνη. Τα ρήγματα αποκόλλησης Στρυμόνα και Θάσου αντίστοιχα οριοθετούν την ενότητα Σιδηρόνερου με την υποκείμενη ενότητα Παγγαίου (Krohe and Mroskos 2002).



Σχήμα 3.3 Υποδιαίρεση της Μάζας της Ροδόπης σε τρεις ενότητες (Krohe and Mroskos 2002).

Σε όλη την έκταση της Μάζας της Ροδόπης πέρα από τα μεταμορφωμένα πετρώματα συναντώνται και μαγματικές διεισδύσεις (Σχ. 3.4). Οι μαγματικές διεισδύσεις συνδέονται με τρία διαφορετικά επεισόδια. Το πρώτο επεισόδιο συνέβη στο Άνω Κρητιδικό, το δεύτερο το Κάτω-Μέσο Ηώκαινο και το τρίτο έλαβε χώρα κατά το Άνω Ηώκαινο-Κάτω Ολιγόκαινο. Παραδείγματα πλουτωνικών σωμάτων αποτελούν οι πλουτωνίτες της Ξάνθης, του Παγγαίου, της Βροντούς και ο πλουτωνίτης του Παρανεστίου, το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Παράλληλα σημειώνεται και η ύπαρξη ηφαιστειακών όγκων στις περιοχές Λουτρός-Φέρες-Δαδιά, Κίρκη-Αισύμη και Μέστη-Πετρωτά (Pirera 2015). Σύμφωνα με τους Jones et al. (1992) η μαγματική δράση Τριτογενούς ηλικίας σχετίζεται με εφελκυστική τεκτονική. Ο εφελκυσμός συνδέεται με τη λέπτυνση του φλοιού στην περιοχή του Αιγαίου λόγω της υποβύθισης της Νεοτηθύος δυτικότερα της περιοχής. Πιο

αναλυτικά, σύμφωνα με την Pipera (2015), η περιγραφή του μηχανισμού περιλαμβάνει την αναθόλωση του μανδύα λόγω της αποκόλλησης της καταδυόμενης πλάκας και του roll back, ενός φαινομένου που περιγράφει την κίνηση της ωκεάνιας πλάκας που έχει βυθιστεί. Η πηγή του μαγματισμού επηρεάστηκε από την άνοδο των ισόθερμων με παράλληλη τήξη ένυδρων ορυκτών στα κατώτερα σημεία της λιθόσφαιρας. Τα ένυδρα ορυκτά προήλθαν από την υποβύθιση ωκεάνιου φλοιού στα τέλη του Μεσοζωικού.

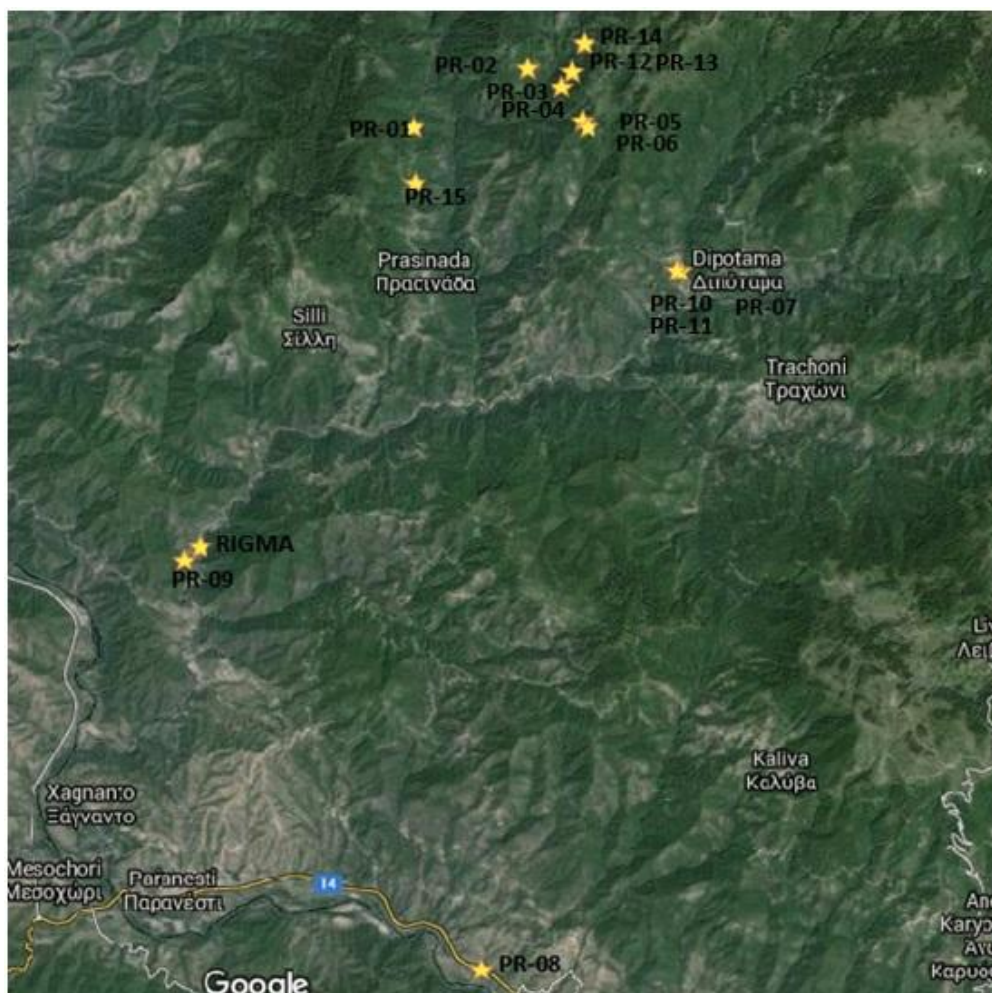


Σχήμα 3.4 Θέσεις μαγματικών διεισδύσεων (Jones et al. 1992)

4. Μέθοδοι Έρευνας

4.1. Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα σε περιοχές όπου έχει αναφερθεί από το ΙΓΜΕ η πραγματοποίηση γεωτρήσεων για τη μελέτη της μεταλλοφορίας ουρανίου. Τα δεκαπέντε δείγματα που συλλέχθηκαν αποτελούνται από γρανιτικά και πηγματιτικά πετρώματα (Σχ. 4.1.1). Έγινε προσπάθεια δειγματοληψίας πετρωμάτων στα οποία ήταν εμφανής σε κάποιο βαθμό η επιρροή από ρευστά μεταμαγματικής δραστηριότητας π.χ. αλλοιώσεις, φλέβες κτλ. Στόχος αποτέλεσε η μελέτη της συγκέντρωσης REE των πετρωμάτων μετά την δράση μεταμαγματικών ρευστών.



Σχήμα 4.1.1. Περιοχή δειγματοληψίας. Τα δείγματα PR-03 και PR-04, καθώς και τα δείγματα PR-10 PR-11 και PR-12 PR-13 λήφθηκαν σε πολύ κοντινές αποστάσεις

4.2. Εργαστηριακή έρευνα

4.2.1. Χημικές Αναλύσεις πετρωμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων περιελάμβανε χρήση υδραυλικού σπαστήρα και σπαστήρα σιαγόνων, καθώς και κονιοποίηση με αχάτινο γουδί ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό προδιαγραφόμενο μέγεθος κόκκων.

4.2.1.1. Κύρια στοιχεία

Από τα δείγματα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν 12 για κύρια στοιχεία, με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF). Οι αναλύσεις έγιναν σε φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-X, μήκους κύματος τύπου S4-Pioneer (Bruker-AMS, Deutschland) στο Διατμηματικό εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Το φασματόμετρο χρησιμοποιεί λυχνία Rh, σύστημα 5 κρυστάλλων: LIF200, LIF220, LIF420, XS-55 και PET και δύο ανιχνευτές ροδίου: έναν ανιχνευτή ροής αερίου (gas proportional counter) και έναν ανιχνευτή σπινθήρων (scintillation counter). Ο ανιχνευτής αερίου χρησιμοποιεί αέριο P10 που είναι μίγμα αερίων 90% αργό και 10% μεθάνιο. Τα κύρια στοιχεία (Si, Ti, Al, Fe Mn, Mg, Ca, K, Na, P) αναλύθηκαν στα υαλοποιημένα δισκία σε συνθήκες λειτουργίας 60kV και 45mA και παρουσιάζονται υπό μορφή οξειδίων. Για τη βαθμονόμηση του φασματόμετρου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πρότυπα: GSN (γρανίτης), MAN (γρανίτης), JG-2 (γρανίτης), RGM-1 (ρυόλιθος), JR-1 (ρυόλιθος), JG-3 (γρανοδιορίτης), ACE (γρανίτης), G2 (γρανίτης).

4.2.1.2. Ιχνοστοιχεία

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία (και REE) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS). Οι αναλύσεις έγιναν στα Εργαστήρια Activation Laboratories στο Ancaster, Ontario του Καναδά. Για την τήξη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα lithium

metaborate/tetraborate. Το τηγμένο υλικό διαλυτοποιήθηκε ακολούθως με αραιό διάλυμα νιτρικού οξέως (πακέτο ανάλυσης 4B2 research ACT Labs).

4.2.2. Μικροσκοπική παρατήρηση

Η μελέτη της ορυκτολογίας των δειγμάτων περιελάμβανε παρατήρηση σε σύνθετο πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός / ανακλώμενου φωτός τύπου Zeiss Axioskop 40 και σε συνολικά 12 λεπτές/στιλπνές τομές.

4.2.3 Αναλύσεις ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή

Η αναζήτηση και παρατήρηση των ορυκτών σπανίων γαιών έγινε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου JEOL (JSM 840A) με αναλυτικό σύστημα ενεργειακής διασποράς (EDS) τύπου INCA 250 στο Διατμηματικό εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Για την παρατήρηση των ορυκτών στο SEM έγινε χρήση εικόνας οπισθοδιασκεδασόμενων ηλεκτρονίων (back scattering image). Η διάμετρος της δέσμης ήταν περίπου 1 μm και ο χρόνος μέτρησης 80 sec. Ως πρότυπο των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε Co.

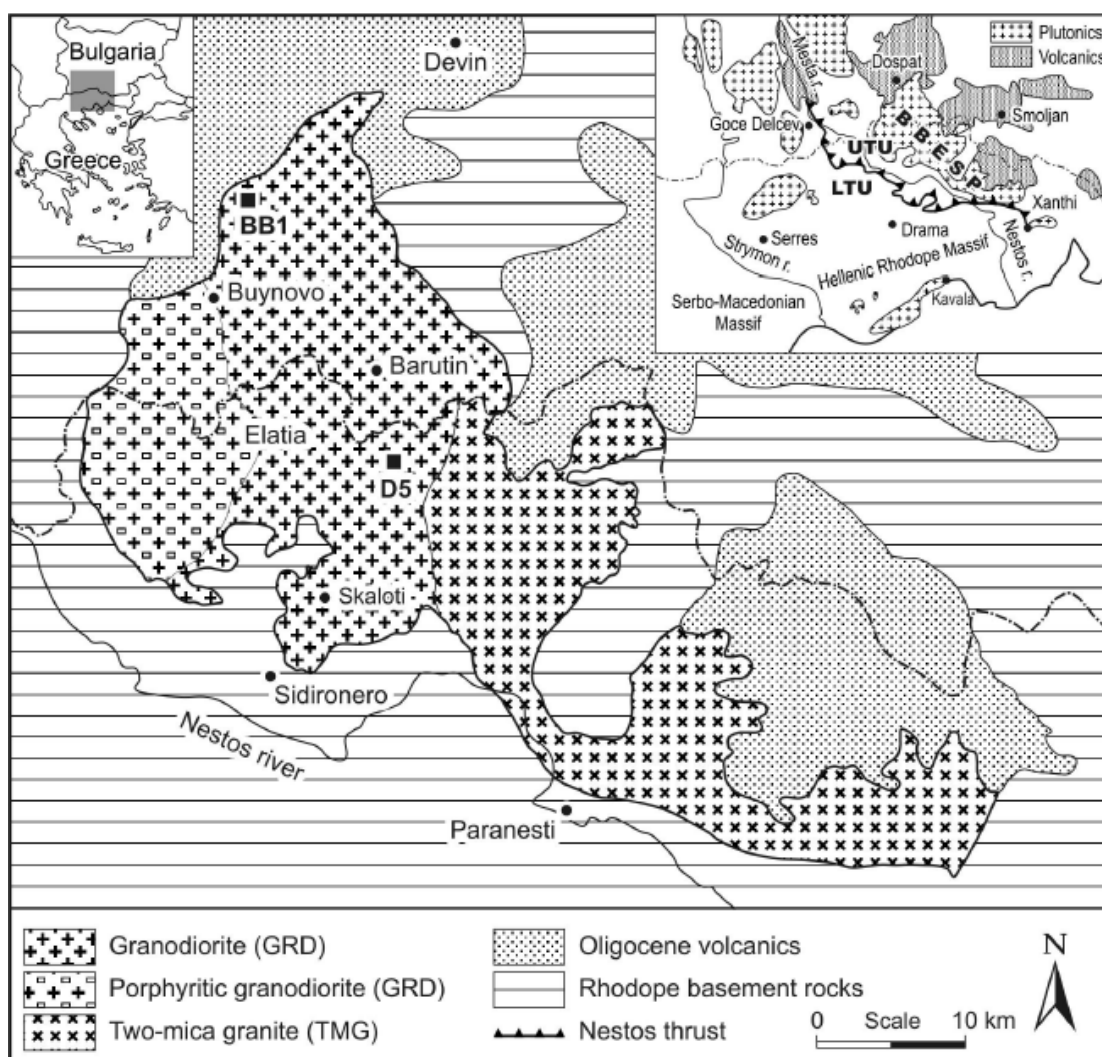
4.2.4 Στατιστική επεξεργασία

Για την στατιστική επεξεργασία των χημικών αναλύσεων των πετρωμάτων και των ορυκτών καθώς και για την κατασκευή των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν το Microsoft office Excel και το Petrograph.

5. Πετρογραφία

5.1. Γενικά

Ο γρανίτης του Παρανεστίου αποτελεί το ανατολικό τμήμα μίας μεγάλης πλουτωνικής διείσδυσης, της BBESP (Σχ. 5.1) (Soldatos et al. 2008). Γεωγραφικά ο πλουτωνικός όγκος BBESP τοποθετείται βόρεια της Δράμας και συνεχίζει στη Βουλγαρία όπου είναι γνωστός με το όνομα Barutin-Buynovo (BB). Η έκταση του βαθύλιθου υπολογίζεται περίπου στα 850km².



Σχήμα 5.1 Οι διάφοροι πετρογραφικοί τύποι της BBESP πλουτωνικής διείσδυσης (Soldatos et al. 2008)

Στον ελληνικό χώρο το Σύμπλεγμα BBESP, αναφέρεται ως ESP και χωρίζεται στον πλουτωνίτη Ελατιάς (E) καταλαμβάνοντας το κεντρικό-δυτικό τμήμα, στον

πλουτωνίτη Σκαλωτής (S) που καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα και τέλος στον πλουτωνίτη Παρανεστίου (P) ο οποίος αφορά το ανατολικό κομμάτι (Soldatos et al. 2001). Νότια, το όριο του πλουτωνικού σώματος εντοπίζεται στη γραμμή του Νέστου η οποία είναι και το όριο της επώθησης της ενότητας Σιδηρόνερου πάνω στο Παγγαίο (Papanikolaou and Panagopoulos 1981, Kiliass and Mountrakis 1990).

Από γεωλογικής πλευράς ο πλουτωνίτης BBESP διεισδύει στην ενότητα Σιδηρόνερου. Η πετρογραφική μελέτη του ESP έχει προσδιορίσει τρεις διαφορετικούς τύπους, έναν (κεροστιλβικό)-βιοτιτικό γρανοδιορίτη (GRD), ένα διμαρμαρυγιακό γρανίτη (TMG) και ένα βιοτιτικό γρανίτη (GR) (Σχ. 5.1). Στην περιοχή του Παρανεστίου ο μαγματικός όγκος διείσδυσε μέσα σε αμφιβολίτες, διμαρμαρυγιακούς γενεσίους και μάρμαρα (Soldatos et al. 2008).

Μέσα στο γρανοδιορίτη διεισδύουν οι άλλοι δύο πετρογραφικοί τύποι. Η σύσταση του γρανοδιορίτη τοπικά κυμαίνεται από χαλαζιακός διορίτης έως χαλαζιακός μονζοδιορίτης και από γρανίτης έως τοναλίτης. Ο βιοτιτικός γρανίτης έχει τη μορφή φλεβών πάχους από μερικά εκατοστά έως και μερικά μέτρα και μαζί με το γρανοδιορίτη αποτελούν τον πλουτωνίτη Ελατιάς-Σκαλωτής. Ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης αναφέρεται ως πλουτωνίτης του Παρανεστίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι καθ' όλη την έκταση της διείσδυσης, κυρίως στον πλουτωνίτη Παρανεστίου και στο νότιο τμήμα του πλουτωνίτη Ελατιάς, παρατηρούνται πηγματιτικές, απλιτικές και λευκογρανιτικές φλέβες (Soldatos et al. 2008).

5.2. Γρανίτης Παρανεστίου

Στη συνέχεια θα γίνει μία πιο λεπτομερής αναφορά στην ορυκτολογική σύσταση του διμαρμαρυγιακού γρανίτη του Παρανεστίου από όπου πάρθηκαν τα δείγματα της μελέτης αυτής. Ο γρανίτης του Παρανεστίου αποτέλεσε το αντικείμενο διδακτορικής διατριβής (Σκλαβούνος 1981), από όπου έχουν παρθεί τα στοιχεία που αναφέρονται στη συνέχεια. Ορυκτολογικά ο γρανίτης του Παρανεστίου περιέχει ως κύρια ορυκτά πλαγιόκλαστα με σύσταση ολιγοκλάστου, ορθόκλαστο, χαλαζία, βιοτίτη και μοσχοβίτη. Η ζωνώδης δομή και οι διδυμίες στα ολιγοκλάστα είναι εμφανείς. Το ορθόκλαστο αντιπροσωπεύει τους καλιούχους αστρίους στο πέτρωμα και παρουσιάζει περθιτικές συμφύσεις. Ένα άλλο είδος σύμφυσης που εμφανίζεται στο πέτρωμα είναι η μυρμηκιτική. Ο βιοτίτης βρίσκεται σε μικρή αναλογία σε όλο το

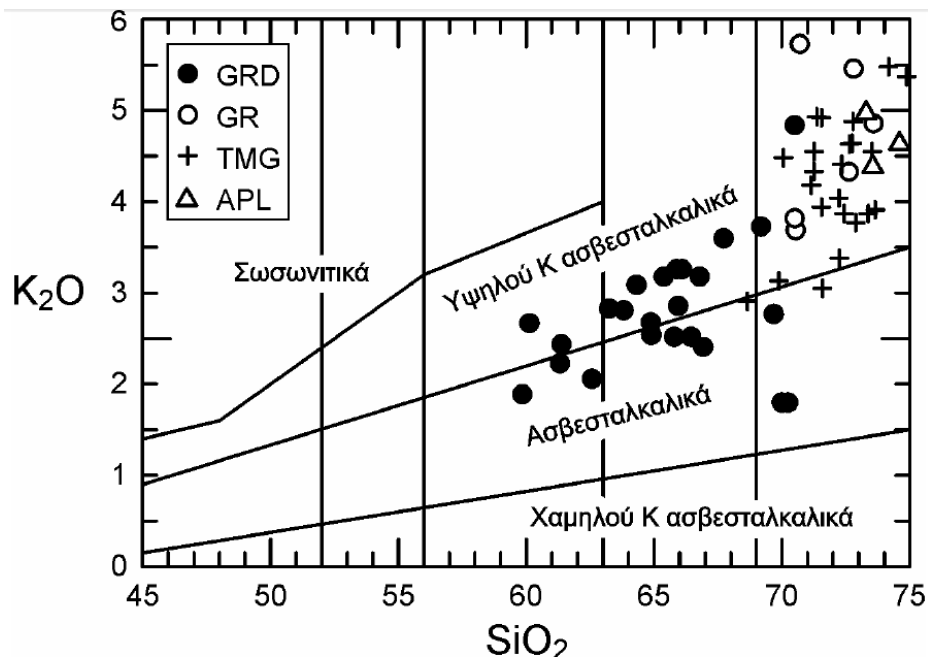
πέτρωμα και είναι το κύριο φεμικό συστατικό, ενώ ο μοσχοβίτης υπάρχει σε μικρότερες αναλογίες.

