



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΜΑΡΙΑ Δ. ΑΤΣΑΛΟΥ

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΕ
ΚΑΡΣΤΙΚΟΥΣ ΒΩΞΙΤΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2020





ΜΑΡΙΑ Δ. ΑΤΣΑΛΟΥ

Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ:5390

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΕ
ΚΑΡΣΤΙΚΟΥΣ ΒΩΞΙΤΕΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΤΩΝΙΟΣ Α. ΚΟΡΩΝΑΙΟΣ



© Μαρία Δ. Ατσάλου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2020 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΕ ΚΑΡΣΤΙΚΟΥΣ ΒΩΞΙΤΕΣ – Διπλωματική Εργασία

© Maria D. Atsalou, School of Geology A.U.TH., Dept. of Mineralogy- Petrology- Economic Geology, 2020 All rights reserved.

GEOCHEMICAL RESEARCH ON THE FINDINGS OF RARE EARTH ELEMENTS IN KARST BAUXITES – Bachelor Thesis

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.

Εικόνα Εξωφύλλου: <https://www.shutterstock.com/image-illustration/3d-rendering-rare-earth-elements-1412139725>





Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
2. ΒΩΞΙΤΕΣ.....	3
2.1 Γενικά για τους βωξίτες	3
2.1.1: Ιστορική αναδρομή και ορισμός κοιτασμάτων βωξίτη	3
2.1.2: Κατανομή των κοιτασμάτων βωξίτη στον γεωλογικό χρόνο	3
2.1.3: Μητρικά πετρώματα βωξίτη και χώρες παραγωγής του	3
2.1.4: Κριτήρια διάκρισης βωξιτών και κατηγορίες τους	4
2.1.5: Τυπική σύσταση και μορφή βωξιτών	5
2.1.6: Χρήσεις των βωξιτών	6
2.2 Καρστικοί βωξίτες	8
2.2.1: Δημιουργία καρστικών βωξιτών	8
2.2.2: Γενετικές κατηγορίες καρστικών βωξιτών	9
2.2.3: Τοπική και χρονική κατανομή των καρστικών βωξιτών.....	10
2.2.4: Χημική και ορυκτολογική σύσταση καρστικών βωξιτών	11
2.2.5: Λιθολογικά χαρακτηριστικά των καρστικών βωξιτών.....	12
2.2.6: Εξέλιξη καρστικών βωξιτών με βάση τη γεωγραφική τους θέση.....	14
3. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ.....	14
3.1 Γενικά για τις σπάνιες γαίες (REE).....	14
3.2 Ορυκτά των σπανίων γαιών	16
3.3 Κοιτάσματα σπανίων γαιών	18
3.4 Χρήσεις των σπανίων γαιών.....	19
4. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	20
4.1 Ελλάδα	20
4.2 Τουρκία	26
4.3 Κίνα.....	31
5. Συζήτηση – Συμπεράσματα	38
6. Περίληψη	41
7. Abstract.....	41
8. Βιβλιογραφία.....	42



Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια εκθετική αύξηση στην κατανάλωση σπανίων γαιών (REE) που οφείλεται κυρίως στην ευρεία τους χρήση για την παραγωγή πληθώρας καταναλωτικών αγαθών, με αποτέλεσμα να έχει αυξηθεί σημαντικά η ζήτηση τους. Εφόσον όμως, προς το παρόν, η Κίνα κατέχει το 90% της παγκόσμιας παραγωγής σπανίων γαιών και με το πέρασ του χρόνου μειώνει συνεχώς το ποσοστό των εξαγωγών τους, γεννώνται θέματα εξάρτησης και διαθεσιμότητας. Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω είναι μια συλλογική προσπάθεια εντοπισμού εναλλακτικών πηγών σπανίων γαιών παγκοσμίως με σκοπό την επίτευξη αυτοδυναμίας. Επομένως, διεξάγονται αναλύσεις σε πετρώματα που θεωρούνται πιθανοί φορείς σπανίων γαιών, με ένα από αυτά να είναι οι καρστικοί βωξίτες, καθώς μέχρι στιγμής φαίνεται να διαθέτουν ικανοποιητικές περιεκτικότητες σπανίων γαιών σε πολλές περιοχές του κόσμου. Λόγω αυτού του γεγονότος, εκπονήθηκε η παρούσα εργασία στα πλαίσια του προγράμματος προπτυχιακών σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. και έχει ως κύριο στόχο την συμβολή στην έρευνα για αναζήτηση σπανίων γαιών στους καρστικούς βωξίτες και την εύρεση πιθανών συσχετίσεων της περιεκτικότητας των βωξιτών με τα γεωχημικά τους χαρακτηριστικά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή του τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας Αντώνη Κορωναίο για την καθοδήγηση, τον χρόνο, τις συμβουλές και την βοήθεια που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Φώτη Κυριακίδη για την βοήθεια του στην κατασκευή διαγραμμάτων και στις επιμέρους λεπτομέρειες για την σωστή δομή της εργασίας.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βωξίτες, κυρίως λόγω των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα για την δημιουργία τους αλλά και της σύστασης των μητρικών τους πετρωμάτων θεωρούνται φορείς ικανών ποσοτήτων σπανίων γαιών. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι οι καρστικοί βωξίτες περιέχουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες από ότι οι πρωτογενείς (Binnemans et al. 2015), ενώ παράλληλα οι καρστικοί βωξίτες περιέχουν σημαντικό ποσοστό σε σπάνιες γαίες κυρίως ως δευτερογενής πηγή – στα κατάλοιπα τους μετά από κατεργασία με την μέθοδο Bayer (Klauber et al. 2011). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα καρστικών βωξιτών από περιοχές της Ελλάδας (ζώνη Παρνασσού Γκιώνας), της Κίνας (Longhe, Guanghi και Tianyang) και της Τουρκίας (Konya).

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά των βωξιτών, αναφέρεται ο τρόπος σχηματισμού τους ενώ παράλληλα διαχωρίζονται τα είδη τους και αναλύεται η σύσταση και οι χρήσεις τους. Το δεύτερο κομμάτι του κεφαλαίου εστιάζει στους καρστικούς βωξίτες, δίνοντας έμφαση στις λεπτομέρειες των συνθηκών που επιτρέπουν τη δημιουργία τους, τις χρονικές περιόδους όπου υπήρξε η μέγιστη παραγωγή καρστικού βωξίτη και τις περιοχές στις οποίες υπάρχουν τα βασικότερα κοιτάσματά του παγκοσμίως.

Το δεύτερο κεφάλαιο επικεντρώνεται στις σπάνιες γαίες με αναφορά στα κύρια γεωχημικά χαρακτηριστικά και τις χρήσεις τους. Στο επόμενο κεφάλαιο περιγράφονται οι περιοχές που μελετήθηκαν κατά την εκπόνηση της εργασίας ενώ συγχρόνως περιλαμβάνονται πίνακες με τις αναλύσεις των δειγμάτων καθώς των συντελεστών συσχετισμού μεταξύ κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων της κάθε μιας. Ακολουθεί συζήτηση των αποτελεσμάτων ενώ παρατίθεται ένας ολικός συσχετισμός μεταξύ των δειγμάτων όλων των περιοχών με τα στοιχεία των σπανίων γαιών.

Τέλος, γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν και δίνεται το τελικό συμπέρασμα.

2. ΒΩΞΙΤΕΣ

2.1 Γενικά για τους βωξίτες

2.1.1: Ιστορική αναδρομή και ορισμός κοιτασμάτων βωξίτη

Ο βωξίτης αναγνωρίστηκε αρχικά ως μετάλλευμα αλουμινίου (Al) στο χωριό Les Baux της νότιας Γαλλίας από τον Γάλλο γεωλόγο P. Berthier το 1821. Έπειτα, το 1844, ένας άλλος Γάλλος επιστήμονας ο Dufrenoy έδωσε στον σχηματισμό αυτόν το σημερινό του όνομα λόγω της περιοχής στην οποία είχε εντοπιστεί πρώτη φορά (Gamaletsos 2014). Πιο συγκεκριμένα, οι βωξίτες είναι πετρώματα ή σχηματισμοί που διαθέτουν μεγάλες περιεκτικότητες σε ορυκτά υδροξειδίου του αργιλίου. Αυτά δημιουργούνται όταν λαμβάνει χώρα αποσάθρωση αργιλοπυριτικών ορυκτών υπό τροπικές συνθήκες, γεγονός που καθιστά τους βωξίτες υπολειμματικούς σχηματισμούς, που κατά κανόνα περιέχουν λίγο σίδηρο και λίγο SiO_2 . Από βιομηχανικής άποψης, βωξίτης είναι ένα υλικό που εμφανίζεται στην φύση και μπορεί να υποστεί επεξεργασία με την μέθοδο Bayer με αποτέλεσμα να δημιουργήσει μεγάλης καθαρότητας αλουμίνιο, γεγονός που τον καθιστά τη βασική πηγή παραγωγής του (Gow & Lozej 1993).

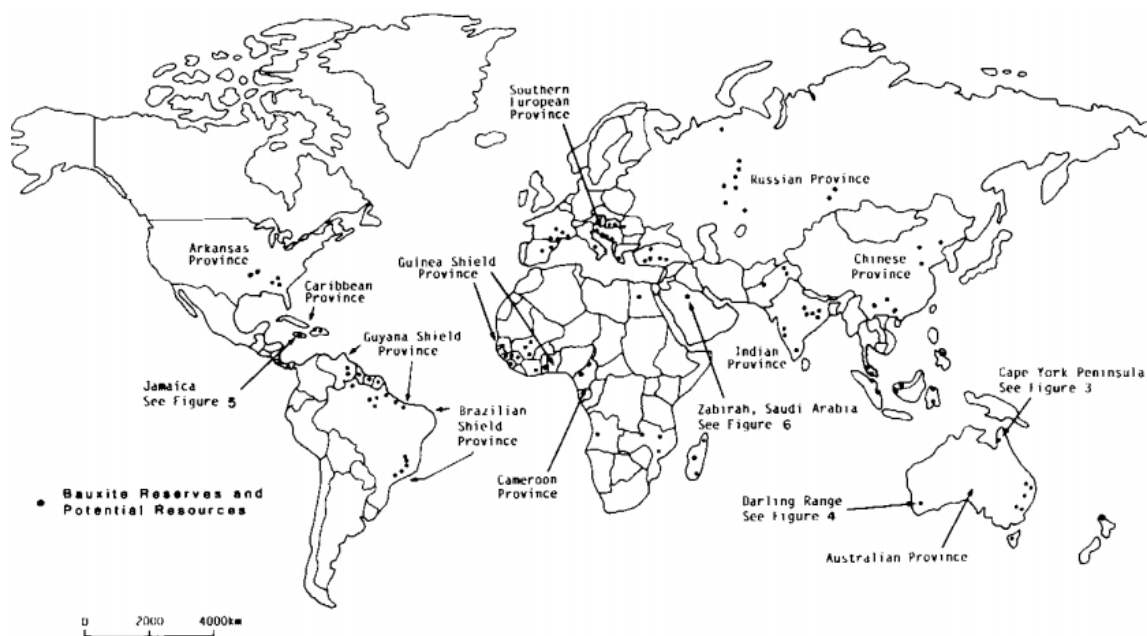
2.1.2: Κατανομή των κοιτασμάτων βωξίτη στον γεωλογικό χρόνο

Ο βωξίτης εντοπίζεται σε όλη την χρονολογική ακολουθία από το Δεβόνιο έως και σήμερα, ενώ η κατανομή του κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου υποδηλώνει ότι το τέλος του Παλαιοζωικού, το Μέσο-Άνω Κρητιδικό και το Μέσο-Άνω Τριαδικό ήταν οι περίοδοι που ευνόησαν περισσότερο τον σχηματισμό του (Gow & Lozej 1993). Η παρουσία κοιτασμάτων βωξίτη σε μια περιοχή είναι εξαιρετικής στρωματογραφικής σημασίας καθώς υποδεικνύει την παρουσία μεγάλων περιόδων όπου τα μητρικά πετρώματα του βωξίτη βρίσκονταν σε επιφανειακές συνθήκες, υπήρχε ηρεμία και απουσία απόθεσης υλικών ενώ παράλληλα κυριαρχούσε η επιφανειακή διάβρωση, αποσάθρωση και εξαλλοίωση τους (Harder 1949).

2.1.3: Μητρικά πετρώματα βωξίτη και χώρες παραγωγής του

Ο βωξίτης μπορεί να προκύψει από πολλούς τύπους πετρωμάτων ή των παραγώγων της εξαλλοίωσης τους, όμως γενικά, κατάλληλα μητρικά πετρώματα για την δημιουργία του θεωρούνται τα πετρώματα που είναι πλούσια σε Al_2O_3 και περιέχουν σχετικά μεγάλο ποσοστό ευδιάλυτων συστατικών. Τα παγκόσμια κοιτάσματα βωξίτη απεικονίζονται στο σχήμα 1. Αναλυτικότερα, σημαντικά κοιτάσματα βωξίτη βρίσκονται μέσα σε ασβεστόλιθους, όπως στην Ευρώπη και την περιοχή της Μεσογείου. Επιπλέον, κοιτάσματα βωξίτη που έχουν ως μητρικό

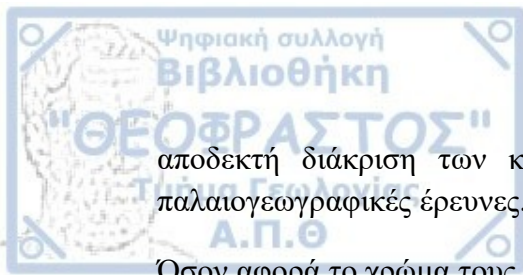
πέτρωμα διορίτη, συηνίτη, γρανίτη, μεταμορφωμένα ηφαιστειακά και ιζηματογενή βρίσκονται στην Γουιάνα, την Μαλαισία και τις Ολλανδικές Ινδίες. Ακόμη, βωξίτης που έχει προκύψει από νεφελιτικό συηνίτη και φωνόλιθο εντοπίζεται στην Αμερική, την Βραζιλία κ.ά. Επίσης, βωξίτες με μητρικό πέτρωμα σχιστόλιθο, φυλλίτη και αρκόζη εντοπίζονται στην περιοχή της Γαλλικής Γουινέας και στη Χρυσή Ακτή. Τέλος, μητρικό πέτρωμα για βωξίτες αποτελεί και ο βασάλτης (κεντρική Ινδία) και οι άργιλοι (νότια Γεωργία και Αλαμπάμα των Η.Π.Α.). Εκτός φυσικά από τον τύπο του μητρικού πετρώματος, η σύσταση του υπόγειου νερού, οι τοπογραφικές αλλαγές και οι κλιματικές συνθήκες (κυρίως θερμοκρασία και βροχή) επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό του βωξίτη (Harder 1949). Κατά τη δημιουργία του, τα ευδιάλυτα στοιχεία (MgO , CaO , Na_2O , K_2O , MnO , SiO_2) απομακρύνονται από το αρχικό πέτρωμα, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του σε Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 (βλ. πίνακα 1). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η σύσταση των βωξιτών να φτάνει και ίσως να ξεπερνάει το 60% σε Al_2O_3 , να πλησιάζει το 25% σε Fe_2O_3 και το 4,5% σε TiO_2 (<https://player.slideplayer.gr/8/2333479/#>).



Σχήμα 1: Παγκόσμια κοιτάσματα βωξίτη (Gow & Lozej 1993)

2.1.4: Κριτήρια διάκρισης βωξιτών και κατηγορίες τους

Τα κοιτάσματα βωξιτών έχουν κατηγοριοποιηθεί χρησιμοποιώντας πληθώρα κριτηρίων, συμπεριλαμβανομένων της ορυκτολογίας, της χημικής τους σύστασης, της γεωμορφολογίας της περιοχής τους και των τύπων των μητρικών τους πετρωμάτων (Gow & Lozej 1993). Τα κριτήρια που θα αναφερθούν παρακάτω είναι το χρώμα και η θέση απόθεσης των βωξιτών σε συνδυασμό με τον τρόπο σχηματισμού τους και την φύση του μητρικού τους πετρώματος. Το πρώτο κριτήριο είναι σημαντικό καθώς μια απλή παρατήρηση παρέχει πληροφορίες για το τι ορυκτά ενδέχεται να περιέχει το συγκεκριμένο κοιτάσμα, και το δεύτερο κριτήριο είναι η πιο διαδεδομένη και γενικώς



αποδεκτή διάκριση των κοιτασμάτων βωξίτη και στηρίζεται σε γενετικές και παλαιογεωγραφικές έρευνες.

Όσον αφορά το χρώμα τους λοιπόν, χωρίζονται σε τέσσερις επιμέρους τύπους:

- Κόκκινους ή καστανοκόκκινους που δηλώνουν την παρουσία αιματίτη,
- Κίτρινους, που υποδεικνύουν την ύπαρξη γκαιτίτη,
- Γκρίζους, που φανερώνουν μικρή περιεκτικότητα σε οξείδια σιδήρου
- Λευκούς, που δεν περιέχουν καθόλου οξείδια σιδήρου.

Όσον αφορά την θέση απόθεσης τους, τον τρόπο σχηματισμού τους και τα μητρικά τους πετρώματα, διακρίνονται σε τρεις υποκατηγορίες, τους λατεριτικούς, τους καρστικούς και τους βωξίτες τύπου Tikhvin (Bardossy & Combes 1999).

- Οι **λατεριτικοί** βωξίτες δημιουργούνται λόγω της επίδρασης τροπικών κλιματικών συνθηκών (χημική αποσάθρωση) σε αργιλοπυριτικά κυρίως πετρώματα (Πηλιχού 2018), ανευρίσκονται ακριβώς επάνω από τα μητρικά τους πετρώματα και σε αυτούς εντοπίζουμε εκ των άνω προς τα κάτω πέντε συγκεκριμένους ορίζοντες (<https://player.slideplayer.gr/8/2333479/#>)

1. Ορίζοντας πλούσιος σε σιδηρούχα οξείδια (ferricrete)
2. Βωξιτικός ορίζοντας
3. Σαπρολιθική ζώνη (πλούσια σε φυλλοπυριτικά ορυκτά)
4. Αποσαθρωμένο μητρικό πέτρωμα
5. Υγιές μητρικό πέτρωμα

Λατεριτικοί βωξίτες εντοπίζονται στην Αμερική, το Βιετνάμ και την Βενεζουέλα και κυριαρχούν το 80% των αποθεμάτων παγκοσμίως (Πηλιχού 2018).

