



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΕΥΤΥΧΙΑ Α. ΠΕΡΙΣΤΕΡΙΔΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ
ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ (REE) ΜΑΥΡΩΝ ΑΜΜΩΝ ΣΕ ΠΑΡΑΛΙΕΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ
ΚΑΒΑΛΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2023





ΕΥΤΥΧΙΑ Α. ΠΕΡΙΣΤΕΡΙΔΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΣΠΑΝΙΕΣ
ΓΑΙΕΣ (REE) ΜΑΥΡΩΝ ΑΜΜΩΝ ΣΕ ΠΑΡΑΛΙΕΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΒΑΛΑΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών
'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία', Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι - Περιβάλλον'
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 09/02/2023

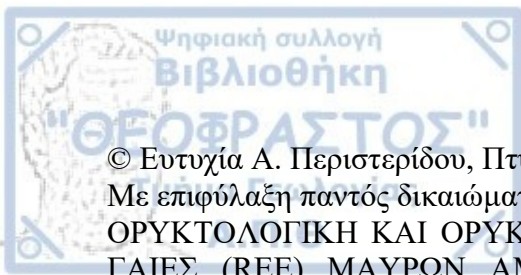
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 09/02/2023

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Βασίλειος Μέλφος, Επιβλέπων

Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Ομότιμος Καθηγητής Ανέστης Φιλιππίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Ευτυχία Α. Περιστερίδου, Πτυχιούχος Γεωλόγος, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ (REE) ΜΑΥΡΩΝ ΑΜΜΩΝ ΣΕ ΠΑΡΑΛΙΕΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΑΒΑΛΑΣ -

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Eftychia A. Peristeridou, Geologist, 2023

All rights reserved.

MINERALOGY AND MINERAL CHEMISTRY OF THE REE-RICH BLACK SANDS IN BEACHES OF THE KAVALA DISTRICT, NORTHERN GREECE - *Master 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.

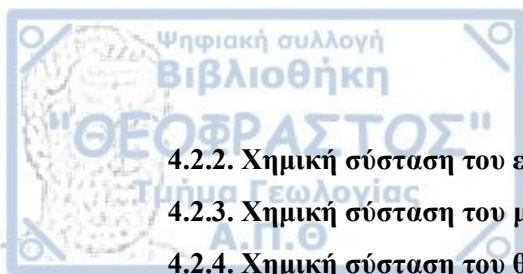
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Επιφανειακός ορίζοντας μαύρων άμμων από την παραλία Πόργος του Νομού Καβάλας





ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	3
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 Σπάνιες Γαίες.....	7
1.2 Ορυκτά των Σπάνιων Γαιών	9
1.2.1 Αλλανίτης-Allanite $\{Al^{2+}REE^{3+}\}_2\{M_2^{3+}M_3^{2+}\}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$	12
1.2.2 Μοναζίτης-Monazite $REE(PO_4)$	12
1.2.3 Μπαστνασίτης-Bastnaesite $M(CO_3)X$, όπου $M = REE$, Th και $X = F$ ή OH	13
1.2.4 Ξενότιμο-Xenotime $Y(PO_4)$	13
1.3 Κοιτάσματα Σπάνιων Γαιών	14
1.3.1 Κοιτάσματα σπανίων γαιών σε καρμπονατίτες.....	16
1.3.2 Κοιτάσματα σπανίων γαιών σε αλκαλικά πετρώματα.....	17
1.3.3 Σπάνιες γαίες σε κοιτάσματα οξειδίων του σιδήρου.....	17
1.3.4 Κοιτάσματα σπανίων γαιών σε λατερίτες.....	18
1.3.5 Σπάνιες γαίες σε αργιλικά ιζήματα	19
1.3.6 Προσχωματικά κοιτάσματα	20
1.4 Χρήσεις	21
1.5 Εμφάνισεις σπανίων γαιών στην Ελλάδα	22
1.6 Προηγούμενες έρευνες για την κατανομή των REE στις άμμους της περιοχής της Καβάλας	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	28
2.1 Γεωλογία της περιοχής	28
2.2 Ο πλουτωνίτης της Καβάλας.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	36
3.1 Δειγματοληψία	36
3.2 Προετοιμασία των δειγμάτων	38
3.3 Εμπλουτισμός δειγμάτων	38
3.3 Εργαστηριακή έρευνα.....	39
3.4 Αναλύσεις ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή	40
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	41
4.1 Ορυκτολογική σύσταση των μαύρων άμμων από την περιοχή Καβάλας	41
4.2 Ορυκτοχημικές αναλύσεις.....	47
4.2.1. Χημική σύσταση του αλλανίτη.....	48



4.2.2. Χημική σύσταση του επιδότου.....	59
4.2.3. Χημική σύσταση του μοναζίτη.....	69
4.2.4. Χημική σύσταση του θορίτη	70
4.2.5. Χημική σύσταση του τιτανίτη.....	71
4.2.6. Χημική σύσταση του ζirkονίου.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	74
ΣΥΖΗΤΗΣΗ	74
5.1 Παλαιότερες έρευνες.....	74
5.2 Προέλευση των μαύρων άμμων	74
5.3 Περιεκτικότητα των μαύρων άμμων σε ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες.....	76
5.4 Χημικές μεταβολές των κόκκων αλλανίτη	77
5.5 Σπάνιες γαίες	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	84
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

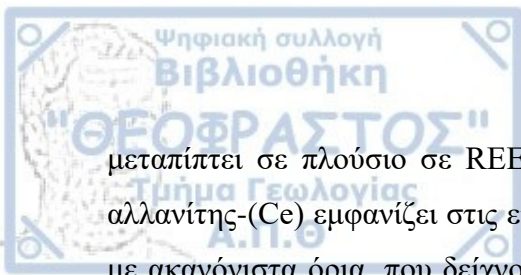
ΠΕΡΙΛΗΨΗ
Οι προσχωματικές εμφανίσεις μαύρων άμμων της παράκτιας περιοχής του Νομού Καβάλας, στη Βόρεια Ελλάδα, μεταξύ άλλων περιέχουν ορυκτά των σπανίων γαιών (Rare Earth Elements-REE). Οι εμφανίσεις αυτές αποτελούνται από μαύρους ορίζοντες, επιφανειακά ή σε μικρά βάθη (<0,5 μ), με βαριά ορυκτά που προέρχονται κυρίως από την αποσάθρωση και την διάβρωση του πλουτωνίτη της Καβάλας (Συμβόλου). Ο πλουτωνίτης της Καβάλας διείσδυσε στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της Μάζας της Ροδόπης, στο Μειόκαινο, και εμφανίζεται κατά μήκος ενός κανονικού ρήγματος (που παλαιότερα ήταν ένα ρήγμα αποκόλλησης) στις ακτές του Βορείου Αιγαίου.

Έξι δείγματα μαύρων άμμων συλλέχθηκαν από τις παραλίες πλησίον του πλουτωνίτη της Καβάλας, κατά μήκος μιας απόστασης 40 χιλιομέτρων που εκτείνεται από τον Στρυμονικό κόλπο έως τον όρμο των Ελευθερών στο Νομό Καβάλας. Το κλάσμα των βαριών ορυκτών που προέκυψε από τον εμπλουτισμό των δειγμάτων με τη χρήση μαγνητικού διαχωρισμού, περιλαμβάνει τα ορυκτά αμφίβολος, επίδοτο, αιματίτης, γκαιτίτης, μαρμαρυγίας, αλλανίτης, γρανάτης, τιτανίτης, ζirkόνιο, μοναζίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο, μαγνητίτης, χλωρίτης και θορίτης.

Η ορυκτολογική εξέταση με XRD και οι μικρο-αναλύσεις με SEM-EDS, έδειξαν ότι, ο αλλανίτης-(Ce) είναι το κύριο ορυκτό των σπανίων γαιών και εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα σε ποσοστό 1-2 κβ. % στο ολικό δείγμα και 2-5 κβ. % στο μαγνητικό κλάσμα. Το επίδοτο (4-10 κβ. % ολικό δείγμα, 6-38 κβ. % μαγνητικό κλάσμα) και ο μοναζίτης-(Ce), - (La) (έως 2 κβ. % στο μαγνητικό κλάσμα) συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό στο περιεχόμενο σε REE, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους ή της επουσιώδους παρουσίας τους, αντίστοιχα.

Η συνολική περιεκτικότητα του αλλανίτη-(Ce) σε σπάνιες γαίες είναι 14,77-23,41 κβ. % με το δημήτριο να υπερτερεί έναντι των υπόλοιπων REE (La, Nd, Eu, Y). Ο αλλανίτης-(Ce) μεταπίπτει σε φερριαλλανίτη-(Ce) που περιέχει Fe^{3+} (>0,5 κβ. %) στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Οι διακυμάνσεις στη φωτεινότητα του εσωτερικού των κρυστάλλων του αλλανίτη και του επιδότου στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-BSE), υποδηλώνουν την μεταβολή σε REE, Th και U, με την παρουσία στερεών ορυκτών φάσεων μεταξύ των ακραίων μελών του αλλανίτη και του επιδότου.

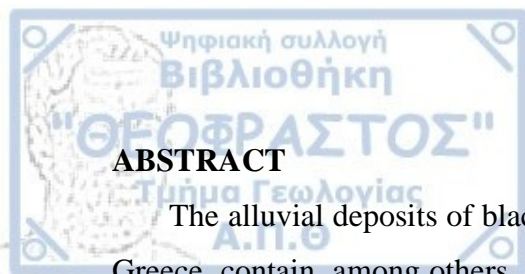
Οι τυπικοί κρύσταλλοι αλλανίτη μαγματικής προέλευσης παρουσιάζουν έκπλυση των REE από τον πυρήνα προς το εξωτερικό, με τον αλλανίτη-(Ce) στον πυρήνα σταδιακά να



μεταπίπτει σε πλούσιο σε REE επίδοτο και τελικά σε επίδοτο στην περιφέρεια. Συχνά ο αλλανίτης-(Ce) εμφανίζει στις εικόνες SEM-BSE ανομοιογενείς εσωτερικούς χρωματισμούς, με ακανόνιστα όρια, που δείχνουν την έκπλυση των REE του αλλανίτη-(Ce), από τη δράση υδροθερμικών ρευστών που διεισδύουν μέσω των διακλάσεων στο εσωτερικό των κόκκων.

Η χημική ισορροπία επιτυγχάνεται ακολουθώντας το μηχανισμό: $(Ca + (Fe^{3+}, Al))_{-1} (LREE, Y, Th, U + (Fe^{2+}, Mg, Mn))_{+1}$. Ο χημικός τύπος που προκύπτει από τη μέση τιμή των μικρο-αναλύσεων των αλλανιτών από τις μαύρες άμμους στις παραλίες του Νομού Καβάλας είναι:

$(REE_{0,597}Ca_{1,360}Th_{0,047}U_{0,002})(Al_{1,732}Fe^{2+}_{0,443}Fe^{3+}_{0,620}Mn_{0,052}Mg_{0,154})(Si_{2,962}Al_{0,038}O_{12})(OH)$. Τα επίδοτα μπορεί επίσης να περιέχουν REE^{3+} . Ο μοναζίτης και ο θορίτης βρίσκονται σαν εγκλείσματα στον αλλανίτη-(Ce) και είναι πλούσιοι σε Ce, La και Nd, μαζί με Th και U. Ορισμένα ζirkόνια είναι εμπλουτισμένα σε Hf, ενώ μερικοί τιτανίτες περιέχουν Nb και V.



ABSTRACT

The alluvial deposits of black sands of the coastal area of Kavala Prefecture, in Northern Greece, contain, among others, minerals enriched in rare earths (Rare Earth Elements-REE). These occurrences consist of black horizons, on the surface or at shallow depths (<0.5 m), with heavy minerals, derived mainly from the disintegration and erosion of the Kavala (Symvolon) pluton. This pluton intruded the metamorphic basement during Miocene and is situated along a normal fault (a previously detachment fault) at the coast of North Aegean Sea.

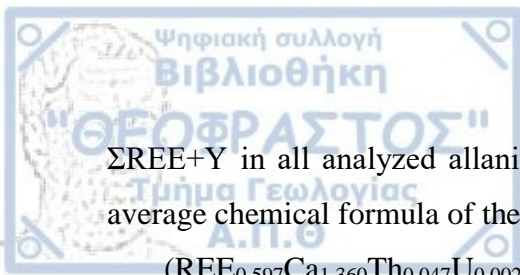
Six samples from black sands were collected at different locations over a 40 km long distance that extends from the Strymonikos gulf to the Eleftheres bay, adjacent to the Kavala pluton outcrops. The heavy mineral fraction of the black sands, derived from the enrichment with a magnetic separator, includes the minerals amphibole, epidote, hematite, goethite, mica, allanite, garnet, titanite, zircon, monazite, ilmenite, rutile, magnetite, chlorite and thorite.

The mineralogical examination with XRD and the micro-analyses with SEM-EDS, showed that allanite-(Ce) is the main mineral of the REE and appears in all samples at a percentage of 1-2 wt% in the total sample and 2-5 wt% in the magnetic fraction sample. Epidote (4-10 wt% in the total sample, 6-38 wt% in the magnetic fraction sample) and monazite-(Ce), -(La) (up to 2 wt% in the magnetic fraction sample) contribute to a lesser extent in the REE content, because of their low REE content or their insignificant presence, respectively.

The total content of allanite-(Ce) in REE is 14.77-23.41 wt%, with Ce predominating over the rest of the REE (La, Nd, Eu, Y). Allanite-(Ce) transitions into ferriallanite-(Ce), which is characterized by significant involvement of Fe^{3+} (>0.5 wt%) in the crystal lattice. The SEM-BSE images demonstrate variations in brightness within a single crystal, indicating variances in the REE, Th and U content of solid solution phases between allanite and epidote end-members.

The typical allanite crystals of magmatic origin display a REE leaching from core to the rim; allanite-(Ce) occurs as core that progressively lapses into REE-rich epidote and finally to epidote in the rims. A common illustration of allanite-(Ce) in the SEM-BSE images reveals patchy internal textures, displaying darker and lighter gray domains with irregular limits that are ascribed to REE leaching of allanite-(Ce) because of the penetration of hydrothermal fluids along the grain fractures.

These modifications follow the exchange scheme: $(\text{Ca} + (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}))_{-1} (\text{LREE}, \text{Y}, \text{Th}, \text{U} + (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}))_{+1}$ to compensate for the charge imbalance in the substitution mechanism. The



ΣREE+Y in all analyzed allanites from Kavala varies between 0.505 and 0.830 apfu. The average chemical formula of the allanite-(Ce) from Kavala is:

$(\text{REE}_{0.597}\text{Ca}_{1.360}\text{Th}_{0.047}\text{U}_{0.002})(\text{Al}_{1.732}\text{Fe}^{2+}_{0.443}\text{Fe}^{3+}_{0.620}\text{Mn}_{0.052}\text{Mg}_{0.154})(\text{Si}_{2.962}\text{Al}_{0.038}\text{O}_{12})(\text{OH})$. Epidotes may also contain up to 0.5 REE³⁺. Monazite and thorite are found as inclusions in allanite-(Ce) and are enriched in Ce, La and Nd, along with Th and U. Some zircons are enriched in Hf, while some titanites contain Nb and V.

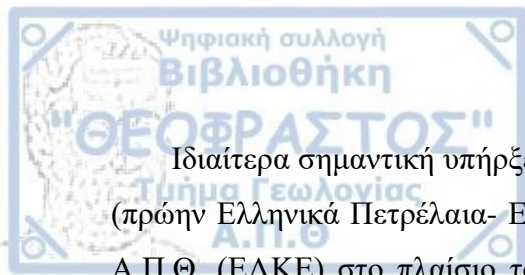


Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην ορυκτολογική μελέτη των μαύρων άμμων από παραλίες του Νομού Καβάλας, στη Βόρεια Ελλάδα, και την ορυκτοχημική διερεύνηση των πλούσιων σε σπάνιες γαίες (REE) ορυκτών που απαντώνται στα δείγματα. Αρχικά, περιγράφονται τα γενικά στοιχεία των σπανίων γαιών, αναφέροντας τα χαρακτηριστικά της ομάδας αυτής των στοιχείων, τα κοιτάσματα στα οποία συναντώνται, αλλά και τα κυριότερα ορυκτά που περιέχουν στη χημική τους σύσταση REE σε αξιόλογες ποσότητες, καθώς και οι χρήσεις τους στα σύγχρονα τεχνολογικά μέσα. Στη συνέχεια, αποδίδεται η γεωλογία της περιοχής μελέτης με έμφαση στον πλουτωνίτη της Καβάλας, που θεωρείται η πηγή προέλευσης των ορυκτών ενδιαφέροντος. Στο κύριο μέρος της εργασίας ειδίκευσης, αναφέρονται οι μέθοδοι επεξεργασίας και έρευνας των δειγμάτων μαύρων άμμων, παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων και αποδίδεται η ερμηνεία των χημικών μηχανισμών αντικαταστάσεων των κύριων στοιχείων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Βασίλειο Μέλφο για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση και τη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών. Οι ευκαιρίες και οι γνώσεις που μου προσέφερε, καθώς και οι πρωτοβουλίες που με άφησε να πάρω, με την υποστήριξή του, αποτέλεσαν πάντα σημαντικό εφόδιο για την εξέλιξή μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την πολύτιμη συνδρομή της κατά την εκπόνηση της διατριβής, την επίλυση των προβληματισμών μου και τη συνεχή υποστήριξή της στις δυσκολίες που εμφανίζονταν. Θερμές ευχαριστίες αποδίδονται στον Ομότιμο Καθηγητή κ. Ανέστη Φιλιππίδη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την συμβολή του στην λήψη της υποτροφίας μου και τις εύστοχες παρατηρήσεις του στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καντηράνη για την πραγματοποίηση των αναλύσεων XRD και τον Καθηγητή του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, κ. Παναγιώτη Βουδούρη, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους και τη συνεργασία μας στην δημοσίευση εργασιών βασιζόμενες στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης. Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τον Διδάκτορα Χρήστο Στεργίου για τη συνδρομή του κατά τη δειγματοληψία και τις πάντα χρήσιμες επιστημονικές συμβουλές, καθώς και το προσωπικό του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας για την υποστήριξη και την εκτίμηση που μου έχει δείξει.



Ιδιαίτερα σημαντική υπήρξε η λήψης υποτροφίας από τον Όμιλο HELLENIQ ENERGY (πρώην Ελληνικά Πετρέλαια- ΕΛΠΕ) μέσω του Ειδικού Λογαριασμού Κονδυλίων Έρευνας Α.Π.Θ. (ΕΛΚΕ) στο πλαίσιο του έργου υπ' αριθμόν 98665 «Υποτροφίες Μεταπτυχιακών Φοιτητών με την υποστήριξη των ΕΛΠΕ 2019».

Τέλος, εγκάρδιες ευχαριστίες στην οικογένειά μου για τη συνεχή υποστήριξη και την αντιμετώπιση όλων των δύσκολων στιγμών, καθώς και τη φίλη μου Μαργαρίτα Μέλφου για τη συνεχή ενθάρρυνση.



Η ανακάλυψη των στοιχείων των σπάνιων γαιών ξεκίνησε τον 18^ο αιώνα από τον Carl Axel Arrhenius, ο οποίος κατάφερε να απομονώσει το οξείδιο του υτρίου από το ορυκτό γαδολινίτης (Henderson 1984). Ωστόσο, όλες οι σπάνιες γαίες ταυτοποιήθηκαν κατά τον 20^ο αιώνα με την απομόνωση του λουτητίου το 1953 (Emsley 2001).

Οι 17 σπάνιες γαίες, που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται ως Rare Earth Elements (REE), είναι τα 15 μεταλλικά στοιχεία που ανήκουν στην ομάδα των λανθανίδων, με ατομικό αριθμό 57-71, μαζί με το ύτριο-Yttrium (Y) και το σκάνδιο-Scandium (Sc) με ατομικό αριθμό 39 και 21 αντίστοιχα, επειδή παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με τις σπάνιες γαίες (Damhus et al. 2005). Ο όρος λανθανίδες προέρχεται από το όνομα του πρώτου στοιχείου της ομάδας του περιοδικού πίνακα, το λανθάνιο-Lanthanum (La). Ακολουθούν τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας κατά αύξουσα σειρά ατομικού αριθμού που είναι τα: δημήτριο-Cerium (Ce), πρασεόδυμιο-Praseodymium (Pr), νεοδύμιο-Neodymium (Nd), προμήθειο-Promethium (Pm), σαμάριο-Samarium (Sm), ευρώπιο-Europium (Eu), γαδολίνιο-Gadolinium (Gd), τέρβιο-Terbium (Tb), δυσπρόσιο-Dysprosium (Dy), όλμιο-Holmium (Ho), έρβιο-Erbium (Er), θούλιο-Thulium (Tm), υττέρβιο-Ytterbium (Yb) και λουτήτιο-Lutetium (Lu). Τα στοιχεία αυτά κατά κανόνα συναντώνται μαζί στη φύση, καθώς η πιο σταθερή μορφή τους είναι η τρισθενής, με εξαίρεση το Eu που εμφανίζεται ως Eu^{2+} και το Ce, το οποίο οξειδώνεται συνήθως σε Ce^{4+} . Η παρόμοια ιοντική ακτίνα επιτρέπει την αντικατάσταση μεταξύ τους σε διάφορα κρυσταλλικά πλέγματα. Η ιδιότητά τους αυτή δικαιολογεί την ευρεία διασπορά των REE στο φλοιό της Γης, αλλά και την ύπαρξη πολλαπλών REE στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός ορυκτού.

Σε αντίθεση με το τι υποδηλώνει η ονομασία τους, τα περισσότερα από αυτά τα στοιχεία δεν είναι σπάνια στη φύση. Το πιο διαδεδομένο στοιχείο της ομάδας, το δημήτριο, βρίσκεται στο φλοιό της Γης σε συγκέντρωση μεγαλύτερη σε σχέση με το χαλκό και το μόλυβδο, ενώ οι περισσότερες σπάνιες γαίες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία από τον κασσίτερο και το μολυβδαίνιο. Όλα τα στοιχεία αυτά, εκτός από το προμήθειο, είναι πιο άφθονα από τον άργυρο και τον υδράργυρο (Emsley 2001). Ακόμη, τα σπανιότερα μέταλλα από αυτές που είναι το θούλιο και το λουτήτιο, απαντώνται 200 φορές περισσότερο από τον χρυσό στον στερεό φλοιό της Γης (Σχ. 1.1). Ο χαρακτηρισμός τους ως «σπάνιες» έγκειται στη σπανιότητα ανίχνευσης ορυκτών με φυσικές συγκεντρώσεις REE που να είναι αρκετά υψηλές ώστε η εξόρυξή τους να αποφέρει οικονομικό όφελος, αλλά και μειωμένες

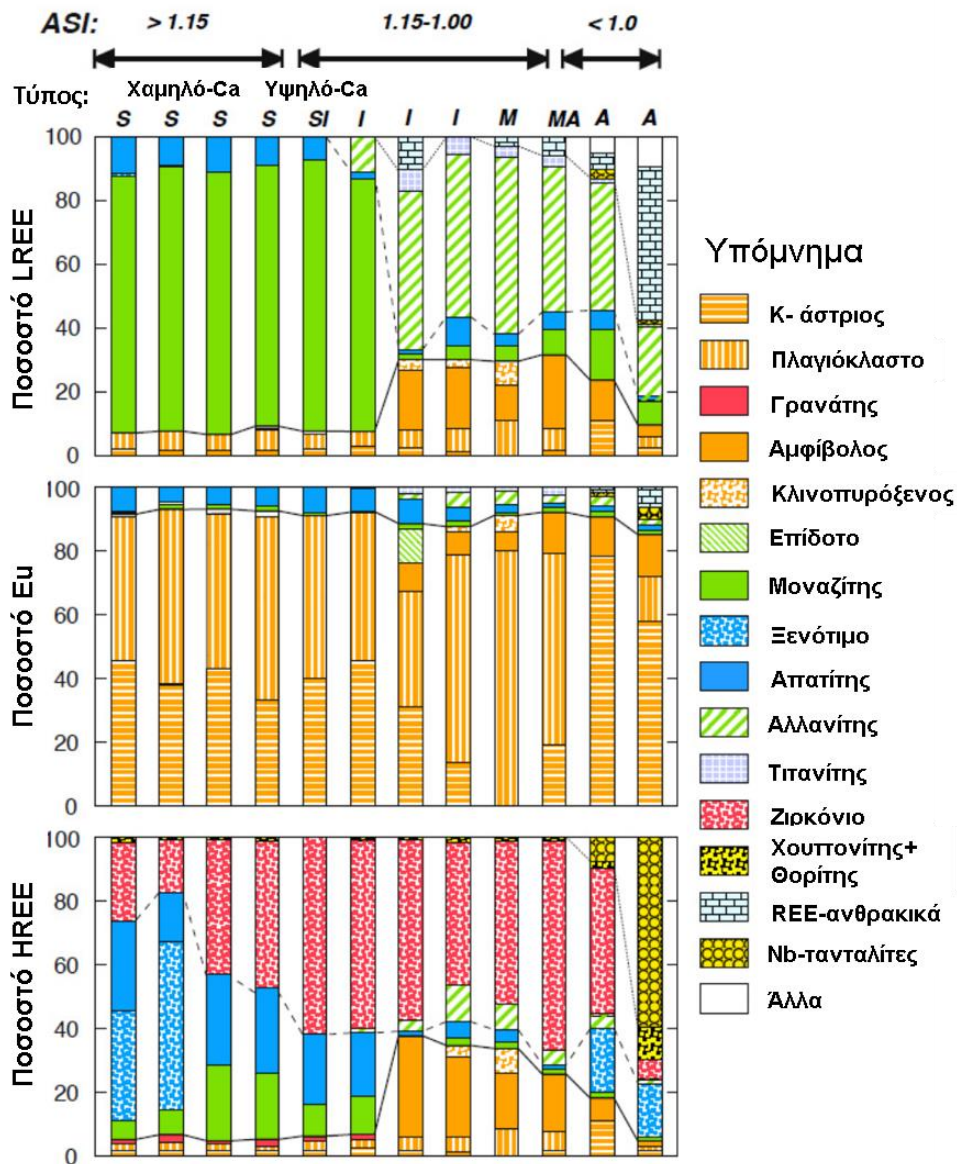
στοιχεία της ομάδας. Οι HREE είναι εξαιρετικά σπάνιες σε σχέση με τις LREE, άρα και πολύ πιο πολύτιμες (Barakos et al. 2016). Η ποσοστιαία αναλογία των σπάνιων γαιών ακολουθεί τον κανόνα Oddo-Harkins (Σχ. 1.1), σύμφωνα με τον οποίο τα στοιχεία με ζυγό ατομικό αριθμό είναι πιο άφθονα σε σχέση με τα γειτονικά στοιχεία περιττού ατομικού αριθμού (Cotton 2013).

1.2 Ορυκτά των Σπάνιων Γαιών

Οι Miyawaki and Nakai (1993) ορίζουν ως ορυκτά των σπάνιων γαιών αυτά που στη χημική τους σύσταση περιέχονται οι σπάνιες γαίες σε σημαντικές ποσότητες, ακόμη και αν δεν αποτελούν τα κύρια στοιχεία του ορυκτού (Σχ. 1.2). Σύμφωνα με τον Herrmann (1970) στη φύση απαντώνται περισσότερα από 250 ορυκτά με περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες μεγαλύτερες του 0,01 κβ.%. Από αυτά, περίπου 70 μπορεί να περιέχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα τους σημαντικές ποσότητες REE, ενώ τα ορυκτά που έχουν υποστεί εκμετάλλευση δεν ξεπερνούν τα δέκα (Castor and Hedrick 2006).

Οι σπάνιες γαίες είναι λιθόφιλα χημικά στοιχεία. Στα μαγματικά συστήματα το μεγάλο μέγεθος των ιόντων REE αποκλείει την ενσωμάτωσή τους σε σημαντικό βαθμό σε πολλά από τα συνήθη πετρογενετικά ορυκτά. Κατά τη διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης γίνεται εμπλουτισμός του τήγματος σε ιόντα REE. Στην τελική κρυστάλλωση του υπολειμματικού μαγματικού τήγματος παρατηρείται πρόσφυση των ιόντων REE επάνω στις κρυσταλλικές επιφάνειες των συνηθισμένων πυριτικών ορυκτών ή εισέρχονται στη δομή ορυκτών με μεγαλύτερες θέσεις κατιόντων, όπως το ζirkόνιο, ο γρανάτης και ο απατίτης ως δευτερεύοντα στοιχεία της κρυσταλλικής τους δομής (Jones et al. 1995).

Οι παράγοντες που καθορίζουν την περιεκτικότητα και την κατανομή των σπάνιων γαιών στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός ορυκτού σύμφωνα με τους Neumann et al. (1966) αφορούν την διαθεσιμότητα των στοιχείων με την κατάλληλη ιοντική ακτίνα και τις κατάλληλες δυνάμεις των δεσμών, το φορτίο και τη βέλτιστη ιοντική ακτίνα για μια συγκεκριμένη θέση στη δομή του κρυστάλλου. Ο Semenov (1958) δίνει έμφαση στο κρυσταλλικό σύστημα του εκάστοτε ορυκτού, το οποίο καθορίζει το εύρος των ιόντων REE που θα ενσωματωθούν στο συγκεκριμένο ορυκτό. Στην ιδιότητα αυτή παίζει ρόλο το μέγεθος του αριθμού σύνταξης της ένωσης, δηλαδή του κάθε ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα, ορυκτά με μεγάλο αριθμό σύνταξης (10-12) τείνουν να ενσωματώσουν στο πλέγμα τους ελαφριές σπάνιες γαίες, ενώ ορυκτά με χαμηλό αριθμό σύνταξης (μικρότερο του 6) καταλαμβάνονται από βαριές σπάνιες γαίες.



Σχήμα 1.2 Σχετικά ποσοστά REE σε κύρια και δευτερεύοντα ορυκτά υπεραλκαλικών, υπαργιλικών και μεταργιλικών γρανιτικών πετρωμάτων. Οι LREE και HREE φιλοξενούνται κυρίως στα συνοδά ορυκτά των γρανιτικών πετρωμάτων, κυρίως μοναζίτη, αλλανίτη, απατίτη, τιτανίτη, μαστνασίτη και REE-ανθρακικά. Το 70-90% του Eu περιλαμβάνεται στους K-αστρίους και πλαγιόκλαστα αθροιστικά (Bea et al. 1996, 2015 τροποποιημένο)

Τα ορυκτά των σπάνιων γαιών (Πίν. 1.1) μπορούν να χωριστούν με βάση το ανιόν με το οποίο ενώνονται, σε 10 κατηγορίες:

1. Αλογονίδια
2. Ανθρακικά
3. Ανθρακικά με φθόριο
4. Οξείδια
5. Βορικά
6. Πυριτικά
7. Πυριτικά με άλλα ανιόντα
8. Φωσφορικά
9. Αρσενίδια
10. Θεικά άλατα

Πίνακας 1.1 Ορυκτά των σπάνιων γαιών ανά κατηγορία, τα οποία έχουν ταυτοποιηθεί σε κοιτάσματα σπανίων γαιών ή σε πιθανώς οικονομικά συμφέρουσες εμφανίσεις (τροποποιημένος από Long et al. 2012).

Ορυκτό	Χημικός τύπος	REO%	ThO ₂ %	UO ₂ %
Οξειδία και υδροξειδία				
Αεσχυνίτης-Aeschynite	(Ce,Th,Ca...)[(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆]			
Μπρααννερίτης-Brannerite	(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe) ₂ O ₆	4	4	63
Σεριανίτης-Cerianite	(Ce ⁴⁺ ,Th)O ₂	82	5	-
Ευξενίτης-Euxenite	(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti) ₂ (O,OH) ₆			
Φεργκουσονίτης-Fergusonite	YNbO ₄	42-52	0-0,9	1-2,5
Λοπαρίτης-Loparite	(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O ₃	32-34	0,8	-
Περοβσκήτης-Perovskite	(Ca,REE)TiO ₃	≤37	0-2	≤0,05
Πυροχλωρίτης-Pyrochlore	(Ca,Na,REE) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH,F)	2,6	0,2	0-10
Σαμαρσκήτης-Samarskite	(Y,Er,Fe,Mn,Ca,U,Th,Zr)(Nb,Ta) ₂ (O,OH) ₆			
Ουρανινίτης-Uraninite	(U,Th,Ce)O ₂	0,9-5	0,2-14	70-91
Ανθρακικά				
Ανκυλίτης-Ancylite	Sr(Ce,La)(CO ₃) ₂ (OH)·(H ₂ O)	46-53	0-0,4	0,1
Μπαστανασίτης-Bastnäsite	(Ce, La,Y)CO ₃ F	70-74	0-0,7	-
Παρισίτης-Parisite	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	59	0-0,5	0-0,3
Συγχυσίτης-Synchysite	Ca(Ce,Nd,Y,La)(CO ₃) ₂ F	51	-	-
Τενγκερίτης-Tengerite	Y ₂ (CO ₃) ₃ ·n(H ₂ O)			
Φωσφορικά και φθορικά				
Μπριθιολίτης-Britholite	(Na,Ce,Ca) ₅ (OH)[(P,Si)O ₄] ₃	33-61	0,5-21	0,2-1,5
Μπροκίτης-Brockite	(Ca,Th,Ce)(PO ₄)·H ₂ O	7-24	24-45	3
Σεραλίτης-Cheralite	(Ca,Ce,Th)(P,Si)O ₄	27-43	28-32	4
Τσερτσίτης-Churchite	YPO ₄ ·H ₂ O	50-53	-	-
Κρανδαλλίτης-Crandallite	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O			
Φλορενσίτης-Florencite	(La,Ce)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	18-32	1,4	-
Φθοροσερίτης-Fluocerite	(La,Ce)F	83	1,6	-
Γκαγκαρινίτης-Gagarinite	NaCaY(F,Cl) ₆	55-57	-	-
Γκορσεϊζίτης-Gorceixite	(Ba,REE)Al ₃ [(PO ₄) ₂ (OH) ₅]·H ₂ O			
Γκογιαζίτης-Goyazite	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O			
Μοναζίτης-Monazite	(Ce,La,Th,Nd,Y)PO ₄	35-71	0-20	0-16
Ραβδοφανής-Rhabdophane	(Ce,La)PO ₄ ·H ₂ O	58-69	0,7	0,4
Ξενότιμο-Xenotime	YPO ₄	52-57	0,4	0-5
Πυριτικά				
Αλλανίτης-Allanite	Ca(Ce,La,Y,Ca)Al ₂ (Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	3-51	0-5	0-3
Τσεβκινίτης-Chevkinite	(Ca,Ce,Th) ₄ (Fe ²⁺ ,Mg)2(Ti,Fe ³⁺) ₃ Si ₄ O ₂₂	40-45	0,7-0,8	-
Ευδιάλιτης-Eudialyte	(Na,Ca,REE) ₅ (Fe ²⁺ Mn)(Zr,Ti)[(Si ₃ O ₉) ₂](OH,Cl)	0,4-7	-	≤0,09
Γαδολινίτης-Gadolinite	Y ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	51-55	0-0,09	-
Γκερενίτης-Gerenite	(Ca,Na) ₂ (Y,REE) ₃ Si ₆ O ₁₈ ·2H ₂ O			
Ιμορίτης-Iimorite	Y ₂ (SiO ₄)(CO ₃)	69	-	-
Καινοσίτης-Kainosite	Y ₂ (SiO ₄)(CO ₃)	38	0,03	-
Τιτανίτης-Sphene	(Ca,REE)TiSiO ₅	0-4,5	-	0,06
Στινστρουπίνης-Steenstrupine	Na ₁₄ Ce ₆ Mn ₂ Fe ₂ (Zr,Th)(Si ₆ O ₁₈) ₂ (PO ₄) ₇ ·3H ₂ O	30-31	2	-
Θαλενίτης-Thalenite	Y ₂ [Si ₂ O ₇]	63-64	-	-
Θορίτης-Thorite	(Th,U)SiO ₄	≤3	72-82	8-16
Ζιρκόνιο-Zircon	(Zr,REE)SiO ₄	0-10,5	0-2	0-5

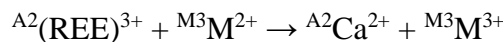
1.2.1 Αλλανίτης-Allanite $\{A1^{2+}REE^{3+}\}\{M2^{3+}M3^{2+}\}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$

Ο όρος «αλλανίτης» (Thomson 1812) χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την περιγραφή του πυριτικού ορυκτού, πλούσιου σε σπάνιες γαίες, κυρίως σε δημήτριο, μέλους της ομάδας του επιδότου. Κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Τα πρισματικά μέλη αυτών περιγράφονταν με τον όρο «ορθίτης». Οι Armbruster et al. (2006) προσδιόρισαν μια υποομάδα ορυκτών πλούσιων σε σπάνιες γαίες, με κυριότερο τον αλλανίτη, που εντάσσονται στην ευρύτερη του επιδότου, μαζί με τις υποομάδες του κλινοζοϊσίτη και του δολλασεΐτη με τον γενικό χημικό τύπο:



όπου $T_2O_7 = Si_2O_7$ και $TO_4 = SiO_4$ (Mills et al. 2009),

Η σύσταση του αλλανίτη προκύπτει από τον κλινοζοϊσίτη με ομοσθενείς υποκαταστάσεις και μία διττή ετεροσθενή υποκατάσταση του τύπου:



Ο αλλανίτης χαρακτηρίζεται από την ενσωμάτωση ελαφριών σπάνιων γαιών, κυρίως La, Ce και Nd, αλλά και Th (Hermann 2002). Βρίσκεται ως επουσιώδες ορυκτό σε γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες και συηνίτες (Henderson 1984).

1.2.2 Μοναζίτης-Monazite $REE(PO_4)$

Ο μοναζίτης είναι ένα φωσφορικό ορυκτό των σπάνιων γαιών που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (Mooney 1948). Η περιεκτικότητά του σε οξείδια των σπάνιων γαιών φτάνει περίπου το 70 κβ.% (Jordens et al. 2013). Ο μοναζίτης ενσωματώνει στο πλέγμα του τις ελαφριές κυρίως σπάνιες γαίες (La, Ce, Pr, Nd, Sm και Eu), ενώ συνήθως έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Th και U που υποκαθιστούν τις σπάνιες γαίες σε ποσοστό έως και 13 κβ.% (Henderson 1984, Ni et al. 1995) σύμφωνα με την εξίσωση:



Ο μοναζίτης είναι το πιο κοινό ορυκτό των σπάνιων γαιών. Αποτελεί σημαντικό επουσιώδες ορυκτό σε γρανιτοειδή, ρυόλιθους, καρμωνατίτες, αλκαλικά και μεταμορφωμένα πετρώματα. Επίσης, εντοπίζεται σε πηγματίτες που συνδέονται με γρανιτικά πετρώματα, με έναν εμπλουτισμό σε βαριές σπάνιες γαίες, που προκύπτει από τη διαφοροποίηση των γρανιτικών πετρωμάτων και την υψηλότερη συμμετοχή των HREE στα υπολειμματικά μάγματα (Henderson 1984). Λόγω της υψηλής αντοχής του στη χημική αποσάθρωση αποτελεί σύνηθες ορυκτό σε προσχλωματικά κοιτάσματα.

1.2.3 Μπαστνασίτης-Bastnaesite $M(\text{CO}_3)\text{X}$, όπου $M = \text{REE, Th}$ και $X = \text{F}$ ή OH

Η ονομασία μπαστνασίτης χρησιμοποιείται για το φθοριούχο μέλος της ομάδας του μπαστνασίτη. Είναι το πιο σημαντικό ορυκτό των σπάνιων γαιών, καθώς περιέχει σχεδόν 75 κβ.% Ce και αποτελεί μία σημαντική παραγωγική πηγή REE. Αποτελεί το κύριο ορυκτό εκμετάλλευσης σε κάποια από τα μεγαλύτερα παγκοσμίως κοιτάσματα σπανίων γαιών, όπως αυτά του Mountain Pass στην Καλιφόρνια και του Bayan Obo στην Κίνα (Mariano 1993). Ανήκει στην κατηγορία των ανθρακικών ορυκτών με φώσφορο και κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας διαφοροποιούνται με την ενσωμάτωση στοιχείων όπως Ba, Y και Ca. Τα μέλη αυτά είναι:

- Μπαστνασίτης-(Ce)
 $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$
- Υδροξιο-μπαστνασίτης-(Ce)
 $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})$
- Μπαστνασίτης-(La)
 $\text{La}(\text{CO}_3)\text{F}$
- Μπαστνασίτης-(Nd)
 $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{F}$
- Μπαστνασίτης-(Y)
 $\text{Y}(\text{CO}_3)\text{F}$
- Υδροξιο-μπαστνασίτης-(La)
 $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce})(\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{F})$
- Υδροξιο-μπαστνασίτης-(Nd)
 $\text{Nd}(\text{CO}_3)(\text{OH})$
- Θοριομπαστνασίτης
 $\text{ThCa}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

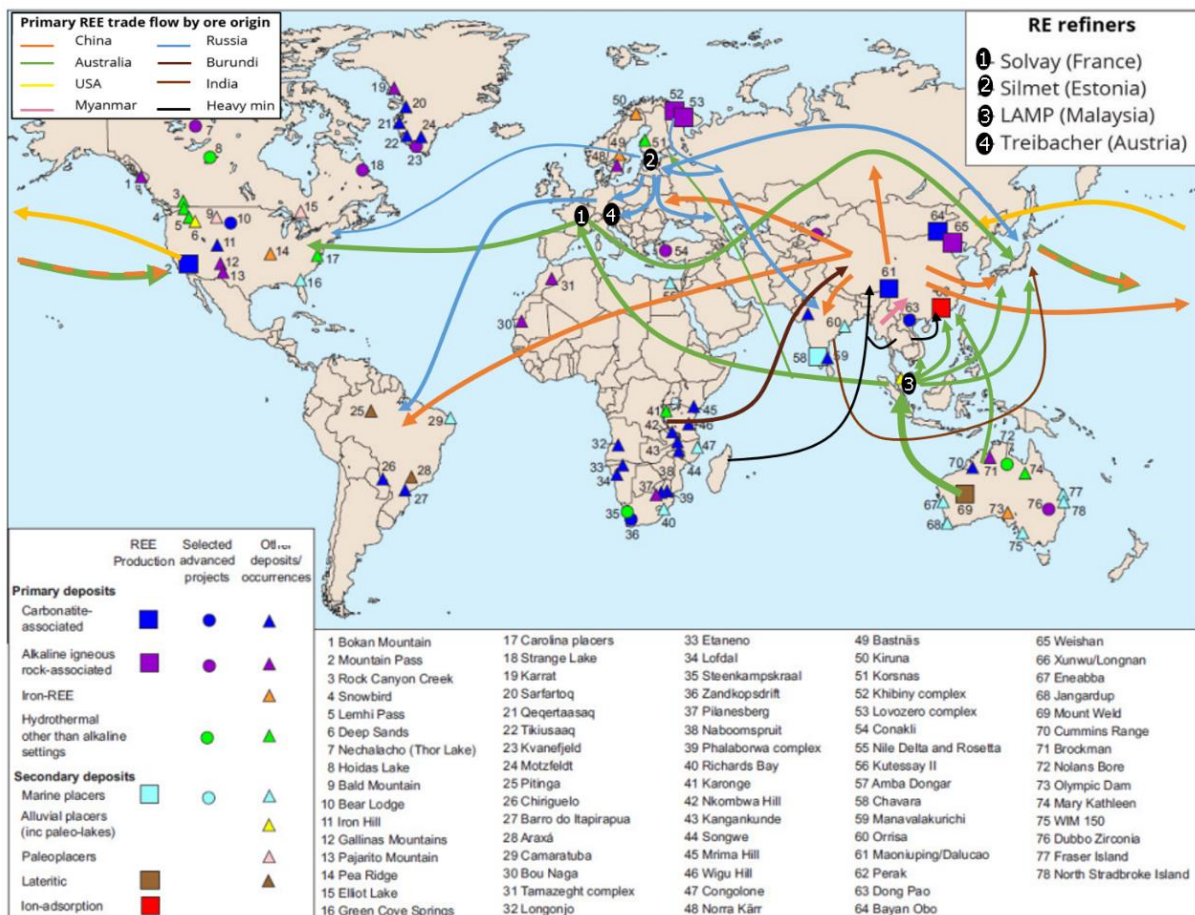
Ο μπαστνασίτης εντοπίζεται κυρίως σε καρμπονατίτες και δευτερευόντως σε υδροθερμικής προέλευσης φλέβες, σε πηγματίτες που σχετίζονται με αλκαλικά όξινα πετρώματα και σε skarns (Hsu 1992). Συχνά συνδέεται με αλλανίτη, σερίτη και φθοροσερίτη, πολλές φορές ως αλλοίωση του τελευταίου (Henderson 1984).