Ως επουσιώδη ορυκτά βρέθηκαν χλωρίτης, απατίτης, ασβεστίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης και επίδοτο. Ο χλωρίτης έχει δημιουργηθεί δευτερογενώς από αλλοίωση βιοτίτη, ο απατίτης με βάση το σχήμα των κρυστάλλων θεωρείται ότι έχει προκύψει από το αρχικό τήγμα, ο ασβεστίτης έχει προκύψει από αλλοίωση πλαγιόκλαστων και πιο σπάνια πληρώνει κενά ανάμεσα στα υπόλοιπα ορυκτά. Το ζirkόνιο έχει μαγματική προέλευση και δημιουργεί πλεοχροϊκή άλω στους βιοτίτες στους οποίους εγκλείεται και τέλος το επίδοτο εμφανίζεται ως δευτερογενές ορυκτό σε πλαγιόκλαστα μαζί με ασβεστίτη.

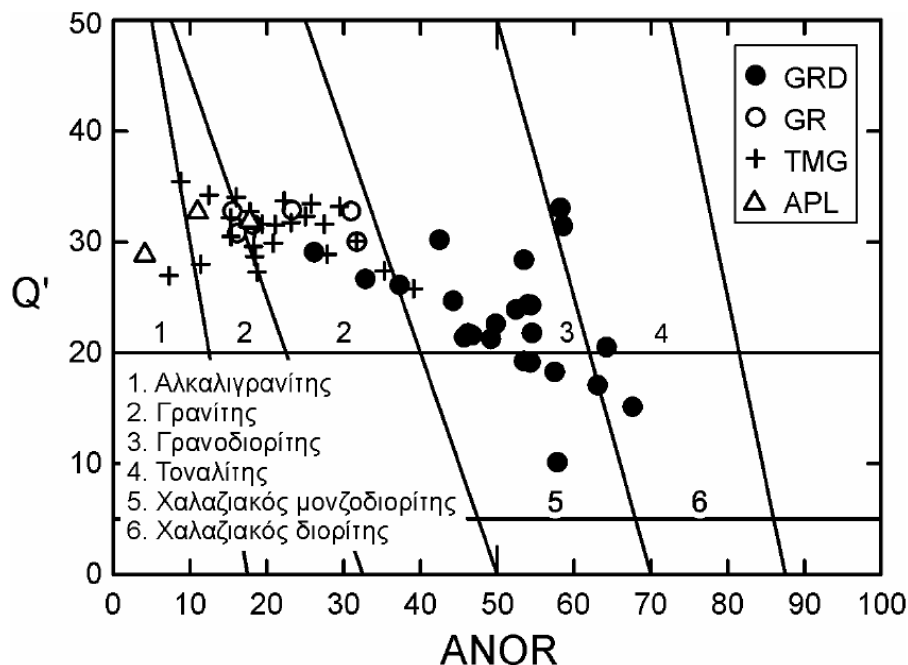
Στην κατηγορία των μεταλλικών ορυκτών αναφέρεται ο μαγνητίτης και πολύ μικρή ποσότητα σιδηροπυρίτη. Επιπρόσθετα, μέσα στις πηγματιτικές φλέβες έχουν εντοπιστεί ουρανιούχα ορυκτά (ουρανινίτης, πισσουρανίτης, ωτουνίτης). Ο πισσουρανίτης εμφανίζει τις χαρακτηριστικές μορφές φλοιώδους και σφαιροειδούς ανάπτυξης γύρω από σύνδρομα ορυκτά, ενώ ο ουρανινίτης εμφανίζει τεφρό χρώμα με καστανή χροιά. Μικροσκοπικά παρατηρείται σιδηροπυρίτης να αντικαθίσταται από τα δύο ορυκτά. Η εικόνα των ορυκτών κάτω από το μικροσκόπιο και η έντονη καολινίωση του πετρώματος στηρίζουν την άποψη ότι μέρος του ουρανίου απομακρύνθηκε με τη δράση όξινων διαλυμάτων. Ο ωτουνίτης μαζί με πιθανό βραννερίτη βρίσκονται σε φλεβίδια και σε εμποτισμούς σε πυριτικά ορυκτά. Παράλληλα εντοπίστηκαν σε ίχνη γαληνίτης και μαγνητοπυρίτης μέσα σε σιδηροπυρίτη. Με βάση τη μελέτη του Σκλαβούνου (1981), ο ουρανινίτης και ο πισσουρανίτης προέκυψαν από κρυστάλλωση στο πηγματιτικό στάδιο και έχουν πρωτογενή προέλευση, ενώ ο ωτουνίτης έχει δευτερογενή προέλευση και σχηματίστηκε σε μεταγενέστερα στάδια από όξινα υδροθερμικά διαλύματα.

Η γεωχημική μελέτη από τους Θεοδόσογλου et al. (2001) έδειξε ότι ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης ανήκει στην υψηλού K ασβεσταλκαλική σειρά, με βάση το διάγραμμα K_2O-SiO_2 (Σχ. 5.2). Παρατηρείται πως τα δείγματα του γρανίτη του Παρανεστίου (TMG) αντιστοιχούν στα πεδία του γρανίτη. Αξίζει να αναφερθεί ότι κάποια δείγματα είτε ανήκουν στο πεδίο του αλκαλιγρανίτη είτε βρίσκονται στα όρια των δύο πεδίων. Αναφορικά με την πηγή προέλευσης οι ίδιοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι ο πλουτωνίτης Παρανεστίου και ο βιοτιτικός γρανίτης προήλθαν από τήξη υλικού του φλοιού. Επίσης, με βάση τα γεωχημικά και ισοτοπικά δεδομένα, οι τρεις πετρογραφικοί τύποι προέρχονται από διαφορετικά μάγματα και όχι από τη

διαφοροποίηση ενός αρχικού, δεν είναι δηλαδή συμμαγματικά πετρώματα, αν και ο γρανίτης του Παρανεστίου και ο βιοτιτικός γρανίτης ενδέχεται να είναι συγγενετικοί.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα K_2O-SiO_2 GRD: κεροσιλβικός-βιοτιτικός γρανοδιорίτης, TMG: διμαρμαρυγιακός γρανίτης, GR: βιοτιτικός γρανίτης (Peccherillo and Taylor 1976 από τους Θεοδόσoglou et al. 2001). APL: Πηγματιτικές και απλιτικές φλέβες



Σχήμα 5.3 Προβολή των χημικών αναλύσεων στο διάγραμμα ταξινόμησης Q-ANOR Θεοδοσόglou et al. (2001). GRD: κεροσιλβικός-βιοτιτικός γρανοδιорίτης, TMG: διμαρμαρυγιακός γρανίτης, GR: βιοτιτικός γρανίτης APL: Πηγματιτικές και απλιτικές φλέβες.

Διαφορές υπάρχουν στον υπολογισμό της ηλικίας του Συμπλέγματος BBESP. Ο Σκλαβούνος (1981) με την μέθοδο K-Ar καθόρισε την ηλικία ως Άνω Ηώκαινική-Κάτω Ολιγοκαινική. Ωστόσο, νέα δεδομένα (ID-TIMS U-Pb, ζirkόνια) οδήγησαν τους Soldatos et al. (2008) να προτείνουν ηλικία 55.93 ± 0.28 Ma (Παλαιόκαινο-Ηώκαινο) για το σύμπλεγμα BBESP.

Στην περιοχή είναι γνωστή η ύπαρξη συγκεντρώσεων ορυκτών ουρανίου. Σύμφωνα με τους Kotopouli et al. (1982) οι γεωχημικές ανωμαλίες που εντοπίστηκαν στη περιοχή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία γεωχημικών ανωμαλιών, η οποία εντοπίζεται μέσα στο γρανίτη αλλά και στα περιβάλλοντα πετρώματα, συνδέεται με πηγματιτικές και απλιτικές διεισδύσεις. Οι Kotopouli et al. (1982) ερμήνευσαν τις ανωμαλίες αυτές ως περιοχές δευτερογενούς αλλοίωσης, οι οποίες μπορεί να καταδεικνύουν την ύπαρξη σε βάθος καναλιών υστερομαγματικής εξαλλοίωσης (late stage magmatic alteration channels). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι γεωχημικές ανωμαλίες που συνδέονται με ρήγματα Τριτογενούς ηλικίας, ελέγχονται δηλαδή από τεκτονικές δομές, και αφορούν δευτερογενή μετακίνηση και απόθεση ουρανίου.

Οι ίδιοι συγγραφείς (Kotopouli et al. 1982) αναφέρουν δύο στάδια δευτερογενούς αλλοίωσης. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη σωσσυριτίωση των πλαγιокλάστων και την ανάπτυξη δευτερογενούς μοσχοβίτη στους καλιούχους αστρίους. Παρατηρήθηκε πως όσο πιο άφθονος είναι ο μυρμηκίτης τόσο καλύτερα αναπτυγμένοι είναι οι κρύσταλλοι του επιδότου πάνω στα πλαγιόκλαστα. Το δεύτερο στάδιο σηματοδοτείται από τη χλωριτίωση του βιοτίτη, τη διάσπαση του τιτανίτη και την αντικατάστασή του από προϊόντα αλλοίωσής όπως το ρουτίλιο, τη σερικιτίωση των πλαγιокλάστων και την εμφάνιση επιδότου πάνω στον καλιούχο άστριο. Οι αλλοιώσεις αυτές συνδέονται με το σχηματισμό των πηγματιτικών και απλιτικών φλεβών.

Επιπρόσθετα, η ύπαρξη σουλφιδίων και η οξείδωσή τους, ο θρυμματισμός του πετρώματος και η εντονότερη αλλοίωσή του αντιπροσωπεύει ένα στάδιο μεταμαγματικής δραστηριότητας. Η προέλευση των ρευστών μπορεί να είναι μαγματική ή μπορεί να συνδέεται με την Τριτογενή ηφαιστειακή δραστηριότητα στην περιοχή του Παρανεστίου. Ο θρυμματισμός του πετρώματος και η ύπαρξη των σουλφιδίων, καθώς και η οξείδωσή τους, ευνόησε τη συγκέντρωση του ευκίνητου U.

Αξίζει να σημειωθεί πως οι Sklavounos and Filippidis (1989) εντόπισαν ωτουνίτη σε διαρρήξεις μέσα στο γρανίτη Διποτάμων και υποστηρίζουν ότι η πηγή

του U είναι πιθανή μεταλλοφορία πρωτογενούς U που βρίσκεται σε βάθος ή στην ευρύτερη περιοχή.

5.3. *Πετρογραφική περιγραφή δειγμάτων.*

Πρόκειται για δεκαπέντε γρανιτικά και πηγματιτικά δείγματα τα οποία είναι αλλοιωμένα σε διαφορετικό βαθμό. Η μικροσκοπική περιγραφή βασίζεται στις λεπτές στιλπνές τομές που έγιναν σε δώδεκα δείγματα. Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη μακροσκοπική και μικροσκοπική περιγραφή των δειγμάτων.

Πηγματίτες (PR-01, PR-02, PR-12, PR-15)

Μακροσκοπική περιγραφή. Τα δείγματα είναι πηγματίτες με μεγάλους κρυστάλλους K-αστρίων και αλλοιωμένους βιοτίτες. Στις διακλάσεις του δείγματος PR-02 υπάρχουν φλέβες οξειδίων σιδήρου. Όπως προαναφέρθηκε, πηγματιτικές φλέβες είναι εμφανείς σε όλη την έκταση του γρανίτη του Παρανεστίου, και ιδιαίτερα στο νότιο τμήμα του. Το πάχος των φλεβών κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως 1.5m και συχνά σχηματίζουν πλέγμα φλεβών (Σκλαβούνος 1981).

Μικροσκοπική περιγραφή. Τα πετρώματα έχουν πηγματιτικό ιστό. Αποτελούνται από χαλαζία, μικροκλινή, πλαγιόκλαστα, βιοτίτη και λευκό μαρμαρυγία. Στο δείγμα PR-02 δεν βρέθηκε λευκός μαρμαρυγίας. Ο μικροκλινής βρίσκεται σε γραφική σύμφυση με χαλαζία, ενώ είναι εμφανής και η μυρμηκιτική σύμφυση στα όρια κρυστάλλων μικροκλινή και πλαγιόκλαστου (Σχ. 5.1.3.α). Και ο Σκλαβούνος αναφέρει την ύπαρξη μυρμηκιτικών και περθιτικών συμφύσεων. Τόσο ο μικροκλινής όσο και το πλαγιόκλαστο είναι αναλλοίωτα. Σύμφωνα με τον Σκλαβούνο (1981) τα πλαγιόκλαστα είναι όξινα (An 13-18%) και βρίσκονται σε μικρότερη ποσότητα συγκριτικά με τους καλιούχους αστρίους. Ο βιοτίτης εμφανίζεται πολύ συχνά αποχρωματισμένος. Παρατηρήθηκαν επίσης φλέβες μαγνητίτη με μαρτιτίωση.

Γρανίτες (PR-03, PR-04, PR-06, PR-07, PR-09, PR-10, PR-11, PR-14)

Μακροσκοπική περιγραφή. Τα συγκεκριμένα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως γρανιτικά, μεσόκοκκα-αδρόκοκκα. Μακροσκοπικά παρατηρούνται ευμεγέθεις κρύσταλλοι χαλαζία, αλλοιωμένοι άστριοι και βιοτίτης. Σε μικρή ποσότητα, διάσπαρτος υπάρχει και χαλαζίας με ελαφρά σκούρο χρώμα. Στα δείγματα PR-04, PR-10 βρέθηκαν φλέβες σκουρόχρωμου χαλαζία (Σχ. 5.1.2.α,

5.1.2.δ) και στο δείγμα PR-11, σε μία ζώνη διάρρηξης στο σημείο δειγματοληψίας, εντοπίστηκε χλωρίτης. Το δείγμα PR-03 έχει εμφανή καολινίωση σε μερικά σημεία. Η δειγματοληψία για το δείγμα PR-11 έγινε δέκα μέτρα από το δείγμα PR-10. Η μακροσκοπική μορφή του γρανίτη διαφοροποιείται σύμφωνα με τον Σκλαβούνου (1981). Λευκός γρανίτης με σχιστότητα στη περιοχή Παρανεστίου, πιο αδρόκοκκος και σκοτεινός γρανίτης στη περιοχή Διποτάμων, λεπτόκοκκος και γκρίζος στη περιοχή Θόλου κ.α., ο γρανίτης του Παρανεστίου έχει έντονη ποικιλομορφία μακροσκοπικά. Η δειγματοληψία έγινε σε μία ζώνη ρήγματος. Το δείγμα πάρθηκε από την επαφή πηγματιτικής φλέβας με τον εξαλλοιωμένο γρανίτη. Η πηγματιτική φλέβα αποτελείται από μη αλλοιωμένους αστρίους, λίγο βιοτίτη και χαλαζία. Το γρανιτικό πέτρωμα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε βιοτίτη και σε γενικές γραμμές είναι έντονα αλλοιωμένο. Οι άστριοι παρουσιάζουν έντονη αλλοίωση (Σχ. 5.1.2.στ).

Μικροσκοπική περιγραφή. Τα πετρώματα έχουν γρανιτικό ιστό. Η μικροσκοπική παρατήρηση πέρα από χαλαζία προσδιόρισε ως κύρια ορυκτά το πλαγιόκλαστο, το μικροκλινή και το βιοτίτη (Σχ. Σχ. 5.1.3.β, 5.1.3.γ, 5.1.3.στ). Στο δείγμα PR-03 εντοπίστηκε βιοτίτης πράσινου χρώματος ο οποίος παρουσιάζει σε σημεία πλεοχροϊκή άλω ενώ βρέθηκε και ζirkόνιο. Στο δείγμα PR-04 ο μικροκλινής έχει περθίτες και βρέθηκε ασβεστίτης. Η μικροσκοπική παρατήρηση της χαλαζιακής φλέβας που διατρέχει το δείγμα PR-04 έδειξε ότι στις φλέβες εντοπίζεται ασβεστίτης και καολίνης πέρα από χαλαζία. Ο καολίνης προέρχεται από το μητρικό πέτρωμα. Τα πλαγιόκλαστα έχουν σερικιτιωμένους πυρήνες στο δείγμα PR-07 και ο μικροκλινής, σε μικρό βαθμό σερικιτιωμένος, εμφανίζει μυρμηκιτική σύμφυση στα όρια με πλαγιόκλαστο. Σερικιτίωση πλαγιοκλάστων παρατηρείται και στο δείγμα PR-06.

Διάφοροι πετρογραφικοί τύποι

PR-4B

Μακροσκοπική περιγραφή. Η δειγματοληψία έγινε κοντά στο ίδιο σημείο με το προηγούμενο δείγμα. Το πέτρωμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως γρανιτικό, λεπτόκοκκο-μεσόκοκκο, έντονα αλλοιωμένο μέσα στο οποίο διεισδύει ανθρακική φλέβα (Σχ. 5.1.2.β).

Μικροσκοπική περιγραφή. Το πέτρωμα έχει γρανιτικό ιστό. Η φλέβα εγκλείει τμήματα του πετρώματος, και πέρα από ασβεστίτη (Σχ. 5.1.3.δ) αποτελείται από ένα πολύ λεπτόκοκκο κόκκινο-καστανό υλικό. Το πέτρωμα αποτελείται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο και μικροκλινή. Τα πλαγιόκλαστα είναι σερικιτιωμένα.

PR-05

Μακροσκοπική περιγραφή. Θρυμματισμένο γρανιτικό πέτρωμα (Σχ. 5.1.2.γ).

Μικροσκοπική περιγραφή. Ορυκτολογικά αποτελείται από πλαγιόκλαστο, μικροκλινή (Σχ. 5.1.3.ε), χαλαζία και χλωρίτη. Κόκκοι πλαγιοκλάστου εμφανίζουν καολινίωση.

PR-08

Μακροσκοπική περιγραφή. Το συγκεκριμένο δείγμα λήφθηκε από την επαφή της γρανιτικής διείσδυσης με τα γειτονικά μάρμαρα. Είναι χαρακτηριστικοί οι μεγάλοι κρύσταλλοι επιδότου.

