

# ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Επιστήμες Γης και Περιβάλλον

Ειδίκευση: «Ορυκτοί Πόροι και Διαχείριση Περιβάλλοντος»

#### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

#### ΣΟΦΙΑ ΠΙΕΤΟΥΣΟΚ

#### AM: 21806

Επίδραση της ορυκτολογίας στην διαδικασία εμπλουτισμού των σπανίων γαιών των παράκτιων μαύρων άμμων του νομού Καβάλας, Βόρεια Ελλάδα



Επιβλέπουσα: Χριστίνα Στουραΐτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

> AΘHNA 2021

# Επίδραση της ορυκτολογίας στην διαδικασία εμπλουτισμού των σπανίων γαιών των παράκτιων μαύρων άμμων του νομού Καβάλας, Βόρεια Ελλάδα

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμες Γης και Περιβάλλον» με ειδίκευση «Ορυκτοί Πόροι και Διαχείριση του Περιβάλλοντος»

#### Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Χριστίνα Στουραΐτη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΚΠΑ (επιβλέπουσα) Αριάδνη Αργυράκη, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ Χαράλαμπος Βασιλάτος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

# Επίδραση της ορυκτολογίας στην διαδικασία εμπλουτισμού των σπανίων γαιών των παράκτιων μαύρων άμμων του νομού Καβάλας, Βόρεια Ελλάδα

© Σοφία Πιετουσόκ, Γεωλόγος, 2021

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Effect of mineralogy to beneficiation processing of REEs from the coastal black sands of Kavala prefecture, Northern Greece

© Sofia Petushok, Geologist, 2021

Master Thesis

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ΠΜΣ «Επιστήμες Γης και Περιβάλλον» και ειδίκευσης στον κλάδο «Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον» του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, θέλω να αποδώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες σε όσους έχουν συμβάλλει στο παρόν έργο και προσέφεραν πολύτιμη βοήθεια κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Αρχικά, στην επιβλέπουσα αναπληρώτρια καθηγήτρια κα. Χριστίνα Στουραΐτη για όλη την πολύτιμη βοήθεια, καθοδήγηση και συμπαράσταση που προσέφερε, και τον χρόνο που αφιέρωσε προκειμένου η παρούσα διατριβή να διεκπεραιωθεί επιστημονικά ορθά και αποτελεσματικά, καθώς και για την καθοδήγηση στη διαμόρφωση του θέματος και πειραματικής διαδικασίας. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω την Διευθύντρια της Διεύθυνσης Τεχνολογίας, Εμπλουτισμού και Μεταλλουργίας του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. κα. Βασιλική Αγγελάτου, για την διάθεση των δειγμάτων μαύρης άμμου, για τον σχεδιασμό των δοκιμών εμπλουτισμού και την καθοδήγηση στην πραγματοποίηση των πειραμάτων εμπλουτισμού, την συμβολή στην διεξαγωγή των χημικών αναλύσεων με την τεχνική του ICP-MS, καθώς και για την παροχή της απαραίτητης βιβλιογραφίας σχετικής με τις κοιτασματολογικές έρευνες Σπανίων Γαιών της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ε.Α.Γ.Μ.Ε.). Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Ιωάννη Μάραντο για την πραγματοποίηση των ορυκτολογικών αναλύσεων με τη μέθοδο XRD στις εγκαταστάσεις της Ε.Α.Γ.Μ.Ε. Ευγαριστώ, τον κ. Παντελή Πατσή στη Διεύθυνση Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας για την παρασκευή των λεπτών τομών των δειγμάτων άμμου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και κοντινό μου περίγυρο για την συμπαράσταση, κατανόηση και υποστήριξη κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η κατανομή των σπανίων γαιών στα ορυκτά των μαύρων άμμων της παράκτιας ζώνης Νέας Περάμου – Λουτρά Ελεύθερων νομού Καβάλας και η επίδραση της ορυκτολογικής σύστασης των μαύρων άμμων στον μαγνητικό διαχωρισμό ορυκτών των σπανίων γαιών. Αρχικά εφαρμόστηκε κοκκομετρικός διαχωρισμός ενός σύνθετου δείγματος μαύρης άμμου και στη συνέχεια επιλέχθηκαν τα πιο πλούσια σε σπάνιες γαίες κοκκομετρικά κλάσματα για την υλοποίηση δοκιμών υγρού μαγνητικού διαχωρισμού σε διάφορες εντάσεις μαγνητικού πεδίου, με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης έντασης.

Σύμφωνα με τις κοιτασματολογικές μελέτες του Ε.Α.Γ.Μ.Ε η υψηλή περιεκτικότητα σπανίων γαιών στην Ελλάδα εντοπίζεται σε προσχωσιγενείς αποθέσεις στον παράκτιο και υποθαλάσσιο χώρο, κυρίως στις εκβολές των ποταμών Στρυμόνα, Νέστου και Έβρου και το εκτιμώμενο αποθεματικό δυναμικό της εμφάνισης των μαύρων άμμων ανέρχεται σε 485 εκατ. τόνους. Γενικά τα ορυκτά των σπανίων γαιών στις μαύρες άμμους εντοπίζονται συνήθως στο κλάσμα των βαρέων ορυκτών φάσεων.

Οι κύριες ορυκτές φάσεις που προσδιορίστηκαν στις άμμους της περιοχής δειγματοληψίας είναι ο χαλαζίας, άστριοι (μικροκλινής, αλβίτης, πλαγιόκλαστο), μαρμαρυγίες (βιοτίτης, μοσχοβίτης και παραγονίτης), τιτανίτης, μαγνητίτης, επίδοτο (ζοϊσίτης), κεροστίλβη και δευτερευόντως ο αλλανίτης, ιλμενίτης, ζιρκόνιο, μοναζίτης, θορίτης, απατίτης και ξενότιμο. Οι ορυκτές φάσεις που φιλοξενούν το μεγαλύτερο ποσοστό των σπανίων γαιών είναι ο αλλανίτης, και δευτερευόντως το ζιρκόνιο, ο μοναζίτης, ο θορίτης και το ξενότιμο. Ο αλλανίτης, και δευτερευόντως το ζιρκόνιο, ο μοναζίτης, ο θορίτης και το ξενότιμο.

Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε Υγρός Μαγνητικός Διαχωρισμός Υψηλής Έντασης (WHIMS) των διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων των μαύρων άμμων που διαχωρίστηκαν από το αρχικό δείγμα (A-mixed) από την περιοχή κατά μήκος της ακτογραμμής Νέα Πέραμος – Λουτρά Ελεύθερων (Καβάλα, Β. Ελλάδα), με στόχο τον διαχωρισμό του αλλανίτη, ο οποίος είναι εμπλουτισμένος σε ελαφρές σπάνιες γαίες (LREE).

Η αξιολόγηση των προϊόντων της διαδικασίας εμπλουτισμού πραγματοποιήθηκε μέσω της οπτικής παρατήρησης με το οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS), με ημι-

1

ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση XRD και χημικές αναλύσεις ICP-MS. Τα κοκκομετρικά κλάσματα που έδειξαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σπανίων γαιών είναι τα - 0.425+0.355 mm και -0.350+0.300 mm, οι οποίες φτάνουν τα 0.37 wt.% και 0.48 wt.% αντίστοιχα. Τα πρώιμα αποτελέσματα των μαγνητικών διαχωρισμών σε τέσσερις εντάσεις μαγνητικού πεδίου (0.24T, 0.48T, 0.96T και 2.40T) δείχνουν ότι η υψηλότερη συγκέντρωση του αλλανίτη, που ισούται με 8 wt.%, επιτυγχάνεται ήδη από τα 0.48T (στο κοκκομετρικό κλάσμα -0.355+0.300 mm), όπως φαίνεται από την ημι-ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση XRD-RIR. Στα μαγνητικά προϊόντα του κοκκομετρικού κλάσματος -0.355+0.300 mm τα ποσοστά των TREE αντιστοιχούν στις τιμές του 0.95 wt.%, 1.26 wt.%, 1.39 wt.% και 1.21 wt.% για τις εντάσεις μαγνητικού πεδίου 0.24T, 0.48T, 0.96T και 2.40T.

**Λέξεις κλειδιά:** ελαφρές σπάνιες γαίες (LREE); βαρέα ορυκτά; μαύρες άμμοι; αλλανίτης; μοναζίτης; WHIMS; ορυκτολογικός χαρακτηρισμός; γεωχημικός χαρακτηρισμός; μαγνητικός διαχωρισμός; κοκκομετρικά κλάσματα

#### ABSTRACT

The object of the present dissertation is the examination of the distribution of REE (Rare Earth Elements) in the grain size fractions and magnetic fractions of the black sands of Nea Peramos – Loutra Eleftheron, Kavala, Northern Greece and the effect of the mineralogical composition in the beneficiation process. The tests were carried out on a composite sample of coastal black sand from Nea Peramos-Loutra Eleftheron, Kavala prefecture. The process of pre-concentration of REE minerals was carried by applying grain size separation and then selection of the REE-rich fractions and finally the application of the Wet High Intensity Magnetic Separation at different magnetic field intensities of the different fractions. The study area is known from previous studies for its natural enrichment in the light REE-mineral allanite.

In placer sands Rare Earth Element (REE)-bearing minerals are usually concentrated in the heavy mineral fraction. The mineral phases that have been observed in the sands of the sampling area during the macroscopic and microscopic observation are quartz, feldspars (sanidine, microcline, albite), mica (biotite, muscovite and paragonite), titanite, epidote, hornblende, apatite and ilmenite. The mineral phases that host the largest percentage of Rare Earths include allanite, monazite, and xenotime. Allanite, due to its increased and detectable presence in relation to other REE minerals, is the aim of the present study, in terms of its behavior during the Liquid Magnetic Separation process. Quantification of valuable minerals in the ore body is of key importance for ore deposit characterization and optimization of process operations. Kavala's black sands have been intensively studied because of their increased percentage in heavy REE-bearing minerals, which is due to natural gravity enrichment by the erosion-weathering processes. According to studies of geological occurrence of the black sands of Kavala, it's deposit potential is about 485 million tonnes.

The efficiency of the test method is evaluated by semi-quantitative XRD analysis and ICP-MS chemical analysis. Preliminary WHIMS results from the composite sample A-mixed at several magnetic field intensities (0.24T, 0.48T, 0.96T and 2.40T) showed that the highest allanite concentration is achieved even at 0.48 T and reaches 8 wt.% (in the particle size analysis) as shown in the XRD semi-quantitative analysis. The same magnetic field conditions were then applied to the more REE-rich particle-size fractions: -0.500 + 0.425 mm, -0.425 + 0.355 mm, -0.355 + 300 mm and -0.300 mm. Particle size analysis showed

3

the highest TREE concentration in fractions of -0.423+0.355 mm and -0.355+0.300 mm, that reach 0.37 wt.% and 0.48 wt.% respectively. In the magnetic separates of the particle fraction -0.355+0.300 mm, the distribution of TREE corresponds to the values of 0.95 wt.%, 1.26 wt.%, 1.39 wt% and 1.21 wt.% for the four magnetic field intensities (0.24T, 0.48T, 0.96T and 2.40T respectively).

**Keywords:** Rare Earth Elements (REE); heavy mineral sands; allanite; monazite; (WET HIGH INTENSITY MAGNETIC SEPARATION (WHIMS); mineralogical characterization; geochemical characterization; magnetic separation; particle size fractions

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ПЕРІЛНΨН	1
ABSTRACT	3
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	11
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ & ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1. Σπάνιες γαίες (REE)	13
1.2. Χρήσεις των REE	14
1.3. Οικονομικότητα των Σπανίων Γαιών	18
1.4. Σκοπός της παρούσας μελέτης	21
1.5. Γεωλογικό και γεωτεκτονικό πλαίσιο της περιοχής μελέτης	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ - ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΣΓ ΓΑΙΩΝ	IANIΩN 25
2.1. Χημικές Ιδιότητες	
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα</li> </ul>	<b>28</b> 29
<b>2.2.</b> Γεωχημική Κατανομή των REE 2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα <i>2.2.1.1. LREE</i>	<b>28</b> 29 29
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα</li> <li>2.2.1.1. LREE</li> <li>2.2.1.2. HREE και Υ</li> </ul>	<b>28</b> 29 29 29 29
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 29 30 30
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE.</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.1.1. LREE.</li> <li>2.2.1.2. HREE και Υ.</li> <li>2.2.2. Κατανομή των REE στα ιζηματογενή περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.3. Κατανομή των REE στα φυσικά νερά.</li> <li>2.3. Ορυκτά των REE.</li> </ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b>
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE.</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.1.1. LREE.</li> <li>2.2.1.2. HREE και Υ.</li> <li>2.2.2. Κατανομή των REE στα ιζηματογενή περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.3. Κατανομή των REE στα φυσικά νερά.</li> <li>2.3.1. REE στα κύρια πετρογενετικά ορυκτά.</li> </ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE.</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.1.1. LREE.</li> <li>2.2.1.2. HREE και Υ.</li> <li>2.2.2. Κατανομή των REE στα ιζηματογενή περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.3. Κατανομή των REE στα φυσικά νερά.</li> <li>2.3.1. REE στα κύρια πετρογενετικά ορυκτά.</li> <li>2.3.2. Ορυκτά πλούσια σε REE.</li> </ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 37
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 37 39
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 37 39 39
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 37 39 37 40 40
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li> <li>2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.1.1. LREE</li> <li>2.2.1.2. HREE και Υ.</li> <li>2.2.2. Κατανομή των REE στα ιζηματογενή περιβάλλοντα.</li> <li>2.2.3. Κατανομή των REE στα φυσικά νερά.</li> <li>2.3.1. REE στα κύρια πετρογενετικά ορυκτά.</li> <li>2.3.2. Ορυκτά πλούσια σε REE</li> <li>2.3.3. Φθορο-ανθρακούχα ορυκτά των REE</li> <li>2.3.4. Μοναζίτης (Ce,LREE,Th,U,Ca)PO4.</li> <li>2.3.5. Βριθολίτης (Y,Ca)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>,PO4)<sub>3</sub>(OH,F).</li> <li>2.3.6. Ανκυλίτης (REE)x(Ca,Sr)<sub>2-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)x(2-x)H2O.</li> </ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 37 39 37 40 40 41
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 35 37 39 40 40 41 41 41 41
<ul> <li>2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE</li></ul>	<b>28</b> 29 29 29 29 30 30 32 <b>35</b> 35 35 37 39 40 40 41 41 41 41 42 42

2.3.8.2. Συσχέτιση του αλλανίτη με τα μητρικά πετρώματα 2.3.8.3. Το ορυκτό αλλανίτης στον Ελλαδικό χώρο	46 47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΧΩΜΑΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ REE (Placers)	49
<ul> <li>3.1 Είδη κοιτασμάτων των Σπανίων Γαιών</li> <li>3.2 Ιζηματογενή / δευτερογενή κοιτάσματα / placer</li> </ul>	<b>49</b> 49
3.2.1 Placer και άμμοι βαρέων ορυκτών	50
3.2. Εμφανίσεις Σπανίων Γαιών στην Ελλάδα	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ	55
<ul><li>4.1. Μέθοδοι μηχανικού διαχωρισμού ορυκτών φάσεων</li><li>4.1.1. Βαρυτομετρικός διαχωρισμός</li></ul>	<b>55</b> 55
4.1.2. Μαγνητικός διαχωρισμός	55
4.1.3. Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός	56
4.1.4. Επίπλευση	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ	-
ANAAYΣEΩN	58
5.1. Δείγματα	58
5.2. Προετοιμασία δειγμάτων	58
5.3. Πειραματική διαδικασία μαγνητικού διαχωρισμού (WHIMS)	61
5.4. Μέθοδοι ανάλυσης - Αξιολόγηση των πειραμάτων	62
5.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο – Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM/EDS).	62
5.4.2. Ορυκτολογικές αναλύσεις XRD – Μέθοδος RIR	63
5.4.3. Χημικές αναλύσεις (ICP – MS)	64
5.4.4. Υπολογισμοί του ισοζυγίου μάζας	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	66
6.1. Ορυκτολογικοί χαρακτηρισμοί των άμμων	66
6.1.1. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός σύνθετου δείγματος (A-mixed)	66
6.1.1.1 Μικροσκοπική παρατήρηση	67
6.1.1.2. Αναλύσεις SEM-EDS	68
6.1.2. Ορυκτολονικός γαρακτηρισμός κλασμάτων	71
6.1.2.2. SEM αναλύσεις των κλασμάτων	
6.1.2.2 Ημι-ποσοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός των κλασμάτων (XRD-R	IR)75
6.1.3. Ημι-ποσοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός μαγνητικού και μη-μαγνη	τικού
κλάσματος (XRD-RIR)	76

6.1.3.1. Κλάσμα 0 (A-mixed) 6.1.3.2. Κλάσμα 3	76 78
6.2. Χημικές αναλύσεις (ICP-MS)	84
6.2.1. Κατανομή των REE στα κοκκομετρικά κλάσματα	
6.2.2. Κατανομή των REE στα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού	
6.3. Βαθμοί ανάκτησης των REE	89
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	97
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Φάσματα XRD	114
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Υπολογισμοί Ισοζυγίου Μάζας	120

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1.1. Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής των REE σε τόνους ανά έτος για το διάστημα 1994-1995 από το Geological Survey of United States.
- Εικόνα 1.2. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης με θέσεις δειγματοληψίας. Το μεγαλύτερο πλουτώνιο σώμα που εντοπίζεται στην περιοχή είναι ο γρανίτης Συμβόλου-Καβάλας
- 3. Εικόνα 2.1.Ιοντικές ακτίνες των REE ιόντων. Η σταδιακή και σταθερή μείωση της ιοντικής ακτίνας αποδίδεται στο φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής
- Εικόνα 2.2. Η επιρροή του φαινομένου της τετράδας στην κατανομή των REE. Το εύρος των REE διαχωρίζεται σε τέσσερις ομάδες με βάση την πληρότητα της ηλεκτρονιακής στοιβάδας 4f.
- Εικόνα 2.3. (a) Η αφθονία των REE στον φλοιό σχετικά με το Si, (b) REE είναι πιο άφθονα σε σχέση με τα μέταλλα της ομάδας Pd.
- 6. Εικόνα 2.4. Κανονικοποιημένες κατανομές των REE στις PAAS (Post-Archean Shales) διαφόρων ηλικιών.
- Εικόνα 2.5. Κανονικοποιημένη κατανομή των REE σε επιλεγμένα δείγματα του θαλασσινού νερού.
- 8. Εικόνα 2.6. Σύμπλοκα λανθανιδών στα διαλύματα.
- 9. Εικόνα 2.7. Κανονικοποιημένα διαγράμματα κορδιερίτη και τουρμαλίνη.
- Εικόνα 2.8. Κανονικοποίηση των αμφιβόλων (Α) και πλαγιοκλάστων (Β) με βάση τον χονδρίτη, όπου το μπλε και πράσινο χρώμα αντιστοιχούν στις ελάχιστες και μέγιστες τιμές αντίστοιχα. (C) Κανονικοποίηση των γρανατών χαμηλής (μπλε) και υψηλής (πράσινο) πίεσης με βάση τον χονδρίτη.
- 11. Εικόνα 2.9. Κανονικοποιημένη ως προς τον χονδρίτη κατανομή των REE σε επουσιώδη πυριτικά ορυκτά.
- 12. Εικόνα 2.10. Κρυσταλλική δομή του αλλανίτη.
- Εικόνα 2.11. Διάγραμμα La/Nd προς (La+Ce+Pr) με τις μέσες συστάσεις (%) του αλλανίτη σε διάφορα πετρώματα.
- Εικόνα 3.1. Παγκόσμιος χάρτης με τις ενεργές ή πρόσφατες θέσεις εκμετάλλευσης των REE καθώς και εμφανίσεων όπου πραγματοποιούνται ερευνητικές διασκοπήσεις.
- 15. Εικόνα 3.2. Κύριες εμφανίσεις των REE στην Ευρώπη.

- 16. Εικόνα 4.1. Μέθοδοι εκχύλισης άμμου μοναζίτη
- 17. Εικόνα 4.2. Διαχωρισμός των λανθανίδων από το συμπύκνωμα μπαστναισίτη
- 18. Εικόνα 4.3. Κλασματική κρυστάλλωση των αλάτων των REE
- 19. Εικόνα 5.1. Αρχικό σύνθετο δείγμα A-mixed πριν την κοκκομετρική ανάλυση
- 20. Εικόνα 5.2. Συσκευή ξηρού κοσκινίσματος (αριστερά) και πέντε κοκκομετρικά κλάσματα μετά το κοσκίνισμα (δεξιά, πάνω και κάτω) στα οποία παρατηρείται ήπια αλλαγή χρώματος προς πιο σκούρο με τη μειούμενη κοκκομετρία
- 21. Εικόνα 6.1. (a) Καστανή κεροστίλβη; (b) Τιτανίτης με διδυμία, (c) αλλανίτης με μεταμικτική δομή στο OM στα X Nicols, (d) μεταμικτικός αλλανίτης με εγκλείσματα ζιρκονίου, (e) αλλανίτης με πλεοχρωική άλω, (f) αλλανίτης. Hbl: κεροστίλβη, Ttn: τιτανίτης, Aln: αλλανίτης, Zrn: ζιρκόνιο
- 22. Εικόνα 6.2. (a) και (b) (Ce)-αλλανίτης, (c) αλλανίτης με εγκλείσματα ζιρκονίου, (d) αλλανίτης με έγκλεισμα σεραλίτη, (e) μοναζίτης με εγκλείσματα θορίτη και παργασίτη, (f) αλλανίτης, (g) και (h) μεταμικτικός αλλανίτης με ζώνη από ζοϊσίτη, (i) ζωνώδης αλλανίτης με μείωση των REE από το κέντρο προς την περιφέρεια (a  $\rightarrow$  c). Aln: αλλανίτης, Zrn: ζιρκόνιο, Chr: σεραλίτης, Mnz: μοναζίτης, Ep: επίδοτο, Zo: ζοϊσίτης, Prg: παργασίτης.
- 23. Εικόνα 6.3. Φάσματα XRD του δείγματος A-mixed όπου σημειώνονται οι ανιχνεύσιμες ορυκτές φάσεις
- 24. Εικόνα. 6.4. Κλάσμα 3: (a) κόκκος αλλανίτη με μεταμικτική δομή, (b) μεγέθυνση ενός τμήματος αλλανίτη με έγκλεισμα μοναζίτη, (c) αλλανίτης με έγκλεισμα ζιρκονίου.
- 25. Εικόνα 6.5. Κλάσμα 4: (a) έγκλεισμα μοναζίτη στον αλλανίτη, (b) αλλανίτης με έγκλεισμα ζοϊσίτη, (c) θορίτης μέσα στη μάζα του μαγνητίτη, (d) έγκλεισμα ιλμενίτη στον μαγνητίτη, (e) ζιρκόνιο στον τιτανίτη, (f) έγκλεισμα ρουτιλίου στον απατίτη.
- Εικόνα 6.6. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μαγνητικά προϊόντα των βαρέων άμμων (Δείγμα A-mixed).
- Εικόνα 6.7. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μη- μαγνητικά προϊόντα των βαρέων άμμων (Δείγμα A-mixed).
- Εικόνα 6.8. Ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων #123 και των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος A-mixed στα 0.48T.
- 29. Εικόνα 6.9. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μαγνητικά προϊόντα του διαχωρισμού του Κλάσματος 3.

- Εικόνα 6.10. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μη-μαγνητικά προϊόντα του διαχωρισμού του Κλάσματος 3.
- 31. Εικόνα 6.11. Ποσοστά του αλλανίτη στο σύνθετο δείγμα A-mixed (κλάσμα 0, με μαγνητικό και μη-μαγνητικό προϊόν) και στο κοκκομετρικό κλάσμα 3 (μαγνητικό και μη-μαγνητικό προϊόν) σε 4 εντάσεις του μαγνητικού πεδίου (0.24-2.40 T).
- 32. Εικόνα 6.12. Φωτογραφίες των μαγνητικών προϊόντων των Κλασμάτων 3 και 4 (-0.355+0.300 mm και -0.300 mm, αριστερή και δεξιά δυάδα αντίστοιχα) στο οπτικό μικροσκόπιο, μετά το μαγνητικό διαχωρισμό στις εντάσεις μαγνητικού πεδίου 0.24 T (δείγματα K3M15 και K4M15) και 2.40 T (K3M150 και K4M150).
- 33. Εικόνα 6.13. (a) Αλλανίτης (καφέ) σε σύμφυση με τον μαγνητίτη (μαύρος); (b) Ζωνώδης αλλανίτης, στο κέντρο (κλάσμα 3, ένταση μαγνητικού πεδίου 2.40T).
- 34. Εικόνα 6.14. Κατανομή των La, Ce, Nd στα κοκκομετρικά Κλάσματα 1, -2, -3, και -4.
- 35. Εικόνα 6.15. Κατανομή των La, Ce, Nd στο κοκκομετρικό κλάσμα 3 μετά τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό σε 4 εντάσεις (0.24T, 0.48T, 0.96T και 2.4T)
- 36. Εικόνα 6.16. Κανονικοποίηση ως προς τις PAAS (Post Archean Shales) των τεσσάρων κοκκομετρικών κλασμάτων και των μαγνητικών προϊόντων του κλάσματος 3.
- Εικόνα 6.17. Απόλυτες συγκεντρώσεις των REE στα τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα και τα τέσσερα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού του Κλάσματος 3.
- 38. Εικόνα 6.18. Διάγραμμα ροής των δοκιμών εμπλουτισμού. Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει κοσκίνιση και απομάκρυνση των κοκκομετρικών κλασμάτων +0.500mm, καθώς στη συνέχεια διαλέγεται το αφθονότερο σε REE κοκκομετρικό κλάσμα και περνάει από μαγνητικό διαχωρισμό WHIMS. Μετά το μαγνητικό διαχωρισμό προκύπτουν 4 μαγνητικά κλάσματα (0.24T, 0.48T, 0.96T, 2.40T).
- Εικόνα 6.19. Ποσοστά ανάκτησης των Σπανίων Γαιών και του Sc, Y στα μαγνητικά προϊόντα του WHIMS (συνολικά και στις τέσσερις εντάσεις) του Κλάσματος 3.
- 40. Εικόνα 6.20. Ποσοστά ανάκτησης και κατανομές των REE και του Th σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα πριν το μαγνητικό διαχωρισμό.
- 41. Εικόνα 6.21. Ποσοστά ανάκτησης των REE και του Th στα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού του Κλάσματος 3 μετά το μαγνητικό διαχωρισμό σε τέσσερις εντάσεις.

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- 1. Πίνακας 1. Αφθονία των REE στο φλοιό της γης
- 2. Πίνακας 2. Οι αναλογίες χρήσης των REE σε διάφορες εφαρμογές
- 3. Πίνακας 3. Κατανομή των REE (μg/g) στον φλοιό της Γης σε σχέση με τους χονδρίτες [89].
- Πίνακας 4. Κοινά πυριτικά, φωσφορικά και ανθρακικά ορυκτά των REE σε μαύρες άμμους και υπολείμματα βωξιτών στην Ελλάδα.
- 5. Πίνακας 5. Δείγματα που προέκυψαν από την προ-επεξεργασία του A-mixed.
- Πίνακας 6. Μάζες των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού των κλασμάτων και του ολικού δείγματος.
- 7. Πίνακας 7. Οι απώλειες μάζας των δειγμάτων μετά τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό.
- 8. Πίνακας 8. Πρότυπα υλικά αναλύσεων XRD με την τεχνική RIR.
- 9. Πίνακας 9. Αποτελέσματα της ημι-ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος Amixed βασισμένης στην τεχνική RIR (Reference Intensity Ratio).
- Πίνακας 10. Ημι-ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων A-mixed (Κλάσμα 0) και Κλάσματος 3 πριν το μαγνητικό διαχωρισμό
- 11. Πίνακας 11. Ημι-ποσοτική (RIR) ορυκτολογική σύσταση μαγνητικών προϊόντων διαχωρισμού του δείγματος A-mixed (Κλάσμα 0) και του Κλάσματος 3 ("Fraction 3"= Κλάσμα 3: -0.355+0.300 mm).
- Πίνακας 12. Ημι-ποσοτική (RIR) ορυκτολογική σύσταση των μη-μαγνητικών προϊόντων του Κλάσματος 3 (wt.%).
- 13. Πίνακας 13. Περιεκτικότητα των REE, Sc και Y τα δείγματα των κοκκομετρικών κλασμάτων δείγματος A-mixed της Νέας Περάμου, πριν (KAC1: -0.500+0.425mm, KAC2: -0.425+0.355mm, KAC3: -0.355+0.300mm, KAC4: -0.300mm) και Κλάσματος 3 μετά το μαγνητικό διαχωρισμό (K3M15, K3M30, K3M60, K3M150) σε 4 εντάσεις μαγνητικού πεδίου. LREE: La-Sm, HREE: Eu-Lu. Στην ολική σύσταση των REE περιλαμβάνονται το Sc και Y.
- 14. Πίνακας 14. Κατανομή των REE στα μαγνητικά προϊόντα της κάθε κοκκομετρίας (-0.500mm) (δείγματα KAC1, KAC2, KAC3, KAC4) καθώς και των μαγνητικών κλασμάτων (δείγματα KA3M15, -30, -60, -150) που διαχωρίστηκαν σε τέσσερις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου.

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής επεξεργασίας του υπο-δείγματος A-mixed «ως έχει».

Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής επεξεργασίας των κοκκομετρικών κλασμάτων 1, -2, -3, -4.

# ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ & ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

REE	Rare Earth Element
REO	Rare Earth Oxide
REM	Rare Earth Metals
LREE	Light Rare Earth Element
HREE	Heavy Rare Earth Element
WHIMS	Wet High Intensity Magnetic Separation
YIG	Yttrium Iron Garnet
YAG	Yttrium Aluminum Garnet
GTK	Geological Survey of Finland
EURARE	Europe's Rare Earth Ore Deposits
BSG	Bastnaesite-Synchysite Group
IOCG	Iron Oxide Copper-Gold deposits
RIR	Reference Intensity Ratio
Е.А.Г.М.Е.	Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών
ЕКПА	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
SEM/EDS	Scanning Electronic Microscopy/ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
BSE	Backscattered Electron
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1. Σπάνιες γαίες (REE)

Στην ομάδα των Σπανίων Γαιών, σύμφωνα με την IUPAC, κατατάσσονται συνολικά 15 χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό από 57 (για το λανθάνιο) έως και το 71 (για το λουτέτσιο), που ονομάζονται λανθανίδες, και τα στοιχεία σκάνδιο και ύττριο. Το Υ (Υττριο) κατατάσσεται στην ομάδα των REE (*Rare Earth Elements*) λόγω των φυσικών και χημικών του ομοιοτήτων με τα στοιχεία των λανθανιδών, καθώς και συχνής εμφάνισης του στα κοιτάσματα των REE. Το Sc (*Σκάνδιο*) επίσης έχει παρόμοια χημική συμπεριφορά με τα στοιχεία των REE, ωστόσο εμφανίζεται σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις στις ίδιες γεωλογικές εμφανίσεις των REE [1].

Τα πρώτα 7 μέταλλα της ομάδας ανήκουν στην κατηγορία ελαφρών Σπανίων Γαιών (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu και Gd), ενώ τα υπόλοιπα, στην κατηγορία βαριών Σπανίων Γαιών (HREE: Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb και Lu). Οι λανθανίδες, λόγω παρόμοιων χημικών χαρακτηριστικών (όπως ιοντική ακτίνα και σθένος) και, συνεπώς, της γεωχημικής τους συμπεριφοράς απαντώνται μαζί, και εμφανίζονται ως υποκαταστάτες άλλων στοιχείων στα πυριτικά ορυκτά και τα οξείδια, παρά σε ελεύθερη μεταλλική μορφή. Οι REE έχουν μεγάλες ατομικές ακτίνες και υψηλό φορτίο, ωστόσο δεν ταιριάζουν στην κρυσταλλική δομή των κοινών πετρογενετικών φάσεων, όπως τα πυριτικά ορυκτά. Η τάση της κατανομής των Σπανίων Γαιών στα πετρώματα του φλοιού παρατηρείται να είναι αντιστρόφως ανάλογη του ατομικού τους αριθμού, ως αποτέλεσμα οι LREE εμφανίζονται σε μεγαλύτερη αφθονία σε σχέση με τις HREE (Πίνακας 1).