1.2.4 Ξενότιμο-Xenotime $\text{Y}(\text{PO}_4)$

Το ξενότιμο είναι το φωσφορικό ορυκτό του υτρίου που κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα. Παρουσιάζει την ίδια κρυσταλλική δομή με το ζirkόνιο. Συνήθως τείνει να προσλαμβάνει στο κρυσταλλικό του πλέγμα τις βαριές REE, λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας τους (Ni et al. 1995). Το ξενότιμο είναι ένα διαδεδομένο και σημαντικό ορυκτό των σπάνιων γαιών. Εντοπίζεται σε όξινα έως αλκαλικά πυριγενή πετρώματα, σε πηγματίτες, σε μεταμορφωμένα πετρώματα και αποτελεί σημαντική πηγή REE στα προσχωματικά κοιτάσματα (Henderson 1984). Σύμφωνα με τους Jordens et al. (2013) το ξενότιμο βρίσκεται μαζί με μοναζίτη ως υπο-προϊόν του σε ποσότητες 0,5-5% αυτής του μοναζίτη, όμως σημαντική είναι η συνεισφορά του σε HREE.

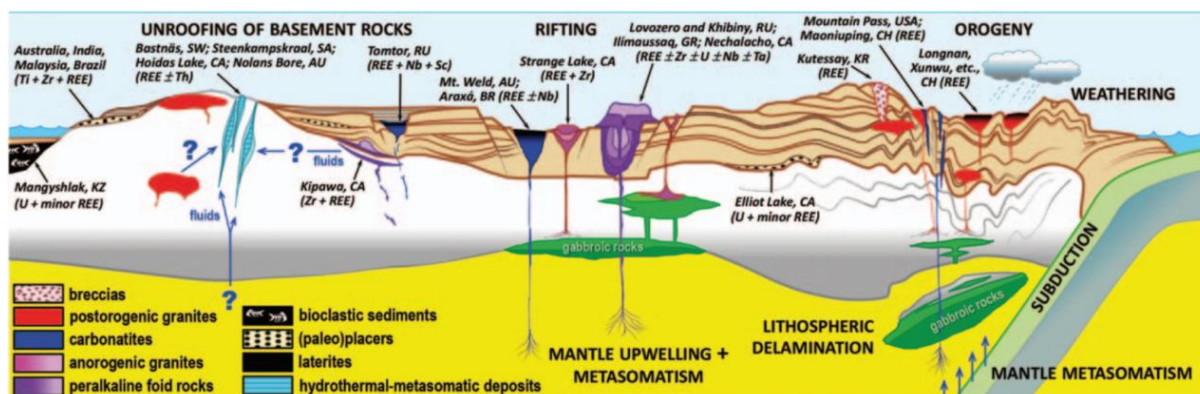
1.3 Κοιτάσματα Σπάνιων Γαιών

Τα κοιτάσματα των σπάνιων γαιών μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία, τα πρωτογενή κοιτάσματα, περιλαμβάνει αυτά που σχηματίζονται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και συνδέονται με μαγματικές και υδροθερμικές διεργασίες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μεταλλοφορίες που συνδέονται με καρμπονατίτες, με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα, αλλά και με υδροθερμικά μεταλλοφόρα συστήματα, όπως τα κοιτάσματα οξειδίων του σιδήρου με χαλκό και χρυσό (Iron Oxide Copper Gold deposits - IOCG). Στη δεύτερη κατηγορία εντάσσονται τα δευτερογενή κοιτάσματα που χαρακτηρίζονται από τον σχηματισμό τους σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (διάβρωση, ιζηματογενείς διεργασίες) όπως είναι οι προσχώσεις, βωξίτες, λατερίτες και τα κοιτάσματα προσροφητικών αργιλικών ιζημάτων (Goodenough et al. 2018) (Σχ. 1.3).



Σχήμα 1.3 Χάρτης παγκόσμιας κατανομής αποθέσεων, μεταλλείων και μονάδων μεταλλουργικής επεξεργασίας σπάνιων γαιών. Με βέλη απεικονίζεται η ροή του παγκόσμιου εμπορίου (τροποποιημένος από Walters et al. 2011, <https://roskill.com/market-report/rare-earths/>)

Παρόλο που υπάρχει σημαντική τεχνολογική ανάπτυξη όσον αφορά την ανακύκλωση των REE από ανθρωπογενείς πηγές, κυρίως για τα μεταλλουργικά απόβλητα, η πλειονότητα των απαιτήσεων καλύπτεται από την παραγωγή REE από φυσικές πηγές. Με βάση το γεωλογικό περιβάλλον κατανομής των μεταλλοφοριών σπανίων γαιών και των σχετικών διεργασιών γένεσής τους, διακρίνονται συγκεκριμένοι τύποι στις πρωτογενείς και δευτερογενείς κατηγορίες (Σχ. 1.4), οι οποίοι αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω.



Σχήμα 1.4 Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα σπανίων γαιών κατανεμημένα σε τεκτονικά περιβάλλοντα. Με κεφαλαία γράμματα αναγράφονται οι διεργασίες, με πλάγια γράμματα τα οικονομικώς εκμεταλλευόμενα κοιτάσματα του παρελθόντος, του παρόντος και του μέλλοντος. KZ= Καζακστάν, SW= Σουηδία, SA= Νότια Αφρική, CA= Καναδάς, AU= Αυστραλία, RU= Ρωσία, BR= Βραζιλία, KR= Κιργιστάν, USA= Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, CH= Κίνα (Chakhmouradian and Wall 2012)

Κατά τις αρχές του 20^{ου} αιώνα οι μεγαλύτερες παραγωγές, σε σπάνιες γαίες, χώρες ήταν η Βραζιλία, η Ινδία, οι Η.Π.Α. και η Νότια Αφρική. Η δυναμική εμφάνιση της Κίνας κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1980 στην εξορυκτική αγορά των σπανίων γαιών και η διάθεσή τους σε τιμές πολύ χαμηλότερες, ώθησε τις υπόλοιπες χώρες σε σημαντική μείωση και κυρίως διακοπή των εξορυκτικών δραστηριοτήτων. Έτσι, ξεκίνησε η «Κινέζικη εποχή», κερδίζοντας σχεδόν το μονοπώλιο στην αγορά (Haque et al. 2014). Μολονότι η Κίνα διαθέτει το 55% των γνωστών REE κοιτασμάτων, το 2010 ήλεγχε το 97% της παγκόσμιας εξόρυξης (Castor and Hedrick 2006). Περισσότερες από 400 ερευνητικές μελέτες ξεκίνησαν σε πολύ μικρό διάστημα για την ανακάλυψη κοιτασμάτων REE εκτός Κίνας (Goodenough et al. 2016).

Οι πολύ χαμηλές τιμές αποτρέπουν την εισαγωγή νέων παραγωγών στην παγκόσμια αγορά, σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους, που αφορούν το υψηλό κόστος και έλλειψη γνώσης της ολοκληρωτικής διαδικασίας από την εξόρυξη έως την κατασκευή του τελικού προϊόντος τεχνολογίας (Barakos et al. 2018). Η Κίνα είναι η μοναδική χώρα παγκοσμίως που έχει επιτύχει να ολοκληρώσει την αλυσίδα εξόρυξη-εμπλουτισμός-μεταλλουργία-διύλιση-εφαρμογές σε προϊόντα (Barakos et al. 2016). Πέραν αυτής, υπάρχουν τέσσερις μονάδες επεξεργασίας REE σε Γαλλία, Εσθονία, Αυστρία, Μαλαισία (Σχ. 1.3). Αποθαρρυντικός,

επίσης, παράγοντας είναι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα ραδιενεργά μεταλλουργικά απόβλητα, τη χρήση επικίνδυνων χημικών και τοξικών ενώσεων κατά την επεξεργασία των REE, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την διακοπή λειτουργίας της Molycorp στο Mountain Pass το 1998 εξαιτίας σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων.

1.3.1 Κοιτάσματα σπάνιων γαιών σε καρμπονατίτες

Ως καρμπονατίτες ορίζονται τα μαγματικά πετρώματα που περιέχουν στη σύστασή τους περισσότερο από 50% ανθρακικά ορυκτά και λιγότερο από 20 κβ.% SiO₂. Τα κοιτάσματα που φιλοξενούνται σε καρμπονατίτες αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές REE και Nb παγκοσμίως. Όπως αναφέρεται από τους Orris and Grauch (2002) έχουν καταμετρηθεί περισσότερες από 100 καρμπονατιτικές εμφανίσεις που περιέχουν ορυκτά των σπάνιων γαιών. Χαρακτηρίζονται από εμπλουτισμό σε LREE έναντι των HREE (Wang et al. 2020). Πολλές είναι οι απόψεις για το γεωλογικό υπόβαθρο και οι μεταλλογενετικές διαδικασίες δεν είναι σαφείς.

Οι καρμπονατίτες συνήθως συνδέονται με μεγαλύτερες πλουτωνικές διεισδύσεις αλκαλικών πυριγενών πετρωμάτων. Μπορεί, όμως, να εμφανίζονται μεμονωμένα, με μορφή απομονωμένων βαθύλιθων, φλεβών (dykes), διεισδύσεων, ροών λαβών και πυροκλαστικών καλυμμάτων.

Ορυκτά όπως ο μπαστνασίτης, ο μοναζίτης, ο αλλανίτης, το ξενότιμο και ο παρασίτης, σχηματίζονται κυρίως κατά τα τελευταία μαγματικά στάδια με αποτέλεσμα η μεταλλοφορία να εντοπίζεται σε ολόκληρο το μαγματικό σώμα. Στο μεταγενέστερο υδροθερμικό στάδιο σχηματίζονται ορυκτά όπως ασβεσίτης, βαρύτης, φθορίτης, χαλαζίας, σε μορφή φλεβών ή πλέγματος φλεβών (stockworks). Αυτός ο τύπος μεταλλοφορίας είναι συνήθως μεγάλης κλίμακας, με σχετικά απλές ορυκτολογικές παραγενέσεις, που περιλαμβάνουν κυρίως μπαστνασίτη. Το τεκτονικό περιβάλλον γένεσης των κοιτασμάτων REE σε καρμπονατίτες συνδέεται με τις ηπειρωτικές ζώνες διάρρηξης που ελέγχονται από μεγάλης κλίμακας, βαθιά ρήγματα (Castor and Hedrick 2006, Wang et al. 2020).

Το πιο σημαντικό παράδειγμα αυτού του τύπου είναι το κοιτάσμα REE-Nb-Fe στο Bayan Obo, στην Εσωτερική Μογγολία της Κίνας, που αποτελεί και το μεγαλύτερο κοιτάσμα REE παγκοσμίως. Επίσης, στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα κοιτάσματα Mountain Pass (REE) στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α., το Araxá (Nb-P-REE) στη Βραζιλία και το Maoniuping (REE) στην επαρχία Sichuan της Κίνας.

1.3.2 Κοιτάσματα σπανίων γαιών σε αλκαλικά πετρώματα

Κατά τη δεκαετία του 1980, όπου αυξήθηκε η ζήτηση στην αγορά του υτρίου, η εντατική έρευνα για την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων οδήγησε στην ανακάλυψη κοιτασμάτων πλούσια σε ζirkόνιο και βαριές σπάνιες γαίες, που συνδέονται με διεισδύσεις αλκαλικού-υπεραλκαλικού μαγματισμού. Τα κοιτάσματα αυτά φιλοξενούνται σε νεφελινικούς συηνίτες, υπεραλκαλικούς γρανίτες και πηγματίτες, και σε ορισμένες περιπτώσεις, σε υπεραλκαλικά όξινα ηφαιστειακά πετρώματα. Μερικά από αυτά παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες και σε άλλα σπάνια μέταλλα, όπως Be, Nb και Ta (Castor and Hedrick 2006). Η μεταλλογένεση σχετίζεται με τα τελευταία στάδια της κλασματικής κρυστάλλωσης και την μανδουακή προέλευση, του μάγματος, καθώς και με την δράση των υδροθερμικών διαλυμάτων.

Ο Dostal (2017) περιγράφει τρεις επιμέρους ομάδες στα κοιτάσματα REE της κατηγορίας αυτής, βάσει του πετρώματος ξενιστή. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τα κοιτάσματα σε νεφελινικούς συηνίτες. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται σε στρώσεις, με πάχος που μπορεί να ξεπερνά τα 100 μ. Οι εμφανίσεις αυτές υποδηλώνουν ότι συνδέονται με διεργασίες που συμβαίνουν στο μαγματικό θάλαμο. Η δεύτερη ομάδα, σχετίζεται με τα κοιτάσματα που συνδέονται με υπεραλκαλικό μαγματισμό, όπου τα ορυκτά των σπανίων γαιών εμφανίζονται διάσπαρτα, ενώ στην τρίτη ομάδα κατατάσσονται τα κοιτάσματα που σχετίζονται με υπεραλκαλικά ηφαιστειακά πετρώματα, κυρίως τραχείτες, και περιλαμβάνουν πολύ λεπτόκοκκα ορυκτά των σπανίων γαιών. Η μοναδική εξορυκτική και μεταλλευτική παραγωγή REE πραγματοποιείται σήμερα στο Lovozero της Ρωσίας σε πετρώματα νεφελινικού συηνίτη, με κύρια REE ορυκτά τον ευδιαλίτη, τον λοπαρίτη και τον απατίτη. Ο λοπαρίτης εξορύσσεται εδώ και 50 χρόνια με μέση ετήσια παραγωγή περίπου 30.000 τόνους λοπαρίτη και περιεκτικότητα 34% REE (Salvi et al. 2005).

1.3.3 Σπάνιες γαίες σε κοιτάσματα οξειδίων του σιδήρου

Έχουν ανακαλυφθεί παγκοσμίως πλήθος κοιτασμάτων οξειδίων σιδήρου (Iron Oxide Copper Gold-IOCG και Iron Oxide Apatite-IOA Deposits), τα οποία περιέχουν και αξιόλογες ποσότητες των στοιχείων των σπανίων γαιών. Οι πληροφορίες όμως για τα περισσότερα από αυτά είναι ελλιπείς και δεν έχει βρεθεί ο κατάλληλος τρόπος για την απόληψη των REE (Long et al. 2012, Arvanitidis and Goudenough 2014). Το κοιτάσμα Bayan Obo αποτελείται από τρεις τύπους μεταλλοφοριών REE και ο πιο σημαντικός είναι η μεταλλοφορία REE-Fe. Είναι το μοναδικό της κατηγορίας αυτής που υπόκειται εκμετάλλευση. Παρόμοιου τύπου

είναι το Olympic Dam στην Αυστραλία, το Pea Ridge στο Μισούρι και το κοιτάσμα Kiruna στη Σουηδία (Castor and Hedrick 2006).

1.3.4 Κοιτάσματα σπάνιων γαιών σε λατερίτες

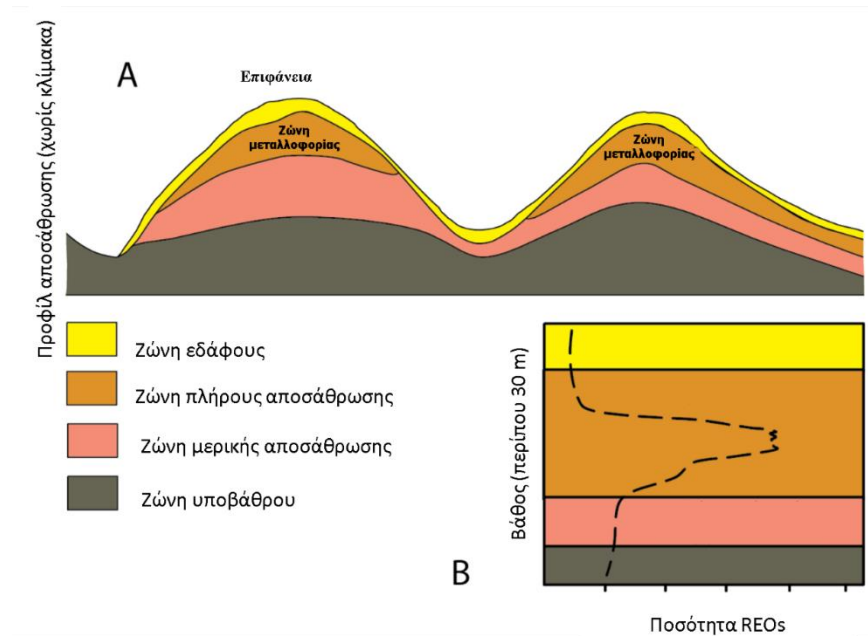
Το οικονομικό ενδιαφέρον των κοιτασμάτων αυτών άρχισε να φαίνεται ήδη από τη δεκαετία του 1980 και έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 250 εμφανίσεις παγκοσμίως (Castor and Hedrick 2006). Αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή HREE παγκοσμίως, καθώς η μεγάλη κινητικότητα των στοιχείων αυτών κατά τις διεργασίες της αποσάθρωσης οδηγεί σε σημαντικό εμπλουτισμό. Τα κοιτάσματα REE σε λατερίτες ή αλλιώς κοιτάσματα REE υπολειμματικής αποσάθρωσης σχηματίζονται δευτερογενώς σε τροπικές υπο-τροπικές συνθήκες από την αποσάθρωση πρωτογενών γρανιτικών, ρυολιθικών, καρμωνατιτικών ή μεταμορφωμένων πετρωμάτων που περιλαμβάνουν στη σύστασή τους ορυκτά REE.

Το λατεριτικό προφίλ (Σχ. 1.5A) που σχηματίζεται μπορεί να ξεπερνά τα 60 μ σε βάθος και αποτελείται από συγκεκριμένους ορίζοντες που, από κάτω προς τα πάνω, περιλαμβάνουν μια μερικώς αποσαθρωμένη ζώνη που υπέρκειται του πρωτόλιθου, τη ζώνη εμπλουτισμού και τη ζώνη έκπλυσης. Τα πρωτογενή ορυκτά των σπάνιων γαιών διασπώνται και τα απελευθερωμένα ιόντα αποτίθενται στη ζώνη εμπλουτισμού με τη μορφή δευτερογενών ορυκτών, προσκολλημένα σε κολλοειδή ή προσροφημένα στο μεταλλικό πλέγμα άλλων δευτερογενών ορυκτών. Το ποσοστό εμπλουτισμού των σπάνιων γαιών μπορεί να φτάσει από 3 έως 10 φορές της περιεκτικότητας του μητρικού πετρώματος. Οι δευτερογενείς ορυκτολογικές φάσεις REE είναι γενικά αδρόκοκκες και περιλαμβάνουν δευτερογενή φωσφορικά ορυκτά, οξείδια, αργιλικά ορυκτά, και οξείδια Fe-Mn.

Σύμφωνα με τον Cocker (2014) τα λατεριτικά κοιτάσματα σπάνιων γαιών εμφανίζουν ορισμένα οικονομικά πλεονεκτήματα έναντι των πρωτογενών κοιτασμάτων και ευκολία στη διαχείρισή τους. Πιο συγκεκριμένα, λόγω του μαλακού υλικού και του μικρού βάθους των κοιτασμάτων, γίνεται ευκολότερη και συμφέρουσα οικονομικά η διαδικασία εξόρυξης με την ανάπτυξη επιφανειακών μεταλλείων. Η εξόρυξη και επεξεργασία του μεταλλεύματος απαιτεί οικονομικότερες μεθόδους σε σχέση με τα κοιτάσματα που φιλοξενούνται σε σκληρά πετρώματα. Σημαντικός, επίσης, παράγοντας είναι η πιθανή παρουσία μεταλλοφόρου βαθύλιθου με οικονομικό ενδιαφέρον.

Το κοιτάσμα Mount Weld στην ΝΔ Αυστραλία εντοπίζεται στο λατεριτωμένο κάλυμμα που υπέρκειται ενός μεγάλου καρμωνατιτικού σώματος. Παρουσιάζει γενικά υψηλό λόγο LREE/HREE, με τοπικές υψηλές περιεκτικότητες σε HREE και Y. Τα αποθέματα του κοιτάσματος υπολογίζονται στα 15,4 Mt με 11,2% REOs + Y₂O₃ και 2,3 Mt με 18% REOs

(Castor and Hedrick 2006). Κοιτασματολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης οι εμφανίσεις Ngualla Hill στην Τανζανία, Zandkopsdrift στη Νότια Αφρική και Dong Pao στο Βιετνάμ, κυρίως λόγω των υψηλών περιεκτικότητων τους σε ελαφριές σπάνιες γαίες (Castor and Hedrick 2006, Cocker 2014).



Σχήμα 1.5 Α Σκαριφηματική απεικόνιση ενός λατεριτικού προφίλ αποσάθρωσης, Β. Σχηματική απεικόνιση της διακύμανσης των οξειδίων σπάνιων γαιών στις εκάστοτε ζώνες (Cocker 2014, τροποποιημένο)

1.3.5 Σπάνιες γαίες σε αργιλικά ιζήματα

Τα κοιτάσματα της κατηγορίας αυτής σχετίζονται με την έκπλυση REE από γρανιτικά πετρώματα, που περιέχουν σχετικά υψηλές τιμές REE, και την προσρόφησή τους από αργιλικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης και ο αλλοϋσίτης. Οι εύκολες τεχνικές ανάκτησης των σπάνιων γαιών από τις επιφάνειες των αργίλων, παρά την σχετικά χαμηλή περιεκτικότητά τους (<4000 ppm), καθιστούν τα αντίστοιχα κοιτάσματα στη Νότια Κίνα σημαντική πηγή εκμετάλλευσης, καλύπτοντας το 2,9% της εγχώριας παραγωγής (Yang et al. 2013, Liu et al. 2019). Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα κοιτάσματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις σε βαριές σπάνιες γαίες (Nd, Pr, Dy) εκπροσωπώντας το 80% της παγκόσμιας παραγωγής βαριών σπάνιων γαιών (Chi et al. 2012). Εκτός από τη Νότια Κίνα έχουν εντοπιστεί παρόμοιου τύπου εμπλουτισμοί, αλλά πολύ χαμηλότερου βαθμού στη Serra Verde στη Βραζιλία και στην περιοχή Tantalus στη Μαδαγασκάρη.

1.3.6 Προσχωματικά κοιτάσματα

Ο Haldar (2013) ορίζει τα προσχωματικά κοιτάσματα ως την οικονομικά συμφέρουσα συγκέντρωση ανθεκτικών, βαριών ορυκτών που σχηματίζονται κατά τις διαβρωτικές διεργασίες και τη δράση των ωκεανών, των ποταμών και του αέρα. Ο σχηματισμός αυτής της κατηγορίας κοιτασμάτων είναι αποτέλεσμα του βαρυτικού διαχωρισμού των ορυκτών κατά τις διαδικασίες της ιζηματογένεσης. Χωρίζονται σε επιμέρους κατηγορίες με βάση το αποθετικό περιβάλλον.

- i. **Αλλουβιακά:** μεταφορά σε ποτάμιο περιβάλλον
- ii. **Κολλουβιακά:** μεταφορά υλικών από τη δύναμη της βαρύτητας
- iii. **Ελουβιακά:** το υλικό βρίσκεται ακόμη στην πηγή τροφοδοσίας ή κοντά σε αυτή
- iv. **Παράκτια:** χονδρόκοκκη άμμος που έχει αποθεθεί κατά μήκος παραλιών
- v. **Παλαιο-προσχωματικά:** μεταμορφωμένο πέτρωμα Προκάμβριας ηλικίας που προέρχεται από αρχικά χαλαρά ιζηματογενή υλικά.

Συχνό είναι το φαινόμενο στα προσχωματικά κοιτάσματα να διακρίνονται μαύροι ορίζοντες, ονομαζόμενοι ως «μαύρες άμμοι» (black sands), οι οποίες χαρακτηρίζονται από ποικιλία οξειδίων του σιδήρου, κυρίως μαγνητίτη με ποσότητες ιλμενίτη και αιματίτη. Άλλα ενδιαφέροντα ορυκτά που συγκεντρώνονται στις μαύρες άμμους είναι ο μοναζίτης, το ρουτίλιο, το ζirkόνιο, ο χρωμίτης, ο βολφραμίτης και ο κασσιτερίτης.

Όσον αφορά τα προσχωματικά κοιτάσματα σπανίων γαιών, η πηγή προέλευσης των υλικών δεν είναι απαραίτητο να είναι κάποιο αλκαλικό πυριγενές πέτρωμα ή κάποιο κοιτάσμα σπανίων γαιών. Πολλά συνήθη πυριγενή και μεταμορφωμένα σώματα, ακόμα και παλαιότερα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν αρκετά ορυκτά που φέρουν στη σύστασή τους σπάνιες γαίες, για τη δημιουργία προσχωματικού κοιτάσματος (Robb 2020). Ανάλογα με την πηγή προέλευσης που υπόκειται διάβρωση, συγκεκριμένα ορυκτά, όπως ο μοναζίτης και το ξενότιμο, συγκεντρώνονται μαζί με άλλα βαριά ορυκτά. Το πιο σημαντικό ορυκτό στα κοιτάσματα αυτά είναι ο μοναζίτης, ωστόσο η κύρια εκμετάλλευση των κοιτασμάτων αυτών αφορά στοιχεία όπως το τιτάνιο, το ζirkόνιο και τον κασσίτερο, με παράλληλη απόληψη των μετάλλων των σπανίων γαιών (Long et al. 2012).

Οι Orris and Grauch (2002) καταγράφουν περισσότερες από 360 προσχωσιγενείς αποθέσεις σπανίων γαιών. Πριν το 1948 τα προσχωματικά κοιτάσματα στη Βραζιλία και την Ινδία αποτελούσαν την κύρια πηγή REE παγκοσμίως, διότι απαιτούν σχετικά απλές και φθηνές διαδικασίες ανάκτησης των ορυκτών. Το κύριο πρόβλημα για την εκμετάλλευση των προσχωματικών σπανίων γαιών παραμένει η αυξημένη φυσική ραδιενέργεια λόγω της παρουσίας του Th στον μοναζίτη και των Th και U στο ξενότιμο.

1.4 Χρήσεις

Η βιομηχανική ζήτηση των σπάνιων γαιών αυξάνεται ραγδαία, καθώς έχουν ζωτικής σημασίας ρόλο σε προϊόντα υψηλής τεχνολογίας και θεωρούνται κρίσιμα υλικά στην σύγχρονη τεχνολογική εποχή. Χωρίς τις σπάνιες γαίες πολλές εφαρμογές της σύγχρονης τεχνολογίας θα ήταν διαφορετικές, ενώ μεγάλο μέρος των εφαρμογών δεν θα ήταν εφικτό να αναπτυχθεί. Επίσης, η κατασκευή φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων, η ονομαζόμενη «πράσινη» τεχνολογία, βασίζεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στις σπάνιες γαίες. Στον Πίνακα 1.2 αναφέρονται οι κυριότερες χρήσεις και εφαρμογές των REE ανά κλάδο της βιομηχανίας.

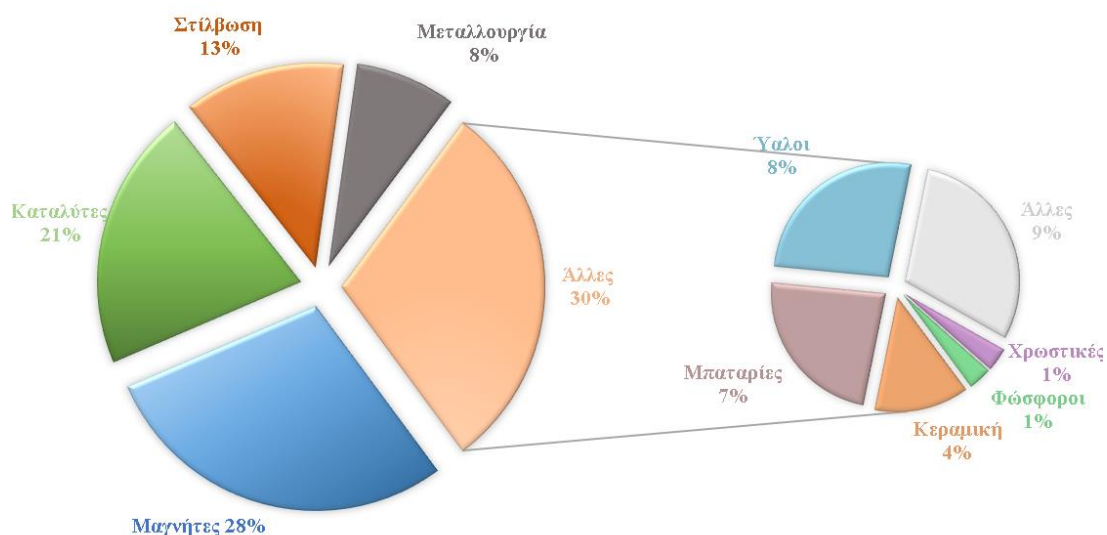
Πίνακας 1.2 Κύριοι βιομηχανικοί κλάδοι όπου χρησιμοποιούνται οι σπάνιες γαίες (Τροποποιημένο από Castor and Hedrick 2006)

Αυτοκίνητα	Καταλύτες για τον έλεγχο της ρύπανσης, στο υπόστρωμα του καταλύτη και σαν συστατικό του συστήματος οξείδωσης του μετατροπέα, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, κυψέλες καυσίμων, χρωστικές και βαφές με μεγάλη ανθεκτικότητα
Κεραμική	Βελτίωση αντοχής και σκληρότητας κεραμικών, μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, χρωστικές
Χημικά	Καταλύτες πυρόλυσης ρευστοποιημένης κλίνης, φαρμακευτικά προϊόντα, επεξεργασία νερού, καταλύτες αυτοκινήτων
Αμυντικός εξοπλισμός	Λείζερ, καθοδήγηση πυραύλων, οθόνες, επικοινωνίες, θωράκιση
Υαλοί	Στίλβωση, αποχρωματισμός και χρωματισμός, αύξηση δείκτη διάθλασης, απορρόφηση υπεριώδους φωτός
Μαγνήτες	Ηχεία και ακουστικά, κινητήρες, σκληροί δίσκοι, DVD, ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα
Ιατρική	Μηχανήματα ακτινογραφιών, μαγνητική τομογραφία, τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων
Μεταλλουργία	Κράματα αλουμινίου, μαγνησίου, σιδήρου και νικελίου, πυροφορικό κράμα mischmetal, υπερκράματα, μηχανισμός ανάφλεξης σε αναπτήρες
Φώσφοροι	Σωλήνες καθοδικών ακτινών, λαμπτήρες φθορισμού, ραντάρ, επίπεδες οθόνες υγρών κρυστάλλων, οπτικές ίνες, αισθητήρες θερμοκρασίας
Άλλες εφαρμογές	Προσθετικά σε κοσμήματα, υφάσματα, φωτογραφία, πυρηνικούς αντιδραστήρες

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.6 η κυριότερη εφαρμογή που βρίσκουν οι σπάνιες γαίες είναι οι μόνιμοι μαγνήτες που κατασκευάζονται από κράμα Nd-Fe-B και έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τους πιο ακριβούς μαγνήτες Sm-Co. Στους μαγνήτες νεοδυμίου η προσθήκη Dy και Tb προσδίδει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Λόγω του μικρού τους μεγέθους βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλο αριθμό αγαθών, όπως τεχνολογικά εργαλεία και την κατασκευή προϊόντων της «πράσινης» τεχνολογίας. Η αγορά στους κλάδους των καταλυτών, της μεταλλουργίας και των φωσφοριτών καταναλώνουν 45% του δημητρίου, 39% του λανθανίου και 8% του υτρίου από τα συνολικά καταναλωθέντα οξειδία των σπάνιων γαιών, ενώ τα οξειδία του

δυσπρωσίου, του γαδολινίου, του νεοδυμίου και του πρασεοδυμίου αποτελούν το υπόλοιπο 7% (Goonan 2011)

Η ζήτηση των σπάνιων γαιών εξαρτάται από τη ζήτηση που έχουν τα τελικά προϊόντα, όπως προϊόντα τεχνολογίας (κινητά τηλέφωνα, οθόνες υπολογιστών), προϊόντα πράσινης τεχνολογίας και στις νέες εφαρμογές. Αύξηση στη ζήτηση των προϊόντων αυτών, όπου χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη οι σπάνιες γαίες, επιφέρει αύξηση στη ζήτηση των μετάλλων αυτών.



Σχήμα 1.6 Τα ποσοστά χρήσης των σπάνιων γαιών σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς κατά το 2019 (<https://roskill.com/market-report/rare-earths/>, τροποποιημένο).

1.5 Εμφανίσεις σπανίων γαιών στην Ελλάδα

Θετικές ενδείξεις για την παρουσία εμφανίσεων σπανίων γαιών στην Ελλάδα συναντώνται σε ποικίλα περιβάλλοντα, που βρίσκονται σε πυριγενή, ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα διαφόρων ηλικιών (Elioroulos et al. 2014). Ο εμπλουτισμός των στοιχείων αυτών απαντάται είτε στις πρωτογενείς, είτε στις δευτερογενείς κατηγορίες. Οι πιο σημαντικά οικονομικές κατηγορίες εμφανίσεων REE στην Ελλάδα προέρχονται από δευτερογενείς διεργασίες εμπλουτισμού, τα κοιτάσματα χημικής αποσάθρωσης (λατερίτες και βωξίτες) και οι πλούσιες σε βαριά ορυκτά άμμοι της παράκτιας περιοχής στην Βόρεια Ελλάδα. Το ΙΓΜΕ σε συνεργασία με το ΕΛΚΕΘΕ και Ελληνικά Πανεπιστήμια διενεργούν έρευνες για τον εντοπισμό και χαρακτηρισμό εμφανίσεων, συχνά υπό την αιγίδα Ευρωπαϊκών προγραμμάτων (EURARE).

Το ενδιαφέρον στρέφεται στα λατεριτικά κοιτάσματα Fe-Ni, σημαντική πηγή των στρατηγικών αυτών μετάλλων και μοναδικά στην Ευρώπη. Πιο συγκεκριμένα, στη

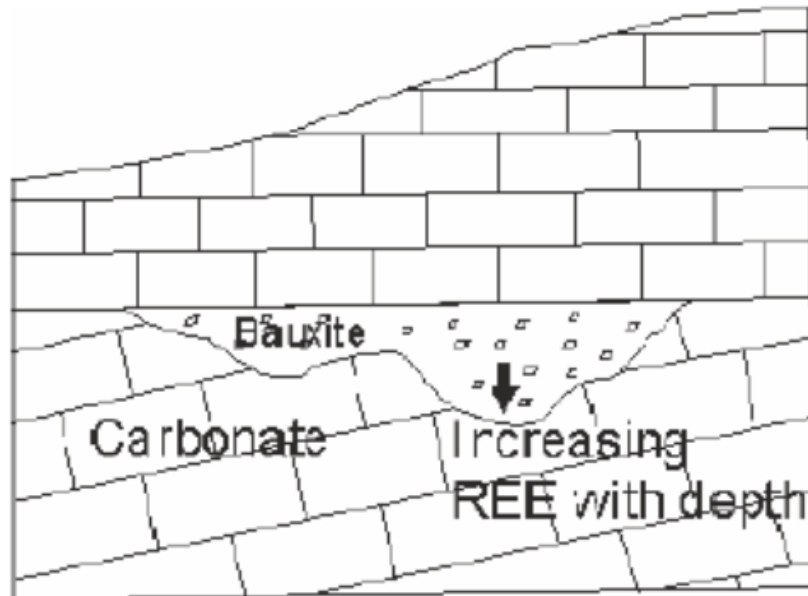
μεταλλευτική περιοχή του Αγίου Ιωάννη στη Βοιωτία τα κοιτάσματα χαρακτηρίζονται ως αλλόχθονοι νικελιούχοι και βωξιτικοί λατερίτες, ιζηματογενούς προέλευσης και προέρχονται από την αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων, τη μεταφορά και απόθεση του υλικού ασύμφωνα, πάνω σε Τριαδικούς-Ιουρασικούς καρστικοποιημένους ασβεστολίθους. Η οροφή των κοιτασμάτων αποτελείται από ασβεστολίθους του Άνω Κρητιδικού που βρίσκονται σε συμφωνία στρώσης με το μέταλλευμα. Η ιδιαιτερότητα του συστήματος αυτού είναι η σχέση του βωξιτικού λατερίτη στο ανώτερο τμήμα με το υποκείμενο, πλούσιο σε νικέλιο, βωξιτικό λατερίτη, το οποίο χαρακτηρίζεται από επιγενετικό εμπλουτισμό σε Ni, Co, Mn, Al-Ni-πυριτικά ορυκτά και REE στα κατώτερα τμήματα της μεταλλοφορίας, κοντά στην επαφή με τον ασβεστόλιθο, αλλά και εντός του ίδιου του ασβεστόλιθου βάσης (Αλεβίζος 1997, Eliopoulos and Economou-Eliopoulos 2000, Kalatha et al. 2017).

Σύμφωνα με τις ορυκτολογικές περιγραφές των Eliopoulos and Economou-Eliopoulos (2000) τα κύρια ορυκτά που συναντώνται στο λατεριτικό μέταλλευμα Fe-Ni είναι γκαιτίτης, αιματίτης, νικελιούχος χλωρίτης, νικελιούχος ιλλίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης και χρωμίτης. Στον βωξιτικό λατερίτη τα συνήθη ορυκτά είναι ο μπαιμίτης, ο γινίτης και ο καολινίτης. Θραύσματα γκαιτίτη, αιματίτη και χρωμίτη είναι επίσης παρόντα, μαζί με ρουτίλιο και σουλφίδια (σιδηροπυρίτης και νικελιούχος σιδηροπυρίτης). Τέλος, στα κατώτερα τμήματά του συναντάται σμεκτίτης και τακοβίτης.

Οι γεωχημικές αναλύσεις στους βωξιτικούς λατερίτες και τους νικελιούχους λατερίτες έδειξαν υψηλές περιεκτικότητες σπάνιων γαιών, που ξεπερνούν τα 6440 ppm ΣREE, καθώς και εμπλουτισμό σε Mn, Ni και Co στο κατώτερο τμήμα της μεταλλοφορίας και στον υποκείμενο ασβεστόλιθο (Eliopoulos et al. 2014). Σε δείγματα από τα κατώτερα τμήματα του λατερίτη, τα οποία εμφανίζουν σημαντικό εμπλουτισμό σε REE, κυρίως σε La (>2370 ppm) και Nd (2010 ppm), η μέση τιμή ολικών σπάνιων γαιών είναι 5200 ppm. Ο εμπλουτισμός αυτός σε ελαφριές και βαριές σπάνιες γαίες, καθώς και η παρουσία αυθιγενών ορυκτών, μέσα σε οξείδια του Mn, όπως ο μπαστνασίτης, ο υδροξιο-ασβεστίτης (Nd, La) και υδροξιο-μπαστνασίτης-(Nd, La), συνάδουν με την κινητικότητα και τη συγκέντρωση των σπάνιων γαιών στον υποκείμενο ασβεστόλιθο, όπως συμβαίνει με την πλειοψηφία των καρστικών βωξιτικών μεταλλευμάτων που παρουσιάζουν αυθιγενή ορυκτά των REE (Eliopoulos et al. 2014).

Στη γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού-Γκιόνας περιλαμβάνονται τα κυριότερα ελληνικά κοιτάσματα βωξίτη που ανήκουν στην ευρύτερη Μεσογειακή καρστική βωξιτική ζώνη. Διακρίνονται σε τρεις ορίζοντες, διαφορετικής ηλικίας (Ανώτερο Ιουρασικό έως Κατώτερο Κρητιδικό), που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα. Μεγαλύτερο μεταλλευτικό

ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο ανώτεροι ορίζοντες, ενώ ο μεγαλύτερος εμπλουτισμός σε σπάνιες γαίες αναφέρεται στον δεύτερο ορίζοντα (Deady et al. 2014, Eliopoulos et al. 2014, Mouchos et al. 2016).