- Οι **καρστικοί** βωξίτες, που καλύπτουν ένα μέρος ή εξολοκλήρου τις καρστικοποιημένες επιφάνειες ασβεστολίθων, δολομιτών και σπανιότερα μαργών και θα αναλυθούν στο τελευταίο κομμάτι του κεφαλαίου,
- Και τέλος, οι βωξίτες **τύπου Tikhvin**, που βρίσκονται πάνω από τις διαβρωμένες επιφάνειες αργιλοπυριτικών πετρωμάτων, καθώς αποτελούν προϊόν της διάβρωσης των λατεριτικών βωξιτικών κοιτασμάτων.

Σύμφωνα με υπολογισμούς, το 88% του φυσικώς εμφανιζόμενου βωξίτη είναι λατεριτικού τύπου, το 11% είναι καρστικού τύπου, ενώ λιγότερο από το 1% ανήκει στον τύπο Tikhvin (Bardossy & Combes 1999).

2.1.5: Τυπική σύσταση και μορφή βωξιτών

Τα τρία κύρια ορυκτά των βωξιτών είναι ο γκιψίτης, ο μπαιμίτης και το διάσπορο. Συγκεκριμένα, ο γκιψίτης απαντάται κυρίως στις αποθέσεις του Τεταρτογενούς και στους πρωτογενείς (ή λατεριτικούς) βωξίτες, ενώ ο μπαιμίτης και το διάσπορο βρίσκονται κυρίως στους καρστικούς βωξίτες. Μίγμα μπαιμίτη και γκιψίτη

συναντάται σε παλαιότερες αποθέσεις του Καινοζωικού, ενώ μόνο μπαιμίτης περιλαμβάνεται κυρίως σε Παλαιοζωικές και Μεσοζωικές αποθέσεις. Παραδείγματος χάριν, ο βωξίτης στην Ελλάδα περιέχει μπαιμίτη ή διάσπορο, και όχι γκιψίτη, με αποτέλεσμα να έχει χαμηλή απώλεια πύρωσης.

Εκτός από τα προαναφερθέντα τρία ορυκτά, οι βωξίτες μπορεί να αποτελούνται από υδροξείδια ή οξείδια του σιδήρου και υδροαργιλικά ορυκτά (κυρίως καολινίτης και αλουσίτης). Ακόμα ίσως περιέχουν οξείδια του τιτανίου και του μαγγανίου και κάποια σουλφίδια του σιδήρου (βασικά σιδηροπυρίτης και μαρκασίτης), ενώ είναι πολύ πιθανό να υπάρχει και πληθώρα άλλων στοιχείων (P, Ni, V, Ga, U, Cr, Ni, F κ.ά.). Το τιτάνιο και το μαγγάνιο είναι τα επιβλαβή στοιχεία των βωξιτών και η ποσότητα τους δεν πρέπει να ξεπερνά το 1,5% σε Mn, και 1,8% σε Ti.

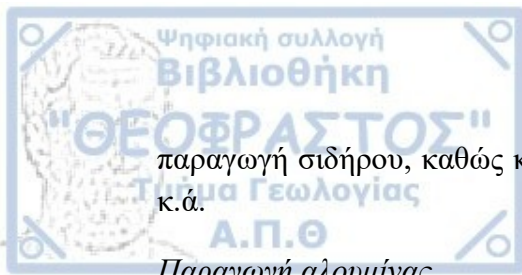
Πίνακας 1: Τυπική σύσταση βωξίτη (Πηλίου 2018)

Στοιχείο	Ποσότητα	Ορυκτολογική σύσταση
Αλουμίνα	Al_2O_3 35-65%	Γκιψίτης Μπαιμίτης Διάσπορο
Πυρίτιο	SiO_2 0,5-10%	Χαλαζίας Καολίνης Οπάλιος
Οξείδιο του σιδήρου	Fe_2O_3 2-30%	Αιματίτης Γκαιτίτης
Οξείδιο του τιτανίου	TiO_2 0,5-8%	Ανατάσης Ρουτίλιο
Οξείδιο του ασβεστίου	CaO 0-55%	Ασβεστίτης Δολομίτης Μαγνησίτης

Η κατάσταση της δομής τους ποικίλει, καθώς μπορεί και να μην διαθέτουν συγκεκριμένη δομή, είτε να είναι στρωματοποιημένοι, κοκκώδεις, σχιστολιθικής μορφής, τελείως συμπαγείς ή εκτενώς ψευδομορφικοί λόγω των μητρικών τους πετρωμάτων. Γενικότερα, οι βωξίτες παλαιότερης ηλικίας που ίσως έχουν υποστεί ταφή κάτω από άλλα πετρώματα είναι πιο σκληροί και συμπαγείς, με τον μπαιμίτη και το διάσπορο να είναι συνήθως τα κυρίαρχα ορυκτά τους, ενώ οι πιο προσφάτως σχηματισμένοι βωξίτες είναι κατά κανόνα πιο «μαλακοί» με τον γκιψίτη να είναι το βασικό τους ορυκτό (Gow & Lozej 1993).

2.1.6: Χρήσεις των βωξιτών

Ο βωξίτης βρίσκει εφαρμογή σε πολλές πτυχές της βιομηχανίας, καθώς εκτός από το ότι αποτελεί το βασικό συστατικό για την παραγωγή αλουμίνιας, συμμετέχει παράλληλα στην παραγωγή αλουμινούχων τσιμέντων, ορυκτών ινών, τσιμέντων τύπου Portland, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ως ρυθμιστής σκωρίας κατά την



παραγωγή σιδήρου, καθώς και στην χημική βιομηχανία, στην δημιουργία λειαντικών κ.ά.

Παραγωγή αλουμίνας

Για την παραγωγή αλουμίνας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο τύπος που περιέχει διάσπορο/μπαιμίτη και ο τύπος που περιέχει γκιψίτη άρα ίσως να χρειαστούν ειδικές συνθήκες για θραυσμό και διαλυτοποίηση. Σε γενικές γραμμές είναι αρκετά φθηνή η κατεργασία με την μέθοδο Bayer.

Παραγωγή ορυκτών ινών

Καθώς ο βωξίτης περιέχει μεγάλες ποσότητες σε οξείδιο του αργιλίου, με αυτόν φτιάχνονται ορυκτές ίνες. Όσες από αυτές αποτελούνται από μεγάλη ποσότητα αλουμίνας, εμφανίζουν βελτιωμένες πυρίμαχες ιδιότητες και βιοδιαλυτότητα. Για αυτές αξιοποιείται χονδρόκοκκος βωξίτης που διαθέτει αυξημένη αντοχή σε καταπόνηση βάρους.

Παραγωγή αλουμινούχων τσιμέντων

Ο βωξίτης, χάρη άλλες φυσικές του ιδιότητες (αντοχή σε καταπόνηση βάρους και θερμότητα, χονδρόκοκκη μορφή) είναι κυρίαρχο συστατικό για τη δημιουργία αλουμινούχων τσιμέντων που έχουν πολλαπλές χρήσεις λόγω των πυρίμαχων ιδιοτήτων τους.

Παραγωγή τσιμέντων τύπου Portland

Καθώς λοιπόν ο βωξίτης περιέχει υψηλές ποσότητες οξειδίων αργιλίου και σιδήρου ενώ παράλληλα η περιεκτικότητά του σε πυρίτιο, αλκάλια, οξείδια μαγγανίου και βλαβερά ιχνοστοιχεία είναι σαφώς μικρότερη, η συνεισφορά του για την παραγωγή τσιμέντων τέτοιου τύπου είναι πολύτιμη.

Μέσο ελέγχου σκωρίας κατά την παραγωγή σιδήρου

Εφαρμόζεται στην υψικάμινο ως ρευστό υλικό κατά την παραγωγή σιδήρου, και με την παρουσία του μειώνει το κόστος της συνολικής διεργασίας, ενώ παράλληλα ενισχύει τις υδραυλικές ιδιότητες της σκωρίας που έπειτα παράγει τον ανάλογο τύπο τσιμέντου.

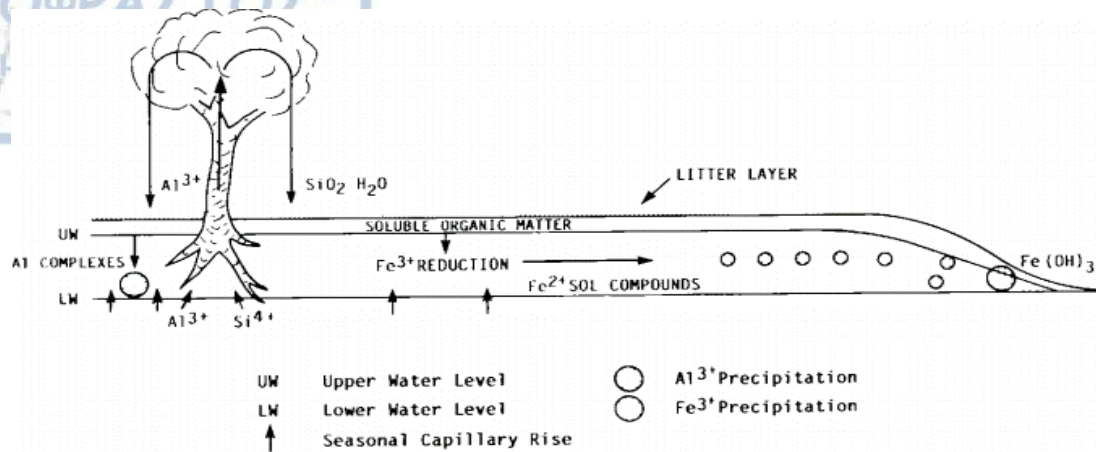
Άλλες χρήσεις του

Βρίσκει χρήση γενικά στην χημική βιομηχανία για παραγωγή λειαντικών και για επικάλυψη διαδρόμων αεροδρομίου οδοστρωμάτων κ.ά. Επιπλέον, εφαρμόζεται μπαιμιτικός ή διασπορικός βωξίτης για την παραγωγή τεχνητού κορουνδίου.

2.2.1: Δημιουργία καρστικών βωξιτών

Ο καρστικός βωξίτης όπως προαναφέρθηκε εντοπίζεται πάνω ή μέσα σε καρστικοποιημένα πετρώματα, λόγω απόθεσης καταλοίπων αργιλίου και πυριτίου. Οι θεωρίες γένεσης των συγκεκριμένων ειδών του καρστικού βωξίτη χωρίζονται ανάλογα με την φύση των μητρικών τους πετρωμάτων. Οι βασικές προϋποθέσεις για τον σχηματισμό και την συντήρηση κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη είναι η χημική και μηχανική διάβρωση των μητρικών τους πετρωμάτων (Gow & Lozej 1993).

Συγκεκριμένα, οξειδωτικές συνθήκες βοηθούν στην διαλυτοποίηση ανθρακικών υλικών, προκαλώντας αραίωση της ύλης μέσω αύξησης της περατότητας των πετρωμάτων και ισχυροποίησης της εσωτερικής αποστράγγισης, γεγονός πολύ κρίσιμο για την αποβολή των εναπομείναντων πυριτικών αλάτων. Παράλληλα, λαμβάνει χώρα εμπλουτισμός των ανθρακικών διαλυμάτων μέσω της υψηλής παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα και της έντονης αζωτοποίησης που προέρχεται από βιοδιάσπαση οργανικής ύλης. Τα απελευθερωμένα ιόντα ασβεστίου αυξάνουν την υδρόλυση πυριτικών υλικών, ενώ παράλληλα ευνοούν την αποδόμηση των διστρωματικών αργίλων και την κατακρήμνιση οργανομεταλλικών συμπλεγμάτων σιδήρου και αργιλίου. Ο απομένων σχηματισμός μετά το πέρας όλων των προαναφερθέντων διεργασιών ονομάζεται φερραλίτης, ή κοινώς *terra rossa*, είναι κόκκινου χρώματος και είναι πλούσιος σε σίδηρο και αλουμίνιο (Gow & Lozej 1993). Ο φερραλίτης μεταφέρεται κατά την διάρκεια περιόδων έντονης βροχόπτωσης και συσσωρεύεται σε σπηλιές ή καταβόθρες της καρστικοποιημένης ανθρακικής τοπογραφίας. Η γένεση του καρστικού βωξίτη επιτυγχάνεται μέσω βαθμιαίας αποβολής πυριτικών υλικών η οποία είναι πιο πιθανόν να συμβεί μετά την επανατοποθέτηση του φερραλιτικού σχηματισμού σε καρστικές κοιλότητες όπου επικρατούν οι βέλτιστες συνθήκες αποστράγγισης (βλ. σχήμα 2). Εικάζεται ότι οι φερραλιτικές αποθέσεις που υπήρχαν κατά την γένεση καρστικών βωξιτών τοποθετούνται παλαιογεωγραφικά στις ανθρακικές πλατφόρμες που αναπτύχθηκαν κατά το Μεσοζωικό- Τριαδικό υπό τροπικές κλιματικές συνθήκες σε μικροπλάκες ζωνών ωκεάνιων νησιών, που είχαν ως κοινό γνώρισμα την έντονη τεκτονική και ηφαιστειακή δραστηριότητα (Gow & Lozej 1993).



Σχήμα 2: Γεωχημική εξέλιξη βωξιτικών εδαφών (Gow&Lozej 1993)

2.2.2: Γενετικές κατηγορίες καρστικών βωξιτών

Οι αποθέσεις καρστικών βωξιτών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους (Bardossy&Combes1999):

- 1) Με βάση την εσωτερική δομή των αποθέσεων:
 - a) Τύπος Μεσογείου- Καραϊβικής
 - b) Τύπος Καζακστάν
 - c) Τύπος Ariege
 - d) Τύπος Timan
 - e) Τύπος Salento
- 2) Με βάση τις διεργασίες ιζηματογένεσης και τον τύπο βωξιτογένεσης που σχετίζεται με τις αποθέσεις:
 - a) Αυτόχθονες
 - b) Παραυτόχθονες
 - c) Παραλλόχθονες
 - d) Αλλόχθονες
- 3) Με βάση την παλαιογεωγραφία και τεκτονική θέση των αποθέσεων:
 - a) Ενδοηπειρωτικές, μέσου έως σχετικά υψηλού επιπέδου,
 - b) Περιηπειρωτικές, χαμηλού έως μέσου επιπέδου,
 - c) Χαμηλές, νησιωτικές πλατφόρμες.

Έχουν επίσης δημιουργηθεί και άλλες διακρίσεις ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση, την γεωμορφολογία, την υδρογεωλογική θέση και την μορφή των καρστικών βωξιτικών αποθέσεων (Bardossy & Combes 1999).

2.2.3: Τοπική και χρονική κατανομή των καρστικών βωξιτών

Η πλειοψηφία των κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη είναι συγκεντρωμένη σε επτά περιοχές που αναφέρονται παρακάτω (Bardossy & Combes 1999):

- 1) Στην περιοχή της Καραϊβικής (κυρίως στην Τζαμάικα, την Αϊτή και την Δομινικανή Δημοκρατία),
- 2) Στο βόρειο τμήμα της περιοχής της Μεσογείου (κυρίως Γαλλία, Ιταλία, Κροατία, Ουγγαρία, Βοσνία, Ελλάδα και Τουρκία),
- 3) Στα Ουράλια Όρη και την κεντρική Ασία (Ρωσία και Καζακστάν),
- 4) Στην ανατολική Ασία (Κίνα και Βιετνάμ),
- 5) Στην περιοχή Ιράν- Ιμαλαίων (Ιράν, Πακιστάν, Αφγανιστάν),
- 6) Στο νοτιοδυτικό τμήμα του Ειρηνικού (κυρίως στα νησιά του Σολομώντα και στις Φιλιππίνες),
- 7) Στο νοτιοανατολικό κομμάτι των Η.Π.Α.

Αυτές οι αποθέσεις βρίσκονται κυρίως σε ρηχές ανθρακικές πλατφόρμες της τεκτονικά κινούμενης ζώνης της Τηθύος, σε αντίθεση με τους λατεριτικούς βωξίτες που σχετίζονται γενετικά με πιο σταθερές και μεγάλες κρατονικές περιοχές νότια της Τηθύος.