Σύμφωνα με τους Gupta & Krishnamurthy (1992) [2] ο τίτλος «Σπάνιες Γαίες» αποδίδεται στη σπανιότητα εμφάνισής τους σε μορφή αμιγών οξειδίων, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν αισθητά μεγαλύτερη αφθονία, αλλά χαμηλότερους συντελεστές κατανομής, σε σχέση με ευρέως εκμεταλλευόμενα μέταλλα της ομάδας των πλατινοειδών και του υδραργύρου. Για παράδειγμα το Ce (δημήτριο) είναι το αφθονότερο στοιχείο των REE [3], καθώς έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις στο φλοιό της γης σε σχέση με το χαλκό ή το μόλυβδο. Ωστόσο, τα οικονομικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα των REE είναι αρκετά σπάνια.

Στοιχείο Ατουικός αριθμός Αφθονία (p						
2101/210	Ατομικός αριομός	Αψυυνια (ppm)				
Lanthanum-La	57	31				
Cerium-Ce	58	63				
Praseodymium-Pr	59	7.1				
Neodymium-Nd	60	27				
Promethium-Pm	61	-				
Samarium-Sm	62	4.7				
Europium-Eu	63	1				
Gadolinium-Gd	64	4				
Terbium-Tb	65	0.7				
Dysprosium-Dy	66	3.9				
Holmium-Ho	67	0.83				
Erbium-Er	68	2.3				
Thulium-Tm	69	0.3				
Ytterbium-Yb	70	2				
Lutetium-Lu	71	0.31				

Πίνακας 1. Αφθονία των REE στον ανώτερο φλοιό της γης [3]

#### 1.2. Χρήσεις των REE

Τα στοιχεία της ομάδας των λανθανίδων μαζί με το σκάνδιο και το ύττριο αποτελούν κρίσιμη πρώτη ύλη σε παγκόσμια κλίμακα και έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών σε ποικίλους τομείς της σύγχρονης βιομηχανίας (Πιν. 2.). Ορισμένες από τις κύριες εφαρμογές είναι οι εξής:

- Στην χημική βιομηχανία, ως καταλύτες: α) στη διάσπαση των βαρύτερων σε μοριακό βάρος κλασμάτων του πετρελαίου σε ελαφρότερα, β) στους καταλυτικούς μετατροπείς των εξατμίσεων των αυτοκινήτων χρησιμοποιείται η προσθήκη CeO<sub>2</sub> για την μείωση εκπομπών ρύπων [4,5].
- Στη μεταλλουργία, για την παραγωγή σωλήνων για τη μεταφορά πετρελαίου με την προσθήκη του δημητρίου και λανθανίου και σε πυρίμαχα κράματα, με στόχο τη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων των κραμάτων. Κατά το 2008 χρησιμοποιήθηκαν 11,500 τόνοι REO για τις μεταλλουργικές χρήσεις, από τα οποία: 52% είναι το CeO<sub>2</sub>, 26% το La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17% το Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 5.5% το Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> [6].
- Στην βιομηχανία των γυαλιών και των οπτικών μέσων. Οι Σπάνιες Γαίες
   προστίθενται στο γυαλί ώστε να απορροφούν τις υπεριώδεις ακτίνες, να

μεταβάλλουν τους δείκτες διάθλασης, καθώς και για χρωματισμό ή αποχρωματισμό [7,8,9].

- Στην παραγωγή οθονών CRT, φωσφοριζουσών λαμπτήρων και άλλων εφαρμογών όπου απαιτείται παραγωγή ορατού φωτός διαφόρων μηκών κύματος (φωσφοριστές) [10]. Ο συγκεκριμένος τομέας κατά το 2008 χρησιμοποίησε 9,000 τόνους των REO (όπου τα οξείδια REE κατανέμονται αντίστοιχα ως εξής: 69% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% το CeO<sub>2</sub>, 8.5% το La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.9% το Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.6% το Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 1.8% το Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [6].
- Στην βιομηχανία πυρηνικών αντιδραστήρων, και άλλες εφαρμογές όπως
   προσθετικά σε υφάσματα, κοσμήματα, πυρίμαχα υλικά [11].
- Σε υδρολογικές, γεωχημικές και υδρογεωλογικές μελέτες των πηγών τροφοδοσίας
   και ρύπανσης των καρστικών συστημάτων, για την διερεύνηση της υδραυλικής
   επικοινωνίας ανάμεσα σε υδροφόρους ορίζοντες [12].
- Σε έρευνες, όπου τα ορυκτά των σπανίων γαιών χρησιμοποιούνται για γεωχρονολογήσεις [13].
- Επίσης, στην παλαιοντολογία και παλαιοοικολογία, ως ιχνηλάτες παλαιοκλιματικών μεταβολών για τον προσδιορισμό των συνθηκών ιζηματογένεσης και οξειδοαναγωγής σε θαλάσσια περιβάλλοντα [14].
- Ως γεωχημικοί ιχνηλάτες για τον χαρακτηρισμό των υδάτινων όγκων και την κυκλοφορία τους, με τη χρήση των λόγων Yb/La, Nd/La και Er/La για την εξαγωγή πληροφοριών για υδρολογικές πηγές [15].
- Στη περιβαλλοντική έρευνα, κατά τη χαρτογράφηση και την έρευνα ορυκτών πρώτων υλών, για την κατανόηση των συνθηκών δημιουργίας των γήινων συστημάτων, προσδιορισμός της γεωχημικής σύστασης του υποβάθρου [16].

<b>REE</b> Applications	La (%)	Ce (%)	Pr (%)	Nd (%)	Sm (%)	Eu (%)	Gd (%)	Tb (%)	Dy (%)	Y (%)	Other (%)
Magnets			23.4	69.4			2.0	0.2	5.0		
Battery Alloys	50.0	33.4	3.3	10.0	3.3						
Metal Alloys	26.0	52.0	5.5	16.5							
Auto Catalysts	5.0	90.0	2.0	3.0							
Petroleum Refining	90.0	10.0									
Polishing Compounds	31.5	65.0	3.5								
Glass Additives	24.0	66.0	1.0	3.0						2.0	4.0
Phosphors	8.5	11.0				4.9	1.8	4.6		69.2	
Ceramics	17.0	12.0	6.0	12.0						53.0	
Other	19.0	39.0	4.0	15.0	2.0		1.0			19.0	

Πίνακας 2. Οι αναλογίες χρήσης των REE σε διάφορες εφαρμογές [17,18,19].

#### Λανθάνιο (La):

Το λανθάνιο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πετρελαίου, ως συστατικό των κραμάτων για τα κελιά καυσίμων και μπαταριών. Τα κράματα αυτά έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν το υδρογόνο με όγκο μεγαλύτερο από εκείνο των κελιών, με αποτέλεσμα να δημιουργούν αποδοτικές ενεργειακές πηγές. Οι πιο ενεργοί καταλύτες στηρίζονται στην παρουσία λανθανίου. Επίσης, το λανθάνιο έχει συμβάλλει στην βελτίωση της ποιότητας των οπτικών φακών και συνεπώς των φωτογραφικών μηχανών και βίντεο-καμερών. Άλλη συχνή χρήση, είναι για την παρασκευή μπαταριών τύπου Ni-Metal Hydrid (NiMH) επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Συγκεκριμένα, σε φορητούς υπολογιστές, χρησιμοποιούνται μπαταρίες με κράματα νικελίου-λανθανίου για την αύξηση της χωρητικότητας και χρόνου ζωής της μπαταρίας. Οι φωσφοριστές από λανθάνιο εφαρμόζονται για την παραγωγή των φιλμ ακτίνων-Χ και σε ορισμένα laser, καθώς και οι τεχνικές MRI, CAT και ηχογράμματος, βασίζονται στο La και τα προϊόντα του [6].

#### Δημήτριο (Ce):

Το δημήτριο αποτελεί κρίσιμο στοιχείο στην προστασία του περιβάλλοντος, διότι το οξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιείται στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, ενώ άλλοι καταλύτες με το δημήτριο στη σύστασή τους γρησιμοποιούνται για τον έλεγγο της ρύπανσης και με αυτόν τον τρόπο συμβάλλουν στην μείωση των εκπομπών του SO<sub>x</sub> από τα διυλιστήρια. Το δημήτριο εφαρμόζεται σαν πρόσθετη ύλη σε καύσιμα ντίζελ για φιλτράρισμα των ρυπαντών και έτσι προάγει βελτιωμένη καύση χωρίς υπολείμματα, και συμβάλλει σε πιο ενεργειακά αποδοτική μηχανή [4]. Άλλη χρήση του δημητρίου είναι υπό μορφή οξειδίου, το οποίο μετά την υδατική αραίωση αποτελεί κατάλληλο βοηθητικό υλικό για στιλβωτικά μέσα για γυαλιά, πλακέτες, καθρέφτες, οπτικά. Επίσης, χρησιμοποιείται για αποχρωματισμό γυαλιού για επιτραπέζια σκεύη και δοχεία. Το οξείδιο του δημητρίου έχει την ικανότητα να οξειδώνει τα μέταλλα που προσδίδουν «ανεπιθύμητο» χρώμα στις πρώτες ύλες από τις οποίες παράγεται το γυαλί. Όλοι οι Η/Υ περιέγουν μικροεπεξεργαστές πυριτίου με δημήτριο, ενώ οι οθόνες τους επίσης επεξεργάζονται με το δημήτριο [20]. Οι ειδικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου, του επιτρέπουν να εφαρμόζεται για τη βελτίωση της θέρμο-αντοχής και σκληρότητας των κεραμικών, για την παραγωγή αδιαφανών προστατευτικών επικαλύψεων σε μέταλλα, καθώς και για την εκτίμηση της ρύπανσης εδαφών και τη διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς των ραδιενεργών ισοτόπων από τα εδάφη στους φυτικούς οργανισμούς. [21,22].

# Ύττριο (Υ):

Το ύττριο χρησιμοποιείται σε συστατικά υλικά των οχημάτων με στόχο τη βελτίωση της αποδοτικότητας των καυσίμων και την εξουδετέρωση της επιπλέον προκαλούμενης ρύπανσης. Επίσης, έχει ευρεία εφαρμογή στις συσκευές επικοινωνίας της άμυνας και τις βιομηχανίες δορυφόρων. Οι συνθετικοί γρανάτες YIG (*Yttrium Iron Garnet*) (υττρίουσιδήρου) χρησιμοποιούνται ως συντονιστές σε μετρητές συχνότητας, μαγνητικού πεδίου, τρανζίστορ και ταλαντωτές Gunn. Οι YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*) γρανάτες (υττρίουαργιλίου) χρησιμοποιούνται στην παραγωγή φακών λέιζερ [23].

# Νεοδήμιο (Nd):

Το νεοδήμιο είναι γνωστό για την ευρεία εφαρμογή του σε μόνιμους μαγνήτες στους οποίους πλέον στηρίζεται η παραγωγή των κινητών τηλεφώνων, υπολογιστών και ήχοσυστημάτων και άλλων [24]. Τα κινητά τηλέφωνα περιέχουν πυκνωτές και μαγνήτες νεοδημίου. Οι μαγνήτες νεοδημίου χρησιμοποιούνται σταθερά στα συστήματα ABS των αυτοκινήτων, αερόσακων και άλλα συστήματα που στηρίζονται σε ηλεκτρικούς κινητήρες από πανίσχυρους μαγνήτες. Τα υλικά με το νεοδήμιο σταθεροποιούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των κεραμικών πυκνωτών, καθώς το νεοδήμιο χρησιμοποιείται και σε κινητήρες ηλεκτρικών αυτοκινήτων και γεννήτριες στα αιολικά [25].

## Ευρώπιο (Eu):

Η εφαρμογή του ευρωπίου βασίζεται στην ιδιότητά του να διεγείρεται με την πρόσπτωση της υπεριώδους ακτινοβολίας ή την απορρόφηση ηλεκτρονίων και να εκπέμπει ακτινοβολία σε ορατό φάσμα φωτός. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται σε υπεριώδους φωσφοριστές οι οποίοι εξοικονομούν ενέργεια περίπου 75% σε σχέση με την κατανάλωση των λαμπών πυρακτώσεως.

# Σαμάριο (Sm):

Όπως και το νεοδήμιο, το σαμάριο εφαρμόζεται σε μόνιμους μαγνήτες υψηλής θερμοκρασίας. Το οξείδιο του σαμαρίου σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το τιτάνιο, οι οποίες έχουν διηλεκτρικές ιδιότητες κατάλληλες για πυκνωτές. Άλλη χρήση του σαμαρίου σημειώνεται στον χρωματισμό γυαλιών και πλακιδίων [26]. **Γαδολίνιο (Gd):** Οι εξαιρετικές μαγνητικές ιδιότητες του γαδολινίου του επιτρέπουν να εφαρμόζεται σε κράματα απαραίτητα στην τεχνολογία ψηφιακών δεδομένων, καθώς χρησιμοποιείται στα συστήματα MRI για τη βελτίωση εικόνας.

Δυσπρόσιο (Dy): Το δυσπρόσιο είναι γνωστό για τις εφαρμογές μικρότερων και ταχύτερων ηλεκτρονικών στοιχείων. Υπό μορφή οξειδίου χρησιμοποιείται ως προσθετικό σε κεραμικά για τους πυκνωτές υψηλής χωρητικότητας και μικρού μεγέθους, καθώς και για την ενίσχυση της απομαγνητίζουσας ισχύος σε ισχυρούς μόνιμους μαγνήτες NdFeB [25].

Το τέρβιο (Tb) βοηθά στην παραγωγή αποδοτικών λαμπών φθορισμού και την κατασκευή μαγνητικών μνήμων Η/Υ. Το όλμιο (Ho) αποτελεί ένα από τα σπανιότερα στοιχεία και ταυτόχρονα έχει ελάχιστες βιομηχανικές χρήσεις. Χρησιμοποιείται στις πυρηνικές αντιδράσεις για τις καταλυτικές του ιδιότητες και ως συστατικό στην κατασκευή υπεραγωγών. Το έρβιο (Er) αντίστοιχα εφαρμόζεται στη βιομηχανία για τη μεταφορά δεδομένων μέσω οπτικών ινών. Η τεχνολογία των laser επίσης στηρίζεται στο έρβιο, το οποίο υπό μορφή οξειδίου χρησιμοποιείται και για χρωματισμό γυαλιών.

Η σπανιότερη γαία της ομάδας, το θούλιο (Tm), η οποία παρουσιάζει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με το ύττριο, όπως και το υττέρβιο (Yb), χρησιμοποιείται σε ευαίσθητους φωσφοριστές Χ-ακτίνων για τη μείωση της έκθεσης σε ακτινοβολία. Το λουτέτσιο (Lu), ομοίως με το θούλιο, αποτελεί το σπανιότερο στοιχείο της ομάδας των Σπανίων Γαιών και χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το δημήτριο (Lutetium Oxy-orthosilicaate) σε ανιχνευτές στην τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων. Το σκάνδιο (Sc) εφαρμόζεται ως καταλύτης στον πολυμερισμό των πλαστικών και ως ενισχυτικό των κραμάτων [27].

## 1.3. Οικονομικότητα των Σπανίων Γαιών

Τα ορυκτά των REE είναι αρκετά διαδεδομένα στο γήινο φλοιό, ενώ τα γνωστά κοιτάσματα εντοπίζονται σε τριάντα τέσσερις (34) χώρες παγκοσμίως: έξι (6) στην Ευρώπη, δεκατέσσερα (14) στην Ασία, δέκα (10) στην Αφρική καθώς και ΗΠΑ, Καναδάς, Βραζιλία και Αυστραλία [28]. Από την έναρξη της εκμεταλλευτικής δραστηριότητας κατά το πρώτο μισό της δεκαετίας του 1950 μέχρι το 1984 ο μεγαλύτερος παγκόσμιος παραγωγός των REE ήταν το Mountain Pass (Ν. Καλιφόρνια, ΗΠΑ) (Εικ. 1.1.). Η παραγωγή τους μειώθηκε σημαντικά το 2002 λόγω της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων,

καθώς και της μείωσης του κόστους εισαγωγής των REE από την Κίνα [29]. Οι εμφανίσεις που επίσης παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον είναι Lemhi Pass και Diamond Creek (Idaho), και το Bokan Mountain (Alaska) [30]. Πολύ μεγάλα αποθέματα των REE εντοπίζονται σε ιζηματογενή ιλύ στον πυθμένα του Ειρηνικού Ωκεανού, τα οποία σύμφωνα με τις εκτιμήσεις πλησιάζουν τα 100 δις. τόνους, παρουσιάζουν όμως μεγάλα προβλήματα στην εκμετάλλευσης τους, όπως η τεχνική και οικονομική υποστήριξη για εξόρυξη σε πολύ μεγάλο βάθος (3500 – 6000 m) [31].

Η παγκόσμια παραγωγή των Σπανίων Γαιών τα τελευταία 24 χρόνια βασίζεται κυρίως στην εκμετάλλευση των κοιτασμάτων REE της Κίνας, η οποίο διαθέτει αποθέματα της τάξης των 44 εκατ. τόνων (περίπου 38% των παγκόσμιων αποθεμάτων) [32]. Το έτος 2010, το ποσοστό της παραγωγής των REE στην Κίνα (130,000 τόνοι) έφτασε τα 97% της παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής των 134,000 τόνων [33]. Η πλειοψηφία των εμφανίσεων σήμερα βρίσκεται στις περιοχές της Εσωτερικής Μογγολίας (Bayan Obo), Shangdong, Jiangxi, Guangdong, Hunan, Guangxi, Fujian, Sichuan [34]. Οι περισσότερες από αυτές εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα REE χωρίς την κατάλληλη νομοθεσία και αδειοδότηση, προκαλώντας έτσι σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον [35].

Η Βραζιλία και Βιετνάμ, επίσης, έχουν μεγάλα αποθέματα, υποδιπλάσια της Κίνας, καθώς και τα αποθέματα της Ρωσίας, Ινδίας και Αυστραλίας αποτελούν μια αξιόλογη πηγή των σπανίων γαιών [32]. Συγκεκριμένα, η Ινδία κατά το 2010 παρήγαγε 2700 τόνους των REO από τον ιλμενίτη και το μοναζίτη, ενώ η Βραζιλία και Μαλαισία παρήγαγαν 550 τόνους REO από τον ιλμενίτη και 350 τόνους από τον κασσιτερίτη αντίστοιχα. Οι βασικές χώρες εισαγωγής των σπανίων γαιών είναι οι ΗΠΑ, Ευρώπη, Ιαπωνία, Κορέα και Κίνα [32].

Τα στοιχεία της ομάδας των Σπανίων Γαιών πλέον θεωρούνται «κρίσιμα μέταλλα» για την Ευρωπαϊκή οικονομία λόγω πληθώρας εφαρμογών σε διάφορους κλάδους της σύγχρονης βιομηχανίας, τον συνεπειών που σχετίζονται με το ισχύον μονοπώλιο της Κίνας στην παγκόσμια παραγωγή των Σπανίων Γαιών και ειδικά των HREE [36-38], καθώς και της πολύπλοκης διαδικασίας παραγωγής τους. Αυξανόμενο ενδιαφέρον και σημασία στον τομέα της υψηλής βιομηχανίας παρουσιάζουν συγκεκριμένα οι βαριές REE (Dy, Eu, Y, Pr) και Nd [39] εξαιτίας του κινδύνου περιορισμένης παροχής τους στα Ευρωπαϊκά κράτη. Το 2009, η μείωση ζήτησης των REO από 56,000 σε 24,000 τόνους ανά έτος, ήταν συνέπεια της παγκόσμιας οικονομικής κρίσης, ωστόσο δεν επηρέασε τις τιμές των REM στο σύνολό τους. Αντίθετα, η εφαρμογή νέας εξορυκτικής πολιτικής από την Κίνα οδήγησε σε δραματική αύξηση των τιμών, της τάξης των 390%, παρά την σχεδόν σταθερή ζήτηση την περίοδο του 2010 – 2011 [40] με αποτέλεσμα να ελέγχει την αγορά των Σπανίων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα.

Οι ραγδαία αυξανόμενες ανάγκες για τα κρίσιμα μέταλλα δίνουν ώθηση στην αύξηση της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής, η οποία φθάνει τα 165 εκατ. τόνους στα έτη 2017-2018 (Εικ. 1.1.) [32]. Στα χρόνια, σύμφωνα με άλλες μελέτες, η ζήτηση σε REO θα αυξάνεται κάθε έτος κατά 10 - 20% [41]. Η επικρατούσα κατάσταση στην ζήτηση και παροχή των REE σε παγκόσμια κλίμακα, οδηγεί τα υπόλοιπα κράτη να αναζητούν νέες πηγές εξόρυξης και παραγωγής των REM (Rare Earth Metals), αλλά και αντικατάσταση τους από άλλα υλικά. Ως παράδειγμα της αντικατάστασης είναι η δημιουργία νάνο-υλικών που θα έχουν ίδιες φυσικές ιδιότητες με τους ισχυρούς μαγνήτες [42]. Η επιστημονική ομάδα της Ιαπωνίας με αρχηγό τον Hiroshi Kitagawa, ανέπτυξε διαδικασία ανάμιξης του ροδίου και αργύρου με στόχο την παραγωγή μετάλλου όμοιου με το παλλάδιο, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία καταλυτών [43]. Ωστόσο, οι εναλλακτικές των REE είναι περιορισμένες. Η Ευρωπαϊκές χώρες δεν διαθέτουν αποθέματα ικανά να εξασφαλίσουν τις ετήσιες ανάγκες σε REE και ταυτόχρονα δεν είναι έτοιμες να αντιμετωπίσουν τους σημαντικούς περιορισμούς σε παροχή των σπανίων γαιών, εντατικοποιούν τις προσπάθειες για διαμοιρασμό των REM και την ανακύκλωση από απόβλητα συσκευών τεχνολογίας βιομηχανικά υψηλής (στην πλειοψηφία γρησιμοποιημένες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως κινητά τηλέφωνα και υπολογιστές), γνωστή ως "urban mining". Τη δεδομένη στιγμή, η τελευταία καταλαμβάνει πολύ μικρό ποσοστό της παραγωγής [44].

Στο πλαίσιο της ευρωπαϊκής έρευνας για τις σπάνιες γαίες εντάσσεται το Πρόγραμμα EURARE (2012-2017), στο οποίο συμμετείχε και η Ελλάδα (ΕΑΓΜΕ, EKBAA και το ΕΜΠ) και το οποίο χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή για την «Ανάπτυξη ενός σχεδίου βιώσιμης εκμετάλλευσης για τα κοιτάσματα μεταλλευμάτων Σπάνιων Γης της Ευρώπης». Ο στόχος του προγράμματος EURARE (*Europe's Rare Earth Ore Deposits*) ήταν η ανάπτυξη βιώσιμης στρατηγικής εκμετάλλευσης που θα αυξήσει την αυτονομία των Ευρωπαϊκών χωρών στον τομέα της παραγωγής των REM. Επιπλέον στόχος του προγράμματος ήταν η διερεύνηση των διεργασιών παραγωγής βιομηχανικών αποβλήτων με σκοπό την κατάλληλη διαχείριση τους για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων [45].



Εικόνα 1.1. Διάγραμμα παγκόσμιας παραγωγής των REE σε τόνους ανά έτος για το διάστημα 1994-1995 από το Geological Survey of United States [32].

# 1.4. Σκοπός της παρούσας μελέτης

Η διπλωματική εργασία παρουσιάζει τα αποτελέσματα των δοκιμών διαχωρισμού των REE-φόρων φάσεων στις μαύρες άμμους της Νέας Περάμου, Καβάλας σε εργαστηριακή κλίμακα. Αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος EURARE, ωστόσο το ζήτημα βελτιστοποίησης της διαδικασίας εμπλουτισμού των ορυκτών REE παραμένει επίκαιρο.

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε σύνθετο δείγμα μαύρης άμμου στο οποίο εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι μηχανικού διαχωρισμού των άμμων, καθώς και ο συνδυασμός τους: α) ξηρή κοσκίνιση για τον διαχωρισμό των κοκκομετρικών κλασμάτων και β) υγρός μαγνητικός διαχωρισμός υψηλής έντασης (*Wet High Intensity Magnetic Separation*) σε τέσσερις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου. Ο σκοπός των δοκιμών αυτών ήταν η κατανόηση των μηχανισμών που είναι υπεύθυνοι για την κατανομή των ορυκτών-φορέων των REE στα προϊόντα διαχωρισμού και να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες εμπλουτισμού των ορυκτών των REE. Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των δοκιμών εμπλουτισμού έγινε με τη χρήση της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM-EDS), περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), και χημικών αναλύσεων με ICP-MS.

# 1.5. Γεωλογικό και γεωτεκτονικό πλαίσιο της περιοχής μελέτης

Η περιοχή μελέτης ανήκει στην Μάζα της Ροδόπης αποτελούμενη από δύο τεκτονικές ενότητες: την Ενότητα Παγγαίου (υποκείμενη) και την Ενότητα Σιδηρόνερου (υπερκείμενη) [46-48] (Εικ. 1.2.). Η μάζα της Ροδόπης αποτελείται από υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης Προ-αλπικούς όξινους έως ενδιάμεσους ορθογνευσίους (Βαρίσκιας ηλικίας), σχιστόλιθους και μάρμαρα, τα οποία είτε εναλλάσσονται είτε τοποθετούνται τεκτονικά πάνω σε βασικά-υπερβασικά πετρώματα [49-56].

Η υποκείμενη ενότητα Παγγαίου αποτελείται από παχιά ακολουθία μαρμάρων εναλλασσόμενη με σχιστόλιθους, ενώ και οι δύο λιθολογίες υπέρκεινται των Βαρισκίων ορθογνευσίων και σχιστολίθων [46,55,57].

Επίσης, η ενότητα Παγγαίου φιλοξενεί διεισδύσεις Ολιγοκαινικών-Μειοκαινικών γρανιτοειδών [46,57]. Στη βάση της στρωματογραφικής στήλης της ενότητας Παγγαίου εντοπίζονται μεγάλες γρανιτικές μάζες, που ακολουθούνται από μεγάλου πάχους σχηματισμό από γνευσίους, αμφιβολίτες και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους. Στην οροφή της στρωματογραφίας βρίσκεται «μετα-φλύσχης», δηλαδή σχηματισμός που αποτελείται από μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους με χαλαζίτες και λεπτούς ορίζοντες μαρμάρων. Ο συντεκτονικός γρανίτης της Καβάλας-Συμβόλου ηλικίας Α. Μειοκαίνου, που καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής μελέτης, έχει διεισδύσει και παραμορφωθεί κατά μήκος της νότιο-ανατολικής απόληξης του ρήγματος αποκόλλησης του Στρυμόνα [58,59]. Κατά μήκος της ακτής έχουν σημειωθεί ιζηματογενείς Πλειοκαινικές αποθέσεις αποτελούμενες από άμμους και μάργες.

Η ενότητα Σιδηρόνερου αποτελείται από μέσου έως υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης πετρώματα της Β. Ροδόπης. Σύμφωνα με τον Papanikolaou (1988) [48], στην περιοχή της ενότητας αυτής απαντάται μια ανεστραμμένη ακολουθία με: (ι) μοσχοβιτικούς γνευσίους, (ιι) βιοτιτικούς γνευσίους, (ιι) οφθαλμώδεις γνευσίους, (ιν) βιοτιτικούς οφθαλμώδεις γνευσίους, (ν) αμφιβολίτες με ενδιαστρώσεις μαρμάρων, (νι) μιγματίτες, και (νιι) ανατηκητικοί γρανίτες. Η τεκτονική εξέλιξη της ενότητας περιλαμβάνει αρχικά την υποβύθιση σε μεγάλα βάθη (μεγαλύτερα των 100 km), και στη συνέχεια την σταδιακή άνοδο κατά το Αν. Κρητιδικό-Κ. Τριτογενές, όπου έλαβε χώρα η μιγματιτίωση και η ανάτηξη, καθώς και η τεκτονική τοποθέτηση πάνω από την υποκείμενη ενότητα Παγγαίου [60] πριν από την ηφαιστειακή δραστηριότητα του Αν. Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου [61].

Έχουν επίσης εντοπιστεί θαλάσσιες αποθέσεις κατά μήκος της ακτής, Πλειοκαινικής ηλικίας, που περιλαμβάνουν ψαμμίτες και μάργες.



**Εικόνα 1.2.** Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης με θέσεις δειγματοληψίας. Το μεγάλο πλουτώνιο σώμα που αναπτύσσεται κατά μήκος της ακτής είναι ο γρανίτης Συμβόλου-Καβάλας [62,63].

Οι μαύρες άμμοι της περιοχής μελέτης εντοπίζονται κατά μήκος της ακτής από τα Λουτρά Ελεύθερων έως τη Νέα Πέραμο, και προέρχονται από τον γρανοδιορίτη της Καβάλας-Στρυμόνα, Μειοκαινικής ηλικίας, ο οποίος απαντάται ως διείσδυση κατά μήκος του ΝΑ απόληξης του ρήγματος αποκόλλησης του Στρυμόνα [64]. Ο πλουτωνίτης αποτελείται κυρίως από ασβεσταλκαλικά πετρώματα γρανιτικής σύστασης (τύπου Ι), συγκεκριμένα τους κεροστιλβικούς βιοτιτικούς γρανδιορίτες με ενδιαστρώσεις τοναλίτη ή/και διορίτη, αλλά και απλητικών φλεβών [65,66].

Προγενέστερη μαγματική και μεταμορφική δραστηριότητα αποδεικνύεται από την παρουσία γνευσιακής δομής. Τα ορυκτά που απαρτίζουν τον γρανοδιορίτη είναι χαλαζίας, άστριοι, βιοτίτης, κεροστίλβη, τιτανίτη, αλλανίτης, μοναζίτης, ζιρκόνιο και απατίτης [65,67]. Κοκκώδης γρανίτης απαντάται μόνο στο ΒΑ τμήμα του πλουτωνίτη της Καβάλας. Η μυλονιτίωση του ολικού πετρώματος εκτιμήθηκε με βάση την χρονολόγηση Rb-Sr στα 18 Μα πριν [68], ενώ στα 21-22 Μα χρονολογήθηκε με τη μέθοδο U-Pb και Ar-Ar στον

τιτανίτη και κεροστίλβη αντίστοιχα [59], Οι ηλικίες από 14-18 Μα πιθανόν να αντικατοπτρίζουν τη μεταμορφική φάση [68] ή την ψύξη μετά την άνοδο του μεταμορφικού πυρήνα της κοιλάδας του Στρυμόνα [58].

Η ύπαρξη ραδιενέργειας στις άμμους της παράκτιας περιοχής Λουτρά Ελεύθερων Ν. Καβάλας, συσχετίστηκε με την παρουσία αλλανίτη και αρχικά θεωρήθηκε μικρού ενδιαφέροντος για τη μεταλλευτική βιομηχανία ουρανίου [69]. Το ΙΓΜΕ διεξήγαγε συστηματικές έρευνες στην παράκτια και την υποθαλάσσια ζώνη μεταξύ Στρυμονικού κόλπου και Καβάλας όπου εντοπίστηκαν [70] υψηλές περιεκτικότητες ακτινιδών και σπανίων γαιών στα δείγματα των άμμων [71]. Το 1988 εντοπίσθηκαν ισχυρές ανωμαλίες λανθανίου και ζιρκονίου στην υποθαλάσσια περιοχή Ν. Περάμου - Λ. Ελεύθερων [72] γίνεται η αντίστοιχη χαρτογράφηση των ραδιομετρικών ανωμαλιών [73].