Σχήμα 1.7 Σχηματική απεικόνιση του Μεσογειακού καρστικού βωξίτη (Bardossy 1982)

Η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών συνίσταται από πολύμορφα $\text{AlO}(\text{OH})$ (μπαιμίτη $[\gamma\text{-AlO}(\text{OH})]$ και διάσπορο $[\alpha\text{-AlO}(\text{OH})]$), οξείδια του σιδήρου (αιματίτη $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ και γκαιτίτη $[\text{FeO}(\text{OH})]$), οξείδιο του τιτανίου (ανατάση $[\text{TiO}_2]$) και δευτερογενή ορυκτά, κυρίως καολινίτη $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, μαζί με άλλα αργιλικά ορυκτά όπως ιλλίτης και χαμοσίτης (Tsirambides and Filippidis 2012).

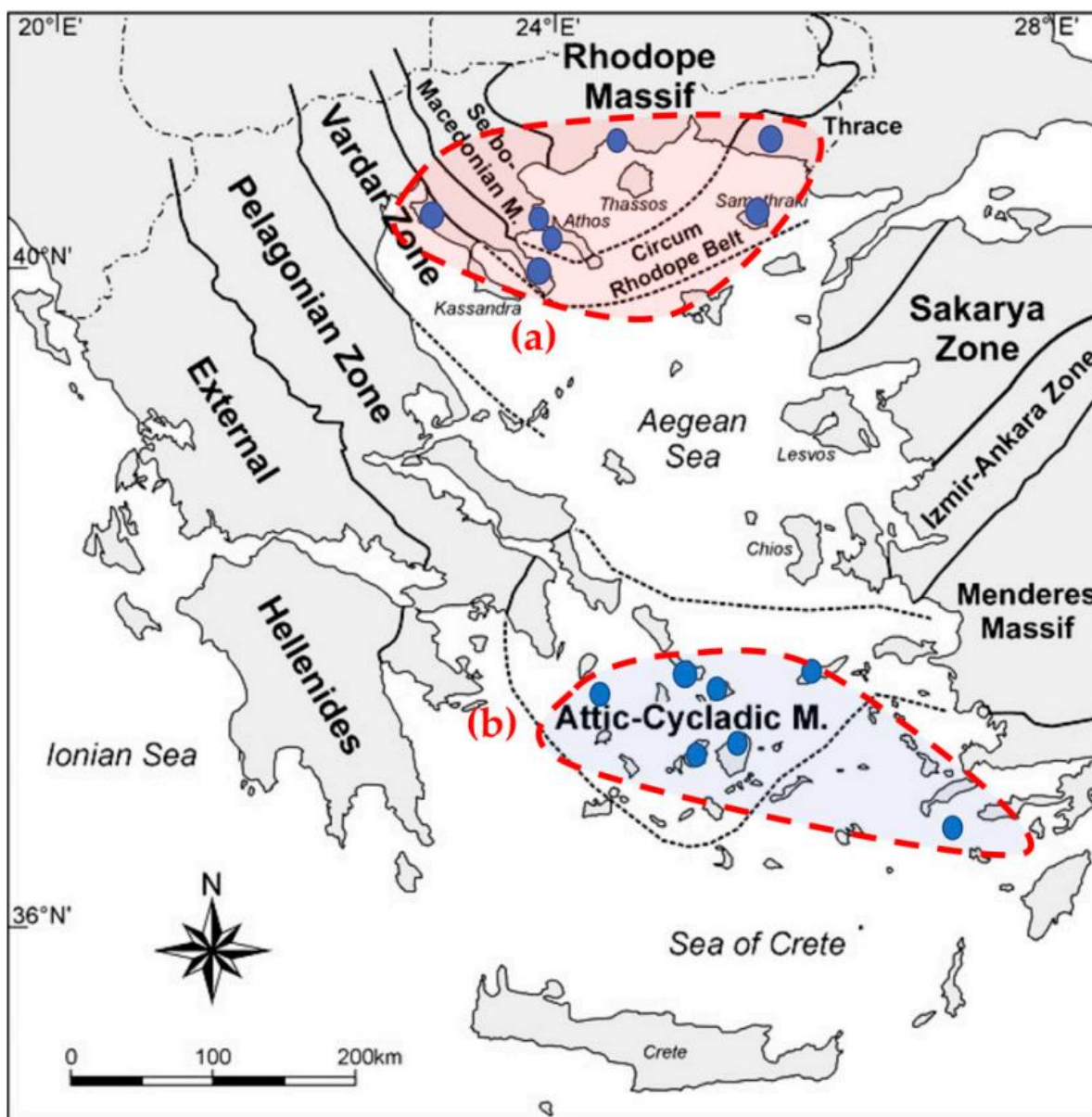
Το μέταλλευμα του βωξίτη δείχνει μεγάλη διακύμανση στην περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων, και ειδικότερα σε ελαφριές σπάνιες γαίες. Η συγκέντρωση αυτή ελέγχεται από την περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες του μητρικού πετρώματος, καθώς και τις διαγενετικές και επιγενετικές διεργασίες. Η κυκλοφορία των ρευστών και οι υποκείμενοι ασβεστόλιθοι καθορίζουν την κινητικότητα των στοιχείων (Laskou and Andreou 2003). Τα ελληνικά κοιτάσματα βωξίτη περιέχουν μια μέση τιμή $\Sigma\text{REE}+\text{Y} = \sim 500 \text{ ppm}$ (Deady et al. 2014). Τα πιο συνήθη ορυκτά σπανίων γαιών στα κοιτάσματα αυτά είναι κυρίως αυθιγενή και δεν ξεπερνούν σε μέγεθος το 1 μm , με ελάχιστες περιπτώσεις να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα ή να πληρώνουν μικροπόρους και διακλάσεις (Mouchos et al. 2016). Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται η παρουσία των φθοριο-ανθρακικών ορυκτών της ομάδας του μπαστνασίτη και του παρασίτη (Gamaletsos et al. 2011, 2016). Σε μικρότερες

ποσότητες αναφέρονται και dentrital ορυκτά ελαφριών σπανίων γαιών, κυρίως ραβδοφανής και φλορενσίτης, καθώς και τα φωσφορικά ορυκτά που περιέχουν ύτριο, τσερτσίτης και ξενότιμο (Laskou and Andreou 2003, Mouchos et al. 2016). Λόγω της μεγάλης κινητικότητας αυτών των χημικών στοιχείων, τα αυθιγενή ορυκτά κρυσταλλώνονται κοντά στη βάση του βωξιτικού ορίζοντα, χωρίς αυτό να αποτελεί κανόνα για όλα τα παρόμοιου τύπου κοιτάσματα.

Σπάνιες γαίες εντοπίζονται σε πολλά πυριγενή σώματα στην Ελλάδα, με κυριότερο τον γρανίτη της Σαμοθράκης. Ο γρανίτης της Σαμοθράκης βρίσκεται στο νοτιοδυτικό τμήμα του νησιού και αποτελείται από αλλοιωμένα ηφαιστειακά πετρώματα τραχειτικής και δακτιτικής σύστασης με πορφυριτικό ιστό. Τα ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες στο πλέγμα τους είναι ο αλλανίτης, ο τιτανίτης και το ζirkόνιο, με τη σύσταση του αλλανίτη να φτάνει ακόμα και 20% σε σπάνιες γαίες (Eliopoulos et al. 2014). Άλλα πυριγενή σώματα με υψηλό ποσοστό σπανίων γαιών είναι οι αποφύσεις του γρανοδιορίτη της Πλάκας, στο Λαύριο με περιεκτικότητες 428 ppm La και 976 ppm Ce (Bonsall et al. 2011) και στο πορφυριτικό σύστημα Cu-Au (Mo) της Βάθης στο Κιλκίς, με την περιεκτικότητα του La να φθάνει τα 613 ppm, του Ce τα 894 ppm και οι ΣREE τα 1851,25 ppm (Melfos and Voudouris 2012, Stergiou et al. 2021).

Η ακτογραμμή πολλών χιλιομέτρων της Ελλάδας καθιστά τη χώρα μας με υψηλές προοπτικές για την παρουσία προσχωματικών κοιτασμάτων. Για το λόγο αυτό, πολλές περιοχές έχουν διερευνηθεί ως προς το ορυκτολογικό και γεωχημικό δυναμικό σε άμμους βαριών ορυκτών, πλούσιες σε σπάνιες γαίες (Σχ. 1.8). Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε μαύρες άμμους του Νομού Καβάλας, περιοχή που αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας και θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Επίσης, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στη Βόρεια Ελλάδα στο ακρωτήριο της Τούζλας στο Αγγελολώρι Θεσσαλονίκης (Filippidis et al. 1997), στη χερσόνησο της Σιθωνίας, στη Χαλκιδική (Papadopoulos et al. 2014, 2015a,b), καθώς και στις περιοχές της Μαρώνας και της Σαμοθράκης στη Θράκη (Papadopoulos et al. 2015c). Εκτεταμένες έρευνες για τον εντοπισμό προσχωματικών κοιτασμάτων έχουν γίνει στην Αττικοκυκλαδική ζώνη (Papadopoulos 2018) και στο νησί της Νισύρου (Tzifas et al. 2017), συγκεκριμένα για μελέτη ορυκτών που συνδέονται με ηφαιστειότητα. Οι εμφανίσεις σπανίων γαιών σε προσχωματικά κοιτάσματα της Βορείου Ελλάδος και της Αττικοκυκλαδικής ζώνης συνδέονται με την διάβρωση πλουτωνικών σωμάτων με αυξημένες πρωτογενείς συγκεντρώσεις REE σε σχέση με τη μέση σύσταση του φλοιού.



Σχήμα 1.8 Τοποθεσίες προσχωματικών εμφανίσεων σπανίων γαιών στην Ελλάδα. **(α) Βόρεια Ελλάδα:** Καβάλα-Νέα Πέραμος, Σαμοθράκη, Μαρόνια, Χερσόνησος Χαλκιδικής (Σιθωνία, Στρατώνι, Ιερισσός, Ουρανούπολη, Αγγελοχώρι), **(β) Νότιο Αιγαίο:** Αττικοκυκλαδική ζώνη (Μύκονος, Νάξος, Σέριφος, Πάρος, Ικαρία, Τήνος), Νίσυρος (Papadopoulos et al. 2019)

1.6 Προηγούμενες έρευνες για την κατανομή των REE στις άμμους της περιοχής της Καβάλας

Οι προσχωματικές εμφανίσεις σπανίων γαιών της μορφής μαύρων άμμων (black sands) στις παράκτιες περιοχές του Βορείου Αιγαίου, και συγκεκριμένα από τον Στρυμονικό κόλπο έως την περιοχή της Καβάλας, έχουν αποσπάσει το ενδιαφέρον ερευνητών και μελετητών ήδη από τη δεκαετία του 1970. Η ορυκτολογική σύσταση των βαριών ορυκτών περιλαμβάνει τα ορυκτά: αμφίβολος (Mg-κεροσίλβη και παρασίτης), μαγνητίτης, τιτανίτης, αλλανίτης

και επίδοτο, απατίτης και αιματίτης, ενώ σε μικρότερο ποσοστό συμμετέχουν τα ορυκτά ζirkόνιο, μοναζίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο, σεραλίτης, ξενότιμο, βαρύτης, καθώς και διάφορα σουλφίδια (Perissoratis et al. 1988, Pergamalis et al. 2001a, Eliopoulos et al. 2014). Οι γεωχημικές έρευνες ολικού δείγματος δείχνουν την υψηλή περιεκτικότητα των άμμων σε σπάνιες γαίες που φθάνουν έως 4989,97 mg/kg στις περιοχές πλούσιες σε ορίζοντες βαριών ορυκτών (Papadopoulos et al. 2015b). Οι ελαφριές σπάνιες γαίες υπερτερούν έναντι των βαριών, οι οποίες συναντώνται σε περιεκτικότητες 51,71 - 4932 ppm και 2,06 - 160,30 ppm, αντίστοιχα. Η μέγιστη απόληψη REE επιτυγχάνεται ύστερα από τον μαγνητικό διαχωρισμό του κλάσματος των -0,425 +0,300 mm που αντιστοιχεί στο μέγεθος αποδέσμευσης του αλλανίτη (Stouraiti et al. 2020).

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις υποδεικνύουν τον αλλανίτη ως το κύριο ορυκτό των σπανίων γαιών που περιέχεται στις μαύρες άμμους της Καβάλας (Papadopoulos et al. 2015b, Aggelatou et al. 2018, Papadopoulos et al. 2019, Tzifas et al. 2019, Stouraiti et al. 2020) με τη συμμετοχή του να κυμαίνεται από 3 κβ.% (Stouraiti et al. 2020) έως 29 κβ.% στο εμπλουτισμένο κλάσμα (Papadopoulos et al. 2015b). Ο μοναζίτης κι ο σεραλίτης εμφανίζονται σε ίχνη κατά την παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Aggelatou et al. 2018, Stouraiti et al. 2020).

Στις αναλύσεις ορυκτών ο μοναζίτης είναι αυτός που περιέχει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε ΣREE₂O₃ (43,29 κβ.%), ενώ τα ποσοστά στον αλλανίτη φτάνουν έως 16,8 κβ.% (Stouraiti et al. 2020). Οι Tzifas et al. (2019) εντόπισαν ποσότητες ελαφριών και βαριών σπανίων γαιών σε τιτανίτες με διακυμάνσεις 2180 - 12.640 mg/kg και 378 - 2210 mg/kg, αντίστοιχα, καθώς και σε ζirkόνια με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 8 - 44 mg/kg για τις LREE και 253 - 890 mg/kg για τις HREE.

Στα παράκτια ιζήματα των παραλιών του Νομού Καβάλας μετρήθηκαν υψηλές ποσότητες φυσικής ραδιενέργειας (Papadopoulos et al. 2015d, Tzifas et al. 2019) που οφείλονται στην ύπαρξη φυσικών ραδιονουκλιδίων όπως ²³⁸U (14 - 940 Bq/kg), ²²⁴Ra (16 - 1710 Bq/kg), ²³²Th (26 - 4547 Bq/kg), ²²⁸Th (27 - 4488 Bq/kg) και ⁴⁰K (194 - 1307 Bq/kg).

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται επιπλέον τα χαρακτηριστικά της σύστασης και της δομής των ορυκτών της ομάδας του επίδοτου και αναλύεται ο μηχανισμός αντικατάστασης των χημικών στοιχείων στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, από τον αλλανίτη, έως το πλούσιο σε REE επίδοτο και τέλος το φτωχό σε REE επίδοτο (Peristeridou et al. 2022 a,b,c).

Η περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας ανήκει στη γεωτεκτονική ζώνη της Μάζας της Ροδόπης, γνωστή ως Μεταμορφική Επαρχία της Ροδόπης (Rhodope Metamorphic Province) (Burg et al. 1996). Οι οροσειρές της Ροδόπης θεωρούνται από τις πιο αμφιλεγόμενες δομές των Βαλκανίων κι έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών ήδη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα μέχρι και σήμερα, παρουσιάζοντας μεγάλο γεωλογικό ενδιαφέρον, και πλήθος ερμηνειών και συμπερασμάτων αντικρουόμενων μεταξύ τους.

Η Ροδόπη αποτελεί μία εκτεταμένη τεκτονική δομή που συγκαταλέγεται στην αλυσίδα των οροσειρών Άλπεων-Ιμαλαΐων και είναι αποτέλεσμα της δράσης του Αλπικού κύκλου ορογένεσης που ξεκίνησε πριν από το Μεσοζωικό και συνεχίζεται μέχρι σήμερα. Γεωγραφικά η Μεταμορφική Επαρχία της Ροδόπης θεωρείται ως ο ενδιάμεσος κλάδος ή ο ενδιάμεσος πυρήνας και τοποθετείται ανάμεσα στον Διναρικό και τον Αλπιδικό κλάδο, δηλαδή μεταξύ των Διναρίδων οροσειρών προς νότια και των Καρπαθο-Βαλκανίδων προς βόρεια (Jolivet and Brun 2010). Σύμφωνα με τα γεωτεκτονικά μοντέλα κίνησης των λιθοσφαιρικών πλακών, ο Αλπικός ορογενετικός κλάδος είναι αποτέλεσμα σύγκλισης δύο ηπειρωτικών πλακών, καθώς η Γκοτβάνια κινούμενη προς βόρεια συγκρούεται με το νοτιότερο άκρο της Ευρασίας δημιουργώντας συνθήκες συμπίεσης κατά το Μεσοζωικό και το Καινοζωικό (Jolivet et al. 2013, Kydonakis et al. 2015a, b).

Πιο συγκεκριμένα, το Ελληνικό ορογενές συγκροτείται από τρία ηπειρωτικά τεμάχη που κατά σειρά από τα ανατολικά προς τα δυτικά είναι η Ροδοπία, η Πελαγονία και οι Εξωτερικές Ελληνίδες (Άνδρια). Τα τρία αυτά ηπειρωτικά τεμάχη διαχωρίζονται μεταξύ τους με τα παρεμβαλλόμενα ωκεάνια τμήματα του Βαρδάρη-Αξιού και της Πίνδου, αντίστοιχα (Paranikolaou 2009, 2013).

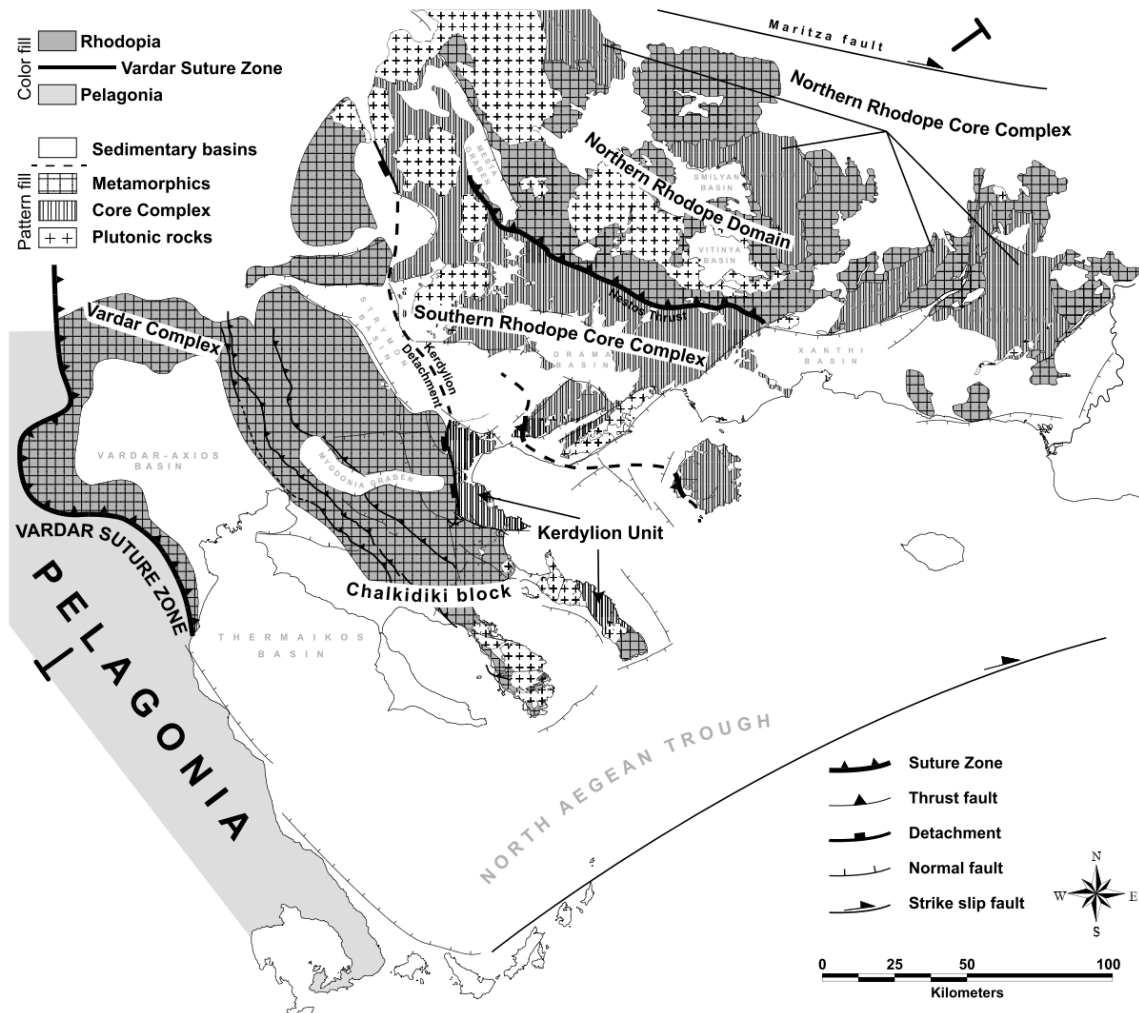
Η μέγα-ενότητα, όπως χαρακτηρίζεται από ορισμένους συγγραφείς, της Ροδόπης φτάνοντας μέχρι τη βόρεια Βουλγαρία, οριοθετείται από την ενότητα Sredna Gora με το δεξιόστροφο ρήγμα του Έβρου (Maritsa), οριζόντιας μετατόπισης, ΔΒΔ παράταξης και ηλικίας Ανώτερου Κρητιδικού (Καμπάνιο). Το ρήγμα αυτό πιθανολογείται ότι έχει παίξει ρόλο στην ανάδυση του βορειότερου τμήματος του μεταμορφικού πυρήνα της Ροδόπης με μια κάθετη ενεργοποίηση κατά το τέλος του Κρητιδικού, όπως υποδηλώνουν οι παλιότερες ηλικίες των ασύμφωνων επικαθίσεων ιζημάτων στο ανατολικό τμήμα της ενότητας, ηλικίας Μασστριχτίου και Παλαιοκαίνου έως Κατώτερου Ηωκαίνου (Naydenov et al. 2013, Georgiev et al. 2014). Το νότιο όριο χάνεται κάτω από τις αποθέσεις της λεκάνης του

Βορείου Αιγαίου, όπως και στα ανατολικά κάτω από τα Νεογενή ιζήματα της λεκάνης της Ανατολικής Θράκης στην Τουρκία.

Η τοποθέτηση του δυτικού ορίου της ζώνης επιδέχεται κατά καιρούς αντικρουόμενες αντιλήψεις. Μέχρι πρόσφατα το όριο αυτό ταυτιζόταν με το Τριτογενές ρήγμα αποκόλλησης του Στρυμόνα που αποτελούσε το όριο διαχωρισμού της Μάζας της Ροδόπης από τη Σερβομακεδονική (Sokoutis et al. 1993, Himmerkus et al. 2009, Kiliyas et al. 2015). Εντούτοις, άλλοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι οι δύο αυτές τεκτονικές ζώνες διαχωρίζονται με το ρήγμα αποκόλλησης των Κερδυλλίων, λόγω των κοινών τεκτονικών και μεταμορφικών αποτυπωμάτων της ενότητας των Κερδυλλίων με αυτές της Ροδόπης (Burg et al. 1996, Ricou et al. 1998, Burg 2012), ενώ η ονομαζόμενη Σερβομακεδονική Μάζα εκτείνεται ανατολικά μέχρι τη ζώνη συρραφής του Αξιού και ανήκει και αυτή στη mega-ενότητα της Ροδόπης (Kydonakis et al. 2015a, b).

Σύμφωνα με τις πιο σύγχρονες απόψεις, στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου έχει επικρατήσει ο διαχωρισμός σε τρεις υπο-ενότητες με βάση πετρολογικά και τεκτονικά στοιχεία. Ξεκινώντας από τα βορειοανατολικά, βρίσκεται η Ενότητα της Βόρειας Ροδόπης (Northern Rhodope Domain, NRD) και συνεχίζοντας προς τα νοτιοδυτικά της επώθησης του Νέστου βρίσκεται το Μεταμορφικό Σύμπλεγμα της Νότιας Ροδόπης (Southern Rhodope Core Complex, SRCC), στο οποίο συμπεριλαμβάνεται και η Ενότητα των Κερδυλλίων, και τρίτο το τέμαχος της Χαλκιδικής (Chalkidiki block) που περιλαμβάνει την Ενότητα του Βερτίσκου, την Περιοδοπική Ζώνη με τη Μαγματική Σειρά Χορτιάτη και το Ανατολικό τμήμα των οφιολίθων του Αξιού (Brun and Sokoutis 2007), (Σχ. 2.1).

Ο σχηματισμός του τεκτονικού δόμου της Νότιας Ροδόπης διέρρηξε το τέμαχος της Ροδοπίας διαχωρίζοντας την Ενότητα της Βόρειας Ροδόπης από το Τέμαχος της Χαλκιδικής και αποκάλυψε στην επιφάνεια έναν από τους μεγαλύτερους παγκοσμίως μεταμορφικούς πυρήνες, έκτασης περίπου 120 km², το SRCC, τα πετρώματα του οποίου ανήκουν στο ηπειρωτικό τέμαχος της Πελαγονίας (Brun and Sokoutis 2007, Kydonakis et al. 2015a,b, Brun et al. 2016). Κυρίαρχο ρόλο στην αποκάλυψη αυτού του δόμου έπαιξε το ρήγμα αποκόλλησης με μικρή γωνία κλίσης (detachment) των Κερδυλλίων, BBD-NNA παράταξης, η δράση του οποίου ξεκίνησε πριν από 42 Ma στο Ηώκαινο και συνεχίστηκε μέχρι το Ολιγόκαινο στα 24 Ma (Brun and Sokoutis 2007, Kounov et al. 2015).



Σχήμα 2.1 Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής του Βορείου Αιγαίου, με έμφαση στα μεταμορφικά συμπλέγματα της περιοχής. Διακρίνονται οι τρεις τεκτονικές ενότητες της Μεγα-ενότητας της Ροδόπης που από ΒΑ προς ΝΔ είναι: (i) Η Ενότητα της Βόρειας Ροδόπης (Northern Rhodope Domain, NRD), (ii) το Μεταμορφικό Σύμπλεγμα της Νότιας Ροδόπης (Southern Rhodope Core Complex, SRCC) και το Τέμαχος της Χαλκιδικής (Chalkidiki block) (Kydonakis et al. 2015a)

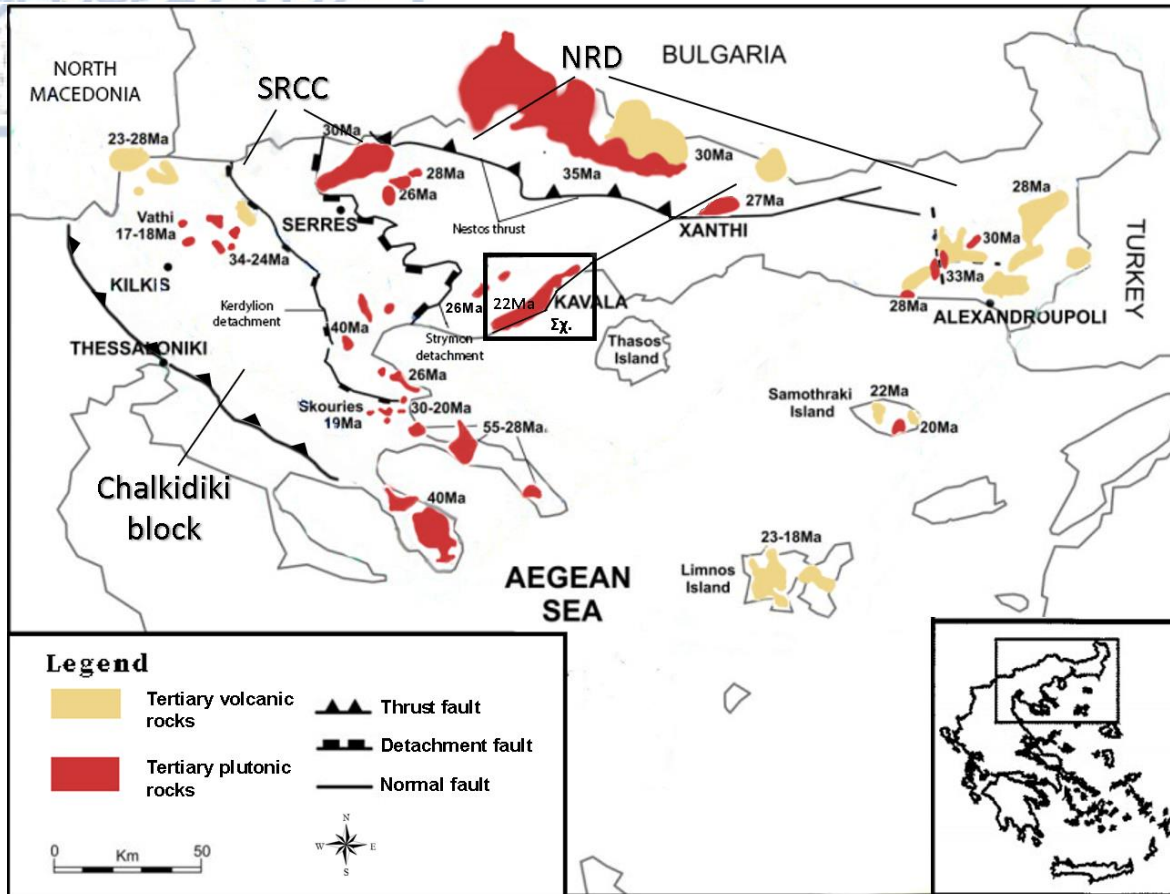
Ο γεωγραφικός χώρος του μεταμορφικού συμπλέγματος της Νότιας Ροδόπης χαρακτηρίζεται από υψηλό ανάγλυφο που φθάνει έως και τα 2000 m (όρος Παγγαίο και όρος Φαλακρό), αποτέλεσμα της αποκάλυψης των μεταμορφωμένων πετρωμάτων, αλλά και της διείσδυσης σε αυτά πυριγενών πετρωμάτων κατά το Μέσο Ηώκαινο με Κατώτερο Μειόκαινο. Κατά την ύστερη εκτατική τεκτονική του Μέσου Μειοκαίνου έχουν δημιουργηθεί και ταπεινωμένα ανάγλυφα στις ρηξιγενείς ιζηματογενείς λεκάνες (Brun and Sokoutis 2007, 2018, Kiliyas et al. 2015). Γεωλογικά, μπορεί να διαχωριστεί σε δύο επιμέρους ενότητες: την κατώτερη ενότητα του Παγγαίου και την ενότητα των Κερδυλλίων, στο

νοτιοδυτικό άκρο του συμπλέγματος (Brun and Sokoutis 2018). Στην πρώτη ενότητα συγκαταλέγονται οι ορεινοί όγκοι του Μενουκίου, του Φαλακρού και της Λεκάνης, που περικλείουν την λεκάνη της Δράμας, και η νήσος Θάσος. Η ενότητα αποτελείται από δύο ομάδες πετρωμάτων, τους ορίζοντες μαρμάρων με παρεμβαλλόμενους αμφιβολίτες και μαρμαρυγικούς σχιστολίθους Άνω Παλαιοζωικής ηλικίας (Dinter et al. 1995). Στη δεύτερη ομάδα υπάρχουν ορθογενέσιοι, που προέρχονται από γρανίτες Ερκύνιας ηλικίας (Liatí 2005) και παραγενέσιοι ιζηματογενούς προέλευσης.

Η ενότητα των Κερδυλλίων αποτελεί την ανώτερη ομάδα πετρωμάτων του SRCC. Αποτελείται από βιοτιτικούς γενευσίους και μιγματίτες, στους οποίους παρεμβλήθηκαν, λόγω συμπίεστικών γεγονότων, πολυάριθμες ενστρώσεις μαρμάρων και αμφιβολιτών. Λόγω της δράσης του ρήγματος αποκόλλησης των Κερδυλλίων, τα πετρώματα αυτά που βρίσκονται στο υποκείμενο τέμαχος, εμφανίζουν κατά τόπους τεκτονικές ζώνες μυλωνιτών-υπερμυλωνιτών.

Στην εξελικτική ιστορία της Μάζας της Ροδόπης ιδιαίτερη σημασία έχει και η παρουσία πετρωμάτων πυριγενούς προέλευσης, τα οποία κατανέμονται σε όλη την έκτασή της και είναι αποτέλεσμα τριών διαφορετικών μαγματικών επεισοδίων από τα 50 έως τα 14 Ma (Himmerkus et al. 2009) (Σχ. 2.2). Κατά τα τελευταία στάδια της ρηξιγενούς φάσης της Αλπικής ορογένεσης ήταν έντονη η εκδήλωση μαγματισμού ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα που συνοδεύτηκε από σημαντικές διεισδύσεις υπο-ηφαιστειακών φλεβικών πετρωμάτων φθάνοντας ακόμη και σε σημείο εκδήλωσης έντονης ηφαιστειακής δράσης. Ενδεικτικά τα σημαντικότερα πλουτωνικά σώματα είναι τα συν-κινηματικά γρανιτοειδή σώματα της Καβάλας, του Παγγαίου και της Ξάνθης και τα μετα-ορογενετικά σώματα του Πανοράματος, των Ποταμών και του Γρανίτη (Kyriakopoulos 1987, Eleftheriadis and Koroneos 2003). Η πετρογένεση των πλουτωνιτών της Ροδόπης θεωρείται αποτέλεσμα μανδυακής προέλευσης μαγμάτων για τα βασικά μέλη, ενώ τα όξινα μέλη αντιπροσωπεύουν τήγματα του στερεού φλοιού (Christofides et al. 1998) με έντονη συμμετοχή υλικού μανδυακής προέλευσης (Jones et al. 1992).

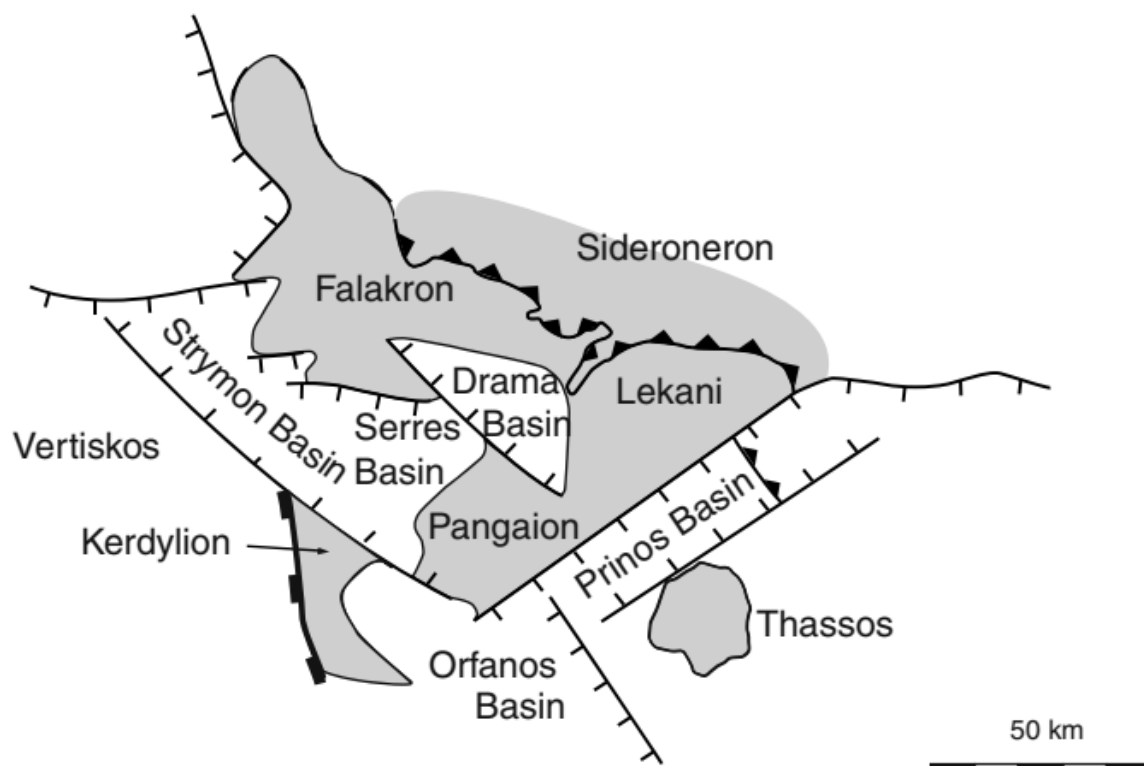
Όσον αφορά τις ηφαιστειακές εμφανίσεις, οι κυριότερες και μεγαλύτερες σε έκταση κατανέμονται σε δύο περιοχές της Μάζας της Ροδόπης, μία στην περιοχή των Σαπών-Αισύμης-Κίρκης-Φερρών Έβρου και μία βορειότερα κοντά στα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα στην περιοχή της Ξάνθης-Κομοτηνής (Σχ. 2.2). Τα γεωχημικά και ορυκτολογικά δεδομένα υποδεικνύουν μια πλήρη πετρολογική σειρά μεταξύ βασαλτικών ανδεσιτών και ρυολίθων.



Σχήμα 2.2 Σκαριφηματικός χάρτης που απεικονίζει τη χωρική κατανομή των σημαντικότερων πλουτωνικών, υπο-ηφαιστειακών και ηφαιστειακών σωμάτων Τριτογενούς ηλικίας στον Ελλαδικό χώρο των ενοτήτων NRD, SRCC και Chalkidiki block. (Τροποποιημένος από Dinter et al. 1995, Christofides et al. 1998, Soldatos et al. 2001, Melfos and Voudouris 2012 και Ersoy and Palmer 2013).

Της εκτατικής τεκτονικής με την αποκάλυψη των μεταμορφικών πυρήνων της Ροδόπης και το σχηματισμό της λεκάνης της Θράκης, έπεται κατά το Μέσο Μειόκαινο η δράση θραυσιγενούς τεκτονικής με τη δημιουργία κανονικών ρηγμάτων, που είχε ως αποτέλεσμα τη διάρρηξη του κρυσταλλοσχιστώδους υποβάθρου του SRCC σε επιμέρους υπο-μάζες που είναι στα βόρεια το όρος Φαλακρό, το Μενοίκιο και τα όρη της Λεκάνης, πιο κεντρικά του Παγγαίου και τα Κερδύλλια και στα νότια η νήσος Θάσος (Σχ. 2.3). Τα ρήγματα αυτά έχουν διαχωριστεί σε δύο ομάδες με διευθύνσεις Α-Δ έως ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ. Αποτέλεσμα της εκτατικής ή διεφελκυστικής δράσης τους είναι και η δημιουργία των Νεογενών χερσαίων και θαλάσσιων ιζηματογενών λεκανών σε όλη την έκταση του SRCC (λεκάνες του Στρυμόνα, των Σερρών, της Δράμας, του Πρίνου και του Ορφανού) (Σχ. 2.3). Τα παλαιότερα ιζήματα τα βρίσκουμε στη λεκάνη του Πρίνου ηλικίας Μέσου Μειοκαινού (Langhian-Serravallian)

(Chiotis 1984, Beniést et al. 2015), ενώ στις υπόλοιπες λεκάνες οι διεργασίες ιζηματογένεσης ξεκινούν από το Τορτόνιο. Οι αποθέσεις αντιπροσωπεύουν λιμναία και αλλουβιακά ιζήματα με παρεμβαλλόμενα θαλάσσιας προέλευσης υλικά του Μεσσηνίου (Brun and Sokoutis 2007, Brun et al. 2016).

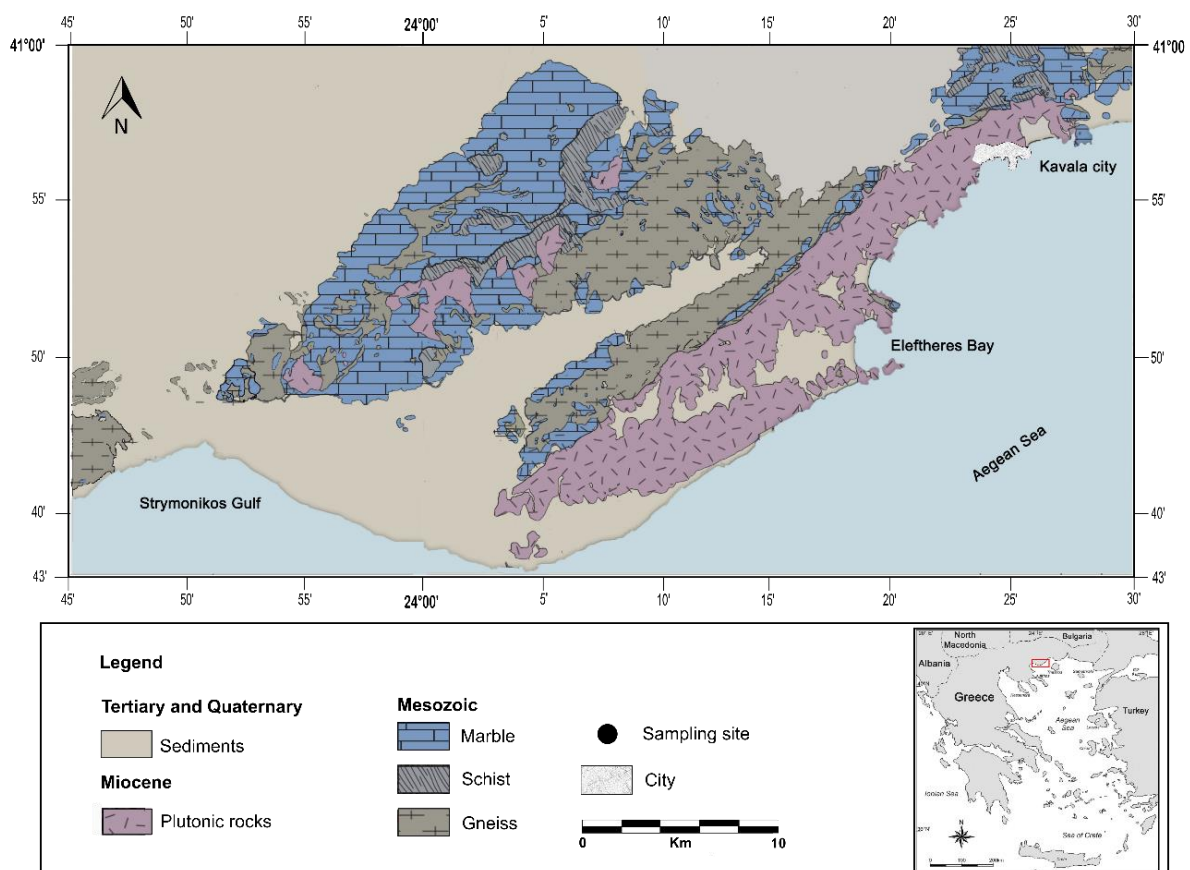


Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού της κρυσταλλικής μάζας του SRCC από τη δράση των κανονικών ρηγμάτων του Μειοκαίνου και οι Νεογενείς ιζηματογενείς λεκάνες (Brun and Sokoutis 2007).