Οι παλαιότερες αποθέσεις καρστικού βωξίτη εντοπίζονται στην Σιβηρία, την Ρωσία και τα ανατολικά βουνά Sayabkai είναι ηλικίας Κάτω Καμβρίου. Μεγάλες αποθέσεις καρστικού βωξίτη σχηματίστηκαν κατά το Μέσο- Άνω Δεβόνιο στα Ουράλια Όρη και την Κίνα. Ελάχιστες αποθέσεις καρστικού βωξίτη ηλικίας Περμίου- Τριαδικού έχουν βρεθεί, ενώ από το Μέσο Ιουρασικό ξεκίνησε μια μεγάλη αύξηση στον σχηματισμό κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη στην Κροατία, το Μοντενέγκρο και την Ελλάδα και το μέγιστο αυτής της αύξησης ήταν κατά το Μέσο Κρητιδικό στην Ιταλία, την Γαλλία, Κροατία, Βοσνία, Ελλάδα και Τουρκία. Ακόμα, μεγάλες αποθέσεις του Άνω Κρητιδικού και Παλαιόκαινου έως και Μέσου Ηώκαινου βρίσκονται στην Ουγγαρία, Κροατία και Βοσνία. Συναντάται ένα δεύτερο ελάχιστο στην παραγωγή κοιτασμάτων βωξίτη κατά το Άνω Ηώκαινο και Ολιγόκαινο, όμως υπάρχει ξανά αύξηση στο Άνω Μειόκαινο και Κάτω Πλειόκαινο στην Τζαμάικα. Καρστικός βωξίτης Πλειστοκαινικής ηλικίας βρίσκεται στις Φιλιππίνες και τα νησιά του Σολομώντα. Τέλος, υπάρχουν ενδείξεις ότι υπάρχει σχηματισμός βωξίτη επί του παρόντος σε κάποια νησιά του νοτιοδυτικού Ειρηνικού (Bardossy & Combes 1999). Τα στοιχεία παραγωγής καρστικού βωξίτη στον γεωλογικό χρόνο αναφέρονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: Παραγωγή καρστικού βωξίτη στον γεωλογικό χρόνο (Bárdossy 2013)

Αιώνας	Γεωλογική περίοδος	Αποθέματα Βωξίτη		Αθροιστικά αποθέματα	
		Τόνοι σε εκατομμύρια	Ποσοστό (%)	Τόνοι σε εκατομμύρια	Ποσοστό (%)
Καινοζωικός	Τεταρτογενές	122	2	2418	38
	Μειόκαινο - Πλειόκαινο	1500	24		
	Ολιγόκαινο	20	<1		
	Παλιόκαινο - Ηώκαινο	776	12		
Μεσοζωικός	Ανώτερο Κρητιδικό	1501	23	2381	37
	Κατώτερο Κρητιδικό	313	5		
	Ιουρασικό	315	5		
	Τριαδικό	252	4		
Παλαιοζωικός	Πέρμιο	381	6	1598	25
	Λιθανθρακοφόρο	780	12		
	Δεβόνιο	406	6		
	Σιλούριο	-	-		
	Ορδοβίσιο	1	<1		
Προκάμβριο	Κάμβριο και Άνω Προτεροζωικό	30	<1	6397	100
	Σύνολο	6397	100		

2.2.4: Χημική και ορυκτολογική σύσταση καρστικών βωξιτών

Όπως έχει προαναφερθεί, τα βασικά χαρακτηριστικά της τυπικής σύστασης των βωξιτών είναι η υψηλή περιεκτικότητα τους σε Al_2O_3 , μέσες τιμές Fe_2O_3 και H_2O , και μικρά ποσοστά σε TiO_2 και SiO_2 . Αυτή η τυπική σύσταση αντιστοιχεί και στα τρία είδη των βωξιτών λατεριτικοί, καρστικοί και τύπου Tikhvin (Bárdossy & Combes 1999). Οι σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών του βωξίτη απαντώνται στην ορυκτολογική τους σύσταση, καθώς οι λατεριτικοί είναι κυρίως γκιψιτικοί, ενώ οι καρστικοί χωρίζονται ισομερώς σε τρεις τύπους, τους γκιψιτικούς, τους διασπορικούς και τους μπειμιτικούς, με μεταπτώσεις ανάμεσα στους γκιψιτικούς-μπειμιτικούς και στους μπειμιτικούς-διασπορικούς. Μέχρι τώρα, δεν έχει βρεθεί μίγμα γκιψιτικού και μπειμιτικού βωξίτη ως πρωταρχική παραγένεση. Οι γκιψιτικοί βωξίτες περιέχουν 45-50% Al_2O_3 ενώ οι διασπορικοί-μπειμιτικοί βρίσκονται στο 50-60%. Η περιεκτικότητα των καρστικών βωξιτών σε Fe_2O_3 ποικίλει από 15-20%. Οι υποσιδηρούχοι βωξίτες είναι υφιστάμενοι των σιδηρούχων, οι οποίοι έχουν ως κύρια σιδηρούχα ορυκτά τον αιματίτη και τον γκαϊτίτη. Σε κάποιους Παλαιοζωικούς καρστικούς βωξίτες έχουμε μεγάλες ποσότητες χαμοσίτη και κατά τόπους σιδηρίτη. Οι βωξίτες που καλύφθηκαν από ελώδη ιζήματα υπέστην διαγένεση σε πολλά τμήματα τους με αποτέλεσμα τα σιδηρούχα ορυκτά να υποβληθούν σε μερική

έκπλυση και αντικατάσταση από σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη. Οι πραγματικοί καρστικοί βωξίτες περιέχουν λιγότερο από 10% SiO_2 το οποίο βρίσκεται σχεδόν εξολοκλήρου υπό μορφή αργιλικών ορυκτών, κατά κύριο λόγο καολινίτη, ενώ η περιεκτικότητά τους σε TiO_2 ποικίλει από 2-4%. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι βωξίτες είναι τα πιο ένυδρα πετρώματα στην επιφάνεια της Γης, με ποσότητα σε **χημικά ενωμένο νερό** να φτάνει έως και 30% στους γκιψιτικούς βωξίτες και σαφώς λιγότερη στους μαιμιτικούς-διασπορικούς, με ποσοστό 11-14%. Σε αντίθεση με τους λατεριτικούς βωξίτες, οι καρστικοί περιέχουν συχνά **ανθρακικά άλατα**, κυρίως ασβεστίτη και κατά τύπους σιδηρίτη, με ρόλο δευτερογενούς φίλτρου που γεμίζει οπές και μικρές κοιλότητες. Επιπλέον, ένα μεγάλο μέρος των καρστικών βωξιτών είναι εμπλουτισμένοι σε **δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία**, όπως Mg, Ag, As, Bi, Cr, Hf, και Th, ενώ είναι μέτρια εμπλουτισμένοι σε Ga, Nb, Ni, P, Sc, U, V, Zr και σε σπάνιες γαίες, ενώ δεν έχουν σχεδόν καθόλου Co, Cu, F, Ge, K, Mg, Na, P, Sr, Zn. Η διαδικασία εμπλουτισμού τους σε κάποια στοιχεία και η έλλειψη τους σε κάποια άλλα είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το pH του υπόγειου νερού, η παρουσία οργανικών σύμπλοκων, η σύσταση του μητρικού τους πετρώματος, η επανατοποθέτηση, η ταφή και οι δευτερογενείς διεργασίες επεξεργασίας, καθώς και η γεωχημική συγγένεια των εν λόγω στοιχείων.

2.2.5: Λιθολογικά χαρακτηριστικά των καρστικών βωξιτών

Οι καρστικοί βωξίτες διαφέρουν από τους λατεριτικούς και στα κύρια λιθολογικά τους χαρακτηριστικά, καθώς η πλειονοψηφία των λατεριτικών βωξιτών είναι αυτόχθονοι, ενώ σχεδόν όλα τα γνωστά κοιτάσματα καρστικού βωξίτη είναι είτε αλλόχθονα, είτε τουλάχιστον παραλλόχθονα ή παραυτόχθονα. Κατά συνέπεια, οι κλαστικές υφές είναι πολύ συχνές, όπως για παράδειγμα οι μικροκλαστικές οι αρενιτικές και οι κροκαλοπαγείς. Οι κλαστικοί βωξίτες παρουσιάζουν σχετικά εμφανή στρώση, ενώ διαβαθμισμένα στρώματα βωξίτη παρατηρούνται σε αρκετές περιοχές στην Γαλλία, την Τζαμάικα και την Ουγγαρία, ενώ μπορεί να έχει δημιουργηθεί και δευτερογενής διασταυρούμενη στρώση. Η αφαντική υφή είναι επίσης πολύ συχνά εμφανιζόμενη σε αποθέσεις στην Τζαμάικα ενώ η ωοειδής και η πισσολοθική υφή παρατηρούνται κυρίως στους καρστικούς βωξίτες της Ευρώπης και οφείλονται σε πρόωρες διεργασίες διαγένεσης (Bardossy & Combes 1999).

Στις περιοχές όπου οι συνθήκες αποστράγγισης παρέμειναν ευνοϊκές, η διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου και του δολομίτη που υπόκεινται των αποθέσεων, συνεχίζεται και μετά την αρχική απόθεση του βωξίτη. Βαθιές καρστικές διάλυτοι και τριγωνικού σχήματος καταβόθρες δημιουργούνται κατά αυτόν τον τρόπο. Αυτή η εξέλιξη προφανώς επηρεάζει των βωξίτη καθώς υποβάλλεται σε επανειλημμένες καταρρεύσεις και υποχωρήσεις μέσα σε βυθίσματα, και οι καταπτωτικές δομές που παρατηρούνται σε τέτοια μέρη είναι ενδεικτικές αυτού του γεγονότος. Οι εν λόγω περιοχές πληρώνονται με εξαιρετικά ετερογενές υλικό βωξίτη, και αναλυτικότερα η

δομή τους χαρακτηρίζεται από μεγάλες μάζες σκληρού, συμπαγούς βωξίτη που είναι ενσωματωμένες μέσα σε ένα πιο μαλακό, αργιλώδες λεπτόκοκκο υλικό. Σε πολλά μέρη, ψηφίδες και κομμάτια δολομίτη ή ασβεστόλιθου εκπλένονται μέσα στο κοίτασμα βωξίτη από διπλανές ή υψηλότερες επιφάνειες. Αυτά τα υλικά βρίσκονται γενικότερα στην περιφέρεια των αποθέσεων και η διάμετρος τους κυμαίνεται από 1 έως 20 εκατοστά. Τοπικά, υπάρχουν και παρεμβολές τμημάτων ασβεστόλιθου και δολομίτη. Ακόμα και σε αυτές τις περιοχές όμως, η πλειοψηφία των αποθέσεων αποτελείται από τα τμήματα του καρστικού βωξίτη, και αυτό είναι το βασικό λιθολογικό χαρακτηριστικό των βωξιτών **τύπου Μεσογείου-Τζαμάικας** (Bardossy & Combes 1999).

Από την άλλη πλευρά, ο βωξίτης **τύπου Καζακστάν** αποτελείται κυρίως από μη βωξιτικό κλαστικό υλικό, και οι δομές βωξίτη σχηματίζονται μόνο ως φακοί ή ως στρώματα που παρεμβάλλονται μέσα του. Αυτού του τύπου οι βωξίτες είναι γενικά στρωματοποιημένοι και έχουν κλαστική υφή, που υποδεικνύει την αλλόχθονη προέλευση τους. Οι αποθέσεις **τύπου Ariège** (βρίσκονται κυρίως στην νότια Γαλλία), διαθέτουν συγκεκριμένα λιθολογικά χαρακτηριστικά: ιζηματογενείς άργιλοι και μάργες καλύπτουν την ελαφρώς καρστικοποιημένη επιφάνεια θαλάσσιων ασβεστόλιθων, και είναι εμφανής μια σταδιακή μετάβαση από αυτά τα πετρώματα μέχρι τον υπερκείμενο βωξίτη, που ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα αυτόχθονης βωξιτογενετικής διεργασίας. Η υφή του εν λόγω βωξίτη μπορεί να είναι ωοειδής, πισσολιθική ή αφανιτική (Bardossy & Combes 1999).

Δευτερεύουσες διαγενετικές και επιγενετικές διεργασίες έχουν την τάση να καταστρέφουν τα αρχικά λιθολογικά χαρακτηριστικά του βωξίτη και να τα αντικαθιστούν με νέα. Για παράδειγμα, το αρχικό χρώμα του βωξίτη, το κόκκινο της ώχρας, αντικαθίσταται από κίτρινο, ροζ, λευκό, μωβ, γκρι και πράσινο, ενώ συχνός είναι και ο διάστικτος βωξίτης. Αυτά τα χρώματα είναι κυρίως αποτέλεσμα της μερικής διαλυτοποίησης, μείωσης του σιδήρου και δημιουργίας νέων αργιλικών ορυκτών όπως ο χλωρίτης. Επιπλέον, οι προϋπάρχουσες κλαστικές υφές και δομές μεταβάλλονται από τις διεργασίες και αντικαθίστανται κυρίως από κονδυλώδεις ή σκυροδεματικές. Οι κοιλότητες και οι ρωγμές στα κοιτάσματα του βωξίτη γεμίζουν με δευτερογενή ασβεστίτη και αργιλικά ορυκτά. Αυτές οι μεταμορφώσεις περιορίζονται στα πρώτα 0,5-3 μέτρα των αποθέσεων και είναι εξαιρετικά σπάνιες οι περιπτώσεις όπου η μεταμόρφωση έχει επιδράσει σε όλο τον σχηματισμό, για παράδειγμα πλήρη καολινίωση έχει βρεθεί μόνο σε μια περιοχή της Γαλλίας (Olliere).

Συνεπώς, οι αποθέσεις βωξίτη που παρέμειναν στην επιφάνεια, (όπως στην Τζαμάικα) υπέστην λιγότερη μεταμόρφωση από εκείνες που καλύφθηκαν από άλλα στρώματα (όπως οι αποθέσεις στην Ευρώπη). Εν κατακλείδι, η υφή και η δομή των κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη είναι οι καλύτερες ενδείξεις για την κατανόηση των γενετικών διεργασιών τους (Bardossy&Combes 1999).

2.2.6: Εξέλιξη καρστικών βωξιτών με βάση τη γεωγραφική τους θέση

Είναι πλέον γνωστό ότι οι καρστικοί βωξίτες σε αντίθεση με τους λατεριτικούς, ακολουθούν ασταθείς τεκτονικά ζώνες, που αποτελούνται κατά κύριο λόγο από ανθρακικές πλατφόρμες που λειτουργούν ως υπόβαθρο και ως παγίδες για την συσσώρευση βωξίτη. Πάνω από τα εσωτερικά τμήματα των ηπείρων εμφανίζονται ελάχιστοι καρστικοί βωξίτες, και οι περισσότεροι από αυτούς βρίσκονται σε περιοχές όπου πολύ παλιές ανθρακικές πλατφόρμες ενσωματώθηκαν στην ήπειρο (όπως οι τύπου Καζακστάν) με αποθέσεις που μπορούν να βρεθούν σε βάθη 50-300 μέτρων. Θεωρητικά αυτοί οι τύποι είναι γκιψιτικής σύστασης. Η πλειοψηφία των αποθέσεων καρστικού βωξίτη βρίσκονται κατά μήκους των περιγραμμάτων αρχαίων ηπείρων είτε σε παραθαλάσσιες πλατφόρμες είτε σε παράκτιες πεδιάδες που σχηματίστηκαν από την άνοδο των πλατφορμών που προαναφέρθηκαν. Παράλληλα, αποδεικνύεται ότι η πλειοψηφία των περιηπειρωτικών αποθέσεων βωξιτών πηγάζει από την μερική ή και την ολική διάβρωση των γειτονικών λατεριτικών βωξιτικών αποθέσεων, που μεταφέρθηκαν κυρίως μέσω ποτάμιας δράσης στην τελική τους θέση. Αυτές οι αποθέσεις αντιστοιχούν σε μεγαλύτερα στρωματογραφικά διαστήματα (μέγιστο τα δεκάδες Myrs) και είναι σε ένα τμήμα τους γκιψιτικής και σε άλλο μέρος τους μπαιμιτικής σύστασης. Γενικότερα, ακόμα και σε μια μικρής έκτασης περιοχή, μπορούμε να εντοπίσουμε διάφορους τύπους βωξιτικών κοιτασμάτων ανάλογα με τις συνθήκες και διεργασίες που έλαβαν χώρα (Bardossy & Combes 1999).

3. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

3.1 Γενικά για τις σπάνιες γαίες (REE)

Η πρώτη ανακάλυψη σπάνιας γαίας έγινε το 1787 από τον Carl Axel Arrhenius στην Σουηδία, όπου διαχωρίστηκε Υ από το μαύρο ορυκτό γαδολινίτης. Η πλήρης αναγνώριση και ο διαχωρισμός των υπόλοιπων στοιχείων ολοκληρώθηκε το 1907 (Henderson 1984). Ο ορισμός σπάνιες γαίες αφορά το σύνολο 17 χημικών στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα εκ των οποίων 15 βρίσκονται στην τρίτη ομάδα του και ονομάζονται λανθανίδες ενώ τα υπόλοιπα δύο είναι το Sc και το Y. Τα δυο τελευταία θεωρούνται REE καθώς τείνουν να εμφανίζονται στα ίδια κοιτάσματα με τις λανθανίδες και επιδεικνύουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι REE και κάποια βασικά τους χαρακτηριστικά. Παρά το όνομα τους, τα 17 αυτά στοιχεία είναι σχετικά άφθονα στον φλοιό της Γής, για παράδειγμα το Ce είναι πιο άφθονο από τον Cu ή τον Pb, και όλες οι REE πλην του Pm είναι πιο άφθονες από τον Ag και τον Zn. Ο όρος σπάνιες οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ είναι συχνά εμφανιζόμενα, είναι αρκετά διασκορπισμένα, με αποτέλεσμα σπάνια να βρίσκονται σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις στα ορυκτά σπανίων γαιών για να

μπορέσει να επιτευχθεί εύκολη οικονομική εκμετάλλευση των κοιτασμάτων τους (Humphries 2010).

Πίνακας 3: Βασικά χαρακτηριστικά σπανίων γαιών (Μιχαήλοβιτς 2017)

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	0.8
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
Λουτέτιο	Lu	71	174.97	3 ⁺	1663	0.32

Όπως είναι γενικά γνωστό, όσα στοιχεία ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα διαθέτουν και παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Το ίδιο ακριβώς ισχύει και για τα στοιχεία της ομάδας των λανθανίδων, και έχει ως αποτέλεσμα να μπορούν εύκολα να αντικαθίστανται μεταξύ τους στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που τα περιέχει. Συνεπώς, υπάρχει συχνό φαινόμενο εμφάνισης μίγματος σπανίων γαιών στο ίδιο ορυκτό (Castor & Hedrick 2006).

Ο βασικός διαχωρισμός των REE γίνεται με βάση τον ατομικό τους αριθμό, εκ τον οποίο προκύπτουν δυο κατηγορίες, οι ελαφρές και οι βαριές σπάνιες γαίες. Οι ελαφρές σπάνιες γαίες ή αλλιώς LREE (Light Rare Earth Elements) περιλαμβάνουν τα στοιχεία από La έως Eu και αντιστοιχούν στο εύρος ατομικών αριθμών Z=57-63, ενώ οι βαριές σπάνιες γαίες ή αλλιώς HREE (Heavy Rare Earth Elements) αντιστοιχούν στα στοιχεία Gd έως Lu με εύρος ατομικών αριθμών Z=64-71. Παρατηρείται ότι ενώ το Y είναι η πιο ελαφριά σπάνια γαία με τον μικρότερο ατομικό αριθμό, κατατάσσεται στις βαριές σπάνιες γαίες καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική και φυσική ομοιότητα με αυτές (Μιχαήλοβιτς 2017). Επιπλέον, όπως προκύπτει και από την απουσία του από τον πίνακα 3, το Pm ενώ θεωρείται σπάνια γαία δεν λαμβάνεται υπόψη καθώς είναι κυρίως τεχνητά δημιουργημένο και

οι φυσικές εμφανίσεις του είναι σπάνιες, καθώς και το ίδιο αλλά και τα ισότοπα του είναι εξαιρετικά ασταθή (Castor & Hedrick 2006).