Στην παράκτια ζώνη έχουν ανιχνευτεί πολύ υψηλά επίπεδα του Ουρανίου (μέση τιμή: 22 ppm, μέγιστη τιμή: 92 ppm), στα κατώτερα στρώματα ιζημάτων, ως αποτέλεσμα της κυματικής δράσης, η οποία προκαλεί εμπλουτισμό βαρέων ορυκτών όπως ο αλλανίτης που φιλοξενεί με τη σειρά του μέταλλα των REE.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ - ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

## 2.1. Χημικές Ιδιότητες

Στην ομάδα των λανθανίδων περιλαμβάνονται 15 (δεκαπέντε) στοιχεία: το Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασεοδήμιο (Pr), Νεοδήμιο (Nd), Προμήθιο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu), Γαδολίνιο (Gd), Τέρβιο (Tb), Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Υττέρβιο (Yb) και Λουτέτσιο (Lu) με ατομικό βάρος από 57 έως και 71 αντίστοιχα. Εκτός από τις λανθανίδες στις Σπάνιες Γαίες κατατάσσονται και το Σκάνδιο και Ύττριο [74]. Κάθε ένα από τα παραπάνω στοιχεία έχει τουλάχιστον ένα σταθερό ισότοπο που απαντάται στη φύση, εκτός από το Προμήθιο το οποίο δεν έχει σταθερά ισότοπα. Επίσης, οι λανθανίδες εμφανίζονται στη φύση με σθένος 3<sup>+</sup>, εκτός από το Ευρώπιο, το οποίο έχει σθένος 2<sup>+</sup>, και το Δημήτριο, το οποίο συνήθως οξειδώνεται σε Ce<sup>4+</sup>. Η ιοντική ακτίνα του κάθε στοιχείου μειώνεται με την αύξηση του ατομικού βάρους. Εξαίρεση αποτελούν το Ευρώπιο και το Δημήτριο, τα οποία έχουν τη μέγιστη (1.25Å) και την ελάχιστη (0.97Å) για τις λανθανίδες ιοντική ακτίνα αντίστοιχα. Εμφανίζουν το χαρακτηριστικό φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής (**Εικ. 2.1**), δηλαδή τη μείωση της ιοντικής ακτίνας με την αύξηση του ατομικού αριθμού.



Εικόνα 2.1.Ιοντικές ακτίνες των REE ιόντων. Η σταδιακή και σταθερή μείωση της ιοντικής ακτίνας αποδίδεται στο φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής.

Η πιο σταθερή κατάσταση των στοιχείων αυτών σε ιοντική μορφή αντιστοιχεί στον αριθμό οξείδωσης +3, λόγω απομάκρυνσης των ηλεκτρονίων της 6s και 5d στοιβάδας. Εκτός από τον βαθμό οξείδωσης 3+, παρατηρούνται και άλλες, όπως 2+ στο Eu και Yb καθώς και 4+ στο Ce και Tb. Οι υπόλοιπες οξειδωτικές βαθμίδες είναι ασταθείς σε υδατικά διαλύματα [74].

Λόγω παρόμοιου σθένους τα στοιχεία είναι δύσκολο να διακριθούν μεταξύ τους στο εργαστήριο, ωστόσο, ορισμένα ορυκτά μπορούν να φιλοξενούν στο πλέγμα τους στοιχεία των REE με μια συγκεκριμένη ιοντική ακτίνα. Στα γρανιτικά πετρώματα τύπου S, οι LREE συγκεντρώνονται στο μοναζίτη, απατίτη και πλαγιόκλαστο, ενώ οι HREE στο ζιρκόνιο, απατίτη, ξενότιμο (γρανιτικά χαμηλού Ca) και λιγότερο μοναζίτη. Το ποσοστό του ζιρκονίου αυξάνεται με την μετάβαση του γρανιτικού πετρώματος από τον τύπο S στον τύπο I. Οι αμφίβολοι φιλοξενούν όσο τις LREE, τόσο και τις HREE. Το μεγαλύτερο ποσοστό του Ευ ελέγχεται από τα κύρια ορυκτά, όπως οι Κ-άστριοι, πλαγιόκλαστα, ενώ οι υπόλοιπες RE ελέγχονται από τα επουσιώδη [75]. Οι REE εντοπίζονται είτε μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών, μετά την απλή ή διπλή υποκατάσταση των κατιόντων (για παράδειγμα το ζιρκόνιο, όπου έχουμε τα εξής: Hf<sup>4+</sup>/U<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup> στη θέση του Zr<sup>4+</sup>: η απλή υποκατάσταση, (Y,REE)<sup>3+</sup> + (Nb,Ta)<sup>5+</sup> = 2Zr<sup>4+</sup> και (Y,REE)<sup>3+</sup> + P<sup>5+</sup> = Zr<sup>4+</sup> + Si<sup>4+</sup>: διπλή υποκατάσταση) [76-78], ως ξεχωριστά ορυκτά μικρο-εγκλείσματα μέσα στους ξενιστές, όπως τιτανίτης και ανδραδίτης στους Κ-αστρίους [79].

Το φαινόμενο της τετράδας ανακαλύφθηκε στα στοιχεία των REE (La-Lu) από τον Peppard et al. (1969) κατά τη μελέτη της κατανομής των REE ανάμεσα σε δύο ρευστά οργανικής και υδατικής φάσης και οφείλεται σε αυξημένη σταθερότητα σε 1/4, 1/2, 3/4 και ολική συμπλήρωση της στοιβάδας 4f των ατόμων [80].

Το όνομα αποδίδεται στο διαχωρισμό των 15 στοιχείων της ομάδας ανά τετράδες: 1) La – Nd, 2) Pm – Gd, 3) Gd – Ho και 4) Er – Lu τα οποία σχηματίζουν το χαρακτηριστικό μοτίβο με αρνητική (ή θετική) ανωμαλία του Eu (**Εικ. 2.2.**) [81]. Στην περίπτωση θετικής ανωμαλίας το φαινόμενο λέγεται W-τύπου, ενώ με την αρνητική ανωμαλία του Eu το φαινόμενο κατατάσσεται στον M-τύπο [74]. Σε ένα αναλλοίωτο πυριγενές πέτρωμα οι αναλύσεις του ζιρκονίου θα δείξουν το μοτίβο που αντιστοιχεί σε φαινόμενο τετράδας Mτύπου, το οποίο χαρακτηρίζεται από τη θετική ανωμαλία σε Ce και αρνητική στο Eu. Οι τέσσερις ομάδες χωρίζονται στα όρια του Nd-Pm, Gd, και ανάμεσα στο Ho-Er, που αντιστοιχούν σε 1/4, 1/2, 3/4, και 4/4 πλήρωση της στοιβάδας. Το είδος του δεσμού μεταξύ του κατιόντος και του συμπλόκου (ligand) που συμμετέχει στην συμπλοκοποίηση των λανθανίδων είτε ενισχύει, είτε εξασθενεί τους δια-ηλεκτρονιακούς παλμούς και έτσι επηρεάζει τη συμπεριφορά των REE σε γεωχημικά συστήματα [82]. Το φαινόμενο της τετράδας συνδέεται άμεσα με την εμφάνιση της ανωμαλίας του Eu, και ο βαθμός της αρνητικής ανωμαλίας αυξάνεται όσο ενισχύεται το φαινόμενο της τετράδας [83]. Η παρουσία της ανωμαλίας του Eu μπορεί να εξηγηθεί με δύο τρόπους: α) απεμπλουτισμός σε Eu λόγω απομάκρυνσης του πλαγιοκλάστου από το μάγμα, β) δράση των υδατικών ή υδροθερμικών διαλυμάτων.

Η πιο εμφανής εκδήλωση του φαινομένου της τετράδας παρατηρήθηκε στα τελευταία προϊόντα μαγματικής διαφοροποίησης που υπέστησαν υδροθερμικές ή δευτερογενείς εξαλλοιώσεις. Σε αυτά περιλαμβάνονται οι λευκογρανίτες, πηγματίτες και μεταλλοφόροι γρανίτες [84].



**Εικόνα 2.2.** Η επίδραση του φαινομένου της τετράδας στην κατανομή των REE. Τα στοιχεία διαχωρίζονται σε τέσσερις ομάδες με βάση την πληρότητα της ηλεκτρονιακής στοιβάδας 4f [85].

#### 2.2. Γεωχημική Κατανομή των REE

Γεωχημικά, τα μέταλλα της ομάδας ανήκουν στα λιθόφιλα δύστηκτα στοιχεία. Σύμφωνα με τον νόμο του Oddo-Harkins, τα στοιχεία με μονό ατομικό αριθμό παρουσιάζουν χαμηλότερη αφθονία σε σχέση τα γειτονικά στοιχεία με ζυγό ατομικό αριθμό. Έτσι, το διάγραμμα των απόλυτων συγκεντρώσεων των Σπανίων Γαιών εμφανίζει το χαρακτηριστικό πριονωτό σχήμα (Εικ. 2.3.), το οποίο ομαλοποιείται μετά την κανονικοποίηση ως προς τον χονδρίτη ή σχιστόλιθο (Πιν. 3.) [86]. Το Δημήτριο, που αποτελεί το πιο άφθονο στοιχείο της ομάδας, απαντάται σε συγκεντρώσεις της τάξης των 60 mg/kg, παρόμοια με του Ψευδαργύρου, ενώ η σχετική συγκέντρωση του θουλίου (το χαμηλότερο σε αφθονία ανάμεσα σε Σπάνιες Γαίες) φθάνουν τα 0.52 mg/kg, δηλαδή μεγαλύτερη από εκείνη του καδμίου και του αργύρου [87].



Εικόνα 2.3. (a) Η αφθονία των REE στον φλοιό σχετικά με το Si [17], (b) REE είναι πιο άφθονα σε σχέση με τα μέταλλα της ομάδας Pd [88].

Elements Taylor and		Wedepohl	Lide	Chondritic abundances		
	MeLennan (1985)	(1995)	(1997)	Wakita et al. (1971)	Pourmand et al. (2012)	
La	16.0	30	39	0.34	0.2469	
Ce	33.0	60	66.5	0.91	0.6321	
Pr	3.9	6.7	9.2	0.121	0.0959	
Nd	16.0	27	41.5	0.64	0.4854	
Sm	3.5	5.3	7.05	0.195	0.1556	
Eu	1.1	1.3	2	0.073	0.0599	
Gd	3.3	4	6.2	0.26	0.2093	
Tb	0.6	0.65	1.2	0.047	0.0378	
Dy	3.7	3.8	5.2	0.30	0.2577	
Ho	0.8	0.8	1.3	0.078	0.0554	
Er	2.2	2.1	3.5	0.20	0.1667	
Tm	0.3	0.3	0.52	0.032	0.0261	
Yb	2.2	2	3.2	0.22	0.1694	
Lu	0.3	0.35	0.8	0.034	0.0256	
Y	20.0	24	33	-	1.395	
Sc	30.0	16	22	-	5.493	
Total	136.9	184.3	242.17	-	9.5118	

Πίνακας 3. Κατανομή των REE (μg/g) στον φλοιό της Γης σε σχέση με τους χονδρίτες [89].

Note: - stands for not available.

#### 2.2.1. Κατανομή των REE στα μαγματικά περιβάλλοντα

#### 2.2.1.1. LREE

Στους υπεραργιλικούς γρανίτες, περίπου το 90-95 wt% του ποσοστού των REE του ολικού πετρώματος, περιέχεται στα επουσιώδη ορυκτά, συγκεκριμένα τα 80-85 wt% στον μοναζίτη και στον απατίτη, ενώ το υπόλοιπο 5-10 wt% στους αστρίους. Στους μετααργιλικούς γρανίτες το κλάσμα των LREE, που φιλοξενείται στις επουσιώδεις φάσεις, ανέρχεται σε ποσοστό έως ~70 wt% (50-60 wt% στον αλλανίτη, και το υπόλοιπο στον τιτανίτη, απατίτη, μοναζίτη και ανθρακικές REE-φάσεις) [74]. Οι αμφίβολοι περιέχουν περίπου 15-20 wt% όλων των LREE του πετρώματος. Αντίστοιχα, στους υπερ-ακαλικούς γρανίτες, το κλάσμα των LREE που περιέχεται στα επουσιώδη ορυκτά αυξάνεται στο 80-90 wt% [74].

#### <u>2.2.1.2. ΗREE και Υ</u>

Στους υπεραργιλικούς γρανίτες, τουλάχιστον το 95 wt% του ποσοστού των HREE του ολικού πετρώματος, περιέχεται στις επουσιώδεις φάσεις. Σε πετρώματα χαμηλού Ca, το ξενότιμο περιέχει το 30-50 wt% του συνολικού ποσοστού των REE, ο απατίτης περίπου 15-25 wt%, το ζιρκόνιο 15-20 wt%, ο μοναζίτης 5-10 wt% και τα Th-ορθοπυριτικά ορυκτά

περίπου 5-10 wt% [74]. Αντίστοιχα, στα πετρώματα υψηλού Ca, στη θέση του ξενοτίμου βρίσκεται το ζιρκόνιο (με 35-40 wt% των HREE), ο μοναζίτης (~20 wt%), και απατίτης (20-25 wt%). Στα μετα-αργιλικά γρανιτικά πετρώματα, οι αμφίβολοι φιλοξενούν περίπου 30-35 wt% όλων των HREE, ενώ το ζιρκόνιο 30-50 wt%, ο αλλανίτης 5-15 wt%, ο τιτανίτης περίπου 5-10 wt%, Th-ορθοπυριτικά κοντά στα 2-5 wt%, καθώς το υπόλοιπο 5-10 wt% εντοπίζεται στο απατίτη και μοναζίτη. Το Y δείχνει ίδιες τάσεις κατανομής με τις HREE [75].

#### 2.2.2. Κατανομή των REE στα ιζηματογενή περιβάλλοντα

Η τάση της κατανομής των Σπανίων Γαιών κατά τη διάρκεια των ορυκτολογικών αντιδράσεων που συνδέονται με διαδικασίες αποσάθρωσης δεν είναι ξεκάθαρη. Εφόσον οι περιεκτικότητες των REE στα περισσότερα φυσικά νερά είναι χαμηλές, πιστεύεται ότι οι διεργασίες κλασμάτωσης και υποκατάστασης δεν αποτελούν τις κυρίαρχες διαδικασίες μετακίνησης των REE [90]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη χημικά ακραίες συνθήκες που επικρατούν στα περιβάλλοντα αποσάθρωσης (οργανικά οξέα, ανθρακικά και χλωριούχα ιόντα κα), εξακολουθούν να εμφανίζονται υποθέσεις που μπορούν να εξηγήσουν την μεταφορά των REE κατά την αποσάθρωση.

Ένα παράδειγμα αποσαθρωμένου γρανοδιορίτη αναφέρεται από τον Nesbitt H., (1979) [91]. Από τις αναλύσεις του αναλλοίωτου γρανοδιορίτη, του αποσαθρωμένου γρανοδιορίτη και των υπολειμματικών αργιλικών ορυκτών, προέκυψε ότι ο αποσαθρωμένος γρανοδιορίτης παρουσιάζει απεμπλουτισμός σε LREE και αύξηση των HREE. Στα αργιλικά ορυκτά, αντίστοιχα, παρατηρήθηκαν διπλάσιες συγκεντρώσεις των REE σε σχέση με το αρχικό πέτρωμα και το μοτίβο κατανομής των REE είναι συμπληρωματικό του μοτίβου του αποσαθρωμένου γρανοδιορίτη [91]. Πρόκειται, αρχικά, για κινητοποίηση των REE με το μετεωρικό νερό πλούσιο σε CO<sub>2</sub> και οργανικά οξέα, το οποίο στη συνέχεια, διεισδύοντας προς τα κάτω, αντιδράει με το μητρικό πέτρωμα και μετατρέπει τα πλαγιόκλαστα, βιοτίτη και άλλα ορυκτά σε αργιλικά. Ως αποτέλεσμα των προηγουμένων, το pH του διαλύματος αυξάνεται και οι REE καθιζάνουν ως υποκατάστατα του H<sup>+</sup> στις κατάλληλες αργιλικές φάσεις, ή προσροφημένα στις επιφάνειές τους [91].

Ο ρόλος της διαγένεσης στην κατανομή των Σπανίων Γαιών έχει μελετηθεί από τους Chaudhuri and Cullers (1979) [92], οι οποίοι οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι οι διαγενετικές διεργασίες δεν επηρεάζουν ουσιαστικά τις κατανομές των REE. Μία εξαίρεση, όπου οι συνθήκες διαγένεσης μπορεί να μεταβάλλουν το ισοζύγιο του Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>, αποτελούν τα θαλάσσια ιζήματα, αποτιθέμενα σε αλκαλικά νερά, σε ανοξικό και ισχυρά αναγωγικό περιβάλλον [93].

Κατά τη διαδικασία της ιζηματογένεσης οι κατανομές των REE ελέγχονται από τους τρεις παράγοντες: κοκκομετρική διαφοροποίηση, ορυκτολογία και η κλασμάτωση των βαρέων ορυκτών. Σύμφωνα με τον Cullers et al., (1979) [94] η ολική ποσότητα των REE απαντάται κυρίως στα κλάσματα μεγέθους ιλύος και αργίλου, χωρίς να υπάρχει άμεση σύνδεση με την ορυκτολογία των αργίλων. Επιπλέον, η ιλύς τείνει να συγκεντρώνει λιγότερες REE σε σχέση με τις αργίλους, καθώς οι κοκκομετρίες της άμμου χαρακτηρίζονται από τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των REE. Σημαντικές ποσότητες των REE συχνά μπορούν να εντοπιστούν στα επουσιώδη ορυκτά των γρανιτικών πετρωμάτων, όπως τιτανίτης, ζιρκόνιο, αλλανίτης και μοναζίτης [95]. Τα περισσότερα από αυτά μπορούν να συγκεντρώνονται στα ιζήματα λόγω αυξημένου ειδικού βάρους και ανθεκτικότητας στην αποσάθρωση.

Από τη στιγμή που οι REE μεταφέρονται κυρίως υπό μορφή ορυκτών, παρά μέσω των διαλυμάτων, καθώς η δευτερογενής κινητοποίηση των REE δεν αποτελεί σημαντική διαδικασία μεταφοράς, η μέση κατανομή των Σπανίων Γαιών στα ιζηματογενή πετρώματα εξισώνεται με τη μέση κατανομή στον ανώτερο φλοιό (Εικ. 2.4.) [96]. Η αρνητική ανωμαλία του Eu στον ανώτερο φλοιό ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα μαγματικής διαφοροποίησης κατά την μερική τήξη του φλοιού [97]. Το γεωτεκτονικό περιβάλλον, επίσης μπορεί να καθορίσει την μορφή κατανομής των REE. Έτσι, σε ένα τεκτονικά ενεργό περιβάλλον ιζηματογένεσης (για παράδειγμα, το ηφαιστειακό τόξο) τα ιζήματα θα προέρχονται κυρίως από τα πετρώματα σχηματιζόμενα κατά τη μαγματική δραστηριότητα, και η κατανομή των REE στα ιζήματα θα είναι παρόμοια με εκείνη των μη-διαφοροποιημένων πετρωμάτων του ηφαιστειακού τόξου [97-99].

Αντίστοιχα, στα παθητικά περιβάλλοντα, η κατανομή των REE θα μοιάζει με την κατανομή του ανώτερου φλοιού, δηλαδή, θα παρουσιάζει εμπλουτισμό σε LREE και ανωμαλία του Eu.

31


Εικόνα 2.4. Κανονικοποιημένες κατανομές των REE στις PAAS (Post-Archean Shales) διαφόρων ηλικιών [96]. Η μέση κατανομή των Σπανίων Γαιών στα ιζηματογενή πετρώματα τείνει να είναι παράλληλη με την κατανομή τους στον Ανώτερο Ηπειρωτικό Φλοιό. (Τα δεδομένα του Κ. Προτεροζωικού από τους Ewers and Higgins (1985), τα υπόλοιπα δεδομένα από τους Nance and Taylor (1976).

#### 2.2.3. Κατανομή των REE στα φυσικά νερά

Στα επιφανειακά και υπο-επιφανειακά νερά οι λανθανίδες ενσωματώνονται κυρίως σε στερεά φάση και οργανικό υλικό. Η προσρόφηση των REE στο οργανικό υλικό και κυρίως συμπλοκοποίηση τους με ανθρακικά ιόντα, αποτελεί την κυρίαρχη διεργασία των επιφανειακών νερών [100]. Οι υψηλότερες τιμές των REE στο θαλασσινό νερό (δύο διαφορετικών ωκεανών) παρατηρήθηκαν στα βάθη των 2500 m σε σχέση με βάθη των 100 m (**Εικ. 2.5.**)

Όλα τα στοιχεία των λανθανίδων, πλην των Ce(IV) και Eu(II), εμφανίζονται στη φύση με σθένος (III). Το φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής, επίσης, περιορίζει τον σχηματισμό χημικών δεσμών, ωστόσο οι λανθανίδες μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα (Εικ. 2.6.) [101].



Εικόνα 2.5. Κανονικοποιημένη κατανομή των REE σε επιλεγμένα δείγματα του θαλασσινού νερού [102].

Inorganic Ligands	Organic Ligands
$LnX^{2*}$ (X = F, Cl, Br, I)	$Ln(C_2H_3O_2)_n^{(3-n)+}$ (n = 1-3)
$LnX_2^+$ (X = C1, Br)	$Ln(HOCH_2COO)_n^{(3-n)+}$ (n = 1-4)
LnClO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	Ln (EDTA)
LnNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	$Ln(NTA)_{n}^{(3-n)*}$ (n = 1,2)
$Ln(P_2O_7)_n^{(3-4n)+}$ (n = 1,2)	Ln(HEDTA)(IMDA) <sup>2-</sup>
$\operatorname{Ln}(\operatorname{SO}_4)^*$	Ln(HEDTA)(OH) <sup>-</sup>
$\ln(SO_4)_2$	$\operatorname{Ln}(b-\operatorname{diketone})_{n}^{(3-n)+}$ (n = 1-3)
$\operatorname{Ln}(\operatorname{CO}_3)^*$	$Ln(PDC)_{n=}^{(3-2n)+}$ (n = 1-3)
$\operatorname{Ln}(\operatorname{CO}_{\mathfrak{g}})_2$	Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .3TBP

\* Modified from Moeller and others (1965), Thompson (1979, Turner and others (1981), and Cantrell and Byrne (1987).

Εικόνα 2.6. Σύμπλοκα λανθανίδων στα διαλύματα [103].

### Προϊόντα υδρόλυσης

Ta στοιχεία των REE μαζί με το Y<sup>3+</sup> δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με ευκολία, σε αντίθεση με το Sc<sup>3+</sup>, το οποίο εύκολα σχηματίζει προϊόντα υδρόλυσης λόγω μικρής ιοντικής ακτίνας. Οι τιμές που αντιστοιχούν στο σχηματισμό του RE(OH)<sup>2+</sup> κυμαίνονται στα εύρη από logQ<sup>o</sup> = -8.50 (La) έως -7.80 (Eu) και από -8.00 (Gd) έως -7.60 (Lu), όπου Q<sup>o</sup> είναι η σταθερά ισορροπίας όταν η ιοντική ισχύς I = 0 [103].

### Φωσφορικά σύμπλοκα

Στα επιφανειακά νερά τα σχηματιζόμενα φωσφορικά σύμπλοκα των REE της μορφής Ln(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>2+</sup> εμφανίζουν αρκετά μεγάλη σταθερότητα. Οι Herman and Langmuir (1978) [104] αναφέρουν συνθήκες pH, στις οποίες είναι δυνατή η μεταφορά του Th και άλλων ραδιενεργών ισοτόπων.

## Ανθρακικά σύμπλοκα

Τα σταθερά ανθρακικά σύμπλοκα των λανθανίδων στο θαλασσινό νερό έχουν τη μορφή  $Ln(CO_3)^+$  και  $Ln(CO_3)_2^-$ [105]. Το πρώτο σχηματίζεται στην περίπτωση των LREE, ενώ το δεύτερο δεσμεύει κυρίως τις HREE. Άλλες μελέτες αναφέρουν την παρουσία των συμπλόκων του Ce συχνά σε μορφή  $CeCO_3^+$  (ειδικότερα σε νερά με υψηλό pH) και σπανιότερα ως  $Ce(CO_3)_2^-$  και  $Ce^{3+}$  (που κυριαρχεί σε χαμηλότερες τιμές pH) [106].

## Αλογονούχα σύμπλοκα

Γενικά, τα σύμπλοκα των REE με αλογόνα υφίστανται ταχεία υδρόλυση, καθώς δεν χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα [103]. Οι κυρίαρχες μορφές των συμπλόκων των λανθανίδων είναι οι  $LnF^{2+}$ ,  $LnCl^{2+}$ , και  $LnCl_2^+$ , όπου οι τιμές σταθερότητας  $logQ^o$  αυξάνονται από +3.60 για το La έως +4.51 για το Lu [104].

## Σύμπλοκα με ολικώς διαλυμένο Θείο

Στις περισσότερες φυσικές συνθήκες οι λανθανίδες δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με ενώσεις του S (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>,  $S_x^{2x-}$  κα.), ωστόσο στις ισχυρά αλκαλικές συνθήκες, περίσσεια του Θείου

και χαμηλές συγκεντρώσεις ανθρακικών ιόντων, οι HREE μπορούν να ενσωματώνονται σε ορισμένα μεταλλικά σουλφίδια [103]. Στις επιφανειακές οξειδωτικές συνθήκες όξινων νερών (τέλματα, εξορυκτικά απόβλητα) οι λανθανίδες σχηματίζουν σύμπλοκα με ανθρακικά ιόντα (Ln(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> και Ln(SO<sub>4</sub>)<sup>2<sup>-</sup></sup>) [108].

# 2.3. Ορυκτά των REE

Στα πιο κοινά εκμεταλλεύσιμα ορυκτά των REE ανήκουν ο μπαστναισίτης, ο μοναζίτης και το ξενότιμο [109], ενώ τα ορυκτά ξενιστές των Σπανίων Γαιών, όπως ο ευδιαλύτης, συνχισίτης, σαμαρσκίτης, αλλανίτης, ζιρκόνιο, σεραλίτης, ραβδοφανής, απατίτης, φλωρενκίτης, φεργκουσονίτης, λοπαρίτης, περοβσκίτης, σεριανίτης και πυρόχλωρο, σπάνια εντοπίζονται σε εμφανίσεις οικονομικής σημασίας [116]. Ωστόσο, νέα εντοπισμένα κοιτάσματα είναι πλούσια σε ορυκτά των REE όπως ο αλλανίτης, ζιρκόνιο και φεργκουσονίτης, και απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση των διεργασιών εμπλουτισμού τους [117].

## 2.3.1. REE στα κύρια πετρογενετικά ορυκτά

Ανάμεσα σε κοινά πετρογενετικά ορυκτά μόνο οι αμφίβολοι, κλινοπυρόξενοι, άστριοι και γρανάτες περιέχουν ανιχνεύσιμες ποσότητες των REE, σε αντίθεση με τον ολιβίνη, τους ορθοπυροξένους, το μοσχοβίτη και βιοτίτη. Μικρότερες συγκεντρώσεις των REE εμφανίζονται σε ορυκτά όπως το επίδοτο, κορδιερίτης και τουρμαλίνης (**Εικόνα 2.7**.) [74]. Οι αμφίβολοι αποτελούν το πιο εμπλουτισμένο σε Σπάνιες Γαίες κύριο ορυκτό (**Εικόνα 2.8**.). Ειδικότερα οι αμφίβολοι παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό σε HREE. Οι κλινοπυρόξενοι έχουν παρόμοια κατανομή σε Σπάνιες Γαίες με τους αστρίους, αλλά με μικρότερες συγκεντρώσεις. Τα πλαγιόκλστα έχουν την τάση να εμπλουτίζονται σε LREE με την παρουσία της θετικής ανωμαλίας του Eu, ενώ οι HREE εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από το όριο ανιχνευσιμότητας. Οι γρανάτες χαρακτηρίζονται από την τάση του εμπλουτισμού σε HREE [74].



Εικόνα 2.7. Κανονικοποιημένα διαγράμματα κορδιερίτη και τουρμαλίνη [75].



Εικόνα 2.8. Κανονικοποιημένα διαγράμματα REE με βάση την σύσταση του χονδρίτη, αμφιβόλων, κλινοπυροξένων, Κ-Αστρίων και πλαγιοκλάστων. Οι αριθμοί στις γραμμές αντιστοιχούν σε αναλύσεις αστρίων σε γρανουλιτικά πετρώματα. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δηλώνουν το πλήθος των αναλύσεων [112].

# 2.3.2. Ορυκτά πλούσια σε REE

Σημαντικές ποσότητες των REE απαντώνται σε επουσιώδη ορυκτά των πιο κοινών πετρωμάτων του φλοιού. Η τάση αυτή παρατηρείται να είναι πιο εμφανής στα περισσότερο φελσικά πετρώματα σε σχέση με τα μαφικά και υπερμαφικά [75]. Οι ορυκτές φάσεις που φιλοξενούν τις REE και παρουσιάζουν για αυτό το λόγο το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι οι εξής:

- <u>Φωσφορικά ορυκτά</u>, που εντοπίζονται κυρίως στους γρανοδιορίτες, συηνίτες, γρανιτικούς πηγματίτες και άμμους βαρέων ορυκτών [18,113,114]:
- μοναζίτης (*Ce*,*La*,*Y*,*Th*)*PO*<sub>4</sub>
- ξενότιμο [YPO<sub>4</sub>]
- μπροκίτης (Ca, Th, Ce)( $PO_4$ )\* $H_2O$
- κρανδαλίτης *CaAl*<sub>3</sub>(*PO*<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(*OH*)\**H*<sub>2</sub>*O*
- φθοροαπατίτης  $(Ca, Ce)_5(PO_4)_3F$
- <u>Πυριτικά ορυκτά</u> [18,113,114]:
- αλλανίτης-(Ce)  $(Ce, Ca, Y)_2(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$
- σεριανίτης Ce<sub>9</sub>Fe<sup>3+</sup>(SiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>[(SiO<sub>3</sub>)(OH)](OH)<sub>3</sub>
- σεραλίτης (*Ca*, *Ce*, *Th*)(*P*, *Si*)*O*<sub>4</sub>
- ευδιαλύτης  $Na_4(Ca, Ce)_2(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Y)ZrSi_8O_{22}(OH, Cl)_2$
- τιτανίτης (*Ca*,*REE*)*TiSiO*<sub>5</sub>
- ζιρκόνιο
- χαττονίτης-θορίτης  $(Th, U)SiO_4$
- Οζείδια, τα οποία απαντώνται σε αλκαλικά πυριγενή πετρώματα όπως τα greisen
  [18,113,114]:
- μπραννερίτης
  (U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
- σεριανίτης-(Ce)  $(Ce^{4+}, Th)O_2$
- ευξενίτης
  (Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
- φεργκουσονίτης
  (Ce,La,Nd,Y)(Nb,Ti)O<sub>4</sub>

- λοπαρίτης (*Ce*,*Na*,*Ca*)(*Ti*,*Nb*)*O*<sub>3</sub>
- περοβοκίτης (Ca, REE) $TiO_3$
- σαμαρσκίτης
  (REE, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, U, Th, Ca)(Nb, Ta, Ti)O4
- ουρανινίτης (U, Th, Ce) $O_2$

- ραβδοφανής (Nd, Ce, La)PO<sub>4\*</sub>H<sub>2</sub>O
  βοιθολίστης
  - βριθολίτης
    (Y/Ce, Ca)5(SiO4, PO4)3(OH, F)
- τσεβκινίτης
  (Ca,Ce,Th)<sub>4</sub>(Fe<sup>2+</sup>,Mg)<sub>2</sub>(Ti,Fe<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub>

- <u>Ανθρακικά</u>, τα οποία απαντώνται σε καρμπονατίτες [18,113,114]:
- ανκυλίτης Sr(Ce,La)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH\*H<sub>2</sub>O
- μπαστναισίτης (La, Ce, Y)(CO<sub>3</sub>)F
- $\pi \alpha \rho_1 \sigma_1 \tau_1 \zeta Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3 F_2$
- $\sigma v \chi \iota \sigma i \tau \eta \varsigma Ca(Ce,La)(CO_3)_2 F$

Η αλκαλικότητα των πετρωμάτων επηρεάζει την ορυκτολογική τους σύσταση σε επουσιώδεις φάσεις. Τα υπερ-αλκαλικά μάγματα (γρανιτικά, τραχιτικά και νεφελινικοί συηνίτες) υφίστανται σημαντική κλασματική κρυστάλλωση, η οποία εν μέρει οφείλεται στην αυξημένη παρουσία των αλογόνων και αλκαλίων, ως μη-ανταγωνιστικών στοιχείων [115]. Η REE μεταλλοφορία σε τέτοια πετρώματα σχετίζεται με μεταγενέστερα στάδια της μαγματικής εξέλιξης και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων καταγράφει 2 στάδια δημιουργίας μεταλλοφορίας. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση των πρωτογενών φάσεων που σχετίζονται με την κλασματικής κρυστάλλωση του υπεραλκαλικού μάγματος πλούσιου σε REE. Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται η επικάλυψη των προηγουμένων ορυκτολογικών συνόλων από δευτερογενείς φάσεις, οι οποίες αποτίθενται από τα υδροθερμικά ρευστά που εμπλουτίζουν την προγενέστερη μεταλλοφορία [115]. Τα υπερ-αργιλικά πετρώματα συχνά περιέχουν μοναζίτη και χουττονίτη, ενώ μετα-αργιλικά πετρώματα φιλοξενούν αλλανίτη και θορίτη, οι οποίοι συνοδεύονται με παρισίτη και άλλα πυριτικά ορυκτά των REE. Στα υπερ-αλκαλικά πετρώματα, με τη σειρά τους, μπορούν να εντοπιστούν όλα τα είδη των προαναφερθέντων ορυκτών, ωστόσο, οι ανθρακικές και Nb-Ta-ούχες φάσεις αποτελούν τους σημαντικότερους φορείς [74]. Το ζιρκόνιο είναι παρών στα περισσότερα γρανιτικά πετρώματα, με εξαίρεση τους γρανίτες τύπου S όπου το ποσοστό συμμετοχής του είναι γαμηλότερο σε σγέση με Ι και Μ-γρανίτες [115]. Οι LREE αποτελούν γενικά μηανταγωνιστικά στοιχεία για το ζιρκόνιο, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.10. Ωστόσο, το Ce το οποίο έχει δύο αριθμούς οξείδωσης  $(3 + \kappa \alpha i 4 +)$ , μπορεί να υποκαταστήσει το  $Zr^{4+}$ στο πλέγμα του ζιρκόνιο. Συνοψίζοντας, η περιεκτικότητα των Σπανίων Γαιών σε μαφικά πετρώματα ελέγγεται κυρίως από τα κύρια ορυκτά και σε λιγότερο βαθμό από τους παρόντες γρανάτες, ζιρκόνιο, περοβσκίτη και τιτανίτη, ενώ σε φελσικά πετρώματα, οι REE κατανέμονται στα επουσιώδη ορυκτά.