2.2 Ο πλουτωνίτης της Καβάλας

Ο πλουτωνίτης της Καβάλας ή πλουτωνίτης του Συμβόλου, βρίσκεται κοντά στο νοτιοδυτικό όριο του μεταμορφικού συμπλέγματος της Νότιας Ροδόπης. Διεισδύει στην κατώτερη τεκτονική ενότητα της Ροδόπης, στα μεταμορφωμένα πετρώματα του Παγγαίου κατά μήκος της ζώνης διάτμησης του Συμβόλου (Dinter 1998). Η επιφανειακή του εμφάνιση φτάνει σε μήκος τα 45 χιλιόμετρα, ενώ το πλάτος κυμαίνεται από 5 έως 12 χιλιόμετρα ακολουθώντας ΝΔ-ΒΑ διεύθυνση, κατά μήκος της νότιας πλευράς της ζώνης του ρήγματος Καβάλας-Ξάνθης-Κομοτηνής (Dimades and Zachos 1985, Neiva et al. 1996), με εξαίρεση την βορειοανατολική απόληξη του πλουτωνίτη όπου εμφανίζεται στο βόριο τμήμα της ζώνης αυτής (Σχ. 2.4).

Αποτελείται από γρανιτικά πετρώματα Ι-τύπου ασβεσταλκαλικού χαρακτήρα, μεταργιλικά έως ελαφρώς υπεραργιλικά. Ο κύριος πετρολογικός τύπος χαρακτηρίζεται ως κεροστιλβικός βιοτιτικός γρανодиρίτης, με πολυάριθμα εγκλείσματα διοριτικής έως τοναλιτικής σύστασης και μονζογρανίτη στα βορειοανατολικά τμήματά του. Δίκτυο απλιτικών καθώς και βασικότερης σύστασης φλεβών διεισδύουν στον ίδιο τον πλουτωνίτη, αλλά και στα περιβάλλοντα μεταμορφωμένα πετρώματα (Christofides et al. 1995). Τα όρια μεταξύ του πλουτωνίτη και των μεταμορφωμένων πετρωμάτων είναι σαφή κι απότομα, χωρίς τη δημιουργία φαινομένων μεταμόρφωσης επαφής. Ο γρανодиρίτης παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στην χρωματική κλίμακα, καθώς εμφανίζεται από ανοιχτόχρωμος έως και σκουρόχρωμος.



Σχήμα 2.4 Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης (Peristeridou et al. 2022a, τροποποιημένος από Kronberg 1970, Kronberg and Schenk 1974 και Xidas 1980).

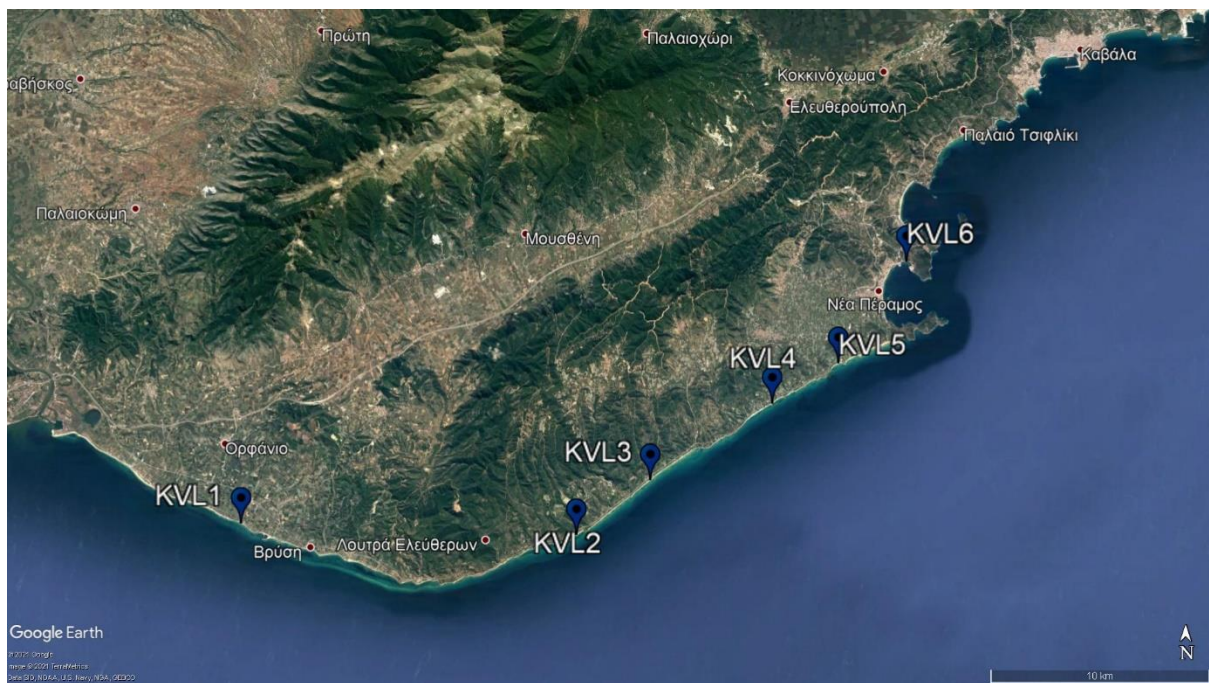
Όλοι οι πετρολογικοί τύποι αποτελούνται από παρόμοιες ορυκτολογικές φάσεις με διαφορές στις ποσοστιαίες αναλογίες. Τα κύρια ορυκτά είναι κεροστίλβη, βιοτίτης, καλιούχος άστριος, πλαγιόκλαστο και χαλαζίας. Ως συνοδά ορυκτά συμμετέχουν ο απατίτης,

ο τιτανίτης, ο αλλανίτης, το ζirkόνιο, το επίδοτο, ο χλωρίτης, ο ασβεστίτης, ο μοναζίτης, ο μαγνητίτης, ιλμενίτης κ.ά. (Neiva et al. 1996).

Ιστολογικά, μικρο-δομικά και πετρογενετικά χαρακτηριστικά φανερώνουν ότι ο πλουτωνίτης υπέστη τεκτονικές διεργασίες συμπίεσης σε συνθήκες ημι-πλαστικών συνθηκών, δημιουργώντας την χαρακτηριστική μλωνιτική υφή (Kokkinakis 1977). Είναι επίσης εμφανείς δομές όπως σχιστότητα, γράμμωση έκτασης και S-C ταινιωτές δομές που υποδεικνύουν την συν-τεκτονική έως βραδυ-ορογενετική τοποθέτηση του πλουτωνίτη. Από τα κριτήρια διάτμησης προκύπτει ότι η ολίσθηση έχει κατεύθυνση προς ΝΔ (Dinter and Royden 1993, Burg et al. 1996, Zananiri et al. 2013). Σύμφωνα με τους Kyriakopoulos et al. (1989), Dinter et al. (1995) και Neiva et al. (1996) ο πλουτωνίτης εμφανίζεται κατά τόπους μλωνιτιωμένος, λόγω της δράσης του ρήγματος αποκόλλησης, το οποίο έπαιξε σημαντικό ρόλο στη διαδικασία ανάδυσης του πλουτωνίτη και στη διαφυγή του υπερκείμενου τεμάχους του, του Τεμάχους της Χαλκιδικής, προς τα ΝΔ κατά το Μέσο Μειόκαινο (Dinter and Royden 1993).

Σύμφωνα, όμως, με τους Dinter et al. (1995) η τοποθέτηση και μλωνιτώσή του πραγματοποιήθηκε περίπου στα 21-22 Ma, ηλικία που προέκυψε από τη ραδιομετρική μέθοδο $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ σε κεροστίλβες και τη χρονολόγηση U-Pb σε ζirkόνια και τιτανίτες. Χρονολογήσεις από τις οποίες προέκυψαν νεότερες ηλικίες, όπως η χρονολόγηση βιοτίτη με τη μέθοδο K-Ar στα $15,5 \pm 0,5$ Ma και $17,8 \pm 0,8$ Ma (Kokkinakis 1980) και Rb-Sr στα 14-16 Ma (Dinter et al. 1995) αποδόθηκαν στα τελευταία παραμορφωτικά γεγονότα που υπέστη το σύστημα, ενώ από τους Dinter and Royden (1993) θεωρήθηκαν ως η ηλικία ψύξης του υποκείμενου τεμάχους κατά την αποκάλυψή του.

Για τη μελέτη της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία άμμου από παραλίες του Νομού Καβάλας. Για το σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν έξι περιοχές, οι οποίες παρουσίαζαν υψηλές τιμές σε σπάνιες γαίες, βασιζόμενοι στις χημικές αναλύσεις που είχαν γίνει από προηγούμενες μελέτες (Papadopoulos et al. 2015b, Tzifas et al. 2019). Οι περιοχές αυτές καλύπτουν μια απόσταση 40 χιλιομέτρων ξεκινώντας από το ανατολικό άκρο του Στρυμονικού κόλπου και κατά μήκος της εθνικής οδού Θεσσαλονίκης-Καβάλας μέχρι τον όρμο των Ελευθερών (Σχ. 3.1). Πιο συγκεκριμένα, συλλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα, κοντά στην επιφανειακή αποκάλυψη του πλουτωνίτη της Καβάλας, από τις παράκτιες περιοχές Κάριανη, Πύργος, Μυρτόφυτο, Ελαιοχώρι, Αγία Μαρίνα και Νέα Πέραμος (Πίν. 3.1).

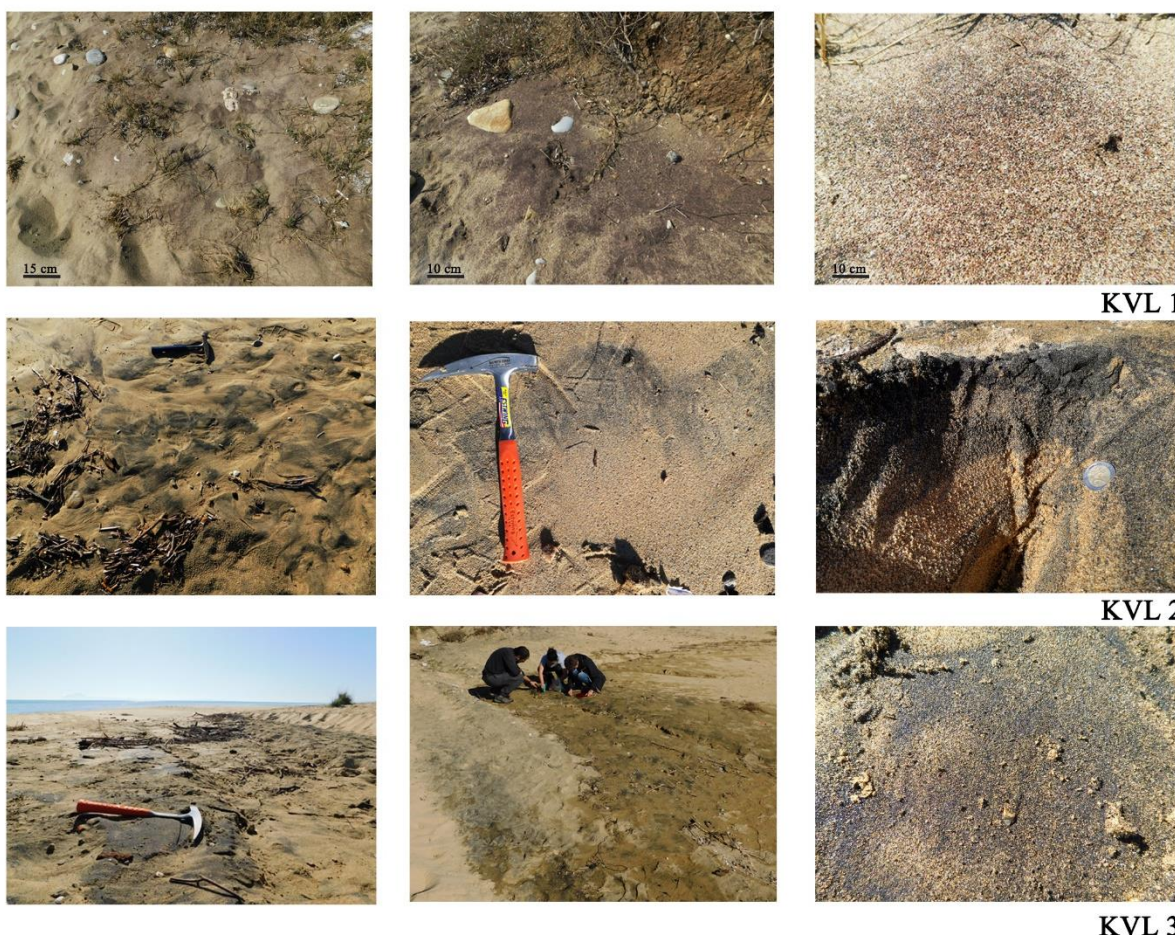


Σχήμα 3.1 Δορυφορική εικόνα από το Google Earth της περιοχής δειγματοληψίας, όπου αναγράφονται τα σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος των παραλιακών περιοχών του Νομού Καβάλας. KVL 1: Κάριανη, KVL 2: Πύργος, KVL3: Μυρτόφυτο, KVL4: Ελαιοχώρι, KVL5: Αγία Μαρίνα, KVL6: Νέα Πέραμος

Πίνακας 3.2 Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά σειρά, με τις αντίστοιχες κωδικές ονομασίες.

Περιοχή	Κάριανη	Πύργος	Μυρτόφυτο	Ελαιοχώρι	Αγία Μαρίνα	Νέα Πέραμος
Κωδικός δείγματος	KVL1	KVL2	KVL3	KVL4	KVL5	KVL6

Τα περισσότερα δείγματα συλλέχθηκαν επιφανειακά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε προσπάθεια δειγματοληψίας από πλούσιους σε βαριά ορυκτά ορίζοντες που αποκαλύπτονταν με το βάθος σε φυσικές ή τεχνητές ανασκαφές μικρού βάθους, και πάχους στρώματος μερικών χιλιοστών, έως περίπου 8 εκατοστά (Σχ. 3.2α,β). Στόχος αποτέλεσε η μελέτη των ορυκτών πλούσιων σε REE που βρίσκονται στους ορίζοντες μαύρης άμμου.



Σχήμα 3.2α. Φωτογραφίες από τη δειγματοληψία των άμμων στην Κάριανη (KVL 1), στον Πύργο (KVL 2), στο Μυρτόφυτο (KVL3).



KVL 4



KVL 5



KVL 6

Σχήμα 3.2β. Φωτογραφίες από τη δειγματοληψία των άμμων στο Ελαιοχώρι (KVL 4), στην Αγία Μαρίνα (KVL5), στη Νέα Πέραμο (KVL6).

3.2 Προετοιμασία των δειγμάτων

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, όπου έγινε η προετοιμασία και πραγματοποιήθηκαν οι εργαστηριακές αναλύσεις. Αρχικά, έγινε το πλύσιμο των δειγμάτων με νερό, για την απομάκρυνση του προσκολλημένου θαλασσινού άλατος από τους κόκκους των ορυκτών και αποξήρανση για 24 ώρες στους 70° C. Τα μεγάλα οργανικά τεμάχια, καθώς και τα κλαστικά υλικά πετρωμάτων και ορυκτών απομακρύνθηκαν κατά το κοσκίνισμα με τη χρήση του κόσκινου με σπές διαμέτρου 6 mesh.

3.3 Εμπλουτισμός δειγμάτων

Για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων σε ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες, επιλέχθηκε η μέθοδος του μαγνητικού διαχωρισμού. Ο μαγνητικός διαχωρισμός των ορυκτών στηρίζεται στη διαφορετική μαγνητική συμπεριφορά τους όταν βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο,

δηλαδή τη διαφορετική μαγνητική επιδεκτικότητα του κάθε ορυκτού. Αποτελεί συχνή μέθοδο για τη διαδικασία της ανάκτησης των ορυκτών πλούσιων σε σπάνιες γαίες, ειδικότερα για τα ορυκτά μοναζίτης και ξενότιμο, τα οποία υπόκεινται συχνότερα εκμετάλλευση (Jordens et al. 2016). Οι παραμαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών αυτών ρυθμίζουν τη συγκέντρωσή τους στο μαγνητικό κλάσμα, έναντι των διαμαγνητικών που συγκεντρώνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο μη μαγνητικό κλάσμα.

Στην πρώτη φάση της διαδικασίας απομακρύνθηκε ο μαγνητίτης, χειρωνακτικά, με τη χρήση μαγνήτη. Ο μαγνητικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του Frantz L-1 Isodynamic Magnetic Separator. Η διαδικασία του διαχωρισμού έλαβε χώρα σε ένταση ρεύματος 0,8A, με 15° εμπρόσθια και 25° πλάγια κλίση του μηχανήματος. Οι ρυθμίσεις του μηχανήματος καθορίστηκαν ύστερα από δοκιμές για την λήψη της καλύτερης δυνατής ποσότητας βαριών ορυκτών στο μαγνητικό κλάσμα των ορυκτών. Η κατά βάρος αναλογία του μαγνητικού κλάσματος σε σύγκριση με το μη μαγνητικό κλάσμα κάθε δείγματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2. Το δείγμα KVL1 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό βαριού κλάσματος (59,89 κβ.%), ενώ το KVL6 έχει το μικρότερο ποσοστό (22,60 κβ.%).

Πίνακας 3.2 Ποσοστιαία αναλογία βάρους (κβ.%) του μαγνητικού κλάσματος (MF-Magnetic Fraction) και του μη μαγνητικού κλάσματος (NMF-Non Magnetic Fraction) κβ.% για τα υπό μελέτη δείγματα.

Δείγμα	MF %	NMF %
KVL1	59,89	40,11
KVL2	29,10	70,90
KVL3	26,64	73,36
KVL4	34,76	65,24
KVL5	27,32	72,68
KVL6	22,60	77,40

3.3 Εργαστηριακή έρευνα

Για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του εμπλουτισμένου μαγνητικού κλάσματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X (XRD). Χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Το περιθλασίμετρο αποτελείται από τον μικροεπεξεργαστή PW1710/00, τη λυχνία Cu και το φίλτρο Ni για τη λήψη CuKα ακτινοβολίας μήκους κύματος 1,54056Å. Οι παράμετροι μέτρησης ορίστηκαν σε συνθήκες

συνεχούς σάρωσης για την περιοχή 2θ μεταξύ 3 και 63° και ταχύτητα σάρωσης $0,5$ sec στα 35 kV και 25 mA.

Η προετοιμασία όλων των δειγμάτων περιλάμβανε την κονιοποίηση τους με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Αρχικά, έγινε θραύση με μηχανικό γουδί και τέλος κονιοποίηση με τη χρήση αχάτινου γουδιού χειρός, έως το υλικό να φτάσει στο επιθυμητό μέγεθος κόκκων, το οποίο τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς.

Ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών φάσεων των εξεταζόμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε βάσει των μετρήσεων των εντάσεων συγκεκριμένων ανακλάσεων φάσεων που αναγνωρίστηκαν στο περιθλασίμετρο, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας των δειγμάτων που προσδιορίστηκαν από την ακτινοβολία $CuK\alpha$. Η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων του XRD (QXRD) πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα BGMN που αναπτύχθηκε μέσω του γραφικού προγράμματος Profex (έκδοση 4.3.5) (Döbelin and Kleeberg 2015).

3.4 Αναλύσεις ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή

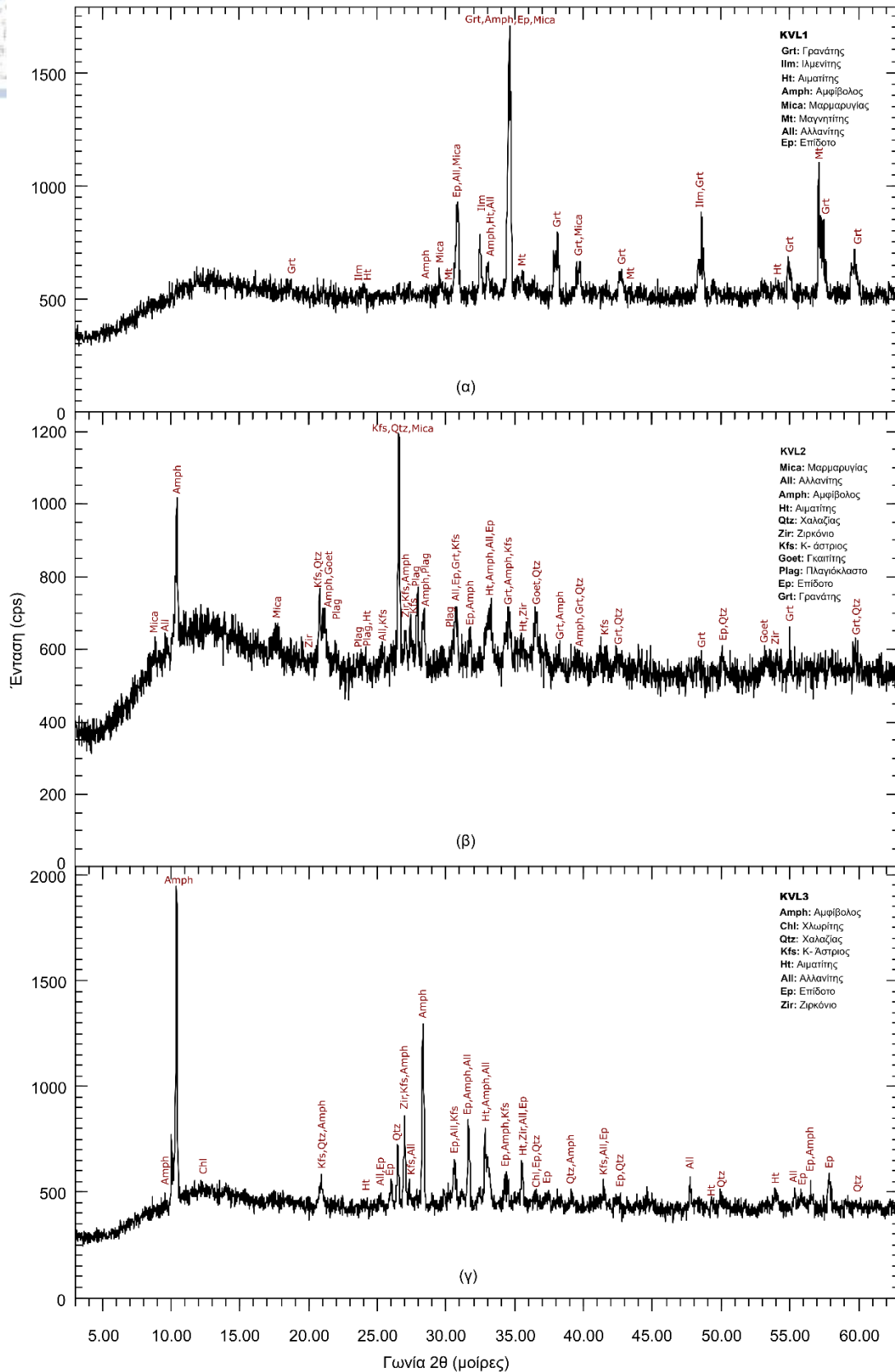
Με τη χρήση στερεοσκοπικού μικροσκοπίου (Leica Wild M10) επιλέχθηκαν χειρωνακτικά κόκκοι από το εμπλουτισμένο κλάσμα κάθε δείγματος και κατασκευάστηκε στυλπνή τομή, με σκοπό τον προσδιορισμό της ορυκτοχημικής σύστασης και την απεικόνιση των ορυκτών ενδιαφέροντος.

Οι σημειακές μικροανλύσεις των ορυκτών πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, SEM) τύπου JEOL JSM-6390LV, συνδεδεμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) τύπου OXFORD INCA 300, του Διατμηματικού Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Η παρατήρηση των ορυκτών σπανίων γαιών έγινε με τη χρήση εικόνας οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back scattering image). Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε πρότυπο δείγμα καθαρού Co. Η διάμετρος της δέσμης ηλεκτρονίων ήταν της τάξης του $1\mu\text{m}$, το ρεύμα εκπομπής $0,4$ mA και ο χρόνος ανάλυσης 80 sec. Το προς ανάλυση δείγμα επικαλύπτεται με άνθρακα, ώστε να επιτευχθεί τέλεια αγωγιμότητα.

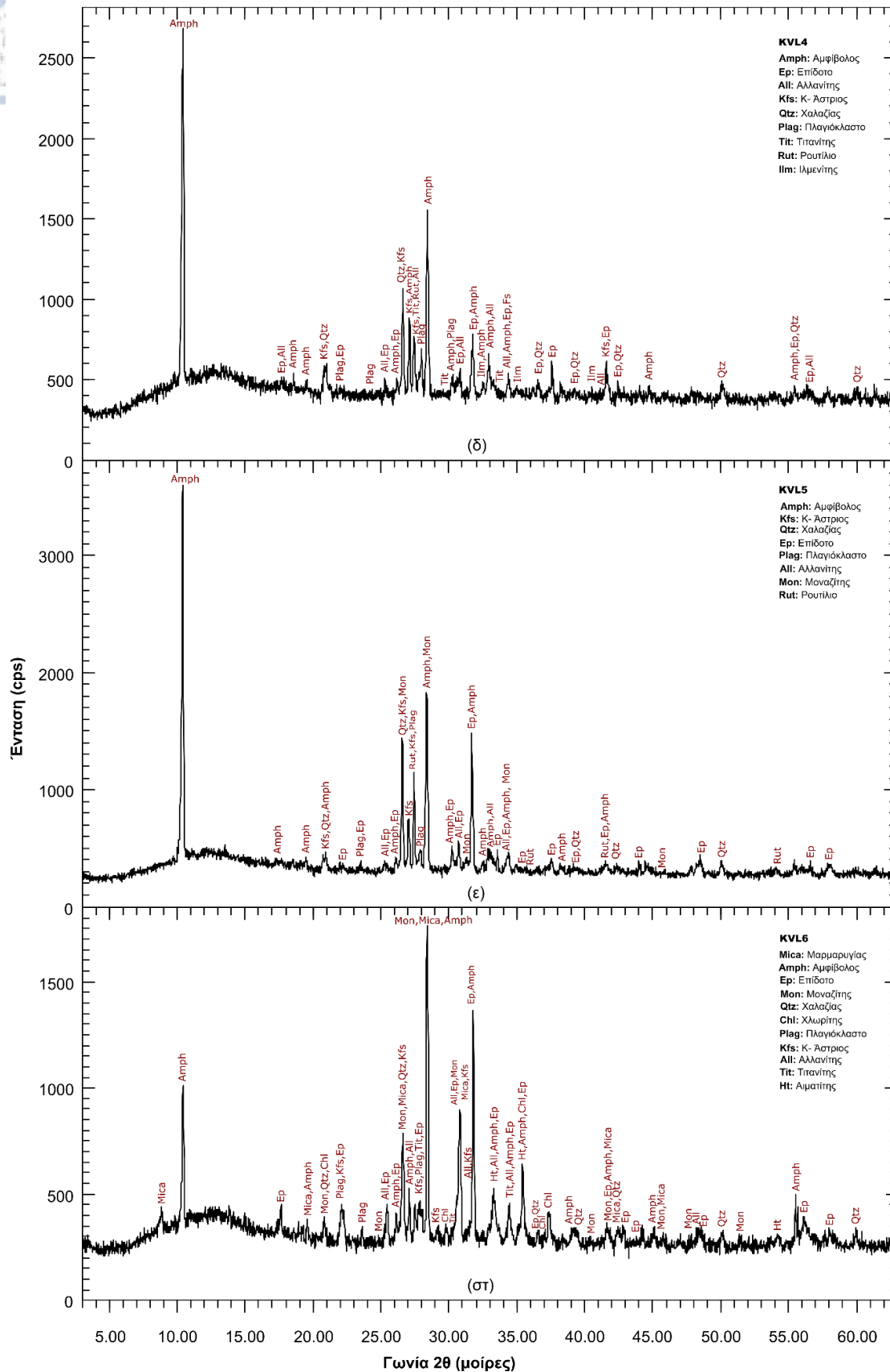
4.1 Ορυκτολογική σύσταση των μαύρων άμμων από την περιοχή Καβάλας

Οι κύριες και δευτερεύουσες ορυκτές φάσεις των μαγνητικών κλασμάτων των έξι υπό μελέτη δειγμάτων μαύρων άμμων ταυτοποιήθηκαν με τη μέθοδο του XRD σε συνδυασμό με το SEM-EDS. Η ορυκτολογική σύσταση αποτελείται από βαριά και μη ορυκτά, κυρίως πυριτικά, οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου και σε μικρότερες ποσότητες φωσφορικά ορυκτά. Στην κατηγορία των βαριών ορυκτών συγκαταλέγονται τα ορυκτά με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του χαλαζία (~2,65). Στα δείγματα από τις παραλίες της Καβάλας συναντάμε τα βαριά ορυκτά κεροσίλβη, παρασίτης, επίδοτο, αιματίτης, γκαιτίτης, μαρμαρυγίας, αλλανίτης, γρανάτης, τιτανίτης, ζirkόνιο, μοναζίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο, μαγνητίτης, χλωρίτης και θορίτης. Από την κατηγορία των μη βαριών ορυκτών υπάρχουν τα ορυκτά χαλαζίας, καλιούχος άστριος και πλαγιόκλαστο. Στα Σχήματα 4.1 α-στ παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα ακτίνων-X.

Η ημιποσοτική ανάλυση των ορυκτών με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-X έδειξε ότι το ποσοστό συμμετοχής των βαριών ορυκτών στο μαγνητικό κλάσμα εμφανίζει διακυμάνσεις μεταξύ 62 και 100% (Πίνακας 4.1). Τα κύρια ορυκτά συστατικά των δειγμάτων είναι οι αμφίβολοι και το επίδοτο, με εξαίρεση το δείγμα KVL1, το οποίο παρουσιάζει ισχυρό εμπλουτισμό σε γρανάτη (68 κβ.%). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείχνουν ότι σε όλα τα δείγματα βρίσκονται ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες (αλλανίτης, επίδοτο, μοναζίτης και θορίτης) σε σημαντικές ποσότητες. Τη μεγαλύτερη αφθονία από τα ορυκτά αυτά εμφανίζει το επίδοτο, το οποίο συναντάται σε ποσοστό 6 κβ. % (δείγμα KVL1) έως 38 κβ. % (δείγμα KVL5). Σε όλα τα δείγματα, επίσης, συναντάται και ο αλλανίτης σε ποσοστό 2-5 κβ.%. Ο μοναζίτης δεν ξεπερνά σε ποσοστό το 2 κβ.% στα δείγματα KVL5 και KVL6, ενώ ο θορίτης εντοπίστηκε μόνο ως ίχνη, καθώς εμφανίζεται σε κατακλάσεις των κρυστάλλων αλλανίτη κατά την παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (δείγματα KVL1 και KVL5). Η κατ' εκτίμηση περιεκτικότητα του αλλανίτη και του επιδότου στο ολικό δείγμα είναι της τάξης των 1-2 κβ.% και 4-10 κβ.%, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.1α-γ Ακτινοδιαγράμματα του μαγνητικού κλάσματος των δειγμάτων μαύρων άμμων KVL 1, KVL 2, KVL 3.



Σχήμα 4.1δ-στ Ακτινοδιαγράμματα του μαγνητικού κλάσματος των δειγμάτων μαύρων άμμων KVL 4, KVL 5, KVL 6.

Πίνακας 4.1. Ημι-ποσοτική ορυκτολογική σύσταση του μαγνητικού κλάσματος των δειγμάτων μαύρων άμμων.

	KVL1	KVL2	KVL3	KVL4	KVL5	KVL6
Αλλανίτης	3	3	3	5	2	3
Αμφίβολος	4	26	31	30	27	23
Χλωρίτης	n.d.*	n.d.	5	n.d.	n.d.	6
Επίδοτο	6	20	32	21	38	28
Γρανάτης	68	3	ίχνη	ίχνη	n.d.	ίχνη
Γκαιτίτης	n.d.	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Αιματίτης	4	1	14	ίχνη	n.d.	1
Ιλμενίτης	7	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.
Κ-Άστριος	n.d.	7	5	15	8	8
Μαγνητίτης	2	n.d.	ίχνη	n.d.	ίχνη	n.d.
Μαρμαρυγίας	6	5	n.d.	n.d.	n.d.	6
Μοναζίτης	ίχνη	n.d.	n.d.	n.d.	2	2
Πλαγιόκλαστο	n.d.	16	n.d.	11	11	8
Χαλαζίας	n.d.	9	8	12	10	11
Ρουτίλιο	n.d.	ίχνη	1	2	2	n.d.
Θορίτης	ίχνη	n.d.	n.d.	n.d.	ίχνη	n.d.
Τιτανίτης	ίχνη	ίχνη	n.d.	2	ίχνη	3
Ζιρκόνιο	ίχνη	1	1	ίχνη	ίχνη	1
Σύνολο	100	100	100	100	100	100

*n.d.: not detected

Αλλανίτης

Τα δείγματα άμμου εμφανίζουν συγκεντρώσεις αλλανίτη με το ποσοστό του να φτάνει έως 2 κβ.% στο ολικό δείγμα και να εμπλουτίζεται έως τα 5 κβ.% στο μαγνητικό κλάσμα, συμβάλλοντας σε μεγαλύτερο ποσοστό στην περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες. Οι κόκκοι του αλλανίτη (Σχ. 4.2) έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 0,2 έως 0,8 mm, με το χρώμα τους να είναι σκούρο καστανό έως μαύρο με ημιμεταλλική ή υαλώδη λάμψη. Το σχήμα των κρυστάλλων είναι τραπεζοειδές και πρισματικό, ενώ δεν διακρίνεται ο σχισμός. Συχνά, κατά την μακροσκοπική παρατήρηση των κόκκων διακρίνονται εγκλείσματα άλλων ορυκτών, κιτρινοπράσινου χρώματος (επίδοτο) και λευκού (κυρίως χαλαζία).



Σχήμα 4.2 Κόκκοι αλλανίτη κατά την παρατήρηση με στερεοσκόπιο.

Αμφίβολοι

Οι αμφίβολοι αντιπροσωπεύονται κυρίως από κεροσίτη και παργασίτη με τη μορφή απομονωμένων κρυστάλλων με σκούρο πράσινο έως καστανό χρώμα και εμφανή σχισμό. Αποτελούν μια από τις κύριες ορυκτές φάσεις των μαύρων άμμων της Καβάλας φθάνοντας έως 31 κβ.% της σύστασης, με εξαίρεση το δείγμα KVL1, όπου εμφανίζονται σε ποσοστό 4 κβ.%.

Χλωρίτης

Ο χλωρίτης εμφανίζεται στα δείγματα KVL3 και KVL6 σε ποσοστά 5 και 6 κβ.%, αντίστοιχα.

Επίδοτο

Η περιεκτικότητα των επιδότων στο ολικό δείγμα κυμαίνεται από 4 έως 10 κβ.% και εμπλουτίζεται στο μαγνητικό κλάσμα στα 6 έως 38 κβ.%. Το επίδοτο εντοπίζεται μακροσκοπικά σε μεμονωμένους, ακανόνιστους κόκκους με καστανοπράσινο χρώμα και υαλώδη λάμψη (Σχ. 4.3). Το μέγεθος των κρυστάλλων είναι 0,8-2 mm. Επίσης, παρατηρείται μαζί με αλλανίτη και χαλαζία.



Σχήμα 4.3 Κόκκοι επιδότου κατά την παρατήρηση με στερεοσκόπιο.

Γρανάτης

Ο γρανάτης αποτελεί το κύριο ορυκτολογικό συστατικό του δείγματος άμμου KVL1 από την περιοχή της Κάριανης (68 κβ.%). Οι κόκκοι γρανάτων εμφανίζονται συνήθως υπιδιόμορφοι με έντονο πορτοκαλί χρώμα, περιέχουν υψηλή ποσότητα Mn και κατατάσσονται στο μέλος του σπεςσαρτίνη. Στο δείγμα KVL2 η σύσταση του γρανάτη μεταπίπτει και επικρατεί ο ανδραδίτης, σε σχέση με τον αλμανδίνη, παρουσιάζοντας πολυπλοκότητα στην πηγή προέλευσής του (Paradakis 1975).

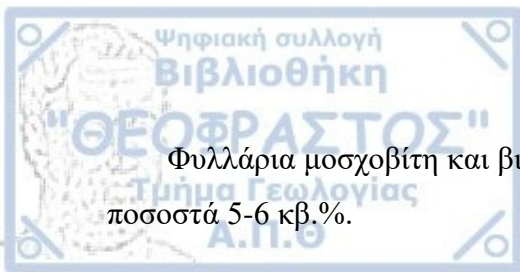
Οξείδια

Ιλμενίτης, ρουτίλιο, μαγνητίτης, αιματίτης, γκαιτίτης συγκαταλέγονται στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων σε συνολικό ποσοστό από 1 έως 14 κβ.%.

Κ-Αστριοι

Από την ομάδα των καλιούχων αστρίων συναντάμε μικροκλινή και ορθόκλαστο.

Μαρμαρυγίες



Φυλλάρια μοσχοβίτη και βιοτίτη συναντώνται στα δείγματα KVL1, KVL2 και KVL6 σε ποσοστά 5-6 κβ.%.

Μοναζίτης

Ο μοναζίτης απαντάται σε μικρές ποσότητες στα δείγματα, καθώς συνήθως δεν εμφανίζεται ως μεμονωμένος κόκκος, αλλά μαζί με αλλανίτη.

Πλαγιόκλαστα

Από την ομάδα των πλαγιοκλάστων συναντάμε τον αλβίτη.

Χαλαζία

Ο χαλαζίας εμφανίζεται ως μεμονωμένος κόκκος με έντονη κατακλαστική υφή, αλλά συχνά και σε σύμφυση με άλλα ορυκτά, όπως αλλανίτης, επίδοτο, τιτανίτης, μαγνητίτης, ρουτίλιο κ.ά.

Θορίτης

Ίχνη θορίτη έχουν εντοπιστεί στα δείγματα KVL1 και KVL5 μέσα σε αλλανίτες, κατά την παρατήρηση με το SEM.

Τιτανίτης

Κρύσταλλοι τιτανίτη λευκοκίτρινου χρώματος, ακανόνιστου σχήματος εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό στο μαγνητικό κλάσμα των ορυκτών (Σχ. 4.4).

Ζιρκόνιο

Σε δείγματα από όλες τις περιοχές δειγματοληψίας έχουν βρεθεί κόκκοι ζιρκονίου σαν εγκλείσματα μέσα σε αλλανίτες, κατά την παρατήρηση με SEM.

4.2 Ορυκτοχημικές αναλύσεις

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) ταυτοποιήθηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις μέσω των σημειακών μικροαναλύσεων και έγινε η απεικόνιση των ορυκτών με εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Στην ορυκτολογική σύσταση των ορυκτών των σπανίων γαιών ή των ορυκτών που συνδέονται με την εμφάνιση σπανίων γαιών συγκαταλέγονται ο αλλανίτης, το πλούσιο σε σπάνιες γαίες επίδοτο, ο μοναζίτης και ο θορίτης.

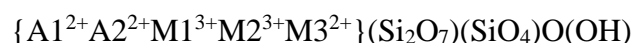


Σχήμα 4.4 Κόκκοι τιτανίτη κατά την παρατήρηση με στερεοσκόπιο.

Οι προηγούμενες ορυκτοχημικές μελέτες στις άμμους από την περιοχή συμφωνούν με την παρουσία REE κυρίως στους αλλανίτες, τα επίδοτα, τους μοναζίτες και τους θορίτες. Επιπλέον, με τη χρήση της μεθόδου laser-ablation φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (LA-ICP-MS), υποδεικνύουν την παρουσία ελαφριών και βαριών σπανίων γαιών στη σύσταση του ζirkονίου και του τιτανίτη, αντίστοιχα (Aggelatou et al. 2018, Papadopoulos et al. 2019). Οι μικρο-αναλύσεις SEM-EDS της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι οι σπάνιες γαίες βρίσκονται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας της συγκεκριμένης μεθόδου στα ορυκτά αυτά, εντοπίστηκε όμως η παρουσία Hf, U και Th στη σύσταση του ζirkονίου, καθώς και V, Nb στη σύσταση του τιτανίτη. Τα ραδιενεργά στοιχεία Th και U σχετίζονται με τα ορυκτά των σπανίων γαιών και συμμετέχουν στη σύσταση ορυκτών που φέρουν σπάνιες γαίες, εκτός του τιτανίτη.