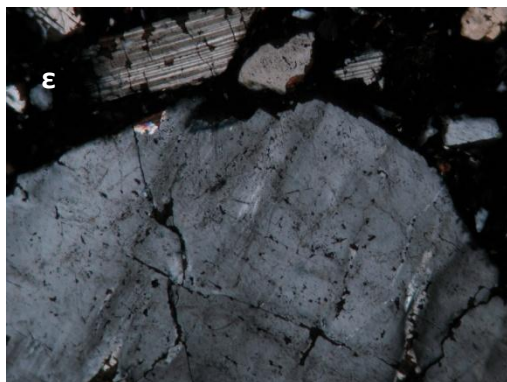
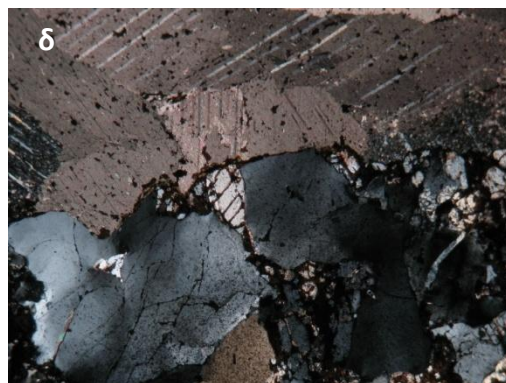
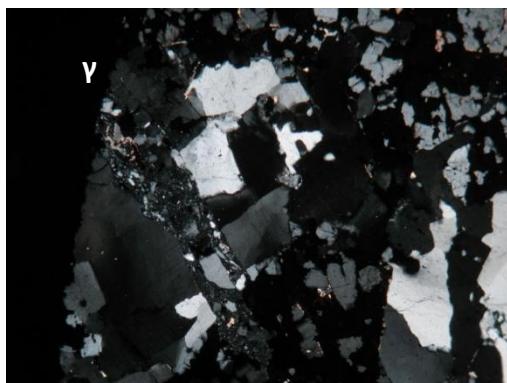
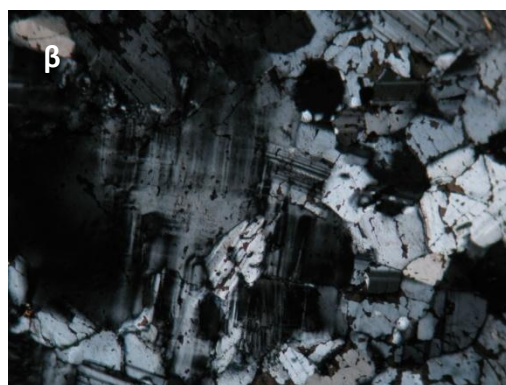
PR-13

Μακροσκοπική περιγραφή. Το συγκεκριμένο δείγμα βρέθηκε στη γειτνίαση με το δείγμα PR-12. Είναι ένα όξινο ηφαιστειακό πέτρωμα μαύρου χρώματος, με ευδιάκριτους κρυστάλλους χαλαζία, αστρίων και βιοτίτη. Οι άστριοι φαίνονται αλλοιωμένοι σε μικρό βαθμό (Σχ. 5.1.2.ε).





Σχήμα 5.1.2 Ενδεικτικές μακροσκοπικές εικόνες των συλλεγμένων δειγμάτων. α) PR-04 β) PR-4b γ) PR-05 δ) PR-10 ε) PR-13 στ) PR-14



Σχήμα 5.1.3 Ενδεικτικές μικροσκοπικές εικόνες συλλεγμένων δειγμάτων α) PR-01 β) PR-03 γ) PR-04 δ) PR-04b ε) PR-05 στ) PR-07

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πετρωμάτων για τα κύρια στοιχεία, τα ιχνοστοιχεία και τις REE δίνονται στους πίνακες 6.1 και 6.2.

Σε ότι αφορά τα κύρια στοιχεία, όλα τα δείγματα είναι πολύ πλούσια σε SiO_2 το οποίο κυμαίνεται από 70.54% έως 76.00%, ενώ για τα υπόλοιπα οξείδια, το TiO_2 κυμαίνεται από 0.04% έως 0.21%, και το Al_2O_3 από 12.71% έως 16.46%. Οι τιμές του Fe_2O_3 (ολικός σίδηρος ως τρισθενής) κυμαίνονται από 0.29% έως 1.50%, του CaO από 0.38% έως 2.12%, του MgO από 0.09% έως 0.24%, του MnO από 0.004% έως 0.03% και του Na_2O από 3.52% έως 6.66%. Το ποσοστό του K_2O κυμαίνεται από 3.53% έως 4.67% και του P_2O_5 από 0.01% έως 0.07%.

Τα ιχνοστοιχεία Cr, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, In, Sb, Sn έχουν περιεκτικότητες κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Οι τιμές των στοιχείων V, Co, Ga και Ge κυμαίνονται από 5ppm έως 13ppm, 15ppm έως 39ppm, 15ppm έως 19ppm και 0.8ppm έως 1.5ppm αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε Rb κυμαίνεται από 99ppm έως 172ppm, σε Sr από 87ppm έως 964ppm, σε Y από 1.8ppm έως 24.3ppm, σε Zr από 36ppm έως 185ppm, σε Nb από 3.3ppm έως 12.6ppm, σε Cs από 0.9ppm έως 3.3ppm και σε Ba από 437ppm έως 1670ppm.

Η συγκέντρωση του U κυμαίνεται από 1.07ppm έως 10.1ppm και του Th από 7.44ppm έως 23ppm.

Η συνολική συγκέντρωση των σπανίων γαιών (ΣREE) κυμαίνεται από 15.63ppm έως 276ppm. Από την πρώτη ανάγνωση του πίνακα φαίνεται ότι μπορούν να διακριθούν τρεις ομάδες δειγμάτων (Α, Β, Γ) με βάση τη συνολική συγκέντρωση REE. Η ομάδα Α, που αποτελείται από τα δείγματα PR-02, PR-05, PR-06, PR-09, PR-10, PR-11, PR-12, PR-14, και PR-15 (9 δείγματα) με περιεκτικότητες REE μικρότερες από 100 ppm, η ομάδα Β (δείγματα PR-03, PR-07) με περιεκτικότητες REE μεταξύ 100 και 50 ppm και η ομάδα Γ (δείγμα PR-04) με ΣREE μεγαλύτερο από 250 ppm. Τα δείγματα είναι εμπλουτισμένα σε ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE) σε σχέση με τις βαριές (HREE). Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση των LREE έχει εύρος τιμών από 14.19ppm έως 265.27ppm, ενώ των HREE από 1.44ppm έως 14.48ppm. Αξίζει να αναφερθεί ότι στο δείγμα PR-04 (Ομάδα Γ) αντιστοιχούν οι μέγιστες τιμές των LREE και των ΣREE όχι όμως και των βαριών σπανίων γαιών. Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης HREE αντιστοιχεί στο δείγμα PR-15 (Ομάδα Α).

Πίνακας 6.1. Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (βάρος %) και ιχνοστοιχείων (ppm) των δειγμάτων

Samples	Όριο ανιχν.	PR-02	PR-03	PR-04	PR-05	PR-06	PR-07	PR-09	PR-10	PR-11	PR-12	PR-14	PR-15	Min.	Max.
SiO ₂		71.42	71.18	71.68	70.54	74.30	73.44	71.56	74.11	74.71	74.49	74.77	76.00	70.54	76.00
TiO ₂		0.08	0.14	0.08	0.18	0.08	0.13	0.21	0.12	0.10	0.10	0.09	0.04	0.04	0.21
Al ₂ O ₃		15.55	14.41	14.13	16.46	13.58	13.26	13.94	12.71	13.04	13.96	13.63	13.17	12.71	16.46
Fe ₂ O ₃		0.59	1.25	0.29	1.17	0.33	0.91	1.50	0.65	0.50	0.72	0.69	0.32	0.29	1.50
CaO		0.38	0.83	2.12	0.59	0.57	0.83	1.52	1.21	0.63	0.91	0.73	0.62	0.38	2.12
MgO		0.21	0.09	0.13	0.13	0.11	0.20	0.22	0.24	0.13	0.15	0.19	0.09	0.09	0.24
MnO		0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03
Na ₂ O		5.66	5.05	3.99	5.58	4.40	3.94	3.54	4.00	4.55	4.62	4.54	3.52	3.52	5.66
K ₂ O		4.42	3.56	4.24	3.76	4.12	3.89	4.15	3.53	3.79	3.58	4.43	4.67	3.53	4.67
P ₂ O ₅		0.01	0.03	0.02	0.07	0.01	0.02	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.07
LOI		2.09	2.90	2.71	1.83	2.63	3.00	2.48	2.56	1.96	1.49	1.53	1.48	1.48	3.00
Total		100.40	99.46	99.42	100.31	100.13	99.62	99.19	99.15	99.44	100.05	100.64	99.96		
V	5	bdl	8	13	bdl	8	10	7	8	6	5	7	bdl	bdl	13
Cr	20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Co	1	23	20	23	35	16	35	15	15	38	21	37	39	15	39
Ni	20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Cu	10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	20	20	bdl	bdl	bdl	bdl		
Zn	30	bdl	40	bdl	bdl	bdl	40	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Ga	1	17	17	19	17	17	17	17	17	17	17	17	15	15.00	19.00
Ge	0.5	1.1	0.8	1.2	0.9	1.1	1	0.9	1.2	1.2	0.8	1.1	1.5	0.80	1.50
As	5	bdl	bdl	9	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Rb	1	109	99	110	131	111	151	113	114	124	116	125	172	99	172
Sr	2	480	710	964	556	483	172	482	489	423	621	497	87	87	964
Y	0.5	3	10.2	11.3	1.8	8.7	15	5.6	5.7	4.3	2.7	2.6	24.3	1.8	24.3

Zr	1	162	185	141	79	70	134	72	72	86	90	59	36	36	185
Nb	0.2	6.3	7	7	4.5	4.3	12.6	4.6	4.7	3.8	5.8	3.3	10.8	3.3	12.6
Mo	2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	3		
Ag	0.5	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
In	0.1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Sn	1	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	2	1	1	bdl	bdl	bdl	bdl		
Sb	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl		
Cs	0.1	0.9	1.8	1.8	1.7	1.2	3.3	1.1	1	1.3	1.3	2.4	1.8	0.9	3.3
Ba	3	1140	1470	1670	1170	1260	571	1250	1260	877	1510	1130	437	437	1670
Hf	0.01	2.8	4	3.6	2	2.3	3.5	2.5	2.3	3	2.4	2.2	1.5	1.5	4
Ta	0.01	0.59	0.59	0.62	0.61	0.57	1.31	0.54	0.56	0.68	0.63	0.57	1.67	0.54	1.67
Tl	0.05	0.74	0.72	0.81	0.93	0.69	0.82	0.75	0.73	0.80	0.89	1.07	0.96	0.69	1.07
Pb	5	23	54	90	48	47	34	46	45	41	51	58	52	23	90
Bi	0.1	0.3	01	bdl	bdl	bdl	0.2	bdl	bdl	0.3	0.1	bdl	0.1	bdl	0.3
Th	0.05	8.03	23	16.9	8.74	10.6	17.6	8.9	9.12	14.6	20.1	7.44	9.07	7.44	23
U	0.01	4.88	4.2	5.14	1.78	1.6	10.1	2.21	2.29	4.58	2.05	1.07	3.42	1.07	10.1
Th/U		1.65	5.48	3.29	4.91	6.63	1.74	4.03	3.98	3.19	9.80	6.95	2.65	1.65	9.80

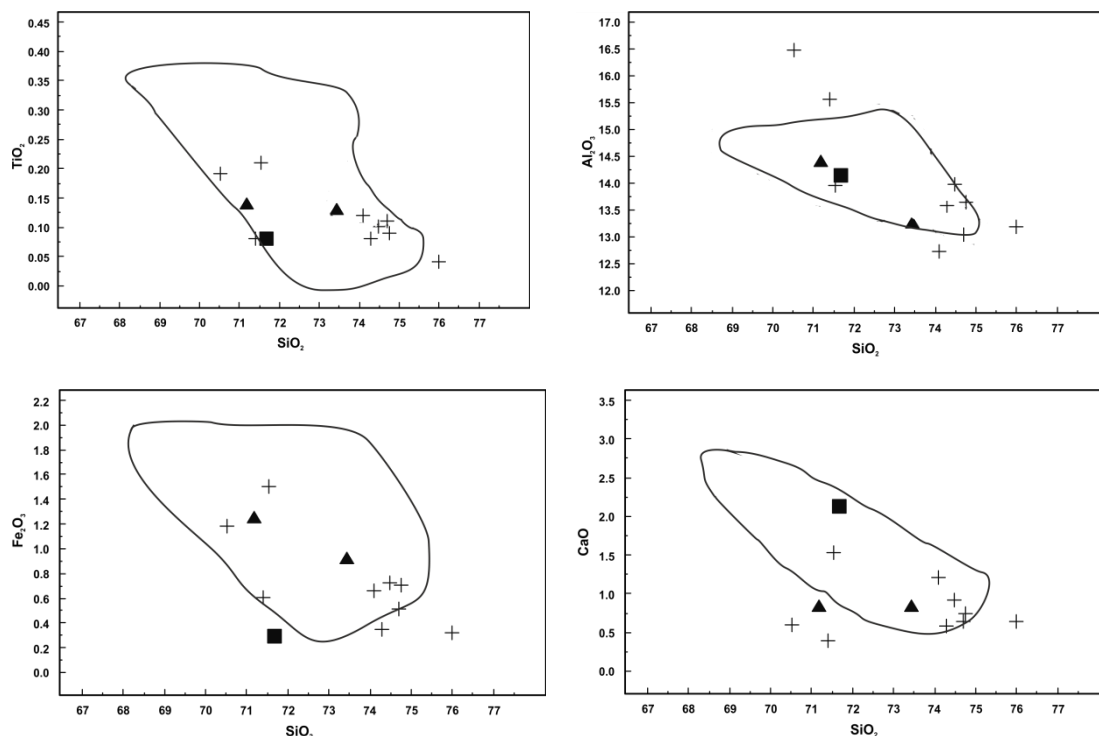
Πίνακας 6.2 Περιεκτικότητες REE (ppm) των δειγμάτων

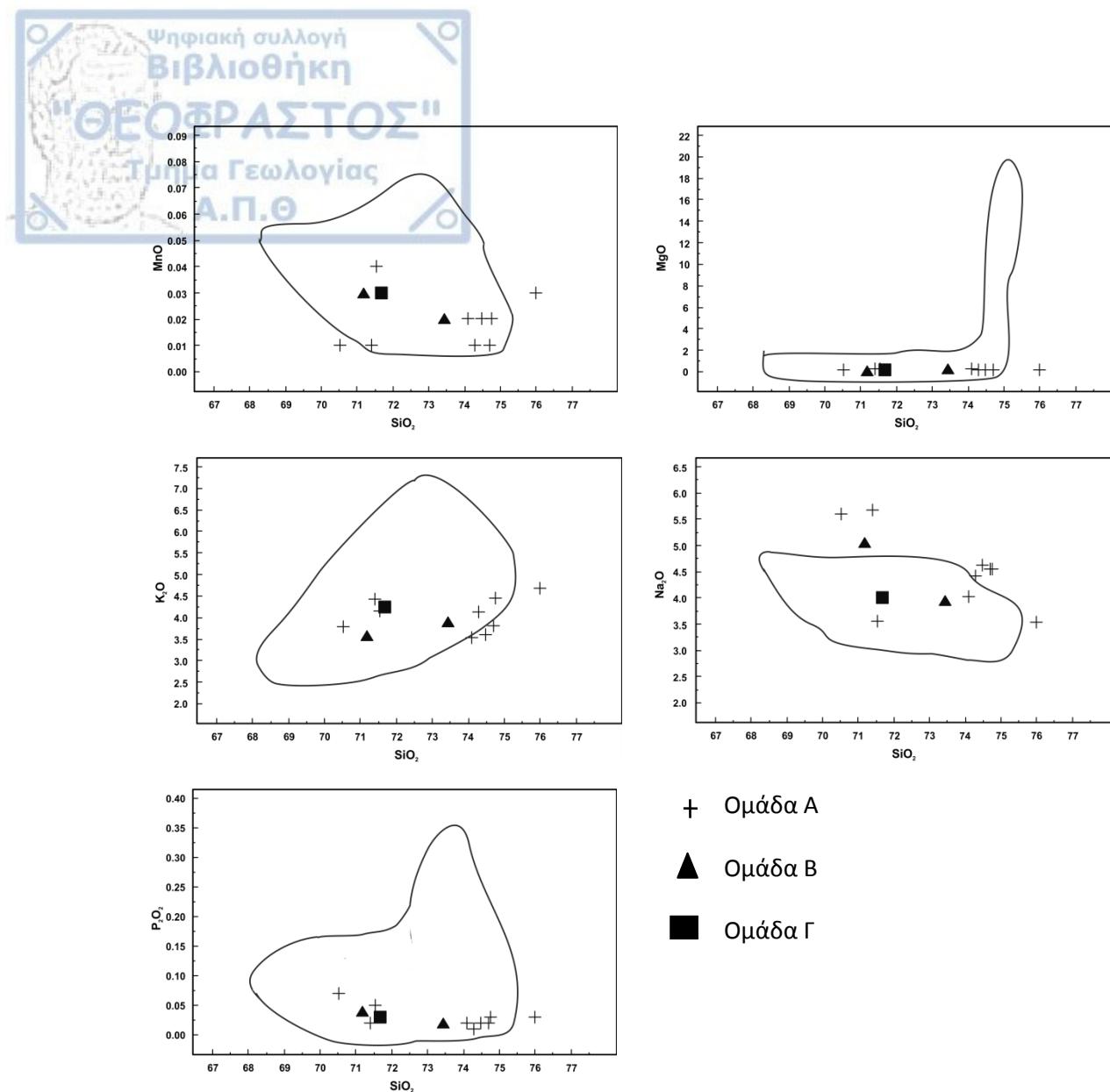
Samples	Όριο ανιχν.	PR-02	PR-03	PR-04	PR-05	PR-06	PR-07	PR-09	PR-10	PR-11	PR-12	PR-14	PR-15	Min.	Max.
La	0.05	11.8	33	60.6	3.04	10.9	36	16.5	16.5	8.51	13.2	18.1	12.2	3.04	60.6
Ce	0.05	35	58.8	138	6.56	21.3	67.1	28.9	28.4	17.4	33	24.4	23.2	6.56	138
Pr	0.01	1.95	6.08	13.7	0.76	2.38	7.02	3.29	3.28	1.79	2.14	2.17	2.64	0.76	13.7
Nd	0.05	5.96	20.7	43.7	2.79	7.93	24.5	12.3	11.8	6.31	6.42	6.62	9.87	2.79	43.7
Sm	0.01	0.97	3.35	7.53	0.78	1.52	4.29	2.1	2.52	1.27	1.01	0.94	2.76	0.78	7.53
Eu	0.005	0.237	0.919	1.74	0.26	0.519	0.739	0.639	0.576	0.382	0.401	0.294	0.457	0.237	1.74
Gd	0.01	0.56	2.61	4.23	0.43	1.24	3.35	1.78	1.71	0.85	0.72	0.67	2.94	0.43	4.23
Tb	0.01	0.07	0.37	0.55	0.05	0.23	0.51	0.22	0.22	0.12	0.11	0.1	0.62	0.05	0.62
Dy	0.01	0.38	1.7	2.7	0.24	1.23	2.65	1.07	1.07	0.63	0.56	0.51	3.96	0.24	3.96
Ho	0.01	0.08	0.3	0.46	0.06	0.26	0.53	0.18	0.2	0.13	0.1	0.1	0.79	0.06	0.79
Er	0.01	0.31	0.91	1.23	0.21	0.79	1.48	0.51	0.57	0.47	0.32	0.33	2.51	0.21	2.51
Tm	0.005	0.059	0.152	0.188	0.042	0.118	0.206	0.099	0.088	0.093	0.052	0.047	0.397	0.042	0.397
Yb	0.01	0.47	1.03	1.19	0.34	0.8	1.26	0.66	0.65	0.61	0.41	0.34	2.84	0.34	2.84
Lu	0.002	0.075	0.162	0.182	0.065	0.122	0.194	0.096	0.109	0.085	0.075	0.065	0.419	0.065	0.419
ΣREE		57.92	130.08	276	15.63	49.34	149.83	68.34	67.69	38.65	58.52	54.69	65.60	15.63	276
ΣLREE		55.92	122.85	265.27	14.19	44.55	139.65	63.73	63.08	35.66	56.17	52.52	51.12	14.19	265.27
ΣHREE		2.00	7.23	10.73	1.44	4.79	10.18	4.62	4.62	2.99	2.35	2.16	14.48	1.44	14.48
Eu/Eu*		0.92	0.92	0.86	1.25	1.12	0.58	0.99	0.81	1.08	1.40	1.10	0.49		
(La/Yb) _{CN}		16.93	21.60	34.33	6.03	9.19	19.27	16.85	17.11	9.41	21.71	35.89	2.90		

Για την καλύτερη κατανόηση και επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τις αναλύσεις των πετρωμάτων, κατασκευάστηκαν διαγράμματα που συσχετίζουν τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία με τις σπάνιες γαίες. Πέρα από την παρούσα εργασία αναλύσεις κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπανίων γαιών στα πυριγενή πετρώματα της περιοχής έγιναν και από τους Soldatos et al. (2001) και Θεοδόσογλου κ.α. (2001). Τα δεδομένα της βιβλιογραφίας χρησιμοποιούνται μαζί με τα δεδομένα που προέκυψαν από τις αναλύσεις των 12 δειγμάτων για σύγκριση.