**Εικόνα 2.9.** Κανονικοποιημένη ως προς τον χονδρίτη κατανομή των Σπανίων Γαιών σε επουσιώδη πυριτικά ορυκτά [74].

#### 2.3.3. Φθορο-ανθρακούχα ορυκτά των REE

Τα ορυκτά της ομάδας BSG (Bastnaesite-Synchysite Group) ορίζονται τα ορυκτά με εξαγωνική ή ρομβοεδρική συμμετρία στα οποία τα επίπεδα πλούσια σε REE και Ca προσαρμόζονται σε κάθε ενδιάμεση σύσταση ανάμεσα τα ακραία μέλη της ομάδας, συγκεκριμένα το μπαστναισίτη [REE(CO<sub>3</sub>)F] και συγχισίτη [CaREE(CO<sub>3</sub>)F] [116]. Ονομαστικά, ωστόσο, η ομάδα περιλαμβάνει άλλα δύο μέλη: παρισίτης [Ca(REE)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub>] και ρεντγκενίτης [Ca<sub>2</sub>(REE)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>F<sub>3</sub>]. Τα ορυκτά της ομάδας BSG τυπικά είναι εμπλουτισμένα σε LREE, και αποτελούν βασικότερα ορυκτά των ελαφρών Σπανίων Γαιών οικονομικής σημασίας [117].

#### - Μπαστναισίτης [(La,Ce)(CO<sub>3</sub>)F]

Ο μπαστναισίτης ανήκει στην ομάδα των φθόριο-ανθρακούχων αλάτων και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά ορυκτά των REE και απαντάται σε πετρώματα υδροθερμικής και πυριγενούς προέλευσης. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα του μπαστναισίτη εκμεταλλεύονται στο Mt. Pass της Καλιφόρνιας, στο Bayan Obo της Κίνας, στο Wigu Hill στην Τανζανία και στο Karonge του Μπουρουντί. Στα δύο πρώτα κοιτάσματα το αποθεματικό δυναμικό φθάνει τα 31 εκατ. τόνους και 37 εκατ. τόνους αντίστοιχα [118]. Έχει αναφερθεί μεγάλη ποικιλία στη χημική σύσταση του μπαστναισίτη και των μελών της ομάδας του, τα οποία φιλοξενούν Ce, La, Nd, και Y στις κρυσταλλογραφικές θέσεις των κύριων στοιχείων και των μελών, τα οποία περιέχουν περισσότερα (OH) σε σχέση με το F [119]. Η θεωρητική σύσταση του μπαστναισίτη είναι [(Ce,La)(CO3)F με Ce:La = 1:1] σε REO είναι της τάξης 74.8 wt. %. Ο εμπλουτισμός μέσω της εκχύλισης αυξάνει τα ποσοστά των REO από 60% σε 70%, ενώ ο συνδυασμός της εκχύλισης και ασβέστωσης  $Y_2O_3$  μπορεί να δώσει 86% REO [120]. Ο μπαστναισίτης του Mt. Pass αποτελεί εξαίρεση, καθώς ανιχνεύεται σε πρωτογενή πυριγενή πετρώματα, σε αντίθεση με την πλειοψηφία των ορυκτών της ομάδας, τα οποία εντοπίζονται σε υδροθερμικά συστήματα.

Συνήθως, ο μπαστναισίτης εμφανίζεται υπό μορφή των λεπτόκοκκων ινωδών κρυστάλλων ή σε μάζες μέσα σε ρωγμές και φλέβες σχετιζόμενες με σύνδρομα ορυκτά υδροθερμικής εξαλλοίωσης (χαλαζίας, φθορίτης, βαρίτης, στροντιανίτης και αιματίτης και ασβεστίτης). Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιας μορφής εμφάνισης του μπαστναισίτη σημειώνεται στον καρμπονατίτη στο Wigu Hill, Tanzania [121] και στο σιδηρούχο κοίτασμα του Bayan Obo της Κίνας, το οποίο αποτελεί το μεγαλύτερο κοίτασμα των REE παγκοσμίως [122]. Σπάνια ο μπαστναισίτης σχηματίζεται σε ζώνες αποσάθρωσης λόγω της χημικής αστάθειας των ανθρακικών ορυκτών στα περιβάλλοντα αυτά, αλλά και της συγγένειας της φωσφορικής ρίζας PO4 με τις REE κατά την αρχική κρυστάλλωση [123].

# 2.3.4. Μοναζίτης (Ce,LREE,Th,U,Ca)PO4

Ο μοναζίτης ανήκει κρυσταλλογραφικά σε μονοκλινές σύστημα και αποτελεί φωσφορικό ορυκτό των LREE σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Είναι χημικά ανθεκτικό ορυκτό, το οποίο συγκεντρώνεται σε παράλιες και ποτάμιες άμμους, οι οποίες εκμεταλλεύονται πρωτίστως τον ιλμενίτη, ρουτίλιο και ζιρκόνιο [124].

Η τυπική σύσταση του μοναζίτη σε οξείδια των REE είναι 69.73 wt. %, με την αναλογία του La:Ce ίση με 1:1, ωστόσο η παρουσία του Th μεταβάλλει το περιεχόμενο των REE λόγω της υποκατάστασής τους. Η περιεκτικότητα σε Th μπορεί να φτάνει 4-12 wt.%, ενώ οι συγκεντρώσεις του U τυπικά είναι χαμηλές, αλλά από τους Gramaccioli and Segalstadt (1978) έχει αναφερθεί η τιμή 14 wt.%. Τα περισσότερα εμπλουτίσματα περιέχουν 55-65% REE συμπεριλαμβανόμενα και 2% του Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, καθώς για την εκμετάλλευση χρησιμοποιούνται μοναζίτες με τουλάχιστον 55% σε REO [120]. Οι μαύρες άμμοι

αποτελούν την κύρια πηγή του μοναζίτη, στις οποίες επικρατεί η τάση συγκέντρωσης των ελαφρών REE.

Μία από τις πιο συχνές μορφές εμφάνισης του μοναζίτη είναι σε έντονα λατεριτιωμένους καρμπονατίτες ως υπεργενετικοί ή/και υδροθερμικοί μοναζίτες, οι οποίοι σχηματίζονται από την απελευθέρωση των REE από τους ασβεστίτες, δολομίτες και απατίτες και την επακόλουθη συνένωσή τους με τις φωσφορικές ρίζες. Λόγω της οξείδωσης του Ce η περιεκτικότητά του στον μοναζίτη μειώνεται συγκριτικά με τον πρωτογενή μοναζίτη. Για παράδειγμα, τέτοια μορφή μοναζίτη απαντάται στις περιοχές Araxa (Minas Gerais) Catalao I (Goias) της Βραζιλίας και στο Mt. Weld της Αυστραλίας [123].

## 2.3.5. Βριθολίτης (Y,Ca)5(SiO4,PO4)3(OH,F)

Η δομή και η χημική σύσταση του βριθολίτη είναι ίδια με τον απατίτη, στον οποίον οι REE (3+) μαζί με το Si (4+) υποκαθιστούν τα Ca2+ και P5+. Ο (Y)-Βριθολίτης απαντάται σε γρανιτικούς πηγματίτες [125,126]. Γενικά, ο βριθολίτης αποτελεί επουσιώδες ορυκτό διαφόρων γεωλογικών σχηματισμών και περιβαλλόντων. Συχνά, εντοπίζεται σε αλκαλικά πετρώματα και σε καρμπονατίτες, ενώ σχηματίζεται κατά τα τελευταία στάδια των φλεβικών διεισδύσεων και συνοδεύεται από μαγνητίτη, αλλανίτη, απατίτη, ασβεστίτη, φθορίτη και αιγιρίνη [123]. Χαρακτηρίζεται, επίσης, από μεγάλα ποσοστά θορίου και για αυτό το λόγο είναι ισχυρά ραδιενεργός. Στη σύσταση του βριθολίτη κυριαρχούν οι LREE με ποσοστό των REO να φθάνει τα 56.4 wt. % και 1.6 wt. % ThO2 [123].

# 2.3.6. Ανκυλίτης (REE)x(Ca,Sr)<sub>2-x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)x(2-x)H2O

Ο ανκυλίτης αποτελεί ορυκτό υδροθερμικής προέλευσης, δεδομένης της κρυσταλλογραφικής του δομής, η οποία έχει τη μορφή ψευδο-οκταέδρων. Δομικά, ο ανκυλίτης συνδέεται με τον στροντιανίτη [127]. Εντοπίζεται συνήθως σε αλκαλικά συμπλέγματα που αποτελούνται από νεφελινικό συηνίτη και πετρώματα παρόμοιου χημισμού. Εμφανίζεται σε κοιλότητες μαζί με τον αιγιρίνη, αλβίτη, νατρολίτη, στροντιανίτη, φθορίτη, επιδιδυμίτη και χαλαζία. Αρκετές εμφανίσεις καρμπονατιτών που έχουν αναφερθεί, φιλοξενούν τον ανκυλίτη είτε ως κύριο, είτε ως σύνδρομο ορυκτό [123,128].

### **2.3.7. Ξενότιμο ΥΡΟ4**

Το ξενότιμο ανήκει στην ομάδα των φωσφορικών ορυκτών των Σπανίων Γαιών, κυρίως του Υττρίου, καθώς και HREE, ενώ δομικά έχει ομοιότητες με το ζιρκόνιο. Το ξενότιμο εντοπίζεται ως επουσιώδες ορυκτό σε όξινα και αλκαλικά πυριγενή πετρώματα και πηγματίτες, καθώς και σε χαλαζιακούς και μαρμαρυγιακούς γνευσίους.

# **2.3.8.** Αλλανίτης

Ο αλλανίτης στην παρούσα μελέτη αποτελεί την κύρια φάση που φιλοξενεί τα στοιχεία των REE, για αυτό το λόγο τα αποτελέσματα των δοκιμών διαχωρισμού εστιάζουν στην κατανομή του αλλανίτη στα δείγματα των μαύρων άμμων.

Ο αλλανίτης [(Ca,Ce,La,Y,Th)2(Fe2+ Fe3+,Ti)(Al,Fe3+)2O,OH[Si2O7][SiO4] ανήκει στην ομάδα του επιδότου και κρυσταλλώνεται σε μονοκλινές σύστημα και μπορεί να φιλοξενεί σημαντικά ποσοστά των Σπανίων Γαιών. Απαντάται σε πυριγενή πετρώματα γρανοδιοριτικής έως συηνιτικής σύστασης και ηφαιστειακά παρόμοιου χημισμού, αλλά και σε μεταμορφωμένα, ως επουσιώδης ορυκτή φάση. Στο ουρανιούχο σκαρν Mary Kathleen (Queensland) ο αλλανίτης παρουσιάζει επιλεκτικότητα ως προς τις LREE [129]. Άλλη πηγή του αλλανίτη είναι οι πηγματίτες, σκαρν και καρμπονατίτες, όπου συναντάται μαζί με τον υδροθερμικό χαλαζία, φθορίτη, απατίτη, και μοναζίτη [123]. Στους καρμπονατίτες τα ποσοστά αλλανίτη δεν προϋποθέτουν οικονομική εκμετάλλευση.

Η κρυσταλλογραφική δομή του αλλανίτη είναι σχεδόν ίδια με τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου, δηλαδή αποτελείται από 2 σετ αλυσίδων οκταέδρων με κοινές κορυφές τοποθετημένες παράλληλα στην έδρα [010]. Ένα από τα 2 οκτάεδρα αποτελείται από μία αλυσίδα με M(1) εκτάεδρα με παραμορφωμένες θέσεις M(3). Η δεύτερη αλυσίδα περιέχει τα οκτάεδρα με θέσεις M(1) οι οποίες καταλαμβάνονται μόνο από το Al. Οι θέσεις A(1) και A(2) βρίσκονται μεταξύ των αλυσίδων και των θέσεων «σύνδεσης» (**Εικ. 2.10.**) [13]. Τυπικά οι REE<sup>3+</sup> εισχωρούν στις θέσεις A(2), ωστόσο, σύμφωνα με τις αναλύσεις X-Ray absorption στο Er και Lu, μικρότερα κατιόντα των REE έχουν τη δυνατότητα υποκατάστασης σε άλλες θέσεις, συγκεκριμένα το Er<sup>3+</sup> στη θέση A(1) και το Lu<sup>3+</sup> στη θέση οκταέδρου M(3) [130].



Εικόνα 2.10. Κρυσταλλική δομή του αλλανίτη [131].

Το πιο κοινό ορυκτό της ομάδας του αλλανίτη είναι ο αλλανίτης-(Ce), καθώς όλες οι φάσεις της ομάδας αυτής συνήθως περιέχουν Th και U. Η παρουσία τους μπορεί να οδηγήσει σε μερική ή ολική μετατροπή του αλλανίτη σε μεταμικτική κατάσταση, στην οποία το ορυκτό είναι πιο επιρρεπές στην εξαλλοίωση. Η μετάμιξη εμφανίζεται σε ένα ορυκτό όταν αυτό περιέχει ραδιενεργά ισότοπα που διασπώνται σε α-σωματίδια, τα οποία εκτοπίζουν τα στοιχεία του κρυσταλλικού πλέγματος με αποτέλεσμα να παραμορφώνεται το πλέγμα και να μεταβαίνει σε άμορφη κατάσταση. Έτσι και η πυκνότητα του μεταμικτικού αλλανίτη (2.7 g/cm<sup>3</sup>) είναι μικρότερη από εκείνη του κρυσταλλικού (3.5-4.2 g/cm<sup>3</sup>) [13].

Ο αλλανίτης αποτελεί κοινό επουσιώδες ορυκτό σε γρανίτες, γρανοδιορίτες, μονζονίτες, συηνίτες και γρανιτικούς πηγματίτες [132-134] καθώς και σε διορίτες και γάββρους [135] Σπανιότερα εντοπίζεται σε όξινα ηφαιστειακά υπό μορφή φαινοκρυστάλλων [136-138]. Επίσης, ο αλλανίτης απαντάται σε διαφόρους τύπους σχιστολίθων, γνευσίων και αμφιβολιτών, αλλά και σε μετα-ηφαιστειακά και μετα-ανθρακικά πετρώματα διαφόρων βαθμών μεταμόρφωσης [139-141].

Σε κλαστική μορφή, ο αλλανίτης εμφανίζεται σε άμμους βαρέων ορυκτών, ενώ με τη μορφή δενδριτικών κόκκων παρατηρήθηκε σε κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα. Ο

μετασωματικός αλλανίτης έχει αναφερθεί σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων των ασβεστολιθικών σκαρν [142-144], εξαλλοιωμένου γρανίτη [145], ασβεστοπυριτικών πετρωμάτων που έχουν υποστεί καθολική μεταμόρφωση [146], ανθρακικών φλεβών, χαλαζιακών φλεβών, αλλά και άλλων ποικίλων μορφών υδροθερμικής εξαλλοίωσης [147-149]. Σε ορισμένους γρανιτικούς πηγματίτες, αλκαλικούς γρανίτες και σκαρν, ο αλλανίτης βρίσκεται σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμες περιεκτικότητες [13].

## 2.3.8.1. Δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία στον αλλανίτη

Ο αλλανίτης έχει την ικανότητα να φιλοξενεί στοιχεία με μεγάλο εύρος ιοντικών ακτίνων και φορτίων, συγκεκριμένα στις κρυσταλλογραφικές θέσεις Α και Μ, καθώς και στη θέση του Si [13].

### <u>Υποκαταστάσεις στις θέσεις Α</u>

**<u>Th</u></u>: Τα ποσοστά του θορίου στον αλλανίτη κυμαίνονται στο εύρος του 2-3% κ.β [76, 152-157] με τη μέγιστη παρατηρούμενη στα 4,9% κ.β [149,150], Οι θεωρητικές υποκαταστάσεις του θορίου περιγράφονται από τις εξής εξισώσεις [151]:** 

 $Th^{4+} + 2Fe^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2Fe^{3+}$  $Th^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow REE^{3+} + Fe^{3+}$  $Th^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow REE^{3+} + Al^{3+}$ 

<u>U</u>: Το ουράνιο έχει πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το θόριο στον αλλανίτη, με σπάνιες εξαιρέσεις [152,153].

<u>Sr</u>: Φιλοξενείται επίσης, στον αλλανίτη, σε ιχνοποσότητες η ως δευτερεύον στοιχείο. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις του Sr στον αλλανίτη ίσες με 0,87 wt% παρατηρήθηκαν σκαρν του Korsnas της Φινλανδίας [154] ενώ οι μέγιστες εντοπίστηκαν στο λευκοσυηνίτη της Κίνας, όπου το Sr φθάνει ποσοστό των 4.5 wt% [155].

<u>Αλκάλια</u>: Αυτό το είδος της υποκατάστασης εμφανίζεται σχετικά σπάνια στον αλλανίτη, λόγω της ηλεκτραρνητικότητας και μεγέθους των ιόντων. Πιθανοί μηχανισμοί υποκατάστασης του Na [88]:

$$Na^+ + Ti^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Fe^{3+}$$
  
 $Na^+ + Fe^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Fe^{2+}$ 

Επίσης:

 $Na^+ + REE^{3+} \leftrightarrow 2Ca^{2+}$  (συχνά στα ορυκτά του περοβσκίτη και απατίτη [156-158]:

<u>Mn, Fe</u>: Τα δισθενής στοιχεία μπορούν να υποκαταστήσουν το ασβέστιο, ωστόσο οι υποκαταστάσεις αυτές είναι σχετικά σπάνιες και μικρής κλίμακας.

## Υποκαταστάσεις στις θέσεις Μ

<u>**Ti</u></u>: Το τιτάνιο αποτελεί δευτερεύον στοιχείο των εμπλουτισμένων σε REE ορυκτών της ομάδας του επιδότου. Ποσοστά της τάξης 1-2% κ.β. TiO<sub>2</sub> συχνά παρατηρούνται στον αλλανίτης σε ηφαιστειακά και πλουτώνια πετρώματα. Η εξίσωση υποκατάστασης του τιτανίου είναι η εξής [13] :</u>** 

$$Ti^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+}$$
 και

 $Ti^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Al^{3+}$ 

<u>V</u>: Το βανάδιο εισέρχεται συνήθως στο REE-πλούσιο επίδοτο, για παράδειγμα στον χριστοβίτη-(Ce). Πιθανόν, το V να εισέρχεται στις θέσεις M του πλέγματος του αλλανίτη σε τρισθενή μορφή, όπως στην περίπτωση του μουχινίτη [159].

<u>Cr</u>: Το χρώμιο, συνήθως, περιέχεται στον αλλανίτη σε πολύ μικρές ποσότητες. Εξαίρεση είναι ο χριστοβίτης-(Ce), που μπορεί να φιλοξενεί 1.3-2.1% κ.β. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [160].

## <u>Υποκαταστάσεις στις θέσεις Τ</u>

**<u><b>P**</u>: Το στοιχείο αυτό περιέχεται σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ ο αλλανίτης σε γρανιτικά πετρώματα φιλοξενεί μέχρι και 0.2% κ.β. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [75].

<u>Ge</u>: Οι περιεκτικότητα του στοιχείου στα ορυκτά της ομάδας του επιδότου κυμαίνεται στα 1-20 ppm [161]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα αλλανίτη πλούσια σε Ge περιέχουν και Zn, αντανακλώντας την συσχέτιση του Ge και Zn στα κοιτάσματα του σφαλερίτη [162].

**<u>Be</u>**: Το βηρύλλιο έχει παρατηρηθεί στον αλλανίτη ως ιχνοστοιχείο, σε μερικά πηγματιτικά πετρώματα [153].

## <u>Άλλες υποκαταστάσεις</u>

**Αλογόνα** (F, Cl, Br, I) σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζονται στον αλλανίτη σε θέσεις του O<sup>2-</sup>. Ορισμένα ορυκτά της ομάδας επιδότου φιλοξενούν σημαντικές ποσότητες **ψευδαργύρου** (Zn) ταυτόχρονα με τις LREE. Το γάλλιο (Ga) έχει βρεθεί σε δείγμα αλλανίτη από μετάλλευμα σφαλερίτη στο Haute Garonne (French Pyrenees). Το ζιρκόνιο (Zr) σπάνια αναφέρεται στα ορυκτά πλούσια σε Σπάνιες Γαίες, ωστόσο ο αλλανίτης σε γρανιτικά πετρώματα μπορεί να περιέχει σημαντικά ποσοστά ZrO<sub>2</sub>. Ο κασσίτερος (Sn) είναι σύνηθες ιχνοστοιχείο που περιέχεται στον αλλανίτη, σε αντίθεση με το βάριο (Ba) που εντοπίζεται σε αλλανίτη των γρανοδιοριτών της Sierra Navada και συηνίτες του συμπλέγματος καρμπονατιτών στο Tamil Nadu. [13].

## 2.3.8.2. Συσχέτιση του αλλανίτη με τα μητρικά πετρώματα

Παλαιότερα παρατηρήθηκε ότι η χημική σύσταση ενός πετρώματος επηρεάζει τα ποσοστά συμμετοχής των Σπανίων Γαιών στον αλλανίτη. Από τους Murata et al. (1957) και Fleischer (1965) [163,164] βρέθηκε ότι ο μέσος εμπλουτισμός σε LREE στον αλλανίτη κυμαίνεται ανάλογα με τον τύπο του πετρώματος και αυξάνεται όσο ο χημισμός μεταβάλλεται από τους γρανιτικούς πηγματίτες έως τους γρανοδιορίτες και καρμπονατίτες (**Εικ. 2.11.**).

Οι Kosterin et al. (1961) [138] έδειξαν ότι ο αλλανίτης από γρανοδιορίτη και διορίτη έχει τους υψηλότερους λόγους La/Nd και Ce/Nd, ενώ οι αντίστοιχοι λόγοι στους συηνίτες είναι οι μικρότεροι, ο αλλανίτης από γρανίτη και αλασκίτη έχει ενδιάμεσες τιμές του λόγου La/Nd, Ce/Nd [13]. Ο πρωτογενής αλλανίτης, σύμφωνα με τον [75] εμφανίζεται σε όλους τους τύπους γρανιτών, πλην των υπεραργιλικών και πλούσιων σε P πετρωμάτων, και είναι ιδιαίτερα άφθονος σε πετρώματα που απαντάται το μαγματικό επίδοτο.

Το ποσοστό των REE που υπάρχουν στον αλλανίτη είναι της τάξης 14-18 wt%, με εμφανή εμπλουτισμό σε LREE και αρνητική ανωμαλία σε Eu [75]. Ο Petrik et al. (1995) και Broska et al. (2000) [134,165] αναφέρουν τον αλλανίτη ως τυπικό επουσιώδες ορυκτό των μεταργιλικών γρανιτικών πετρωμάτων, όπου συχνά συνδέεται με μαγνητίτη. Ωστόσο απαντάται και σε υπεραργιλικά πετρώματα, όπου συνυπάρχει με απατίτη ως έγκλεισμα σε μοναζίτη.



Εικόνα 2.11. Διάγραμμα La/Nd προς (La+Ce+Pr) με τις μέσες συστάσεις (%) του αλλανίτη σε διάφορα πετρώματα [165].

Σε μεταμορφωμένα πετρώματα ο αλλανίτης έχει αναφερθεί ότι σχηματίζεται σε περιβάλλοντα μεταμόρφωσης Buchan, Barrovian, επαφής, σύγκρουσης, UHP (*Ultra-High Pressure*) και ζώνες υποβύθισης. Η φάση κατά την οποία σχηματίζεται το μεγαλύτερο ποσοστό του αλλανίτη που υπάρχει στο τελικό πέτρωμα είναι η πρασινοσχιστολιθική, όπου μετασχηματίζεται ο πρωτογενής ή δευτερογενής μοναζίτης [13].

#### 2.3.8.3. Το ορυκτό αλλανίτης στον Ελλαδικό χώρο

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 έχει αναφερθεί από διάφορους ερευνητές η ύπαρξη του ορυκτού των Σπανίων Γαιών αλλανίτη στον ελλαδικό χώρο, ο οποίος εντοπίζεται συνήθως ως επουσιώδες ορυκτό σε πολλά γεωλογικά περιβάλλοντα. Συγκεκριμένα, ο αλλανίτης έχει εντοπιστεί σε αμφιβολίτες στην περιοχή της Καλλιθέας στη Δ. Σάμο, μαζί με απατίτη και ζιρκόνιο, υπό μορφή υπιδιόμορφων έως αλλοτριόμορφων κρυστάλλων με έντονο πλεοχρωισμό [166]. Στην περιοχή του Πόρου της Ν. Πελοποννήσου ο αλλανίτης ανιχνεύτηκε στα ανδεσιτικά πετρώματα ως πρωτογενής φάση [175]. Θεωρείται ότι ο σχηματισμός του αλλανίτη αντικατοπτρίζει την εξέλιξη της κρυστάλλωσης των ανδεσιτικών πετρωμάτων που εντοπίζεται. Τα ανδεσιτικά πετρώματα είναι τα πιο βασικά πετρώματα στα οποία απαντάται ο αλλανίτης. Εμφανίζεται υπό μορφή υπιδιόμορφων κρυστάλλων έως 2 mm και δεν σχετίζεται με άλλα ορυκτά. Η σύσταση του αλλανίτη του Πόρου είναι: 8.66 % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.22 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.63 % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.86% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.47% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 1.35% ThO<sub>2</sub>.

Oi Henjes-Kunst et al. (1988) [167] υποστηρίζουν ότι ανεξάρτητα από τον τύπο πετρώματος, όλα τα γρανιτοειδή τύπου Ι του Αιγαίου περιέχουν το ίδιο σύνολο ορυκτών, που αποτελείται από τιτανίτη, αλλανίτη, απατίτη, ζιρκόνιο και ουρανιοφθορίτη. Oi Kotopouli et al. (1991) [168] έχουν εντοπίσει τον αλλανίτη ως επουσιώδη φάση σε μιγματίτες της Κ. Ροδόπης και της Σκαλωτής στη Ροδόπη με σύνδρομο ζιρκόνιο και τιτανίτη. Οι χημικές αναλύσεις των αλλανιτών της Ροδόπης δίνουν το περιεχόμενο σε Σπάνιες Γαίες: Ce = 32.8-96 ppm, La = 16.6-52.5 ppm, Nd = 13-42 ppm, Sm = 2.91-6.6 ppm, Eu = 0.61-1.37 ppm, Tb = 0.27- 0.7 ppm, Yb = 0.51- 2.19 ppm, Lu = 0.08- 0.4 ppm [169].

Στα skarn της Σερίφου έχει αναλυθεί η παρουσία του μεταμικτικού αλλανίτη από τους Perdikatsis & Papastavrou (1993) [170] μέσω της μικροσκοπικής παρατήρησης, με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-Χ και της μικροανάλυσης SEM. Το πέτρωμα που φιλοξενεί τον αλλανίτη στο skarn αυτό είναι κυρίως γαρνιερίτης (>50% ανδραδίτης). Το περιεχόμενο σε REE στον ανδραδίτη είναι: La: 25-70 ppm και για Ce: 28-80 ppm. Ενώ το επίδοτο, που είναι δομικά παρόμοιο με τον αλλανίτη, φιλοξενεί 400 ppm La και 300 ppm Ce. O αλλανίτης με τη σειρά του εμφανίζεται σε δύο μορφές: μαζί με ανδραδίτη, επίδοτο, εδενβεργίτη και αλβίτη, και υπό μορφή φλεβών μαζί με επίδοτο, ανδραδίτη, χαλαζία, μαγνητίτη, διοψίδιο, αλβίτη. Αποτελεί την πρώτη γνωστή εμφάνιση LREE-φόρων ορυκτών στην Αττικο-κυκλαδική Μάζα και γενικά στην Ελλάδα.

Στα γρανιτοειδή πετρώματα της Θεσσαλίας εντοπίστηκε ιδιόμορφος αλλανίτης ως ζώνωση γύρω από το επίδοτο, ενώ η αρχική ορυκτολογία ήταν πλαγιόκλαστο, μικροκλινής, βιοτίτης, χαλαζίας, αλλανίτη, απατίτης και τιτανίτης. Στη Σύρο ο αλλανίτης εντοπίζεται σε εκλογίτη πλούσιο σε φεγγίτη ως πυρήνας με εξωτερική ζώνη επιδότου. Τα υπόλοιπα ορυκτά είναι οι γρανάτες, οι ομφακιτικοί κλινοπυρόξενοι, φεγγίτες, ρουτίλιο, τιτανίτης και ζιρκόνιο. Στα δευτερογενή προϊόντα εξαλλοίωσης ανήκουν ο αλβίτης και φλογοπίτης [180].