4.2.1. Χημική σύσταση του αλλανίτη

Ο αλλανίτης αποτελεί το πιο πλούσιο σε σπάνιες γαίες μέλος της ομάδας ορυκτών του επιδότου. Η χημική του σύσταση περιγράφεται από τον τύπο

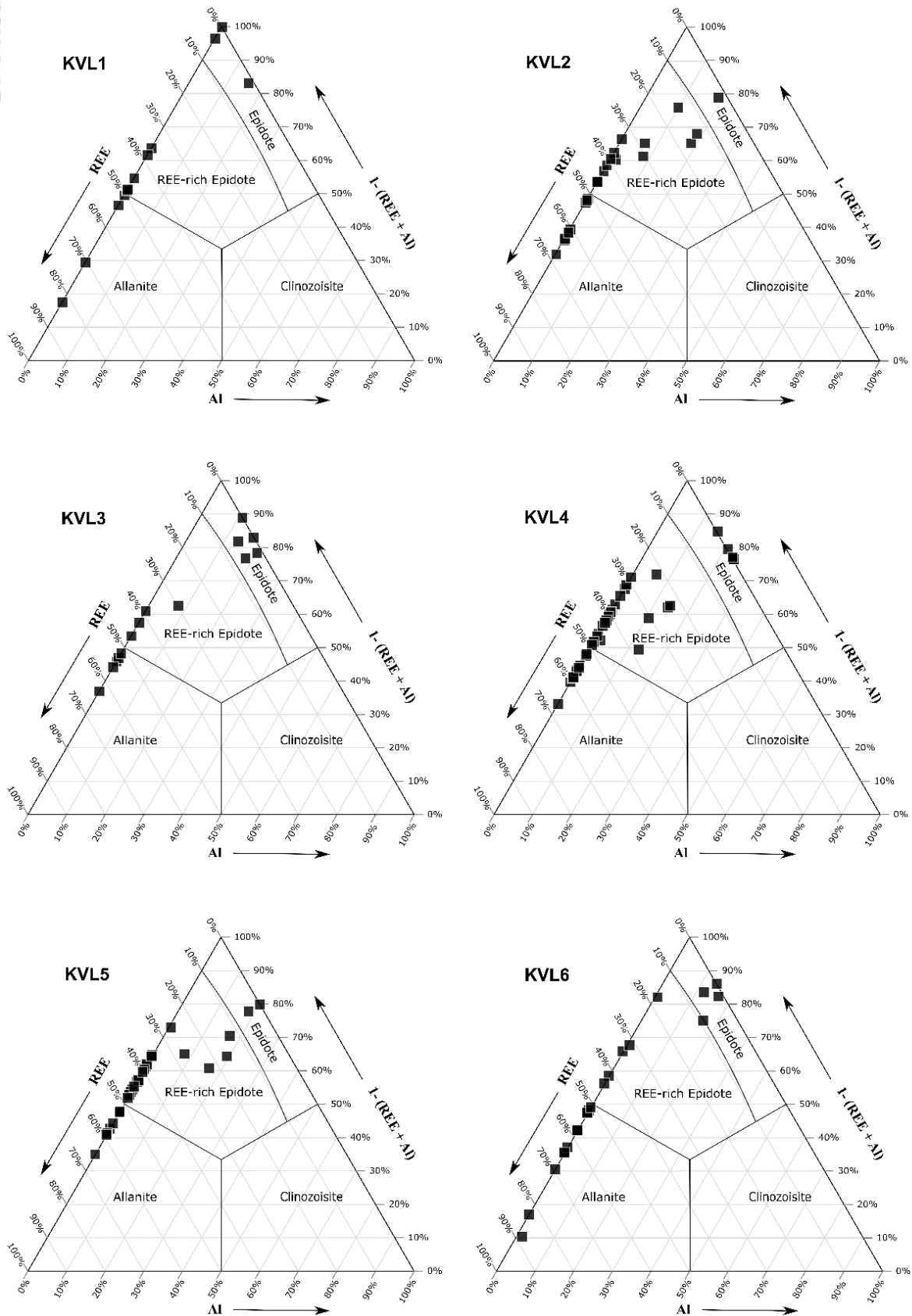


όπου τη θέση A1 καταλαμβάνει το Ca, ενώ στη θέση A2 ενσωματώνεται η περίσσεια ποσότητα Ca, μαζί με τα κατιόντα Sr, Pb²⁺, Mn²⁺, REE³⁺, Th και U. Στις τρεις, διαφορετικής δομής, οκταεδρικές θέσεις M, τις M1, M2 και M3 κατανέμονται τα κατιόντα Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Mg, Cr³⁺ και V³⁺ (Deer et al. 1997, Gieré and Sorensen 2004).

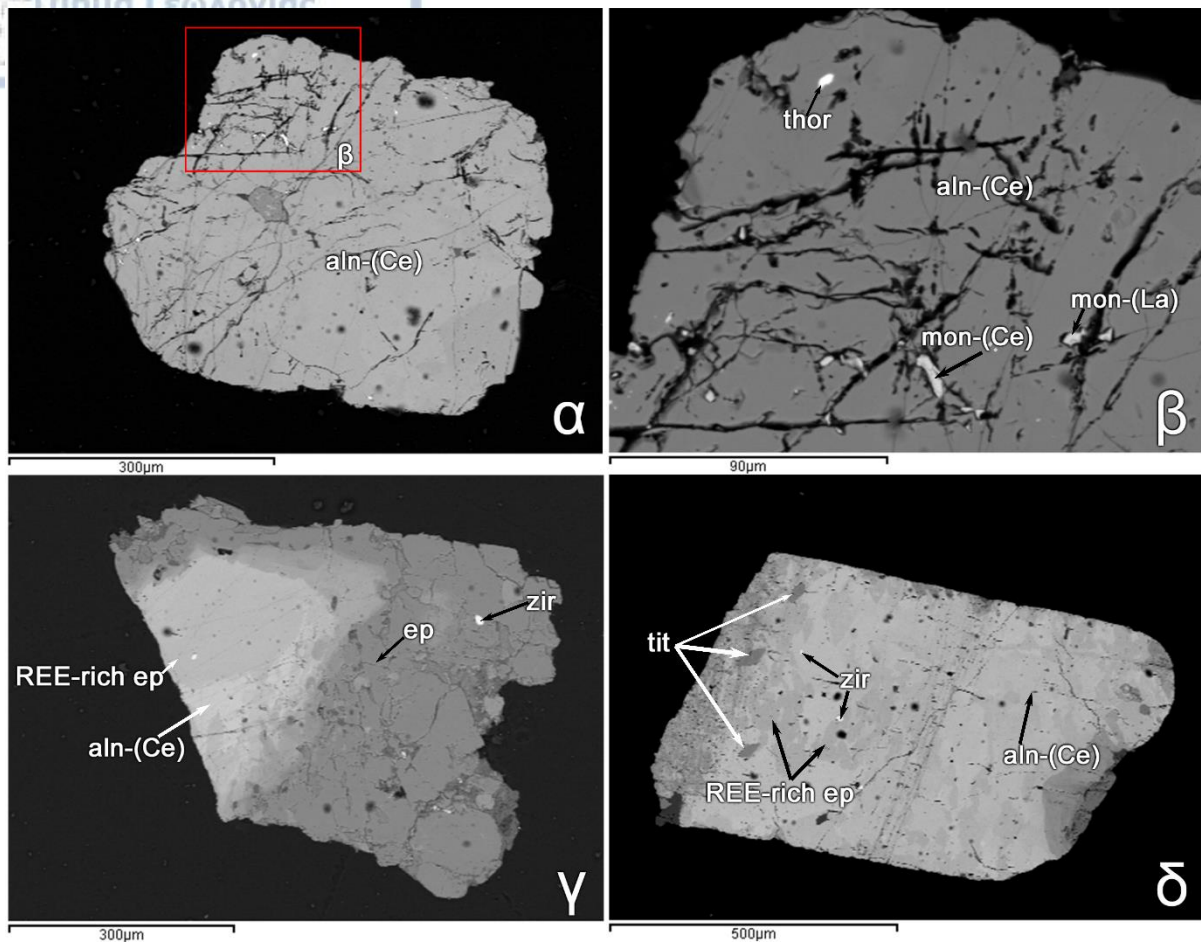
Η υποομάδα του αλλανίτη διακρίνεται από την υποομάδα του επιδότου και του κλινοζοϊσίτη από την επικράτηση των REE³⁺ έναντι του Ca²⁺ στη θέση A2, με τη συγκέντρωση των (REE)₂O₃ να ξεπερνά τα 3 κβ.% και τα κατιόντα REE³⁺ > 0,5 atoms per formula unit (apfu) (Armbruster et al. 2006). Το πιο συνηθισμένο από τα στοιχεία των σπάνιων γαιών που κυριαρχεί στον αλλανίτη είναι το Ce, όμως υπάρχουν και αναφορές για διαφορετικά είδη αλλανιτών με κυρίαρχα το La και το Y (Thomson 1812, Armbruster et al. 2006). Στη θέση M3 ο Fe³⁺ του επιδότου ή το Al³⁺ του κλινοζοϊσίτη αντικαθίστανται από Fe²⁺ στον αλλανίτη (Thomson 1812, Dollase 1971, Franz and Liebscher 2004, Armbruster et al. 2006).

Το τριμερές διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 4.5 δείχνει σε κάθε κορυφή τα τρία μέλη της ομάδας ορυκτών του επιδότου (επίδοτο-αλλανίτης-κλινοζοϊσίτης). Για την κατασκευή του διαγράμματος η σύσταση του κλινοζοϊσίτη υπολογίστηκε από τον τύπο Al_{total} (apfu) - 2 (όταν Al (apfu) > 2, αλλιώς το ποσοστό του λαμβάνεται ως μηδενικό), το ποσοστό του αλλανίτη ισούται με το συνολικό άθροισμα των σπάνιων γαιών, REE + Y (apfu), και του επιδότου υπολογίζεται με βάση τα ποσοστά των άλλων δύο κατηγοριών, από τον τύπο 1 - (αλλανίτης + κλινοζοϊσίτης). Οι αναλύσεις που παρουσιάζουν ποσοστό συνολικών σπάνιων γαιών μεταξύ 0,5 και 0,1 αναφέρονται ως πλούσια σε σπάνιες γαίες επίδοτα (REE-rich epidotes), ενώ ως επίδοτα αναφέρονται οι αναλύσεις που παρουσιάζουν ποσοστό σπάνιων γαιών μικρότερο από 0,1 apfu. Οι σημειακές μικροαναλύσεις από κόκκους ορυκτών κάθε δείγματος άμμων έδειξαν την παρουσία τριών διαφορετικών μελών της ομάδας του επιδότου: επίδοτα, επίδοτα πλούσια σε σπάνιες γαίες και αλλανίτες, καθώς καμία ανάλυση δεν αντιστοιχεί στην ομάδα του κλινοζοϊσίτη.

Στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων οι κόκκοι των αλλανιτών εμφανίζονται με υψηλή φωτεινότητα λόγω της περιεκτικότητας του σε στοιχεία μεγάλου ατομικού βάρους, τα οποία εκτρέπουν τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με τα ελαφρύτερα. Παρατηρώντας τις εικόνες οι αλλανίτες φαίνονται είτε ομοιογενείς (Σχ. 4.6α), είτε κάποιοι κόκκοι παρουσιάζουν σημεία με διαφοροποιήσεις του γκρι χρώματος, οι οποίες οφείλονται στις διακυμάνσεις της περιεκτικότητας των σπάνιων γαιών (Σχ. 4.6γ-δ). Επίσης, συχνά παρατηρούνται εγκλείσματα λευκότερων ορυκτών, όπως ζirkόνιο (Σχ. 4.6γ-δ), θορίτη (Σχ. 4.6β), τιτανίτη (Σχ. 4.6δ) και μοναζίτη (Σχ. 4.6β).



Σχήμα 4.5 Τριγωνικό διάγραμμα των τριών ακραίων μελών της ομάδας ορυκτών του επιδότου, επιδοτο-αλλανίτης-κλινοζοϊσίτης για τα έξι υπό μελέτη δείγματα (Peristeridou et al. 2022a, κατά Graser and Markl 2008).



Σχήμα 4.6 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων κόκκων αλλανίτη από την περιοχή της Καβάλας. **(α, β)** Ομοιογενής κόκκος αλλανίτη-(Ce) με εγκλείσματα θορίτη και μοναζίτη-(Ce). **(γ)** Ετερογενής κόκκος με φωτεινά τμήματα εμπλουτισμένα σε REE. Τα ευθύγραμμα όρια υποδεικνύουν την προοδευτική μετατροπή του αλλανίτη-(Ce) σε πλούσιο σε REE επίδοτο και τέλος, περιφερειακά, σε επίδοτο. Υπάρχουν, επίσης, εγκλείσματα ζirkονίου. **(δ)** Ετερογενής, υδροθερμικά αλλοιωμένος αλλανίτης-(Ce) με εγκλείσματα τιτανίτη και ζirkονίου. aln-(Ce) = αλλανίτης-(Ce), thor = θορίτης, mon-(Ce) = μοναζίτης-(Ce), mon-(La) = μοναζίτης-(La), REE-rich ep = επίδοτο (με περισσότερο από 0,1 apfu ΣREE), ep = επίδοτο, tit = τιτανίτης (Peristeridou et al. 2022a).

Κάθε κόκκος αλλανίτη αναλύθηκε σημειακά στις θέσεις διαφορετικού χρώματος ως προς 26 χημικά στοιχεία και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.1. Εκτός από τα στοιχεία Ca, Al, Fe και τις LREE (Ce, La), οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων όπως Mg, Mn, U, Th, Nd, Eu και Y σπάνια ξεπερνούν τα 0,3 apfu και συχνά βρίσκονται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

Ο δομικός τύπος του αλλανίτη υπολογίστηκε με βάση τα 12,5 οξυγόνα και το σύνολο 8 κατιόντων ($\Sigma_{A+M+T} = 8$). Σύμφωνα με τον Ercit (2002) η μέθοδος αυτή είναι στατιστικά και

ορυκτοχημικά αποδεκτή για τον υπολογισμό του χημικού τύπου αντισταθμίζοντας την παρουσία OH, χωρίς όμως να γίνεται υπολογισμός της ποσότητας του H₂O κβ.%. Επιπλέον, θεωρείται ότι δεν παρουσιάζεται έλλειψη κατιόντων στη θέση A. Ο λεπτομερής χημικός τύπος υπολογίζεται με βάση τα 8 κατιόντα και στη συνέχεια εκτιμάται η ποσότητα του Fe²⁺ και του Fe³⁺, μέχρις ότου ο συνολικός αριθμός των θετικών φορτίων να ισούται με 25 για την εξισορρόπηση των 12,5 ενεργών ιόντων οξυγόνου. Το μαγγάνιο θεωρήθηκε ως Mn²⁺, καθώς η υπόθεση αυτή δεν επιφέρει αισθητά στοιχειομετρικά σφάλματα, λόγω της μικρής περιεκτικότητάς του (Ercit 2002, Armbruster et al. 2006).

Κατά τον Ercit (2002) για τον προσδιορισμό του χημικού τύπου ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Όλη η ποσότητα Si κατανέμεται στη θέση T. Στην περίπτωση που το ολικό πυρίτιο είναι λιγότερο από 3 apfu, η θέση T συμπληρώνεται με Al από τον τύπο (3 - Si).
2. Η θέση M2 συμπληρώνεται από Al. Σε περίπτωση έλλειψης Al και μη συμπλήρωσης της θέσης, η ποσότητα (1 - Al) συμπληρώνεται με Fe³⁺.
3. Στη θέση M1 προστίθενται τα στοιχεία Ti⁴⁺, Cr³⁺, καθώς και το υπολειπόμενο Al. Όταν η ποσότητα του Al δεν επαρκεί για τη συμπλήρωση της θέσης, ο Fe³⁺, αρχικά, και το Mg, στη συνέχεια, καταμερίζονται ανάλογα με το μέλος της ομάδας του επιδότου το οποίο υπολογίζεται, μέχρι το άθροισμα των κατιόντων στη θέση M1 να φτάσει το 1. Οι διαφορές αναφέρονται στη συνέχεια για κάθε ορυκτό.
4. Τα στοιχεία Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ και V³⁺ κατανέμονται στη θέση M3, μαζί με την υπολειπόμενη ποσότητα Al, Mg, Cr και Fe³⁺.
5. Όλες οι σπάνιες γαίες κατανέμονται στη θέση A2, μαζί με τα στοιχεία Sr, Pb²⁺, Cd, U⁴⁺ και Th⁴⁺. Για τη συμπλήρωση του αθροίσματος των κατιόντων μέχρι το 1 προστίθεται ποσότητα Ca.
6. Η υπολειπόμενη ποσότητα Ca κατανέμεται στη θέση A1.

Πίνακας 4.1 Μικροαναλύσεις του αλλανίτη-(Ce) από τις μαύρες άμμους στην περιοχή Καβάλας.

Anal. Nr	KVL1 1.1	KVL1 1.2	KVL1 1.3	KVL1 2.1	KVL1 2.2	KVL2 1.1	KVL2 1.3	KVL2 1.4	KVL2 1.5	KVL2 4.1	KVL2 4.2	KVL2 5.1	KVL2 5.2
SiO ₂	31,73	30,99	30,43	32,14	32,54	32,41	33,44	31,79	31,65	32,41	32,46	32,05	31,63
Al ₂ O ₃	15,10	11,97	13,04	16,76	16,49	16,67	17,83	15,98	16,17	16,08	16,69	14,98	15,19
FeO*	15,06	17,69	15,57	14,20	13,80	15,19	13,14	14,17	13,58	13,36	13,24	15,24	14,22
MgO	1,12	2,34	1,88	0,54	1,12	1,36	0,99	1,10	0,82	1,53	1,05	1,40	1,29
MnO	0,75	bdl	bdl	1,32	0,81	bdl	0,47	0,78	1,07	0,98	0,79	0,68	0,68
CaO	12,69	12,14	10,82	14,45	14,53	14,97	15,24	13,29	12,99	13,83	13,51	13,50	12,56
La ₂ O ₃	4,62	4,74	4,43	5,44	4,11	4,37	5,14	5,81	5,47	5,00	4,92	4,89	6,16
Ce ₂ O ₃	12,43	14,75	12,72	8,51	9,10	10,44	9,00	10,57	10,90	10,88	9,29	10,91	10,23
Nd ₂ O ₃	2,31	2,14	3,91	2,07	1,95	bdl	1,59	1,88	2,12	2,27	3,26	2,45	1,83
Eu ₂ O ₃	bdl**	bdl	2,35	bdl	bdl	1,23	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	0,93	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,10	bdl	0,98	bdl	1,10
UO ₃	bdl	bdl	bdl	0,64	bdl	bdl	bdl	0,72	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	1,37	0,83	2,00	1,85	3,70	1,51	1,53	2,28	2,90	1,87	1,78	2,42	2,57
Total	98,10	97,59	97,15	97,91	98,15	98,16	98,37	98,39	97,76	98,19	97,97	98,51	97,46
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,955	2,934	2,963	2,935	2,964	2,912	2,980	2,944	2,958	2,962	2,977	2,954	2,969
Al	0,045	0,066	0,037	0,065	0,036	0,088	0,020	0,056	0,042	0,038	0,023	0,046	0,031
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,388	0,731	0,541	0,260	0,266	0,323	0,148	0,311	0,261	0,307	0,220	0,419	0,350
Al	0,612	0,270	0,459	0,740	0,734	0,677	0,853	0,688	0,739	0,694	0,782	0,581	0,650
M1	1,000	1,001	1,000	1,000	1,000	1,000	1,001	0,999	1,000	1,001	1,002	1,000	1,000
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,059	0,000	0,000	0,102	0,063	0,000	0,036	0,062	0,085	0,076	0,061	0,053	0,054
Fe ²⁺	0,511	0,405	0,615	0,355	0,415	0,316	0,393	0,411	0,524	0,366	0,486	0,431	0,531
Mg	0,156	0,330	0,273	0,073	0,152	0,182	0,132	0,152	0,114	0,209	0,143	0,192	0,180
Fe ³⁺	0,274	0,265	0,112	0,470	0,370	0,502	0,439	0,375	0,277	0,349	0,310	0,324	0,235
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,000	3,001	3,000	3,000	3,000	3,000	3,001	2,999	3,000	3,001	3,002	3,000	3,000
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,266	0,232	0,128	0,414	0,418	0,442	0,456	0,319	0,301	0,354	0,328	0,333	0,263
REE	0,660	0,749	0,826	0,535	0,505	0,526	0,514	0,618	0,633	0,606	0,585	0,615	0,625
Y	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,048	0,000	0,055
U	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,029	0,018	0,044	0,038	0,077	0,031	0,031	0,048	0,062	0,039	0,037	0,051	0,055
A2	1,001	0,999	0,998	1,000	1,000	0,999	1,001	1,000	1,001	0,999	0,998	0,999	0,998
A	2,001	1,999	1,998	2,000	2,000	1,999	2,001	2,000	2,001	1,999	1,998	1,999	1,998
Σ charge cation	24,995	24,985	24,985	24,990	24,993	25,000	25,000	25,000	24,999	24,996	24,996	24,993	24,990
Fe _{ox}	0,564	0,711	0,515	0,673	0,605	0,723	0,599	0,625	0,507	0,642	0,522	0,633	0,524

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.1 (συνέχεια)

Anal. Nr	KVL2 5.4	KVL3 1.2	KVL3 1.3	KVL3 2.3	KVL3 2.4	KVL3 3.1	KVL4 1.5	KVL4 2.3	KVL4 3.1	KVL4 3.2	KVL4 4.3	KVL4 5.3
SiO ₂	32,11	31,73	32,74	32,92	31,71	32,04	32,35	32,31	31,87	32,42	32,8	32,25
Al ₂ O ₃	16,75	16,14	17,28	17,17	14,77	15,42	16,66	16,52	14,72	17,20	16,31	16,86
FeO*	13,71	13,61	14,08	13,49	14,31	13,98	13,59	13,67	13,52	12,48	14,21	13,46
MgO	1,31	0,99	0,81	0,56	1,50	1,21	0,83	1,04	1,86	1,05	1,43	0,93
MnO	bdl**	0,45	0,51	0,88	1,01	0,89	0,99	1,17	0,92	0,76	0,79	bdl
CaO	14,32	13,72	15,22	14,74	13,08	13,79	13,77	13,96	12,82	13,88	14,92	13,60
La ₂ O ₃	3,84	5,71	5,56	5,21	6,51	5,21	5,40	5,88	6,50	4,82	4,50	3,87
Ce ₂ O ₃	8,65	8,85	8,86	8,39	9,74	9,12	9,18	10,81	11,44	8,96	9,41	9,92
Nd ₂ O ₃	2,66	1,14	1,50	1,92	2,16	2,02	2,53	1,03	1,63	2,26	2,12	1,97
Eu ₂ O ₃	0,34	bdl	0,13	bdl	bdl	bdl	0,99	bdl	bdl	1,03	bdl	1,27
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,00	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	3,19	3,81	bdl	2,35	2,87	3,26	1,95	1,92	1,00	3,08	1,82	3,71
Total	96,89	96,14	96,69	97,64	97,67	96,94	98,25	98,32	97,29	97,93	98,40	97,83
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O												
Si	2,953	2,976	2,952	2,991	2,964	2,982	2,967	2,949	2,984	2,977	2,955	2,987
Al	0,047	0,024	0,048	0,009	0,036	0,018	0,033	0,051	0,016	0,023	0,045	0,013
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,235	0,242	0,209	0,170	0,408	0,326	0,233	0,275	0,391	0,162	0,319	0,170
Al	0,768	0,760	0,789	0,830	0,591	0,674	0,768	0,726	0,609	0,838	0,681	0,828
M1	1,003	1,002	0,998	1,000	0,999	1,000	1,001	1,001	1,000	1,000	1,000	0,998
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,000	0,036	0,039	0,068	0,080	0,070	0,077	0,090	0,073	0,059	0,060	0,000
Fe ²⁺	0,436	0,514	0,339	0,468	0,435	0,446	0,474	0,396	0,339	0,479	0,312	0,591
Mg	0,180	0,138	0,108	0,076	0,209	0,168	0,113	0,142	0,259	0,144	0,191	0,128
Fe ³⁺	0,384	0,312	0,514	0,388	0,276	0,316	0,336	0,372	0,329	0,318	0,437	0,281
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,003	3,002	2,998	3,000	2,999	3,000	3,001	3,001	3,000	3,000	3,000	2,998
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,411	0,379	0,471	0,435	0,310	0,375	0,353	0,365	0,287	0,365	0,436	0,349
REE	0,519	0,540	0,530	0,516	0,629	0,557	0,605	0,593	0,670	0,570	0,527	0,573
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000
Th	0,067	0,081	0,000	0,049	0,061	0,069	0,041	0,040	0,021	0,064	0,037	0,078
A2	0,997	1,000	1,001	1,000	1,000	1,001	0,999	0,998	0,999	0,999	1,000	1,000
A	1,997	2,000	2,001	2,000	2,000	2,001	1,999	1,998	1,999	1,999	2,000	2,000
Σ charge cation	24,993	24,996	24,992	24,993	24,988	24,995	24,991	24,993	24,981	24,991	24,993	24,991
Fe _{ox}	0,587	0,519	0,681	0,544	0,611	0,590	0,546	0,620	0,680	0,501	0,708	0,433

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.1 (συνέχεια)

Anal. Nr	KVL4 6.3	KVL4 9.1	KVL4 10.1	KVL4 11.4	KVL5 1.1	KVL5 1.2	KVL5 1.3	KVL5 2.3	KVL5 4.4	KVL5 6.1	KVL5 6.3	KVL5 8.3
SiO ₂	32,46	33,22	32,20	32,66	31,89	33,13	32,62	32,14	31,84	31,25	32,56	32,82
Al ₂ O ₃	16,86	17,55	16,49	17,89	16,41	17,56	17,25	17,16	16,04	17,99	16,41	17,38
FeO*	12,98	11,16	14,00	14,20	13,02	13,87	12,52	13,40	14,11	13,39	13,55	13,27
MgO	0,90	1,78	1,08	0,55	0,89	0,64	1,33	1,08	1,28	0,45	1,29	0,95
MnO	0,93	0,78	bdl	bdl	0,62	0,47	0,79	0,64	1,08	0,57	bdl	0,45
CaO	13,68	14,45	14,02	14,77	12,89	14,97	14,09	14,47	13,95	13,60	13,69	14,52
La ₂ O ₃	4,51	5,38	4,20	4,61	5,68	5,06	5,73	4,81	5,33	5,18	5,73	4,86
Ce ₂ O ₃	10,21	8,91	9,62	9,23	9,60	7,80	10,06	9,70	9,65	10,67	10,03	9,19
Nd ₂ O ₃	2,84	2,56	2,85	1,94	2,46	3,05	1,50	1,24	1,69	1,51	1,78	1,72
Eu ₂ O ₃	bdl**	bdl	bdl	bdl	1,34	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,76	bdl	1,01	0,64	bdl
ThO ₂	2,99	2,35	2,44	2,39	2,58	1,87	2,52	2,03	3,41	2,05	2,14	3,29
Total	98,38	98,14	96,89	98,25	97,37	98,42	98,41	97,42	98,37	97,67	97,81	98,46
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O												
Si	2,982	2,995	2,974	2,949	2,990	2,976	2,963	2,934	2,921	2,892	2,998	2,974
Al	0,018	0,005	0,026	0,051	0,010	0,024	0,037	0,066	0,079	0,108	0,002	0,026
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,194	0,141	0,231	0,147	0,194	0,164	0,191	0,219	0,341	0,143	0,221	0,169
Al	0,807	0,860	0,769	0,853	0,804	0,835	0,810	0,780	0,655	0,855	0,779	0,831
M1	1,001	1,001	1,000	1,000	0,998	0,999	1,001	0,999	0,996	0,998	1,000	1,000
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,073	0,060	0,000	0,000	0,049	0,036	0,060	0,049	0,084	0,045	0,000	0,035
Fe ²⁺	0,508	0,357	0,500	0,504	0,582	0,460	0,412	0,328	0,370	0,421	0,485	0,476
Mg	0,124	0,240	0,149	0,075	0,124	0,086	0,180	0,147	0,175	0,062	0,177	0,128
Fe ³⁺	0,295	0,343	0,351	0,421	0,245	0,418	0,348	0,476	0,371	0,472	0,338	0,361
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,001	3,001	3,000	3,000	2,998	2,999	3,001	2,999	2,996	2,998	3,000	3,000
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,347	0,396	0,387	0,429	0,295	0,441	0,371	0,416	0,372	0,348	0,351	0,410
REE	0,590	0,556	0,562	0,521	0,651	0,522	0,575	0,527	0,559	0,588	0,592	0,524
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,021	0,013	0,000
Th	0,063	0,048	0,051	0,049	0,055	0,038	0,052	0,042	0,071	0,043	0,045	0,068
A2	1,000	1,000	1,000	0,999	1,001	1,001	0,998	1,000	1,002	1,000	1,001	1,002
A	2,000	2,000	2,000	1,999	2,001	2,001	1,998	2,000	2,002	2,000	2,001	2,002
Σ charge cation	24,996	24,993	24,989	24,987	24,992	24,991	24,989	24,988	24,985	24,990	24,994	24,999
Fe _{ox}	0,490	0,576	0,538	0,530	0,430	0,559	0,567	0,679	0,658	0,594	0,535	0,527

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.1 (συνέχεια)

Anal. Nr	KVL6 1.1	KVL6 2.1	KVL6 2.2	KVL6 2.3	KVL6 2.4	KVL6 3.1	KVL6 3.2	KVL6 3.3	KVL6 3.4	KVL6 6.1	KVL6 6.2	KVL6 6.3
SiO ₂	33,09	31,85	32,18	30,01	33,16	32,21	32,34	31,40	32,48	31,87	32,88	32,29
Al ₂ O ₃	17,89	15,95	15,68	15,14	16,19	16,75	16,94	15,88	16,78	16,16	16,84	16,33
FeO*	13,35	13,68	13,22	14,02	13,89	14,09	14,01	13,82	11,97	14,30	13,63	13,80
MgO	0,80	1,08	1,53	1,27	1,29	1,13	0,84	1,03	1,17	0,95	0,62	0,77
MnO	0,64	0,73	1,26	bdl	0,86	bdl	0,80	1,19	1,03	1,08	1,21	0,71
CaO	15,06	12,79	13,23	10,85	14,94	14,47	14,62	13,27	14,44	13,80	14,27	13,30
La ₂ O ₃	5,38	6,48	5,66	7,12	4,52	5,05	5,36	6,99	5,15	5,62	5,72	6,67
Ce ₂ O ₃	8,88	9,98	9,80	13,59	9,04	8,07	8,77	9,73	7,15	8,74	9,43	9,83
Nd ₂ O ₃	1,82	3,02	2,15	2,52	2,19	1,29	1,69	1,67	1,72	2,87	2,24	1,62
Eu ₂ O ₃	bdl**	0,95	bdl	bdl	bdl	1,42	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	1,03	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,75	bdl	bdl	0,64
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	1,43	1,35	2,27	1,70	1,80	2,30	2,41	1,89	3,02	2,86	1,40	1,83
Total	98,34	97,85	98,01	96,22	97,87	96,77	97,78	96,87	95,67	98,25	98,23	97,79
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O												
Si	2,961	2,970	2,968	2,928	2,991	2,955	2,941	2,934	2,991	2,932	2,988	2,987
Al	0,039	0,030	0,032	0,072	0,009	0,045	0,059	0,066	0,009	0,068	0,012	0,013
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,154	0,275	0,328	0,328	0,287	0,235	0,241	0,319	0,189	0,316	0,209	0,230
Al	0,847	0,723	0,673	0,669	0,712	0,766	0,757	0,683	0,813	0,684	0,791	0,768
M1	1,001	0,998	1,001	0,997	0,999	1,001	0,998	1,002	1,002	1,000	1,000	0,998
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,048	0,058	0,098	0,000	0,066	0,000	0,062	0,094	0,081	0,084	0,093	0,056
Fe ²⁺	0,394	0,513	0,404	0,645	0,342	0,426	0,389	0,410	0,388	0,417	0,447	0,545
Mg	0,107	0,150	0,210	0,184	0,173	0,154	0,114	0,144	0,160	0,131	0,083	0,106
Fe ³⁺	0,451	0,279	0,288	0,171	0,419	0,420	0,435	0,352	0,371	0,367	0,380	0,293
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	1,003	1,000
M	3,001	2,998	3,001	2,997	2,999	3,001	2,998	3,002	3,002	2,999	3,003	2,998
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,444	0,278	0,307	0,134	0,444	0,422	0,425	0,329	0,425	0,360	0,390	0,318
REE	0,527	0,695	0,594	0,830	0,519	0,528	0,527	0,630	0,473	0,580	0,579	0,614
Y	0,000	0,000	0,051	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,000	0,000	0,032
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,029	0,029	0,048	0,038	0,037	0,048	0,050	0,040	0,063	0,060	0,029	0,038
A2	1,000	1,002	1,000	1,002	1,000	0,998	1,002	0,999	0,998	1,000	0,998	1,002
A	2,000	2,002	2,000	2,002	2,000	1,998	2,002	1,999	1,998	2,000	1,998	2,002
Σ charge cation	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000	24,998	25,001	25,000	25,000	24,997	25,007	25,000
Fe _{ox}	0,606	0,519	0,604	0,436	0,674	0,606	0,635	0,621	0,591	0,621	0,569	0,490

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Στην πραγματικότητα ο Fe^{3+} και το Al^{3+} παρουσιάζουν διαφορετικού βαθμού κατανομές στις οκταεδρικές θέσεις M1 και M3, ανάλογα με το μέλος της ομάδας των ορυκτών του επιδότου. Περισσότερες λεπτομέρειες αναφέρονται παρακάτω στα εκάστοτε ορυκτά.

Το σύνολο των οξειδίων στις αναλύσεις των αλλανιτών κυμαίνεται από 95,67 έως 98,51 κβ.%. Η απόκλιση από το 100 οφείλεται στο περιεχόμενο H_2O που βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού. Η συνολική περιεκτικότητα σε οξείδια των σπάνιων γαιών (ΣREE_2O_3) κυμαίνεται μεταξύ 15,39 και 23,41 κβ.%. Πιο αναλυτικά, το La_2O_3 κυμαίνεται από 3,84 έως 7,12 κβ.%, το Ce_2O_3 από 7,15 έως 14,75 κβ.%, το Nd_2O_3 φθάνει το 3,91 κβ.%, το Eu_2O_3 έως 2,35 κβ.%, και το Y_2O_3 έως 1,10 κβ.%. Στους αλλανίτες επίσης συχνά περιέχεται ThO_2 που φθάνει το 3,81 κβ.% και UO_3 μέχρι 1,01 κβ.%. Παρόμοιες συγκεντρώσεις των παραπάνω στοιχείων αναφέρονται και σε άλλες δημοσιεύσεις για την περιοχή (Tzifas et al. 2019, Stouraiti et al. 2020).

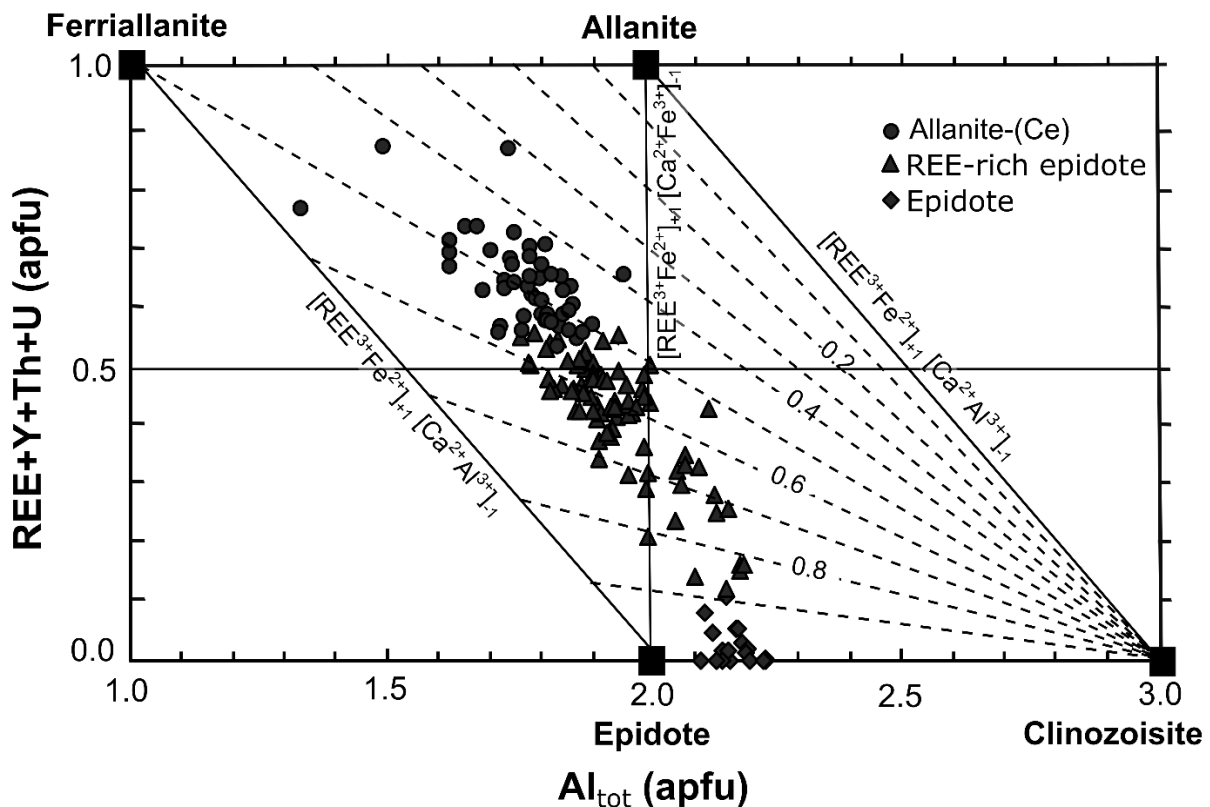
Ο χημικός τύπος, που προκύπτει από τη μέση τιμή 49 σημειακών αναλύσεων των υπό μελέτη αλλανιτών και βασιζόμενοι στην προτεινόμενη από τον Ergit (2002) μεθοδολογία, είναι:

$(REE_{0,597}Ca_{1,360}Th_{0,047}U_{0,002})(Al_{1,732}Fe^{2+}_{0,443}Fe^{3+}_{0,620}Mn_{0,052}Mg_{0,154})(Si_{2,962}Al_{0,038}O_{12})(OH)$, όπου το $REE_{0,597}$ αντιπροσωπεύει το άθροισμα των μέσων τιμών των ατόμων λανθανίδων και του υτρίου, δηλαδή $La_{0,184}$, $Ce_{0,331}$, $Nd_{0,070}$, $Eu_{0,007}$ και $Y_{0,005}$, και κατά συνέπεια οι αλλανίτες χαρακτηρίζονται ως δημητριούχοι (αλλανίτες-(Ce)). Η ελάχιστη και μέγιστη τιμή των συνολικών σπάνιων γαιών ($\Sigma REE + Y$) είναι 0,505 και 0,830 apfu, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε Th φθάνει τα 0,081 apfu, ενώ το U εμφανίζεται σε μικρότερες ποσότητες, έως 0,021 apfu.

Αξιοσημείωτη είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε Fe^{3+} στον δομικό τύπο του αλλανίτη, που υποδηλώνει την μετάπτωση σε φερριαλλανίτη (Kartashov et al. 2002). Ο όρος φερριαλλανίτης περιγράφει τον αλλανίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε Fe^{3+} , μαζί με τον Fe^{2+} (Gieré and Sorensen 2004). Η φασματοσκοπία Mössbauer υποδεικνύει ότι ο φερριαλλανίτης έχει τη μεγαλύτερη δομική κυψελίδα συγκριτικά με τα υπόλοιπα πλούσια σε σπάνιες γαίες μέλη. Ο Fe^{2+} ενσωματώνεται μόνο στην οκταεδρική θέση M3, ενώ ο Fe^{3+} ενσωματώνεται στις άλλες δυο οκταεδρικές θέσεις (Kartashov et al. 2002). Ο φερριαλλανίτης αποτελεί το μοναδικό ορυκτό της ομάδας του επιδότου που τα κατιόντα σιδήρου κατανέμονται με αυτό τον τρόπο, καθώς στην υπο-ομάδα του επιδότου ο Fe^{3+} καταλαμβάνει τη θέση M3 (Dollase 1971).

Η γραφική απεικόνιση του συνολικού αργιλίου (Al_{total} apfu) με τις συνολικές σπάνιες γαίες ($REE + Y$ apfu) που προτείνεται από τους Petrik et al. (1995) και Gieré and Sorensen

(2004) δείχνει τη χημική σχέση μεταξύ του φερριαλλανίτη, του αλλανίτη, του επιδότου και του κλινοζοϊσίτη (Σχ. 4.7). Από το διάγραμμα αυτό μπορεί να εκτιμηθούν οι ποσότητες Fe^{2+} και Fe^{3+} στα στερεά διαλύματα των τεσσάρων αυτών ακραίων μελών, καθώς προβάλλεται ο λόγος $Fe_{ox} = Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Fe^{2+})$ από τις τεμνόμενες ευθείες που διέρχονται από το σημείο του κλινοζοϊσίτη και υποδηλώνουν τις τιμές του λόγου αυτό. Οι προβαλλόμενες τιμές του Fe_{ox} παρουσιάζουν πάντα μικρές αποκλίσεις από τις τιμές του υπολογιζόμενου, από τις μικροαναλύσεις, Fe_{ox} σύμφωνα με τους Gieré and Sorensen (2004) και Vlach and Gualda (2007), καθώς στην πρώτη περίπτωση δεν συνυπολογίζονται τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία που ενσωματώνονται στο πλέγμα του αλλανίτη και παίζουν ρόλο στην χημική ισορροπία του ορυκτού.



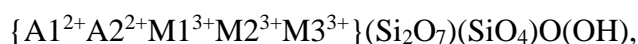
Σχήμα 4.7 Διάγραμμα συνολικής ποσότητας Al σε σχέση με την ποσότητα REE+Y+Th+U (Al_{tot} vs REE+Y+Th+U apfu) κατά Petrick et al. (1995). Οι, διερχόμενες από το σημείο του κλινοζοϊσίτη, ευθείες υποδηλώνουν την τιμή του Fe_{ox} (Peristeridou et al. 2022a, c).

Το διάγραμμα αυτό απεικονίζει γραφικά την αντικατάσταση του αλλανίτη από το επίδοτο, καθώς και τη μεταβολή ανάμεσα σε Al και Fe^{3+} που συνδέει τον αλλανίτη με τον φερριαλλανίτη και το επίδοτο με τον κλινοζοϊσίτη. Τα πλούσια σε σπάνιες γαίες μέλη της ομάδας του επιδότου, οι αλλανίτες, προβάλλονται στην περιοχή ανάμεσα στον

φερριαλλανίτη και τον αλλανίτη, γεγονός που υποδηλώνει τη σημαντική συμμετοχή του Fe^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα των υπό μελέτη αλλανιτών και προκύπτει από την ισχυρή αρνητική συσχέτιση μεταξύ του Al_{tot} και του Fe_{tot} . Οι τιμές του συνολικού αργιλίου ταξινομούνται μεταξύ 1,34 και 1,96 apfu, ενώ το Fe_{ox} στους αλλανίτες από το διάγραμμα προκύπτει $<0,6$. Η γεωμετρία ταξινόμησης των τιμών δείχνει την αρνητική συσχέτιση της τιμής του Fe_{ox} σε σχέση με τη συνολική ποσότητα REE + Y.