Γενικότερα, οι REE είναι λιθόφιλα στοιχεία και βασική αντίθεση μεταξύ των LREE και των HREE είναι η διαφορά στην αφθονία τους στον φλοιό της Γής, με τις ελαφριές να υπερτερούν ποσοτικά. Όπως παρατηρείται και στον πίνακα 3, οι REE έχουν όμοια σθένη (+3), με δυο εξαιρέσεις, του Ce (+4) και του Eu (+2). Η πιο ξεχωριστή ιδιότητα των σπανίων γαιών είναι το γεγονός ότι με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού, η ατομική τους ακτίνα μειώνεται αντί να αυξάνεται, γεγονός που ονομάζεται «συστολή των σπανίων γαιών» (Μιχαήλοβιτς 2017).

3.2 Ορυκτά των σπανίων γαιών

Όπως προαναφέρθηκε, οι REE είναι αρκετά διασκορπισμένες στο φλοιό της Γής. Ενώ περιέχονται σε πολλά ορυκτά, η βασική παραγωγή τους στηρίζεται κυρίως σε 10. Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται ορυκτά σπανίων γαιών που τυγχάνουν εκμετάλλευσης ή πρόκειται να εκμεταλλευτούν στο μέλλον. Στο παρελθόν, η κύρια προϋπόθεση για την εκμετάλλευση σπανίων γαιών, ήταν τα ορυκτά τα οποία τις περιείχαν να μπορούσαν εύκολα να διασπαστούν, για παράδειγμα ο ανθρακικός βαστναϊζίτης ήταν πολύ βολικός ενώ ορυκτά που περιείχαν ραδιενεργά στοιχεία απορρίπτονταν όπως ο μοναζίτης. Τα τελευταία χρόνια, οι σπάνιες γαίες που προσκολλώνται σε αργιλικά ορυκτά έχουν γίνει βασικές πηγές παραγωγής στην Κίνα (Castor & Hedrick 2006).

Πίνακας 4: Ορυκτά σπανίων γαιών (Μιχαήλοβιτς 2017)

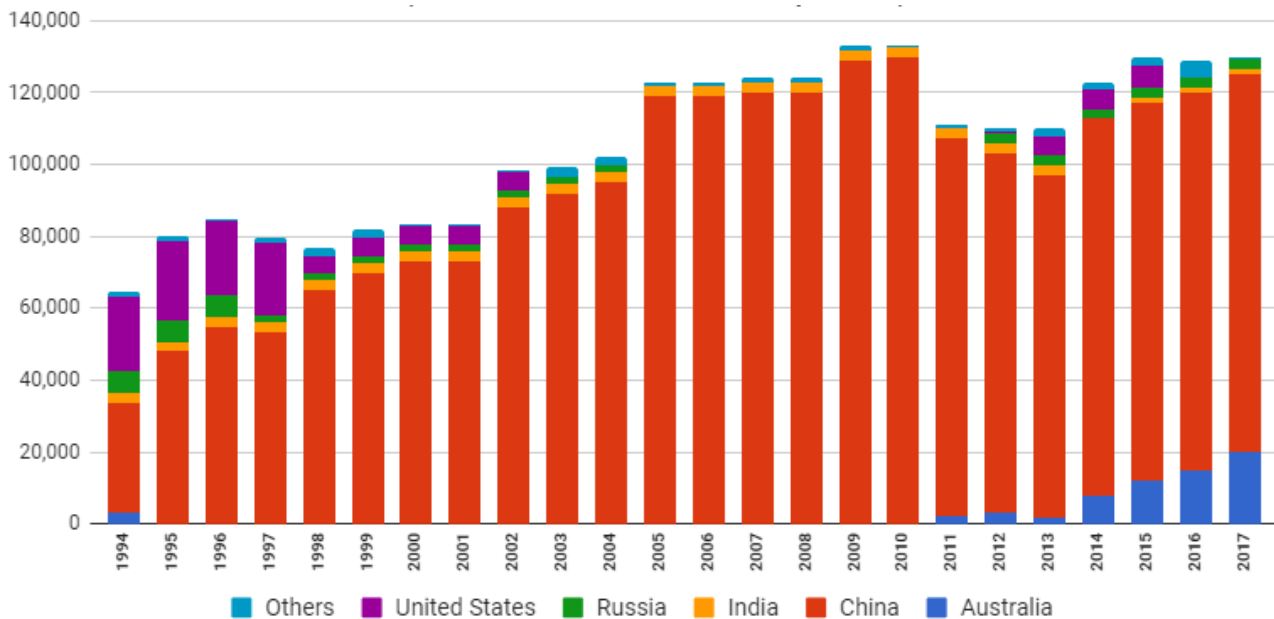
Ορυκτό	Χημικός τύπος	REO wt%	ThO ₂ %	UO ₂ %
Αεσχυνίτης (Aeschynite)	(Ln,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) ₂ (O,OH) ₆	36		
Αλλανίτης	(Ca,Ln) ₂ (Al,Fe) ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	30	0-5	0-3
Ανατάσης	TiO ₂	3	nd	nd
Ανκυλίτης (Ancylite)	SrLn(CO ₃) ₂ (OH)*H ₂ O	46	0-0.4	0.1
Απατίτης	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	19	nd	nd
Βαστναϊζίτης	LnCO 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 ₂ O) ₅	10	-	<0.09
Ευξενίτης (Euxenite)	(Ln,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	<40		
Φεργκουσονίτης (Fergusonite)	Ln(Nb,Ti)O ₄	47	0-0.9	1-2.5
Φλορενσίτης (Florencite)	LnAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	32	1.4	-
Γαδολινίτης	LnFeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	52	0-0.9	-
Χουανχοΐτης (Huanghoite)	BaLn(CO ₃) ₂ F	38	nd	nd
Υδροξυβαστναζίτης (Hydroxylbastnasite)	LnCO ₃ (OH,F)	75	nd	nd
Κανοσίτης (Kainosite)	Ca ₂ (Y,Ln) ₂ Si ₄ O ₁₂ CO ₃ *H ₂ O	38	0.03	-
Λοπαρίτης (Loparite)	(Ln,Na,Ca)(Ti,Nb)O ₃	36	0.8	-
Μοναζίτης	(Ln,Th)PO ₄	71	0-20	0-16
Μοσανδρίτης (Mosandrite)	(Ca,Na,Ln) ₁₂ (Ti,Zr) ₂ Si ₇ O ₃₁ H ₆ F ₄	<65	nd	nd
Παρασίτης (Parasite)	CaLn ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	64	0-0.5	0-0.3
Σαμαρσκίτης (Samarskite)	(Ln,U,Fe) ₃ (Nb,Ta,Ti) ₅ O ₁₆	12		
Συνχισίτης (Synchisite)	CaLn(CO ₃) ₂ F	51	-	-
Θαλενίτης (Thalenite)	Y ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH)	63	-	-
Ξενότιμο	YPO ₄	61	0.4	0-5
Υττροτανταλίτης (Yttrotantalite)	(Y,U,Fe)(Ta,Nb)O ₄	<24	nd	nd

Το nd χρησιμοποιείται όπου δεν υπήρχαν δεδομένα. Ln: λανθανίδες, REO: οξείδια REE.

3.3 Κοιτάσματα σπανίων γαιών

Τα κοιτάσματα που φέρουν σπάνιες γαίες διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή. Τα πρωτογενή σχετίζονται με υδροθερμική δράση, ενώ τα δευτερογενή με αποσάθρωση και ιζηματογένεση. Συγκεκριμένα, τα πρωτογενή περιλαμβάνουν καρμπονάτιτες, κοιτάσματα οξειδίων χαλκού χρυσού και σιδήρου, υδροθερμικά κοιτάσματα και αλκαλικά πετρώματα ενώ τα δευτερογενή αφορούν τα κοιτάσματα λατεριτών, τα υπολειμματικά κοιτάσματα αποσάθρωσης, τα προσχωματικά θαλάσσιας και αλλουβιακής προέλευσης, και τέλος τα αργιλικά (Μιχαήλοβιτς 2017). Η κατηγορία που αφορά την συγκεκριμένη εργασία είναι αυτή των υπολειμματικών κοιτασμάτων αποσάθρωσης. Όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των κοιτασμάτων είναι η διάσπαση των ορυκτών του μητρικού κοιτάσματος και ο εμπλουτισμός του σε ανθεκτικά ορυκτά μέσω αποβολής των μη ανθεκτικών. Εάν λοιπόν το μητρικό πέτρωμα διέθετε σπάνιες γαίες (συχνά σε ορυκτά απατίτης, ασβεστίτης και δολομίτης), λόγω των ιδιοτήτων τους, θα εισέρχονταν στο πλέγμα ορυκτών που δημιουργούνται κατά την διάσπαση (κυρίως φωσφορικά ορυκτά) και έτσι το κοιτάσμα που προκύπτει θα είναι εμπλουτισμένο σε σπάνιες γαίες (Μιχαήλοβιτς 2017). Στο σχήμα 3 απεικονίζεται η παραγωγή σπανίων γαιών στις διάφορες χώρες του κόσμου κατά τα έτη 1994 έως 2017, που αποδεικνύει την επικράτηση της Κίνας στην παγκόσμια αγορά.



Σχήμα 3: Παραγωγή σπανίων γαιών σε παγκόσμια κλίμακα κατά τα έτη 1994-2017 (<https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>)

3.4 Χρήσεις των σπανίων γαιών

Οι REE βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά τμήματα της βιομηχανίας, καθώς χρησιμοποιούνται στην κατάλυση, την κατασκευή μαγνητών, στην ιατρική, την φωταύγεια, ενώ κυρίως συμμετέχουν στην κατασκευή συσκευών τεχνολογίας. Οι χρήσεις των REE με κριτήριο την ύπαρξη ή μη οξειδωτικής φάσης απεικονίζονται στο σχήμα 4. Αναλυτικότερα είναι οι εξής (Μιχαήλοβιτς 2017):

Κατάλυση

Χρησιμοποιούνται στους καταλύτες οχημάτων καθώς αντικαθιστούν ακριβά μέταλλα όπως ο Pt ενώ παράλληλα δεσμεύουν τοξικά προϊόντα της καύσης με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Επιπλέον, είναι χρήσιμα και στην κατάλυση του πετρελαίου για την παραγωγή υποπροϊόντων του διότι τοποθετείται La και σε μικρότερο ποσοστό Ce στην διαδικασία FCC (Fluid Catalytic Cracking).

Μαγνήτες

Υπάρχουν δύο είδη μαγνητών που περιέχουν REE, μαγνήτες Sm-Co και οι μόνιμοι μαγνήτες Nd. Οι πρώτοι έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι εξαιρετικά ισχυροί και έχουν αντοχή στην διάβρωση, ενώ οι δεύτεροι έχουν πολύ καλή απόδοση με μικρό μέγεθος, δεν απαιτείται επίχριση τους και έχουν ευρεία χρήση, όπως για παράδειγμα στα μικρόφωνα κινητών τηλεφώνων, στους σκληρούς δίσκους των υπολογιστών για αύξηση χωρητικότητας, στην κατασκευή υβριδικών αυτοκινήτων, την κατασκευή ανεμογεννητριών πολύ καλής απόδοσης, και τέλος στα κλιματιστικά για εξοικονόμηση ενέργειας.

Φωταύγεια

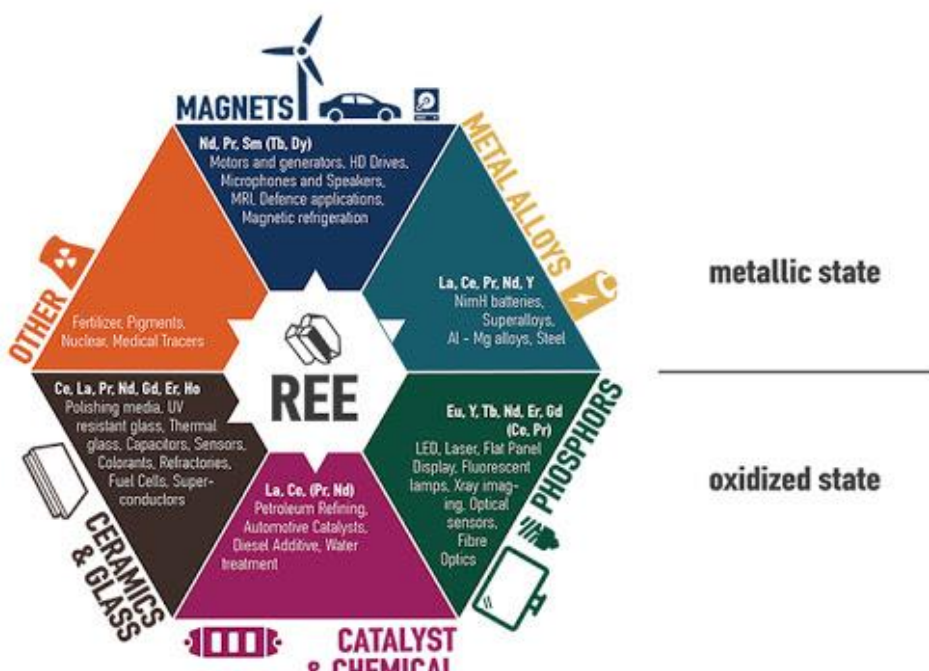
Οι REE χρησιμεύουν για κατασκευή λαμπών εξοικονόμησης ενέργειας με υψηλή απόδοση ενέργειας, για παράδειγμα οι λάμπες CLF εξοικονομούν 75% ενέργειας σε σύγκριση με συμβατικές λάμπες, ενώ παράλληλα λόγω των οπτικών τους ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται στις οθόνες υψηλής ευκρίνειας.

Ιατρική

Όσον αφορά τον κλάδο της ιατρικής οι REE, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μηχανημάτων ακτινογραφιών με ακτίνες X, μαγνητικών τομογράφων, λέιζερ κοσμητικής ιατρικής, και συμμετέχουν στην τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων. Γενικότερα, βοηθούν στην μετατροπή των μηχανημάτων ώστε να είναι πιο ευρύχωρα και να μην νιώθουν κλειστοφοβικά οι ασθενείς, ενώ ποσότητες οργανικών συμπλεγμάτων Gd χορηγούνται ενδοφλέβια σε ασθενείς πριν την διαδικασία της μαγνητικής τομογραφίας έτσι ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη αντίθεση στις εικόνες.

Βιομηχανία

Τέλος, οι REE βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές πτυχές της βιομηχανίας, καθώς με την βοήθεια των ιδιοτήτων τους παράγεται πυρηνική ενέργεια και κράματα με υψηλή αντοχή και βελτιωμένες ιδιότητες. Επιπλέον εφαρμόζονται στην κεραμική και την μεταλλουργία, στην κατασκευή καθρεπτών, και έγχρωμων οθονών τηλεοράσεων ενώ με αυτές χρωματίζεται γυαλί, καθώς με το Er οι πορσελάνες γίνονται ροζ, και με το Ho το γυαλί παίρνει κόκκινο ή κίτρινο χρώμα (Μιχαήλοβιτς 2017).

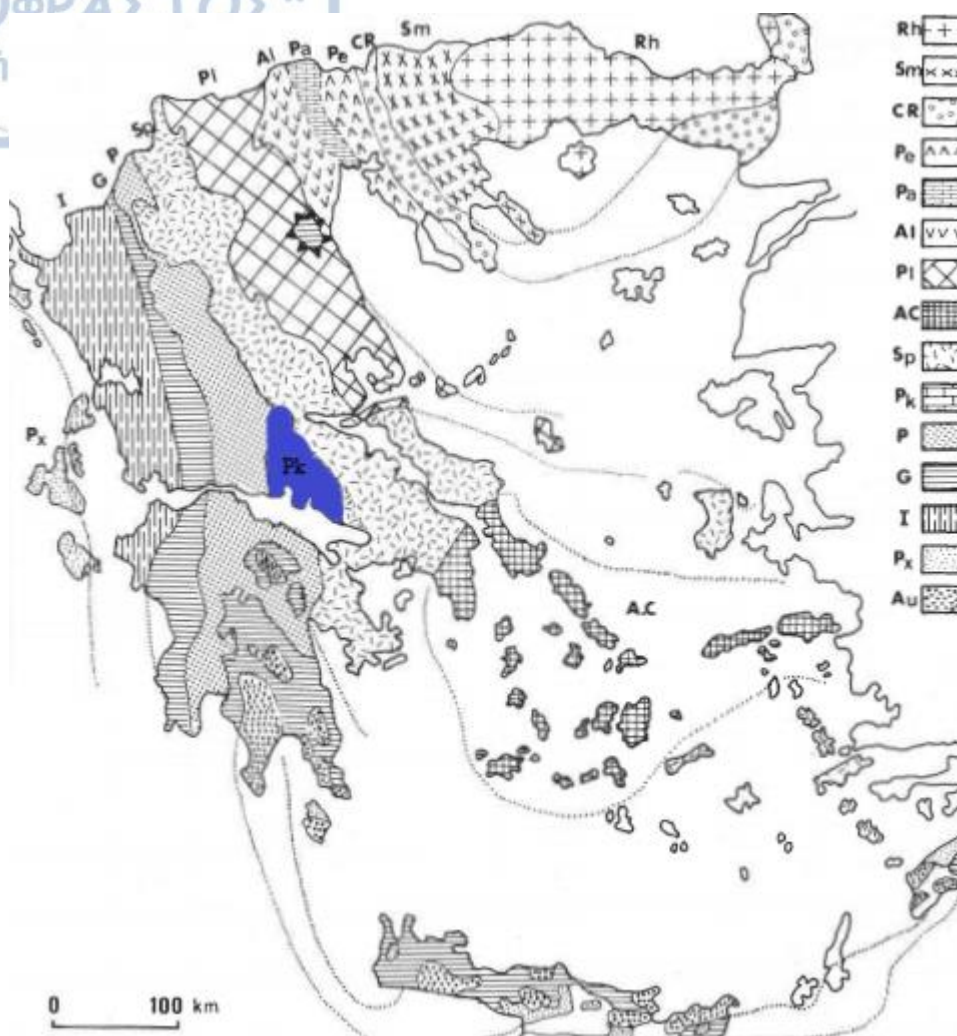


Σχήμα 4: Χρήσεις των σπανίων γαιών στη μεταλλική και την οξειδωμένη φάση τους (<http://www.eurare.eu/RareEarthElements.html>).

4. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

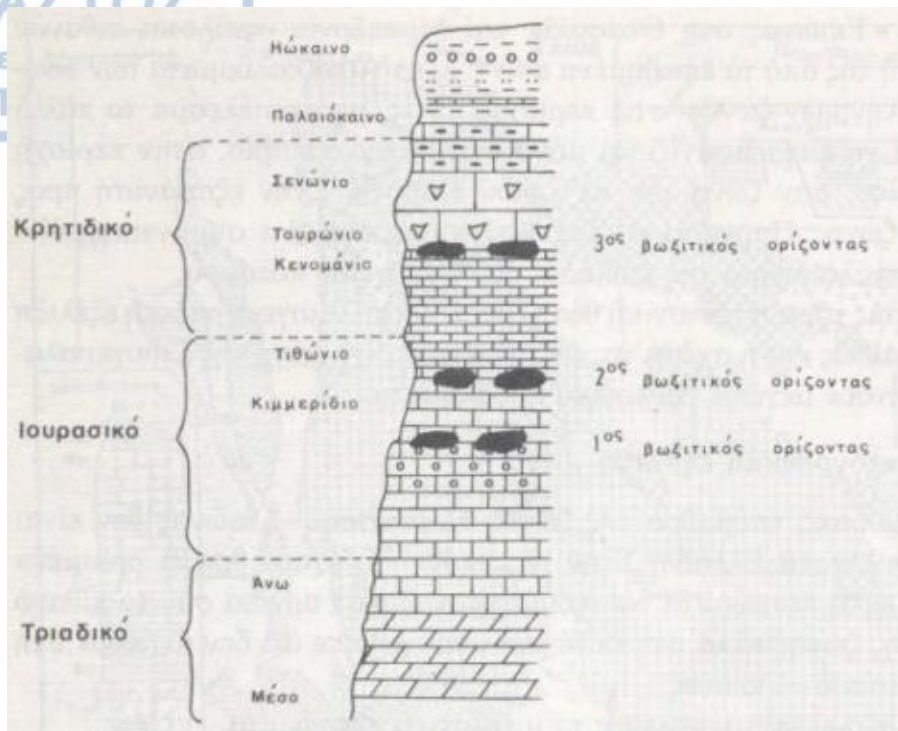
4.1 Ελλάδα

Το κυριότερο από τα κοιτάσματα καρστικού βωξίτη της Ελλάδος βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της χώρας, ανήκει στην γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού- Γκιώνας (Σχ. 5) και τοποθετείται συγκεκριμένα στην περιοχή του βουνού Παρνασσός κοντά στο μαντείο των Δελφών. Η ύπαρξη του κοιτάσματος ανακοινώθηκε το 1922, ενώ η εκμετάλλευση του ξεκίνησε επίσημα το 1930 και σε μόλις οκτώ χρόνια η παραγωγή του είχε ήδη φτάσει να κατακτά το 5% της παγκόσμιας παραγωγής καρστικού βωξίτη.



Σχήμα 5: Οι γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδος, με τονισμένη την ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας (Mountrakis et al. 1983).

Το κοίτασμα καρστικού βωξίτη εντοπίζεται μέσα σε Μεσοζωικής ηλικίας ανθρακικούς σχηματισμούς. Συγκεκριμένα στην περιοχή παρατηρούνται τρεις διαφορετικοί ορίζοντες καρστικού βωξίτη, οι πρώτοι δυο εκ των οποίων ηλικίας Άνω Ιουρασικού και ο τρίτος ηλικίας Μέσου Κρητιδικού (Σχ. 6). Ο πρώτος ορίζοντας καρστικού βωξίτη είναι διασπορικού τύπου και είναι αρκετά σκληρός. Ο δεύτερος ορίζοντας είναι μπειμιτικού τύπου και είναι εύθρυπτος, ενώ ο κατώτερος ορίζοντας είναι υδραργιλικής σύστασης και είναι επίσης εύθρυπτος. Ανάμεσα σε αυτούς τους ορίζοντες παρεμβάλλονται ανθρακικά πετρώματα (δολομίτες, ασβεστόλιθοι) με ηλικίες που κυμαίνονται από Μέσο Τριαδικό έως και Άνω Κρητιδικό, με κάλυμμα όλων αυτών φυσικά τον φλύσχη Κάτω Τριτογενούς.



Σχήμα 6: Στρωματογραφική στήλη Παρνασσού-Γκιώνας (Μουντράκης 1985, με μετατροπή από Λυτοσελίτη 2014).

Η δημιουργία αυτών των οριζόντων οφείλεται στην θέση της ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας καθώς αυτή συνορεύει με τις εσωτερικές ζώνες της Ελλάδος και συνεπώς επηρεάστηκε και από τις πρώιμες ορογενετικές δράσεις που έχουν υποστεί. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, η ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας να υπόκειται σε συχνές ανοδικές-κινήσεις, καθιστώντας το περιβάλλον αρκετά ρηχό-παραθαλάσσιο και έτσι να ευνοείται η δημιουργία καρστικών βωξιτών λόγω διάβρωσης προϋπαρχόντων πετρωμάτων. Μέσω οπτικών παρατηρήσεων και μικροσκοπικών αναλύσεων δειγμάτων της περιοχής, αποδεικνύεται ότι τα πετρώματα που έλαβαν μέρος κατά τη δημιουργία των κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη είναι οι οφειόλιθοι των Ελληνίδων (ηλικίας Μέσω-Άνω Ιουρασικού) και όξινα πυριγενή πετρώματα κυρίως ηφαιστειακούς προέλευσης (Gamaletsos 2014). Στον πίνακα 5 περιλαμβάνονται οι περιεκτικότητες των δειγμάτων από την περιοχή Παρνασσού-Γκιώνας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.

Πίνακας 5: Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (βάρος %) και ιχνοστοιχείων (ppm) των δειγμάτων της περιοχής Παρνασσού-Γκιώνας (Gamaletsos 2014)

	LFe1	LFe2	LFe3	LFe4	LFe5	LFe6	HFe1	HFe2	HFe3	HFe4	HFe5	HFe6	HFe7	HFe8	HFe9	HFe10	HFe11
SiO ₂	0.08	0.17	0.2	0.14	0.32	0.28	0.34	1.95	0.75	0.4	1.96	0.5	6.1	13.9	8.57	8.94	1.63
Al ₂ O ₃	79.24	78.79	79.22	79.31	79.62	80.22	67.64	61.53	61.7	56.84	62.49	63.36	55.25	49.7	44.25	52.83	55.28
Fe ₂ O _{3t}	1.71	2.81	1.98	1.95	0.95	1.08	14.12	20.58	21.95	24.57	19.3	20.29	22.52	20.28	27.66	22.45	27.66
MgO	0.11	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.16	0.11	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	0.2	0.39	0.08
CaO	0	0.01	0.02	0.02	0.04	0.03	0.04	0.02	0.08	0.1	0.02	0.05	0.09	0.13	0.21	0.11	0.02
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0.16	0.35	0.2	0.21	0.07
MnO	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.02	0.08	0	0.42	0.02
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.05	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.04	0.01
TiO ₂	3.35	2.92	3.42	3.09	3.26	2.67	2.78	2.69	2.63	2.29	3.44	3.36	2.49	2.23	2.58	2.41	2.57
La	6.1	36.1	46.9	7.9	38.8	25	12.3	32	82.7	23.7	106	52.2	140.1	167.1	45.9	140.5	22.7
Ce	106.1	153.5	118.5	124.6	101.8	66.9	80.9	216.1	99.1	99.9	655	350.5	251.4	286.4	203.4	291.6	83.5
Pr	1.75	5.92	7.63	2.14	6.07	3.68	2.09	6.41	12.1	7.45	25.13	9.83	36.8	23.27	12.97	28.89	6.07
Nd	6.3	16.8	20	7.7	17.5	11.4	6.4	21.7	35.2	29.3	90.8	33.3	136.1	79.2	49.1	109.8	22.5
Sm	2.32	2.84	3.84	1.65	2.86	2.22	1.4	6.33	7.82	6.77	19.29	7.57	29.94	14.64	9.69	23.37	4.96
Eu	0.41	0.58	0.97	0.38	0.71	0.53	0.37	1.65	1.9	1.35	3.75	1.63	5.82	2.7	1.61	4.57	1.1
Gd	2.03	2.44	4.95	1.65	3.24	2.76	2.05	7.36	9.14	5.39	12.74	6.72	20.42	9.94	5.49	18.44	4.77
Tb	0.68	0.83	1.96	0.58	1.04	0.81	0.69	2.44	2.76	1.19	2.39	1.85	4.37	2.19	1.36	3.66	1.22
Dy	4.73	6.31	15.6	4.34	7.4	5.47	4.74	16.59	18.33	6.4	12.08	10.85	22.88	12.32	8.7	19.22	7.37
Ho	1.05	1.5	3.63	0.92	1.59	1.19	1.04	3.7	3.87	1.2	2.26	2.23	4.16	2.5	1.68	3.69	1.44
Er	3.49	5.22	12.29	3.07	5.17	3.95	3.26	11.33	12.52	3.6	6.84	6.85	12.24	7.78	5.53	10.98	4.36
Tm	0.59	0.99	2.21	0.58	0.91	0.69	0.56	1.68	2.03	0.6	1.14	1.14	2.06	1.31	0.98	1.75	0.76
Yb	3.05	7.12	15.59	3.85	6.33	4.57	4.01	10.33	13.02	4.04	7.84	7.92	13.25	9	7.08	11.71	4.91
Lu	0.68	1.13	2.49	0.62	1.01	0.77	0.63	1.65	2.12	0.64	1.22	1.23	2.05	1.4	1.11	1.82	0.78
ΣREE	139.28	241.28	256.56	159.98	194.43	129.94	120.44	339.27	302.61	191.53	946.48	493.82	681.59	619.75	354.6	670	166.44
ΣLREE	122.98	215.74	197.84	144.37	167.74	109.73	103.46	284.19	238.82	168.47	899.97	455.03	600.16	573.31	322.67	598.73	140.83
ΣHREE	16.3	25.54	58.72	15.61	26.69	20.21	16.98	55.08	63.79	23.06	46.51	38.79	81.43	46.44	31.93	71.27	25.61

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν αντιπροσωπευτικά των δυο τύπων καρστικού βωξίτη που υπάρχουν στην περιοχή του κοιτάσματος. Συγκεκριμένα, πρώτος τύπος είναι διασπορικής σύστασης και ο δεύτερος είναι μπαιμιτικής σύστασης. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5, οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε Al_2O_3 ξεκινούν από 44.25% και φτάνουν έως και τα 80.22% με μέση τιμή τα 65.13%, σε Fe_2O_3 υπάρχουν σαφείς διακυμάνσεις με τις περιεκτικότητες να ξεκινούν από τα 0.95% και να φτάνουν έως και τα 27.66% με μέση τιμή τα 14.81%. Όσον αφορά το σύνολο σπανίων γαιών (ΣREE) οι τιμές των δειγμάτων κυμαίνονται από 120.44 έως και 946.48 ppm με μια μέση τιμή της τάξεως των 353.41 ppm.

Μέσω των αναλύσεων και των αραχνοδιαγραμμάτων που έχουν δημιουργηθεί για τα παραπάνω δείγματα παρατηρήθηκε το φαινόμενο εμπλουτισμού σε HFSE (High Field Strength Elements, δηλαδή τρισθενή και τετραθενή στοιχεία με μικρή ιοντική ακτίνα) όπως σε σπάνιες γαίες και ακτινίδες (κυρίως Th και U) που θεωρείται ότι οφείλεται σε οξειδία του τιτανίου και συγκεκριμένα στην παρουσία του ανατάση.

Επίσης, παρατηρείται μια αντίθεση στις περιεκτικότητες των καρστικών βωξιτών που είναι πλούσιοι σε σίδηρο με εκείνους που έχουν αρκετά μικρότερες περιεκτικότητες σε αυτόν. Αναλυτικότερα, οι καρστικοί βωξίτες που είναι πλούσιοι σε σίδηρο έχουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Pb, As και σε ΣREE, με τιμές 74.4, 40.1 και 568.7 ppm αντίστοιχα, ενώ οι φτωχοί σε σίδηρο έχουν περιεκτικότητες που βρίσκονται αντίστοιχα στα 2.9, 0.5, 268.4 ppm. Όσον αφορά τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Pb και As στους καρστικούς βωξίτες που είναι πλούσιοι σε σίδηρο, έχει βρεθεί θετικός συσχετισμός ανάμεσα στα στοιχεία As, Pb και στον σίδηρο, έτσι το συγκεκριμένο γεγονός ήταν αναμενόμενο. Η αυξημένη περιεκτικότητα των πλούσιων σε σίδηρο καρστικών βωξιτών σε REE οφείλεται στην πιο συχνή παρουσία ορυκτών των σπανίων γαιών (είτε διαγενετικής είτε επιγενετικής προελεύσεως) (Gamaletsos 2014).

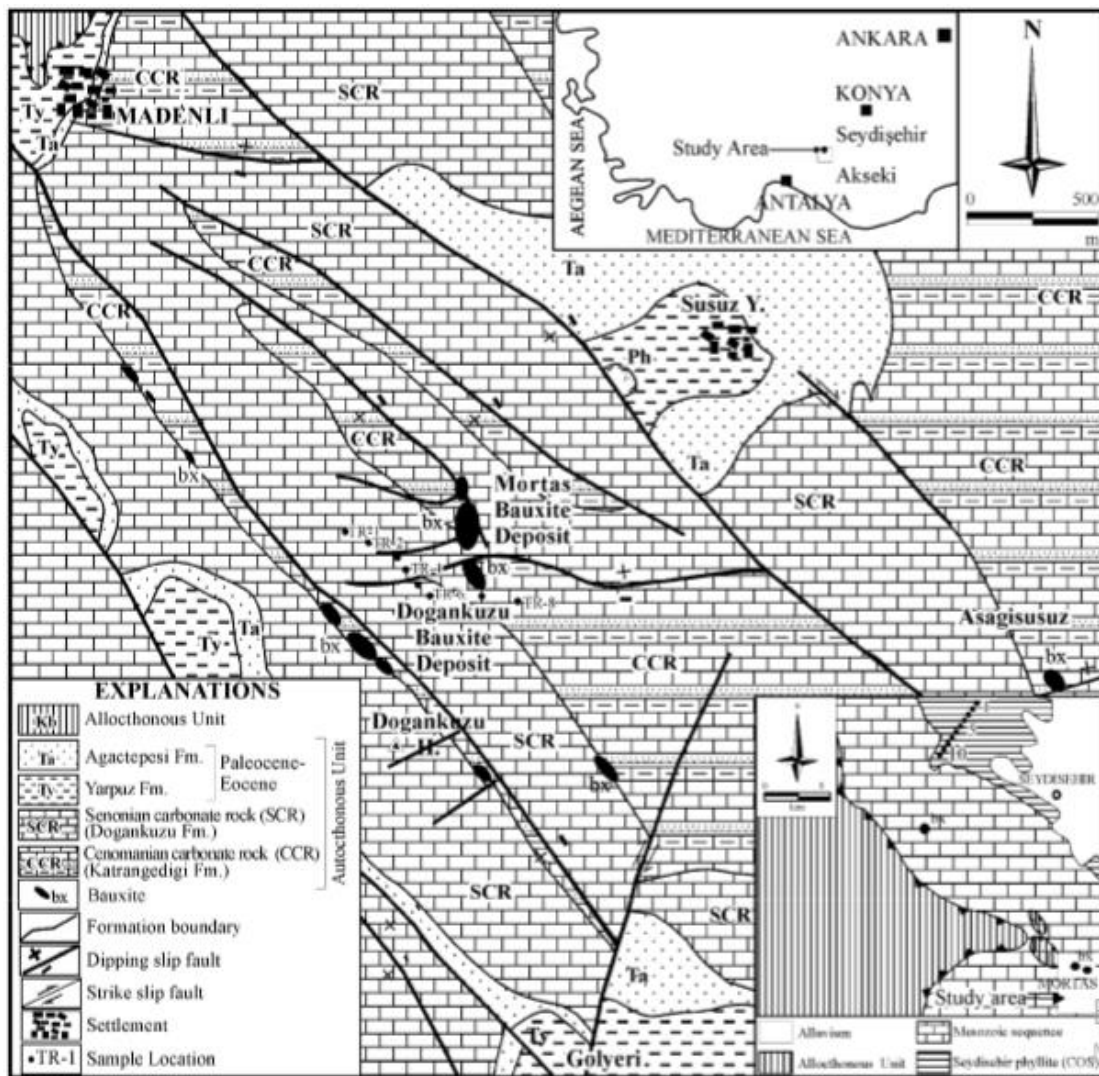
Από τις αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής Παρνασσού- Γκιώνας δημιουργήθηκε ο πίνακας 6 με τις τιμές συσχετισμού μεταξύ των κύριων στοιχείων και των σπανίων γαιών. Με ανοιχτό πράσινο χρώμα είναι τονισμένες οι μέσες τιμές συσχέτισης που κυμαίνονται από 0.5 έως και 0.69, ενώ με κίτρινο χρώμα τονίζονται οι τιμές υψηλής συσχέτισης που περιλαμβάνουν τιμές από 0.7 και άνω. Όπως φαίνεται λοιπόν, υπάρχει **υψηλή θετική συσχέτιση** μεταξύ La και K_2O , MgO , SiO_2 , και μεταξύ Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, ΣREE με MgO . Παρατηρείται **απουσία υψηλών αρνητικών τιμών συσχέτισης**. Όσον αφορά τις μέσες τιμές συσχέτισης υπάρχουν αρνητικές τιμές μόνο μεταξύ του Al_2O_3 με La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, ΣREE, ΣLREE. Σε μέσες θετικές τιμές συσχετισμού υπάρχουν τρεις βασικοί συσχετισμοί. Ο πρώτος είναι ανάμεσα στο SiO_2 και τις ΣREE, ΣLREE, ο δεύτερος είναι μεταξύ του MgO και των Tb, Dy, ΣLREE και ΣHREE, και ο τελευταίος είναι μεταξύ μιας συγκεκριμένης ομάδας σπανίων γαιών (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) και των κύριων στοιχείων: SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MnO .