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΧΩΜΑΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ REE (Placers)

# 3.1 Είδη κοιτασμάτων των Σπανίων Γαιών

Τα οικονομικά ορυκτά των Σπανίων Γαιών που υφίστανται εκμετάλλευση παγκοσμίως είναι τα ορυκτά της ομάδας του μπαστναισίτη ((Ce,La,Y)CO<sub>3</sub>F), ο μοναζίτης ((La– Gd,Th)PO<sub>4</sub>) και το ξενότιμο (YPO<sub>4</sub>), τα οποία αποτελούν τους σημαντικότερους φορείς των REE ανάμεσα σε 200 ορυκτά που φιλοξενούν τις λανθανίδες [172]. Τα ορυκτά αυτά σχηματίζονται σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα. Τα κοιτάσματα, συνεπώς, μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το γεωλογικό περιβάλλον σε μαγματικά, υδροθερμικά και ιζηματογενή (προσχωματικά) [172]. Σύμφωνα με τον USGS [18] τα REE-κοιτάσματα ταξινομούνται σε 34 είδη, ενώ σύμφωνα με το BGS (British Geological Survey) [173] διαχωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, στα πρωτογενή (πυριγενή και υδροθερμικά) και τα δευτερογενή, που προκύπτουν από τις διεργασίες ιζηματογένεσης και διάβρωσης. Στα πρωτογενή κοιτάσματα REE περιλαμβάνονται οι καρμπονατίτες, τα αλκαλικά φτωχά σε Si πετρώματα και οι πηγματίτες [174]. Το μεγαλύτερο κοίτασμα REE παγκοσμίως είναι το Bayan Obo, Εσωτερική Μογγολία (Κίνα) και συνδέεται με καρμπονατιτικά πετρώματα [122]. Τυπικά παραδείγματα κοιτασμάτων REE σε αλκαλικά πετρώματα εντοπίζονται στο Khibina και Lovozero (Ρωσία), Norra Karr (Σουηδία) και Thor Lake (Καναδάς).

# 3.2 Ιζηματογενή / δευτερογενή κοιτάσματα / placer

Σε παγκόσμια κλίμακα, οι προσχωσιγενείς αποθέσεις μοναζίτη, αποτελούν πολύτιμη πηγή σπανίων γαιών άλλα και ραδιενεργούς Θορίου. Ενώ μια από τις μεγαλύτερες πήγες Θορίου συναντώνται στα αλλουβιακά κοιτάσματα μοναζίτη στο Coastal Belt της Νότιας Ινδίας. Αυτά τα κοιτάσματα μοναζίτη χαρακτηρίζονται από βαρέα ορυκτά τα οποία βρίσκονται σε λίμνες και ρηχές θάλασσες.

Το γεγονός ότι η πλειοψηφία των REE εντοπίζεται στα δυσδιάλυτα ορυκτά, τα οποία είναι ανθεκτικά στη θραύση, εξαλλοίωση και αποσάθρωση, μπορεί να οδηγήσει στο διαχωρισμό τους από τα κοινά πυριτικά ορυκτά κατά τη διάβρωση του μητρικού πετρώματος, λόγω αυξημένου ειδικού βάρους. Με αυτό τον τρόπο, μπορούν να σχηματιστούν κοιτάσματα REE: α) ιζηματογενή (στους αργιλικούς σχίστες στο Buckton του Καναδά), β) δευτερογενή (για παράδειγμα οι λατερίτες, με τυπικό κοίτασμα το Tantalus της Μαδαγασκάρης), γ) προσχωματικά – placer (μαύρες άμμοι), εκ των οποίων τα δύο τελευταία είδη συνδέονται επίσης με την παρουσία ορυκτών όπως ζιρκόνιο και ιλμενίτης [175]. Επιπλέον, η ιζηματογενής φύση των κοιτασμάτων μπορεί να μεταβληθεί μεταγενέστερα λόγω επίδρασης υδροθερμικών ρευστών ή μεταμορφισμού, αλλά και ανθρωπογενούς παράγοντα, που μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα αύξηση της περιεκτικότητας σε REE.

## <u>3.2.1 Placer και άμμοι βαρέων ορυκτών</u>

Τα προσχωματικά κοιτάσματα είναι αποτέλεσμα μηχανικής συγκέντρωσης ορυκτών, μέσω διεργασιών ιζηματογένεσης. Η πλειοψηφία τους εντοπίζεται στις σύγχρονες ή παλαιές θαλάσσιες άμμους που βρίσκονται κατά μήκος της σύγχρονης ακτογραμμής [172]. Αποτελούν συχνά την πηγή Τi, με παραπροϊόν εκμετάλλευσης το ζιρκόνιο, μοναζίτη και σπανιότερα το ξενότιμο.

Οι μαύρες άμμοι αποτελούν ιζηματογενή κοιτάσματα και ονομάζονται έτσι λόγω της αυξημένης παρουσίας σε βαρέα σκουρόχρωμα ορυκτά, η οποία είναι το αποτέλεσμα των διεργασιών του φυσικού βαρυτικού διαχωρισμού κατά την συνδυαστική δράση αποσάθρωσης και διάβρωσης των μητρικών πετρωμάτων [172]. Παγκοσμίως, είναι γνωστές ως πηγή τιτανίου, ο οποίος φιλοξενείται στον ιλμενίτη, και ορισμένες φορές ως πηγή των Σπανίων Γαιών και Θορίου [176]. Επίσης αποτελούν σημαντικό πόρο των ορυκτών όπως μοναζίτης και ξενότιμο [177]. Οι Orris and Grauch (2002) αναφέρουν την ύπαρξη πάνω από 360 προσχωματικών κοιτασμάτων των REE. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι: WIM150 (Αυστραλία), που αποτελεί παράδειγμα κοιτάσματος μαύρων άμμων, το Steenkampskraal (Ν. Αφρική), το Port Pirie και το Mary Kathleen (Αυστραλία), ως αποθέσεις τελμάτων.



**Εικόνα 3.1.** Παγκόσμιος χάρτης με τις ενεργές ή πρόσφατες θέσεις εκμετάλλευσης των REE καθώς και εμφανίσεων όπου πραγματοποιούνται ερευνητικές διασκοπήσεις [178].



Εικόνα 3.2. Κύριες εμφανίσεις των REE στην Ευρώπη [179].

# 3.2. Εμφανίσεις Σπανίων Γαιών στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, η μεγαλύτερη εμφάνιση των Σπανίων Γαιών συνδέεται με τις μαύρες άμμους με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων ορυκτών που έχουν εντοπιστεί στην περιοχή της Καβάλας, κατά μήκος της ακτογραμμής από την Νέα Πέραμο έως τα Λουτρά Ελεύθερων. Επίσης, έχει σημειωθεί παρουσία της εμφάνισης των REE στην ερυθρά ιλύ, η οποία αποτελεί προϊόν επεξεργασίας των βωξιτών [38,180,181].

Όσον αφορά την Ευρώπη, τα σημαντικότερα κοιτάσματα και εμφανίσεις εντοπίζονται στην Γροιλανδία και χώρες της Σκανδιναβίας (πρωτογενή), καθώς και στη Γαλλία, Ελλάδα και τα Δ. Βαλκάνια [182].

Η κοιτασματολογική έρευνα των μαύρων άμμων στον Ελληνικό χώρο ξεκίνησε από το Ι.Γ.Μ.Ε κατά τη δεκαετία των 1980 και εστίασε στο φυσικό εμπλουτισμό των ραδιενεργών ισοτόπων (U-Th) και αυξημένα επίπεδα ραδιενέργειας στις παράλιες περιοχές από τα Λουτρά Ελεύθερων έως τη Νέα Πέραμο [64,65]. Στα πλαίσια αυτού του ερευνητικού προγράμματος η κοιτασματολογική μελέτη ανέδειξε την ύπαρξη του πολυμεταλλικού μεταλλεύματος (Ti, REE, U, Th, Au) με υψηλό αποθεματικό δυναμικό για εκμετάλλευση όγκου των 490 δυς. τόνων. Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί αύξηση των σχετικών μελετών σε διάφορες εμφανίσεις μαύρων άμμων, όπως η Καβάλα [183-188], Σιθονία της Χαλκιδικής [189-190], Τούζλα [191] και Μαρόνια [192]. Στην πρώτη περίπτωση αναφέρεται δυνατότητα ανάκτησης των Σπανίων Γαιών σε μεγάλο ποσοστό [109,193]. Οι προγενέστερες μελέτες έχουν δείξει ότι τα βαρέα ορυκτά, όπως ο μοναζίτης, αλλανίτης, τιτανίτης ουρανινίτης, ζιρκόνιο και απατίτης βρίσκονται σε επουσιώδεις συγκεντρώσεις και προέρχονται από τον πλουτωνίτη του Συμβόλου/Καβάλας, ο οποίος αποτελεί Μειοκαινικό παραμορφωμένο γρανοδιοριτικό σύμπλεγμα [181,183,193,194]. Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των Σπανίων Γαιών στις άμμους της Καβάλας είναι χαμηλές, σύμφωνα με το πρόγραμμα EURARE, ο συνδυασμός της κοκκομετρίας και της ελεύθερης μορφής των REE-ορυκτών, αυξάνει τις πιθανότητες της εκμετάλλευσης των άμμων.

Γεωλογικές διασκοπήσεις από το Ε.Α.Γ.Μ.Ε (πρώην Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών ερευνών) των μαύρων άμμων στην περιοχή του κόλπου του Στρυμόνα, ξεκίνησαν από το 1980 και επικεντρώνονται στον προσδιορισμό των φυσικών μηχανισμών εμπλουτισμού των ραδιενεργών ισοτόπων (U-Th) καθώς και των επιπέδων της εκπεμπόμενης από αυτά ακτινοβολίας κατά μήκος της ακτής από τα Λουτρά Ελεύθερων

έως της Νέα Πέραμο [185]. Οι ορυκτολογικές και γεωχημικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στις άμμους, υποδηλώνουν ότι τα βαρέα ορυκτά προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων του μειοκαινικού γρανοδιοριτικού συμπλέγματος Συμβόλου [65,116,194]. Στα πλαίσια του προγράμματος EURARE, από το 2013, πραγματοποιούνται μελέτες για τη δυνατότητα αξιοποίησης των μαύρων άμμων της Καβάλας για την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών [193], ενώ επίσης εξετάζονται οι δευτερογενείς πηγές των REE, όπως οι βωξίτες [37,109,194]. Ωστόσο, παρατηρήθηκε άμεση σύνδεση των συγκεντρώσεων των ραδιονουκλιδίων και των Σπανίων Γαιών μετά τις διαδικασίες εμπλουτισμού [109,195].

Συγκεκριμένα, τα δευτερογενή κοιτάσματα REE σχηματίστηκαν μέσω της μεταφοράς και ιζηματογένεσης του δευτερογενούς υλικού που προκύπτει από τις διεργασίες λατεριτίωσης των υπερμαφικών πετρωμάτων, στις καρστικές κοιλότητες των Τριαδικο-Ιουρασικών ασβεστόλιθων [194,195 ] η περιοχή χαρακτηρίζεται από την παρουσία των νικελιούχων και βωξιτικών λατεριτών με υψηλές συγκεντρώσεις των REE, με αυξημένες ποσότητες του Mn, Ni, Co στους κατώτερους ορίζοντες των λατεριτών και στα ανώτερα στρώματα του ασβεστολιθικού υποβάθρου. Η μέση τιμή του ΣREE στην Καστοριά, Τσούκα ήταν μικρότερη των 10 ppm [193]. Επιπλέον, η μέση τιμή των ΣREE στους βωξιτικούς λατερίτες και στους Fe-Ni λατερίτες καρστικού τύπου της Λοκρίδας ισούται με 503 ppm και 145 ppm αντίστοιχα [194].

Η τελευταία εμφάνιση βρίσκεται στους βωξίτες στη Λοκρίδα και φιλοξενείται μέσα σε ασβεστόλιθους του Αν. Ιουρασικού – Κ. Κρητιδικού με τα κύρια ορυκτά των REE μπαστναισίτη και μοναζίτη. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην εμφάνιση των REE παρατηρήθηκαν στη θέση Πατητήρια, συγκεκριμένα στα κατώτερα λατεριτικά στρώματα [196]. Ενδεικτικά, το La και Nd χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες τιμές, της τάξης 1570 - 2740 ppm και 1460 – 2740 ppm αντίστοιχα. Το Ce και Sm έχουν παρόμοιες μεταξύ τους συγκεντρώσεις που ξεκινάνε από 233 ppm και φθάνουν τα 404 ppm [196]. Οι βασικές παράμετροι που καθορίζουν την ορυκτολογία και την κατανομή των μετάλλων της ομάδας λανθανίδων σε τέτοιου είδους κοιτάσματα είναι χημική και ορυκτολογική σύσταση του μητρικού πετρώματος, η χρονική διάρκεια της λατεριτίωσης, η απόσταση που διανύει το διαβρωμένο υλικό, ο όγκος του μεταλλεύματος, καθώς και οι συνθήκες pH και Eh [195].

Άλλη πηγή των Σπανίων Γαιών αποτελούν οι γρανίτες και γρανιτικοί πηγματίτες, με τον κυριότερο το γρανίτη της Σαμοθράκης, ο οποίος εντοπίζεται στο ΝΔ τμήμα του νησιού,

και απαρτίζεται από ηφαιστειακά πετρώματα δακιτικής και τραχιτικής σύστασης. Τα κύρια ορυκτά των Σπανίων Γαιών είναι ο αλλανίτης, τιτανίτης και το ζιρκόνιο. Στην περιοχή της Άνω Βυρσίνης (Αν. Ροδόπη) οι Σπάνιες Γαίες απαντώνται σε ορυκτά όπως αλλανίτης, ξενότιμο, ζιρκόνιο, τιτανίτης και απατίτης, τα οποία βρίσκονται ως επουσιώδεις φάσεις σε μεταμορφωμένα και τεκτονικά παραμορφωμένα πετρώματα, που χαρακτηρίζονται ως υπερ-μυλονίτες και υπερ-κατακλασίτες [185].

Στην Ιόνια ενότητα των εξωτερικών Ελληνίδων, τα στοιχεία των Σπανίων Γαιών εντοπίζονται σε φωσφορίτες, συγκεκριμένα σε φωσφοριούχους ασβεστόλιθους του Κ. Σενωνίου, όπου το κύριο ορυκτό-φορέας των REE είναι ο απατίτης [196].

Λόγω των περιβαλλοντικών συνεπειών που σχετίζονται με τη ραδιενέργεια των τελμάτων και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση, οι μαύρες άμμοι βρίσκονται χαμηλά στην σειρά κατάταξης για την αποτελεσματική εκμετάλλευση των μετάλλων της ομάδας των REE. Στην παρούσα εργασία οι μαύρες άμμοι μελετώνται ως βασική γεωλογική πηγή των ορυκτών των Σπανίων Γαιών.

**Πίνακας 4.** Κοινά πυριτικά, φωσφορικά και ανθρακικά ορυκτά των REE σε μαύρες άμμους και υπολείμματα βωξιτών στην Ελλάδα [180,181,191,196]. Οι ορυκτολογικές ιδιότητες αντλήθηκαν από το [110] και στοιχεία για τον απατίτη από [197].

<b>REE-Mineral</b>	Chemical Formula	Density	Magnetic Broportion	Weight % REO	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>
Silicates		(g/cm/)	Tioperues	70 KEO		
Allanite (Ce)	(Ce,Ca,Y)2(A1,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )3(SiO4)3(OH)	3.50-4.20	paramagnetic	3–51	0-3	-
Allanite (Y)	(Y,Ce,Ca)2(A1,Fe <sup>3+</sup> )3(SiO4)3(OH)	n/a	paramagnetic	3–51	0–3	-
Cheralite (Ce)	(Ca,Ce,Th)(P,Si)O4	5.28	n/a	-	<30	-
Sphene (titanite)	(Ca,REE)TiSiO5	3.48-3.60	paramagnetic	<3	-	-
Thorite	(Th,U)SiO4	6.63-7.20	paramagnetic	<3	70-80	10-16
Zircon	(Zr,REE)SiO4	4.60 - 4.70	diamagnetic	-	0.1-0.8	-
Phosphates						
Apatite	Ca5(PO4)3(F,Cl,OH)	3.17	n/a	~19	-	-
Fluorapatite	(Ca,Ce)5(PO4)	3.10-3.25	n/a	-	-	-
Monazite (Ce)	(Ce,La,Nd,Th)PO4	4.98-5.43	paramagnetic	35-71	0-20	0–16
Monazite (La)	(La,Ce,Nd,Th)PO4	5.17-5.27	paramagnetic	35-71	0-20	0-16
Monazite (Nd)	(Nd,Ce,La,Th)PO4	5.43	paramagnetic	35-71	0-20	0-16
Rhabdophane (Ce)	(Ce,La)PO4.H2O	3.77-4.01	n/a	-	-	-
Xenotime (Y)	YPO4	4.40-5.10	paramagnetic	52-67	-	0-5
Carbonates						
Bastnäsite (Ce)	(Ce,La)(CO3)F	4.9-5.2	paramagnetic	70-74	0-0.3	0.09
Bastnäsite (La)	(La,Ce)(CO3)F	n/a	paramagnetic	70-74	0-0.3	0.09
Bastnäsite (Y)	Y(CO3)F	3.90-4.00	paramagnetic	70-74	0-0.3	0.09
Synchysite (Nd)	Ca(Nd,La)(CO3)2F	4.11 (calc)	n/a	-	-	-

n/a: not available; (-): this information is not known.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Οι κύριες διαδικασίες εμπλουτισμού που ακολουθούνται για την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών περιλαμβάνουν τον βαρυτομετρικό διαχωρισμό (ο οποίος λαμβάνει χώρα στα αρχικά στάδια του ορυκτολογικού διαχωρισμού), συνδυαστικά με το μαγνητικό διαχωρισμό, ηλεκτροστατικό διαχωρισμό και την επίπλευση [110,111,198,199]. Με διάφορες μεθόδους χημικής εκχύλισης, όπως η εκχύλιση με οξέα, επιτυγχάνεται η ανάκτηση των οξειδίων των μετάλλων από τα ορυκτά φορείς. Οι εφαρμογές ορισμένων μεθόδων εκχύλισης και διαχωρισμού οδηγούν στις συνέπειες, επικίνδυνες για τη δημόσια υγεία και περιβάλλον, καθώς συμβάλλουν στην παραγωγή και συσσώρευση των βιομηχανικών αποβλήτων.

# 4.1. Μέθοδοι μηχανικού διαχωρισμού ορυκτών φάσεων

## 4.1.1. Βαρυτομετρικός διαχωρισμός

Τα ορυκτά των Σπανίων Γαιών μπορούν να διαχωριστούν ευκολότερα με το βαρυτομετρικό διαχωρισμό λόγω σχετικά μεγάλου ειδικού τους βάρους, καθώς επίσης, τα σύνδρομα ορυκτά, συνήθως πυριτικά, διακρίνονται από μικρότερο ειδικό βάρος [200]. Το όριο, το οποίος χωρίζει τα βαρέα ορυκτά από τα υπόλοιπα είναι η τιμή του ειδικού βάρους μεγαλύτερη των 2.85 gr/cm<sup>3</sup> [110,202]. Το πιο κλασικό παράδειγμα εφαρμογής βαρυτομετρικού διαχωρισμού αποτελεί η επεξεργασία των άμμων με παρουσία μοναζίτη, κατά την οποία το αρχικό συμπύκνωμα συγκεντρώνει 20-30% βαρέα ορυκτά, ενώ το τελικό συμπύκνωμα που περνάει από ελικοειδή συμπυκνωτή, αποτελείται από 80-90% βαρέων ορυκτών [2]. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του κάθε είδους συμπυκνώματος ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος [200].

## 4.1.2. Μαγνητικός διαχωρισμός

Ο μαγνητικός διαχωρισμός αποτελεί ένα κοινό στάδιο διαχωρισμού των ορυκτών φορέων των Σπανίων Γαιών, που λειτουργεί αποτελεσματικά είτε για την απομάκρυνση των ισχυρά μαγνητικών ορυκτών (μαγνητίτης, αιματίτης και άλλα συχνά σύνδρομα ορυκτά), είτε για τη συγκέντρωση των παραμαγνητικών ορυκτών με REE (μοναζίτης, αλλανίτης, ξενότιμο κα) [2]. Οι μαγνητικές ιδιότητες των στοιχείων των Σπανίων Γαιών έχουν προσδιοριστεί από τους [202] και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της μαγνητικής επιδεκτικότητας του κάθε ορυκτού ανάλογα με τον χημισμό του. Από όλες τις λανθανίδες, το έρβιο και το γαδολίνιο χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Συγκεκριμένα, οι αυξημένες συγκεντρώσεις των ιόντων Gd, Dy και Er στο ξενότιμο οδηγούν στην αύξηση της μαγνητική επιδεκτικότητας σε σχέση με τον μοναζίτη, ο οποίος φιλοξενεί μικρότερες ποσότητες των προαναφερμένων μετάλλων [202]. Ο συνδυασμός του βαρυτομετρικού και μαγνητικού διαχωρισμού εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των ισχυρά μαγνητικών φάσεων στα αρχικά στάδια του εμπλουτισμού, καθώς και για τον διαχωρισμό του μοναζίτη από συγκεντρώσεις μη-μαγνητικών βαρέων ορυκτών (ζιρκόνιο, ρουτίλιο) [200,203,204]. Επίσης, με την εφαρμογή του μαγνητικού διαχωρισμού μπορεί να διαχωριστούν το ξενότιμο και ο μοναζίτης, λόγω διαφοράς στη μαγνητική συμπεριφορά. Για τα κοκκομετρικά κλάσματα <100 μm συνίσταται η χρήση τις τεχνικής της επίπλευσης, διότι δείχνει πιο αποτελεσματική σε λεπτόκοκκα υλικά [114,204].

# 4.1.3. Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός

Ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός βασίζεται στις διαφορές στην αγωγιμότητα των ορυκτών. Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις αδυναμίας εναλλακτικών μεθόδων διαχωρισμού. Τυπικά εφαρμόζεται για διαχωρισμό του μοναζίτη και του ξενοτίμου από τα ορυκτά με παρόμοιο ειδικό βάρος και μαγνητικές ιδιότητες [200,204]. Για παράδειγμα, όταν το ξενότιμο συγκεντρώνεται μαζί με τον ιλμενίτη μετά το μαγνητικό διαχωρισμό, μια λύση είναι η εφαρμογή του ηλεκτροστατικού διαχωρισμού διότι ο ιλμενίτης είναι αγώγιμος σε αντίθεση με τον μοναζίτη [2]. Επίσης, η εφαρμογή του ηλεκτροστατικού διαχωρισμού είναι αποτελεσματική για το διαχωρισμό των πολύ λεπτών σωματιδίων του άνθρακα (<37 μm). Το μειονέκτημα της τεχνικής σχετικά με τις υπόλοιπες, αποτελεί το γεγονός ότι η διαχωρίσιμη ύλη πρέπει να είναι εντελώς στεγνή [205]. Το κόστος, επίσης, της τεχνικής αυτής συνδέεται άμεσα με το κόστος της ενέργειας που δαπανείται για την ξήρανση ενός κονιοποιημένου υλικού πριν τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό, και μπορεί να είναι αρκετά υψηλό για την βιώσιμη εφαρμογή της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα [110].

## 4.1.4. Επίπλευση

Η τεχνική της επίπλευσης αποτελεί τη συνήθη μέθοδο ανάκτησης των REE εξαιτίας της δυνατότητας επεξεργασίας μεγάλου εύρους λεπτών σωματιδίων, καθώς και η διαδικασία είναι ευέλικτη ανάλογα με την ορυκτολογία του κάθε είδους κοιτάσματος. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, όπου εφαρμόζεται η τεχνική της επίπλευσης για τον

διαχωρισμό των ορυκτών των Σπανίων Γαιών είναι το κοίτασμα Bayan Obo στην Κίνα, λόγω σχετικά μεγάλου κοκκομετρικού εύρους των σωματιδίων (10-74 μm) [204]. Σε γενικές γραμμές, η τεχνική πλεονεκτεί στο διαχωρισμό του μοναζίτη και του μπαστναισίτη, ενώ σε βιομηχανική κλίμακα πραγματοποιείται στα κοιτάσματα Bayan Obo και στο Mountain Pass [110].

# 4.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Τα περισσότερα μεταλλεύματα των Σπανίων Γαιών συνοδεύονται από αυξημένα επίπεδα ραδιενεργούς ακτινοβολίας προεργόμενης είτε από τα ραδιενεργά ισότοπα του ουρανίου και θορίου, είτε από προϊόντα, σχετιζόμενα με αυτά. Έτσι, αποτελεί σύνθετο ζήτημα η εξασφάλιση των κατάλληλων και σταθερών συνθηκών υγιεινής και ασφάλειας σε χώρους εκμετάλλευσης και επεξεργασίας των Σπανίων Γαιών [206]. Άλλη σημαντική παράμετρος της εξόρυξης των ορυκτών των REE είναι ο αρκετά μεγάλος όγκος των παραγόμενων στερεών, υγρών και αέριων αποβλήτων, καθώς και οι ενεργειακές δαπάνες μαζί με αυξημένη παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων χημικών ουσιών για την εκχύλιση των REE [173]. Δυνητικά επικίνδυνες εκπομπές αερίων κατά την διαδικασία παραγωγής των μετάλλων REE περιλαμβάνουν οξείδια του θείου, το υδρογλώριο, το υδρογόνο, φθοριούχες ενώσεις, σκόνη, που μπορεί να περιέχει ραδιενεργά στοιχεία. Το μολυσμένο νερό, επίσης ενδέγεται να περιέγει ραδιενεργές ουσίες, βαρέα μέταλλα, οξέα, φθοριούγες ενώσεις και μεγάλους όγκους αμμωνίου [207]. Σύμφωνα με την British Geological Survey (2011) [173] έχουν σημειωθεί περιστατικά δηλητηριάσεων και σχετικών με αυτές ασθενειών, ρύπανσης υδροφόρων και καταστροφής γεωργικών εκτάσεων. Ένα παράδειγμα συνόλου αποβλήτων αποτελεί η εκμετάλλευση των REE στις ΗΠΑ τη δεκαετία του 1990, όπου σημειώθηκαν στερεά απόβλητα με αυξημένα ποσοστά Pb, Hg, αέρια απόβλητα (γλώριο, μονοξείδιο του άνθρακα), σκόνη, διαλύτες και διαλύματα εκχύλισης των REE [208]. Κατά τη διαδικασία διαχωρισμού, συγκεκριμένα της κλασματικής κρυστάλλωσης και καθίζησης, παράγονται απόβλητα αλάτων τα οποία σχηματίζουν κλάσματα οργανικών αποβλήτων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

# 5.1. Δείγματα

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της Καβάλας, κατά μήκος της ακτής, από το Ε.Α.Γ.Μ.Ε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος EURARE στο διάστημα 2013-2015 (Εικ. 1.2.).

Λήφθηκαν 16 αντιπροσωπευτικά δείγματα παραλιακών άμμων από τα Λουτρά Ελεύθερων έως και το Νέο Πέραμα. Το δείγμα #123 είναι το πιο φυσικά εμπλουτισμένο σε στοιχεία των REE, σχετικά με τα υπόλοιπα δείγματα [64,193]. Για την περαιτέρω ανάλυση παρασκευάστηκε (από το Ε.Α.Γ.Μ.Ε.) σύνθετο δείγμα Α (A-mixed), που προέκυψε από την ομογενοποίηση όλων των δειγμάτων των άμμων που ελήφθησαν από την περιοχή μελέτης (Εικ. 5.1.).

# 5.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα πειράματα του εμπλουτισμού πραγματοποιήθηκαν στη Διεύθυνση Τεχνολογίας, Εμπλουτισμού και Μεταλλουργίας του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. Για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το δείγμα A-mixed, μάζας 3164 g. Εν συνεχεία το δείγμα χωρίστηκε σε δύο μέρη: 1) υπο-δείγμα A-mixed «ως έχει» μάζας 611.1 g, 2) υπο-δείγμα μάζας 2553.6 g. Το πρώτο μέρος οδηγήθηκε απευθείας σε υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Ο εν λόγω διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε στις εξής εντάσεις: 1) 0.24 T, 2) 0.48T, 3) 0.96T, και 4) 2.40Τ. Οι προαναφερθείσες τιμές εντάσεων του μαγνητικού πεδίου κρίθηκαν κατάλληλες για δοκιμές διαχωρισμού με βάση τη μαγνητική επιδεκτικότητα του αλλανίτη [209], καθώς το εύρος λειτουργίας του μαγνητικού διαχωριστή ήταν από 0.24T έως 2.40T. Το δεύτερο υπο-δείγμα διαχωρίστηκε σε κοκκομετρικά κλάσματα (Πίνακας 4) έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση της κοκκομετρίας στην αποτελεσματικότητα του μαγνητικού διαχωρισμού των ορυκτών των REE. Ο κοκκομετρικός διαχωρισμός έγινε με ξηρό κοσκίνισμα, κατά το οποίο αφαιρέθηκαν τα πιο αδρόκοκκα υλικά (κοχύλια, φύκια κ.α.) και στη συνέχεια διαχωρίστηκαν τα εξής πέντε κλάσματα (Εικ. 5.2.) Ειδικότερα, η μεθοδολογία της πειραματικής διαδικασίας περιγράφεται στο σχήμα 1 και σχήμα 2. Τα ονόματα του Πίνακα 5 θα χρησιμοποιηθούν στο κείμενο για περιγραφές των κοκκομετρικών κλασμάτων.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής επεξεργασίας των κοκκομετρικών κλασμάτων 1, -2, -3, -4.

Δείγμα	Κοκκομετρία (mm)	Μάζα (g)
Κλάσμα 0	A-mixed, «ως έχει»	611.1
Κλάσμα Χ	+0.500	1214.85
Κλάσμα 1	- 0.500 + 0.425	311.5
Κλάσμα 2	- 0.425 + 0.355	319.1
Κλάσμα 3	- 0.355 + 0.300	263.7
Κλάσμα 4	- 0.300	444.4

Πίνακας 5. Δείγματα που προέκυψαν από την προεπεξεργασία του A-mixed.



**Εικόνα 5.1.** Αρχικό σύνθετο δείγμα A-mixed πριν την κοκκομετρική ανάλυση (αριστερά)



**Εικόνα 5.2.** Συσκευή ξηρού κοσκινίσματος (αριστερά) και πέντε κοκκομετρικά κλάσματα μετά το κοσκίνισμα (δεξιά, πάνω και κάτω) στα οποία παρατηρείται ήπια αλλαγή χρώματος προς πιο σκούρο με τη μειούμενη κοκκομετρία.

Για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό μέσω μικροσκοπικής παρατήρησης παρασκευάστηκαν οκτώ (8) στιλπνές τομές, των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού των κοκκομετρικών Κλασμάτων -3 και -4, στις εντάσεις των 0.96 T και 2.40 T.

# 5.3. Πειραματική διαδικασία μαγνητικού διαχωρισμού (WHIMS)

Η μέθοδος WHIMS βασίζεται στη διαφορά των μαγνητικών ιδιοτήτων των ορυκτών. Εφαρμόζεται ευρέως για τον διαχωρισμό βαρέων ορυκτών που φιλοξενούν τις Σπάνιες Γαίες, όπως ξενότιμο και μοναζίτης. Ορισμένα ορυκτά των REE συγκεντρώνονται στο μαγνητικό κλάσμα, λόγω της παραμαγνητικής τους φύσης. Συγκεκριμένα, είναι γνωστά τα εύρη μέγιστης ανάκτησης ενός ορυκτού με βάση την εφαρμοζόμενη ένταση του μαγνητικού πεδίου [209]. Για τον διαχωρισμό του κάθε υπο-δείγματος σε μαγνητικό και μη-μαγνητικό κλάσμα, χρησιμοποιήθηκε ο Υγρός Μαγνητικό Διαχωριστής Υψηλής Έντασης (WHIMS) Eriez Magnetic Separator κυμαινόμενης έντασης.

Κατά την προετοιμασία του δείγματος το πιο αδρόκοκκο κλάσμα, Κλάσμα X (+0.500 mm), μάζας 1214.85 g, αφαιρέθηκε λόγω κακής κοκκομετρικής ταξινόμησης. Η φτωχή κοκκομετρική ταξινόμηση οδηγεί σε μη-αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα, διότι διαπιστώθηκε ότι κατά τη ροή του υλικού μέσα στο διαχωριστή, οι μεγάλοι κόκκοι (+0.500 mm) των μη-μαγνητικών ορυκτών (χαλαζίας, άστριοι) φράσσουν το πλέγμα στο οποίο εφαρμόζεται το μαγνητικό πεδίο.