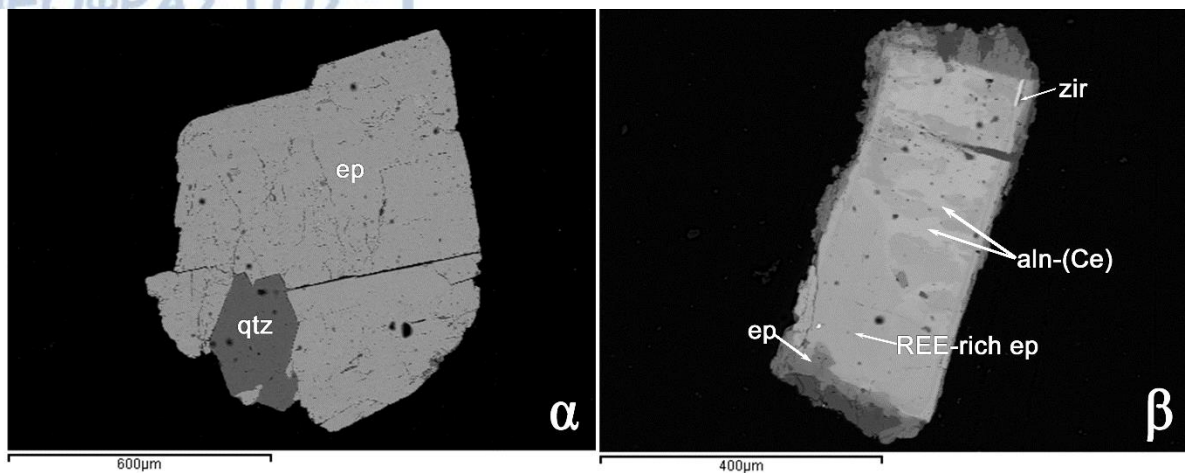
4.2.2. Χημική σύσταση του επιδότου

Το παλαιότερο, αποδεκτό ακόμη και σήμερα όνομα ορυκτού αυτής της ομάδας ορυκτών είναι το επίδοτο (Haüy 1801), γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται για την περιγραφή ολόκληρης της ομάδας, καθώς και της υποομάδας της που περιγράφεται από τον γενικό χημικό τύπο:



όπου στις θέσεις A1 και A2 υπερτερεί το Ca, όμως στις θέσεις αυτές μπορεί να ενσωματώνονται μικρότερες ποσότητες Mn, REE (κυρίως Ce), Th και U. Οι τρεις οκταεδρικές θέσεις M1, M2, M3 καταλαμβάνονται κυρίως από Al, με τη συμμετοχή επίσης Fe^{3+} (Franz and Liebscher 2004, Armbruster et al. 2006, Mills et al. 2009) και μικρών ποσοτήτων Mn, Mg, Fe^{2+} , V, Cr, Sr. Η υποομάδα του επιδότου διαχωρίζεται από αυτή του κλινοζοϊσίτη με βάση την ομοιοσθενή αντικατάσταση στις θέσεις M του τύπου: $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ (Armbruster et al. 2006). Η περιεκτικότητα σε Fe^{3+} κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 1 apfu, με περιπτώσεις που μπορεί να ξεπεράσουν το 1 apfu σε χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης συστήματα, και ενσωματώνεται κυρίως στη M3 θέση. Παρόλα αυτά, σε περίπτωση που υπάρχει περίσσεια, μικρή ποσότητα Fe^{3+} ενσωματώνεται στη θέση M1, ενώ στη μικρότερη οκταεδρική θέση M2 δεν παρουσιάζεται Fe^{3+} . Η ενσωμάτωση των δισθενών κατιόντων (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg) γίνεται κυρίως στη θέση M3, όμως η φασματοσκοπία Mössbauer υποδεικνύει μικρές ποσότητες Fe^{2+} και Mg στη M1.

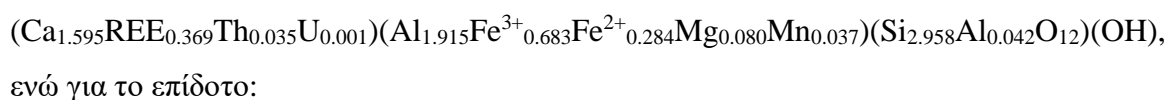
Στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων οι κόκκοι του επιδότου εμφανίζουν είτε ομοιογένεια (Σχ. 4.8α) είτε εμφανίζονται με ζωνώδη διάταξη στην χαμηλότερης φωτεινότητας περιφέρεια αλλανίτη που οφείλεται στη μετατροπή του σε επίδοτο (Σχ. 4.8β) κατά την απομάκρυνση των σπανίων γαιών από το κρυσταλλικό του πλέγμα. Επίσης, οι ανομοιόμορφες διακυμάνσεις της απόχρωσης του γκρι στον αλλανίτη υποδηλώνουν τις διακυμάνσεις της ποσότητας των REE, με τις σκουρότερες περιοχές να μεταπίπτουν σε πλούσιο σε REE επίδοτο ($0,1 < REE < 0,5$ apfu).



Σχήμα 4.8 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων κόκκων από την περιοχή της Καβάλας. **(α)** Κόκκος επιδότου μαζί με χαλαζία, **(β)** Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με επίδοτο στην περιφέρεια του κόκκου, το οποίο μεταπίπτει σε πλούσιο σε REE επίδοτο κι αλλανίτη-(Ce). Τα ακανόνιστα όρια των διαφορετικά χρωματισμένων θέσεων υποδηλώνουν την υδροθερμική επιρροή του κόκκου. Υπάρχουν, επίσης, εγκλείσματα ζirkονίου. ep = επίδοτο, qtz = χαλαζιάς, zir = ζirkόνιο, aln-(Ce) = αλλανίτης-(Ce), REE-rich ep = επίδοτο (με ΣREE περισσότερο από 0,1 apfu).

Τα αναλυθέντα επίδοτα παρουσιάζουν διακυμάνσεις στο σύνολο των οξειδίων που κυμαίνονται από 96,33 έως 98,87 κβ.%. Το Ca κυριαρχεί στις Α θέσεις και μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας των REE. Η περιεκτικότητα σε οξείδια σπανίων γαιών φθάνει τα 15,75 κβ.% στα πλούσια σε REE επίδοτα (Πίνακας 4.2), με την παρουσία κυρίως Ce_2O_3 (1,91 - 9,65 κβ.%) και La_2O_3 (0,87 - 5,17 κβ.%). Σε μικρότερες ποσότητες συναντάται Nd_2O_3 που φθάνει τα 3,53 κβ.%, το Eu_2O_3 έως 1,24 κβ.% και το Y_2O_3 έως 3,11 κβ.%. Η περιεκτικότητα σε ThO_2 σπάνια ξεπερνά τα 5,08 κβ.% στα πλούσια σε REE επίδοτα, ενώ το UO_3 σε μικρότερες ποσότητες που δεν ξεπερνά τα 0,87 κβ.%. Τα φτωχά σε REE επίδοτα (Πίνακας 4.3) εμφανίζουν κι αυτά μικρές ποσότητες οξειδίων σπανίων γαιών με κυριότερα το Ce_2O_3 και το La_2O_3 σε ποσότητες έως 2,03 και 1,02 κβ.%, αντίστοιχα. Σε ποσοστό μικρότερο του 1 κβ.% συναντώνται οι περιεκτικότητες των υπόλοιπων οξειδίων των σπανίων γαιών με το Nd_2O_3 έως 0,49 κβ.%, το Eu_2O_3 έως 0,77 κβ.%, ενώ εκλείπει το Y_2O_3 . Το ThO_2 εμφανίζεται σε ποσότητες 1,92 κβ.% και το UO_3 σε 0,56 κβ.%.

Από τις σημειακές μικροανλύσεις προέκυψε ο παρακάτω χημικός τύπος για το πλούσιο σε REE επίδοτο:



Πίνακας 4.2 Μικροαναλύσεις του πλούσιου σε σπάνιες γαίες επιδότη από τις μαύρες άμμους στην περιοχή Καβάλας.

Anal. Nr	KVL1 2.3	KVL1 3.1	KVL1 3.2	KVL1 3.3	KVL1 3.4	KVL2 1.2	KVL2 2.1	KVL2 2.2	KVL2 2.3	KVL2 3.1	KVL2 3.3	KVL2 4.3	KVL2 5.3
SiO ₂	32,90	32,76	33,70	33,14	33,83	33,37	33,02	34,63	34,37	36,55	36,91	33,94	32,77
Al ₂ O ₃	17,87	18,16	18,24	17,34	18,78	18,31	17,87	18,75	20,36	22,79	21,99	18,76	18,19
FeO*	13,87	13,11	12,14	13,15	12,93	14,23	14,29	13,02	12,99	12,30	12,12	13,48	13,69
MgO	0,89	0,79	1,47	0,93	0,70	0,47	0,76	0,75	bdl	bdl	0,33	0,54	1,01
MnO	bdl**	0,58	0,84	0,66	0,45	bdl	0,50	0,63	0,57	bdl	0,73	bdl	0,46
CaO	15,37	15,16	15,99	15,83	16,82	15,90	15,60	17,56	18,21	21,06	21,39	16,54	15,73
La ₂ O ₃	4,20	3,59	4,62	3,70	3,79	4,37	3,51	2,98	3,07	1,22	1,46	3,59	4,13
Ce ₂ O ₃	8,73	7,83	7,85	7,31	6,54	7,10	7,98	5,73	5,88	2,15	2,48	6,74	7,36
Nd ₂ O ₃	2,03	2,51	1,64	bdl	1,58	1,80	1,31	1,90	bdl	1,08	0,81	1,68	2,85
Eu ₂ O ₃	bdl	1,00	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,02	bdl	0,91	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,98	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,71	bdl	0,64	0,01	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	1,62	2,66	2,01	5,08	1,48	2,68	1,91	1,83	1,35	bdl	bdl	1,36	1,92
Total	97,47	98,15	98,48	97,15	96,90	98,22	98,44	97,78	97,43	98,19	98,21	97,54	98,11
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,951	2,942	2,962	2,990	2,977	2,965	2,962	2,999	2,958	2,976	2,991	2,988	2,911
Al	0,049	0,058	0,038	0,010	0,023	0,035	0,038	0,001	0,042	0,024	0,009	0,012	0,089
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,160	0,135	0,147	0,168	0,077	0,120	0,134	0,086	0,000	0,000	0,000	0,064	0,186
Al	0,840	0,864	0,852	0,834	0,925	0,882	0,852	0,913	1,000	1,000	1,003	0,935	0,815
M1	1,000	0,999	0,999	1,002	1,002	1,002	0,986	0,999	1,000	1,000	1,003	0,999	1,001
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,000	0,044	0,063	0,051	0,033	0,000	0,038	0,046	0,041	0,000	0,050	0,000	0,035
Fe ²⁺	0,396	0,392	0,250	0,398	0,304	0,446	0,233	0,267	0,240	0,149	0,051	0,390	0,293
Mg	0,119	0,106	0,192	0,125	0,092	0,062	0,102	0,097	0,000	0,000	0,040	0,071	0,134
Fe ³⁺	0,485	0,458	0,495	0,426	0,571	0,492	0,622	0,590	0,695	0,688	0,771	0,539	0,538
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,024	0,163	0,088	0,000	0,000
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,995	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,000	2,999	2,999	3,002	3,002	3,002	2,981	2,999	3,000	3,000	3,003	2,999	3,001
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,477	0,459	0,506	0,530	0,586	0,514	0,500	0,629	0,679	0,838	0,857	0,560	0,497
REE	0,491	0,487	0,454	0,364	0,384	0,431	0,420	0,336	0,282	0,161	0,141	0,414	0,464
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,033	0,054	0,040	0,104	0,030	0,054	0,039	0,036	0,026	0,000	0,000	0,027	0,039
A2	1,001	1,000	1,000	0,998	1,000	0,999	1,020	1,001	0,999	0,999	0,998	1,001	1,000
A	2,001	2,000	2,000	1,998	2,000	1,999	2,020	2,001	1,999	1,999	1,998	2,001	2,000
Σ charge cation	24,995	24,992	24,988	24,990	24,998	25,000	25,089	24,996	24,985	24,986	24,996	24,994	24,994
Fe _{ox}	0,620	0,602	0,720	0,599	0,681	0,578	0,764	0,717	0,743	0,822	0,938	0,607	0,712

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.2 (συνέχεια).

Anal. Nr	KVL2 6.1	KVL2 6.2	KVL2 6.3	KVL2 6.4	KVL2 6.5	KVL3 1.1	KVL3 2.2	KVL3 3.2	KVL3 3.3	KVL4 1.1	KVL4 1.2	KVL4 1.3	KVL4 2.1
SiO ₂	33,74	33,39	33,75	34,82	35,99	33,82	33,36	33,54	35,13	33,15	33,72	34,44	33,67
Al ₂ O ₃	19,47	19,17	18,89	20,54	22,67	19,29	17,66	18,98	20,87	19,02	18,55	19,75	17,74
FeO*	12,95	13,22	13,47	11,92	12,63	12,96	14,96	12,97	13,59	13,10	13,56	12,76	13,93
MgO	0,54	0,48	0,77	bdl	bdl	0,84	bdl	0,99	bdl	0,59	0,61	0,59	1,11
MnO	bdl**	0,90	0,59	0,92	bdl	0,57	bdl	bdl	bdl	1,00	0,97	0,59	0,93
CaO	16,66	16,88	16,88	17,96	21,07	17,05	15,55	16,26	18,82	16,65	17,01	17,78	16,45
La ₂ O ₃	3,17	3,27	3,87	2,95	1,63	3,60	4,35	3,20	2,25	3,25	3,01	2,48	4,43
Ce ₂ O ₃	6,91	6,06	7,35	5,42	2,77	6,33	7,51	7,69	4,34	6,02	6,64	5,76	7,68
Nd ₂ O ₃	0,92	2,45	1,20	1,32	bdl	2,34	1,42	1,33	1,52	2,85	2,06	2,14	2,30
Eu ₂ O ₃	0,94	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,88	1,04	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,05	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	2,63	2,13	1,62	2,12	1,01	1,31	1,83	2,13	bdl	2,17	1,75	1,86	bdl
Total	97,92	97,96	98,39	97,98	97,77	98,10	97,51	98,13	97,57	97,79	97,87	98,14	98,24
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,962	2,923	2,937	2,994	2,947	2,935	3,001	2,949	2,965	2,914	2,946	2,962	2,942
Al	0,038	0,077	0,063	0,006	0,053	0,065	0,000	0,051	0,035	0,086	0,054	0,038	0,058
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,001	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,021	0,098	0,123	0,000	0,000	0,092	0,126	0,083	0,000	0,115	0,143	0,036	0,232
Al	0,977	0,901	0,874	0,999	1,000	0,908	0,873	0,916	1,000	0,885	0,857	0,964	0,769
M1	0,998	0,999	0,997	0,999	1,000	1,000	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,001
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,000	0,067	0,043	0,067	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,074	0,072	0,043	0,069
Fe ²⁺	0,382	0,261	0,259	0,321	0,130	0,234	0,547	0,334	0,269	0,244	0,248	0,251	0,198
Mg	0,070	0,063	0,100	0,000	0,000	0,109	0,000	0,130	0,000	0,078	0,080	0,075	0,145
Fe ³⁺	0,548	0,609	0,598	0,536	0,735	0,615	0,453	0,536	0,690	0,604	0,600	0,631	0,588
Al	0,000	0,000	0,000	0,076	0,135	0,000	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	2,998	2,999	2,997	2,999	3,000	3,000	2,999	2,999	3,000	3,000	3,000	3,000	3,001
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,568	0,584	0,574	0,654	0,849	0,585	0,499	0,532	0,702	0,568	0,592	0,638	0,540
REE	0,382	0,376	0,395	0,306	0,132	0,389	0,464	0,424	0,250	0,389	0,374	0,326	0,461
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,053	0,042	0,032	0,041	0,019	0,026	0,037	0,043	0,000	0,043	0,035	0,036	0,000
A2	1,003	1,002	1,001	1,001	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999	1,000	1,001	1,000	1,001
A	2,003	2,002	2,001	2,001	2,000	2,000	2,000	1,999	1,999	2,000	2,001	2,000	2,001
Σ charge cation	24,998	24,993	24,987	24,993	24,987	24,991	24,992	24,990	24,991	24,993	24,992	24,991	24,996
Fe _{ox}	0,598	0,730	0,736	0,625	0,850	0,751	0,514	0,650	0,719	0,747	0,750	0,727	0,806

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.2 (συνέχεια).

Anal. Nr	KVL4 2.2	KVL4 2.4	KVL4 2.5	KVL4 3.3	KVL4 3.4	KVL4 4.1	KVL4 4.2	KVL4 5.1	KVL4 5.2	KVL4 6.2	KVL4 6.4	KVL4 7.1	KVL4 7.2
SiO ₂	33,44	34,20	34,10	33,50	32,66	33,94	32,96	33,74	32,94	33,73	33,85	33,93	33,60
Al ₂ O ₃	19,05	18,06	21,11	17,20	18,39	18,59	16,81	18,35	16,99	18,43	18,11	17,54	18,41
FeO*	13,19	13,87	12,37	13,68	12,75	13,40	14,43	12,89	14,64	14,07	14,26	13,41	13,24
MgO	bdl**	0,85	bdl	0,79	0,71	0,80	1,13	1,06	0,95	0,91	0,64	1,08	1,02
MnO	bdl	bdl	0,53	0,72	0,63	0,70	bdl	0,54	0,94	bdl	bdl	0,81	0,59
CaO	15,56	16,73	18,67	15,85	15,00	16,78	14,95	16,06	15,70	16,55	16,24	16,36	16,22
La ₂ O ₃	5,17	2,71	2,52	3,44	3,98	4,05	4,75	3,85	3,84	3,60	4,44	3,90	3,44
Ce ₂ O ₃	7,05	7,26	3,96	6,85	8,06	7,03	9,65	8,66	8,03	7,34	7,28	7,44	8,16
Nd ₂ O ₃	1,97	1,44	1,22	2,01	1,61	1,37	bdl	2,62	2,51	1,99	1,55	1,61	0,81
Eu ₂ O ₃	bdl	0,97	bdl	bdl	1,09	bdl	0,36	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,87
UO ₃	bdl	bdl	0,87	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	1,75	1,47	1,01	3,68	3,25	1,78	3,22	bdl	1,66	1,75	1,96	1,90	1,90
Total	97,19	97,56	96,36	97,72	98,14	98,44	98,25	97,77	98,20	98,37	98,33	97,98	98,27
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,999	3,003	2,932	3,001	2,943	2,958	2,973	2,969	2,932	2,951	2,983	2,989	2,947
Al	0,001	0,000	0,068	0,000	0,057	0,042	0,027	0,031	0,068	0,049	0,017	0,011	0,053
T	3,000	3,003	3,000	3,001	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,000	0,129	0,000	0,185	0,104	0,133	0,241	0,128	0,287	0,149	0,135	0,191	0,149
Al	1,003	0,869	1,001	0,816	0,897	0,868	0,761	0,872	0,714	0,851	0,864	0,810	0,850
M1	1,003	0,998	1,001	1,001	1,001	1,001	1,002	1,000	1,001	1,000	0,999	1,001	0,999
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,039	0,054	0,048	0,052	0,000	0,041	0,071	0,000	0,000	0,060	0,044
Fe ²⁺	0,546	0,353	0,155	0,406	0,424	0,279	0,448	0,283	0,281	0,321	0,412	0,286	0,286
Mg	0,000	0,111	0,000	0,105	0,095	0,104	0,152	0,139	0,126	0,119	0,084	0,142	0,133
Fe ³⁺	0,444	0,536	0,735	0,435	0,433	0,565	0,400	0,537	0,522	0,560	0,504	0,512	0,537
Al	0,010	0,000	0,071	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,003	2,998	3,001	3,001	3,001	3,001	3,002	3,000	3,001	3,000	2,999	3,001	2,999
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,496	0,574	0,720	0,521	0,449	0,567	0,445	0,514	0,497	0,552	0,533	0,544	0,524
REE	0,466	0,395	0,243	0,403	0,484	0,397	0,488	0,486	0,468	0,413	0,428	0,418	0,398
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040
U	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,036	0,029	0,020	0,075	0,067	0,035	0,066	0,000	0,034	0,035	0,039	0,038	0,038
A2	0,998	0,998	1,000	0,999	1,000	0,999	0,999	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000
A	1,998	1,998	2,000	1,999	2,000	1,999	1,999	2,000	1,999	2,000	2,000	2,000	2,000
Σ charge cation	24,996	24,991	24,990	24,993	24,997	24,991	24,997	24,992	24,991	24,994	24,990	24,998	24,995
Fe _{ox}	0,448	0,653	0,826	0,604	0,559	0,714	0,589	0,701	0,742	0,688	0,608	0,711	0,706

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.2 (συνέχεια).

Anal. Nr	KVL4 7.3	KVL4 8.1	KVL4 8.2	KVL4 8.3	KVL4 8.4	KVL4 8.5	KVL4 9.2	KVL4 9.3	KVL4 10.2	KVL4 10.3	KVL4 11.1	KVL4 11.2	KVL4 11.3
SiO ₂	33,31	33,92	34,12	33,57	33,58	33,84	34,29	34,92	32,63	34,77	35,68	35,17	34,23
Al ₂ O ₃	17,24	19,23	19,23	18,86	19,37	20,66	19,47	19,66	16,97	21,84	21,06	21,13	18,78
FeO*	13,80	11,23	12,82	13,78	12,54	11,31	13,00	13,29	14,71	13,06	12,77	12,10	13,44
MgO	0,95	0,93	1,03	0,88	1,05	0,68	0,83	0,52	0,81	0,44	0,46	0,47	0,73
MnO	0,53	0,87	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,58	bdl	bdl	0,41	bdl	0,81
CaO	15,23	16,31	16,76	17,15	16,50	16,82	16,96	18,47	15,13	19,60	19,81	18,46	17,90
La ₂ O ₃	3,32	3,44	3,42	3,28	3,66	3,63	4,49	3,44	4,38	2,29	2,28	3,04	2,72
Ce ₂ O ₃	7,57	7,87	7,73	7,55	6,69	7,25	7,27	4,44	8,37	3,91	3,63	5,28	5,67
Nd ₂ O ₃	2,65	1,71	1,73	bdl	1,68	1,00	bdl	2,27	1,47	0,80	1,42	1,62	0,82
Eu ₂ O ₃	bdl**	bdl	bdl	bdl	1,18	bdl	bdl	bdl	bdl	0,72	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	0,91	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,19	bdl	0,44	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	0,69	bdl	0,65	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	2,66	1,97	1,50	1,68	1,38	1,61	bdl	bdl	1,72	0,91	0,78	1,10	2,49
Total	98,17	97,47	98,33	97,45	97,63	97,44	97,50	97,59	96,63	98,33	98,29	98,37	97,58
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,981	2,989	2,965	2,934	2,944	2,957	2,966	2,973	2,960	2,894	2,965	2,975	2,961
Al	0,019	0,011	0,035	0,066	0,056	0,043	0,034	0,027	0,040	0,106	0,035	0,025	0,039
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,200	0,015	0,065	0,122	0,057	0,000	0,047	0,054	0,226	0,000	0,000	0,000	0,125
Al	0,800	0,986	0,935	0,877	0,945	1,000	0,952	0,946	0,774	1,000	1,001	0,999	0,875
MI	1,000	1,001	1,000	0,999	1,002	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,001	0,999	1,000
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,040	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,029	0,000	0,059
Fe ²⁺	0,420	0,307	0,312	0,215	0,291	0,293	0,294	0,192	0,426	0,115	0,141	0,268	0,206
Mg	0,127	0,123	0,133	0,115	0,137	0,088	0,107	0,066	0,110	0,054	0,057	0,060	0,094
Fe ³⁺	0,413	0,505	0,555	0,670	0,572	0,534	0,599	0,700	0,464	0,794	0,747	0,589	0,641
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,085	0,000	0,000	0,000	0,037	0,026	0,083	0,000
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,000	3,001	3,000	2,999	3,002	3,000	2,999	3,000	3,000	3,000	3,001	2,999	3,000
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,460	0,540	0,560	0,606	0,550	0,575	0,572	0,685	0,471	0,748	0,763	0,673	0,659
REE	0,442	0,420	0,409	0,348	0,421	0,380	0,373	0,315	0,473	0,234	0,222	0,308	0,292
Y	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,055	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,054	0,039	0,030	0,033	0,027	0,032	0,000	0,000	0,035	0,017	0,015	0,021	0,049
A2	0,999	0,999	0,999	1,000	0,998	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	1,002	1,000
A	1,999	1,999	1,999	2,000	1,998	2,000	2,000	2,000	2,000	1,999	2,000	2,002	2,000
Σ charge cation	24,985	24,993	24,987	24,989	24,993	24,994	24,990	24,988	24,988	24,991	24,993	24,998	24,992
Fe _{ox}	0,593	0,629	0,665	0,786	0,684	0,646	0,687	0,797	0,618	0,873	0,841	0,687	0,788

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.2 (συνέχεια).

Anal. Nr	KVL5 2.1	KVL5 2.2	KVL5 2.4	KVL5 3.1	KVL5 3.2	KVL5 3.3	KVL5 4.1	KVL5 4.2	KVL5 4.3	KVL5 5.1	KVL5 5.2	KVL5 5.3	KVL5 6.2
SiO ₂	33,81	33,50	32,81	32,58	35,48	33,79	33,74	34,06	34,07	33,35	34,13	35,34	33,12
Al ₂ O ₃	17,96	18,49	16,68	18,58	21,97	18,36	18,75	18,23	19,05	17,94	18,95	22,78	18,97
FeO*	12,90	13,57	16,05	13,56	12,35	13,84	12,91	13,95	14,24	13,56	13,19	12,96	13,34
MgO	0,90	0,66	bdl	1,00	bdl	0,77	0,49	0,50	0,73	0,88	0,53	bdl	bdl
MnO	1,14	0,70	0,43	0,58	bdl	bdl	0,59	0,56	bdl	0,51	0,66	0,46	0,43
CaO	16,30	16,77	15,43	16,58	19,44	16,74	15,94	16,48	17,55	15,65	16,78	20,95	15,81
La ₂ O ₃	4,20	3,55	4,03	3,18	2,05	2,96	4,27	4,58	3,17	3,99	3,50	1,50	4,33
Ce ₂ O ₃	6,73	6,62	6,36	6,76	3,50	6,76	7,92	7,61	7,17	6,84	7,23	3,07	7,29
Nd ₂ O ₃	2,53	1,85	3,35	2,09	0,74	2,17	1,19	1,16	0,89	2,39	1,73	0,88	1,44
Eu ₂ O ₃	bdl**	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,84	bdl	bdl	1,16	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	0,80	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	1,35	1,71	2,39	1,92	1,53	1,97	1,68	1,18	1,25	2,27	1,69	bdl	2,76
Total	97,82	97,42	97,53	96,83	97,86	97,38	98,32	98,30	98,12	98,55	98,41	97,93	97,47
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,980	2,946	2,971	2,883	2,969	2,974	2,982	2,986	2,939	2,961	2,975	2,889	2,966
Al	0,020	0,054	0,029	0,117	0,031	0,026	0,018	0,014	0,061	0,039	0,025	0,111	0,034
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,154	0,136	0,248	0,179	0,000	0,120	0,063	0,129	0,121	0,162	0,080	0,000	0,032
Al	0,846	0,863	0,751	0,821	1,000	0,879	0,935	0,870	0,877	0,838	0,922	1,002	0,968
M1	1,000	0,999	0,999	1,000	1,000	0,999	0,998	0,999	0,998	1,000	1,002	1,002	1,000
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,085	0,052	0,033	0,044	0,000	0,000	0,044	0,042	0,000	0,038	0,049	0,032	0,033
Fe ²⁺	0,267	0,266	0,499	0,184	0,262	0,345	0,409	0,361	0,260	0,370	0,330	0,035	0,482
Mg	0,118	0,086	0,000	0,132	0,000	0,101	0,064	0,065	0,094	0,117	0,069	0,000	0,000
Fe ³⁺	0,530	0,596	0,468	0,640	0,602	0,554	0,483	0,532	0,646	0,475	0,552	0,851	0,485
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,136	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,082	0,000
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M	3,000	2,999	2,999	3,000	3,000	2,999	2,998	2,999	2,998	3,000	3,002	3,002	3,000
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,539	0,580	0,497	0,572	0,743	0,579	0,509	0,548	0,622	0,489	0,568	0,835	0,517
REE	0,434	0,386	0,454	0,389	0,192	0,382	0,458	0,428	0,355	0,465	0,397	0,163	0,428
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,027	0,034	0,049	0,039	0,029	0,040	0,034	0,024	0,024	0,046	0,034	0,000	0,056
A2	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	1,001	1,001	1,000	1,001	1,000	0,999	0,998	1,001
A	2,000	2,000	2,000	2,000	1,999	2,001	2,001	2,000	2,001	2,000	1,999	1,998	2,001
Σ charge cation	24,998	24,993	24,988	24,990	24,990	24,989	24,987	24,991	24,984	24,993	24,996	24,987	24,993
Fe _{ox}	0,719	0,733	0,589	0,817	0,697	0,661	0,572	0,647	0,747	0,633	0,657	0,960	0,518

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.2 (συνέχεια).

Anal. Nr	KVL5 6.4	KVL5 7.1	KVL5 7.2	KVL5 7.4	KVL5 8.1	KVL5 8.2	KVL5 8.4	KVL6 1.2	KVL6 5.1	KVL6 5.2	KVL6 5.2	KVL6 6.4	KVL6 6.5
SiO ₂	35,25	32,93	33,18	34,30	32,41	32,27	32,79	35,38	33,03	35,12	34,52	34,02	34,89
Al ₂ O ₃	20,10	18,03	18,05	20,69	17,27	16,28	17,54	20,58	18,17	22,64	18,85	18,59	20,01
FeO*	12,50	12,81	13,46	12,42	13,96	13,63	13,58	13,45	13,27	13,53	13,03	12,98	14,34
MgO	0,38	0,63	0,73	0,32	1,00	1,13	0,93	0,29	0,59	bdl	0,64	0,43	bdl
MnO	1,00	2,42	2,04	0,87	0,71	0,93	0,86	1,32	0,55	1,05	0,57	0,75	bdl
CaO	18,83	16,67	16,42	18,24	15,07	14,78	15,53	20,20	15,84	21,64	17,40	16,21	18,47
La ₂ O ₃	2,55	0,92	0,87	1,28	3,78	4,00	3,61	1,34	2,83	1,45	2,60	4,36	3,19
Ce ₂ O ₃	4,97	3,25	5,58	4,04	8,40	6,85	7,88	3,28	6,89	1,91	6,19	7,22	5,79
Nd ₂ O ₃	1,03	2,43	2,93	1,61	2,20	3,53	2,21	1,13	1,84	0,77	2,07	2,05	1,21
Eu ₂ O ₃	bdl**	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,24	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	3,11	2,27	1,19	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	1,37	3,28	2,64	3,11	3,41	3,18	2,94	1,86	2,96	bdl	2,02	1,71	bdl
Total	97,98	96,48	98,18	98,07	98,21	96,58	97,86	98,81	97,20	98,10	97,88	98,33	97,91
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O													
Si	2,987	2,909	2,906	2,928	2,923	2,963	2,939	2,931	2,963	2,847	2,998	2,997	2,970
Al	0,013	0,091	0,094	0,072	0,077	0,037	0,061	0,069	0,037	0,153	0,002	0,003	0,030
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,006	0,209	0,232	0,000	0,242	0,274	0,207	0,060	0,117	0,000	0,071	0,070	0,021
Al	0,994	0,787	0,769	1,001	0,758	0,725	0,792	0,940	0,884	1,000	0,927	0,928	0,978
M1	1,000	0,996	1,001	1,001	1,000	0,999	0,999	1,000	1,001	1,000	0,998	0,998	0,999
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,072	0,181	0,151	0,063	0,055	0,072	0,065	0,092	0,042	0,072	0,042	0,056	0,000
Fe ²⁺	0,194	0,143	0,179	0,226	0,359	0,358	0,328	0,045	0,382	0,000	0,297	0,394	0,286
Mg	0,048	0,082	0,095	0,041	0,134	0,155	0,124	0,036	0,079	0,000	0,083	0,057	0,000
Fe ³⁺	0,686	0,594	0,575	0,661	0,452	0,415	0,483	0,827	0,497	0,917	0,578	0,493	0,714
Al	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000
M	3,000	2,996	3,001	3,001	3,000	2,999	2,999	3,000	3,001	2,999	2,998	2,998	2,999
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,710	0,578	0,541	0,669	0,456	0,454	0,491	0,792	0,523	0,880	0,618	0,530	0,684
REE	0,265	0,212	0,299	0,215	0,474	0,482	0,449	0,173	0,417	0,122	0,344	0,440	0,317
Y	0,000	0,146	0,106	0,054	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,026	0,066	0,053	0,061	0,070	0,066	0,060	0,035	0,060	0,000	0,040	0,034	0,000
A2	1,001	1,002	0,999	0,999	1,000	1,002	1,000	1,000	1,000	1,002	1,002	1,004	1,001
A	2,001	2,002	1,999	1,999	2,000	2,002	2,000	2,000	2,000	2,002	2,002	2,004	2,001
Σ charge cation	24,992	24,985	24,993	24,990	24,989	24,993	24,988	25,001	25,000	24,898	24,998	25,000	25,000
Fe _{ox}	0,781	0,849	0,818	0,745	0,659	0,658	0,678	0,952	0,616	1,000	0,686	0,588	0,720

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO., **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.3 Μικροαναλύσεις του επιδότου από τις μαύρες άμμοις στην περιοχή Καβάλας.

Anal. Nr.	KVL2 3.2	KVL3 2.1	KVL5 5.4	KVL6 1.3	KVL6 5.3	KVL1 5.1	KVL3 3.4	KVL3 4.1	KVL3 4.2
SiO ₂	37,46	37,22	37,76	35,67	35,76	37,51	37,71	37,47	37,48
Al ₂ O ₃	23,34	23,22	23,56	22,82	22,31	23,08	23,38	22,89	22,68
FeO*	12,38	12,87	11,78	12,75	13,35	12,47	12,44	12,75	13,63
MgO	bdl**	bdl	bdl	bdl	0,41	0,27	bdl	0,28	bdl
MnO	bdl	bdl	0,31	1,66	0,60	0,34	0,57	0,35	0,43
CaO	23,09	22,83	23,30	21,98	22,24	23,39	23,71	23,02	23,61
La ₂ O ₃	bdl	0,79	bdl	1,02	bdl	0,56	bdl	0,63	bdl
Ce ₂ O ₃	bdl	1,00	bdl	2,03	1,55	bdl	bdl	0,96	bdl
Nd ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Eu ₂ O ₃	0,77	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	0,56	bdl	0,56	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	bdl	bdl	0,58	0,93	1,92	bdl	bdl	bdl	bdl
Total	97,59	97,93	97,84	98,87	98,14	97,61	97,81	98,36	97,83
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O									
Si	2,983	2,963	2,995	2,867	2,884	2,969	2,970	2,966	2,960
Al	0,017	0,037	0,005	0,133	0,116	0,031	0,030	0,034	0,040
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,054	0,000	0,207	0,207	0,207	0,207
Al	0,999	0,999	1,001	0,945	1,000	0,793	0,793	0,793	0,793
M1	0,999	0,999	1,001	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,021	0,113	0,041	0,023	0,038	0,023	0,029
Fe ²⁺	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,031	0,000	0,034	0,000
Fe ³⁺	0,825	0,832	0,782	0,803	0,901	0,618	0,613	0,637	0,694
Al	0,175	0,143	0,197	0,084	0,005	0,329	0,347	0,308	0,278
M3	1,000	1,000	1,000	1,000	0,997	1,001	0,998	1,002	1,001
M	2,999	2,999	3,001	2,999	2,997	3,001	2,998	3,002	3,001
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,970	0,948	0,980	0,893	0,922	0,983	1,001	0,952	0,999
REE	0,021	0,052	0,000	0,090	0,046	0,016	0,000	0,046	0,000
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,010	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,000	0,000	0,010	0,017	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000
A2	1,001	1,000	1,000	1,000	1,003	0,999	1,001	0,998	0,999
A	2,001	2,000	2,000	2,000	2,003	1,999	2,001	1,998	1,999
Σ charge cation	24,983	24,987	24,977	24,875	24,906	24,932	24,928	24,957	24,932
Fe _{ox}	1,000	0,971	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Πίνακας 4.3 (συνέχεια).

Anal. Nr	KVL3 4.3	KVL4 3.5	KVL4 8.1	KVL4 14.1	KVL4 14.2	KVL4 14.3	KVL5 7.5	KVL6 1.4	KVL6 8.1
SiO ₂	37,37	37,20	37,96	37,98	37,26	37,13	37,48	37,24	37,91
Al ₂ O ₃	23,66	23,77	23,97	23,26	24,24	24,06	23,32	23,28	23,19
FeO*	12,46	11,48	12,58	12,78	12,47	11,76	11,78	12,71	13,20
MgO	bdl**	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MnO	0,40	0,34	bdl	0,28	0,41	0,99	0,78	0,86	0,34
CaO	23,48	23,32	23,89	23,72	23,82	23,74	22,91	23,51	23,80
La ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,87	bdl	bdl
Ce ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,53	0,51	bdl
Nd ₂ O ₃	0,49	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Eu ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Y ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
UO ₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO ₂	bdl	0,23	bdl	bdl	bdl	bdl	0,67	bdl	bdl
Total	97,86	96,33	98,40	98,02	98,20	97,68	98,32	98,10	98,44
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 12,5 O									
Si	2,950	2,972	2,967	2,986	2,919	2,924	2,978	2,938	2,972
Al	0,050	0,028	0,033	0,014	0,081	0,076	0,022	0,062	0,028
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Fe ³⁺	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207	0,207
Al	0,793	0,793	0,793	0,793	0,793	0,793	0,793	0,793	0,793
M1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Al	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
M2	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Mn ²⁺	0,027	0,023	0,000	0,019	0,027	0,066	0,052	0,057	0,022
Fe ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ³⁺	0,615	0,560	0,616	0,634	0,610	0,568	0,576	0,631	0,658
Al	0,358	0,418	0,383	0,349	0,364	0,364	0,369	0,31	0,321
M3	1,000	1,001	0,999	1,002	1,001	0,998	0,997	0,998	1,001
M	3,000	3,001	2,999	3,002	3,001	2,998	2,997	2,998	3,001
Ca	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
A1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ca	0,986	0,996	1,001	0,999	0,999	1,003	0,950	0,987	0,999
REE	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,015	0,000
Y	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
U	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Th	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000
A2	1,000	1,000	1,001	0,999	0,999	1,003	1,002	1,002	0,999
A	2,000	2,000	2,001	1,999	1,999	2,003	2,002	2,002	1,999
Σ charge cation	24,937	24,960	24,966	24,971	24,893	24,858	24,985	24,894	24,951
Fe _{ox}	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

*FeO: ολικός σίδηρος σαν FeO, **bdl: below detection limit

Στο Σχήμα 4.7 τα πλούσια σε REE επίδοτα και τα επίδοτα προβάλλονται στην περιοχή γύρω από το ακραίο μέλος του επιδότου. Οι τιμές του Fe_{ox} που προκύπτουν ξεπερνούν το 0,5 και φθάνουν έως τη μονάδα στα φτωχά σε REE επίδοτα, υποδηλώνοντας τη συνύπαρξη του Fe^{2+} με τις σπάνιες γαίες στο πλέγμα των ορυκτών. Ανάλογη αρνητική συσχέτιση με τις σπάνιες γαίες παρουσιάζουν και οι τιμές της συνολικής ποσότητας αργιλίου που ταξινομούνται ανάμεσα 1,76 και 2,24 apfu.

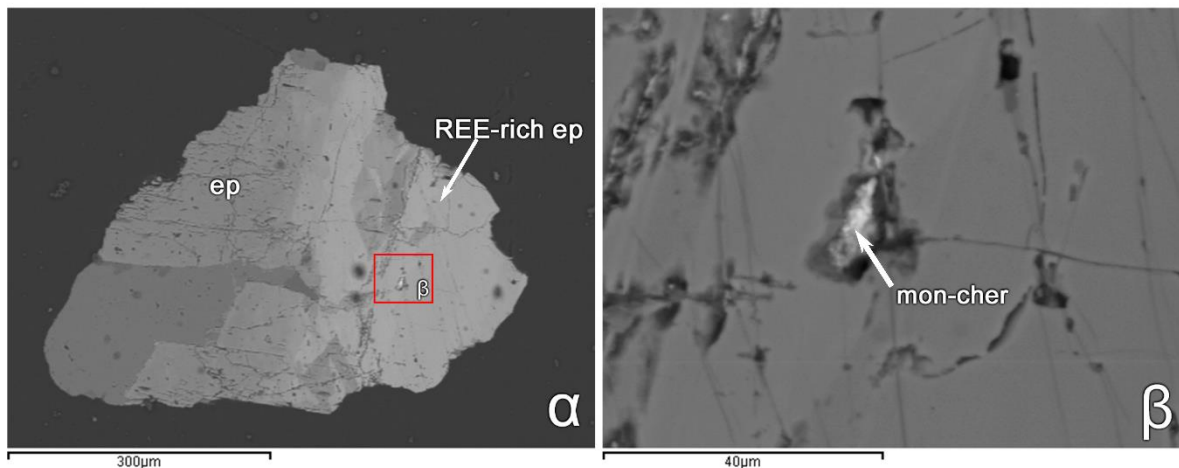
4.2.3. Χημική σύσταση του μοναζίτη

Στα υπό μελέτη δείγματα ο μοναζίτης είναι πιο σπάνιος. Δεν βρέθηκε ως μεμονωμένος κόκκος, αλλά εντοπίζεται κατά την παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε κατακλάσεις του αλλανίτη, συνήθως σε μικροσκοπικές στηλοειδείς μορφές (~40 μm). Στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων οι μοναζίτες ξεχωρίζουν στις κατακλάσεις των αλλανιτών λόγω του ανοικτού τους χρώματος, το οποίο οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα σπανίων γαιών. Η ομάδα ορυκτών του μοναζίτη περιγράφεται από τον χημικό τύπο:



με τη συμμετοχή κυρίως La, Ce και Nd από την ομάδα των σπανίων γαιών. Οι περισσότεροι μοναζίτες περιέχουν και ποσότητες Th, U, Ca, Si, HREE, Y και Pb.