6.2. Συσχετίσεις κύριων στοιχείων

Η προβολή των κύριων στοιχείων έγινε ως προς το SiO_2 (Σχ. 6.2.1). Προβάλλονται τα δείγματα της παρούσας εργασίας, ενώ φαίνεται και το πεδίο όπου προβάλλονται τα δείγματα από τον TMG του Παρανεστίου (Soldatos et al. 2001, Θεοδόσογλου κ.α. 2001). Αναφορικά με τα κύρια στοιχεία αξίζει να σημειωθεί ότι κάποια από τα δείγματα της παρούσας εργασίας φαίνεται να είναι πλουσιότερα σε Al_2O_3 και Na_2O σε σχέση με γρανιτικά αντίστοιχης περιεκτικότητας SiO_2 και φτωχότερα σε CaO και K_2O .





Σχήμα 6.2.1 Διαγράμματα συσχέτισης κύριων στοιχείων ως προς το SiO_2 . Οι καμπύλες γραμμές περικλείουν την περιοχή προβολής των δειγμάτων TMG (Soldatos et al. 2001 και Θεοδόσογλου κ.α. 2001). Σταυρός: Ομάδα Α, τρίγωνο: Ομάδα Β, τετράγωνο: Ομάδα Γ.

6.3. *Συσχετίσεις κύριων στοιχείων με σπάνιες γαίες*

Στην περίπτωση των κύριων στοιχείων, από τα διαγράμματα του σχήματος 6.3.1 και τον πίνακα 6.3 βλέπουμε ότι οι REE παρουσιάζουν ασθενή, θετική ή αρνητική, συσχέτιση με τα περισσότερα στοιχεία. Πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση ($r \geq 0.8$) έχει το Eu με το CaO και ισχυρή θετική συσχέτιση έχουν οι υπόλοιπες ελαφριές σπάνιες γαίες και το ΣREE ($0.7 \leq r < 0.8$) με το CaO.

Μέση θετική συσχέτιση ($0.5 \leq r < 0.7$) έχουν τα στοιχεία Gd, Tb με το CaO και οι ΣREE, LREE, HREE με το MnO. Εξαίρεση αποτελούν τα στοιχεία Ce, Er, Yb και Lu τα οποία έχουν ασθενή θετική συσχέτιση με το MnO. Μέση αρνητική συσχέτιση ($-0.7 < r \leq -0.5$) εμφανίζουν οι HREE και το Gd με τα Na₂O και K₂O. Ασθενή αρνητική συσχέτιση ($-0.5 < r \leq -0.3$) έχουν επίσης οι HREE με τα οξείδια TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO και οι LREE, ΣREE με το Na₂O.

Τέλος ασθενή θετική συσχέτιση ($0.3 \leq r < 0.5$) έχουν τα στοιχεία Ho, Er, Tm, Yb, Lu με το SiO₂ και τα Yb και Lu με το MnO.

Από τις παραπάνω συσχετίσεις ξεχωρίζει το δείγμα PR-04. Το δείγμα αυτό, το οποίο είναι εμπλουτισμένο σε σπάνιες γαίες, δεν ακολουθεί τις τάσεις που περιγράφηκαν παραπάνω και στα διαγράμματα εντοπίζεται σε διαφορετικά πεδία, μακριά από τα υπόλοιπα δείγματα. Στο δείγμα PR-04, υψηλές τιμές ΣREE αντιστοιχούν σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκέντρωσης των οξειδίων κύριων στοιχείων. Μόνο στην περίπτωση του CaO παρατηρείται πως υψηλές τιμές ΣREE αντιστοιχούν σε υψηλές τιμές CaO.

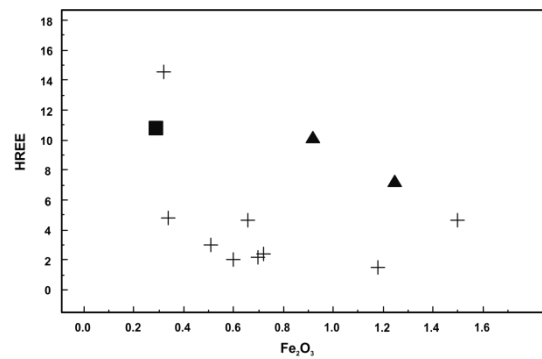
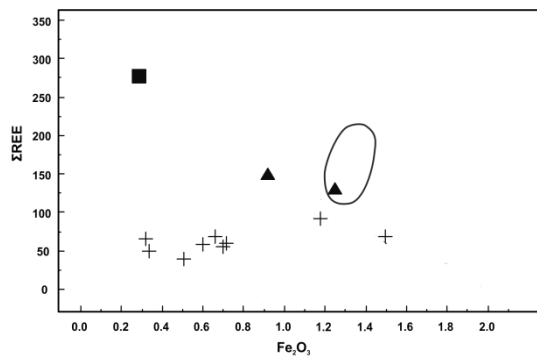
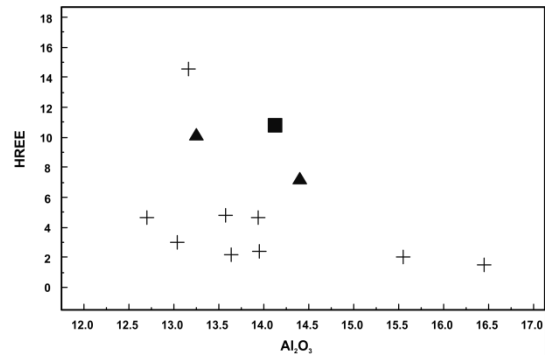
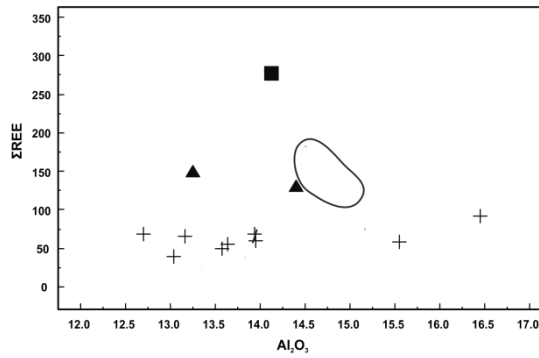
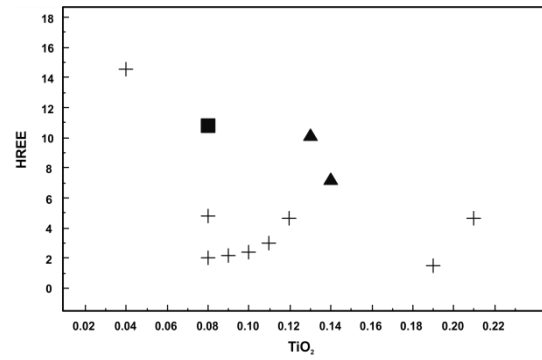
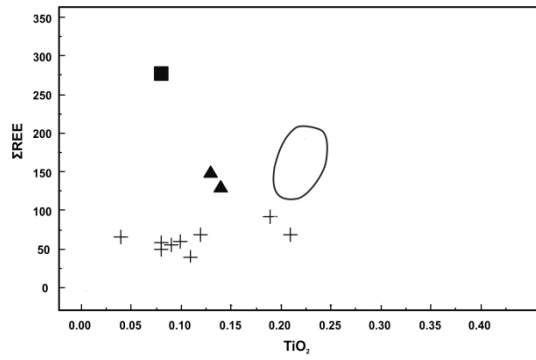
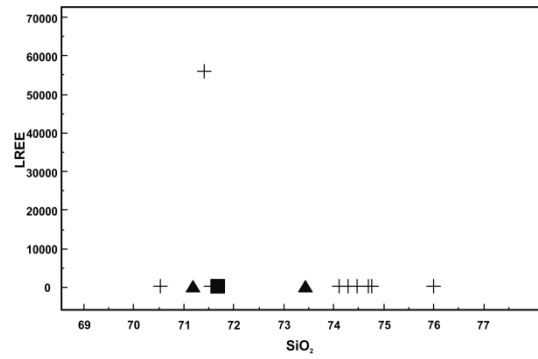
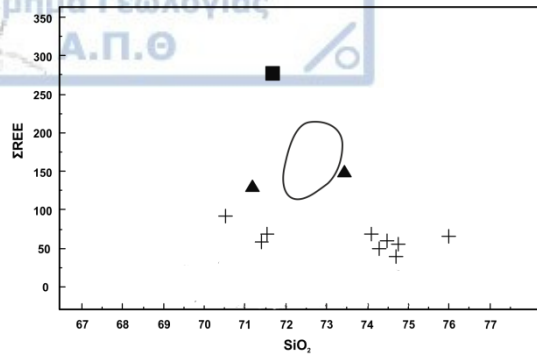
Η συνολική συγκέντρωση σπανίων γαιών σε δύο δείγματα του πλουτωνίτη του Παρανεστίου από τους Soldatos et al. (2001) υπολογίστηκε σε 119.91ppm και 170.49ppm. Στα διαγράμματα του σχήματος 6.3.1 γίνεται αντιληπτή η σχέση των ομάδων Α,Β,Γ με τα δείγματα της βιβλιογραφίας (Soldatos et al. 2001). Η ομάδα Α είναι πιο φτωχή σε ΣREE, από τα δείγματα των Soldatos et al. 2001, η ομάδα Β έχει παρόμοιες περιεκτικότητες σε ΣREE και μόνο η ομάδα Γ εμφανίζεται πιο εμπλουτισμένη σε ΣREE. Ωστόσο, καθώς ο αριθμός των αναλύσεων της βιβλιογραφίας είναι πολύ μικρός (δύο δείγματα) η παραπάνω σύγκριση έγινε με επιφυλάξεις.

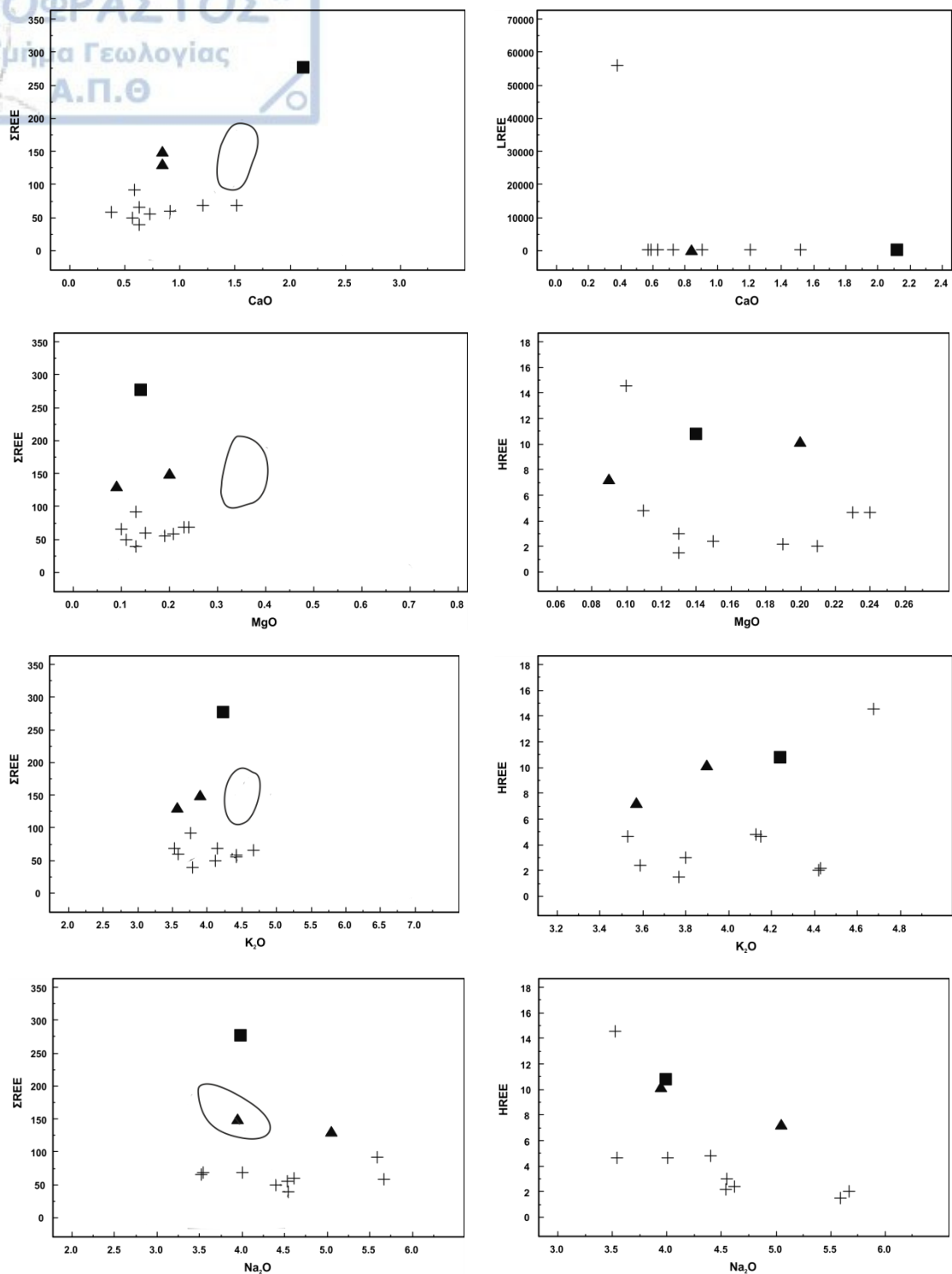
Πίνακας 6.3 Τιμές συντελεστών συσχέτισης

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
La	-0.26	-0.11	-0.15	-0.11	0.73	-0.04	0.53	-0.31	0.03	-0.13	0.34	1.00					
Ce	-0.30	-0.17	-0.06	-0.20	0.73	-0.06	0.49	-0.24	0.06	-0.15	0.30	0.98	1.00				
Pr	-0.28	-0.11	-0.13	-0.16	0.77	-0.08	0.54	-0.34	0.04	-0.10	0.37	0.98	0.98	1.00			
Nd	-0.27	-0.08	-0.16	-0.13	0.77	-0.07	0.56	-0.37	0.03	-0.09	0.41	0.98	0.97	1.00	1.00		
Sm	-0.20	-0.14	-0.21	-0.20	0.75	-0.11	0.58	-0.45	0.07	-0.09	0.53	0.94	0.94	0.98	0.98	1.00	
Eu	-0.30	-0.04	-0.15	-0.13	0.83	-0.11	0.61	-0.37	-0.03	-0.03	0.35	0.94	0.94	0.97	0.97	0.95	1.00
Gd	-0.05	-0.16	-0.34	-0.14	0.62	-0.11	0.66	-0.60	0.15	-0.12	0.76	0.84	0.80	0.86	0.89	0.94	0.84
Tb	0.16	-0.32	-0.40	-0.25	0.40	-0.11	0.62	-0.64	0.28	-0.18	0.93	0.66	0.61	0.69	0.72	0.80	0.66
Dy	0.27	-0.39	-0.41	-0.31	0.29	-0.11	0.59	-0.65	0.38	-0.19	0.97	0.52	0.48	0.55	0.59	0.69	0.53
Ho	0.33	-0.42	-0.42	-0.33	0.19	-0.11	0.51	-0.63	0.40	-0.21	0.99	0.44	0.40	0.47	0.51	0.62	0.44
Er	0.37	-0.46	-0.41	-0.35	0.10	-0.11	0.48	-0.60	0.43	-0.22	1.00	0.35	0.31	0.38	0.41	0.54	0.35
Tm	0.35	-0.44	-0.38	-0.33	0.09	-0.11	0.51	-0.59	0.44	-0.18	0.99	0.30	0.28	0.34	0.38	0.51	0.33
Yb	0.38	-0.46	-0.36	-0.34	0.04	-0.11	0.49	-0.56	0.46	-0.17	0.97	0.23	0.21	0.27	0.30	0.44	0.26
Lu	0.38	-0.46	-0.35	-0.34	0.04	-0.11	0.49	-0.55	0.44	-0.17	0.97	0.24	0.21	0.28	0.31	0.44	0.27
Th	-0.12	0.03	-0.11	0.11	0.22	-0.11	0.27	0.03	-0.55	-0.16	0.15	0.53	0.52	0.50	0.50	0.44	0.50
U	-0.11	-0.08	-0.14	-0.04	0.07	-0.11	0.04	-0.13	-0.02	-0.26	0.43	0.53	0.52	0.51	0.54	0.54	0.36
ΣREE	-0.26	-0.15	-0.13	-0.18	0.74	-0.11	0.54	-0.32	0.07	-0.14	0.39	0.99	0.99	1.00	0.99	0.97	0.95
ΣLREE	-0.29	-0.14	-0.11	-0.16	0.75	-0.11	0.52	-0.29	0.05	-0.13	0.34	0.99	0.99	1.00	0.99	0.96	0.95
ΣHREE	0.23	-0.37	-0.40	-0.29	0.32	-0.11	0.60	-0.64	0.35	-0.18	0.96	0.56	0.52	0.59	0.63	0.73	0.57

Πίνακας 6.3 (Συνέχεια)

	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>	<i>Th</i>	<i>U</i>	<i>ΣREE</i>	<i>ΣLREE</i>	<i>ΣHREE</i>
La													
Ce													
Pr													
Nd													
Sm													
Eu													
Gd	1.00												
Tb	0.95	1.00											
Dy	0.87	0.98	1.00										
Ho	0.82	0.96	0.99	1.00									
Er	0.76	0.92	0.98	0.99	1.00								
Tm	0.73	0.90	0.97	0.98	0.99	1.00							
Yb	0.67	0.86	0.94	0.96	0.98	0.99	1.00						
Lu	0.67	0.87	0.94	0.96	0.98	0.99	1.00	1.00					
Th	0.42	0.32	0.21	0.17	0.13	0.11	0.06	0.07	1.00				
U	0.58	0.53	0.47	0.47	0.42	0.38	0.30	0.30	0.44	1.00			
ΣREE	0.86	0.69	0.57	0.48	0.40	0.36	0.29	0.29	0.51	0.54	1.00		
ΣLREE	0.84	0.66	0.52	0.44	0.35	0.31	0.24	0.25	0.52	0.53	1.00	1.00	
ΣHREE	0.90	0.99	1.00	0.99	0.97	0.95	0.92	0.93	0.24	0.49	0.60	0.56	1.00





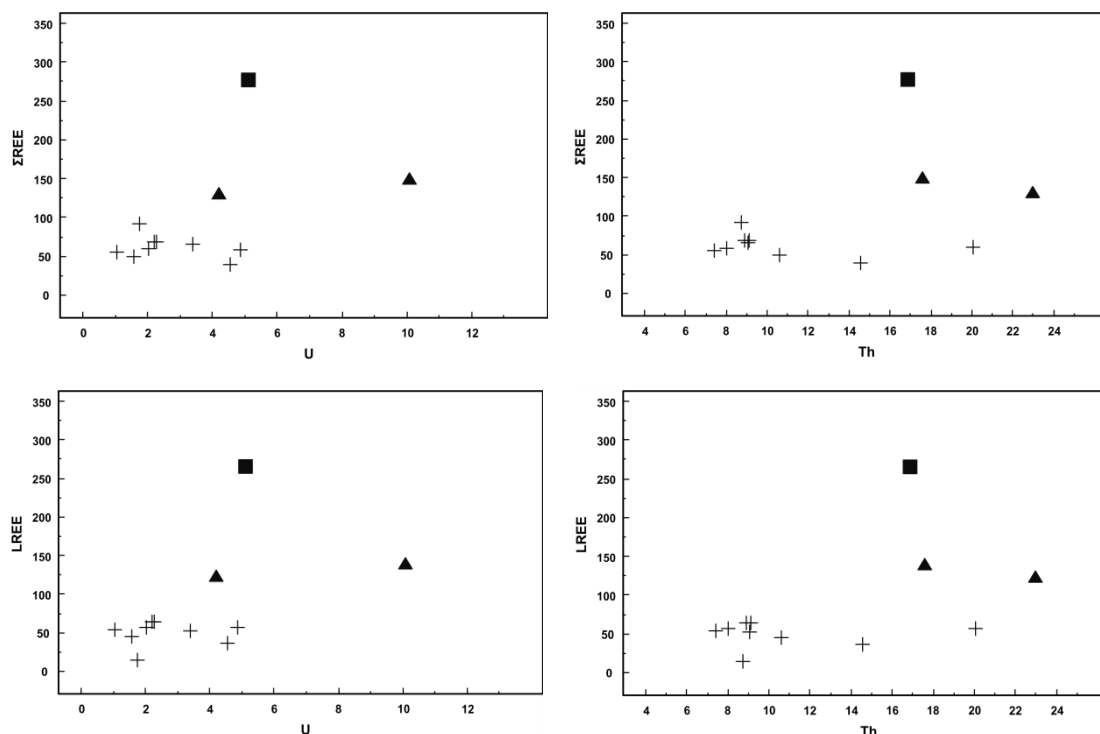
Σχήμα 6.3.1 Διαγράμματα κυρίων στοιχείων-REE. Οι καμπύλες γραμμές περικλείουν την περιοχή προβολής των δειγμάτων TMG (Soldatos et al. 2001 και Θεοδόσογλου κ.α. 2001). Σταυρός: Ομάδα Α, τρίγωνο: Ομάδα Β, τετράγωνο: Ομάδα Γ.