## Κλάσμα Ο

Το Κλάσμα 0 μάζας 611,1 g οδηγήθηκε για υγρό μαγνητικό διαχωρισμό στις εντάσεις 0.24T, 0.48T, 0.96T, 2.40T. Προέκυψαν τέσσερα μαγνητικά και τέσσερα μη-μαγνητικά προϊόντα. Μετα το διαχωρισμό, τα δείγματα στεγνώθηκαν στο φούρνο στους 110 °C για 2 ώρες και ζυγίζονται (**Πίνακας 6**).

# Κοκκομετρικά κλάσματα

Τα κοκκομετρικά κλάσματα, Κλάσμα 1, -2, -3, -4, οδηγήθηκαν στον μαγνητικό διαχωριστή και εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές εντάσεις μαγνητικού πεδίου (0.24 T, 0.48 T, 0.96 T και 2.40 T). Οι μάζες των προϊόντων διαχωρισμού δίνονται στον Πίνακα 6. Κατά τη διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού υπήρξε μικρή απώλεια μάζας (Πίνακας 7).

<b>Πίνακας 6.</b> Μάζες των προϊόντα	ν μαγνητικού διαχωρισμ	ιού των κλασμάτων	και του ολικού δείγματος.
--------------------------------------	------------------------	-------------------	---------------------------

	Intensity	0.2	24 T	0.4	18 T	0.9	96 T	2.4	10 T	
Fraction	Weight (g)	Magnetic	Non-magnetic	Magnetic	Non-magnetic	Magnetic	Non-magnetic	Magnetic	Non-magnetic	After
A mixed	611,1	46,22	109,02	40,5	59,12	78,67	98,54	82,04	94,93	609,04
0,500 - 0,425	311,45	21,83	75,48	22,11	49,1	22,19	49,08	23,72	47,1	261,51
0,425 - 0,355	319,14	25,93	76,89	26,7	45,07	28,69	42,98	25,27	46,43	317,96
0,355 – 0,300	263,74	21,69	69,87	17,8	39,1	18,73	37,43	20,72	35,89	261,23
< 0,300	444,43	58,45	97,93	39,67	55,17	39,19	55,67	42,49	51,41	439,98

Πίνακας 7. Οι απώλειες μάζας των δειγμάτων μετά τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό.

	Intensity	0.2	24 T	0.4	I8 T	0.9	6 T	2.4	0 T	
Fraction	Weight (g)	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Total Loss
A mixed	611,1	156,04	155,24	100	99,62	177,83	177,21	177,23	176,97	2,06
0,500 - 0,425	311,45	97,51	97,31	71,51	71,21	71,51	71,27	70,92	70,82	0,84
0,425 - 0,355	319,14	103,17	102,82	72	71,77	72	71,67	71,97	71,7	1,18
0,355 – 0,300	263,74	93,1	91,56	57,01	56,9	56,54	56,16	57,09	56,61	2,51
< 0,300	444,43	158,25	156,38	95,5	94,84	95,5	94,86	95,18	93,9	4,45

# 5.4. Μέθοδοι ανάλυσης - Αξιολόγηση των πειραμάτων

### 5.4.1. Οπτικό μικροσκόπιο – Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM/EDS)

Η παρατήρηση των λεπτών τομών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου LEICADM/LP με διερχόμενο φως για μελέτη κατανομής των βαρέων ορυκτών και αναγνώριση των ορυκτών φορέων των στοιχείων REE. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν ημι-ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOLJSM-5600 σε συνδυασμό με τη φασματομετρία ακτίνων-Χ διάχυσης ενέργειας (EDS) του OXFORDLINKISIS 300 (Oxford Instruments) με λογισμικό ZAF διορθωτικής ημι-ποσοτικής ανάλυσης, στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, με τη χρήση μεθόδων ηλεκτρισμού δευτερογενούς ηλεκτρονίου (SE) και οπισθοσκέδασης (BSE). Για την ανάλυση των δειγμάτων, οι τομές καλύφθηκαν με λεπτή στρώση άνθρακα (vacuum carbon coater) [210].

Στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων ακολουθούν ορυκτολογικοί χαρακτηρισμοί του σύνθετου δείγματος A-mixed, και των μαγνητικών προϊόντων των κλασμάτων 3 και 4 που αντιστοιχούν σε εντάσεις του μαγνητικού πεδίου των 0.24T και 2.40T το καθένα. Επιλέχθηκαν οι ακραίες εντάσεις μαγνητικού πεδίου με στόχο την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του μαγνητικού διαχωρισμού, μέσω της ποιοτικής σύγκρισης των ορυκτολογικών συστάσεων που προέκυψαν μετά τις δοκιμές διαχωρισμού.

#### 5.4.2. Ορυκτολογικές αναλύσεις XRD – Μέθοδος RIR

Οι ημι-ποσοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) στον τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής βασίζεται στην περίθλαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας-Χ γνωστού μήκους κύματος (λ), που προσπίπτει στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου δείγματος και συνεπώς, στον προσδιορισμό των εσωτερικών αποστάσεων επιπέδων πλέγματος (d), οι οποίες αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα για κάθε ορυκτή φάση [211,212]. Με βάση τα διαθέσιμα πρότυπα ορυκτών της βάσης δεδομένων, μπορούν να αναγνωριστούν οι ορυκτές φάσεις του δείγματος. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Ορυκτολογίας, της Ε.Α.Γ.Μ.Ε. με τη χρήση του Siemens D-5005 περιθλασίμετρο με ακτινοβολία CuK. Οι εντάσεις έχουν καταγραφεί σε γωνίες από 3° έως 70° με βήμα 0,02° και χρόνο αναμονής 2s/grad. Οι ημι-ποσοτικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Reference Intensity Ratio (RIR) του λόγου Ι/Ι<sub>c</sub>. Για την εκτίμηση των φάσεων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό Diffract Plus του Brucker-AXS.

#### Μέθοδος RIR

Η τεχνική RIR χρησιμοποιείται για ποσοτικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Βασίζεται στη σύγκριση των δεδομένων της περιθλασιμετρίας και των πρότυπων υλικών. Συμβατικά, ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται το κορούνδιο, και ο παράγοντας σύγκρισης ορίζεται από το λόγο: Intensity Analyte / Intensity Corundum = I/I<sub>c</sub>. Ο λόγος I/I<sub>c</sub> μπορεί να προσδιοριστεί μέσω πρόσθεσης γνωστού βάρους κορουνδίου στο αναλυόμενο δείγμα, ή να υπολογιστεί με τη χρήση των ατομικών παραμέτρων του αναλύτη (εάν είναι γνωστές) [213]. Οι συνθήκες ανάλυσης είναι οι εξής: fitting limits (3.030 – 59.990), αριθμός βημάτων 20, R/R<sub>o</sub> = 2.41, RWP (R-factor of weighted profile) = 37.6, μετατόπιση  $\Delta$  = -0.027 mm. Τα πρότυπα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 8).

Κωδικός	Όνομα	Χημικός τύπος
00-046-1045	Quartz; syn	SiO <sub>2</sub>
00-041-1480	Albite; calcian; ordered	$(Na, C\alpha)Al(Si, Al)_3O_8$
00-031-0966	Orthoclase	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
00-019-0629	Magnetite	$FeFe_2O_4$
00-045-1371	Mg-Hornblende	$Ca_2(Mg, Fe^{+2})_4Al(Si_7Al)O_{22}(OH, F)_2$
00-042-1437	Biotite	$K(Mg,Fe^{+2})_{3}(Al,Fe^{+3})Si_{3}O_{10}(OH,F)_{2}$
00-010-0366	Allanite	$(Ca, Fe)_2(Al, Ce, Fe)_3Si_3O_{12}(OH)$
00-025-0177	Titanite	$CaTi(SiO_4)O$
00-033-0664	Hematite	$Fe_2O_3$
00-041-1480 00-031-0966 00-019-0629 00-045-1371 00-042-1437 00-010-0366 00-025-0177 00-033-0664	Albite; calcian; ordered Orthoclase Magnetite Mg-Hornblende Biotite Allanite Titanite Hematite	$(Na, Ca)Al(Si, Al)_3O_8$ $KAlSi_3O_8$ $FeFe_2O_4$ $Ca_2(Mg, Fe^{+2})_4Al(Si_7Al)O_{22}(OH, F)_2$ $K(Mg, Fe^{+2})_3(Al, Fe^{+3})Si_3O_{10}(OH, F)_2$ $(Ca, Fe)_2(Al, Ce, Fe)_3Si_3O_{12}(OH)$ $CaTi(SiO_4)O$ $Fe_2O_3$

Πίνακας 8. Πρότυπα υλικά αναλύσεων XRD με την τεχνική RIR.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν με την παρούσα τεχνική, είναι τα μαγνητικά και μημαγνητικά προϊόντα του διαχωρισμού του Κλάσματος 0 σε τέσσερις εντάσεις. Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων επιτρέπουν την εκτίμηση της συμπεριφοράς των μαγνητικών και παραμαγνητικών ορυκτών κατά το μαγνητικό διαχωρισμό, χωρίς τη μεσολάβηση του σταδίου της κοκκομετρικής ανάλυσης, η οποία ως επιπλέον στάδιο επεξεργασίας του δείγματος δύναται να αυξάνει λειτουργικά κόστη του εμπλουτισμού των REE μεγάλης κλίμακας. Στη συνέχεια αναλύθηκαν τα τέσσερα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του κλάσματος 3 στις εντάσεις 0.24T, 0.48T, 0.96T και 2.40T. Το κλάσμα 3 αποτελεί το πιο πλούσιο σε REE δείγμα κοκκομετρίας, σύμφωνα με τις προηγούμενες μελέτες [64,193].

#### 5.4.3. Χημικές αναλύσεις (ICP – MS)

Οι χημικές αναλύσεις ICP-MS των στοιχείων των REE πραγματοποιήθηκαν στα τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα (-0.500+0.425 mm, -0.425+0.355 mm, -0.355+0.300 mm, -0.300 mm) και στα μαγνητικά προϊόντα του κοκκομετρικού κλάσματος 3 που διαχωρίστηκαν στις τέσσερις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου στο εργαστήριο του Ε.Α.Γ.Μ.Ε. Η προετοιμασία του κάθε δείγματος για την ανάλυση περιλαμβάνει την ολική διαλυτοποίηση με μίγμα τεσσάρων ισχυρών οξέων (HCl+HNO<sub>3</sub>+HF+HClO<sub>4</sub>).

Με την παρούσα τεχνική αναλύθηκαν αρχικά, τα τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα και στη συνέχεια τα μαγνητικά προϊόντα του πλουσιότερου σε REE Κλάσματος 3, το οποίο πέρασε από μαγνητικό διαχωριστή σε τέσσερις εντάσεις μαγνητικού πεδίου. Η κάθε ανάλυση περιλαμβάνει τα στοιχεία των REE, Sc, Y και το Th.

## 5.4.4. Υπολογισμοί του ισοζυγίου μάζας

Για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας εμπλουτισμού των Σπανίων Γαιών μπορούν να συγκριθούν οι μάζες των στοιχείων πριν την κοκκομετρική ανάλυση (στο δείγμα A-mixed) και μετά το μαγνητικό διαχωρισμό (τα μαγνητικά προϊόντα). Υπολογίζονται δηλαδή, τα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων με βάση τις εξής εξισώσεις (Kelly and Spottiswood, 1982):

- Υπολογισμός μάζας REE στο δείγμα A-mixed:

Μάζα REE (mg) = Μάζα του δείγματος άμμου (g) \* Συγκέντρωση του REE  $\left(\frac{mg}{kg}\right)$ 

- <u>Υπολογισμός ανάκτησης των REE στα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα:</u>

Aνάκτηση REE (%) = 
$$\frac{Mάζα του REE στο κοκκομετρικό κλάσμα (g)}{Συνολική μάζα του REE στο A - mixed (g)} * 100 (%)$$

- Υπολογισμός ανάκτησης στα μαγνητικά προϊόντα του κλάσματος 3:

Aνάκτηση REE (%) = 
$$\frac{Mάζα του REE στο μαγνητικό προϊόν (g)}{Συνολική μάζα του REE στο κλάσμα 3 (g)} * 100 (%)$$

Η βαθμοί ανάκτησης υπολογίστηκαν για τα τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα σε σχέση με το ολικό δείγμα A-mixed, επιπλέον, για τα μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 3, σε σχέση με το κοκκομετρικό κλάσμα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα κλάσματα που δεν εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη, δεν παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον είτε λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων των REE, όπως τα κλάσματα +1.7 mm, και σε λιγότερο βαθμό οι κοκκομετρίες -1.7+0.500 mm, είτε λόγω μικρής αναλογίας βάρους ώς προς το συνολικό δείγμα, όπως το κλάσμα -0.150 mm [64]. Επίσης, η ενόργανη ορυκτολογική έρευνα εστιάζει στα 2 αφθονότερα σε REE κλάσματα, συγκεκριμένα το 3 και το 4, που αντιστοιχούν στις κοκκομετρίες -0.355+0.300mm και -0.300 mm.

# 6.1. Ορυκτολογικοί χαρακτηρισμοί των άμμων

Οι κύριες ορυκτές φάσεις που έχουν παρατηρηθεί στα δείγματα των άμμων της περιοχής δειγματοληψίας που μελετήθηκαν κατά την μακροσκοπική και μικροσκοπική παρατήρηση είναι χαλαζίας, άστριοι (σανίδινο, μικροκλινής, αλβίτης), μαρμαρυγίες (βιοτίτης, μοσχοβίτης και παραγονίτης), τιτανίτης, επίδοτο (ζοϊσίτης), κεροστίλβη, ζιρκόνιο, απατίτης και ιλμενίτης. Ορυκτές φάσεις των Σπανίων Γαιών περιλαμβάνουν αλλανίτη, μοναζίτη, και ξενότιμο.

# 6.1.1. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός σύνθετου δείγματος (A-mixed)

Οι κρύσταλλοι του χαλαζία είναι κυρίως αλλοτριόμορφοι, παρουσιάζουν κυματοειδή κατάσβεση ή/και μηχανική φθορά που συνδέεται με έντονο τεκτονισμό. Τα πλαγιόκλαστα, με τη σειρά τους είναι αδρόκοκκα, σε ορισμένα παρατηρείται η διδυμία Carlsbad. Ο μικροκλινής και ορθόκλαστο που έχουν εντοπιστεί σε όλα τα δείγματα των άμμων εμφανίζονται ως υπιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι. Τα μαφικά ορυκτά όπως οι πυρόξενοι, αμφίβολοι (Mg-κεροστίλβη, K-παργασίτης) εμφανίζονται σε μικρότερα ποσοστά, ενώ η κεροστίλβη συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται από έντονο πλεοχρωισμό και διδυμίες (**Εικ. 6.1.** (*a*)).

Από τα βαρέα ορυκτά που απαντώνται σε άμμους το πιο κοινό είναι ο μαγνητίτης και τα οξείδια τιτανίου (ιλμενίτης και ρουτίλιο). Το ζιρκόνιο βρίσκεται σε μορφή εγκλεισμάτων μέσα στους κόκκους του αλλανίτη και μοναζίτη. Στα επουσιώδη ορυκτά ανήκει ο τιτανίτης που εντοπίζεται σε πιο λεπτομερή κοκκομετρικά κλάσματα των άμμων και χαρακτηρίζεται από ιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους, με υψηλό ανάγλυφο και πλεοχρωισμό με αποχρώσεις του καφέ χρώματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματίζουν διδυμίες, όπως στην Εικόνα 6.1. (b).

Ο αλλανίτης εμφανίζεται με τη μορφή πρισματικών ιδιόμορφων έως υπιδιόμορφων κρυστάλλων καστανού χρώματος. Ο μοναζίτης εμφανίζεται σε μορφή μικρών κόκκων (με διάμετρο 10-20 μm), κυρίως ως έγκλεισμα στον αλλανίτη, ενώ σε ελεύθερη μορφή σπάνια εντοπίζονται κόκκοι μεγέθους μέχρι και 200 μm (**Εικ. 6.2.** (e).). Στην πλειοψηφία του, ο μοναζίτης αποτελεί φάση αντικατάστασης του αλλανίτη. Σύμφωνα με Tzifas et al. (2019) [198], ο μοναζίτης έχει αυξημένες συγκεντρώσεις σε Ce σε σχέση με το Nd, δηλαδή ανήκει στους Ce-ούχους μοναζίτες. Το περιεχόμενο σε ThO<sub>2</sub> επίσης, γενικά είναι υψηλό, ~17% [193].

## <u>6.1.1.1 Μικροσκοπική παρατήρηση</u>

Ο αλλανίτης, παρουσιάζεται υπό μορφή υπιδιόμορφων έως ιδιόμορφων μακροπρισματικών κρυστάλλων με συχνή παρουσία απλών διδυμιών (**Εικ. 6.1.** (c), (e), (f)). Χαρακτηρίζεται από έντονο πλεοχρωισμό στα παράλληλα Nicols, ενώ στα κάθετα Nicols, τα χρώματα πόλωσης είναι  $1^{\eta_{\varsigma}}$  έως  $2^{\eta_{\varsigma}}$  τάξης (**Εικ. 6.1.** (c), (d), (e), (f)). Σε μεμονωμένους κρυστάλλους παρατηρούνται εγκλείσματα ζιρκονίου (**Εικ. 6.1.** (d)). Σε αρκετά δείγματα ο αλλανίτης έχει μεταμικτική δομή, λόγω της παρουσίας των ραδιενεργών ισοτόπων στο πλέγμα του, δηλαδή, εμφανίζει πλεοχρωική άλω γύρω από τον πυρήνα του κρυστάλλου (**Εικ. 6.1.** (e)).


**Εικόνα 6.1.** (*a*) Καστανή κεροστίλβη; (*b*) Τιτανίτης με διδυμία, (*c*) αλλανίτης με μεταμικτική δομή στο OM στα X Nicols, (*d*) μεταμικτικός αλλανίτης με εγκλείσματα ζιρκονίου, (*e*) αλλανίτης με πλεοχρωική άλω, (f) αλλανίτης. *Hbl*: κεροστίλβη, *Ttn*: τιτανίτης, *Aln*: αλλανίτης, *Zrn*: ζιρκόνιο

### <u>6.1.1.2. Αναλύσεις SEM-EDS</u>

Ο αλλανίτης στα δείγματα άμμων βρίσκεται σε μορφή ευμεγεθών ελεύθερων κόκκων. Τοπικά, εμφανίζει χημική ζώνωση, όπου ο αλλανιτικός πυρήνας περιβάλλεται από επίδοτο. Η ημι-ποσοτική ανάλυση SEM/EDS του αλλανίτη έδειξε ότι οι ολικές συγκεντρώσεις των TREO κυμαίνονται από 10.7 έως 16.8 wt%, όπως έδειξαν και πρόσφατα δημοσιευμένα δεδομένα [64]. Τα ποσοστά του Th είναι υψηλά, της τάξης 2-3.2% που οφείλεται στη μεταμικτική δομή του αλλανίτη. Τα περισσότερα δείγματα του αλλανίτη παρουσιάζουν μεταμικτική δομή, ως αποτέλεσμα της ακτινοβολίας κατά τη διάσπαση ραδιενεργών ισοτόπων του Th και U (**Εικ. 6.2.** (*a*), (*b*), (*d*), (*i*)). Η δομή αυτή καθιστά τον κρύσταλλο του αλλανίτη επιρρεπή στις εξαλλοιώσεις [214]. Οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δείχνουν επίσης, την παρουσία της χημικής ζώνωσης στην περιφέρεια του κόκκου αλλανίτη. Συγκεκριμένα, η ζώνωση έχει τη μορφή υποκατάστασης του αλλανίτη με επίδοτο και ζοϊσίτη (Εικ. 6.2. (a), (b), (g), (h), (i)). Από το κέντρο προς την περιφέρεια παρατηρήθηκε αύξηση του Ca και μείωση των REE και Th.

Ο μοναζίτης εντοπίζεται στα δείγματα συνήθως ώς έγκλεισμα στον αλλανίτη, ενώ σε ελεύθερη μορφή βρέθηκε μόνο στα μαγνητικό προϊόν διαχωρισμού με μέγεθος >50 μm (**Εικ. 6.2.** (*e*)), ο οποίος φιλοξενεί εγκλείσματα του θορίτη και παργασίτη. Ο σεραλίτης που εντοπίστηκε στον αλλανίτη σε μορφή εγκλείσματος αποτελεί άνυδρο φωσφορικό, ισόμορφο του μοναζίτη, με χημικό τύπο CaTh(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ο θορίτης εντοπίστηκε κυρίως στο μαγνητικό κλάσμα, ως έγκλεισμα στον μοναζίτη, μαγνητίτη και σε ελεύθερη μορφή σε μικρότερες κοκκομετρίες (**6.2.** (*e*) και **6.5.** (*c*)). Ο θορίτης επίσης παρουσιάζει μεταμικτική δομή, η οποία οφείλεται στη σύστασή του. Το ζιρκόνιο εμφανίζεται ώς κοινό έγκλεισμα στον αλλανίτη, ενώ τοπικά συναντάται και στον τιτανίτη. Ο τιτανίτης είναι παρών σε διάφορα κοκκομετρικά μεγέθη και μαζί με τον αλλανίτη αποτελεί τα αφθονότερα ορυκτά που φιλοξενούν τις Σπάνιες Γαίες. Ο ιλμενίτης είναι συνήθης ως έγκλεισμα στον μαγνητίτη, με μέγεθος 10-20 μm (**Εικ. 6.5.** (*d*)).



Εικόνα 6.2. (a) και (b) (Ce)-αλλανίτης με μεταμικτική δομή, (c) αλλανίτης με εγκλείσματα ζιρκονίου, (d) αλλανίτης με έγκλεισμα σεραλίτη, (e) μοναζίτης με εγκλείσματα θορίτη και παργασίτη, (f) αλλανίτης, (g) και (h) μεταμικτικός αλλανίτης με ζώνη από ζοϊσίτη, (i) ζωνώδης αλλανίτης με μείωση των REE από το κέντρο προς την περιφέρεια (a  $\rightarrow$  c). Aln: αλλανίτης, Zrn: ζιρκόνιο, Chr: σεραλίτης, Mnz: μοναζίτης, Ep: επίδοτο, Zo: ζοϊσίτης, Prg: παργασίτης.

# 6.1.1.3 XRD ανάλυση του σύνθετου δείγματος A-mixed

Από τις ορυκτολογικές αναλύσεις με χρήση περιθλασιμετρίας XRD, λάβαμε τις ημιποσοτικές αναλογίες των κύριων φάσεων με προσεγγιστική ακρίβεια, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 9. Στο σύνθετο δείγμα A-mixed αναγνωρίστηκαν όμοιες φάσεις με το δείγμα #123, το οποίο αποτελεί το περισσότερο φυσικά εμπλουτισμένο δείγμα σε σπάνιες γαίες [193]. Ωστόσο, είναι εμφανής η διαφορά στο ποσοστό των βαρέων ορυκτών, τα οποία σχετίζονται άμεσα με τις συγκεντρώσεις των REE στοιχείων.

Η ημι-ποσοτική ανάλυση XRD με την τεχνική RIR έδειξε την επικράτηση των δύο κύριων μη-μαγνητικών ορυκτών (αλβίτης και χαλαζίας) με ποσοστά 39 wt.% και 31 wt.% αντίστοιχα (Πίνακας 9). Ο Κ-άστριος, τιτανίτης και Mg-κεροστίλβη περιέχονται σε ποσοστά των 11 wt%, 8 wt% και 6 wt% αντίστοιχα. Τα βαρέα ορυκτά που περιέχονται στο σύνθετο δείγμα είναι οι αμφίβολοι (Mg-κεροστίλβη), μαγνητίτης, τιτανίτης, αλλανίτης-επίδοτο και αιματίτης. Ο αλλανίτης, αιματίτης και μαγνητίτης περιέχονται σε ποσοστά λιγότερα των 5 wt.%. Το ζιρκόνιο, μοναζίτης, σεραλίτης, ιλμενίτης, ρουτίλιο, θορίτης, απατίτης, ξενότιμο, βαρίτης και θειούχα αποτελούν ιχνοφάσεις και δεν ανιχνεύονται σε αρκετές ποσότητες με την XRD ανάλυση. Ο αλλανίτης αποτελεί την κύρια φάση-φορέα των REE, με σχετική αφθονία των 3% σε σύνθετο δείγμα Α-mixed (**Eικ. 6.3.**). Με βάση τα δεδομένα της προγενέστερης σχετικής μελέτης από τους Stouraiti et al., 2020 [64] ο αλλανίτης χαρακτηρίστηκε ως αλλανίτης-(Ce).



Εικόνα 6.3. Φάσματα XRD του δείγματος A-mixed όπου σημειώνονται οι ανιχνεύσιμες ορυκτές φάσεις.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα της ημι-ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος A-mixed βασισμένης στην τεχνική RIR (Reference Intensity Ratio). Οι τιμές του ειδικού βάρους και μαγνητικής επιδεκτικότητας της κάθε φάσης προέρχονται από [2,113,114].

Mineral	Weight %	Nominal Specific Gravity	Magnetic Property
Albite	39	2.68	Diamagnetic
Quartz	31	2.63	Diamagnetic
K-feldspar	11	2.57	Diamagnetic
Titanite	8	3.4-3.6	Paramagnetic
Mg-Hornblende	6	3.24	Paramagnetic
Allanite	3	3.75	Paramagnetic
Hematite	2	5.30	Ferromagnetic
Magnetite	1	5.20	Ferromagnetic
Trace Minerals	<0.5	-	Ferromagnetic
Total	100		

#### 6.1.2. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός κλασμάτων

#### 6.1.2.2. SEM αναλύσεις των κλασμάτων

Ο αλλανίτης είναι αφθονότερος σε κλάσματα 3 και 4, ωστόσο εντοπίζεται και σε κοκκομετρίες +0.355 mm και -0.212 mm, κυρίως σε ελεύθερη μορφή (Εικόνες 6.4 και 6.5.). Ο μοναζίτης, ομοίως, παρατηρείται σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα κάτω των 0.355 mm, καθώς συχνά βρίσκεται σε μορφή εγκλεισμάτων στον αλλανίτη (Εικ. 6.4. (b)). Ο θορίτης εμπλουτίζεται στο μαγνητικό κλάσμα των άμμων, ως έγκλεισμα στον μοναζίτη, μαγνητίτη ή/και σε ελεύθερη μορφή μόνο στο κλάσμα 4 (-0.300mm). Το ζιρκόνιο παρατηρείται στα κλάσματα 2, 3 και 4 (δηλαδή στις κοκκομετρίες -0.425 mm+0.355 mm, -0.355+0.300 mm, και -0.300 mm). Οι περιεκτικότητες του ζιρκονίου και απατίτη σε HREE είναι μεγαλύτερες σε σχέση με εκείνες των LREE. Ωστόσο, λόγω χαμηλών ποσοστών και κοκκομετρίας στα αναλυθέντα δείγματα, δεν ήταν εφικτός ο προσδιορισμός των τιμών της περιεκτικότητας του κάθε στοιχείου των REE με την τεχνική SEM/EDS.

Ο μαγνητίτης είναι παρών στις κοκκομετρίες μικρότερες των 0.425 mm, ενώ η πλειοψηφία του συγκεντρώνεται στο μαγνητικό κλάσμα. Ο τιτανίτης εντοπίζεται, ομοίως σε όλες τις κοκκομετρίες από -0.425 mm, ωστόσο, δεν περιέχει σημαντικές ποσότητες των REE. Στο κλάσμα 4, παρατηρήθηκε ο κόκκος ιλμενίτη ως έγκλεισμα στον μαγνητίτη (**Εικ. 6.5.** (*d*)).



**Εικόνα. 6.4.** *Κλάσμα 3: (a)* κόκκος αλλανίτη με μεταμικτική δομή, (b) μικρογραφία ενός τμήματος αλλανίτη με έγκλεισμα μοναζίτη, (c) αλλανίτης με έγκλεισμα ζιρκονίου.



Εικόνα 6.5. Κλάσμα 4: (a) έγκλεισμα μοναζίτη στον αλλανίτη, (b) αλλανίτης με έγκλεισμα ζοϊσίτη, (c) θορίτης μέσα στη μάζα του μαγνητίτη, (d) έγκλεισμα ιλμενίτη στον μαγνητίτη, (e) ζιρκόνιο στον τιτανίτη, (f) έγκλεισμα ρουτιλίου στον απατίτη.

## 6.1.2.2 Ημι-ποσοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός των κλασμάτων (XRD-RIR)

Οι αναλύσεις XRD έχουν πραγματοποιηθεί στα μαγνητικά και μη-μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού του κοκκομετρικού κλάσματος 3, αλλά και του ίδιου του Κλάσματος 3 πριν το μαγνητικό διαχωρισμό, και του δείγματος A-mixed (Κλάσμα 0) σε τέσσερις εντάσεις μαγνητικού πεδίου, διότι η παρούσα μελέτη εστιάζει στην εύρεση συσχέτισης της έντασης μαγνητικού πεδίου και κατανομής των REE στα μαγνητικά προϊόντα. Επίσης, στον **Πίνακα 10** παρουσιάζεται η ημι-ποσοτική ανάλυση XRD-RIR του Κλάσματος 3 πριν τον μαγνητικό διαχωρισμό.

Η κοκκομετρική ανάλυση δεν επηρεάζει σημαντικά την ορυκτολογική σύσταση του κλάσματος 3. Συγκριτικά με το δείγμα A-mixed, στο Κλάσμα 3 αυξάνονται ελάχιστα οι ποσότητες του ορθόκλαστου, Mg-κεροστίλβης και αιματίτη, παρατηρείται μείωση στην συγκέντρωση του αλβίτη από 39 wt% στα 32 wt%, ενώ οι υπόλοιπες φάσεις παραμένουν στα ίδια επίπεδα. Η μείωση του ποσοστού του αλβίτη στο κλάσμα 3 πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη κόκκων, μέγεθος των οποίων ξεπερνάει τα 0.355 mm.

Mineral (%)	A-mixed	Fraction 3
Quartz	31	31
Albite	39	32
Orthoclase	11	13
Magnetite	1	1
Mg-Hornblende	6	9
Biotite	0	0
Allanite	3	3
Titanite	8	8
Hematite	2	3
Total	100	100

Πίνακας 10. Ημι-ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων A-mixed (Κλάσμα 0) και Κλάσματος 3 πριν το μαγνητικό διαχωρισμό.

# 6.1.3. Ημι-ποσοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός μαγνητικού και μη-μαγνητικού κλάσματος (XRD-RIR)

# <u>6.1.3.1. Κλάσμα 0 (A-mixed)</u>

Στα μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 0 (Εικ. 6.6.), τα ποσοστά των μη-μαγνητικών ορυκτών μειώνονται σε σχέση με το μη-διαχωρισμένο δείγμα. Συγκεκριμένα, ο χαλαζίας μειώνεται από τα 31 wt.% του αρχικού δείγματος, στα 24-29 wt.%. Ο αλβίτης, αντίστοιχα κυμαίνεται στα όρια των 29-33 wt.% μετά το διαχωρισμό, σε σχέση με το Κλάσμα 0, το οποίο περιέχει 39 wt.% αλβίτη (Πιν. 11). Το ορθόκλαστο όσο πριν τόσο και μετά το μαγνητικό διαχωρισμό κυμαίνεται στα όρια των 29-33 wt.% μετά το φυλαστο όσο πριν τόσο και μετά το μαγνητικό διαχωρισμό κυμαίνεται στα ίδια ποσοστά των 9-11 wt.%, καθώς αντίστοιχα και ο τιτανίτης, που βρίσκεται στα όρια των 8-9 wt.%. Η Mg-κεροστίλβη σε κάθε μαγνητικό κλάσμα τουλάχιστον διπλασιάζεται σε ποσοστό σε σχέση με το μη-διαχωρισμένο δείγμα, και κυμαίνεται στο εύρος των 12-16 wt.%, με τις μέγιστες ποσότητες να παρατηρούνται στις εντάσεις μαγνητικού πεδίου των 0.48 T και 0.96 T. Ο μαγνητίτης και αιματίτης παραμένουν περίπου στα ίδια ποσοστά, με μικρή συνολική αύξηση μετά το μαγνητικό διαχωρισμό.