Η χημική σύσταση του μοναζίτη παρουσιάζει μεταβολές στην περιεκτικότητα σε ΣREE_2O_3 (22,2-55,21 κβ.%) και σε ThO_2 (6,33-49,61 κβ.%). Ο κόκκος KVL1-1.4 περιέχει 21,69 κβ.% Ce, με μικρότερες ποσότητες La, Nd, και χαρακτηρίζεται ως μοναζίτης-(Ce), ενώ ο κόκκος KVL1-1.5 χαρακτηρίζεται ως μοναζίτης-(La), λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε La (20,64 κβ.%). Η υψηλή περιεκτικότητα σε Th στον κόκκο KVL5-7.5 (49,61 κβ.% Th) και χαμηλότερη σε ΣREE (22,23 κβ.%) συγκριτικά με τους μοναζίτες που περιέχουν χαμηλότερο ποσοστό Th, μας οδηγεί στο συμπέρασμα για την ύπαρξη μιας στερεής ορυκτής φάσης ανάμεσα σε μοναζίτη και σεραλίτη (Σχ. 4.9). Στον Πίνακα 4.4 βρίσκονται τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων κόκκων μοναζίτη που εντοπίστηκαν. Ο χημικός τύπος του υπολογίστηκε με βάση τα 4 οξυγόνα.



Σχήμα 4.9 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων υδροθερμικά αλλοιωμένων κόκκων με την παρουσία στερεής ορυκτής φάσης ανάμεσα σε μοναζίτη και σεραλίτη. ep= επίδοτο, REE-rich ep= επίδοτο (με ΣREE περισσότερο από 0,1 apfu), mon-cher= στερεή ορυκτή φάση ανάμεσα σε μοναζίτη και σεραλίτη.

Πίνακας 4.4 Μικροαναλύσεις μοναζίτη από τις μαύρες άμμους στην περιοχή Καβάλας.

	KVL1	KVL1	KVL5
Anal. Nr	1.4	1.5	7.5
P₂O₅	31,25	32,26	25,94
CaO	6,07	5,82	1,81
La₂O₃	13,08	20,64	8,27
Ce₂O₃	21,69	19,49	7,98
Nd₂O₃	5,92	15,08	5,98
ThO₂	21,45	6,33	49,61
Total	99,45	99,62	99,58
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 4 O			
P	1,011	1,015	0,959
Ca	0,248	0,232	0,085
La	0,184	0,283	0,133
Ce	0,303	0,265	0,128
Nd	0,081	0,200	0,093
Th	0,186	0,054	0,493
Total	2,014	2,049	1,891

4.2.4. Χημική σύσταση του θορίτη

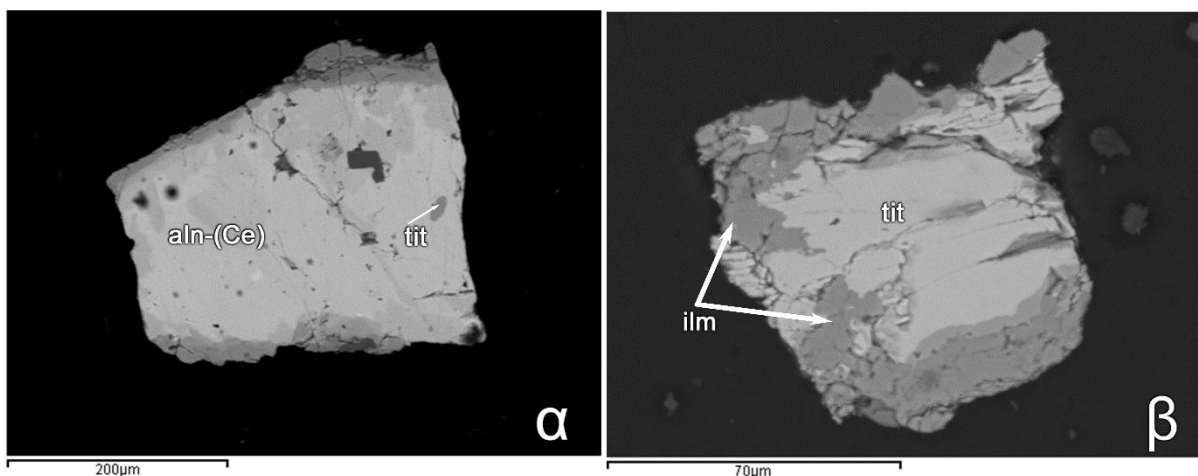
Θορίτης εντοπίστηκε στο δείγμα KVL1, με τη μορφή στηλοειδούς κόκκου (~10μm) σε κατακλάσεις του αλλανίτη, παρόμοια με τον μοναζίτη (Σχ. 4.6β). Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση του Πίνακα 4.5, εκτός από την υψηλή περιεκτικότητα σε Th (75,95 κβ.%), βρίσκουμε μικρές ποσότητες REE, και συγκεκριμένα, La (1,34 κβ.%) και Ce (2,48 κβ.%).

Πίνακας 4.5 Μικροαναλύσεις θορίτη από τις μαύρες άμμους στην περιοχή Καβάλας.

Anal. Nr	KVL1
	4.1
SiO ₂	19,87
CaO	0,29
La ₂ O ₃	1,34
Ce ₂ O ₃	2,48
ThO ₂	75,95
Total	99,94
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 4 O	
Si	1,036
Ca	0,016
La	0,026
Ce	0,047
Th	0,901
Total	2,026

4.2.5. Χημική σύσταση του τιτανίτη

Κρύσταλλοι τιτανίτη παρατηρούνται είτε ως μεμονωμένοι κόκκοι κατά την παρατήρηση με το στερεοσκόπιο, είτε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, σαν εγκλείσματα σε κρυστάλλους αλλανίτη-(Ce) (Σχ. 4.10α) και ιλμενίτη (Σχ. 4.10β). Οι χημικές αναλύσεις των κόκκων βρίσκονται στον Πίνακα 4.6. Παρατηρείται η παρουσία V₂O₅ και Nb₂O₅ σε ποσοότητες 0,57-0,62 και 0,55-1,03 κβ.%, αντίστοιχα, ενώ οι τιμές των REE₂O₃, ThO₂ and UO₃ βρίσκονται κάτω από τα όρια ανιχνευσιμότητας του SEM.



Σχήμα 4.10 Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (α) κόκκος αλλανίτη-(Ce) με εγκλείσματα τιτανίτη, (β) ιλμενίτης μαζί με τιτανίτη. Aln-(Ce)= αλλανίτης-(Ce), tit= τιτανίτης, ilm= ιλμενίτης.

Πίνακας 4.6 Μικροανάλυσεις τιτανίτη από τις μαύρες άμμους στην περιοχή Καβάλας.

	KVL1	KVL2	KVL2	KVL4	KVL5	KVL5	KVL5	KVL5	KVL5	KVL5	KVL5
Anal.Nr	6.1	1.6	7.1	1.5	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	1.5	4.6
SiO ₂	30,85	30,83	30,55	31,12	31,22	30,82	30,88	30,77	30,73	30,79	30,84
TiO ₂	37,76	38,09	39,17	37,45	36,98	37,36	38,46	38,38	37,87	38,10	38,64
Al ₂ O ₃	1,96	1,59	0,92	1,70	2,40	2,26	1,48	1,30	1,74	1,78	1,42
FeO	1,37	1,61	1,63	1,83	bdl	0,36	1,04	1,29	1,16	1,66	1,47
MnO	bdl*	bdl	0,52	bdl	0,27	0,35	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MgO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,29
CaO	27,70	26,28	25,87	27,04	28,82	27,78	27,95	27,85	27,90	26,42	26,62
V ₂ O ₅	bdl	0,62	bdl	0,66	bdl	0,81	bdl	bdl	bdl	0,57	bdl
Nb ₂ O ₅	bdl	0,66	0,87	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,56	0,55
Total	99,63	99,68	99,52	99,82	99,69	99,74	99,81	99,58	99,39	99,88	99,82
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 4 Si											
Si	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	3,682	3,716	3,856	3,620	3,563	3,646	3,747	3,752	3,707	3,722	3,768
Al	0,300	0,243	0,142	0,258	0,362	0,345	0,226	0,199	0,267	0,273	0,216
Y	3,982	3,959	3,998	3,878	3,925	3,991	3,973	3,951	3,974	3,995	3,985
Fe	0,148	0,174	0,178	0,197	0,000	0,039	0,113	0,140	0,126	0,180	0,159
Mn	0,000	0,000	0,058	0,000	0,030	0,038	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,056
Ca	3,848	3,654	3,629	3,724	3,956	3,864	3,879	3,879	3,892	3,677	3,698
V	0,000	0,065	0,000	0,068	0,000	0,084	0,000	0,000	0,000	0,060	0,000
Nb	0,000	0,106	0,140	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,090	0,088
X	3,997	3,999	4,004	3,990	3,986	4,025	3,992	4,019	4,018	4,007	4,001

*bdl: below detection limit

4.2.6. Χημική σύσταση του ζirkονίου

Συχνή είναι η παρατήρηση μικροσκοπικών κρυστάλλων ζirkονίου σαν εγκλείσματα σε κόκκους αλλανίτη-(Ce), επιδότου και τιτανίτη από τις μαύρες άμμους της Καβάλας. Οι σπάνιες γαίες δεν παρατηρούνται με τις μικροανάλυσεις, όμως παρατηρείται ο εμπλουτισμός ορισμένων κόκκων σε HfO₃ που φτάνει έως τα 1,73 κβ.%, ενώ το UO₂ συναντάται σε περιεκτικότητες έως 2,72 κβ.%. Οι τιμές των χημικών αναλύσεων των κόκκων ζirkονίου βρίσκονται στον Πίνακα 4.7, όπου ο χημικός τύπος υπολογίστηκε με βάση τα 16 οξυγόνα.

Πίνακας 4.7 Μικροανλύσεις ζirkονίου από τις μαύρες άμμορες στην περιοχή Καβάλας.

	KVL1	KVL1	KVL2	KVL2	KVL2	KVL2	KVL2	KVL2	KVL2	KVL2
Anal. Nr	3.5	5.2	1.6	2.4	2.5	4.4	4.5	5.5	5.6	5.7
SiO ₂	32,30	32,08	32,51	32,19	32,58	32,61	32,62	32,20	32,31	31,80
ZrO ₂	66,03	66,51	66,13	66,33	66,12	66,90	66,13	66,49	66,28	64,85
ThO ₂	bdl*	1,14	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,70
HfO ₂	1,31	bdl	1,00	bdl	1,48	bdl	bdl	bdl	bdl	1,54
UO ₃	bdl	bdl	bdl	0,76	bdl	bdl	1,09	bdl	1,35	0,78
Total	99,64	99,73	99,64	99,27	100,18	99,51	99,84	98,69	99,93	99,67

Αριθμός κατιόντων με βάση τα 16 O

Si	3,984	3,962	3,999	3,980	3,995	3,999	4,008	3,986	3,981	3,963
Zr	3,970	4,006	3,966	3,999	3,954	4,001	3,962	4,014	3,982	3,940
Th	0,000	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020
Hf	0,046	0,000	0,035	0,000	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,055
U	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000	0,030	0,000	0,037	0,022

*bdl: below detection limit

	KVL2	KVL3	KVL3	KVL3	KVL4	KVL4	KVL4	KVL4	KVL4
Anal. Nr	7.1	2.5	3.4	3.5	1.6	1.7	2.6	2.7	5.4
SiO ₂	32,23	31,98	32,05	32,34	32,26	32,37	32,30	32,52	32,29
ZrO ₂	66,29	64,79	64,80	67,12	65,66	66,41	65,85	65,94	66,58
ThO ₂	bdl*	bdl	0,72	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
HfO ₂	1,37	1,67	0,91	bdl	1,73	1,08	1,64	1,12	bdl
UO ₃	bdl	1,21	1,36	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,71
Total	99,90	99,65	99,83	99,46	99,64	99,86	99,79	99,58	99,58

Αριθμός κατιόντων με βάση τα 16 O

Si	3,970	3,978	3,983	3,976	3,984	3,980	3,983	4,003	3,979
Zr	3,981	3,929	3,927	4,024	3,955	3,982	3,959	3,958	4,001
Th	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hf	0,048	0,059	0,032	0,000	0,061	0,038	0,058	0,039	0,000
U	0,000	0,033	0,038	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020

*bdl: below detection limit

	KVL4	KVL4	KVL4	KVL5	KVL5	KVL6	KVL6	KVL6	KVL6
Anal. Nr	6.5	6.6	6.7	4.5	5.5	2.5	5.5	5.6	5.7
SiO ₂	32,60	32,07	31,85	32,38	32,46	32,09	32,22	32,61	32,44
ZrO ₂	67,03	64,63	64,79	66,04	67,11	64,06	66,01	66,31	66,29
ThO ₂	bdl*	1,93	0,97	bdl	bdl	1,42	bdl	bdl	bdl
HfO ₂	bdl	bdl	bdl	1,36	bdl	1,19	1,72	1,27	1,16
UO ₃	bdl	1,09	2,06	bdl	bdl	1,00	bdl	bdl	bdl
Total	99,63	99,71	99,66	99,78	99,57	99,76	99,95	100,19	99,88

Αριθμός κατιόντων με βάση τα 16 O

Si	3,995	3,992	3,973	3,987	3,984	3,998	3,972	3,995	3,987
Zr	4,005	3,923	3,942	3,965	4,016	3,891	3,968	3,961	3,973
Th	0,000	0,055	0,027	0,000	0,000	0,040	0,000	0,000	0,000
Hf	0,000	0,000	0,000	0,048	0,000	0,042	0,060	0,044	0,041
U	0,000	0,030	0,057	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000

*bdl: below detection limit

5.1 Παλαιότερες έρευνες

Οι ορυκτολογικές και γεωχημικές έρευνες στις προσχωματικές εμφανίσεις μαύρων άμμων (black sands) στις παράκτιες περιοχές του Βορείου Αιγαίου επιδεικνύουν ισχυρές μεταβολές στην περιεκτικότητα σε στοιχεία κρίσιμων μετάλλων, όπως οι σπάνιες γαίες, το ουράνιο και το θόριο. Η ορυκτολογική μελέτη του Papadakis (1975) επέδειξε την παρουσία ορυκτών των REE στη σύσταση των μαύρων άμμων. Το 1981-1984 το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ, σημερινό ΕΑΓΜΕ-Ελληνική Αρχή Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών) σε συνεργασία με το Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ) πραγματοποίησαν εκτεταμένη γεωλογική και γεωχημική έρευνα στα ιζήματα της χερσαίας και υπεράκτιας περιοχής του Στρυμονικού πλατώ και των κόλπων της Ιερισσού, του Στρυμόνα και της Καβάλας που το περικλείουν, φθάνοντας έως τις ακτές της Θάσου και της Σαμοθράκης (Perissoratis et al. 1988, Pergamalis et al. 2001b). Οι ισχυρές ανωμαλίες λανθανίου και ζirkονίου στην υποθαλάσσια περιοχή της Νέας Περάμου έως τα Λουτρά Ελευθερών οδήγησε το Ι.Γ.Μ.Ε. σε διεξαγωγή έρευνας στη συγκεκριμένη περιοχή, κατά τη χρονική περίοδο 1996-2000, και τον εντοπισμό πολυμεταλλικών ορυκτών πρώτων υλών στην παράκτια ζώνη. Τέλος, οι Papadopoulos et al. (2015a, b, d, 2019), Tzifas et al. (2019) πραγματοποίησαν μελέτες που αποσκοπούν στη μέτρηση της φυσικής ραδιενέργειας και στη λεπτομερή γεωχημική ανάλυση εμπλουτισμένων κλασμάτων άμμου με σκοπό τον προσδιορισμό της πηγής προέλευσης των άμμων.

Σύμφωνα με τους Stouraiti et al. (2020) το μέγιστο ποσοστό απόληψης REE με τη χρήση μαγνητικού διαχωρισμού μπορεί να φθάσει έως και 92% La, 91% Ce και 87% Nd. Οι Papadopoulos et al. (2015c, d) μέτρησαν υψηλά ποσοστά ραδιενέργειας στις παραλίες της περιοχής, που μπορεί να φθάσουν τα 4.488 Bq/kg, γεγονός που καθιστά τα ιζήματα, αυτά με τα υψηλότερα μετρηθέντα ποσοστά ραδιενέργειας στον Ελλαδικό χώρο.

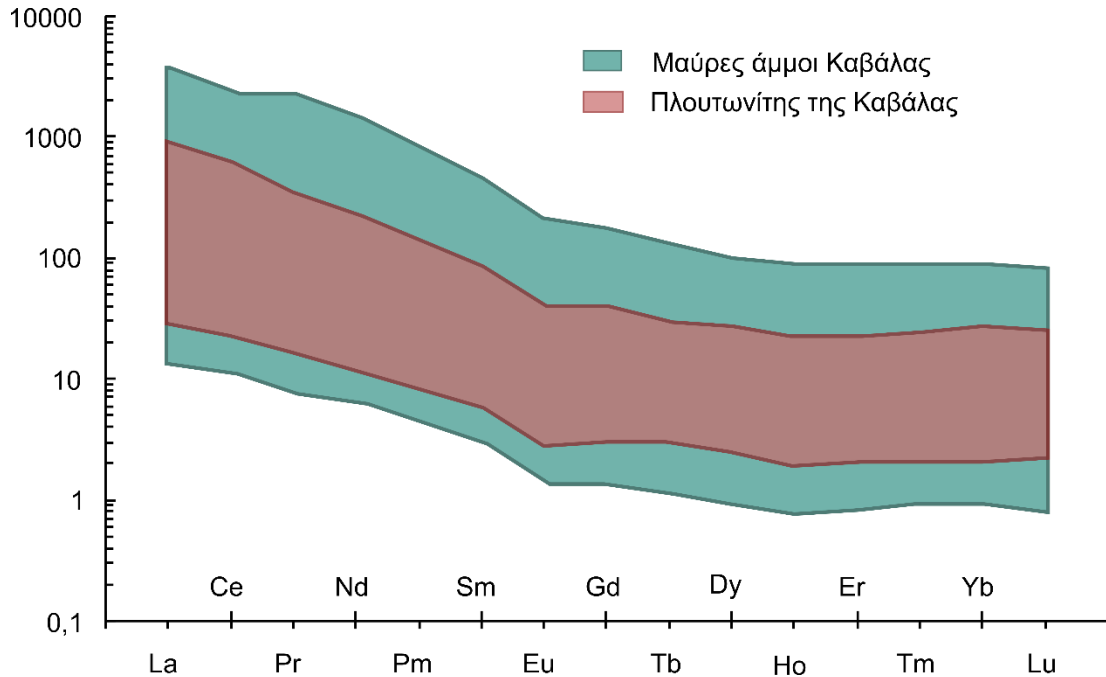
5.2 Προέλευση των μαύρων άμμων

Οι διακυμάνσεις στις ποσότητες που εμφανίζονται τα βαριά ορυκτά στην εκάστοτε παραλία υποδηλώνουν τις διαφορές που υπάρχουν στην απόσταση από τα ρέματα, τα οποία αποτελούν το μέσο μεταφοράς τους από την πηγή, καθώς και της έντασης και κατεύθυνσης

του θαλάσσιου κυματισμού που σποραδικά δημιουργεί ορίζοντες εμπλουτισμένους σε βαριά ορυκτά (Papadopoulos et al. 2015b).

Πηγή προέλευσης των ορυκτών των σπανίων γαιών θεωρείται ο πλουτωνίτης της Καβάλας, ο οποίος μέσα από τις διεργασίες της διάβρωσης προσφέρει το υλικό, το οποίο μεταφέρεται μαζί με τα ελαφριά υλικά. Στη συνέχεια, η απομάκρυνση των ελαφριών υλικών και ο εμπλουτισμός στα βαριά επιτυγχάνεται από τη δράση της θάλασσας και του ανέμου, με αποτέλεσμα να αποτίθενται ορίζοντες πλούσιοι σε σκουρότερα ορυκτά που ξεχωρίζουν σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό. Ο βαθμός εμπλουτισμού είναι μεταβαλλόμενος και ποικίλει εποχιακά, καθώς εξαρτάται από την ένταση της δράσης των κυμάτων και την κατεύθυνση των ανέμων.

Το διάγραμμα σπανίων γαιών του Σχήματος 5.1, κανονικοποιημένο ως προς τον χονδρίτη (Sun and McDonough 1989), των δειγμάτων μαύρων άμμων και του πλουτωνίτη της Καβάλας από τους Papadopoulos et al. (2015b) υποδεικνύει όμοια μοτίβα κατανομής των REE. Ορισμένα από τα δείγματα μαύρων άμμων περιέχουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες REE σε σχέση με το πέτρωμα, ενώ άλλα εμφανίζονται ξεπλυμένα σε REE, με τον αλλανίτη να παίζει κυρίαρχο ρόλο στη διαμόρφωση των περιεκτικότητων REE.



Σχήμα 5.1 Κανονικοποιημένο διάγραμμα σπανίων γαιών ως προς τον χονδρίτη (Sun and McDonough 1989) για τον πλουτωνίτη και τις μαύρες άμμους της Καβάλας (τροποποιημένο από Papadopoulos et al. 2015b).

Σύμφωνα με τον Papadakis (1975) οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αλλανίτη προέρχονται από πηγματιτικές φλέβες που διεισδύουν στο όρος Σύμβολο, ενώ οι αλλοτριόμορφοι κόκκοι πιθανότατα προέρχονται από τα ορυκτά συστατικά του πλουτωνίτη. Η προέλευση των ιδιόμορφων κόκκων επιδότου θεωρείται μεταμορφική, ενώ οι ακανόνιστοι κόκκοι προέρχονται από τις υδροθερμικές εξαλλοιώσεις ορυκτών του πλουτωνίτη του Συμβόλου. Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι στο μεγαλύτερο ποσοστό οι κόκκοι αμφιβόλου προέρχονται από τον πλουτωνίτη του Συμβόλου, όμως πιθανές πηγές θεωρούνται και τα πυριγενή σώματα στην περιοχή της Δράμας και των Σερρών, τα οποία εμφανίζουν κοινά ορυκτολογικά στοιχεία. Μοναζίτης, θορίτης, ζirkόνιο και τιτανίτης αποτελούν συνοδά ορυκτά του πλουτωνίτη, ενώ οι γρανάτες πιθανόν προέρχονται από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο της περιοχής.

5.3 Περιεκτικότητα των μαύρων άμμων σε ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες

Η παρούσα μελέτη του μαγνητικού κλάσματος δειγμάτων μαύρης άμμου από τις παραλίες στις περιοχές Κάριανη, Πύργος, Μυρτόφυτο, Ελαιοχώρι, Αγία Μαρίνα και Νέα Πέραμος έδειξε ότι η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων απαρτίζεται από αμφίβολο, επίδοτο, αιματίτη, γκαϊτίτη, μαρμαρυγία, αλλανίτη-(Ce), γρανάτη, τιτανίτη, ζirkόνιο, μοναζίτη-(Ce), - (La), ιλμενίτη, ρουτίλιο, μαγνητίτη, χλωρίτη και θορίτη. Οι κύριες ορυκτές φάσεις που φέρουν REE είναι ο αλλανίτης-(Ce), σε ποσοστό 2-5 κβ.% του μαγνητικού κλάσματος, και το πλούσιο σε REE επίδοτο. Η συγκέντρωση του αλλανίτη και του επιδότου στο ολικό δείγμα μαύρων άμμων, συμπεριλαμβανομένου του μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος, κατ' εκτίμηση υπολογίζεται να κυμαίνεται στα 1-2 κβ.% και 4-10 κβ.%, αντίστοιχα.

Ο μοναζίτης και ο θορίτης συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό στην περιεκτικότητα σε REE, καθώς συναντώνται σε πολύ μικρό βαθμό, κυρίως μέσα σε αλλανίτη. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζουν και οι μελέτες των Papadopoulos et al. (2019), Tzifas et al. (2019) και Stouraiti et al. (2020). Οι αναλύσεις με LA-ICP-MS που πραγματοποιήθηκαν από τους Papadopoulos et al. (2015b), (2019) και Tzifas et al. (2019) υπέδειξαν ότι ο τιτανίτης και το ζirkόνιο περιέχουν, επίσης, στο πλέγμα τους ποσότητες REE.

Οι ποσότητες των ορυκτών των σπανίων γαιών στα έξι δείγματα δείχνουν ισχυρές μεταβολές, οι οποίες εξαρτώνται από την απόσταση στην οποία βρίσκεται η εκάστοτε περιοχή δειγματοληψίας από τον πλουτωνίτη της Καβάλας, ο οποίος θεωρείται η κύρια πηγή τροφοδοσίας του αλλανίτη-(Ce), του επιδότου, του μοναζίτη-(Ce), μοναζίτη-(La), και θορίτη των άμμων. Το δείγμα KVL1 από την παραλία της Κάριανης, η οποία βρίσκεται στη μεγαλύτερη απόσταση από τον πλουτωνίτη της Καβάλας, παρουσιάζει τις μικρότερες

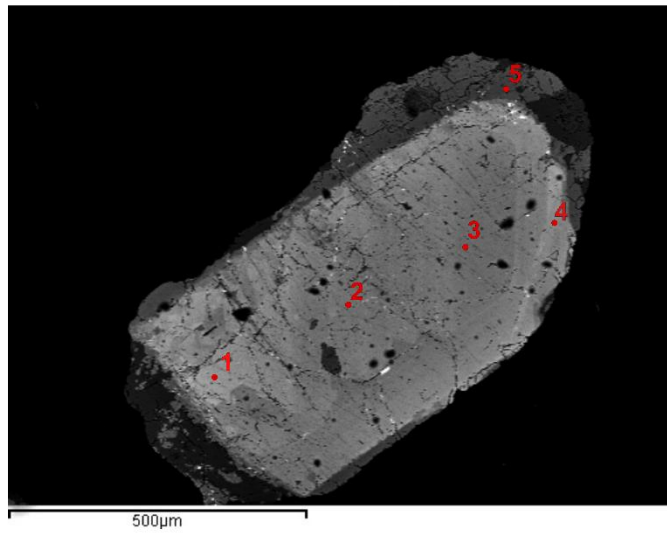
συγκεντρώσεις σε αλλανίτη και επίδοτο σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Η κύρια ορυκτή φάση που παρουσιάζεται είναι ο γρανάτης, με πιθανότερη προέλευση τα μεταμορφωμένα πετρώματα, κυρίως του γνευσίου, της ευρύτερης περιοχής. Τη μέγιστη συγκέντρωση αλλανίτη-(Ce) παρουσιάζει το δείγμα KVL4 από την παραλία του Ελαιοχωρίου. Στην περιοχή αυτή συχνές είναι οι μικρές εμφανίσεις του πλουτωνίτη ακόμα και στην περιοχή που φτάνει ο κυματισμός της θάλασσας.

5.4 Χημικές μεταβολές των κόκκων αλλανίτη

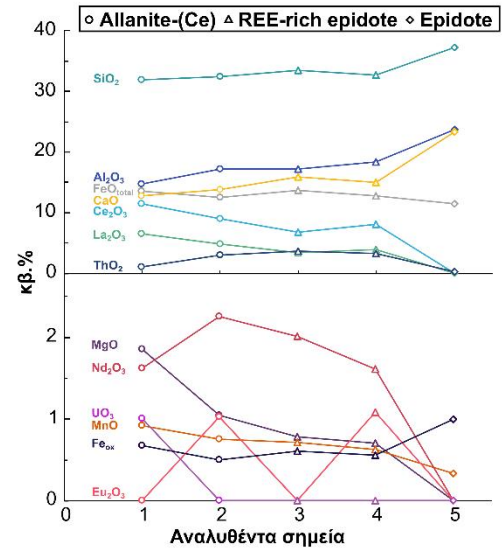
Ο αλλανίτης είναι το πιο περίπλοκο μέλος της ομάδας ορυκτών του επιδότου. Στη θέση A2 το Ca^{2+} αντικαθίσταται από τρισθενή άτομα REE, Th και U. Η χημική ισορροπία μετά την ετεροσθενή αυτή αντικατάσταση επέρχεται με την αντικατάσταση δισθενών κατιόντων, από τρισθενή, στις θέσεις M. Οι αντικαταστάσεις γίνονται ανάμεσα σε κατιόντα Al^{3+} , Fe^{3+} και Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Ο μηχανισμός αυτός των αντικαταστάσεων περιγράφεται με τον γενικό τύπο $\text{A}2^{2+} + \text{M}3^{3+} \leftrightarrow \text{A}2^{3+} + \text{M}3^{2+}$ (Petrik et al. 1995, Gieré and Sorensen 2004).

Οι σκοτεινές περιοχές στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των κόκκων αλλανίτη-(Ce) παρουσιάζουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και χαμηλότερα ποσοστά LREE_2O_3 , FeO και MgO , συγκριτικά με τις φωτεινότερες. Συγκρίνοντας τις φωτεινές και σκοτεινές περιοχές των κόκκων αλλανίτη-(Ce), συμπεριλαμβανομένου και των πλούσιων σε REE επιδότων και τα επίδοτα, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε REE συσχετίζεται αρνητικά με το Ca (Σχ. 5.2).

Η γραφική απεικόνιση των λόγων των κατιόντων $\text{REE}^+ \text{ Y}$ προς τα συνολικά κατιόντα της θέσης A, σε σχέση με τα δισθενή κατιόντα της θέσης M προς τα συνολικά κατιόντα της θέσης M, φανερώνει την ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους ($R^2 = 0,95$) και υποδεικνύει την παρουσία στερεών φάσεων μεταξύ των ακραίων μελών, αλλανίτη και επίδοτο, καθώς τα δεδομένα κατανέμονται στην περιοχή μεταξύ επίδοτο και αλλανίτη (Σχ. 5.3). Η μετάθεση των προβαλλόμενων σημείων από την ιδεατή θέση του αλλανίτη οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε Fe^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του αλλανίτη-(Ce) στις θέσεις M.

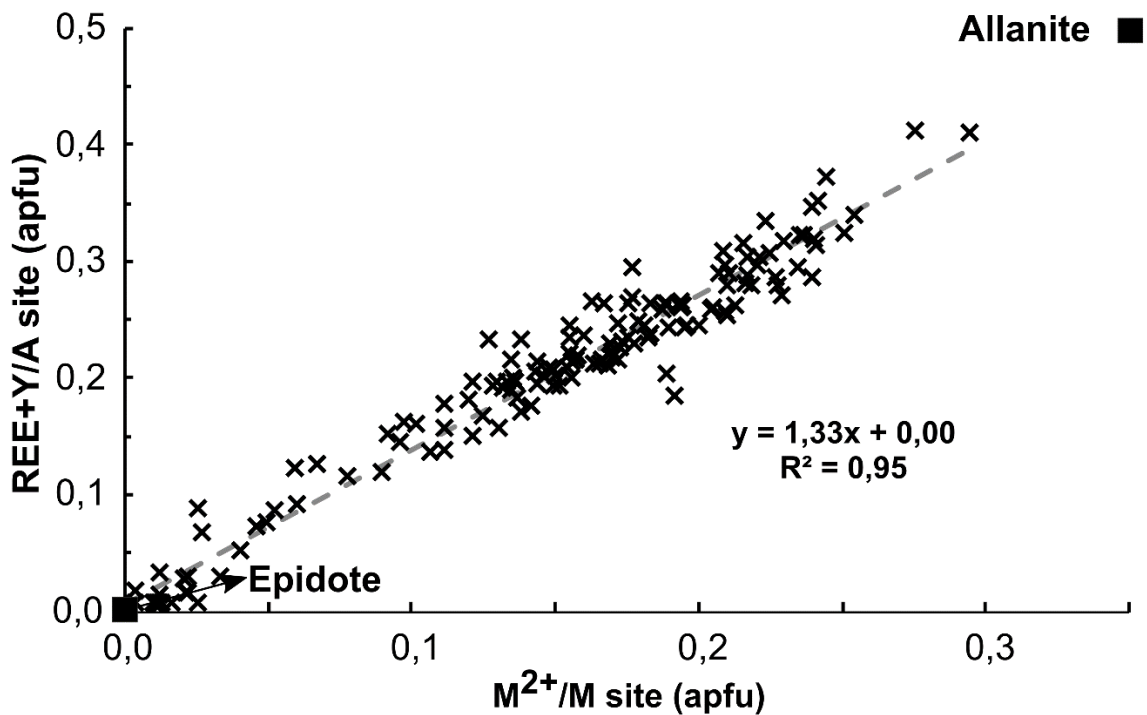


(α)



(β)

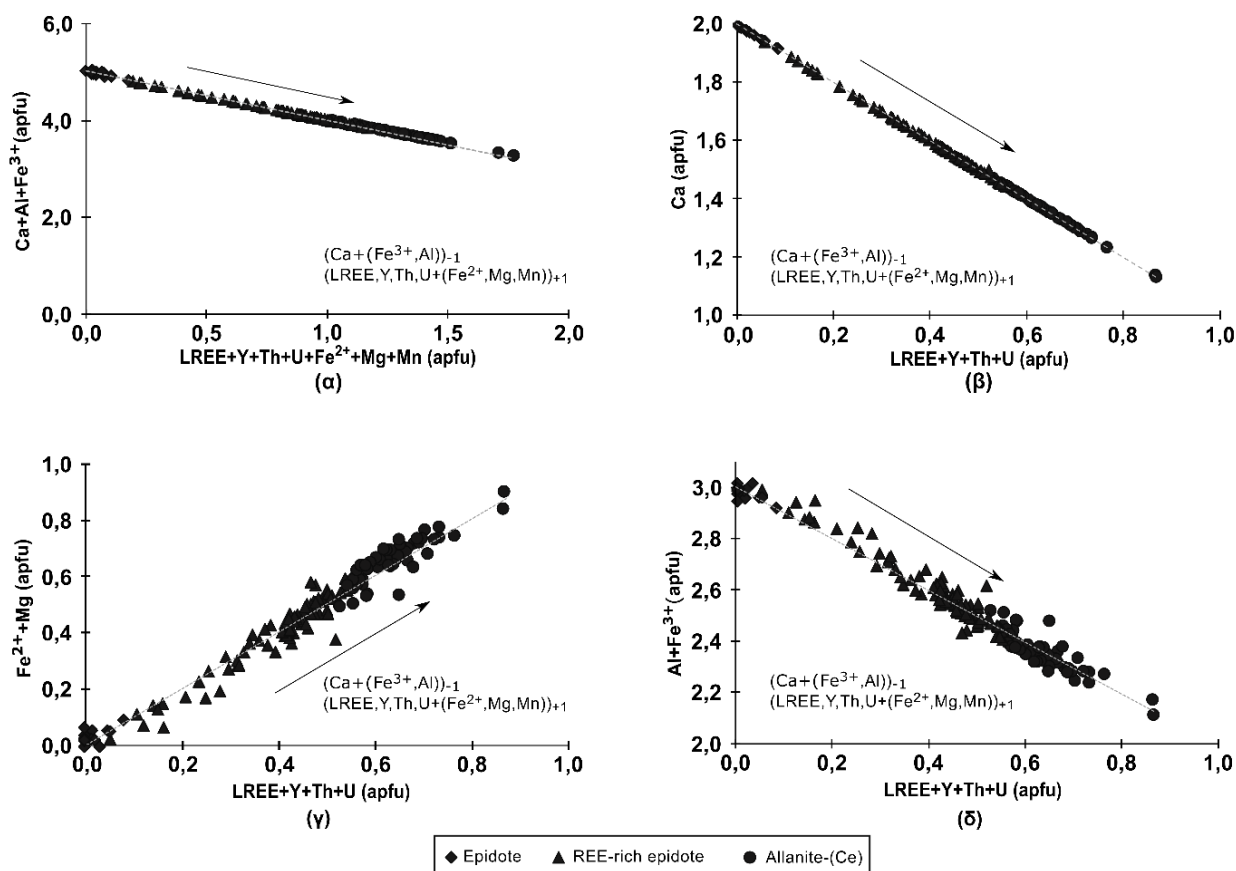
Σχήμα 5.2 (α) Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων κόκκου ορυκτού με αναγραφόμενα τα σημεία αναλύσεων, (β) Διακυμάνσεις των οξειδίων ανά αναλυθέν σημείο του κόκκου (Peristeridou et al. 2022c).



Σχήμα 5.3 Διάγραμμα κατανομής κατιόντων REE+Y/A θέση σε σχέση με τα δισθενή κατιόντα M²⁺/M θέση. Τα τετράγωνα υποδεικνύουν την ιδανική σύσταση των ακραίων μελών του επιδότου και του αλλανίτη (Peristeridou et al. 2022c, κατά Gieré and Sorensen 2004).

Ο αναλυτικός μηχανισμός αντικατάστασης των κατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα της ομάδας ορυκτών του επιδότου φαίνεται στο Σχήμα 5.4α. Από τη γραφική απεικόνιση φαίνεται

η τέλεια συσχέτιση με αρνητική γραμμή τάσης που ακολουθεί ο μηχανισμός αντικατάστασης και ρυθμίζεται από τον τύπο $(Ca + (Fe^{3+}, Al))_{-1}(LREE, Y, Th, U + (Fe^{2+}, Mg, Mn))_{+1}$. Επίσης, στο Σχήμα 5.4β φαίνεται η αρνητική συσχέτιση των κατιόντων Ca και REE+Y+Th+U στη θέση A2 των ορυκτών της ομάδας τους επιδότου.



Σχήμα 5.4 Διαγράμματα πιθανών μηχανισμών αντικατάστασης των κατιόντων για την ομάδα ορυκτών του επιδότου από την περιοχή της Καβάλας. (α) Ca+Al+Fe³⁺ vs. LREE+Y+Th+U+Fe²⁺+Mg+Mn, (β) Ca vs. LREE+Y+Th+U, (γ) Fe²⁺+Mg+Mn vs. LREE+Y+Th+U, (δ) Al+Fe³⁺ vs. LREE+Y+Th+U (Peristeridou et al. 2022a,b,c).

Τα κατιόντα δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) στη θέση M3 επεκτείνουν τη δομή του αλλανίτη, ώστε να φιλοξενηθούν οι σπάνιες γαίες στην κρυσταλλική θέση A2. Η ανισορροπία φορτίου από την αντικατάσταση αυτή αντισταθμίζεται από το Mg, Mn στη θέση M3. Αυτός ο μηχανισμός χημικής ισορροπίας περιγράφεται στο Σχήμα 5.4γ, όπου φαίνεται η θετική συσχέτιση που παρουσιάζει η περιεκτικότητα σε Fe²⁺+ Mg+ Mn συγκριτικά με το άθροισμα των κατιόντων LREE+Y+Th+U. Αντιθέτως, το Σχήμα 5.4δ υποδεικνύει τον ελάσσονος σημασίας μηχανισμό αντικατάστασης του αθροίσματος Al+Fe³⁺ ως προς τα στοιχεία LREE+Y+Th+U.

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου από τις μαύρες άμμους παραλιών του Νομού Καβάλας θεωρείται ότι προέρχονται από τον εγγύς πλουτωνίτη της Καβάλας. Σε πολλούς κόκκους οι αλλανίτες-(Ce) απαντώνται ως πυρήνες, που σταδιακά μεταπίπτουν σε επίδοτο πλούσιο σε REE και τελικά στην περιφέρεια του κόκκου σε επίδοτο με ελάχιστες ή και μηδαμινές ποσότητες REE. Αυτή η ζωνώδης δομή είναι χαρακτηριστική για τα μαγματικής προέλευσης επίδοτα και αντανακλά πιθανώς την μεταβολή του περιεχομένου σε LREE του τήγματος κατά την κλασματική κρυστάλλωση του αλλανίτη (Gieré and Sorensen 2004).