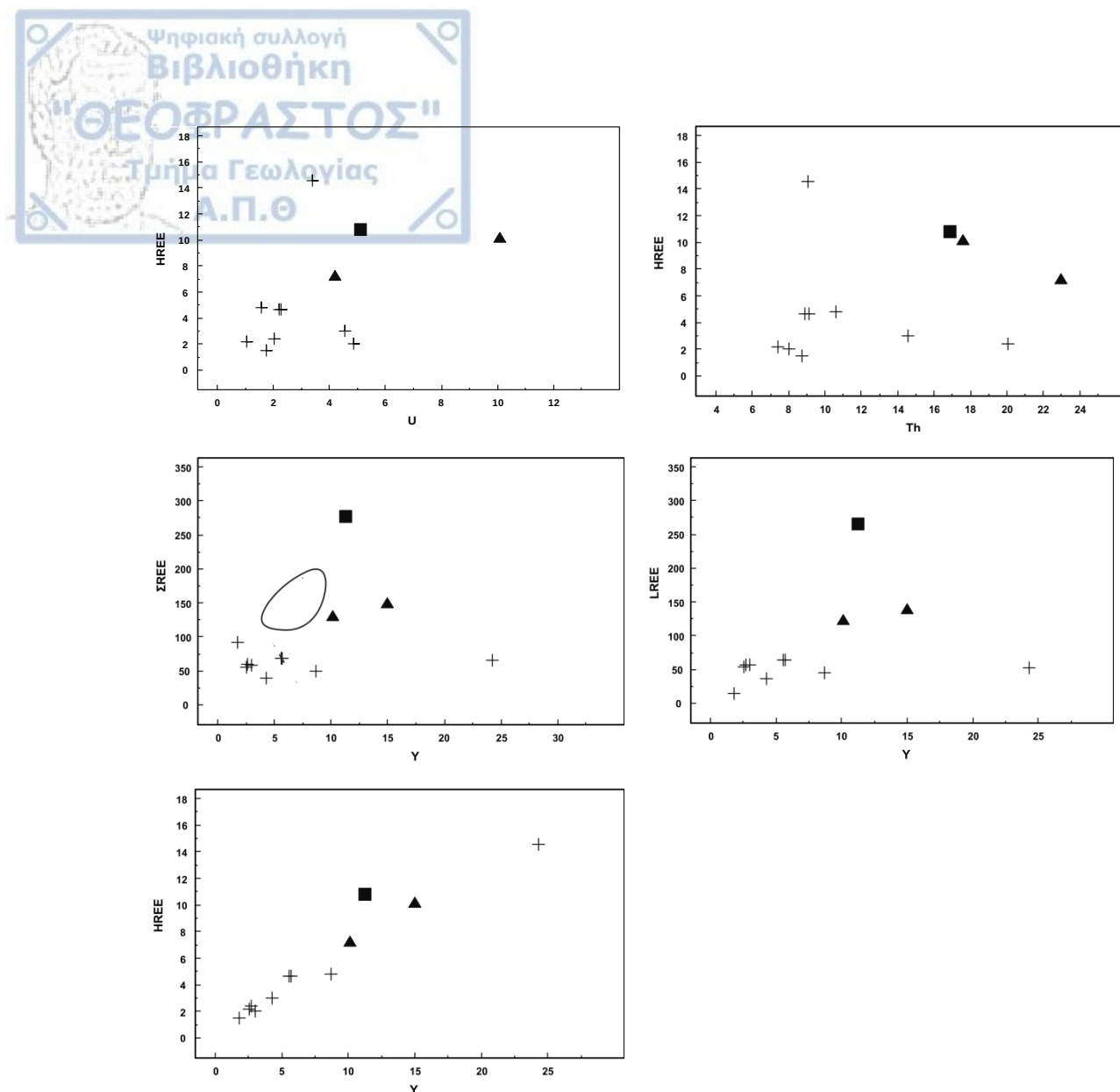
6.4. Συσχετίσεις ιχνοστοιχείων με σπάνιες γαίες

Έχοντας υπόψη τη στενή γεωχημική συγγένεια που εμφανίζουν οι σπάνιες γαίες με το U, το Th και το Y (Krauskopf and Bird 1995) σχεδιάστηκαν διαγράμματα για να ερευνηθεί η σχέση τους στα δείγματα της περιοχής μελέτης (Σχ. 6.4.1). Υπολογίστηκε το ΣΗREE και το ΣLREE, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2 με σκοπό την εξακρίβωση της σχέσης του U και του Th με τις επιμέρους ομάδες στοιχείων των σπανίων γαιών.

Σε γενικές γραμμές οι LREE και οι ΣREE έχουν μέση θετική συσχέτιση με το U και το Th. Αντίστοιχα, οι HREE εμφανίζουν ασθενή θετική συσχέτιση με τα δύο αυτά στοιχεία. Επιπρόσθετα, οι HREE έχουν πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση με το Y, ενώ το Gd ισχυρή θετική συσχέτιση με το Y, το Sm μέση θετική και οι LREE ασθενή θετική συσχέτιση με το Y.

Το Y όπως είναι αναμενόμενο έχει πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση με τις βαριές σπάνιες γαίες, ισχυρή θετική συσχέτιση με το Gd, μέση θετική συσχέτιση με το Sm και ασθενή θετική συσχέτιση με τις υπόλοιπες ελαφριές σπάνιες γαίες (Πίνακας 6.3).



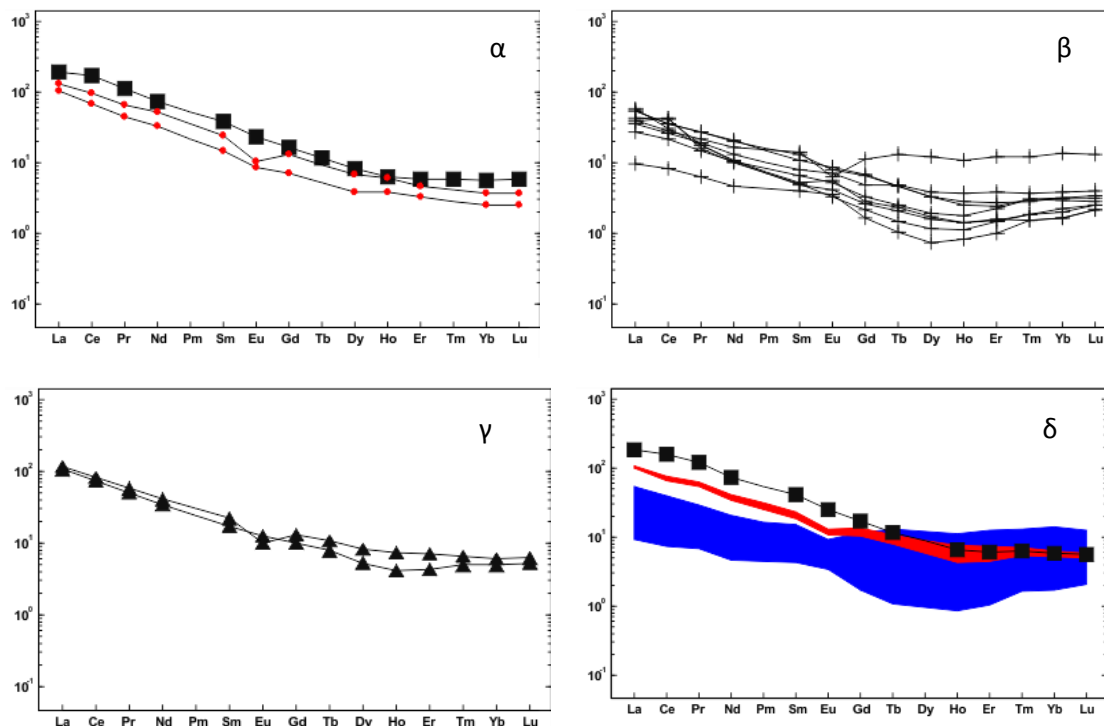


Σχήμα 6.4.1 Διαγράμματα προβολής ιχνοστοιχείων-REE. Οι καμπύλες γραμμές περικλείουν την περιοχή προβολής των δειγμάτων TMG (Soldatos et al. 2001 και Θεοδόσογλου κ.α. 2001). Σταυρός: Ομάδα Α, τρίγωνο: Ομάδα Β, τετράγωνο: Ομάδα Γ.

6.5. Αραχνοδιαγράμματα

Οι αναλύσεις REE των δειγμάτων της παρούσας εργασίας και των δειγμάτων των Soldatos et al. (2001) χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή αραχνοδιαγραμμάτων. Οι τιμές κανονικοποιήθηκαν ως προς χονδρίτη C1, (Boynnton 1984), για να εξαλειφθεί η μορφή των «δοντιών του καρχαρία» που οφείλεται στο φαινόμενο Oddo-Harkins. Στο σχήμα 6.5.1 παρουσιάζονται τα αραχνοδιαγράμματα ενώ στον πίνακα 6.2 οι λόγοι Eu/Eu^* , $(La/Yb)_{CN}$. Στο διάγραμμα του σχήματος 6.5.1 φαίνεται ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε HREE αντιστοιχεί σε δείγμα της ομάδας Α η οποία έχει αντίστοιχα τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε ΣREE.

Τα δείγματα της ομάδας Α έχουν λόγο Eu/Eu^* από 0.81 έως 1.40 και κλίση $((\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}})$ από 6.03 έως 35.89. Αντίστοιχα τα δείγματα της ομάδας Β έχουν λόγο Eu/Eu^* που κυμαίνεται από 0.58 έως 0.92 και κλίση $((\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}})$ από 19.26 έως 21.60. Τέλος, η ομάδα Γ έχει λόγο Eu/Eu^* 0.86 και κλίση $((\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}})$ ίση με 34.33.



Σχήμα 6.5.1 Αραχνοδιαγράμματα. α) προβολή αναλύσεων ομάδας Γ (τετράγωνο) μαζί με τις αναλύσεις της βιβλιογραφίας (Soldatos et al. 2001) (κόκκινος κύκλος), β) προβολή αναλύσεων ομάδας Α, γ) προβολή αναλύσεων ομάδας Β, δ) προβολή αναλύσεων και των τριών ομάδων (Α ομάδα: μπλε, Β ομάδα: κόκκινο, Γ ομάδα: τετράγωνο)

6.6. Ορυκτολογικές αναλύσεις

Με τη χρήση του SEM έγινε προσπάθεια εντοπισμού ορυκτών REE αλλά και ορυκτών που συνδέονται με την εμφάνιση σπανίων γαιών. Για το λόγο αυτό δόθηκε έμφαση σε ορυκτά με υψηλή φωτεινότητα σε εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων καθώς τα υπό αναζήτηση ορυκτά, λόγω του μεγάλου ατομικού τους αριθμού, παρουσιάζουν αυτή την εικόνα.

Αλλανίτης

Αλλανίτης βρέθηκε μόνο σε ένα δείγμα (PR-07). Το μέγεθος του φαίνεται στο σχήμα 6.6.1. Από χημικής άποψης περιέχει LREE και κυρίως Ce και La. Η χημική του σύσταση φαίνεται στον Πίνακα 6.6.1

Πίνακας 6.6.1 Αλλανίτης του δείγματος PR-07

	PR-07 (v=2)	
Si ₂ O	37.32	34.4
TiO ₂	0.45	0.58
Al ₂ O ₃	13.46	15.86
MgO	1.16	0.48
MnO	0.61	0.69
Na ₂ O	1.12	0.23
K ₂ O	0.25	0.00
CaO	12.84	12.85
FeO	15.07	15.6
La ₂ O ₃	4.56	5.87
Ce ₂ O ₃	9.48	10.43
Nd ₂ O ₃	3.28	1.98
ThO ₂	1.02	1.87
Τύπος δομής κανονικοποιημένος με βάση τα 8 κατιόντα (T,M,A)		
Si	3.175	
Ti	0.034	
Al	1.530	
Fe(ii)	1.136	
Mg	0.108	
Mn	0.049	
Ca	1.219	
Na	0.116	
K	0.028	
La	0.170	

Ce	0.323
Nd	0.083
Th	0.029
Κατανομή στις θέσεις T,M,A	
Si	3.175
Al	
T	3.175
Ti	0.034
Al	1.530
Fe(ii)	1.136
Mg	0.108
Mn(ii)	0.049
M	2.857
Ca	1.219
Na	0.116
K	0.028
La	0.170
Ce	0.323
Nd	0.083
Th	0.029
A	1.968

Απατίτης

Σε τρία δείγματα έχει εντοπιστεί απατίτης (PR-02, PR-03, PR-04). Στο δείγμα PR-02 προσδιορίστηκε υδροξυ-απατίτης.

Ασβεσίτης

Ασβεσίτης βρέθηκε μέσα σε χαλαζιακή φλέβα του δείγματος PR-04. Η χημική σύσταση του φαίνεται στο Πίνακα 6.6.2. Σημειώνεται ότι ο ασβεσίτης περιέχει και μαγγάνιο.

Πίνακας 6.6.2 Ασβεσίτης του δείγματος PR-04

	PR-04
SiO ₂	2.68
CaO	88.22
MnO	5.6
FeO	3.5

Γρανάτης

Γρανάτης βρέθηκε στο δείγμα PR-01. Μέσα στο γρανάτη εντοπίστηκαν και φλέβες οξειδίων Fe.

Πίνακας 6.6.3 Μοναζιτης δείγματος PR-05

PR-05 (δύο κόκκοι μοναζιτη)

TiO ₂	0.35	0.58	2.2	0.00	1.14	0.22	0.00	4.88	0.00	0.83	0.4
P ₂ O ₅	35.36	34.85	37.52	35.02	35.45	32.58	39.06	33.09	34.94	37.33	35.61
CaO	1.36	2.06	2.28	1.75	2.04	2.58	2.16	2.3	1.77	3.09	1.53
Y ₂ O ₃	2.62	3.74	7.46	5.53	4.02	4.73	4	5.27	5.29	5.18	3.78
La ₂ O ₃	18.9	18.49	18.12	17.32	18.02	17.96	14.26	14.83	17.64	15.55	15.19
Ce ₂ O ₃	30.85	29.76	23.78	31.79	27.89	33.15	31.65	31.14	30.38	29.05	33.15
Nd ₂ O ₃	9.06	10.15	10.02	8.95	10.89	9.48	9.21	8.02	10.2	8.68	8.94
ThO ₂	0.82	0.00	0.05	0.00	0.00	0.07	0.00	0.85	1.04	0.42	0.58
UO ₃	0.68	0.46	0.00	0.13	0.61	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.81
Τύπος δομής με βάση 16 O											
Ti	0.038	0.062	0.221	0.000	0.121	0.024	0.000	0.515	0.000	0.085	0.043
P	4.278	4.210	4.250	4.223	4.225	4.046	4.466	3.931	4.209	4.318	4.276
Ca	0.208	0.315	0.327	0.267	0.308	0.405	0.313	0.346	0.270	0.452	0.233
Y	0.199	0.284	0.531	0.419	0.301	0.369	0.287	0.393	0.401	0.377	0.285
La	0.996	0.973	0.894	0.910	0.936	0.972	0.710	0.767	0.926	0.784	0.795
Ce	1.614	1.555	1.165	1.658	1.438	1.780	1.565	1.600	1.583	1.453	1.722
Nd	0.462	0.517	0.479	0.455	0.548	0.497	0.444	0.402	0.518	0.424	0.453
Th	0.027	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.027	0.034	0.013	0.019
U	0.020	0.014	0.000	0.004	0.018	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.024

Ορυκτά REE

Στα δείγματα PR-02 PR-03 και PR-04, σε στενή σύμφυση με ρουτίλιο, εντοπίστηκαν ορυκτά REE. Στα σχήματα 6.6.3 και 6.6.4 φαίνεται η μορφή αυτών των ορυκτών. Πιθανόν να πρόκειται για οξείδια αλλά περαιτέρω μελέτη είναι απαραίτητη για τον ακριβή προσδιορισμό τους. Στους πίνακες 6.6.4, 6.6.5 και 6.6.6 δίνονται οι χημικές τους αναλύσεις.

Πίνακας 6.6.4 Ορυκτά REE του δείγματος PR-04

PR-04 (v=11)

SiO ₂	0.7	1.18	0.00	14.03	55.64	24.06	29.25	2.25	1.07	1.52	4.73
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	0.59	2.14	93	15.77	3.94
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	2.64	1.14	0.46	1.06	0.31	0.54	1.53
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	1.88	0.07	0.00	0.68
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.2	0.13	0.05	0.03	0.00	0.25
CaO	24.67	28.28	28.75	21.8	10.49	21.75	17.99	23.89	1.14	21.79	21.98
FeO	0.00	0.00	0.00	4.9	1.25	1.74	0.38	7.51	2.22	1.62	1.21
Y ₂ O ₃	6.13	5.37	7.7	4.02	1.4	6.42	5.57	9.51	0.00	4.83	5.3

La ₂ O ₃	14.7	11.61	13.2	11.78	6.77	10.11	11.41	12.66	2.14	9.36	16.28
Ce ₂ O ₃	27.6	28.4	31.09	22.04	11.06	18.41	18.6	24.29	0.59	20.68	26.36
Nd ₂ O ₃	8.1	10.9	10.94	9.54	4.6	8.74	9.25	8.74	0.00	9.55	9.12
ThO ₂	9.55	11.76	5.99	7.63	5.74	7.25	7.59	6.91	0.29	12.94	10.3
UO ₃	2.52	2.5	0.00	1.18	0.26	1.3	0.00	0.27	0.13	2.41	0.00

Πίνακας 6.6.5 Ορυκτά REE του δείγματος PR-03

PR-03 (v=5)					
SiO ₂	6.58	7.38	15.83	9.16	11.4
TiO ₂	1.98	2.88	1.38	6.58	8.94
Al ₂ O ₃	0.00	2.21	6.03	3.73	4.12
MgO	0.55	0.00	0.26	0.4	0.00
MnO	0.7	0.00	0.00	0.56	0.00
K ₂ O	0.32	0.00	0.11	0.03	11.4
CaO	16.07	13.08	12.45	3.82	8.8
FeO	7.23	19.83	2.54	63.4	26.5
Y ₂ O ₃	7.62	4.29	2.11	0.00	3.43
La ₂ O ₃	20.22	14.7	18.85	3.53	12.16
Ce ₂ O ₃	26.87	24.22	28.4	6.31	17.8
Nd ₂ O ₃	11.29	7.82	6.88	2.44	5.85
ThO ₂	1.14	6.25	6.43	0.67	2.35
UO ₃	0.55	0.00	0.00	0.00	0.17

Πίνακας 6.6.6 Ορυκτά REE του δείγματος PR-02

PR-02 (v=4)				
SiO ₂	7.38	15.83	9.16	11.4
TiO ₂	2.88	1.38	6.58	8.94
Al ₂ O ₃	2.21	0.00	3.73	4.12
MgO	0.00	0.26	0.4	0.00
MnO	0.00	0.00	0.56	0.00
K ₂ O	0.00	0.11	0.03	0.00
CaO	13.08	12.45	3.82	8.8
FeO	19.83	2.54	63.4	26.5
Y ₂ O ₃	4.29	2.11	0.00	3.43
La ₂ O ₃	14.7	18.85	3.53	12.16
Ce ₂ O ₃	24.22	28.4	6.31	17.8
Nd ₂ O ₃	7.82	6.88	2.44	5.85
ThO ₂	6.25	6.43	0.67	2.35
UO ₃	0.00	0.00	0.00	0.17

Οξείδια Ti

Τα οξείδια Ti εντοπίστηκε σε τέσσερα δείγματα (PR-02, PR-03, PR-04, PR-05). Με εξαίρεση το δείγμα PR-02 τα οξείδια Ti είναι σε σύμφυση με ορυκτά REE (PR-03, PR-04 Σχ. 6.6.4) ή βρίσκονται στην γειτονία με μοναζίτη (PR-05). Στον πίνακα 6.6.7 φαίνεται η χημική σύσταση των οξειδίων.