Πίνακας 6: Τιμές συντελεστών συσχέτισης δειγμάτων Παρνασσού-Γκιώνας

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
La	0.78	-0.56	0.43	0.88	0.47		0.74	0.55	0.11	-0.37
Ce	0.33	-0.36	0.34	0.44	0.10		0.22	0.22	-0.17	0.22
Pr	0.69	-0.60	0.51	0.82	0.47		0.65	0.51	0.03	-0.33
Nd	0.69	-0.62	0.53	0.82	0.48		0.66	0.53	0.05	-0.35
Sm	0.64	-0.62	0.54	0.78	0.44		0.60	0.52	-0.01	-0.34
Eu	0.60	-0.60	0.55	0.76	0.40		0.55	0.52	-0.07	-0.32
Gd	0.58	-0.59	0.55	0.75	0.39		0.54	0.59	-0.07	-0.35
Tb	0.50	-0.54	0.52	0.66	0.33		0.45	0.50	-0.14	-0.30
Dy	0.41	-0.44	0.44	0.55	0.27		0.36	0.42	-0.17	-0.23
Ho	0.34	-0.35	0.35	0.47	0.20		0.28	0.37	-0.19	-0.17
Er	0.31	-0.29	0.29	0.42	0.18		0.25	0.33	-0.18	-0.13
Tm	0.29	-0.24	0.23	0.41	0.17		0.25	0.30	-0.17	-0.08
Yb	0.31	-0.24	0.22	0.41	0.20		0.26	0.30	-0.11	-0.06
Lu	0.28	-0.20	0.18	0.38	0.17		0.23	0.28	-0.14	-0.03
ΣREE	0.57	-0.52	0.46	0.70	0.30		0.48	0.41	-0.08	-0.04
ΣLREE	0.56	-0.51	0.45	0.69	0.29		0.47	0.40	-0.07	-0.03
ΣHREE	0.44	-0.44	0.42	0.59	0.28		0.39	0.45	-0.14	-0.22

4.2 Τουρκία

Στην περιοχή ανάμεσα στο Ικόνιο (Konya) και την Αττάλεια (Antalya) της Τουρκίας, βρίσκονται κοιτάσματα καρστικού βωξίτη Μεσογειακού τύπου (που δημιουργήθηκαν κατά το Ηώκαινο-Τριαδικό μέσα σε ανθρακικές πλατφόρμες Μεσοζωικής ηλικίας) και σύγχρονων αποθέσεων terrarossa που κατανέμονται σε μια έκταση 1800km². Το κοίτασμα που επιλέχθηκε για την παρούσα μελέτη ονομάζεται Μόρτας και βρίσκεται στο βορειοδυτικό κομμάτι της προαναφερθείσας περιοχής (βλ. Σχ. 7). Η εκμετάλλευση του ξεκίνησε το 1970 και ενώ εκτιμάται ότι διαθέτει 10 εκ. τόνους ικανό απόθεμα καρστικού βωξίτη, μέχρι σήμερα έχουν εξορυχθεί 7 εκ. μετρικοί τόνοι ενώ παράλληλα παράγονται 50 τόνοι V ετησίως ως παραπροϊόν.



Σχήμα 7: Χάρτης περιοχής κοιτάσματος Μόρτας (Küpelı et al. 2009).

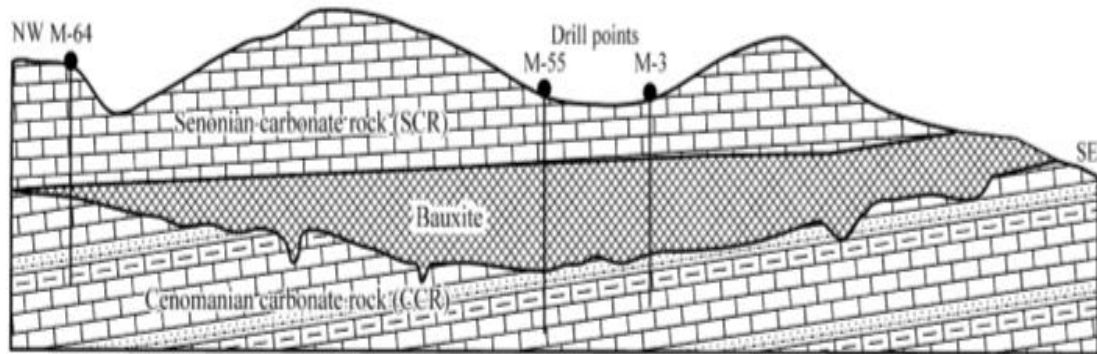
Το κοίτασμα Μόρτας τοποθετείται στρωματογραφικά πάνω στην επιφάνεια ασυμφωνίας ανάμεσα σε δυο σχηματισμούς ασβεστολίθων ηλικίας Άνω Κρητιδικού όπως φαίνεται και στο σχήμα 8.

TECTONIC UNIT	SYSTEM	FORMATION (Fm.) AND AGE	LITHOLOGY AND EXPLANATION
ALLOCTHONOUS UNITS	SENOZOIC	Alluvium (Holocene)	Uncemented gravel, sand, silt and clay Discordance
		Hocalar Fm. (Devonian-Carboniferous)	Metasandstone and phyllite Tectonic contact
		Ophiolitic Melange (Upper Cretaceous)	Dunite, serpentinite, pelagic limestone, radiolarite, chert and diabase dykes. Tectonic contact
AUTOCHTHONOUS UNITS	MESOZOIC	Agactepesi Fm. (Eocene)	Flysch, wild flysch and pelagic sediments
		Yarpuz Fm. (Paleocene)	Reefal, massive limestone Discordance
		Dogankuzu Fm. (Senonian)	Bituminous dolomitic limestones Discordance
		Bauxite	Claret red, dark brown colored bauxite Discordance
		Katrangedigi Fm. (Cenomanian)	Thick bedded limestones. Discordance
		Icerikisla Fm. (Dogger-JURASSIC)	Dolomitic limestone Discordance
		Sarpyardere Fm. (Carnian)	Siltstone and claystone intercalated with marl
		Tarasci Fm. (Ladinian)	Bituminous limestone
		Pinarbasi Fm. (Anisian)	Biomicritic limestone and clastic rocks Discordance
		Seydisehir Fm. (Upper Cambrian-Lower Ordovician)	Phyllite intercalated with metasandstone and chaleschists Phyllites Discordance
		Caltepe Fm. (Lower-Middle Cambrian)	Recrystallized dolostone and limestone

Σχήμα 8: Στρωματογραφική στήλη της ευρύτερης περιοχής του κοιτάσματος Μόρτας (Küpelı et al. 2009).

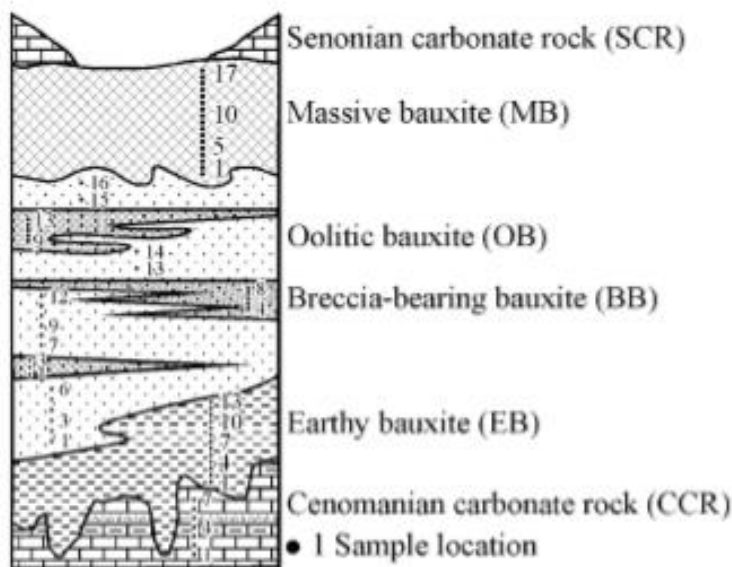
Υπάρχουν τρεις διαφορετικές απόψεις για την σχέση μεταξύ του κοιτάσματος του καρστικού βωξίτη και των υποκείμενων ασβεστολίθων. Η πρώτη υποστηρίζει ότι το κοίτασμα αυτό προκύπτει από την απόθεση προϊόντων διάβρωσης οφειολιθικών πετρωμάτων πάνω στους ασβεστόλιθους του Άνω Κρητιδικού. Η δεύτερη θεωρεί ότι το κοίτασμα προκύπτει από αλλοιώσεις και τροποποιήσεις των αργιλικών αδιάλυτων φάσεων των ασβεστολίθων του Άνω Κρητιδικού και τέλος η τρίτη άποψη αναφέρει

ότι το συγκεκριμένο κοίτασμα δημιουργήθηκε όταν οι βωξίτες που προήλθαν από φυλλίτες του Παλαιοζωικού αποτέθηκαν πάνω στους καρστικοποιημένους ασβεστόλιθους του Άνω Κρητιδικού (Küpelietal. 2009). Η δομή και η θέση του κοιτάσματος του Μόρτα φαίνεται στην γεωλογική τομή του σχήματος 9.



Σχήμα 9: Γεωλογική τομή της περιοχής του κοιτάσματος Μόρτας (Küpeliet al. 2009)

Πιο συγκεκριμένα, το κοίτασμα του βωξίτη χωρίζεται σε τέσσερις επιμέρους ορίζοντες που απεικονίζονται στο σχήμα 10. Από υπερκείμενα σε υποκείμενα στρώματα συναντάται πρώτα ο MB (MassiveBauxite) με υποκείμενο του τον OB (OoliticBauxite), έπειτα υπάρχει ο BB (Breccia-BearingBauxite) και τέλος ο EB (EarthyBauxite).



Σχήμα 10 :Απεικόνιση των βωξιτικών οριζόντων του κοιτάσματος Μόρτας (Küpeliet al. 2009)

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται τα 4 αντιπροσωπευτικά δείγματα των αντίστοιχων βωξιτικών οριζόντων και στον πίνακα 8 υπάρχουν οι τιμές συσχετισμού ανάμεσα στα κύρια στοιχεία και τις σπάνιες γαίες.

Πίνακας 7: Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (βάρος %) και ιχνοστοιχείων (ppm) των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των βωξιτικών οριζόντων του κοιτάσματος Μόρτας (Küperi et al. 2009)

	MB(17)	OB(16)	BB(13)	EB(8)
SiO ₂	7.2	6.7	3.9	15.1
Al ₂ O ₃	59.9	52.6	34.5	47.5
Fe ₂ O _{3t}	12.3	21.7	16.7	16.3
MgO	0.1	0.1	0.1	0.2
CaO	1	1.8	20.1	0.2
Na ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.02
K ₂ O	0.3	0.2	0.3	0.3
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.02	0.03
TiO ₂	2.6	2.2	1.4	2
La	282.2	78	81.4	40.6
Ce	237.5	239.6	208.9	168.3
Pr	62	21	19.1	9.3
Nd	239.8	86.5	76.9	34.04
Sm	44.1	18.8	16	5.8
Eu	8.5	4.3	3.4	1.1
Gd	35.3	18.3	13.9	4.9
Tb	5.4	3.6	2.4	0.9
Dy	28	21.5	12.9	5.9
Ho	5.2	4.6	2.5	1.3
Er	15.3	13.7	6.9	4.1
Tm	2.5	2.3	1.1	0.7
Yb	17.4	15.6	6.8	4.7
Lu	2.8	2.3	0.9	0.8
ΣREE	986	530.1	453.1	282.44
ΣLREE	874.1	448.2	405.7	259.14
ΣHREE	111.9	81.9	47.4	23.3

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, οι περιεκτικότητες των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων σε **σύνολο σπανίων γαιών (ΣREE)** ξεκινούν από τα 282.44 ppm και κορυφώνονται στα 986 ppm με μέση τιμή 562.91 ppm, με το **σύνολο των ελαφρών σπανίων γαιών (ΣLREE)** να κυμαίνεται σε υψηλότερες περιεκτικότητες έχοντας ως μικρότερη τιμή τα 259.14 ppm και μεγαλύτερη τα 874.1 ppm και μέση τιμή τα 496.78 ppm ενώ παράλληλα το **σύνολο των βαριών σπανίων γαιών (ΣHREE)** έχει τις χαμηλότερες περιεκτικότητες καθώς ξεκινά με 23.3 ppm και κορυφώνεται μόλις στα 111.9 ppm με μια μέση τιμή της τάξης των 66.12 ppm. Ακόμη, όσον αφορά τα κύρια στοιχεία όπως το Al₂O₃ ξεκινούν από τα 34.5 και

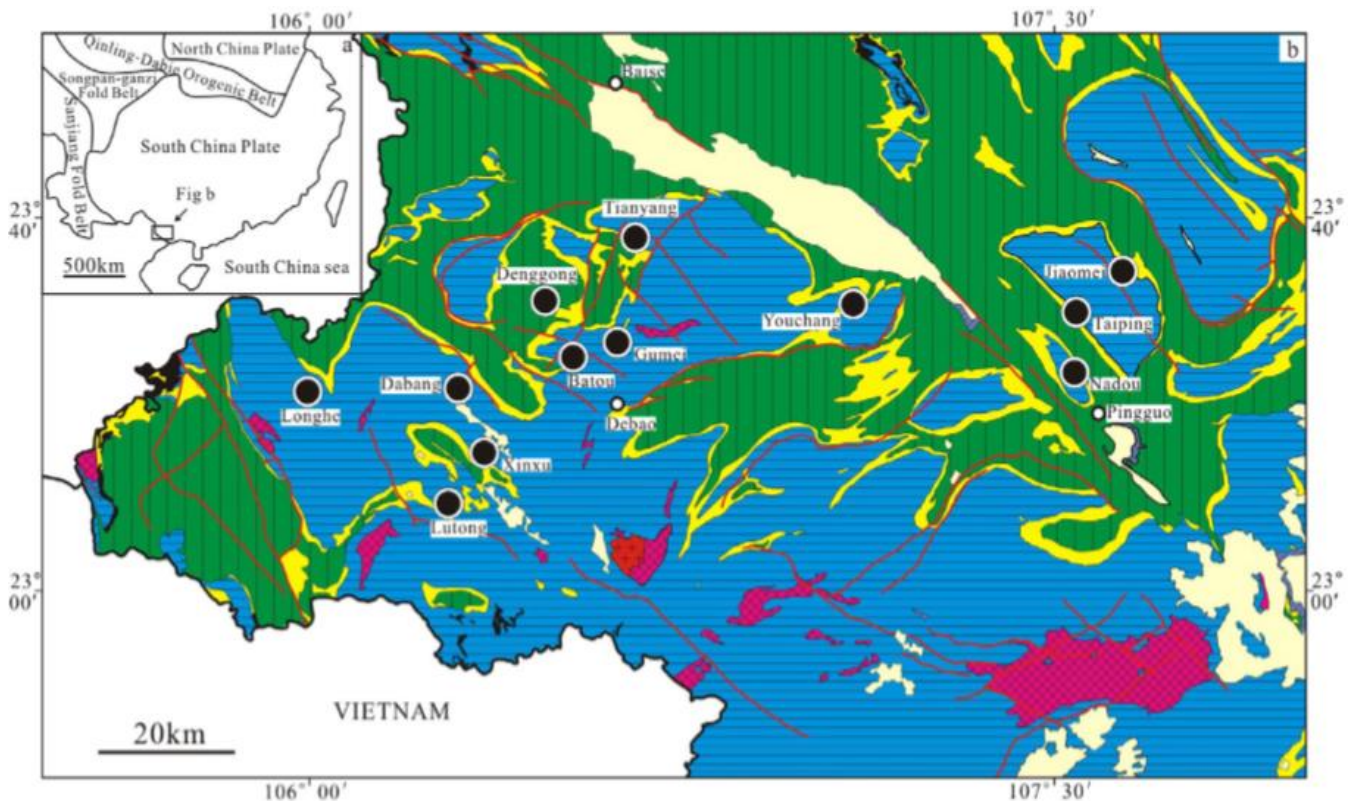
καταλήγουν μέχρι και τα 59.9 % με μέση τιμή τα 48.62% και το $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$ ξεκινά από τα 12.3% με μεγαλύτερη τιμή τα 21.7% και μέση τιμή τα 16.75%.

Πίνακας 8: Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων του κοιτάσματος Μόρτας

	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	TiO_2
La	-0.31	0.65	-0.71	-0.49	-0.23	-0.49	0.26		0.24	0.68
Ce	-0.74	0.46	0.11	-0.91	-0.03	-0.91	-0.52		0.09	0.45
Pr	-0.34	0.67	-0.66	-0.53	-0.24	-0.53	0.20		0.25	0.70
Nd	-0.37	0.67	-0.63	-0.56	-0.22	-0.56	0.17		0.24	0.69
Sm	-0.44	0.65	-0.57	-0.63	-0.19	-0.63	0.10		0.21	0.67
Eu	-0.50	0.64	-0.48	-0.70	-0.17	-0.70	0.01		0.20	0.66
Gd	-0.49	0.66	-0.47	-0.69	-0.19	-0.69	-0.01		0.22	0.67
Tb	-0.55	0.66	-0.31	-0.76	-0.20	-0.76	-0.18		0.24	0.67
Dy	-0.55	0.68	-0.19	-0.77	-0.24	-0.77	-0.30		0.29	0.68
Ho	-0.54	0.69	-0.05	-0.77	-0.28	-0.77	-0.44		0.33	0.68
Er	-0.49	0.73	-0.04	-0.73	-0.33	-0.73	-0.46		0.39	0.72
Tm	-0.47	0.74	-0.01	-0.72	-0.36	-0.72	-0.49		0.41	0.73
Yb	-0.43	0.77	-0.04	-0.68	-0.41	-0.68	-0.47		0.46	0.77
Lu	-0.33	0.84	-0.13	-0.60	-0.49	-0.60	-0.40		0.53	0.84
ΣREE	-0.42	0.67	-0.55	-0.62	-0.22	-0.62	0.07		0.24	0.69
ΣLREE	-0.41	0.66	-0.59	-0.60	-0.21	-0.60	0.12		0.23	0.68
ΣHREE	-0.51	0.71	-0.23	-0.73	-0.28	-0.73	-0.27		0.32	0.72

Συμπεραίνουμε από τον πίνακα 8 ότι υπάρχει αφθονία και στις μέσες και στις υψηλές τιμές συσχετισμού. Αναλυτικότερα, παρατηρείται **υψηλή θετική συσχέτιση** μεταξύ της πλειοψηφίας των σπανίων γαιών και του TiO_2 , Al_2O_3 , ενώ υπάρχει **υψηλή αρνητική συσχέτιση** μεταξύ της πλειοψηφίας των σπανίων γαιών και των MgO , Na_2O . Επίσης υπάρχει υψηλή αρνητική συσχέτιση μεταξύ του La και του $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$. Όσον αφορά τις μέσες τιμές συσχετισμού παρατηρείται αρνητική συσχέτιση μεταξύ πληθώρας σπανίων γαιών και του SiO_2 .