Η παρατηρούμενη αύξηση του χαλαζία, αλβίτη και ορθόκλαστου στα μαγνητικά κλάσματα του σύνθετου δείγματος A-mixed οφείλεται στα μηχανικά αίτια της διεργασίας εμπλουτισμού. Δηλαδή, κατά το διαχωρισμό, οι πιο ανθεκτικοί κόκκοι φελσικών ορυκτών λόγω μεγαλύτερου μεγέθους τους και επειδή εμποδίζεται η διέλευσή τους από ήδη μαγνητισμένα στο πλέγμα ορυκτά, δεσμεύονται από το πλέγμα και έτσι παραμένουν στο μαγνητικό κλάσμα. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι πριν το μαγνητικό διαχωρισμό στα δείγματα δεν πραγματοποιήθηκε η κοσκίνιση, ώστε να απομακρυνθούν κόκκοι μεγαλύτεροι των 0.500 mm.

Στο μη-μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού του Κλάσματος 0, εντοπίζονται άφθονα μημαγνητικά ορυκτά, όπως ο χαλαζίας, άστριοι (ορθόκλαστο, αλβίτης/ανορθίτης), που καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού όγκου. Σε ιχνο-ποσότητες παρατηρήθηκε ο μαγνητίτης, τιτανίτης, βιοτίτης, αιματίτης και Mg-κεροστίλβη (**Εικ. 6.8**.). Γενική και αναμενόμενη τάση που παρατηρείται στα μη-μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 0 (**Εικ. 6.7**.), είναι η αύξηση του συνολικής μάζας του χαλαζία, αλβίτη και ορθοκλάστου, σε σχέση με τις υπόλοιπες φάσεις. Στο μη-μαγνητικό κλάσμα που προέκυψε από τη δοκιμή μαγνητικού διαχωρισμού στην ένταση 0.24 T, εντοπίστηκαν μικρές ποσότητες της Mg-κεροστίλβης και αλλανίτη (3 wt.% και 2 wt.% αντίστοιχα), τα οποία επικρατούν στην πλειοψηφία τους στα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού. Στα υπόλοιπα μη-μαγνητικά κλάσματα οι περιεκτικότητες του αλλανίτη, Mg-κεροστίλβης, αιματίτη και μαγνητίτη δεν υπερβαίνουν 1 wt.% (Πιν. 12). Σε όλα τα μη-μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 0 το ποσοστό του χαλαζία κυμαίνεται στο εύρος 32-35 wt.%. Τα ποσοστά του αλβίτη, αντίστοιχα, βρέθηκαν στο εύρος των 45-49 wt.%, ενώ το Κλάσμα 0 πριν το μαγνητικό διαχωρισμό περιέχει 39 wt.% αλβίτη. Ομοίως, η ποσότητα του ορθοκλάστου αυξάνεται μετά το μαγνητικό διαχωρισμό και φθάνει τα 13 wt.%.



Εικόνα 6.6. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μαγνητικά προϊόντα των βαρέων άμμων (Δείγμα A-mixed).



Εικόνα 6.7. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μη-μαγνητικά προϊόντα των βαρέων άμμων (Δείγμα A-mixed).



**Εικόνα 6.8.** Φάσματα XRD του δείγματος #123 [64] και των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος A-mixed στα 0.48T.

#### <u>6.1.3.2. Κλάσμα 3</u>

Στα μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 3, μετά το μαγνητικό διαχωρισμό, παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις Mg-κεροστίλβης, μαγνητίτη, αιματίτη, βιοτίτη και αλλανίτη σε σχέση με το Κλάσμα 0, που ομοίως υπέστη μαγνητικό διαχωρισμό. Αντίθετα, μειώνονται η ποσοστιαίες αναλογίες των μη-μαγνητικών ορυκτών. Οι συγκεντρώσεις του αλλανίτη κυμαίνονται στα 6-8 wt. %. Στο Κλάσμα 3 παρατηρήθηκαν πιο εμφανείς τάσεις στον εμπλουτισμό των μαγνητικών ορυκτών. Συγκεκριμένα, η Mg-κεροστίλβη στο Κλάσμα 3, από 9 wt.% πριν το μαγνητικό διαχωρισμό, αυξάνεται τουλάχιστον κατά 2.4 φορές (στα 22 wt.%) μετά το μαγνητικό διαχωρισμό (Πιν. 11). Η μέγιστη ποσότητα της Mg-

κεροστίλβης στο Κλάσμα 3, δηλαδή 32 wt% σημειώνεται κατά το διαχωρισμό στην ένταση μαγνητικού πεδίου ίση με 0.96Τ. Αντίστοιχα, ο βιοτίτης, ο οποίος στο αρχικό κλάσμα δεν εντοπίστηκε σε ανιχνεύσιμες ποσότητες, στα μαγνητικά προϊόντα φθάνει έως και 3 wt.%. Ο αιματίτης και μαγνητίτης παρουσιάζουν εμφανή αύξηση σε σχέση με Κλάσμα 3 πριν το μαγνητικό διαχωρισμό, δηλαδή, από περίπου 1 wt.%, ο μαγνητίτης φθάνει στα 4-9 wt.% μετά το διαχωρισμό, ενώ ο αιματίτης αντίστοιχα, αυξάνεται από 3 wt.% στα 5-9 wt.%. Τα μη-μαγνητικά ορυκτά στο μαγνητικό προϊόν του κλάσματος 3, παρουσιάζουν σαφή μείωση των συγκεντρώσεων τους μετά το διαχωρισμό. Συγκεκριμένα, ο χαλαζίας και αλβίτης μειώνονται κατά τουλάχιστον 12 wt.% σε σχέση με πριν το μαγνητικό διαχωρισμό του Κλάσματος 3, ενώ η συγκέντρωση του ορθόκλαστου υποδιπλασιάζεται.

Κατά τη διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού, παρατηρήθηκε η τάση του αλλανίτη να συγκεντρώνεται στο μαγνητικό κλάσμα με την αυξανόμενη ένταση μαγνητικού πεδίου. Η ορατή αύξηση στην απόδοση του εμπλουτισμού διαπιστώθηκε στις εντάσεις μαγνητικού πεδίου των 0.1-0.96 T (**Εικ. 6.9.**). Ο συνδυασμός της κοσκίνησης και του μαγνητικού διαχωρισμού αποδίδει σε σημαντικό βαθμό ήδη από τα 0.48 T και κυρίως στο κλάσμα 3, το οποίο παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό εμπλουτισμού σε αλλανίτη κατά τον κοκκομετρική ανάλυση.

Στα μη-μαγνητικά προϊόντα των κοκκομετρικών κλασμάτων -0.500 mm και ειδικότερα του κλάσματος 3, τα μαγνητικά ορυκτά βρέθηκαν σε αισθητά μικρότερες ποσότητες (**Πιν. 12**). Πάνω από 85 wt% του δείγματος αποτελεί ο χαλαζίας και άστριοι (**Εικ. 6.10**.). Η κεροστίλβη, αιματίτης, αλλανίτης περιέχονται σε ποσότητες που κυμαίνονται στα 1-3 wt.%, με μέγιστη συγκέντρωση της Mg-κεροστίλβης να φθάνει περίπου 5 wt. %. Η παρουσία του αλλανίτη όσο στο ολικό δείγμα, τόσο και στα κοκκομετρικά κλάσματα των διαφόρων εντάσεων δεν υπερβαίνει τα 3 wt.% Τα φελσικά μη-μαγνητικά ορυκτά (χαλαζίας και αλβίτης) μετά το μαγνητικό διαχωρισμό αυξάνονται είτε ελάχιστα (ορθόκλαστο), είτε κατά ποσοστό των 46 wt.% κατά μέσο όρο. Ο μαγνητίτης, η Mg-κεροστίλβη, ο βιοτίτης, και αιματίτης πλησιάζουν τα όρια της ανιχνευσιμότητας, δηλαδή τις συγκεντρώσεις της τάξης 1 wt.%.



Εικόνα 6.9. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μαγνητικά προϊόντα του διαχωρισμού του Κλάσματος 3.



Εικόνα 6.10. Ποσοστιαία κατανομή (ημι-ποσοτική ανάλυση XRD) των κύριων φάσεων στα μη-μαγνητικά προϊόντα του διαχωρισμού του Κλάσματος 3.

Η διαφορά στην περιεκτικότητα του αλλανίτη στο μαγνητικό και το μη-μαγνητικό προϊόν του κλάσματος 3, φθάνει μέχρι και 7 wt.% (Εικ. 6.11.). Το μαγνητικό προϊόν του κλάσματος 3 εμφανίζει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε αλλανίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις αλλανίτη σε σχέση με το κλάσμα 3 έχει το Κλάσμα 0, το οποίο δεν πέρασε από κοκκομετρική ανάλυση. Αυτό οφείλεται στο ότι στο ολικό δείγμα περιέχονται και φτωχότερα σε REE κοκκομετρικά κλάσματα (δηλαδή, μεγαλύτερα των 0.500 mm), καθώς και στο ότι κατά το διαχωρισμό στο μαγνητικό προϊόν διαχωρισμού παρασέρνονται και οι κόκκοι μη-μαγνητικών ορυκτών, όπως χαλαζίας, αλβίτης, ορθόκλαστο λόγω μεγαλύτερου μεγέθους.

Magnetic separates of A-mixed sample								Magnetic separates of Fraction 3				
Mineral (%)	A-mixed	0.24T	0.48T	0.96T	2.40T	Fraction 3	0.24T	0.48T	0.96T	2.40T		
Quartz	31	26	24	26	29	31	17	19	16	16		
Albite	39	30	29	32	33	32	24	17	25	17		
Orthoclase	11	11	9	10	11	13	6	6	4	4		
Magnetite	1	3	3	1	2	1	6	8	4	9		
Mg-Hornblende	6	14	16	16	12	9	22	22	32	25		
Biotite	0	1	1	1	0	0	2	2	2	3		
Allanite	3	4	5	3	3	3	6	8	6	8		
Titanite	8	8	9	8	8	8	11	10	6	10		
Hematite	2	4	4	3	3	3	7	9	5	9		
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

Πίνακας 11. Ημι-ποσοτική (RIR) ορυκτολογική σύσταση των μαγνητικών προϊόντων διαχωρισμού του δείγματος A-mixed (Κλάσμα 0) και του Κλάσματος 3 (*"Fraction 3" = Κλάσμα 3: -0.355+0.300 mm*).

**Πίνακας 12.** Ημι-ποσοτική (RIR) ορυκτολογική σύσταση των <u>μη-μαγνητικών</u> προϊόντων του Κλάσματος 3 (wt.%)

		Non-Magr	etic separa	:	Non-Magnetic separates of Fraction 3					
Mineral (%)	A-mixed	0.24T	0.48T	0.96T	2.40T	Fraction 3	0.24T	0.48T	0.96T	2.40T
Quartz	31	32	34	32	35	31	28	35	32	33
Albite	39	45	47	49	45	32	48	43	49	47
Orthoclase	11	12	13	13	13	13	10	14	12	12
Magnetite	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Mg-Hornblende	6	3	0	0	0	9	5	0	0	0
Biotite	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Allanite	3	2	1	1	1	3	2	2	1	1
Titanite	8	6	5	5	5	8	7	6	6	6
Hematite	2	1	1	0	1	3	1	1	1	1
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



Εικόνα 6.11. Ποσοστά του αλλανίτη στο σύνθετο δείγμα A-mixed (κλάσμα 0, μαγνητικό και μη-μαγνητικό προϊόν) και στο κοκκομετρικό κλάσμα 3 (μαγνητικό και μη-μαγνητικό προϊόν) σε τέσσερις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου (0.24-2.40 T).

Στην περίπτωση του Κλάσματος 3, αλλά και για το Κλάσμα 0 (A-mixed), ισχύει ότι τα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού χαρακτηρίζονται από υψηλότερα ποσοστά αλλανίτη σε σχέση με το μη-διαχωρισμένα δείγματα. Ωστόσο, το μαγνητικό προϊόν του κλάσματος 3 μπορεί να έχει αυξημένα ποσοστά αλλανίτη, λόγω του ότι πριν το μαγνητικό διαχωρισμό αποτελεί ένα από το δύο πλουσιότερα σε αλλανίτη κοκκομετρικά κλάσματα.

Οι εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου από τα αντιπροσωπευτικά παρασκευάσματα των 2 πλουσιότερων σε REE μαγνητικών κλασμάτων (Κλάσμα 3 και Κλάσμα 4) δείχνουν ορατό εμπλουτισμό σε αλλανίτη με την αύξηση της έντασης μαγνητικού πεδίου κατά τον μαγνητικό διαχωρισμό. Συγκεκριμένα, στο Κλάσμα 3 καταμετρήθηκαν οι κόκκοι του αλλανίτη και προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των ~7% και ~14% στα 0.24 T και 2.40 T αντίστοιχα (Εικ. 6.12). Οι τάσεις εμπλουτισμού των ελαφρών REE είναι παρόμοιες με τις τάσεις εμπλουτισμού του αλλανίτη, διότι εκείνος αποτελεί τον κύριο φορέα των στοιχείων της ομάδας REE. Ο αλλανίτης στην πλειοψηφία του βρίσκεται σε ελεύθερη μορφή και κατά τόπους συναντάται σε σύμφυση με τον μαγνητίτη και αιματίτη (Εικ. 6.13. (*a*)). Χαρακτηριστική εμφάνιση αποτελεί και ο αλλανίτης με την περιφερειακή ζώνη από επίδοτο (Εικ. 6.13. (*b*)).



**Εικόνα 6.12.** Φωτογραφίες των μαγνητικών προϊόντων των Κλασμάτων 3 και 4 (-0.355+0.300 mm και - 0.300 mm, αριστερή και δεξιά δυάδα αντίστοιχα) στο οπτικό μικροσκόπιο, μετά το μαγνητικό διαχωρισμό στις εντάσεις μαγνητικού πεδίου 0.24 T (δείγματα K3M15 και K4M15) και 2.40 T (K3M150 και K4M150).



**Εικόνα 6.13.** (*a*) Αλλανίτης (καφέ) σε σύμφυση με τον μαγνητίτη (μαύρος); (*b*) Ζωνώδης αλλανίτης, στο κέντρο (κλάσμα 3, ένταση μαγνητικού πεδίου 2.40T).

# 6.2. Χημικές αναλύσεις (ICP-MS)

### 6.2.1. Κατανομή των REE στα κοκκομετρικά κλάσματα

Τα τρία στοιχεία των LREE (La, Ce, Nd) παρουσιάζουν γενικά μέγιστο εμπλουτισμό στα δείγματα των μαύρων άμμων, καθώς δίνουν καθαρές τάσεις στα δείγματα της κοκκομετρικής ανάλυσης, αλλά και των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού. Μέγιστες συγκεντρώσεις των LREE παρατηρήθηκαν στα κοκκομετρικά κλάσματα 2 και 3, οι οποίες υπερβαίνουν συνολικά τα 4500 mg/kg (**Εικόνα 6.14.**). Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις του La, Ce, Nd, Th σημειώθηκαν στο κοκκομετρικό Κλάσμα 1. Το Ce φθάνει 2345 mg/kg στο κλάσμα 2, δηλαδή τη μέγιστη ποσότητα, όπως και το La με το Nd. Η ελάχιστη ποσότητα του Nd εντοπίζεται στο κοκκομετρικό κλάσμα 1 και ισούται με 499,3 mg/kg, ενώ του La, Ce είναι 854 και 499 mg/kg αντίστοιχα. Το επόμενο πλουσιότερο σε REE κλάσμα αποτελεί το Κλάσμα 3, στο οποίο, ομοίως τα στοιχεία La και Ce φτάνουν τις συγκεντρώσεις των 1244 mg/kg και 2246 mg/kg, αντίστοιχα. Έτσι προέκυψαν τα κλάσματα, τα οποία παρουσιάζουν τον μέγιστο εμπλουτισμό σε LREE. Επίσης, οι συγκεντρώσεις του Th στα δείγματα ακολουθούν το ίδιο μοτίβο με εκείνες των LREE, και βρίσκονται στο εύρος των 368 – 580 mg/kg στα 4 κοκκομετρικά κλάσματα (-0.500 mm).



Εικόνα 6.14. Κατανομή των La, Ce, Nd στα κοκκομετρικά Κλάσματα 1, -2, -3, και -4.

Η κανονικοποίηση ως προς τις PAAS απεικονίζει χαρακτηριστική για τα ιζηματογενή πετρώματα κατανομή των REE (**Εικ. 6.16.**). Είναι, επίσης, παρούσα η αρνητική ανωμαλία του Ευ. Αρχικά μπορούν να διακριθούν σαφώς οι δύο κύριες ομάδες των δειγμάτων: 1) τα κοκκομετρικά κλάσματα πριν το μαγνητικό διαχωρισμό και 2) μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 3 μετά το διαχωρισμό σε διάφορες εντάσεις του μαγνητικού πεδίου.

Η πρώτη τετράδα των REE, όσον αφορά τα κοκκομετρικά κλάσματα, χαρακτηρίζεται από παράγοντες εμπλουτισμού που κυμαίνονται από 22.4 έως 32.6 για το La, από 19.3 έως 28.1 για το Ce, από 18.2 έως 26.0 για το Pr, και από 15.6 έως 22.1 για το Nd. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των LREE ελέγχονται κυρίως από την παρουσία του αλλανίτη και μοναζίτη, ενώ οι βαριές Σπάνιες Γαίες εντοπίζονται κυρίως στο επίδοτο, ξενότιμο ή/και τιτανίτη, τα οποία περιέχονται σε χαμηλές ποσότητες σε κάθε δείγμα άμμων [64]. Στη δεύτερη τετράδα λανθανίδων παρατηρείται μειούμενη κατανομή των REE με την αύξηση του ατομικού αριθμού, όπου οι μεγαλύτεροι παράγοντες εμπλουτισμού των στοιχείων να παρατηρούνται στο Sm και Gd, ενώ κυμαίνονται από 10.7 έως 14.2 και από 12.5 έως 16.9, αντίστοιχα. Όσον αφορά τις HREE, οι παράγοντες εμπλουτισμού στα κοκκομετρικά κλάσματα πριν το μαγνητικό διαχωρισμό, σε σχέση με τα δείγματα PAAS κατά μέσο όρο δεν υπερβαίνουν την τιμή του 10. Τις χαμηλότερες τιμές εμπλουτισμού σε REE έχουν τα δείγματα των κοκκομετρικών κλασμάτων (**Εικόνα 6.16.**), σε σχέση με τα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού. Οι παράγοντες εμπλουτισμού από κλάσμα σε κλάσμα αυξάνονται με τη σειρά: Κλάσμα 1 → Κλάσμα 4 → Κλάσμα 3 → Κλάσμα 2. Δηλαδή τα δύο πλουσιότερα σε REE κοκκομετρικά κλάσματα είναι το Κλάσμα 2 και Κλάσμα 3. Η λιγότερο υποσχόμενη από άποψη περιεχομένου σε REE κοκκομετρία αντιστοιχεί σε Κλάσμα 1.

## 6.2.2. Κατανομή των REE στα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού

Όσον αφορά τα δείγματα του μαγνητικού διαχωρισμού (Εικόνα 6.15.), στην εφαρμογή ελάχιστης έντασης μαγνητικού πεδίου επιτυγχάνεται εμπλουτισμός σε περίπου τριπλάσιες συγκεντρώσεις σε σχέση με το φτωχότερο κοκκομετρικό κλάσμα, και 10-πλάσιες περίπου σε σχέση με το σύνθετο δείγμα A-mixed [64]. Το δείγμα K3NM60 αντιστοιχεί στο μημαγνητικό προϊόν του Κλάσματος 3, που διαχωρίστηκε στα 0.96T, το οποίο δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις των REE είναι εξαιρετικά χαμηλές (Πιν. 13) και ότι ο μαγνητικός διαχωρισμός επετεύχθη.

Μετά το μαγνητικό διαχωρισμό παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις συγκεντρώσεις των LREE σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές όσο των αρχικών κοκκομετρικών κλασμάτων, τόσο και του δείγματος A-mixed. Οι αφθονότερες Σπάνιες Γαίες (La, Ce, Nd) και το Th ακολουθούν το ίδιο μοτίβο κατανομής σε διαφορετικές εντάσεις που εφαρμόστηκαν κατά τον μαγνητικό διαχωρισμό. Μέχρι και την ένταση μαγνητικού πεδίου των 0.96Τ οι συγκεντρώσεις των στοιγείων αυξάνονται σταδιακά, ενώ στα 2.40Τ παρατηρείται μείωση. Συγκεκριμένα, το Ce (το αφθονότερο στοιχείο των LREE στις άμμους της παρούσας μελέτης) φθάνει τις συγκεντρώσεις των 5731 mg/kg μετά το διαγωρισμό στους 2.40T. Η μέγιστη συγκέντρωση, αντίστοιγα, που επιτεύχθηκε ισούται με 6672 mg/kg (Eik. 6.15.) και αντιστοιχεί στην ένταση των 0.96T. Η μέγιστη συγκέντρωση του La παρατηρείται ομοίως στην ένταση 0.96T και ισούται με 3678 mg/kg. Στα 0.48T και 2.40T οι συγκεντρώσεις του La είναι 3320 mg/kg και 3193 mg/kg, αντίστοιχα, ενώ η ελάχιστη συγκέντρωση αντιστοιχεί στην ένταση των 0.24T και ισούται με 2544 mg/kg. Η μέγιστη συγκέντρωση του Nd παρατηρείται στο μαγνητικό προϊόν διαχωρισμού από την ένταση 0.96Τ και ισούται με 2093 mg/kg, η ελάχιστη ισούται με 1420 mg/kg. Οι τιμές συγκεντρώσεων του Th κυμαίνονται στο εύρος από 1755 mg/kg έως 1243 mg/kg.



**Εικόνα 6.15.** Κατανομή των La, Ce, Nd στο κοκκομετρικό κλάσμα 3 μετά τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό σε 4 εντάσεις (0.24T, 0.48T, 0.96T και 2.4T)

Στα μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 3 το μοτίβο κατανομής έχει ακριβώς την ίδια μορφή, με μόνη διαφορά στις σχετικές συγκεντρώσεις των REE ανά τιμή της έντασης. Το La έχει παράγοντες εμπλουτισμού που κυμαίνονται στο εύρος από 66.6 έως 96.5, αντίστοιχα το Ce, Pr και Nd χαρακτηρίζονται από εύρη τιμών: 56.7 - 82.8, 51.3 – 75.6, και 44.4 – 65.4 αντίστοιχα. Το φτωχότερο μαγνητικό κλάσμα ανάμεσα σε τέσσερα μαγνητικά προϊόντα που αναλύθηκαν, όπως αναμένεται, αποτελεί το κλάσμα που προέκυψε μετά το διαχωρισμό στην ένταση των 0.24T (Εικόνα 6.17.). Τα δύο επόμενα στο βαθμό εμπλουτισμού των REE μαγνητικά κλάσματα, με σχετικά μικρή διαφορά στις συγκεντρώσεις, αντιστοιχούν στις εντάσεις των 2.40T και 0.48T.

**Πίνακας 13.** Περιεκτικότητα των REE, Sc και Y στα δείγματα των κοκκομετρικών κλασμάτων δείγματος A-mixed της Νέας Περάμου, πριν (*KAC1: -0.500+0.425mm, KAC2: -0.425+0.355mm, KAC3: -0.355+0.300mm, KAC4: -0.300mm*) και Κλάσματος 3 μετά το μαγνητικό διαχωρισμό (K3M15, K3M30, K3M60, K3M150) σε 4 εντάσεις μαγνητικού πεδίου. *LREE*: La-Sm, *HREE*: Eu-Lu. Στην ολική σύσταση των REE περιλαμβάνονται το Sc και Y. [36]

Sample	KAC1	KAC2	KAC3	KAC4	K3M15	K3M30	K3M60	K3M150	K3NM60
LREE	3115	4737	4510	3784	9107	11973	13302	11529	96
HREE	226	302	183	238	413	582	637	572	76
ΣREE	3352	5047	4701	4031	9533	12572	13956	12118	221



**Εικόνα 6.16.** Κανονικοποίηση ως προς τις PAAS (Post Archean Shales) των τεσσάρων κοκκομετρικών κλασμάτων και των μαγνητικών προϊόντων του κλάσματος 3.



**Εικόνα 6.17.** Απόλυτες συγκεντρώσεις των REE στα τέσσερα κοκκομετρικά κλάσματα και τα τέσσερα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού του Κλάσματος 3.

# 6.3. Βαθμοί ανάκτησης των REE

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές μαγνητικού διαγωρισμού σε εντάσεις μαγνητικού πεδίου των 0.24Τ, 0.48Τ, 0.96Τ και 2.4Τ, ύστερα από την κοκκομετρική ανάλυση σε Κλάσματα 1, -2, -3 και -4 (δηλαδή, 1: -0.500+0.425mm, 2: -0.425+0.355mm, 3: -0.355+0.300mm, και 4: -0.300mm), ενώ ταυτόχρονα οι κοκκομετρίες μεγαλύτερες των +0.500mm απομακρύνθηκαν λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων σε Σπάνιες Γαίες (Εικ. 6.18). Τα αποτελέσματα των διαχωρισμών με τα ισοζύγια μαζών και η κατανομή των REE παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Τα ποσοστά ανάκτησης των La, Ce, Nd στην περίπτωση της κοκκομετρικής ανάλυσης με μεγέθη μικρότερα των 0.500mm κυμαίνονται στα 61% έως 65.5% κατά βάρος. Ωστόσο, οι βαθμοί ανάκτησης των LREE μετά το υγρό μαγνητικό διαχωρισμό των κοκκομετρικών κλασμάτων αυξάνονται κατά περίπου 10% και κυμαίνονται στο εύρος των 75-76%. Αυτό δείχνει ότι ο μαγνητικός διαχωρισμός αυξάνει την απόδοση εμπλουτισμού των REE στις άμμους, ενώ το κλάσμα μάζας των μαγνητικών προϊόντων του κοκκομετρικού κλάσματος 3 ισούται με μόλις 3 wt.% του δείγματος Amixed (Feed-1 στην Εικόνα 6.18. Τα ποσοστά του Th στα μαγνητικά κλάσματα διαφόρων εντάσεων διαχωρισμού (Εικ. 6.18) κυμαίνονται από 0.03% έως 0.06% στα 0.24T και 0.48T αντίστοιχα. Συγκριτικά με τα προϊόντα της κοκκομετρικής ανάλυσης, η ανάκτηση του Th μειώνεται κατά το μαγνητικό διαχωρισμό της κοκκομετρίας 3, από 13-21% στα 5.9-7.6%.

Sample	Particle size	Mass (g)	Weight	Ia	Ce	Nd	La	Ce	Nd
	(mm)		(70)	La	ma/ka	114	La	ma	114
A-mixed	All sizes	2553 51	100	042	1647	512	2405.5	4205.8	1307.4
A-IIIACu	All Sizes	2000,01	100	942 Lo	1047 Co	NJ	2405,5 Lo	4203,8	1307,4 NJ
				La	Ce	ING	La	Ce	ING
				Concer	ntration (	(mg/kg)		Mass (mg)	
KAC1	-0,5+0,425	311,45	12,20	854	1540	499	266,0	479,6	155,5
KAC2	-0,425+0,355	319,14	12,50	1302	2355	751	415,4	751,6	239,8
KAC3	-0,355+0,300	263,74	10,33	1244	2246	709	328,1	592,4	186,9
KAC4	-0,300	444,43	17,40	1031	1868	616	458,3	830,0	273,7
	Total	1338,76	52,43				1468,0	2653,5	855,9
					Recovery (%)		61,0	63,1	65,5
						• • •			
KA3M15	-0,355+0,300	21,69	0,85	2545	4534	1421	55,2	98,4	30,8
KA3M30	-0,355+0,300	17,8	0,70	3321	5959	1884	59,1	106,1	33,5
KA3M60	-0,355+0,300	18,73	0,73	3687	6622	2094	69,1	124,0	39,2
KA3M150	-0,355+0,300	20,72	0,81	3193	5731	1826	66,2	118,7	37,8
	Total	78,94	3,09				249,5	447,2	141,4
					Recove	ry (%)	76,05	75,49	75,67

**Πίνακας 14.** Κατανομή των REE στα μαγνητικά προϊόντα της κάθε κοκκομετρίας (-0.500mm) (δείγματα KAC1, KAC2, KAC3, KAC4) καθώς και των μαγνητικών κλασμάτων (δείγματα KA3M15, -30, -60, -150) που διαχωρίστηκαν σε τέσσερις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 6.18. Διάγραμμα ροής και αποτελέσματα των δοκιμών εμπλουτισμού. Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει κοσκίνιση και απομάκρυνση των κοκκομετρικών κλασμάτων +0.500mm, στη συνέχεια διαλέγεται το αφθονότερο σε REE κοκκομετρικό κλάσμα και περνάει από μαγνητικό διαχωρισμό WHIMS. Μετά το μαγνητικό διαχωρισμό προκύπτουν 4 μαγνητικά κλάσματα (0.24T, 0.48T, 0.96T, 2.40T).

Τα ποσοστά ανάκτησης όλων των στοιχείων της ομάδας REE ακολουθούν φθίνουσα πορεία όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός (**Εικ. 6.19.**). Οι LREE μετά το μαγνητικό διαχωρισμό του κοκκομετρικού Κλάσματος 3 αντιστοιχούν σε βαθμούς ανάκτησης της τάξης των 70-76%, ενώ για τις HREE ισχύει το ποσοστό ανάκτησης από 65-70% στα μαγνητικά προϊόντα. Δηλαδή, με την παρούσα μέθοδο, ο μαγνητικός διαχωρισμός ενός επιλεγμένου κοκκομετρικού κλάσματος οδηγεί στην ανάκτηση των LREE σε ποσοστά των 70-76% από εκείνες που προσδιορίστηκαν στο αρχικό δείγμα του κοκκομετρικού κλάσματος. Το αντίστοιχο ισχύει και στην περίπτωση των HREE.



**Εικόνα 6.19.** Ποσοστά ανάκτησης των Σπανίων Γαιών και του Sc, Y στα μαγνητικά προϊόντα του WHIMS (συνολικά και στις τέσσερις εντάσεις) του Κλάσματος 3.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται τα ποσοστά ανάκτησης των τριών αφθονότερων REE και του Th στα 4 κοκκομετρικά κλάσματα (**Εικ. 6.20.**). Οι ελάχιστες τιμές αντιστοιχούν στο πιο αδρόκοκκο κλάσμα και δεν ξεπερνούν τα 13 wt%. Οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται στο κλάσμα των -0.300mm, το οποίο ωστόσο έχει τη μικρότερη αναλογία μάζας στο ολικό δείγμα. Τα δύο ενδιάμεσα κλάσματα που περιλαμβάνουν τις κοκκομετρίες από 0.425mm έως 0.300mm παρουσιάζουν εμπλουτισμό της τάξης των 15-20% σε LREE και Th. To Th σε όλες τις περιπτώσεις έχει τη μεγαλύτερη ανάκτηση σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία των REE (**Εικ. 6.21**).



**Εικόνα 6.20.** Ποσοστά ανάκτησης και κατανομές των REE και του Th σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα πριν το μαγνητικό διαχωρισμό.