Πίνακας 6.6.7 Οξείδια Ti
δειγμάτων PR-04 και PR-03

	PR-04	PR-03
SiO ₂	0.73	0.00
TiO ₂	94.67	96.41
K ₂ O	0.14	0.00
CaO	1.32	0.00
FeO	3.27	3.59
La ₂ O ₃	0.07	0.00
Ce ₂ O ₃	0.49	0.00
ThO ₂	0.16	0.00
Τύπος δομής με βάση 2 O		
Ti	0.962	0.980
Fe	0.037	0.041
Ca	0.019	0.000
Si	0.010	0.000
K	0.001	0.000
La	0.000	0.000
Ce	0.000	0.000
Th	0.000	0.000

Σιδηροπυρίτης

Σε μικρή ποσότητα έχει βρεθεί σιδηροπυρίτης στα δείγματα PR-05 και PR-07.

Χαλαζίας

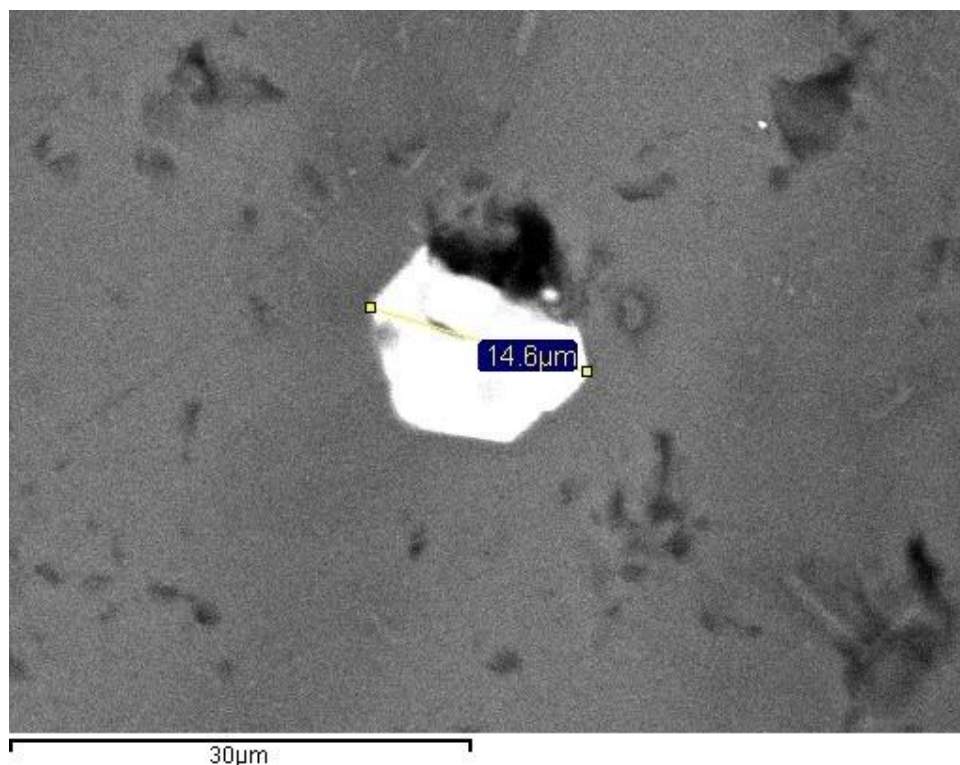
Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο χαλαζίας που παρατηρήθηκε μέσα στη χαλαζιακή φλέβα του δείγματος PR-04, ο οποίος όπως αναφέρθηκε είναι σκουρόχρωμος. Ένας από τους λόγους που ο χαλαζίας μπορεί να είναι σκουρόχρωμος είναι η ύπαρξη ραδιενεργών στοιχείων (Nassau and Prescott 1975). Είναι συχνό φαινόμενο στο κρυσταλλικό πλέγμα του χαλαζία να εισέρχονται πολύ μικρές ποσότητες άλλων στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά αποτελούν δομικές προσμίξεις (structural impurities) (Fanderlik 1991). Το U σύμφωνα με τον Fanderlik (1991) μπορεί να συμπεριληφθεί σε αυτή την κατηγορία στοιχείων. Στον αντίποδα ο Jung (1992, από τους Flem et al.

2002), θεωρεί πως το U δεν ανήκει σε αυτή την κατηγορία. Πέρα από δομικές προσμίξεις στον χαλαζία εντοπίζονται και μη δομικές προσμίξεις οι οποίες μπορεί να είναι επιφλυώσεις υπεργενών ορυκτών, διάφορα ορυκτά, ρευστά εγκλείσματα κ.α. (Fanderlik 1991). Έτσι λοιπόν αναλύθηκαν κόκκοι χαλαζία από το προαναφερθέν δείγμα. Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με το SEM, δείχνει πως κάποιοι κόκκοι (Σχ. 6.6.5) περιέχουν μικρή ποσότητα U (Πιν. 6.6.8). Σύγκριση με τιμές άλλων σκουρόχρωμων χαλαζίων.

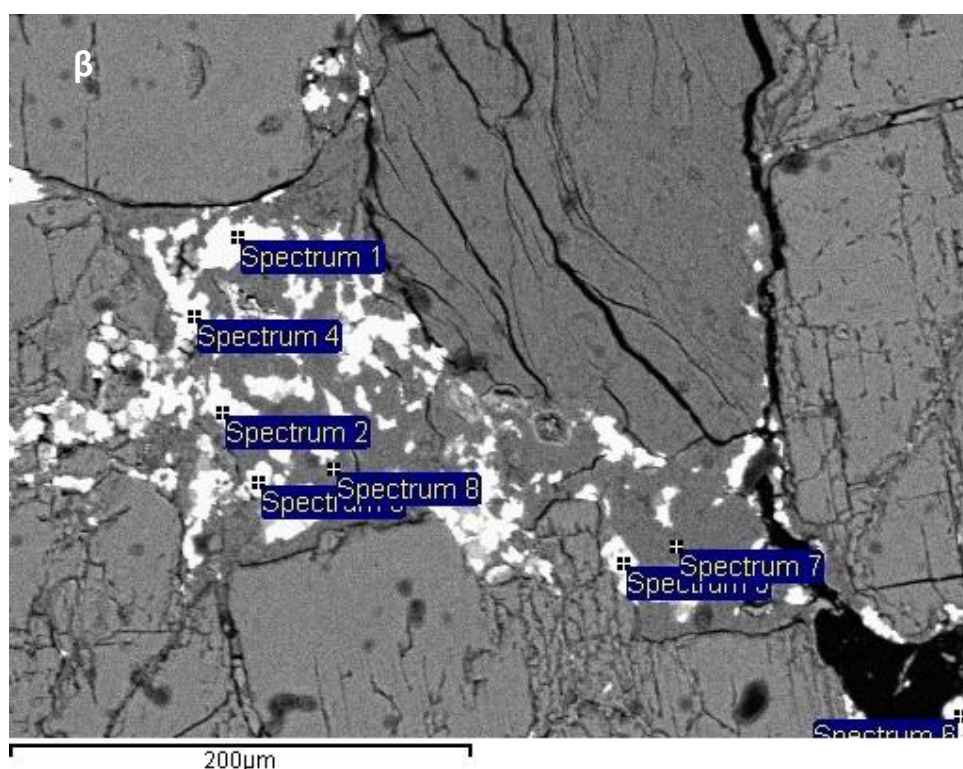
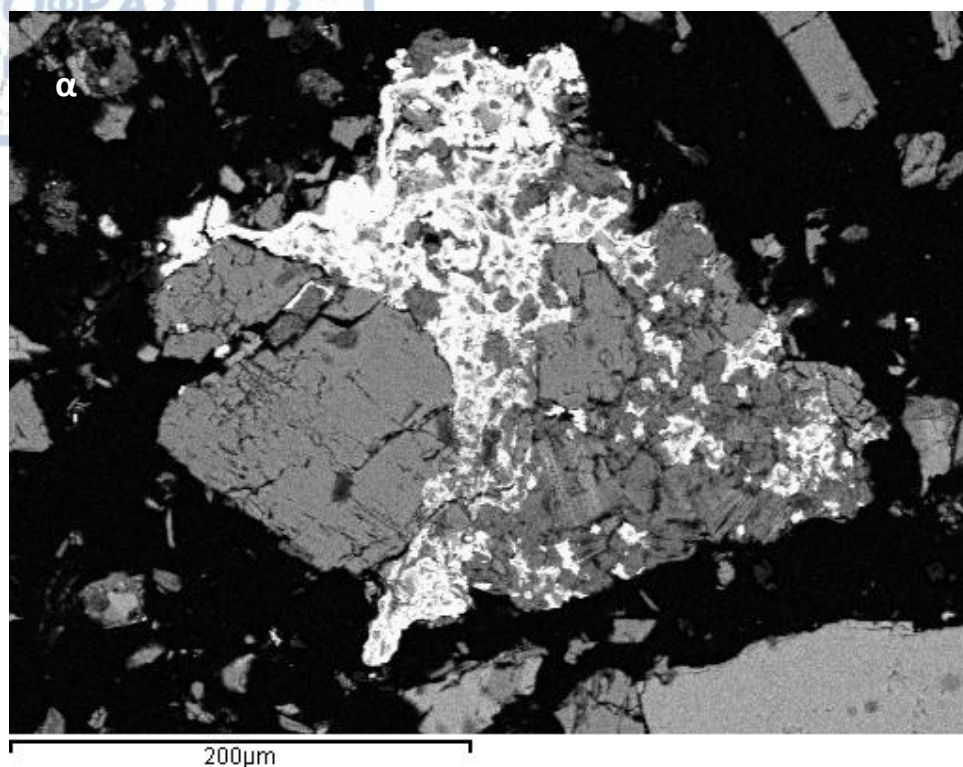
Με τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από τις αναλύσεις του SEM, δεν είναι δυνατή η εξακρίβωση της σχέσης του U με τον χαλαζία, δηλαδή αν πρόκειται για δομική ή μη δομική πρόσμιξη.

Πίνακας 6.6.8. Χαλαζίας δείγματος PR-04

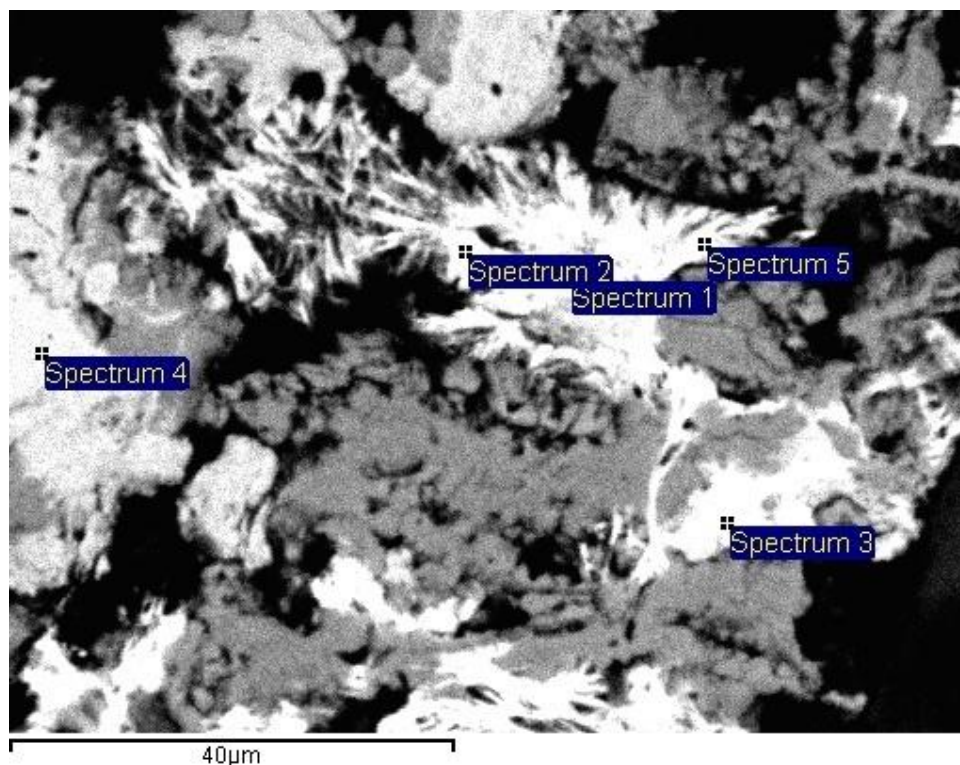
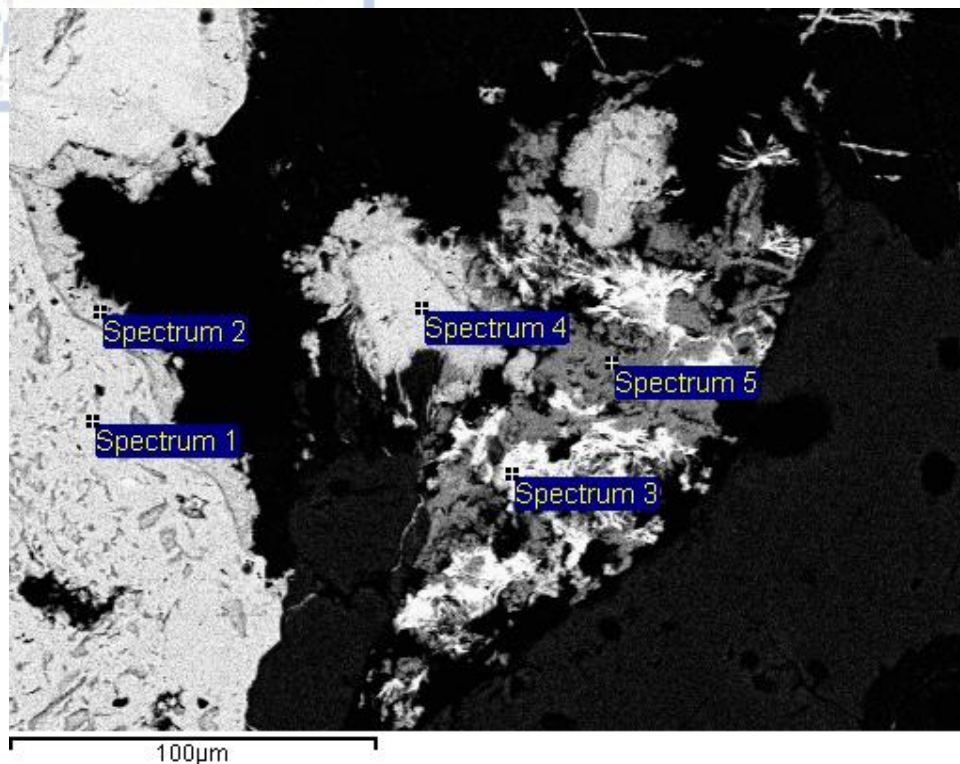
PR-04									
SiO ₂	99.8	97.77	99.75	99.59	99.86	99.33	99.36	99.20	99.95
UO ₃	0.52	2.23	0.25	0.41	0.14	0.67	0.64	0.80	0.05



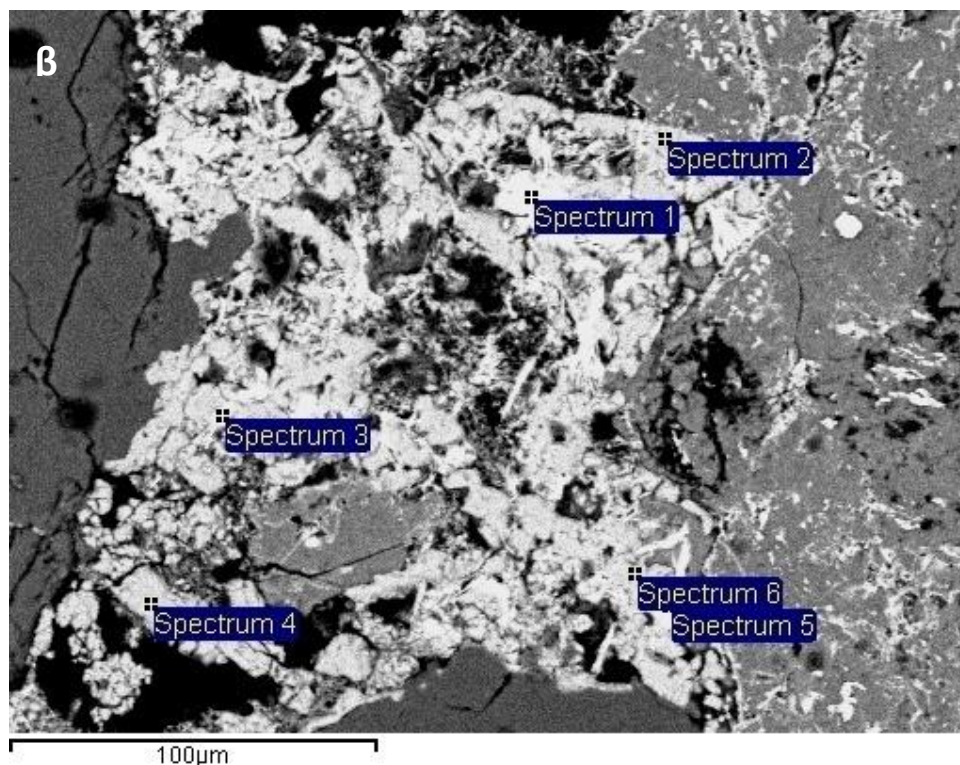
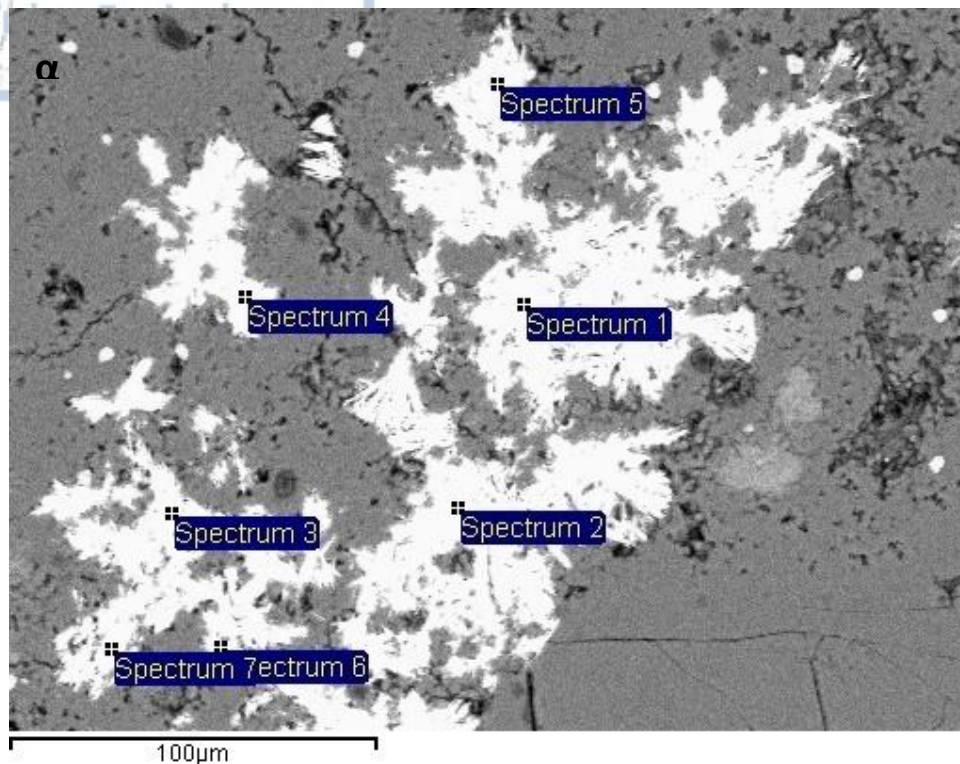
Σχήμα 6.6.1 Αλλανίτης του δείγματος PR-07



Σχήμα 6.6.2 Μοναζίτης δείγματος PR-05. Φάσμα 1 (Spectrum 1) έως και Φάσμα 6 (Spectrum 6) αντιστοιχούν στον μοναζίτη. Φάσμα 7 (Spectrum 7) και Φάσμα 8 (Spectrum 8) καολίνης. Οι αναλυτικοί πίνακες των χημικών αναλύσεων διαθέσιμοι έπειτα από επικοινωνία με τους συγγραφείς.