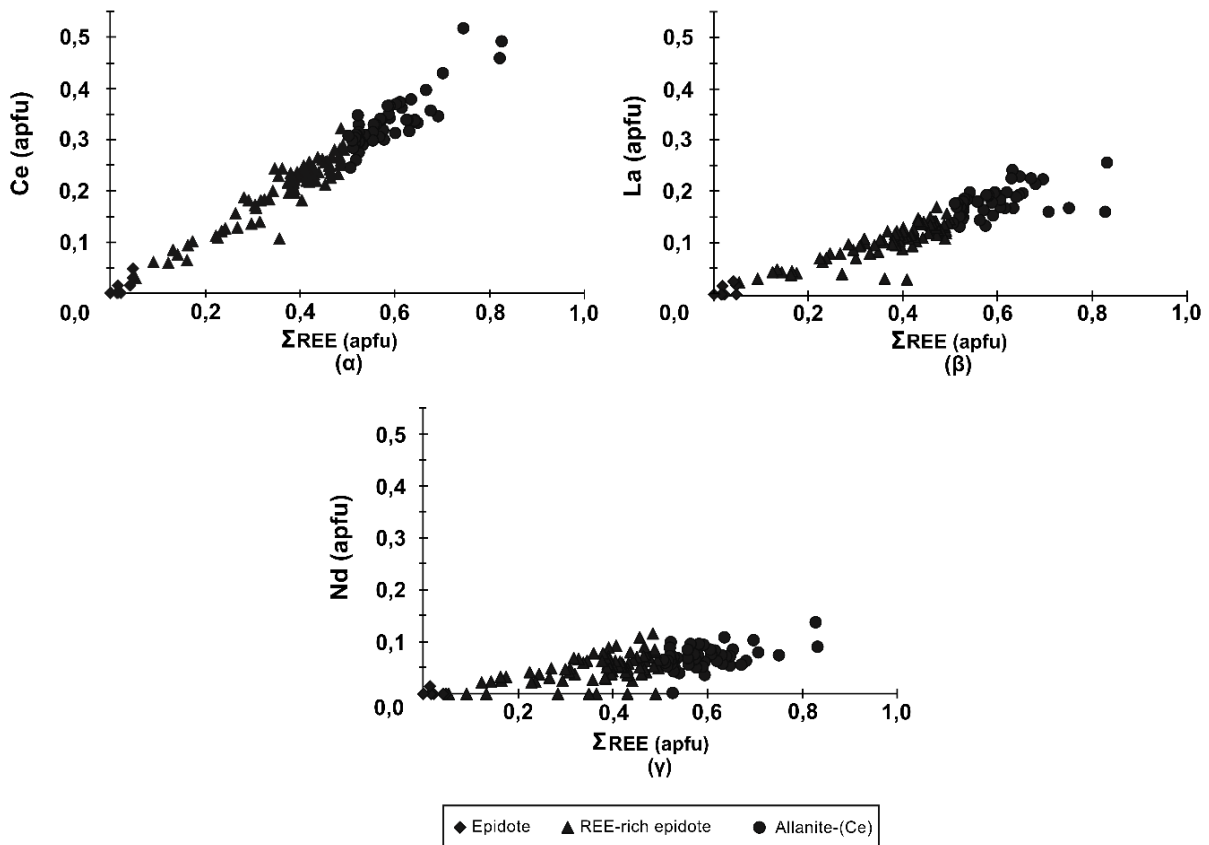
Επιπλέον, πολλοί κρύσταλλοι αλλανίτη-(Ce) εμφανίζουν ανομοιογενείς εσωτερικούς χρωματισμούς στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ανοιχτόχρωμου και σκουρόχρωμου γκρι με ακανόνιστα μεταξύ τους όρια. Η χαμηλή φωτεινότητα οφείλεται στην έκπλυση των REE στον αλλανίτη-(Ce), όπως περιγράφεται και από τον Poitrasson (2002). Αυτές οι εσωτερικές ακανόνιστες διακυμάνσεις της χημικής σύστασης του εκάστοτε κόκκου πιθανώς δημιουργούνται από υδροθερμικά ρευστά που διεισδύουν δια μέσου των διακλάσεων στο εσωτερικό των κόκκων και προκαλούν την απομάκρυνση των REE.

Η υψηλή περιεκτικότητα των αλλανιτών-(Ce) σε θόριο υποδηλώνει τη μεταμεικτική τους φύση που έχει ως αποτέλεσμα στην έκπλυση των ελαφρών σπανίων γαιών και τον εμπλουτισμό ορισμένων κόκκων σε Th και Y. Από τα διαγράμματα του Σχήματος 5.4α φαίνεται ότι ο μηχανισμός χημικής μεταβολής που ακολουθείται από τον αρχικό αλλανίτη-(Ce) και τα υδροθερμικά ρευστά περιγράφεται από την αντίδραση $LREE^{3+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$ (Poitrasson 2002, Chen and Zhou 2014). Η υδροθερμική δράση τεκμηριώνεται από την εμφάνιση μοναζίτη, σεραλίτη και θορίτη στις κατακλάσεις του αλλανίτη-(Ce). Η δημιουργία αυτών των ορυκτών φάσεων έγινε μετά το σχηματισμό του αλλανίτη-(Ce), με τη δράση των υδροθερμικών ρευστών που εισήλθαν στο πλέγμα του αλλανίτη, απομάκρυναν τις LREE από αυτόν και εναπόθεσαν φωσφορικά ορυκτά πλούσια σε LREE και θορίτη στις κατακλάσεις του (Sawka et al. 1984, Poitrasson 2002, Chen and Zhou 2014).

5.5 Σπάνιες γαίες

Η γραφική απεικόνιση των τριών πιο συχνά εμφανιζόμενων στοιχείων των σπανίων γαιών (Ce, La, Nd) σε σχέση με τη συνολική ποσότητα των σπανίων γαιών στα ορυκτά της ομάδας του επιδότου από τις μαύρες άμμους της Καβάλας, δείχνουν διαφορετικό ρυθμό μείωσης που εξαρτάται από την αφθονία του εκάστοτε στοιχείου και τον ατομικό τους αριθμό. Το Ce και το La παρουσιάζουν μια ισχυρή θετική συσχέτιση με τη συνολική ποσότητα REE (Σχ. 5.5α, β), υποδηλώνοντας ότι αυτά τα δύο στοιχεία κυριαρχούν έναντι των υπόλοιπων REE και παίζουν

το σημαντικότερο ρόλο στη ρύθμιση των συνολικών ποσοτήτων. Στο Σχήμα 5.5γ το Nd παρουσιάζει αρχικά μια πιο ελαφριά θετική συσχέτιση με τις συνολικές REE, η οποία στη συνέχεια μειώνεται, υποδηλώνοντας το μικρότερο ποσοστό συμμετοχής του Nd.

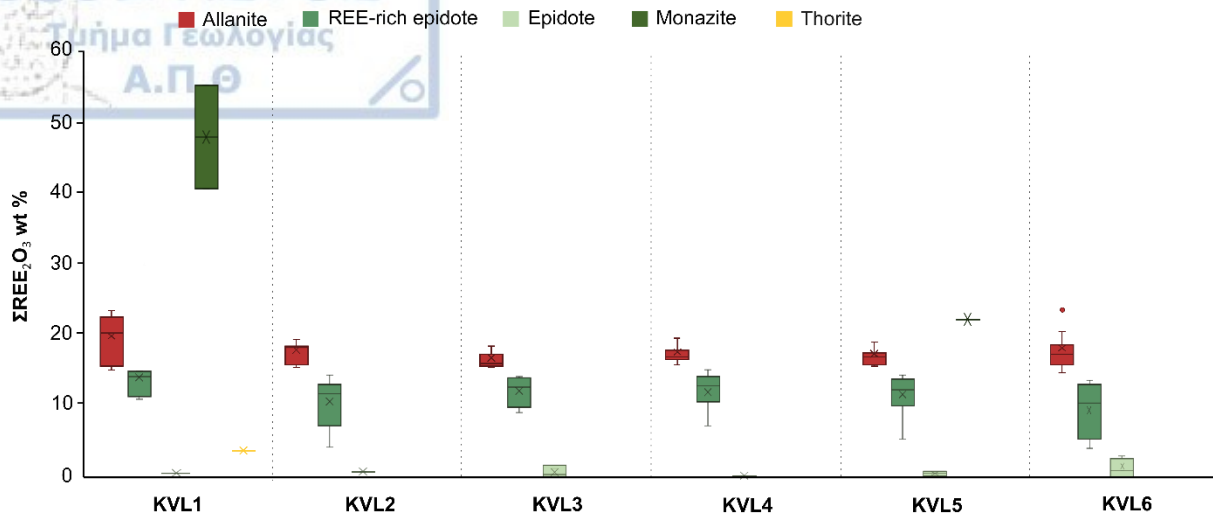


Σχήμα 5.5 Διαγράμματα σχέσης μεταξύ: **(α)** Ce και ΣREE, **(β)** La και ΣREE και **(γ)** Nd και ΣREE των ορυκτών της ομάδας του επιδότου από τις μαύρες άμμους του Νομού Καβάλας (Peristeridou et al. 2022a).

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των σημειακών χημικών αναλύσεων των κόκκων αλλανίτη-(Ce), του πλούσιου σε σπάνιες γαίες επιδότου, του μοναζίτη και του θορίτη. Από το θηκόγραμμα του Σχήματος 5.6 και τα στοιχεία του Πίνακα 5.1, φαίνεται ότι ο μοναζίτης είναι το πιο εμπλουτισμένο σε REE ορυκτό. Στους αλλανίτες του δείγματος KVL1 συναντάμε τη μεγαλύτερη διακύμανση των σπανίων γαιών, φτάνοντας τις υψηλότερες καταγραφόμενες τιμές.

Πίνακας 5.1 Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία σπανίων γαιών για τα ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες στη χημική τους σύσταση. Min= ελάχιστο, Q1= πρώτο τεταρτημόριο, Q2= δεύτερο τεταρτημόριο (διάμεσος), Q3= τρίτο τεταρτημόριο, Max= μέγιστο, R= εύρος (max-min), IQR= ενδοτεταρτημοριακό εύρος (Q3-Q1).

		Min	Q1	Q2 (median)	Q3	Max	R	IQR
KVL1	Αλλανίτης	15,16	16,02	20,29	21,63	23,41	8,25	5,61
	Πλούσιο σε REE επίδοτο	11,01	11,91	14,11	14,93	14,96	3,95	3,02
	Επίδοτο	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,00	0,00
	Μοναζίτης	40,68	44,31	47,95	51,58	55,21	14,52	7,26
	Θορίτης	3,82	3,82	3,82	3,82	3,82	0,00	0,00
KVL2	Αλλανίτης	16,04	15,49	18,25	18,45	19,32	3,28	2,96
	Πλούσιο σε REE επίδοτο	4,40	8,95	11,78	12,92	14,34	9,94	3,97
	Επίδοτο	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,00	0,00
	Μοναζίτης	-	-	-	-	-	-	-
	Θορίτης	-	-	-	-	-	-	-
KVL3	Αλλανίτης	15,52	15,70	16,05	16,35	18,41	2,89	0,65
	Πλούσιο σε REE επίδοτο	9,16	11,49	12,77	13,49	14,16	5,00	1,99
	Επίδοτο	0,00	0,00	0,49	1,59	1,79	1,79	1,59
	Μοναζίτης	-	-	-	-	-	-	-
	Θορίτης	-	-	-	-	-	-	-
KVL4	Αλλανίτης	15,78	16,72	17,05	17,68	19,57	3,79	0,97
	Πλούσιο σε REE επίδοτο	7,33	11,05	12,91	13,96	15,13	7,80	2,91
	Επίδοτο	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Μοναζίτης	-	-	-	-	-	-	-
	Θορίτης	-	-	-	-	-	-	-
KVL5	Αλλανίτης	15,75	15,88	16,98	17,41	19,08	3,33	1,53
	Πλούσιο σε REE επίδοτο	5,45	10,85	12,25	13,71	14,38	8,93	2,86
	Επίδοτο	0,00	0,35	0,70	1,05	1,40	1,40	0,70
	Μοναζίτης	22,22	22,22	22,22	22,22	22,22	0,00	0,00
	Θορίτης	-	-	-	-	-	-	-
KVL6	Αλλανίτης	14,77	15,83	17,31	18,67	23,23	8,46	2,84
	Πλούσιο σε REE επίδοτο	4,13	6,86	10,53	12,32	13,63	9,50	5,46
	Επίδοτο	0,00	0,38	1,03	1,93	3,05	3,05	1,54
	Μοναζίτης	-	-	-	-	-	-	-
	Θορίτης	-	-	-	-	-	-	-



Σχήμα 5.6 Θηκόγραμμα κατανομής σπανίων γαιών στα ορυκτά από τις παραλίες του Νομού Καβάλας.

Τα πλούσια σε σπάνιες γαίες επίδοτα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία στις περιεκτικότητές τους σε REE. Οι υψηλότερες τιμές συναντώνται στο δείγμα KVL4. Κατά κύριο λόγο η κατανομή των ΣREE₂O₃ στους αλλανίτες-(Ce) και τα πλούσια σε REE επίδοτα παρουσιάζουν αρνητικής ασυμμετρίας, μη κανονική κατανομή, με εξαίρεση τις αναλύσεις των αλλανιτών-(Ce) από τα δείγματα KVL3 και KVL4, των οποίων η μέση τιμή είναι μικρότερη από την τιμή της διαμέσου των αναλύσεων.

Η ορυκτολογική μελέτη των μαύρων άμμων από παραλίες του Νομού Καβάλας, στη Βόρεια Ελλάδα, επιδεικνύει την παρουσία του αλλανίτη 1-2 κβ.% στο ολικό δείγμα και 2-5 κβ.% στο μαγνητικό κλάσμα ως το κύριο ορυκτό που φέρει στη χημική του σύσταση LREE (Ce, La, Nd), Th και U. Το δημήτριο υπερτερεί σε σχέση με τις υπόλοιπες REE, χαρακτηρίζοντας έτσι τον αλλανίτη ως δημητριούχο - αλλανίτη-(Ce). Υψηλότερες συγκεντρώσεις σε REE, αλλά σπανιότερη εμφάνιση χαρακτηρίζει τον μοναζίτη. Οι ορυκτοχημικές αναλύσεις των κόκκων μοναζίτη υπέδειξαν την επικράτηση είτε του Ce είτε του La, αλλά και την ύπαρξη στερεής ορυκτής φάσης ανάμεσα σε μοναζίτη-σεραλίτη με υψηλά ποσοστά Th. Χαμηλές συγκεντρώσεις σπανίων γαιών παρατηρήθηκαν επίσης στα πλούσια σε REE επίδοτα και στο θορίτη.

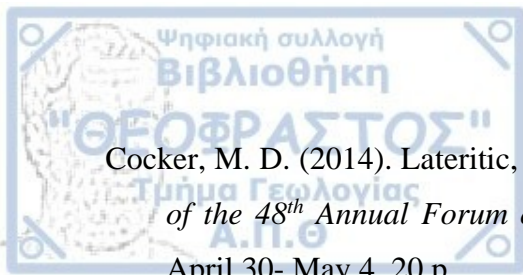
Στην πλειοψηφία των κόκκων, τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου χαρακτηρίζονται από ισχυρές χημικές διακυμάνσεις. Αυτές οι μεταβολές στη σύσταση οφείλονται στη διακύμανση των συγκεντρώσεων των στοιχείων Ca, Al, Fe³⁺ και REE, καθώς και άλλων δευτερευόντων στοιχείων που αποτυπώνονται και στις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με την ύπαρξη χρωματικών διακυμάνσεων στο εσωτερικό των κόκκων, υποδηλώνοντας την παρουσία πολλαπλών στερεών ορυκτών φάσεων ανάμεσα στα ακραία μέλη του αλλανίτη και του επιδότου. Ο μηχανισμός του τύπου [Ca+(Fe³⁺,Al)]₋₁[(REE,Y,Th,U)+(Fe²⁺,Mg,Mn)]₋₁ διέπει την αντικατάσταση των στοιχείων στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών της ομάδας του επιδότου. Η υψηλή συμμετοχή του Th και ο αυξημένος λόγος Fe_{ox} (>0,5) είναι συνήθη στη χημική σύσταση του μεταμεικτικού αλλανίτη. Ο υπολογισμός υψηλής συγκέντρωσης Fe³⁺ στο πλέγμα δείχνει τη μετατόπιση της σύστασης του αλλανίτη-(Ce) προς φερριαλλανίτη-(Ce).

Από τις σημειακές ορυκτοχημικές αναλύσεις και την εμφάνιση των πλούσιων σε REE ορυκτών από τις μαύρες άμμους της Καβάλας, συμπεραίνεται η μαγματική προέλευση των ορυκτών της ομάδας του επιδότου, που αποτυπώνεται στους κόκκους που παρουσιάζουν ζωνώδη δομή με τις σπάνιες γαίες να φθίνουν προς τα περιθώρια τους. Η υδροθερμική εξαλλοίωση επιβεβαιώνεται από τις διακυμάνσεις στις περιεκτικότητες των REE, χωρίς να παρουσιάζουν ζωνώδη κατανομή, αλλά συχνά ελαττώνονται κατά μήκος διακλάσεων, μέσα από τις οποίες κυκλοφόρησαν τα ρευστά. Στη δράση υδροθερμικών ρευστών μπορεί να αποδοθεί και η παρουσία ορυκτών όπως ο μοναζίτης, ο θορίτης και το ζirkόνιο στις κατακλάσεις των αλλανιτών-(Ce). Τα ρευστά απέσπασαν τις σπάνιες γαίες από το πλέγμα του αλλανίτη και απέθεσαν τις νέες φάσεις ορυκτών στις κατακλάσεις του.



- Aggelatou, V., Papamanoli, S., Stouraiti, C. & Papavasileiou, K. (2018). REE distributions in the black sands of Kavala coastal zone, northern Greece: Mineralogical and geochemical characterization of beneficiation products. In *Proceedings of the 1st International Electronic Conference on Mineral Science, virtual*, 16-31 July 2018.
- Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré, R., Heuss-Assichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, M. & Pasero, M. (2006). Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy*, 18(5), 551-567.
- Arvaniditis, N., & Goodenough, K. (2014). Unlocking the potential of rare earth resources in Europe. In *Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference*, Milos, Greece, 4-7 Sept 2014, 48-56.
- Barakos, G., Mischo, H., & Gutzmer, J. (2016). An outlook on the rare earth elements mining industry. *AusIMM Bulletin*, (Apr), 62-66.
- Barakos, G., Mischo, H., & Gutzmer, J. (2018). A forward look into the US rare-earth industry; how potential mines can connect to the global REE market. *Min Eng*, 30-37.
- Bárdossy G. (1982) "Karst Bauxites, Bauxite Deposits on Carbonate Rocks". Elsevier: *Amsterdam, The Netherlands*, 14, 441.
- Bea, F. (1996). Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of petrology*, 37(3), 521-552.
- Bea, F. (2015). Geochemistry of the lanthanide elements. *XXXV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía*, 30 de junio al 3 de julio de 2015. Huelva, Spain.
- Beniest, A., Brun, J. P., Smit, J., Deschamps, R., Hamon, Y., Crombez, V., & Gorini, C. (2015, April). Structure and seismic stratigraphy of deep Tertiary basins in the northern Aegean Sea. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, p. 746.
- Bonsall, T. A., Spry, P. G., Voudouris, P. C., Tombros, S., Seymour, K. S., & Melfos, V. (2011). The geochemistry of carbonate-replacement Pb-Zn-Ag mineralization in the Lavrion district, Attica, Greece: Fluid inclusion, stable isotope, and rare earth element studies. *Economic Geology*, 106(4), 619-651.
- Brun, J. P., & Sokoutis, D. (2007). Kinematics of the southern Rhodope core complex (North Greece). *International Journal of Earth Sciences*, 96(6), 1079-1099.
- Brun, J. P., & Sokoutis, D. (2018). Core complex segmentation in North Aegean, a dynamic view. *Tectonics*, 37(6), 1797-1830.

- Brun, J. P., Faccenna, C., Gueydan, F., Sokoutis, D., Philippon, M., Kydonakis, K., & Gorini, C. (2016). The two-stage Aegean extension, from localized to distributed, a result of slab rollback acceleration. *Canadian journal of earth sciences*, 53(11), 1142-1157.
- Burg, J. P. (2012). Rhodope: From Mesozoic convergence to Cenozoic extension. Review of petro-structural data in the geochronological frame. *Journal of the Virtual Explorer*, 42(1), 1-44.
- Burg, J. P., Ricou, L. E., Ivano, Z., Godfriaux, I., Dimov, D., & Klain, L. (1996). Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. *Terra Nova*, 8(1), 6-15.
- Castor, S. B., & Hedrick, J. B. (2006). Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks: commodities, Markets, and Uses*, vol. 7, Society for Mining Mineralogy, United States, pp. 769-792.
- Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.
- Chen, W. T., & Zhou, M. F. (2014). Ages and compositions of primary and secondary allanite from the Lala Fe-Cu deposit, SW China: implications for multiple episodes of hydrothermal events. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(2), 1-20.
- Chi, R. A., Tian, J., Luo, X. P., Xu, Z. G., & He, Z. Y. (2012). The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 3(4), 1-13.
- Chiotis, E. D. (1984). A Middle Miocene thermal event in northern Greece confirmed by coalification measurements. *Geological Society, London, Special Publications*, 17(1), 815-818.
- Christofides, G., Neiva, A. M. R., Soldatos, T., & Eleftheriadis, G. (1995). Petrology of the Kavala plutonite (Eastern Macedonia, Greece). In *Proc. XV Congress CBGA*, Athens, Greece, 489-494.
- Christofides, G., Soldatos, T., Eleftheriadis, G., & Koroneos, A. (1998). Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanologica*, 10, 305-318.
- Clavier, N., Podor, R., & Dacheux, N. (2011). Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(6), 941-976.



Cocker, M. D. (2014). Lateritic, supergene rare earth element (REE) deposits. In *Proceedings of the 48th Annual Forum on the Geology of Industrial Minerals*, Scottsdale, Arizona, April 30- May 4, 20 p.

Cotton, S. (2013). *Lanthanide and actinide chemistry*. John Wiley & Sons, West Sussex, pp. 173-199.

Damhus, T., Hartshorn, R. M., Hutton, A. T., & Connelly, N. G. (2005). Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. *Chemistry International* vol. 27, no 6, 25-26.

Deady, E., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., & Wall, F. (2014). Rare Earth elements in Karst-bauxites: A novel untapped European resource?. In *Proceedings of the ERES 2014 : 1st conference on European Rare Earth Resources, Milos, Greece, 4-7 Sept 2014*. 364-375.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (Eds.). (1997). *Rock-forming minerals: disilicates and ring silicates*, volume 1B. Geological Society of London., London, UK. 615 p.

Dimades, E., & Zachos, S. (1985). Geological map of Rhodope 1: 200.000. Institute of Geological and Mining Research.

Dinter, D. A., & Royden, L. (1993). Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex. *Geology*, 21(1), 45-48.

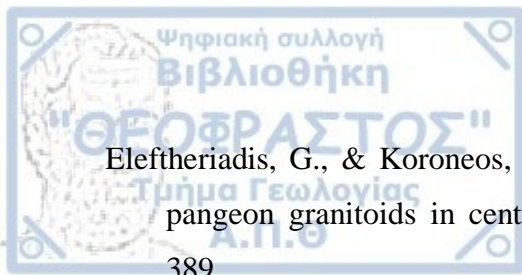
Dinter, D. A., Macfarlane, A., Hames, W., Isachsen, C., Bowring, S., & Royden, L. (1995). U-Pb and ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of the Symvolon granodiorite: Implications for the thermal and structural evolution of the Rhodope metamorphic core complex, northeastern Greece. *Tectonics*, 14(4), 886-908.

Dinter, D. A. (1998). Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, northeastern Greece: Origin of the north Aegean basin. *Geological society of America bulletin*, 110(9), 1208-1230.

Döbelin, N., & Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of applied crystallography*, 48(5), 1573-1580.

Dollase, W. A. (1971). Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 56(3-4_Part_1), 447-464.

Dostal, J. (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, 6(3), 34, 12 p.



- Eleftheriadis, G., & Koroneos, A. (2003). Geochemistry and petrogenesis of post-collision pangeon granitoids in central Macedonia, Northern Greece. *Geochemistry*, 63(4), 364-389.
- Eliopoulos, D. G., & Economou-Eliopoulos, M. (2000). Geochemical and mineralogical characteristics of Fe-Ni-and bauxitic-laterite deposits of Greece. *Ore Geology Reviews*, 16(1-2), 41-58.
- Eliopoulos, D., Economou, G., Tzifas, I., & Papatrechas, C. (2014). The potential of rare earth elements in Greece. In *Proceedings of the ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece*, p. 308.
- Emsley, J. (2001). *Nature's Building Blocks: An AZ Guide to the Elements*, 3rd edition Oxford University Press, New York, US.
- Ercit, T. S. (2002). The mess that is "allanite". *The Canadian Mineralogist*, 40(5), 1411-1419.
- Ersoy, E. Y., & Palmer, M. R. (2013). Eocene-Quaternary magmatic activity in the Aegean: Implications for mantle metasomatism and magma genesis in an evolving orogeny. *Lithos*, 180, 5-24.
- Filippidis, A., Misaelides, P., Clouvas, A., Godelitsas, A., Barbayiannis, N., & Anousis, I. (1997). Mineral, chemical and radiological investigation of a black sand at Touzla Cape, near Thessaloniki, Greece. *Environmental Geochemistry and Health*, 19(2), 83-88.
- Franz, G., & Liebscher, A. (2004). Physical and Chemical Properties of the Epidote Minerals- An Introduction-. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 56(1), 1-82.
- Gamaletsos, P. N., Godelitsas, A., Kasama, T., Kuzmin, A., Lagos, M., Mertzimekis, T. J., Göttlicher, J., Steininger, R., Xanthos, S., Pontikes, Y., Angelopoulos, G. N., Zarkadas, C., Komelkov, A., Tzamos, E. & Philippidis, A. (2016). The role of nano-perovskite in the negligible thorium release in seawater from Greek bauxite residue (red mud). *Scientific reports*, 6(1), 1-13.
- Gamaletsos, P., Godelitsas, A., Mertzimekis, T. J., Göttlicher, J., Steininger, R., Xanthos, S., Berndt, J., Klemme, S., & Bárdossy, G. (2011). Thorium partitioning in Greek industrial bauxite investigated by synchrotron radiation and laser-ablation techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(24), 3067-3073.
- Georgiev, N., Henry, B., Jordanova, N., Jordanova, D., & Naydenov, K. (2014). Emplacement and fabric-forming conditions of plutons from structural and magnetic fabric analysis: A case study of the Plana pluton (Central Bulgaria). *Tectonophysics*, 629, 138-154.

- Gieré, R., & Sorensen, S. S. (2004). Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 56(1), 431-493.
- Goodenough, K. M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., Deady, E.A., Sadeghi, M., Schiellerup, H., Müller, A., Bertrand, G., Arvanitidis, N., Eliopoulos, D.G., Shaw, R.A., Thrane, K. & Keulen, N. (2016). Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*, 72, 838-856.
- Goodenough, K. M., Wall, F., & Merriman, D. (2018). The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27(2), 201-216.
- Goonan, T. G. (2011). *Rare earth elements: End use and recyclability*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011-5094, 15 p.
- Graser, G., & Markl, G. (2008). Ca-rich ilvaite-epidote-hydrogarnet endoskarns: A record of late-magmatic fluid influx into the perisodic Ilímaussaq Complex, South Greenland. *Journal of Petrology*, 49(2), 239-265.
- Haldar, S. K. (2013). Chapter 2-economic mineral deposits and Host rocks. *Mineral exploration*. Boston: Elsevier, 23-39.
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3(4), 614-635.
- Haüy, R.J. (1801): «Traité de Minéralogie», Vol. 3, chez Louislibraire, Paris, p. 102-113.
- Henderson, P. (Ed.). (1984). *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, p 510.
- Hermann, J. (2002). Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical geology*, 192(3-4), 289-306.
- Herrmann, A. G. (1970). Yttrium and lanthanides. *Handbook of geochemistry*, 2(39), 57-71.
- Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2009). Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece. *Tectonophysics*, 473(1-2), 20-35.
- Hsu, L. C. (1992). Synthesis and stability of bastnaesites in a part of the system (Ce, La)-FHCO. *Mineralogy and Petrology*, 47(1), 87-101.
- Jolivet, L. & Brun, J. P. (2010). Cenozoic geodynamic evolution of the Aegean. *International Journal of Earth Sciences*, 99(1), 109-138.

- Jolivet, L., Faccenna, C., Huet, B., Labrousse, L., Le Pourhiet, L., Lacombe, O., Lecomte, E., Burov, E., Denèle, Y., Brun, J.P., Philippon, M., Paul, A., Salaün, G., Karabulut, H., Piromallo, C., Monié, P., Gueydan, F., Okay, A. I., Oberhänsli, R., Pourteau, A., Augier, R., Gadenne, L. & Driussi, O. (2013). Aegean tectonics: Strain localisation, slab tearing and trench retreat. *Tectonophysics*, 597, 1-33.
- Jones, A. P., Wall, F., & Williams, C. T. (1995). *Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits* (Vol. 7). Chapman & Hall, London, UK.
- 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.
- Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114.
- Jordens, A., Marion, C., Langlois, R., Grammatikopoulos, T., Rowson, N. A., & Waters, K. E. (2016). Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit. Part 1: Gravity and magnetic separation. *Minerals Engineering*, 99, 111-122.
- Kalatha, S., Perraki, M., Economou-Eliopoulos, M., & Mitsis, I. (2017). On the origin of bastnaesite-(La, Nd, Y) in the Nissi (Patitira) bauxite laterite deposit, Lokris, Greece. *Minerals*, 7(3), 45, 19 p.
- Kartashov, P. M., Ferraris, G., Ivaldi, G., Sokolova, E., & McCammon, C. A. (2002). Ferriallanite-(Ce), $\text{CaCeFe}^{3+}\text{AlFe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, a new member of the epidote group: description, X-ray and Mössbauer study. *The Canadian Mineralogist*, 40(6), 1641-1648.
- Kilias, A. D., Vamvaka, A., Falalakis, G., Sfeikos, A., Papadimitriou, E., Gkarlaouni, C. H., & Karakostas, B. (2015). The mesohellenic trough and the paleogene thrace basin on the rhodope massif, their structural evolution and geotectonic significance in the Hellenides. *J Geol Geosci*, 4, 1-17.
- Kim, P., Anderko, A., Navrotsky, A., & Riman, R. E. (2018). Trends in structure and thermodynamic properties of normal rare earth carbonates and rare earth hydroxycarbonates. *Minerals*, 8(3), p. 106.
- Kokkinakis, A. (1977). *Das Intrusivgebiet des Symvolon-Gebirges und von Kavala in Ostmakedonien, Griechenland* (Doctoral dissertation, Uitgever niet vastgesteld).
- Kokkinakis, A. (1980). Altersbeziehungen zwischen Metamorphosen, mechanischen Deformationen und Intrusionen am Suedrand des Rhodope-Massivs (Makedonien, Griechenland). *Geologische Rundschau*, 69(3), 726-744.

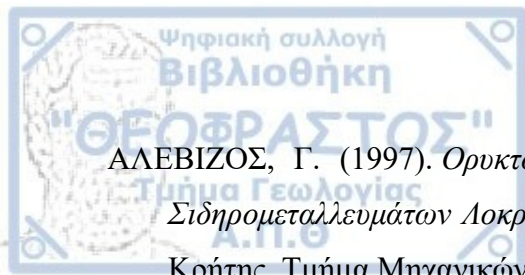
- Kounov, A., Wüthrich, E., Seward, D., Burg, J. P., & Stockli, D. (2015). Low-temperature constraints on the Cenozoic thermal evolution of the Southern Rhodope Core Complex (Northern Greece). *International journal of earth sciences*, 104(5), 1337-1352.
- Kronberg, P. (1970). Kavala Sheet. *Geological Map of Greece, Scale, 1(50.000)*, Institute of Geological and Mining Research.
- Kronberg, P., & Schenck, P. F. (1974). *Geological map of Greece: Nikisiani-Loutra Elevtheron sheets*. Institute of Geological and Mining Research.
- Kydonakis, K., Brun, J. P., & Sokoutis, D. (2015a). North Aegean core complexes, the gravity spreading of a thrust wedge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120(1), 595-616.
- Kydonakis, K., Brun, J. P., Sokoutis, D., & Gueydan, F. (2015b). Kinematics of Cretaceous subduction and exhumation in the western Rhodope (Chalkidiki block). *Tectonophysics*, 665, 218-235.
- Kyriakopoulos, K. (1987). A geochronological, geochemical and mineralogical study of some Tertiary plutonic rocks of the Rhodope massif and their isotopic characteristics. *University of Athens*, 343 p.
- Kyriakopoulos, K., Pezzino, A., & Del Moro, A. (1989). Rb-Sr geochronological, petrological and structural study of the Kavala plutonic complex (N. Greece), 545-560.
- Laskou, M., & Andreou, G. (2003). Rare earth element distribution and REE-minerals from the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece. In *Mineral Exploration and Sustainable Development, 7th Biennial SGA Meeting, Athens. Millpress, Rotterdam*, 89-92.
- Liati, A. (2005). Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the Rhodope zone of Northern Greece. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150(6), 608-630.
- Liu, Y., Chakhmouradian, A. R., Hou, Z., Song, W., & Kynický, J. (2019). Development of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): Insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace-element geochemistry. *Mineralium Deposita*, 54(5), 701-718.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. & Cordier, D. (2012). The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective. In *Non-Renewable Resource Issues*. Springer, Dordrecht, 131-155.
- Mariano, A. N. (1993). The Atomic Arrangement of Bastnasite-(Ce), Ce (CO₃) F, and Structural Elements of Synchysite-(Ce), Röntgenite-(Ce), and Parisite-(Ce). *American Mineralogist*, 78, 415-418.

- Melfos, V., & Voudouris, P. C. (2012). Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and rare metals in Greece. *Minerals*, 2(4), 300-317.
- Mills, S. J., Hatert, F., Nickel, E. H., & Ferraris, G. (2009). The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *European Journal of Mineralogy*, 21(5), 1073-1080.
- Miyawaki, R., & Nakai, I. (1993). Crystal structures of rare earth minerals. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 16, 249-518.
- Mooney, R. C. (1948). Crystal structures of a series of rare earth phosphates. *The Journal of Chemical Physics*, 16(10), 1003-1003.
- Mouchos, E., Wall, F., Williamson, B. J., & Palumbo-Roe, B. (2016). Easily leachable rare earth element phases in the Parnassus-Giona bauxite deposits, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 1952-1958.
- Naydenov, K., Peytcheva, I., von Quadt, A., Sarov, S., Kolcheva, K., & Dimov, D. (2013). The Maritsa strike-slip shear zone between Kostenets and Krichim towns, South Bulgaria—Structural, petrographic and isotope geochronology study. *Tectonophysics*, 595, 69-89.
- Neiva, A. M. R., Christofides, G., Eleftheriadis, G., & Soldatos, T. (1996). Geochemistry, of Granitic Rocks and Their Minerals from the Kavala Pluton, Northern Greece. *Chemie der Erde*, 56, 117-142.
- Neumann, H., Jensen, B. B., & Brunfelt, A. O. (1966). Distribution patterns of rare earth elements in minerals. *Rev. nor. geológ*, 50, 357-373.
- Ni, Y., Hughes, J. M., & Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80(1-2), 21-26.
- Orris, G. J., & Grauch, R. I. (2002). *Rare earth element mines, deposits and occurrences* (Open-File Report Vol. 2, No. 189). US Department of the Interior, US Geological Survey, 632-651.
- Papadakis, A. (1975). The black sands of Loutra Eleftheron near Kavala, Greece. *Sci. Ann. Fac. Phys. Math. Univ. Thessalon*, 15, 331-390
- Papadopoulos, A., Christofides, G., Koroneos, A., & Stoulos, S. (2014). Natural radioactivity distribution and gamma radiation exposure of beach sands from Sithonia Peninsula. *Open Geosciences*, 6(2), 229-242.
- Papadopoulos, A., Christofides, G., Koroneos, A., & Hauzenberger, C. (2015a). U, Th and REE content of heavy minerals from beach sand samples of Sithonia Peninsula (northern Greece). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 107-116.

- Papadopoulos, A., Christofides, G., Pe-Piper, G., Koroneos, A., & Papadopoulou, L. (2015b). Geochemistry of beach sands from Sithonia Peninsula (Chalkidiki, Northern Greece). *Mineralogy and Petrology*, 109(1), 53-66.
- Papadopoulos, A., Koroneos, A., Christofides, G., & Stoulos, S. (2015c) Natural Radioactivity Distribution and Gamma Radiation exposure of Beach sands Close to Maronia and Samothraki Plutons, NE Greece. *Geol. Balc.*, 43, 1-3
- Papadopoulos, A., Koroneos, A., Christofides, G., & Stoulos, S. (2015d). Natural radioactivity distribution and gamma radiation exposure of beach sands close to Kavala pluton, Greece. *Open Geosciences*, 7(1), 407-422.
- Papadopoulos, A. (2018). Geochemistry and REE content of beach sands along the Atticocycladic coastal zone, Greece. *Geosciences Journal*, 22(6), 955-973.
- Papadopoulos, A., Tzifas, I. T., & Tsikos, H. (2019). The potential for REE and associated critical metals in coastal sand (placer) deposits of Greece: A review. *Minerals*, 9(8), 469.
- Papanikolaou, D. (2009). Timing of tectonic emplacement of the ophiolites and terrane paleogeography in the Hellenides. *Lithos*, 108(1-4), 262-280.
- Papanikolaou, D. (2013). Tectonostratigraphic models of the Alpine terranes and subduction history of the Hellenides. *Tectonophysics*, 595, 1-24.
- Pergamalis, F., Karageorgiou, D.E., Koukoulis, A. & Katsikis, I. (2001a) Mineralogical and chemical composition of sand ore deposits in the seashore zone N. Peramos-L. Eleftheron (N. Greece). *Bull. Geol. Soc. Greece*, 34, 845-850.
- Pergamalis, F., Karageorgiou, D.E., & Koukoulis, A (2001b). The location of Ti, REE, Th, U, Au deposits in the seafront zones of Nea Peramos-Loutra Eleftheron area, Kavala (N. Greece) using radiation. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 34, 1023-1029.
- Perissoratis, C., Moorby, S. A., Angelopoulos, I., Cronan, D. S., Papavasiliou, C., Konispoliatis, N., Sakellariadou, F & Mitropoulos, D. (1988). Mineral concentrations in the Recent sediments off eastern Macedonia, northern Greece: geological and geochemical considerations. In *Mineral Deposits within the European Community*. Springer, Berlin, 530-552.
- Peristeridou, E., Melfos, V., Papadopoulou, L., Kantiranis, N., & Voudouris, P. (2022a). Mineralogy and Mineral Chemistry of the REE-Rich Black Sands in Beaches of the Kavala District, Northern Greece. *Geosciences*, 12(7), 277, 21 p.
- Peristeridou E., Melfos V., Kantiranis N., Papadopoulou L., Voudouris P. (2022b). Enrichment of rare earth elements in coastal black sands from Kavala district, Northern

- Greece. In the *Abstract Proceedings of the XXII International Congress of the CBGA*, Plovdiv, Bulgaria, 7-11 September 2022, p. 199.
- Peristeridou E., Melfos V., Papadopoulou L., Kantiranis N., Voudouris P. (2022c). Compositional Variability of Epidote-Group Minerals from Black Sands of the Kavala District, Northern Greece. In the *Abstract Proceedings of the 16th International Congress of the Geological Society of Greece*, Patras, October 17-19, 2022, 327-328.
- Petrik, I. (1995). Granitoid allanite-(Ce): substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids, western Carpathians, Slovakia). *Geol. Carpathica*, 46, 79-94.
- Poitrasson, F. (2002). In situ investigations of allanite hydrothermal alteration: examples from calc-alkaline and anorogenic granites of Corsica (southeast France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(4), 485-500.
- Ricou, L. E., Burg, J. P., Godfriaux, I., & Ivanov, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodinamica Acta*, 11(6), 285-309.
- Robb, L. (2020). *Introduction to ore-forming processes*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Oxford, UK, 457 p.
- Salvi, S., Williams-Jones, A. E., Linnen, R. L., & Samson, I. M. (2005). Alkaline granite-syenite deposits. *Geological Association of Canada Short Course Notes*, 17, 315-341.
- Sawka, W. N., Chappell, B. W., & Norrish, K. (1984). Light-rare-earth-element zoning in sphene and allanite during granitoid fractionation. *Geology*, 12(3), 131-134.
- Semenov, E. I. (1958). Relationship between composition of rare earths and composition and structures of minerals. *Geochemistry*, 5, 574-586.
- 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., Christofides, G., & Del Moro, A. (2001). Geochronology and origin of the Elatia plutonite (Hellenic Rhodope Massif, N. Greece) constrained by new Sr isotopic data. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 179-209.
- Stergiou, C. L., Melfos, V., Voudouris, P., Spry, P. G., Papadopoulou, L., Chatzipetros, A., Giouri, A., Mavrogonatos, C. & Filippidis, A. (2021). The Geology, Geochemistry, and Origin of the Porphyry Cu-Au-(Mo) System at Vathi, Serbo-Macedonian Massif, Greece. *Applied Sciences*, 11(2), 479, 39 p.

- Stouraiti, C., Angelatou, V., Petushok, S., Soukis, K., & Eliopoulos, D. (2020). Effect of Mineralogy on the Beneficiation of REE from Heavy Mineral Sands: The Case of Nea Peramos, Kavala, Northern Greece. *Minerals*, 10(5), 387, 19 p.
- Sun, S. S., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1), 313-345.
- Thomson, T. (1812). XI. Experiments on Allanite, a new Mineral from Greenland. *Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh*, 6, 371-386.
- Tsirambides, A., & Filippidis, A. (2012). Metallic mineral resources of Greece. *Open Geosciences*, 4(4), 641-650.
- Tzifas, I. T., Misaelides, P., Godelitsas, A., Gamaletsos, P. N., Nomikou, P., Karydas, A. G., Kantarelou, V. & Papadopoulos, A. (2017). Geochemistry of coastal sands of Eastern Mediterranean: The case of Nisyros volcanic materials. *Geochemistry*, 77(3), 487-501.
- Tzifas, I. T., Papadopoulos, A., Misaelides, P., Godelitsas, A., Göttlicher, J., Tsikos, H., Gamaletsos, P. N., Luvizotto, G., Karydas, A. G., Petrelli, M., Noli, F., Kantarelou, V., Kontofakas, A. & Hatzidimitriou, A. (2019). New insights into mineralogy and geochemistry of allanite-bearing Mediterranean coastal sands from Northern Greece. *Geochemistry*, 79(2), 247-267.
- Vlach, S. R., & Gualda, G. A. (2007). Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*, 97(1-2), 98-121.
- Walters, A, Lusty, P & Hill, A, (2011). Rare earth elements: mineral profile series. (Online report), British Geological Survey.
- Wang, Z. Y., Fan, H. R., Zhou, L., Yang, K. F., & She, H. D. (2020). Carbonatite-Related REE Deposits: An Overview. *Minerals*, v. 10, pp. 1-26.
- Xidas, S. (1980). Rodholivos Sheet. In *Geological Map of Greece, Scale 1:50,000*; Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME): Athens, Greece.
- Yang, X. J., Lin, A., Li, X. L., Wu, Y., Zhou, W., & Chen, Z. (2013). China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*, 8, 131-136.
- Zananiri, I., Kondopoulou, D., Dimitriadis, S., & Kiliyas, A. (2013). Insights into the geotectonic evolution of the southern Rhodope as inferred from a combined AMS, microtextural and paleomagnetic study of the Tertiary Symvolon and Vrontou plutons. *Tectonophysics*, 595, 106-124.



ΑΛΕΒΙΖΟΣ, Γ. (1997). *Ορυκτολογία, Γεωχημεία και Γένεση Ιζηματογενών Νικελιούχων Σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (Κεντρική Ελλάδα)*. Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Ιστοσελίδες

<https://roskill.com/market-report/rare-earths/>