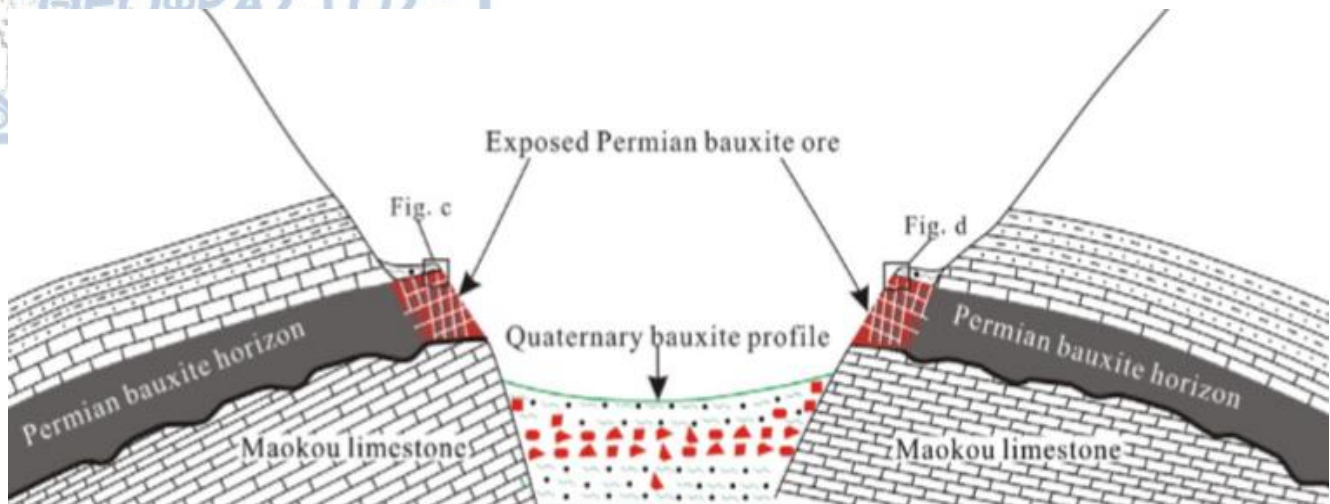
Στο δυτικό τμήμα της Αυτόνομης Περιφέρειας Κουανγκσί Τσουάνγκ (Guangxi Zhuang) της Κίνας βρίσκονται κοιτάσματα καρστικού βωξίτη ηλικίας Περμίου-Τεταρτογενούς. Οι περιοχές που μελετήθηκαν συγκεκριμένα ήταν το Longhe και το Tianyang που απεικονίζονται στο σχήμα 11.



Σχήμα 11: Απλοποιημένος χάρτης περιοχής δυτικού Κουανγκσί με τονισμένες τις περιοχές μελέτης (Liu et al. 2016).

Θεωρείται ότι τα κοιτάσματα καρστικού βωξίτη του Τεταρτογενούς προήλθαν από μεταμόρφωση των βωξιτών του Περμίου. Τα κοιτάσματα καρστικού βωξίτη του Περμίου δημιουργήθηκαν από ευνοϊκές καιρικές συνθήκες και ύπαρξη ανάλογων μητρικών πετρωμάτων (ανθρακικά, ηφαιστειακά). Στο χρονικό διάστημα της μεταμόρφωσης των κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των σπανίων γαιών του, που οφειλόταν στην διάλυση του Βαστανιζίτη και του Παρασίτη (Parasite) .

Η στρωματογραφική θέση των κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη του Περμίου απεικονίζεται στο σχήμα 12 από όπου είναι εμφανές ότι εγκλείεται σε ανθρακικούς σχηματισμούς.



Σχήμα 12: Γεωλογική τομή της περιοχής του δυτικού τμήματος του Κουανγκσί (Liu et al. 2016).

Όπως προαναφέρθηκε, μελετήθηκαν δυο περιοχές του συγκεκριμένου τμήματος του Κουανγκσί, το Longhe και το Tianyang, που βρίσκονται δυτικά και βορειοανατολικά του δυτικού τμήματος του Κουανγκσί αντίστοιχα. Έτσι δημιουργήθηκαν ξεχωριστοί πίνακες αναλύσεων των δειγμάτων που ελήφθησαν από την κάθε περιοχή και αντίστοιχοι πίνακες τιμών συσχέτισης.

Στον πίνακα 9 περιλαμβάνονται οι αναλύσεις των δειγμάτων της περιοχής Longhe όπου παρατηρείται ότι όσον αφορά τις τιμές του Al_2O_3 κυμαίνονται από 38,13% έως και 57,42% με μέση τιμή τα 47,69%, ενώ οι τιμές του Fe_2O_3 ξεκινούν από 22,86% και φτάνουν έως και τα 33,92% με μέση τιμή τα 27,69%. Όσον αφορά το σύνολο των σπανίων γαιών οι τιμές κυμαίνονται σε άνω του μετρίου τιμές, με την χαμηλότερη να είναι τα 151,98 ppm και την υψηλότερη τα 1035,23 ppm με μέση τιμή τα 506,17 ppm. Οι τιμές αυτές είναι εμφανώς υψηλότερες από τις τιμές των δειγμάτων των άλλων χωρών μελέτης. Στον πίνακα 10 απεικονίζονται οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης μεταξύ των κύριων στοιχείων και των σπανίων γαιών των δειγμάτων της περιοχής Longhe. Όσον αφορά τις υψηλές τιμές συσχέτισης υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ Ce και CaO, ενώ υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ Nd και TiO_2 . Γενικότερα υπάρχουν μέσες τιμές θετικής συσχέτισης μεταξύ της πλειοψηφίας των σπανίων γαιών και των SiO_2 , MgO , και μέσες αρνητικές με το TiO_2 . Έπειτα ακολουθούν οι αντίστοιχοι πίνακες (11, 12) της περιοχής Tianyang.

Πίνακας 9:Αναλύσεις κύριων στοιχείων (βάρος %) και ιχνοστοιχείων (ppm) δειγμάτων της περιοχής Longhe (Liu et al. 2016)

	LQ-1	LQ-2	LQ-3	LQ-4	LQ-5	LQ-6	LQ-7	LQ-8	LP-1	LP-2	LP-3
SiO₂	7.37	9.96	17.65	1.12	1.89	0.71	0.71	1.93	7.73	7.8	9.82
Al₂O₃	44.95	38.13	39.09	51.8	42.2	51.97	53.58	44.82	57.42	51.24	49.4
Fe₂O_{3t}	27.21	33.74	28.21	30.90	33.92	28.36	25.57	31.69	18.46	23.69	22.86
MgO	0.13	0.11	0.11	0.08	0.1	0.07	0.09	0.12	0.66	0.29	0.14
CaO	0.08	0.05	0.06	0.05	0.05	0.07	0.06	0.07	0.08	0.21	0.07
Na₂O	0.02	0.11	0.08	0.06	0.05	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02	0.02
K₂O	0.07	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01
MnO	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.02
P₂O₅	0.07	0.06	0.17	0.06	0.14	0.06	0.07	0.1	0.04	0.04	0.04
TiO₂	4.96	3.44	2.07	3.94	5.46	4.51	4.35	5.07	2.45	4.17	3.5
La	75	70	245	17	158	19	57	124	179	73	75
Ce	178	190	256	57	233	74	53	212	414	819	236
Pr	10.8	14.9	39.8	3.4	22.5	3.8	5.1	15	43.6	20	18.6
Nd	34.1	57.2	137.2	13.6	70	18.3	15	39.7	160.9	68.5	65.4
Sm	9.9	12.7	27.1	5.8	17.7	6.6	2.9	6	31.8	13.9	14.5
Eu	2.14	2.22	4.12	1.34	3.97	1.34	0.66	1.4	4.9	2.11	2.13
Gd	9.62	11.26	26.74	8.04	18.89	7.53	4.1	6.47	25.78	7.93	11.94
Tb	2.17	2.22	4.39	2.09	3.92	2	1.42	1.94	4.68	1.92	2.85
Dy	13.5	13.5	23.7	14.3	24.1	13.5	13.8	14.5	27.2	11.3	18.7
Ho	2.61	2.67	4.46	2.98	4.88	2.87	3.68	3.35	5.67	2	3.76
Er	7.93	8.12	12.97	9.43	14.2	8.93	12.77	10.14	17.7	5.74	11.77
Tm	1.38	1.53	2.18	1.96	2.68	1.67	2.36	1.89	3.28	1.11	2.24
Yb	8.9	10.1	13.5	13.1	17.3	11.9	14.2	12	20.2	7.6	14.6
Lu	1.28	1.48	2.02	1.94	2.48	1.64	2.2	1.72	2.94	1.12	2.2
ΣREE	357.33	397.9	799.18	151.98	593.62	173.08	188.19	450.11	941.65	1035.23	479.69
ΣLREE	309.94	347.02	709.22	98.14	505.17	123.04	133.66	398.1	834.2	996.51	411.63
ΣHREE	47.39	50.88	89.96	53.84	88.45	50.04	54.53	52.01	107.45	38.72	68.06

Πίνακας 10: Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ κύριων στοιχείων και σπανίων γαιών των δειγμάτων της περιοχής Longhe.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
La	0.60	-0.36	-0.11	0.36	-0.10	0.26	-0.28	-0.07	0.68	-0.46
Ce	0.36	0.13	-0.44	0.56	0.90	-0.25	-0.37	0.13	-0.20	-0.18
Pr	0.68	-0.11	-0.41	0.67	0.11	0.13	-0.47	-0.20	0.33	-0.66
Nd	0.69	-0.06	-0.45	0.71	0.10	0.13	-0.52	-0.27	0.25	-0.72
Sm	0.68	-0.08	-0.42	0.68	0.06	0.11	-0.54	-0.38	0.25	-0.69
Eu	0.54	-0.17	-0.24	0.60	-0.04	0.14	-0.48	-0.32	0.38	-0.50
Gd	0.63	-0.20	-0.23	0.50	-0.17	0.23	-0.48	-0.42	0.47	-0.64
Tb	0.52	-0.13	-0.24	0.52	-0.20	0.14	-0.49	-0.34	0.44	-0.55
Dy	0.35	-0.03	-0.25	0.50	-0.32	0.08	-0.43	-0.21	0.43	-0.47
Ho	0.15	0.11	-0.26	0.48	-0.43	0.04	-0.32	-0.05	0.38	-0.37
Er	0.07	0.22	-0.32	0.48	-0.46	0.00	-0.26	-0.03	0.28	-0.37
Tm	-0.04	0.30	-0.31	0.49	-0.46	-0.02	-0.27	0.02	0.19	-0.32
Yb	-0.09	0.31	-0.28	0.46	-0.47	-0.04	-0.32	0.01	0.17	-0.29
Lu	-0.06	0.32	-0.31	0.45	-0.47	-0.02	-0.31	0.00	0.16	-0.33
ΣREE	0.57	0.00	-0.46	0.68	0.61	-0.08	-0.47	0.00	0.10	-0.43
ΣLREE	0.57	-0.01	-0.46	0.67	0.65	-0.09	-0.46	0.01	0.08	-0.41
ΣHREE	0.34	0.02	-0.28	0.53	-0.35	0.10	-0.43	-0.22	0.39	-0.51

Πίνακας 11: Αναλύσεις κύριων στοιχείων (βάρος %) και ιχνοστοιχείων (ppm) των δειγμάτων της περιοχής Tianyang (Liu et al. 2016)

	TQ-1	TQ-2	TQ-3	TQ-4	TQ-5	TQ-6	TQ-7	TQ-8	TQ-9	TQ-10	TQ-11
SiO₂	1.16	1.33	12.82	6.81	9.09	2.11	5.44	11.16	15.7	0.95	6.36
Al₂O₃	71.86	73.98	62.74	50.56	46.72	75.94	64.32	43.54	46.79	75.76	45.69
Fe₂O_{3t}	8.3432	4.2188	5.0676	23.5824	25.2253	1.9676	9.1827	27.7285	19.0085	2.7365	32.9721
MgO	0	0	0.32	0	0	0	0	0.32	0	0	0
CaO	0	0	0.24	0.03	0	0	0	0	0	0	0
Na₂O	0.13	0	0.68	0	0	0.03	0.09	0	0.15	0	0
K₂O	0.04	0.01	0.5	0.01	0.02	0.06	0.27	0.01	0.02	0	0
MnO	0	0	0.36	0.11	0	0	0.03	0.02	0.01	0	0
P₂O₅	0.04	0.05	0.08	0.15	0.05	0.15	0.05	0.05	0.06	0.03	0.02
TiO₂	3.76	4.73	2.76	4.41	4.14	4.71	6.86	4.77	5.76	5.74	3.76
La	22	51	141	87	79	262	54	124	114	23	18
Ce	67	143	563	316	204	90	243	218	270	84	60
Pr	4.7	11	19	15.7	13.9	21.2	11.2	17	12.9	2.8	2.7
Nd	17	36	62	49	47	70	37	41	33	8	8
Sm	4	7.9	11.2	10.1	12.1	13.6	9.6	6.8	6	3	1.8
Eu	0.79	1.22	2.13	1.84	2.02	3.09	2.14	1.4	1.19	0.81	0.36
Gd	4.5	6.97	14.17	8.56	11.02	35.02	9.88	8.13	5.67	5.03	1.86
Tb	1.23	1.65	2.49	1.54	2.17	10.81	2.27	2.7	0.94	1.49	0.41
Dy	9.9	11.8	18.4	9.7	13.4	97.5	15.6	22.4	5.9	12.2	2.7
Ho	2.19	2.39	4.19	1.81	2.55	23.6	3.03	4.36	1.12	2.67	0.53
Er	6.81	7.27	12.65	4.88	7.29	64.72	8.72	12.96	3.34	8.03	1.58
Tm	1.32	1.44	2.22	0.78	1.34	9.05	1.62	2.53	0.63	1.49	0.31
Yb	8.7	9.57	13.28	4.68	8.54	43.79	10.55	16.98	4.36	9.39	2.04
Lu	1.27	1.45	2	0.63	1.26	6.43	1.53	2.48	0.64	1.34	0.3
ΣREE	151.41	292.66	867.73	512.22	405.59	750.81	410.14	480.74	459.69	163.25	100.59
ΣLREE	115.49	250.12	798.33	479.64	358.02	459.89	356.94	408.2	437.09	121.61	90.86
ΣHREE	35.92	42.54	69.4	32.58	47.57	290.92	53.2	72.54	22.6	41.64	9.73

Πίνακας 11(συνέχεια)

	TQ-12	TQ-13	TQ-14	TQ-15	TQ-16	TQ-17	TP-1	TP-2	TP-3	TP-4
SiO₂	6.12	13.85	1.44	0.29	7.77	12.78	19.77	12.98	11	6.63
Al₂O₃	54.13	49.27	75.75	75.33	42.25	27.15	34.12	38.3	42.71	59.05
Fe₂O_{3t}	18.8742	18.7009	1.4653	2.1953	32.351	42.4153	30.4479	30.9796	25.67	15.4952
MgO	0	0	0	0	0.13	0	1.1	0.7	0.56	0.8
CaO	0	0	0	0	0	0.08	0.05	0	0.01	0
Na₂O	0	0	0.01	0	0	0.26	0.66	0.14	1.1	0
K₂O	0	0	0.03	0.01	0	1.33	0.79	0.01	0.04	0.01
MnO	0	0.01	0	0	0.02	0.01	0.06	0.04	0.04	0.02
P₂O₅	0.08	0.16	0.07	0.07	0.08	0.11	0.02	0.04	0.06	0.03
TiO₂	6.05	4.6	4.55	5.53	4.13	4.96	4.18	3.86	4.17	4.21
La	393	42	20	16	36	92	157	299	1006	52
Ce	223	126	122	89	244	155	446	940	1035	148
Pr	38.7	6.5	5.5	3.5	9.3	22.2	47	106.9	321.9	10.8
Nd	86	23	23	15	35	85	181	420	1254	35
Sm	9.9	7.4	6.2	5.9	9.7	20.6	37.5	96.4	244	7.4
Eu	1.64	1.73	1.19	1.47	2.19	3.95	6.66	15.77	40.4	1.21
Gd	10.37	7.95	5.73	6.1	9.26	17.85	32.03	79.01	187	7.47
Tb	2.54	1.77	1.21	1.46	1.99	3.31	5.34	14.09	32.15	1.67
Dy	19.8	12.5	8	11.2	13.3	17.7	27.8	74.7	174.9	11.7
Ho	4.29	2.52	1.53	2.35	2.64	2.96	4.59	12.17	29.61	2.46
Er	12.38	7.5	4.48	7.22	7.79	7.48	11.65	31.48	77.1	7.37
Tm	2.05	1.45	0.85	1.38	1.52	1.22	1.76	5.39	11.88	1.38
Yb	12.13	9.48	5.79	9.19	9.99	7.24	9.98	33.66	67.78	8.84
Lu	1.78	1.42	0.85	1.34	1.5	1.03	1.36	4.91	9.74	1.32
ΣREE	817.58	251.22	206.33	171.11	384.18	437.54	969.67	2133.48	4491.46	296.62
ΣLREE	752.24	206.63	177.89	130.87	336.19	378.75	875.16	1878.07	3901.3	254.41
ΣHREE	65.34	44.59	28.44	40.24	47.99	58.79	94.51	255.41	590.16	42.21

Πίνακας 12: Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ κύριων στοιχείων και σπανίων γαιών των δειγμάτων της περιοχής Tianyang

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
La	0.24	-0.27	0.19	0.34	0.01	0.71	-0.04	0.07	0.03	-0.07
Ce	0.51	-0.43	0.31	0.60	0.26	0.74	0.06	0.39	-0.13	-0.32
Pr	0.27	-0.32	0.25	0.43	-0.02	0.76	-0.02	0.05	-0.09	-0.17
Nd	0.27	-0.31	0.25	0.43	-0.02	0.76	-0.01	0.05	-0.09	-0.18
Sm	0.28	-0.33	0.27	0.45	-0.02	0.75	-0.01	0.04	-0.10	-0.20
Eu	0.28	-0.33	0.27	0.45	-0.02	0.76	0.00	0.04	-0.08	-0.19
Gd	0.26	-0.29	0.23	0.45	-0.02	0.75	0.00	0.05	-0.05	-0.20
Tb	0.21	-0.24	0.19	0.42	-0.04	0.71	-0.03	0.02	0.01	-0.18
Dy	0.14	-0.15	0.10	0.36	-0.05	0.64	-0.05	0.01	0.10	-0.16
Ho	0.06	-0.05	0.01	0.29	-0.05	0.56	-0.07	0.00	0.19	-0.14
Er	0.04	-0.02	-0.02	0.27	-0.05	0.55	-0.08	0.01	0.20	-0.13
Tm	0.06	-0.04	0.00	0.29	-0.05	0.56	-0.10	0.02	0.16	-0.14
Yb	0.08	-0.08	0.03	0.33	-0.05	0.58	-0.12	0.02	0.11	-0.15
Lu	0.08	-0.07	0.02	0.32	-0.05	0.58	-0.12	0.03	0.12	-0.15
ΣREE	0.33	-0.33	0.25	0.48	0.06	0.77	-0.01	0.15	-0.06	-0.20
ΣLREE	0.35	-0.36	0.27	0.49	0.08	0.78	0.00	0.16	-0.08	-0.21
ΣHREE	0.16	-0.17	0.11	0.37	-0.04	0.66	-0.05	0.02	0.07	-0.17

Όσον αφορά τους πίνακες 11 και 12, από την περιοχή Tianyang μελετήθηκαν συνολικά 21 δείγματα, από τα οποία συμπεραίνεται ότι οι περιεκτικότητες της περιοχής σε **Al₂O₃** κυμαίνονται από 27,15% έως και 75,94% με μέση τιμή τα 55,04%, σε **Fe₂O_{3t}** ξεκινούν από 1,46% και φτάνουν τα 42,41% με μέση τιμή τα 18,02%. Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων αυτών σε **σύνολο σπανίων γαιών** ξεκινά από τα 100.59 ppm και φτάνει μέχρι και τα 4491.46 ppm με μέση τιμή τα 702.57 ppm, δηλαδή είναι σαφώς μεγαλύτερες από οποιαδήποτε περιοχή που έχει μελετηθεί στην παρούσα εργασία.