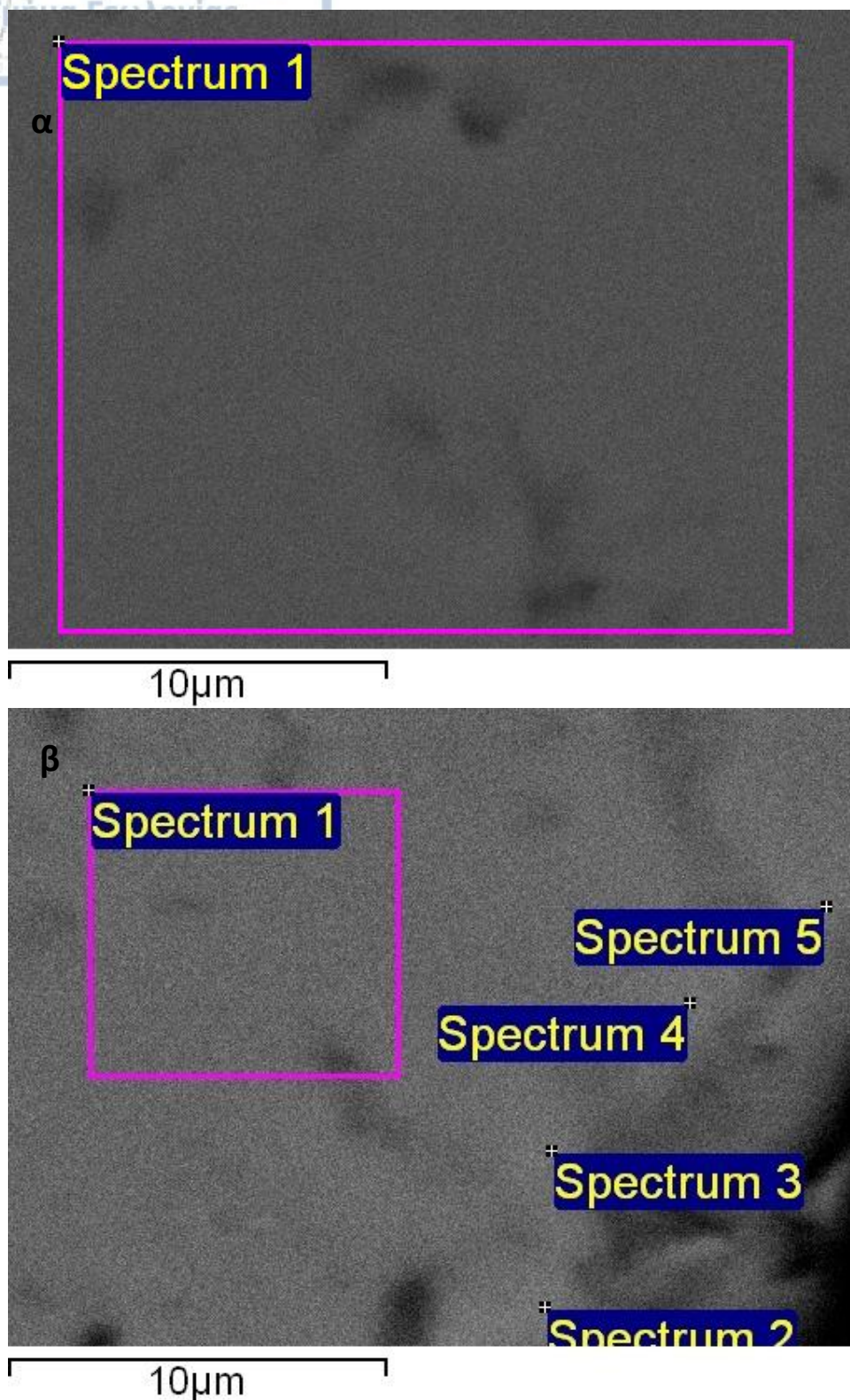
Σχήμα 6.6.3 Ορυκτά REE δείγματος PR-03 α) Φάσμα 1, Φάσμα 2, Φάσμα 4 αντιστοιχούν σε οξείδια Fe. Φάσμα 3 ορυκτό REE. Φάσμα 5 ρουτίλιο (Πιν. 5.2.7). β) όλα τα φάσματα αντιστοιχούν σε ορυκτά REE με εξαίρεση το Φάσμα 4 (Spectrum 4) το οποίο αφορά οξείδια Fe. Οι αναλυτικοί πίνακες των χημικών αναλύσεων διαθέσιμοι έπειτα από επικοινωνία με τους συγγραφείς.



Σχήμα 6.6.4 α) Ορυκτά REE δείγματος PR-04: Φάσμα 1 (Spect. 1), Φάσμα 2 (Spect. 2), Φάσμα 3 (Spect. 3), Φάσμα 4 (Spect. 4), Φάσμα 5 (Spect. 5), Φάσμα 6 (Spect. 6), Φάσμα 7 (Spect. 7)

β) Ορυκτά REE δείγματος PR-04: Φάσμα 1 (Spect. 1), Φάσμα 2 (Spect. 2), Φάσμα 3 (Spect. 3), Φάσμα 4 (Spect. 4), Φάσμα 5 (Spect. 5). Το Φάσμα 6 (Spect. 6) είναι ρουτίλιο (Πιν 5.2.7). Οι αναλυτικοί

πίνακες των χημικών αναλύσεων διαθέσιμοι έπειτα από επικοινωνία με τους συγγραφείς.



Σχήμα 6.6.5 Χαλαζίας από χαλαζιακή φλέβα δείγματος PR-04. α) Φάσμα 1 (Spectrum 1), β) Φάσμα 1 (Spectrum 1) Φάσμα 2 (Spectrum 2) Φάσμα 3 (Spectrum 3) Φάσμα 4 (Spectrum 4) Φάσμα 5 (Spectrum 5). Οι αναλυτικοί πίνακες των χημικών αναλύσεων διαθέσιμοι έπειτα από επικοινωνία με τους συγγραφείς.

7. Συζήτηση

Το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η αναζήτηση της παρουσίας στοιχείων της ομάδας των σπανίων γαιών στο γρανίτη του Παρανεστίου (Ν. Δράμας). Ο γρανίτης του Παρανεστίου αποτελεί τμήμα ενός μεγαλύτερου μαγματικού σώματος, γνωστό ως BBESP, το οποίο διείσδυσε στα μεταμορφωμένα πετρώματα της Μάζας της Ροδόπης (Soldatos et al. 2008). Στην περιοχή επίσης, έχουν εντοπιστεί συγκεντρώσεις ορυκτών U οι οποίες συνδέεται με αυτή τη μαγματική διείσδυση.

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν είναι γρανιτικά και πηγματιτικά. Ορυκτολογικά αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, μικροκλινή, ο οποίος έχει συχνά μυρμηκιτική σύμφυση στα όρια των κρυστάλλων του με το πλαγιόκλαστο, βιοτίτη και σε κάποια δείγματα και μοσχοβίτη. Ως επουσιώδη ορυκτά αναγνωρίστηκαν με τη βοήθεια του SEM, αλλανίτης, απατίτης, γρανάτης, ζirkόνιο, οξείδια Fe, μοναζίτης, οξείδια Ti και σιδηροπυρίτης. Εντοπίστηκαν και ορυκτά με υψηλές περιεκτικότητες σε REE ωστόσο δεν ήταν δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός τους με τη χρήση του SEM. Στα δείγματα δε βρέθηκαν ουρανιούχα ορυκτά. Ωστόσο, σε χαλαζιακή φλέβα βρέθηκαν κρύσταλλοι χαλαζία με μικρές ποσότητες U. Οι αλλοιώσεις που συναντώνται πιο συχνά στα δείγματα είναι η σερίκιτιωση και καολινίωση των πλαγιοκλάστων (πχ PR-4B, PR-05), ο αποχρωματισμός του βιοτίτη και η χλωριτίωσή του (πχ PR-02, PR-11). Κάποια από τα δείγματα διατρέχονται και από χαλαζιακές και ασβεστιτικές φλέβες (πχ PR-04, PR-10). Η ασβεστιτική φλέβα που αποτελεί το δείγμα PR-04B φέρει και τμήματα από το μητρικό πέτρωμα, έντονα αλλοιωμένα, γεγονός που υποδηλώνει την έντονη μεταμαγματική δράση στην περιοχή.

Συγκέντρωση U

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σχέση των αλλοιώσεων που προαναφέρθηκαν με τη συγκέντρωση U των δειγμάτων. Οι τιμές του U κυμαίνονται από 1.07ppm έως 10.1ppm και του Th από 7.44ppm έως 23ppm. Κάποιες από τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης U αντιστοιχούν σε δείγματα (PR-11, PR-07) που εμφανίζουν αλλοιώσεις παρόμοιας μορφής με αυτή που περιγράφηκε από τους Kotopoulos et al. (1982) και πιθανότατα συμπίπτουν με τις περιοχές γεωχημικών ανωμαλιών που συνδέονται με τις πηγματικές διεισδύσεις. Ωστόσο, οι τιμές του U και του Th σε

άλλα δείγματα (PR-02, PR-04,) ενδεχομένως να ελέγχονται από επουσιώδη ορυκτά όπως το ζirkόνιο.

Οι Papadopoulos et al. (2014) αναφέρουν περιεκτικότητες 7.52ppm σε U και 22.84ppm σε Th για το γρανίτη του Παρανεστίου ενώ για το γρανίτη Ελατιάς δίνονται τιμές 2.86-17.39ppm σε U και 18.67-32.43ppm σε Th. Τα δείγματα της παρούσας εργασίας έχουν τιμές U και Th μικρότερες ή ίσες με το γρανίτη της Ελατιάς. Συγκρίνοντας τις τιμές που δίνουν οι συγγραφείς για το γρανίτη του Παρανεστίου παρατηρήθηκε ότι μόνο ένα δείγμα (PR-07) έχει υψηλότερη συγκέντρωση σε U (10.1ppm) και μόνο ένα δείγμα (PR-03) έχει υψηλότερη συγκέντρωση σε Th (23.0ppm) σε σχέση με το δείγμα του Παρανεστίου (U=7.52ppm και Th=22.84ppm αντίστοιχα). Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν από τους Papadopoulos et al. (2014) είναι αναλλοίωτα σε αντίθεση με τα δείγματα της παρούσας εργασίας. Επομένως, το γεγονός αυτό ευθύνεται κατά πάσα πιθανότητα, για τη διαφορά στις περιεκτικότητες U, Th. Η άποψη αυτή ενισχύεται από τη μελέτη του λόγου Th/U. Ο παγκόσμιος μέσος όρος του λόγου Th/U ισούται με 4.5 (Rogers and Adams 1969 από τους Kotopouli et al. 1982). Στα δείγματα της παρούσας εργασίας ο λόγος Th/U, λαμβάνει τιμές από 1.65 έως 9.80. Το μεγάλο εύρος τιμών Th/U υποδεικνύει κινητοποίηση του U (Papadopoulos et al. 2014), η οποία πιθανώς να συνδέεται με τις πηγματιτικές διεισδύσεις ή τη μετέπειτα υδροθερμική δράση όπως υποστηρίζουν οι Kotopouli et al. (1982).

Σχέση U-Th-REE

Η σχέση μεταξύ αυτών των στοιχείων έχει μελετηθεί σε δύο κοιτάσματα ουρανίου στη Γαλλία (κοιτάσματα Margnac-Fanay και Le Bernardan) (Leroy and Turpin 1988). Τα κοιτάσματα αυτά φιλοξενούνται σε δύο διμαρμαρυγιακούς γρανίτες και είναι υδροθερμικής προέλευσης. Διακρίνονται τέσσερα στάδια υδροθερμικής δράσης και ένα στάδιο υπεργενούς επανακινητοποίησης (supergene remobilization). Παρατηρήθηκε πως υδατικά ρευστά τα οποία δεν περιέχουν ανιόντα, ή περιέχουν ανιόντα χλωρίου, δεν επηρεάζουν τη συγκέντρωση των REE στο πέτρωμα. Αντίθετα, διαλύματα πλούσια σε ανθρακικά και φωσφορικά ανιόντα επηρεάζουν τη συγκέντρωση των REE και κυρίως τις HREE, καθώς αυτές σχηματίζουν πιο σταθερά σύμπλοκα. Η θερμοκρασία των ρευστών δεν φαίνεται να επηρεάζει την δράση αυτή, τουλάχιστον έως τους 350°C θερμοκρασία όπου έφθασαν τα διαλύματα στα δύο κοιτάσματα. Κατά την υπεργενή μετακίνηση των REE σημειώνεται μείωση της

συγκέντρωσης, κυρίως των MREE και HREE, στα ανώτερα επίπεδα όπου επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες και σχηματίζεται ωτουνίτης και εμπλουτισμός τους σε βαθύτερα σημεία με επικράτηση αναγωγικών συνθηκών και σχηματισμό οξειδίων ουρανίου (sooty pitchblende). Η μετακίνηση σε βαθύτερα σημεία των REE έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιοχές όπως στο Pine Creek της Αυστραλίας (McLennan 1979, Taylor 1980 από τους Leroy and Turpin 1988). Το U μετακινείται κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, ενώ το Th παραμένει ανεπηρέαστο σε γενικές γραμμές αλλά μειώνεται λόγω δράσης αναγωγικών υδροθερμικών ρευστών πλούσιων σε CO₂. Τέλος κατά την κρυστάλλωση του ουρανινίτη οι LREE και οι MREE εισέρχονται στη κρυσταλλική δομή του ορυκτού, ενώ οι HREE, επειδή σχηματίζουν πιο σταθερά σύμπλοκα, παραμένουν στα υδροθερμικά ρευστά. Σε γενικές γραμμές ο ουρανινίτης στα δύο κοιτάσματα της Γαλλίας περιέχει σημαντική ποσότητα REE.

Όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν για την παρούσα διατριβή ειδικεύσης είναι επιφανειακά. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως στο γρανίτη του Παρανεστίου έχει βρεθεί απατίτης και δευτερογενής ασβεστίτης, επομένως είναι πιθανό η σύσταση των διαλυμάτων, στην περιοχή μελέτης, να είναι παρόμοια με τη σύσταση, των πλούσιων σε φωσφορικά και ανθρακικά ανιόντα, διαλυμάτων που περιγράφηκε από τους Leroy and Turpin (1988). Τα δείγματα της ομάδας Α έχουν πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε REE και εμφανίζουν κλασμάτωση LREE-HREE. Οι περιεκτικότητες σε Th και U των δειγμάτων της ομάδας Α είναι χαμηλές, με εξαίρεση το δείγμα PR-12 στο οποίο το Th παραμένει σε κανονικά επίπεδα. Η συμπεριφορά των REE στα δείγματα της πρώτης ομάδας συμβαδίζει με την περιγραφή των Leroy and Turpin (1988) και ενδέχεται σε βαθύτερα σημεία στο γρανίτη του Παρανεστίου, όπου οι φυσικοχημικές συνθήκες μετατρέπονται σε αναγωγικές, να έχουν συγκεντρωθεί REE. Παρομοίως και οι μειωμένες τιμές αιτιολογούνται καθώς επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες κοντά στην επιφάνεια. Οι μειωμένες τιμές Th ωστόσο μπορεί να υποδηλώνουν τη μετακίνησή του εξαιτίας της δράσης αναγωγικών διαλυμάτων. Τα δείγματα της ομάδας Β δε φαίνεται να έχουν επηρεαστεί από την δράση των ρευστών κρίνοντας από την συγκέντρωση REE, U και Th που κυμαίνονται στις τιμές που αναφέρεται στην βιβλιογραφία για τον γρανίτη του Παρανεστίου (Soldatos et al. 2001, Papadopoulos et al. 2014). Τέλος, το δείγμα της ομάδας Γ, εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε REE. Το δείγμα αυτό βρίσκεται κοντά στο δείγμα PR-4B, μια ασβεστιτική φλέβα, μεταμαγματικής προέλευσης, η οποία έχει διεισδύσει μέσα στο γρανίτη. Το Th και το U σε αυτό το δείγμα δε φαίνεται να έχουν

επηρεαστεί σημαντικά. Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται εμπλουτισμός REE σε αυτό το δείγμα χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Μοναζίτης

Από τα ορυκτά που προσδιορίστηκαν με το SEM ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του μοναζίτη. Τα αποτελέσματα του SEM δεν μπορούν να προσδιορίσουν επακριβώς τη χημική σύσταση του ορυκτού, δίνουν όμως μία γενική εικόνα για τα στοιχεία που συμμετέχουν στη δομή του ορυκτού. Οι Chang et al. (1990) εκθέτουν χημικές αναλύσεις μοναζιτών από διάφορα περιβάλλοντα. Με μία πρώτη σύγκριση η χημική σύσταση του μοναζίτη του δείγματος PR-05 ταιριάζει με τη χημική σύσταση μοναζίτη που βρέθηκε σε υδροθερμική φλέβα, μέσα σε συηνίτη στη Σερβία. Οι Schandl and Gordon (2004) έθεσαν κριτήρια για την αναγνώριση του μοναζίτη υδροθερμικής προέλευσης και το διαχωρισμό του από το μαγματικό μοναζίτη. Σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς (Schandl and Gordon 2004), ο μαγματικός μοναζίτης βρίσκεται ανάμεσα ή εγκλείεται μέσα σε πρωτογενή ορυκτά όπως οι άστριοι, ο βιοτίτης και ο χαλαζίας και οι κόκκοι του βρίσκονται διάσπαρτοι μέσα στο πέτρωμα. Ο υδροθερμικός μοναζίτης σχηματίζει συνήθως πολλούς κόκκους συγκεντρωμένους σε μία περιοχή του δείγματος, και συνδέεται με δευτερογενή φυλλοπυριτικά ορυκτά, και δευτερογενή αλβίτη, χαλαζία και αμφίβολο. Επιπρόσθετα, έχει κατά πολύ χαμηλότερες περιεκτικότητες σε ThO_2 , μικρότερες από 1.0 wt%, συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις του μαγματικού μοναζίτη (3-12 wt%). Με βάση τα παραπάνω κριτήρια, ο μοναζίτης που βρέθηκε στην περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται ως υδροθερμικός, καθώς βρίσκεται σε σύμφυση με καολινίτη, δευτερογενές φυλλοπυριτικό ορυκτό, μέσα σε κόκκο αλβίτη, και με τα μέχρι στιγμής δεδομένα έχει χαμηλές περιεκτικότητες σε Th.

Ορυκτά REE και οξείδια Ti

Σε τρία από τα δείγματα της παρούσας εργασίας (PR-02, PR-03 και PR-04) εντοπίστηκαν απροσδιόριστες ορυκτές φάσεις REE, σε στενή σύμφυση με οξείδια Ti. Οι Uher et al. (2015), μελέτησαν ορυκτά REE που προήλθαν από αλλοίωση αλλανίτη και απατίτη σε ένα γρανίτη Α τύπου στη περιοχή Stupne της Σλοβακίας. Από την αλλοίωση του απατίτη προέκυψαν ορυκτά της ομάδας του βριθόλιθου (britholite). Η αλλοίωση του αλλανίτη οδήγησε στη κρυστάλλωση ανθρακικών ορυκτών REE, βαστανιζίτη, ασβεσίτη, επιδότου, οξειδίων Ti, ψευδορουτιλίου κτλ. Η μορφή των

ορυκτών REE, καθώς και η στενή σχέση τους με οξείδια Ti που περιγράφονται από τους Uher et al. (2015), είναι όμοιες με την εικόνα που παρουσιάζουν τα απροσδιόριστα ορυκτά REE της παρούσας εργασίας (Σχ. 5.2.3. και Σχ. 5.2.4.). Οι ίδιοι συγγραφείς (Uher et al. 2015) υποστηρίζουν πως η διάσπαση του αλλανίτη και του απατίτη προκλήθηκε από την δράση ρευστών πλούσιων σε ανθρακικά και φθοριούχα ανιόντα. Όσον αφορά τα οξείδια Ti, θεωρείται πως προήλθαν από τον αλλανίτη, ο οποίος εμφανίζει υψηλές περιεκτικότητες σε Ti. Σύμφωνα με τους Vlach and Gualda (2007), οι υψηλές περιεκτικότητες Ti στον αλλανίτη είναι χαρακτηριστικές σε αλκαλικούς γρανίτες που συνδέονται με ανορογενετικά γεωτεκτονικά περιβάλλοντα. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι ο αλλανίτης που εντοπίστηκε στα δείγματα της παρούσας εργασίας, με τα μέχρι τώρα δεδομένα, δεν έχει υψηλές περιεκτικότητες σε Ti. Συγκεκριμένα οι αλλανίτες που αναφέρονται από τους Vlach and Gualda (2007) έχουν περιεκτικότητες Ti που κυμαίνονται από 2wt% έως 5wt% ενώ ο αλλανίτης από το Παρανέστι έχει αντίστοιχα μικρότερες περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 0.45% έως 0.58% (Πιν. 5.2.1).

Τα οξείδια Ti στη περίπτωση των πετρωμάτων του Παρανεστίου που μελετώνται θα μπορούσαν να προέρχονται από τη διάσπαση του τιτανίτη. Αν και στα δείγματα της παρούσας εργασίας δεν εντοπίστηκε τιτανίτης, η ύπαρξη του στο γρανίτη του Παρανεστίου αναφέρεται στη διατριβή του Σκλαβούνου (1981). Ο τιτανίτης, όταν αλλοιωθεί λόγω δράσης ρευστών, σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα, αντικαθίσταται από μοναζίτη, αλλανίτη, ρουτίλιο, ασβεστίτη και άλλα ορυκτά (Pan et al. 1993). Παρατηρήθηκε επίσης πως οι HREE και το U απομακρύνονται από το σύστημα ενώ οι LREE και το Th συμμετέχουν στη κρυστάλλωση των δευτερογενών ορυκτών. Τα δευτερογενή ορυκτά εντοπίζονται σε σπασίματα κρυστάλλων τιτανίτη ή και ανάμεσα στα όρια κόκκων (Pan et al. 1993).

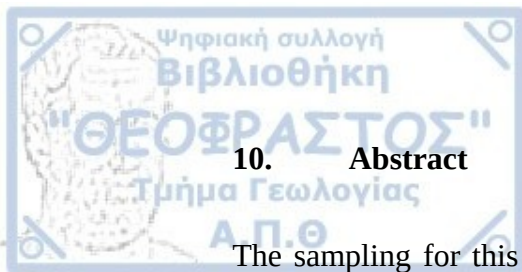
Συνοψίζοντας, η ύπαρξη REE σε ενδιαφέρουσες περιεκτικότητες δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί ή να αποκλειστεί με τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί μέχρι στιγμής. Η ύπαρξη ορυκτών REE σε ορισμένα δείγματα και η εμφανής δράση μεταμαγματικών ρευστών στη περιοχή μπορεί να υποδηλώνει τη μετακίνηση των REE μέσω των ρευστών αυτών και την απόθεση τους σε άλλες θέσεις. Κατά αυτό τον τρόπο μπορεί να εξηγηθεί η μειωμένη περιεκτικότητα σπανίων γαιών σε πολλά από τα δείγματα του πετρώματος.

8. Συμπεράσματα

- Η μελέτη των δειγμάτων του γρανίτη του Παρανεστίου έδειξε ότι σχεδόν όλα τα δείγματα είναι αλλοιωμένα, σε διαφορετικό βαθμό, ενώ αρκετά έχουν δεχθεί την επίδραση θερμών ρευστών που έχουν δημιουργήσει αποχρωματισμένους βιοτίτες, σερικιτίωση και χλωριτίωση.
- Η δράση μεταμαγματικών ρευστών είναι εμφανής στην περιοχή, καθώς πέρα από τις αλλοιώσεις έχουν βρεθεί χαλαζιακές και ασβεστιτικές φλέβες να διατρέχουν τα πετρώματα.
- Σε μερικές τομές εντοπίστηκαν ορυκτά REE τα οποία περιλαμβάνουν μοναζίτη, αλλανίτη και άλλες απροσδιόριστες ορυκτές φάσεις REE. Δεν έχουν εντοπιστεί ωστόσο ορυκτά ουρανίου.
- Μόνο ένα δείγμα είναι εμπλουτισμένο σε REE, δύο βρίσκονται στο εύρος τιμών που δίνουν προηγούμενες εργασίες για το γρανίτη του Παρανεστίου, ενώ όλα τα υπόλοιπα έχουν μειωμένη περιεκτικότητα σε REE σε σχέση με τα αναλλοίωτα γρανιτικά. Μεγαλύτερη συγκέντρωση έχουν οι ελαφριές σπάνιες γαίες συγκριτικά με τις βαριές.
- Οι συσχετίσεις και τα διαγράμματα των κύριων στοιχείων, των ιχνοστοιχείων και των REE δείχνουν ότι οι REE αυξάνονται με την αύξηση του CaO , του MnO και εν μέρει με το SiO_2 ενώ με τα οξείδια K_2O , Al_2O_3 , Na_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 και MgO έχουν αρνητική συσχέτιση.
- Οι ΣREE και οι LREE έχουν μέση θετική γραμμική συσχέτιση με το U και το Th, ενώ οι HREE έχουν ασθενή θετική γραμμική συσχέτιση με το U και το Th.
- Έχοντας υπόψη μόνο τα παραπάνω στοιχεία δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη ή όχι συγκεντρώσεων σπανίων γαιών στην περιοχή. Μία πιθανή ερμηνεία της περιορισμένης παρουσίας REE στα δείγματα είναι η απόσπαση των REE από τα αρχικά ορυκτά μέσω της δράσης μεταμαγματικών ρευστών και η απόθεσή τους σε βάθος, υπό αναγωγικές συνθήκες.
- Είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα στην περιοχή μελέτης, με περισσότερα δείγματα από θέσεις όπου έχει εντοπιστεί η παρουσία ουρανιούχων ορυκτών για τον καθορισμό της σχέσης της ουρανιούχου μεταλλοφορίας με τις REE.

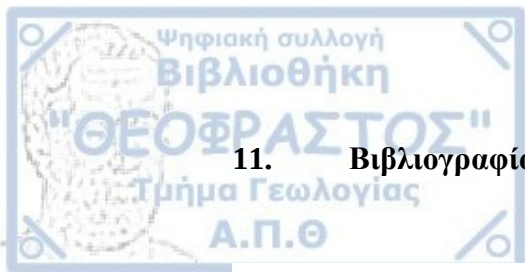
9. Περίληψη

Η δειγματοληψία έγινε στην περιοχή του Παρανεστίου Δράμας από το διμαρμαρυγιακό γρανίτη (γρανίτης Παρανεστίου) ο οποίος αποτελεί το ανατολικό τμήμα μίας μεγαλύτερης διείσδυσης γνωστή ως BBESP. Η περιοχή γεωτεκτονικά ανήκει στη Μάζα Ροδόπης και η ηλικία της διείσδυσης έχει υπολογιστεί ως Παλαιοκαινική-Ηώκαινική. Λήφθηκαν συνολικά 15 δείγματα, 12 από τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή λεπτών στιλπνών τομών και για τις χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και REE. Πρόκειται για γρανιτικά και πηγματιτικά δείγματα, τα οποία βρίσκονται κοντά σε σημεία γεωτρήσεων του ΙΓΜΕ όπου εντοπίστηκαν ουρανιούχα ορυκτά. Η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων περιέχει χαλαζία, πλαγιόκλαστο, μικροκλινή, βιοτίτη και μοσχοβίτη. Η δράση μεταμαγματικών ρευστών έχει αποτυπωθεί σε πολλά δείγματα με την ύπαρξη αποχρωματισμένων βιοτιτών, σερικιτίωσης, χλωριτίωσης, χαλαζιακών και ασβεστιτικών φλεβών, διάσπαρτου σκουρόχρωμου χαλαζία και σιδηροπυρίτη. Η παρατήρηση των δειγμάτων με τη χρήση του SEM έδειξε ότι σε τρεις από τις δώδεκα τομές εντοπίστηκαν ορυκτά σπανίων γαιών τα οποία περιλαμβάνουν μοναζίτη, αλλανίτη και άλλα, απροσδιόριστα ορυκτά REE. Η μορφή του μοναζίτη και των απροσδιόριστων ορυκτών υποδεικνύει τη δευτερογενή προέλευση τους. Σε στενή σύμφυση με τα ορυκτά αυτά συνήθως βρίσκεται ρουτίλιο. Στα δείγματα δεν έχουν βρεθεί ουρανιούχα ορυκτά. Η συγκέντρωση REE κυμαίνεται από 17.43ppm έως 287.3ppm. Συγκριτικά με τις τιμές προηγούμενων εργασιών μόνο ένα δείγμα φαίνεται να έχει εμπλουτιστεί σε σπάνιες γαίες ενώ εννέα δείγματα φαίνεται να έχουν μειωμένη συγκέντρωση REE. Το ουράνιο και το θόριο εμφανίζουν μέση θετική γραμμική συσχέτιση με τις REE στα δείγματα που αναλύθηκαν ωστόσο, με βάση τα παραπάνω δεδομένα, δεν μπορεί να περιγραφεί η σχέση της συγκέντρωσης ουρανίου με τις REE. Είναι απαραίτητη η επιπρόσθετη μελέτη της περιοχής για τον ακριβή καθορισμό της σχέσης των παραπάνω στοιχείων. Τέλος, η ύπαρξη σημαντικών συγκεντρώσεων REE δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί. Ενδέχεται να συντελέστηκε απόσπαση των REE από τα αρχικά ορυκτά και μεταφορά τους μέσω μεταμαγματικών ρευστών σε άλλες περιοχές του γρανίτη με την κρυστάλλωση νέων ορυκτών υπό ευνοϊκές γεωχημικές συνθήκες.



10. Abstract

The sampling for this current study was conducted in the region of Paranesti, Drama in N. Greece. The subject of the sampling was the two mica granite (Paranesti granite) that constitutes the eastern part of the BBESP plutonic intrusion. The BBESP pluton intruded the Rhodope Massif approximately at Paleocene-Eocene. Fifteen samples were collected, of which twelve were used for the preparation of thin polished sections and for the chemical analyses. The studied samples consist of granitic and pegmatitic rocks with the sampling region being in the proximity of old drillholes, performed by IGME in search of uranium mineralization. The mineralogical composition includes quartz, plagioclase, microcline, biotite and muscovite. The hydrothermal activity has been imprinted through the existence of bleached biotites, sericitization, chloritization, dark quartz veins, calcite veins and disseminated dark quartz and pyrite. In three thin sections REE minerals have been recognized with the use of SEM. The minerals include allanite, monazite and undefined REE oxides. Secondary origin of monazite and undefined REE minerals are suggested based on the SEM images. Rutile is commonly found in intergrown with the REE minerals. No uranium minerals were detected. The REE concentration values range between 17.43-287.3ppm. Comparing to the reported REE concentration in other studies, only one sample is enriched in REE while 9 samples have values lower than the average mean. Thorium and uranium exhibit positive linear correlation with the REE. Taking into consideration all the available data, no conclusions can be made about the relationship of the uranium mineralization with the REE and about a possible existence of REE mineralization. Further studies must be conducted in order to determine the relationship of uranium and REE. An initial hypothesis involves the REE extraction from primary minerals under the influence of post-magmatic fluids and the re-deposition under favorable geochemical conditions.



11. Βιβλιογραφία

Έντυπη Βιβλιογραφία

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

Brun, J. P., Sokoutis, D. (2007). Kinematics of the southern Rhodope core complex (North Greece). *International Journal of Earth Sciences*, 96(6), 1079-1099.

Castor, S. B., Hedrick, J. B. (2006). Rare earth elements. *Industrial minerals volume, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado*, 769-792.

Chang L.LY, Howie R.A., Zussman L. (1990). *Rock forming minerals: Non-silicates* (2nd edition). 5B.

Chen, Z. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of rare earths*, 29(1), 1-6.

Drew, L. J., Qingrun, M., Weijun, S. (1990). The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China. *Lithos*, 26(1), 43-65.

Fanderlik, I., 1991. *Silica Glass and Its Application*. Elsevier, Amsterdam.

Flem, B., Larsen, R. B., Grimstvedt, A., & Mansfeld, J. (2002). In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, 182(2), 237-247.

Georgiev, N., Pleuger, J., Froitzheim, N., Sarov, S., Jahn-Awe, S., & Nagel, T. J. (2010). Separate Eocene–Early Oligocene and Miocene stages of extension and



core complex formation in the Western Rhodopes, Mesta Basin, and Pirin Mountains (Bulgaria). *Tectonophysics*, 487(1), 59-84.

Henderson, P. (1984). *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, Amsterdam.

Jaireth, S., Hoatson, D. M., Miezeitis, Y. (2014). Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. *Ore Geology Reviews*, 62, 72-128.

Jones, C. E., Tarney, J., Baker, J. H., Gerouki, F. (1992). Tertiary granitoids of Rhodope, northern Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen. *Tectonophysics*, 210(3-4), 295-314.

Kanazawa, Y., Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of alloys and compounds*, 408, 1339-1343.

Kilias, A., Mountrakis, D. (1990). Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope massif. *Geologica Rhodopica*, 2, 100-116.

Kotopouli, C. N., Smith, A. Y., Brown, A. A., Lundberg, B. R. (1982). Petrographic relations and uranium distribution in the Skaloti granitoid complex, Paranestion District, Greek Macedonia. *Economic Geology*, 77(8), 1875-1892.

Krauskopf, K. B., Bird D. K. (1995). *Introduction to Geochemistry*. McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS, New York, NY.

Krohe, A., Mposkos, E. (2002). Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks. *Geological Society, London, Special Publications*, 204(1), 151-178.

Leroy, J. L., Turpin, L. (1988). REE, Th and U behaviour during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment. *Chemical Geology*, 68(3), 239-251.

Massari, S., Ruberti, M. (2013). Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36-43.

Meinhold, G., Reischmann, T., Kostopoulos, D., Frei, D., Larionov, A. N. (2010). Mineral chemical and geochronological constraints on the age and provenance of the eastern Circum-Rhodope Belt low-grade metasedimentary rocks, NE Greece. *Sedimentary Geology*, 229(4), 207-223.

Nassau, K., Prescott, B. E. (1975). A reinterpretation of smoky quartz. *Physica status solidi (a)*, 29(2), 659-663.

Pan, Y., Fleet, M. E., & MacRae, N. D. (1993). Late alteration in titanite (CaTiSiO₅): redistribution and remobilization of rare earth elements and implications for U/Pb and Th/Pb geochronology and nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2), 355-367.

Papadopoulos A., Christofides G., Koroneos A., Papastefanou C., Stoulos S. (2014) Distribution of ²³⁸U, ²³²Th and ⁴⁰K in plutonic rocks of Greece. *Chemie Erde* 74 (4), 749-764.

Papanikolaou, D., Panagopoulos, A. (1981). On the structural style of southern Rhodope, Greece. *Geologica Balcanica*, 11(3), 13-22.

Pipera, K. (2015). Study of the high potassium magmatism in Northern Greece: implications for the mantle geochemistry and the geodynamic evolution of the area. Unpublished Ph. D. thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, 302pp.

Schandl, E. S., & Gorton, M. P. (2004). A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 99(5), 1027-1035.

Sklavounos, S., Filippidis, A. (1989). Meta-autunite and autunite occurrence in the Dipotama granite, Drama, North Greece. *Geologica Rhodopica*, 1, 431-437

Sokoutis, D., Brun, J. P., Van Den Driessche, J., Pavlides, S. (1993). A major Oligo-Miocene detachment in southern Rhodope controlling north Aegean extension. *Journal of the Geological Society*, 150(2), 243-246.

Soldatos, T., Koroneos, A., Kamenov, B. K., Peytcheva, I., von Quadt, A., Christofides, G., Sang, H. (2008). New U-Pb and Ar-Ar mineral ages for the Barutin-Buynovo-Elatia-Skaloti-Paranesti batholith (Bulgaria and Greece): refinement of its debatable age. *Geochem Mineral Petrol*, 46, 85-102.

Soldatos, T., Koroneos, A., del Moro, A., Christofides, G. (2001). Evolution of the Elatia plutonite (Hellenic Rhodope Massif, N. Greece). *Chemie der Erde-Geochemistry*, 61(2), 92-116.

Turpaud, P. (2006). Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for the UHP relicts occurrences and suture identification in the Central Rhodope, Northern Greece. Unpublished Ph. D. thesis, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, 107pp.

Uher, P., Ondrejka, M., Bačík, P., Broska, I., & Konečný, P. (2015). Britholite, monazite, REE carbonates, and calcite: Products of hydrothermal alteration of allanite and apatite in A-type granite from Stupné, Western Carpathians, Slovakia. *Lithos*, 236, 212-225.

Vlach, S. R., Gualda, G. A. (2007). Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*, 97(1), 98-121.

Voncken, J. H. L. (2016). *The Rare Earth Elements: An Introduction*. Delft: Springer

Zhongxin, Y., Ge, B., Chenyu, W., Zhongqin, Z., Xianjiang, Y. (1992). Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. *Applied Geochemistry*, 7(5), 429-442.



Θεοδόσογλου Ε., Κορωναίος Α., Σολδάτος Τ., Σκλαβούνος Σ. (2001). Γεωχημεία και πετρογένεση του γρανίτη του Παρανεστίου (Κεντρική Ροδόπη). 2ο Συνέδριο της επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας, 84-94.

Λυμπεροπούλου, Θ. (1996). Προσδιορισμός και ανάκτηση σπάνιων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ. Διδακτορική Διατριβή, Χημικό Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 183σ

Σκλαβούνος, Σ. (1981). Ο γρανίτης του Παρανεστίου (Ορυκτολογία-Πετρογραφία). Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 175σ.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

Rare Earth Elements (2011) Ανακτήθηκε από www.mineralsUK.com