Οι συσχετισμοί μεταξύ των κύριων στοιχείων και των σπανίων γαιών της περιοχής Tianyang περιλαμβάνουν εμφανώς **μέσες και υψηλές θετικές τιμές** μεταξύ όλων των σπανίων γαιών και του Na₂O, ενώ υπάρχουν και μέσες τιμές συσχετισμού μεταξύ των SiO₂ και MgO με το Ce.

5. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, μελετήθηκαν οι τρόποι σχηματισμού, οι διεργασίες γένεσης και οι χημικές αναλύσεις κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη από τρεις διαφορετικές χώρες, την Ελλάδα την Κίνα και την Τουρκία. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν συνολικά οι χημικές αναλύσεις (σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) 53 δειγμάτων καρστικού βωξίτη, από τις οποίες προέκυψαν πίνακες συντελεστών συσχέτισης και αντίστοιχα διαγράμματα. Από αυτά, προέκυψαν κάποια συμπεράσματα που σε κάποια σημεία συμβαδίζουν και σε άλλα σημεία αντιτίθενται στις μέχρι τώρα απόψεις περί συσχετισμού συγκεκριμένων οξειδίων και σπανίων γαιών που περιέχονται στα κοιτάσματα καρστικών βωξιτών.

Μια άποψη που επικρατεί για τα κοιτάσματα καρστικού βωξίτη που ανήκουν στην Μεσογειακή ζώνη, υποστηρίζει ότι υπάρχει άμεσος συσχετισμός μεταξύ του ποσοστού σιδήρου που περιέχει ο καρστικός βωξίτης με την περιεκτικότητα του σε σπάνιες γαίες. Συγκεκριμένα, έχει αποδειχτεί ότι οι καρστικοί βωξίτες που περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίων σιδήρου είναι και ανάλογα εμπλουτισμένοι σε σπάνιες γαίες, με μέση τιμή τα 568.7 ppm, σε αντίθεση με τους καρστικούς βωξίτες που φέρουν μικρές περιεκτικότητες σε οξείδια σιδήρου, που η μέση τιμή τους είναι της τάξεως των 268.4 ppm. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ωστόσο, δεν αποδεικνύουν κάτι τέτοιο καθώς όπως φαίνεται και στα αντίστοιχα ραβδοδιαγράμματα (σχήματα 13,14,15) δεν υπάρχει κάποιος αξιοσημείωτος συσχετισμός μεταξύ των οξειδίων του σιδήρου με κανένα από τα σύνολα σπανίων γαιών (ΣREE, ΣLREE, ΣHREE).

Ακόμη, όσον αφορά τα κοιτάσματα καρστικών βωξιτών της Τουρκίας, επικρατεί η άποψη ότι ο εμπλουτισμός σε σπάνιες γαίες εξαρτάται από την φύση του ορίζοντα καρστικού βωξίτη καθώς οι διεργασίες αποσάθρωσης και βωξιτογένεσης έχουν διαφορετικό αντίκτυπο στην ορυκτολογία καθενός από αυτούς, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των ανώτερων βωξιτικών οριζόντων σε σπάνιες γαίες και την ελάττωση τους με το βάθος. Υπό αυτή την άποψη, σε έναν από τους ορίζοντες του κοιτάσματος, τον γήινο βωξίτη (Earthy Bauxite), υπάρχει συσχετισμός ορισμένων σπανίων γαιών (La, Ce, Eu, Gd, Yb) με τα οξείδια του νατρίου, του καλίου και του μαγνησίου. Επιπλέον, υπάρχει θετική συσχέτιση στον ορίζοντα μαζικού βωξίτη (Massive Bauxite) μεταξύ ορισμένων σπανίων γαιών (La, Ce, Eu, Gd, Yb) και των οξειδίων του αργιλίου, του μαγνησίου και του τιτανίου.

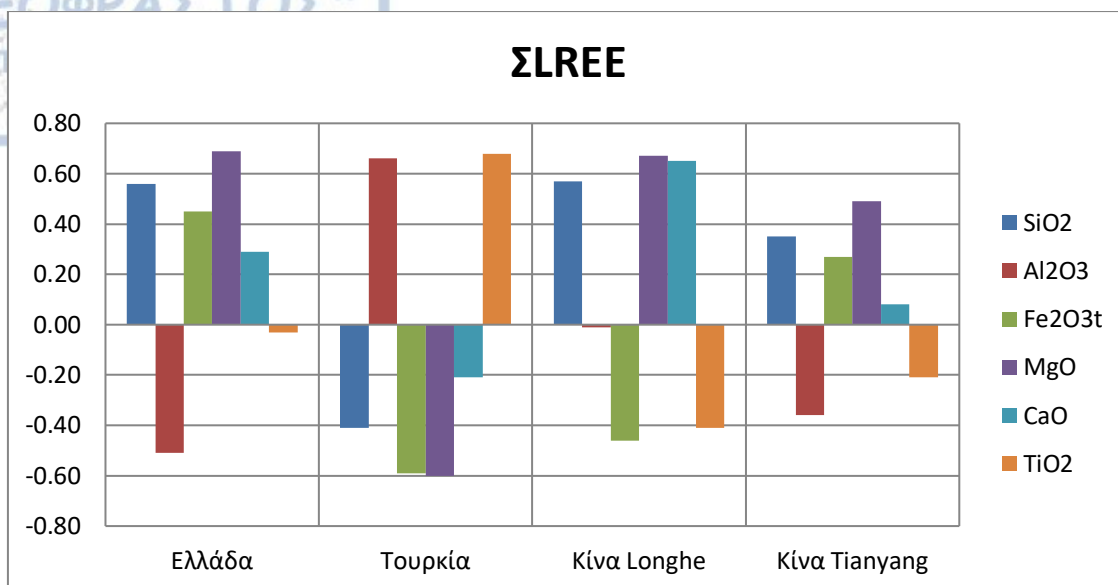
Όπως προαναφέρθηκε όμως, ο τρόπος που αντιπροσωπεύεται το σύνολο των δειγμάτων του κάθε ορίζοντα του κοιτάσματος της Τουρκίας δεν είναι ο βέλτιστος για την σωστή στατιστική απεικόνιση τους, καθώς για τον κάθε ορίζοντα έχει δημιουργηθεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα που αποτελεί τον μέσο όρο των αναλύσεων των δειγμάτων του εκάστοτε ορίζοντα. Συνεπώς, υπάρχει δυσαναλογία

στον αριθμό των δειγμάτων που ελήφθησαν από την Τουρκία σε σύγκριση με τις άλλες δυο χώρες και έτσι παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις στις συσχετίσεις μεταξύ τους.

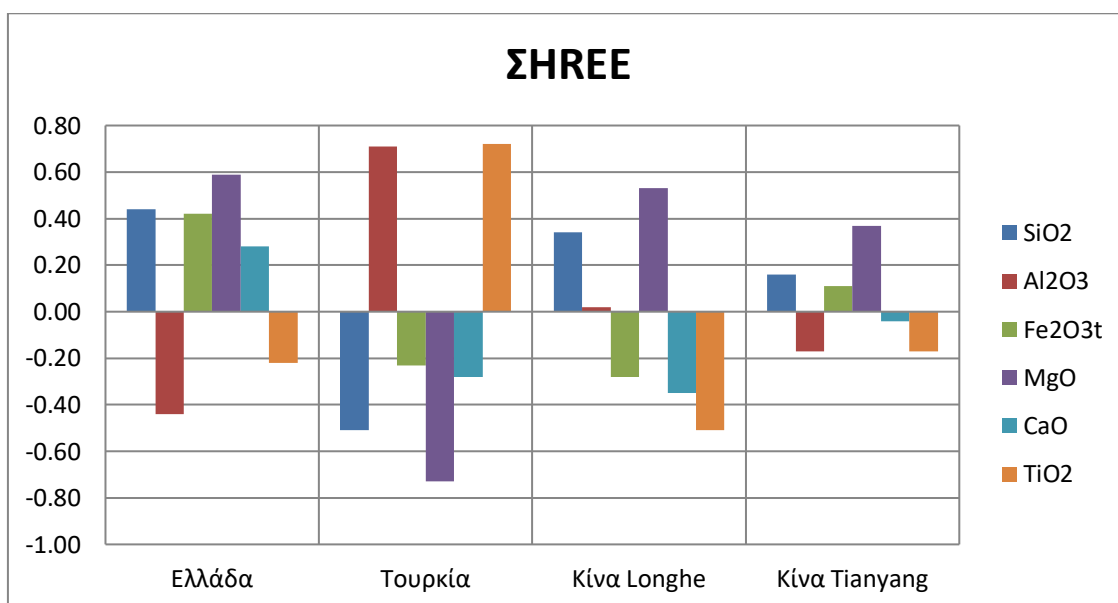
Λαμβάνοντας υπόψιν τις χημικές αναλύσεις, τους πίνακες συσχέτισης και τα διαγράμματα που προήλθαν από τον σύνολο των δειγμάτων που μελετήθηκαν, προέκυψε ότι υπάρχει ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ του συνόλου των σπανίων γαιών και του συνόλου των ελαφρών σπανίων γαιών (ΣREE, ΣLREE) με το **οξειδίο του μαγνησίου**, που ήταν θετική στα δείγματα των κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη της Ελλάδας και της Κίνας, και αρνητική στα δείγματα του καρστικού βωξίτη του κοιτάσματος της Τουρκίας, ειδικά μεταξύ του οξειδίου του μαγνησίου και το σύνολο των βαρέων σπανίων γαιών (ΣHREE). Ακόμη, βρέθηκαν ενδιαφέρουσες τιμές συσχέτισης μεταξύ **του διοξειδίου του πυριτίου** και το σύνολο σπανίων γαιών και των ελαφρών σπανίων γαιών (ΣREE, ΣLREE) που ήταν θετικές στις χώρες της Ελλάδας και της Κίνας, και αρνητικές στην Τουρκία, ειδικά με το σύνολο των βαρέων σπανίων γαιών (ΣHREE). Η συγκεκριμένη αντίθεση ίσως οφείλεται στην ιδιαίτερη αντιπροσώπευση του κοιτάσματος της Τουρκίας όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο.



Σχήμα 13: Ραβδοδιάγραμμα κύριων στοιχείων και συνόλου σπανίων γαιών για κάθε περιοχή μελέτης



Σχήμα 14: Ραβδοδιάγραμμα κύριων στοιχείων και συνόλου ελαφρών σπανίων γαιών για κάθε περιοχή μελέτης



Σχήμα 15: Ραβδοδιάγραμμα κύριων στοιχείων και συνόλου βαρέων σπανίων γαιών για κάθε περιοχή μελέτης

6. Περίληψη

Κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν χημικές αναλύσεις 53 δειγμάτων καρστικού βωξίτη από τις χώρες Ελλάδα, Κίνα και Τουρκία με σκοπό την ανεύρεση κάποιας συσχέτισης μεταξύ κύριων στοιχείων και του συνόλου σπανίων γαιών. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των δειγμάτων ήταν το γεγονός ότι έφεραν ικανοποιητικές ποσότητες σε σπάνιες γαίες, ενώ όλα τα κοιτάσματα που μελετήθηκαν είχαν προφανώς επιρροή από ανθρακικά πετρώματα καθώς τα περισσότερα είτε βρίσκονται μέσα σε καρστικά έγκειλα είτε επάνω από αποθέσεις ανθρακικών πετρωμάτων, καθώς αυτό χαρακτηρίζει και τον τύπο του καρστικού βωξίτη. Οι ηλικίες των κοιτασμάτων ξεκινούσαν από το Πέρμιο και φτάνουν έως και το Μέσο Κρητιδικό. Τα αποτελέσματα των πινάκων συσχετισμού και των διαγραμμάτων που δημιουργήθηκαν από το σύνολο των αναλύσεων των δειγμάτων έδειξαν ότι υπάρχει ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ του συνόλου των σπανίων γαιών (ΣREE) και των ελαφρών σπανίων γαιών (ΣLREE) με το οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), που στις χώρες Ελλάδα και Κίνα ήταν θετική, ενώ στην Τουρκία ήταν αρνητική [ειδικά μεταξύ των προαναφερθέντων οξειδίων και του συνόλου των βαρέων σπανίων γαιών (ΣHREE)]. Η συγκεκριμένη αντίθεση πιθανότατα οφείλεται στην ομαδοποίηση των δειγμάτων από τους διάφορους ορίζοντες του κοιτάσματος της Τουρκίας και για αυτόν τον λόγο είναι σημαντική η επέκταση της εν λόγω μελέτης με την προσθήκη περισσότερων κοιτασμάτων καρστικού βωξίτη.

7. Abstract

Geochemical data (major elements and REE) of 53 samples of karst bauxite from Greece, China and Turkey are studied in order to find any existing correlations among main elements and the total of rare earth elements. A common characteristic of all samples was that they all contained a sufficient amount of rare earth elements, whilst all of the studied deposits showed signs of an obvious influence from carbonate rocks, due to the fact that almost each one of them were located either inside karst cavities or on top of carbonate rock formations, since this is a usual feature of the karst bauxite type. The age of the deposits extends from Permian to middle Cretaceous. The results from the correlation tables and the diagrams that were created from this study, indicated a fair correlation among the total of rare earth elements (ΣREE) and light rare earth elements (ΣLREE) with magnesium oxide (MgO) and silicon oxide (SiO₂), that was positive on Greece and China, but negative on Turkey [especially among the previously mentioned oxides and the total of heavy rare earth elements (ΣHREE)]. This contrast is probably due to the grouping of the samples from the different karst bauxite horizons from Turkey. This implies that it is important to extend this current study by adding more deposits of karst bauxite.

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

- Bardossy, G. & Combes, P. J. (1999). Karst bauxites: interfingering of deposition and palaeoweathering. *Spec. Publs. Int. Ass. Sediment*, **27**, 189-206.
- Bárdossy, G. (2013). *Karst Bauxites*. Elsevier, Budapest, 442pp.
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T. & Pontikes, Y. (2015). Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, **99**, 17-38.
- Castor, S. B. & Hedrick, J. B. (2006). Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks*, 769-792.
- Gamaletsos, P. (2014). Mineralogy and geochemistry of bauxites from Parnassos-Ghiona mines and the impact on the origin of the deposits. Doctoral dissertation, National and Kapodistrian University of Athens. School of science. Faculty of Geology & Geoenvironment , 361 pp.
- Gow, N. N., &Lozej, G. P. (1993). Bauxite. *Geoscience Canada*, **20(1)**, 9-16.
- Harder, E. C. (1949). Stratigraphy and origin of bauxite deposits. *Geological Society of America Bulletin*, **60(5)**, 887-908.
- Henderson, P. A. U. L. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: *Developments in geochemistry*, Elsevier, (**Vol. 2**, pp. 1-32).
- Humphries, M. (2010). *Rare earth elements: the global supply chain*. Diane Publishing, 14pp.
- Klauber, C., Gräfe, M., & Power, G. (2011). Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, **108(1-2)**, 11-32.
- Karadağ, M. M., Küpeli, Ş., Arýk, F., Ayhan, A., Zedef, V. & Döyen, A. (2009). Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortaş bauxite deposit (Seydişehir/Konya–Southern Turkey). *Chemie der Erde Geochemistry*, Elsevier, **69**, 143-159.
- Mountrakis, D., Sapountzis, E., Kiliass, A., Eleftheriadis, G., & Christofides, G. (1983). Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **20(11)**, 1673-1681.

Liu, X., Wang, Q., Zhang, Q., Zhang, Y., & Li, Y. (2016). Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions. *Ore Geology Reviews*, **75**, 100-115.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Λυτοσελίτη, Β. (2014). Παγετώδεις και καρστικές γεωμορφές στον Παρνασσό (Κεντρική Ελλάδα). Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή θετικών επιστημών. Τομέας γενικής θαλάσσιας Γεωλογίας και Γεωδυναμικής, 19σ.

Μιχαήλοβιτς, Γ. (2017). Γεωχημική έρευνα για την αναζήτηση σπανίων γαιών στο γρανίτη Παρανεστίου (Μάζα Ροδόπης). Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Σχολή θετικών επιστημών. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 75σ.

Πηλιχού, Α. (2018). Εκχύλιση σπανίων γαιών από κατάλοιπα βωξίτη υπό την επίδραση μικροκυμάτων. Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Τομέας Μεταλλουργίας και Επιστήμης των Υλικών, 65σ.

Λιαδικτυακές πηγές

Συνοπτική Ορυκτολογία <https://player.slideplayer.gr/8/2333479/#>

Geology.com <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

Eurare.eu <http://www.eurare.eu/RareEarthElements.html>