**Εικόνα 6.21.** Ποσοστά ανάκτησης των REE και του Th στα μαγνητικά προϊόντα διαχωρισμού του Κλάσματος 3 μετά το μαγνητικό διαχωρισμό σε τέσσερις εντάσεις.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η αναζήτηση αποτελεσματικής διαδικασίας εμπλουτισμού των στοιχείων της ομάδας REE αποτελεί μεγάλο ζήτημα από την άποψη πολυπλοκότητας της επεξεργασίας της πρώτης ύλης και προετοιμασίας των δειγμάτων για τις δοκιμές διαχωρισμού. Στα βασικά στάδια της επεξεργασίας των πρώτων υλών που φιλοξενούν τις REE ανήκει το αρχικό στάδιο εμπλουτισμού, όπου λαμβάνεται συμπύκνωμα των ορυκτών που φέρουν τις Σπάνιες Γαίες, στη συνέχεια μεσολαβεί η εξαγωγή των οξειδίων των Σπανίων Γαιών από τις φάσειςφορείς τους, καθώς και το τελικό στάδιο, κατά το οποίο λαμβάνονται ξεχωριστά συμπυκνώματα των μετάλλων μέσω του μεταλλουργικού διαχωρισμού. Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του δείγματος αποτελεί βασικό κριτήριο επιλογής της κατάλληλης μεθόδου εμπλουτισμού σε όλα τα στάδια, είτε πρόκειται για κοκκομετρία της ελεύθερης κατάστασης του ορυκτού φορέα, είτε για τις φυσικές του ιδιότητες (όπως η μαγνητική επιδεκτικότητα, ειδικό βάρος), είτε για τη μορφή εμφάνισης (ελεύθερο ή σε σύμφυση με σύνδρομες φάσεις).

Ο ορυκτολογική ανάλυση στην παρούσα μελέτη παρέχει ημι-ποσοτικά αποτελέσματα (ακριβείας έως 1%), ωστόσο είναι δυνατή η σύγκριση των προϊόντων διαχωρισμού όσον αφορά το ποσοστό του αλλανίτη και άλλων μαγνητικών και παραμαγνητικών ορυκτών. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τις ολικές συγκεντρώσεις των Σπανίων Γαιών στα προϊόντα διαχωρισμού, τα οποία αναλύθηκαν με την τεχνική ICP-MS. Οι συγκεντρώσεις των Σπανίων Γαιών συνδέονται άμεσα με την παρουσία του αλλανίτη και του μοναζίτη στα μαγνητικά κλάσματα, όπου ο παράγοντας εμπλουτισμού ισούται με 2.5, καθώς σύμφωνα με τον Πίνακα 7, η ποσοστιαία συμμετοχή του αλλανίτη στο μαγνητικό κλάσμα πριν και μετά το WHIMS είναι 3 wt.% και 8 wt.% αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις των REE αυξάνονται επί 2.9 φορές στα μαγνητικά κλάσματα μετά την κοκκομετρική ανάλυση, και επί 4 φορές σε σχέση με το αρχικό δείγμα Α-mixed. Η αυξημένη παρουσία του Th, όπως δείχνουν τα διαθέσιμα στοιχεία της παρούσας εργασίας, αλλά και προηγούμενης μελέτης [64], συνδέεται άμεσα με το περιεχόμενο των άμμων σε LREE. Το γεγονός αυτό αποτελεί εμπόδιο στην ανάπτυξη διαδικασίας εμπλουτισμού των Σπανίων Γαιών.

Ο μαγνητικός διαχωρισμός των ορυκτών βασίζεται σε διαφορετικές τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητάς τους, όταν πάνω σε αυτά εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο. Η μαγνήτιση ενός υλικού αποτελεί μέτρο της πυκνότητας των μαγνητικών διπόλων που προκαλούνται στο υλικό. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ελέγχεται από τη χημική σύσταση ενός ορυκτού. Τα

βασικά παραμαγνητικά ορυκτά των REE είναι ο αλλανίτης, ο μοναζίτης και το ξενότιμο [113,114]. Επίσης, η αποδοτικότητα του Υγρού Μαγνητικού Διαχωρισμού των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων εξαρτάται από την κοκκομετρία των ελεύθερων κόκκων του αλλανίτη. Είναι πιθανό, να υπάρχει ελαφρώς διαφορετική κατανομή των REE ανά κοκκομετρία, σε περίπτωση ταξινόμησης διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων.

Σχετικές μελέτες έδειξαν ότι υγρός μαγνητικός διαχωρισμός ή ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός μεγάλης κλίσης είναι πιο αποτελεσματικοί σε σχέση με διαδικασίες επίπλευσης [187,193]. Επίσης, σύμφωνα με τους Jordens et al. (2014, 2016) [17,111], ο αλλανίτης χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή επιπλευσιμότητα με τη χρήση κοινών αντιδραστηρίων.

Ο βαθμός εμπλουτισμού των REE στα μαγνητικά προϊόντα του κοκκομετρικού κλάσματος 3 αυξάνεται όσο αυξάνεται η ένταση μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται στο δείγμα, μέχρι την ένταση των 0.96T, η οποία αντιστοιχεί στα ποσοστά ανάκτησης περίπου 21% από το αρχικό δείγμα A-mixed (**Εικ. 6.21**). Σε όλες τις εντάσεις, ωστόσο, αυτή υπερβαίνει τα 15%. Αντίθετα το Th, παρουσιάζει αισθητά μικρότερες τιμές ανάκτησης σε σχέση με εκείνες της κοκκομετρικής ανάλυσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μεταφορά του μεγαλύτερου ποσοστού του Th στο μη-μαγνητικό κλάσμα μαζί με ορυκτό που το φιλοξενεί.

Στις άμμους της περιοχής της Νέας Περάμου ο αλλανίτης-(Ce) συχνά φιλοξενεί εγκλείσματα άλλων REE-φόρων φάσεων, όπως ο θορίτης, ζιρκόνιο, μοναζίτης και σεραλίτης. Ωστόσο, όπως δείχνουν οι χημικές αναλύσεις των μαγνητικών κλασμάτων, οι συγκεντρώσεις των Σπανίων Γαιών συνδέονται κατά μεγαλύτερο ποσοστό με τον αλλανίτη, ο οποίος διαχωρίζεται αποτελεσματικά ήδη στην ένταση μαγνητικού πεδίου των 0.48T. Κατά τη μελέτη της κατανομής των Σπανίων Γαιών στις μαύρες άμμους στο πλαίσιο του προγράμματος EURARE, έγιναν δοκιμές εμπλουτισμού του σύνθετου δείγματος Α-mixed που παρήχθη από ανάμιξη όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν. Σύμφωνα με τη μελέτη, οι χημικές αναλύσεις των κοκκομετρικών κλασμάτων του σύνθετου δείγματος έδειξαν ότι ο μέγιστος εμπλουτισμός σε στοιχεία REE παρουσιάζεται στα κλάσματα - 0.425+0.355mm και -0.355+0.300mm, όπως βρέθηκε και στην παρούσα μελέτη (**Εικ. 6.14, εικ. 6.17 και πίνακας 11**).

Ανάμεσα σε κλάσματα που πέρασαν από δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού σε τέσσερις εντάσεις, διακρίθηκαν περισσότερο εμπλουτισμένα σε LREE μαγνητικά κλάσματα, που

αντιστοιχούν στις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου 0.48T και 0.96T, όπου οι βαθμοί ανάκτησης φθάνουν ποσοστά των 18 wt.% και 20 wt.% από την ποσότητα των LREE του Κλάσματος 3. Το ολικό περιεχόμενο των REE αυξήθηκε επί περίπου τέσσερις φορές σε σχέση με το αρχικό δείγμα A-mixed, καθώς η συνολική ανάκτηση των REE κυμαίνεται στα 75-76%.

Σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις των LREE σε μαγνητικά προϊόντα που διαχωρίστηκαν σε τέσσερις εντάσεις μαγνητικού πεδίου, 0.24T, 0.48T, 0.96T και 2.40T, φαίνεται ότι ο εμπλουτισμός σε μαγνητικά ορυκτά είναι εντονότερος με την αύξηση της έντασης. Το ίδιο ισχύει και για πάρα-μαγνητικά ορυκτά, όπως ο αλλανίτης. Εξαίρεση αποτελεί η ένταση των 2.40 T, όπου όσο οι συγκεντρώσεις των LREE, τόσο και τα ποσοστά ανάκτησης μειώνονται σε σχέση με την ένταση των 0.96T. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των TREE μεταβάλλονται από 13956 ppm στα 12118 ppm, ενώ τα ποσοστά ανάκτησης αντίστοιχα, από 21 έως 20 wt.% κατά μέσο όρο για το La, Ce και Nd.

Ενδεικτικά, για τον προσδιορισμό πλήρων συσχετίσεων ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των στοιχείων REE, της κοκκομετρίας και τις εντάσεις του μαγνητικού πεδίου, μπορούν να πραγματοποιηθούν περαιτέρω δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού συνδυαστικά με την κοκκομετρική ανάλυση. Προτείνεται, στο πλαίσιο της συμπληρωματικής μελέτης, να πραγματοποιηθούν οι δοκιμές του Υγρού Μαγνητικού Διαχωρισμού στις εντάσεις μαγνητικού πεδίου από 0.96T έως 2.40T στα πλουσιότερα κοκκομετρικά κλάσματα (-0.500mm), και στη συνέχεια να πραγματοποιηθούν οι χημικές αναλύσεις των μαγνητικών προϊόντων για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της κατανομής των Σπανίων Γαιών.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση της ορυκτολογίας των μαύρων άμμων στον εμπλουτισμό των σπανίων γαιών και συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε συνδυαστικά ο κοκκομετρικός διαχωρισμός και υγρός μαγνητικός διαχωρισμός υψηλής έντασης στα πιο πλούσια σε REE κοκκομετρικά κλάσματα.

- Οι ημι-ποσοτικές αναλύσεις έδειξαν αυξημένη παρουσία του αλλανίτη στα μαγνητικά κλάσματα συγκριτικά με τα μη-μαγνητικά, καθώς και οι χημικές αναλύσεις δείχνουν την άμεση σύνδεση του περιεχομένου των άμμων σε αλλανίτη (στα κοκκομετρικά κλάσματα μετά την κοσκίνιση και στα μαγνητικά κλάσματα μετά το μαγνητικό διαχωρισμό) και των υψηλών συγκεντρώσεων των REE.
- Ο μέγιστος εμπλουτισμός του αλλανίτη, συνεπώς και των LREE πριν το μαγνητικό διαχωρισμό, παρατηρείται στα κλάσματα -0.425+0.355 mm και -0.355+0.300 mm
- 3. Τα αποτελέσματα των ημι-ποσοτικών ορυκτολογικών και χημικών αναλύσεων με την τεχνική ICP-MS μετά την διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού, έδειξαν ότι ο αλλανίτης τείνει να συγκεντρώνεται στο μαγνητικό κλάσμα. Ειδικότερα, από την ένταση μαγνητικού πεδίου 0.48T επιτυγχάνεται σημαντικός βαθμός εμπλουτισμού του αλλανίτη, ο οποίος αυξάνεται ελάχιστα μέχρι την ένταση των 0.96T και παραμένει σχετικά σταθερός μέχρι τα 2.40T.
- 4. Ο συνδυασμός του κοκκομετρικού και του μαγνητικού διαχωρισμού δίνει καλύτερα αποτελέσματα εμπλουτισμού σε σχέση με την κάθε μία μέθοδο ξεχωριστά. Ο βαθμός ανάκτησης των LREE στο σύνολο του Κλάσματος 3 (-0.350+0.300mm) στις εντάσεις μαγνητικού πεδίου από 0.24T έως 2.40T ισούται με περίπου 75%.
- Τα ποσοστά των ολικών συγκεντρώσεων των REE στο αρχικό σύνθετο δείγμα Amixed και στα τελικά μαγνητικά προϊόντα είναι 0.3% και 1.2% αντίστοιχα.
- Το Th ακολουθεί την ίδια τάση εμπλουτισμού με τα στοιχεία των LREE (ειδικότερα La, Ce), λόγω της σύνδεσης του περιεχομένου του με την παρουσία του αλλανίτη.

Συνοψίζοντας, ο αλλανίτης τείνει να εμπλουτίζεται στο μαγνητικό κλάσμα. Ωστόσο, μετά την προ-συγκέντρωση των ορυκτών-φορέων των Σπανίων Γαιών απαιτούνται μέθοδοι εξαγωγής των μετάλλων από το πλέγμα του ορυκτού, το οποίο στη δεδομένη περίπτωση είναι πυριτικό. Επίσης, σημαντικό πρόβλημα για το σχεδιασμό της εκμετάλλευσης παρουσιάζουν οι αυξημένες συγκεντρώσεις του Th στον αλλανίτη, το οποίο δημιουργεί προβλήματα στην διαχείριση των δημιουργούμενων αποβλήτων.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- USGS, Lide, D.R., ed., 2004, Abundance of elements in the Earth's crust and in the sea, in sec.
  14 of CRC handbook of physics and chemistry— A ready-reference book of chemical and physical data (85th edition): Boca Raton, Fla., CRC Press, p. 17.
- Gupta C.K., Krishnamurthy N., 1992. Extractive metallurgy of rare earths. International Materials Reviews 37 (5), 197–248
- Rudnick R., GaO S., 2003, Composition of the Continental Crust. Treatise Geochem 3:1-64. doi:10.1016/B0-08-043751-6/03016-4
- Du, Jun, Li, Zheng, Da, Zhijian, and He, Mingyuan, 2009, Rare-earth Y-zeolite catalyst for cracking hydrocarbons and a method for preparing same: U.S. Patent 7,514,385 B2, assigned to China Petroleum and Chemical Corporation and Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec (Beijing, CN), 14 p.)
- 5. Bulatov, R.M., and Jirnov, B.S., 2009, FCC process of heavy feed stock with improved yield of light olefins: Oil and Gas Business, no. 1, 10 p., accessed January 19, 2011, at <a href="http://www.ogbus.ru/eng/authors/Bulatov/Bulatov\_1.pdf">http://www.ogbus.ru/eng/authors/Bulatov/Bulatov\_1.pdf</a>.
- Goonan, T.G., 2011, Rare earth elements—End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5094, 15 p. available only at http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/.
- AZoNano.com, 2009, Rare-earth metal making phosphate glass block UV light: AZoNano.com, December 15, accessed January 21, 2011, at http://www.azonano.com/ news.aspx?newsID=15133.
- Herbert, A.J., 2010, Lanthanum glass: Austin, Tex., Austin Community College paper, [unpaginated], accessed January 12, 2011, at http://www.austincc.edu/photo/pdf/ lanthanum.pdf Goonan, T.G., 2011, Rare earth elements—End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5094, 15 p. available only at http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/.
- Rare-Earth-Technology, 2010, Rare earth glass and monitors: Rare Earth Metals, accessed January 24, 2011, at <u>http://www.rare-earth-tech.com/rare-earth-glass-andmonitors</u>
- Heyes, S.J., 1998, Electronic spectroscopy and optical properties of lanthanide compounds: Oxford University, accessed January 26, 2011, at http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyes/ lanthact/L9.html.
- G.J.S. Govett, P.R. Atherden, Electrogeochemical patterns in surface soils Detection of blind mineralization beneath exotic cover, Thalanga, Queensland, Australia, Journal of Geochemical Exploration, Volume 28, Issues 1–3, 1987, Pages 201-218, ISSN 0375-6742, https://doi.org/10.1016/0375-6742(87)90048-3.

- Πυτικάκης, Ε., 2005, Περιβαλλοντική έρευνα των υδροφόρων οριζόντων του ΒΔ Λασιθίου με τη χρήση σπανίων γαιών, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- Gieré, R. & Sorensen, S.S., 2004, Allanite & Other REE-Rich Epidote-Group Minerals, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 56 pp.431-493 (και βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού).
- 14. Al-Mikhlafi, A.S. (2008) Rare earth elements in modern coral sands: an environmental proxy, Environ Geol (2008) 54:1145–1153 DOI 10.1007/s00254-007-0883-7.
- 15. Liang Wang, Z., Yamada, M., 2007, Geochemistry of dissolved rare earth elements in the Equatorial Pacific Ocean, Environ Geol (2007) 52:779–787 DOI 10.1007/s00254-006-0515-7.
- Zumlot, T., Goodell, P., Howari, F., 2009, Geochemical mapping of New Mexico, USA, using stream sediment data, Environ Geol (2009) 58:1479–1497 DOI 10.1007/s00254-008- 1650-0.
- Jordens, A.; Marion, C.; Langlois, R.; Grammatikopoulos, T.; Sheridan, R.; Teng, C.; Demers, H.; Gauvin, R.; Rowson, N.; Waters, N. Beneficiation of the Nechalacho rare-earth deposit. Part 2: Characterization of products from gravity and magnetic separation. *Miner. Eng.* 2016, doi:10.1016/j.mineng.2016.04.007.
- Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K., and Cordier, Daniel, 2010, The principal rare earth elements deposits of the United States—A summary of domestic deposits and a global perspective: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5220, 96 p. Available at http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/.
- Bade, Roger, 2010, Rare earths review—Is the hype justified?: Libertas Capital Corporate Finance Limited, 79 p., accessed November 4, 2010, at http://www.ucoreraremetals.com/ docs/69555705.pdf
- 20. Tasman Metals Ltd., 2010, Principal uses of rare earth elements: Tasman Metals Ltd., accessed November 5, 2010, at <u>http://www.tasmanmetals.com/s/PrincipalUses.asp</u> Rare-Earth-Technology, 2010, Rare earth glass and monitors: Rare Earth Metals, accessed January 24, 2011, at http://www.rare-earth-tech.com/rare-earth-glass-andmonitors
- 21. Ρουμπέα, Γ.Κ. (1992). Η μεταφορά του ραδιενεργού δημητρίου από το έδαφος στο φυτό, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- 22. Yoldjian, G., 1985, The use of rare earths in ceramics: Journal of the Less Common Metals, v. 111, no. 1–2, September, accessed January 25, 2011
- Anscombe, Nadya, 2002, A new spin—Thin-disc Yb:YAG lasers: Photonics Spectra, November, accessed December 21, 2010, at http://www.photonics.com/ Article.aspx?AID=14119.
- 24. Barton, Charles, 2009, Wind and neodymium: The Nuclear Green Revolution, January 26, accessed December 3, 2010, at <u>http://nucleargreen.blogspot.com/2009/01/jack-liftons-research-on-mineral.html</u>

- 25. Keane, Eamon, 2009, Neodymium magnets provide key to understanding rare earth trends: Seeking Alpha, June 23, 4 p., accessed December 1, 2010, at <u>http://seekingalpha.com/instablog/345817-eamon-keane/9675-neodymium-magnetsprovide-key-to-understanding-rare-earth-trends</u>.
- 26. Campbell, Max, and Keane, Chris, 2010, Rare earth colorants: Ceramics Today, aAccessed January 26, 2011, at <a href="http://www.ceramicstoday.com/articles/lanthanides.htm">http://www.ceramicstoday.com/articles/lanthanides.htm</a>
- Αυμπεροπούλου, Θ. (1996). Προσδιορισμός και ανάκτηση σπανίων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- 28. Zhanheng CHEN, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, Journal of Rare Earths, Volume 29, Issue 1, 2011, Pages 1-6, ISSN 1002-0721, https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60401-2
- Fifarek, Brian & Veloso, Francisco & Davidson, Cliff. (2008). Offshoring Technology Innovation: A Case Study of Rare-Earth Technology. Journal of Operations Management. 26. 222-238. 10.1016/j.jom.2007.02.013.
- 30. Jin Long; Zhang YongGen; Tan WeiZhuo; Liu Wei, 2010. Effect of different treatment rapeseeds on activity of cellulose enzyme in sheep. J. Northeast Agric. Univ., 17 (1): 57-61.
- 31. Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K. *et al.* Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geosci* 4, 535–539 (2011). <a href="https://doi.org/10.1038/ngeo1185">https://doi.org/10.1038/ngeo1185</a>
- USGS Scientific Investigations Report 2010-5070J, Stephen Castor, Rare Earth Deposits of North America, Resource Geology V58, 337-347.
- 33. US Department of the Interior, 2011
- 34. C. Hurst. "China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn?" Institute for the Analysis of Global Security (IAGS), Washington DC, March (2010) <u>http://www.iags.org/rareearth0310hurst.pdf</u>
- 35. Tse, Pui-Kwan, 2011, China's rare-earth industry: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011–1042, 11 p., available only at <a href="https://pubs.usgs.gov/of/2011/1042">https://pubs.usgs.gov/of/2011/1042</a>
- 36. EU Commission. *Study on the Review of the List of Critical Raw Materials*; European Commission: Brussels, Belgium, 2017
- 37. McLennan, B.; Gorder, G.D.; Ali, S.H., 2013, Sustainability of rare earths—An overview of the state of knowledge. *Minerals 3*, 304–317, doi:10.3390/min3030304.
- Balomenos, E.; Davris, P.; Deady, E.; Yang, J.; Panias, D.; Friedrich, B.; Binnemans, K.; Seisenbaeva, G.; Dittrich, C.; Kalvig, P.; et al. The EURARE Project: Development of a sustainable exploitation scheme for Europe's Rare Earth Ore deposits. *Johns. Matthey Technol. Rev.* 2017, *61*, 142–153, doi:10.1595/205651317X695172.

- Moss, R.; Tzimas, E.; Willis, P.; Arendorf, J.; Thompson, P.; Chapman, A.; Morley, N.; Sims, E.; Bryson, R.; Peason, J.; et al. Critical metals in the path towards the decarbonization of the EU energy sector. In *Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies*; JRC Report EUR 25994 EN; Publications Office of the European Union: Brussels, Belgium, 2013; p. 242.
- Massari, S., Ruberti, M., 2013, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, Resources Policy, Volume 38, Issue 1, 36-43, ISSN 0301-4207, <u>https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2012.07.001</u>
- 41. Reuters, 2009. Canadian firms step up search for rare-earths metals. The New York Times, September 10. https://www.nytimes.com/2009/09/10/business/global/10mineral.html
- 42. Bourzac, K., 2011, The Rare-Earth Crisis. Technology Review. 114. 58-63.
- 43. Physorg Inc., 2011. Japan Nano-tech Team Creates Palladium-like Alloy: Report. /http://www.physorg.comS (accessed 22.11.11).
- 44. Dodson, J.R., Hunt, A.J., Parker, H.L., Yang, Y., Clark, J.H., 2012, Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Volume 51, 69-78, ISSN 0255-2701, <u>https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.008</u>
- 45. Johnson Matthey Technol. Rev., 2017, 61, (2), 142, The EURARE Project: Development of a Sustainable Exploitation Scheme for Europe's Rare Earth Ore Deposits, doi:10.1595/205651317x695172
- Papanikolaou, D.; Panagopoulos, A. On the structural style of southern Rhodope, Greece. Geol. Balc. 1981, 11, 13–22
- 47. Papanikolaou D.J., 1984, The three metamorphic belts of the Hellenides: a review and a kinematic interpretation. Geological Society, London, Special Publications 17 (1), 551-561.
- Papanikolaou D., V Lykousis, G Chronis, P Pavlakis, 1988, <u>A comparative study of neotectonic</u> basins across the Hellenic arc: the Messiniakos, Argolikos, Saronikos and Southern Evoikos <u>Gulfs.</u> Basin Research 1 (3), 167-176.
- Burg, J.-P.; Ricou, L.-E.; Ivanov, Z.; Godfriaux, I.; Dimov, D.; Klain, L. Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. *Terra Nova* 1996, 8, 6–15, doi:10.1111/j.1365-3121.1996.tb00720.x.
- 50. 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. *Geodin. Acta*, *11*, 285–309.
- Mposkos, E., Kostopoulos, D., 2001, Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: A new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2001, *192*, 497–506, doi:10.1016/S0012-821X(01)00478-2.

- Perraki, M., Proyer, A., Mposkos, E., Kaindl, R., Hoinkes, G. Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006, 241, 672–685, doi:10.1016/j.epsl.2005.11.01.
- *53.* Brun, J.P., Sokoutis, D. Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece). *Int. J. Earth Sci.* 2007, *96*, 1079–1099.
- 54. Liati, A., Gebauer, D., Fanning, C.M. Geochronology of the Alpine UHP Rhodope Zone: A review of isotopic ages and constraints on the geodynamic evolution. In *Ultrahigh–Pressure Metamorphism: 25 Years after the Discovery of Coesite and Diamond*, Dobrzhinetskaya, L., Faryad, S.W., Wallis, S., Cuthbert, S., Eds., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011, pp. 295–324.
- 55. Burg, J.P. Rhodope: From Mesozoic convergence to Cenozoic extension. Review of petrostructural data in the geochronological frame. *J. Virtual Explor.* 2012, *42*, 1–44.
- 56. Tranos, M.D. Slip preference analysis of faulting driven by strike-slip Andersonian stress regimes: An alternative explanation of the Rhodope metamorphic core complex (northern Greece). *J. Geol. Soc.* 2017, *174*, 129–141.
- 57. Pe-Piper, G., Piper, D.J., Lentz, D.R. *The Igneous Rocks of Greece: The Anatomy of an Orogeny*, Gebruder Borntraeger: Berlin, Germany, 2002, 573p.
- Dinter, D.A., Royden, L. Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex. *Geology* 1993, 21, 45–48, doi:10.1130/0091-7613021
- 59. Dinter, D.A., MacFarlane, A., Hames, W., Isachsen, C., Bowring, S., Royden, L. 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* 1995, 14, 886–908, doi:10.1029/95TC00926.
- 60. Barr S. R., Temperley S., Tarney J. 1999, Lateral growth of the continental crust through deep level subduction-accretion: a re-evaluation of central Greek Rhodope, *Lithos*, 46, 69-94.
- D. Papanikolaou, 1993. <u>Geotectonic evolution of the Aegean.</u> Bull. Geol. Soc. Greece 27, 33-48.
- Institute of Geological and Mineral Exploration (IGME). Geological Map of Greece, Nikisiani-Loutra Eleftheron Sheet, 1:50000, Kronberg, P., Schenk, P.F., Eds., IGME: Madrid, Spain, 1974.
- 63. Institute of Geological and Mineral Exploration (IGME). *Geological Map of Greece, Kavala Sheet, 1:50000*, Kronberg, P., Ed., IGME: Madrid, Spain, 1974.

- 64. 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, doi.org/10.3390/min10050387
- 65. Kokkinakis A., Das Intrusivgebiet des Symvolon Gebierges und von Kavala in Ostmakedonien, Griechenland. Ph. D. Thesis, 1977, Ludwig Maximilians Univ. Mónchen
- 66. Neiva A., Christofides G., Eleftheriadis G., Soldatos T., 1996. Geochemistry of granitic rocks and their minerals from the Kavalapluton, Northern Greece. Chemie der Erde 56, 117–142.
- 67. Papadopoulos A., 2011, Natural Radioactivity in Relation to Mineralogy, Geochemistry of Uranium and Thorium of Magmatic Rocks from Greece: Contribution to the Use of Natural Building Materials. Ph.D. Thesis., 2011, Aristotle University of Thessaloniki.
- 68. Kyriakopoulos K., Pezzino A., and Moro A.D., Rb-Sr geochronological, petrological and structural study of the Kavala plutonic complex (N. Greece): Bulletin of the Geological Society of Greece 1989, 23, 545–560
- 69. Herz J. (1957). Rize and Demise of the Territorial State. *World Politics*, 9(4), 473-493. doi:10.2307/2009421
- 70. Περγάμαλης Φ., Καραγεωργίου, Δ.Ε., Κουκούλης, Α., 2000, Η σημασία εντοπισμού μετάλλων υψηλών τεχνολογικών εφαρμογών στην οικονομική ανάπτυξη της χώρας. Πρακτικά Ορυκτού πλούτου, τόμος Α, σελ. 97-106
- Papadakis, J.A. 1975, The black sands from Loutra Eleutheron near Kavalla, Greece; Sei. Ann., Fac. Phys. and Math., Univ. of Thessaloniki, v. 15, 331–390.
- 72. Perissoratis C. et al. (1988) Mineral Concentrations in the Recent Sediments Off Eastern Macedonia, Northern Greece: Geological and Geochemical Considerations. In: Boissonnas J., Omenetto P. (eds) Mineral Deposits within the European Community. Special Publication No. 6 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits, vol 6. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-51858-4\_29
- 73. Αθανασοπούλου Β., 1991, Η φυσική ραδιενέργεια των θαλασσίων ιζημάτων του πυθμένα της περιοχής Ιερισσού - Καβάλας (Βόρειο Αιγαίο). Μεταπτυχιακό Επαγγελματικό Ενδεικτικό Ωκεανογραφίας σελ. 92. ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- Cotton, S., Wilkinson, G., 1988, Advanced Inorganic chemistry. 5th edn. Wiley Interscience, New York, 1988.
- 75. Bea, F. (1996a). 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.
- 76. Frondel, C. (1953). Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *American Mineralogist, 38*, 1007-1018.
- 77. Es'kova EM (1959) Geochemistry of Nb and Ta in the nepheline syenite massifs of the Vishnevyie Mountains. Geokhimiya 2:130-139 (in Russian)

- Speer, J. A. and Solberg, T. N. (1982) Rare earth pyrosilicates (RErSi2O?) as potential electron microprobe standards. In K. F. J. Heinrich, Ed., Microbeam Analysis-1982, p. 445-446. San Francisco Press, San Francisco
- 79. Kontonikas-Charos A., Ciobanu Ch., Cook N., Ehrig K., Ismail R., Krneta S, Basak A., Feldspar mineralogy and rare-earth element (re)mobilization in iron-oxide copper gold systems from South Australia: a nanoscale study [Received 4 February 2017]; Accepted 22 May 2017; Associate Editor: Erik Jonsson].
- McLennan S., Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 58, Issue 9, 1994, Pages 2025-2033, ISSN 0016-7037, https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90282-8
- Jahn, Bor-ming & Wu, Fuyuan & Capdevila, Ramon & Martineau, François & Zhao, Zhenhua & Wang, Yixian. (2001). Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: The Woduhe and Baerzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China. Lithos. 59. 171-198. 10.1016/S0024-4937(01)00066-4
- 82. Kawabe, I., Ohta, A., Ishii, S., Tokumura, M., Miyauchi, K., 1999a. REE partitioning between Fe –Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides. Geochem. J. 33, 167 – 179].
- 83. Hyo Min Lee, Seung-Gu Lee, Hyeoncheol Kim, Jong Lee and Mi Jung Lee, REE Tetrad Effect and Sr-Nd Isotope Systematics of A-Type Pirrit Hills Granite from West Antarctica.
- 84. Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/ Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. Contrib. Mineral. Petrol. 123, 323 – 333
- 85. Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, et al. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. Geochem J, 1987, 21: 119-24
- 86. Burt M., (1989). Chapter 10. Compositional and Phase Relations among Rare Earth Element Minerals. In R. B. Lipin, & G.A. McKay (Eds.) Volume 21: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (pp 259-308). Mineralogical Society of America
- 87. EPA, United States Environmental Protection Agency, 2012.
- 88. Kim, Paul & Anderko, Andre & Navrotsky, Alexandra & Riman, Richard. (2018). Trends in Structure and Thermodynamic Properties of Normal Rare Earth Carbonates and Rare Earth Hydroxycarbonates. Minerals. 106. doi:10.3390/min8030106.
- Balaram V., Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, Geoscience Frontiers, Volume 10, Issue 4, 2019, Pages 1285-1303, ISSN 1674-9871, <u>https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005</u>
- Taylor, S. R., and McLennan, S. M. (1995), The geochemical evolution of the continental crust, *Rev. Geophys.*, 33(2), 241–265, doi:10.1029/95RG00262.
- 91. Nesbitt, H. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206–210 (1979). https://doi.org/10.1038/279206a0
- 92. Chaudhuri, S. and Robert L. Cullers. "The distribution of rare-earth elements in deeply buried Gulf Coast sediments." *Chemical Geology* 24 (1979): 327-338.
- 93. Dimitri A. Sverjensky, Europium redox equilibria in aqueous solution, Earth and Planetary Science Letters, Volume 67, Issue 1, 1984, Pages 70-78, ISSN 0012-821X, <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90039-6</u>
- 94. Cullers, R.L., 1995, The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A., Chemical Geology, Volume 123(1–4), 107-131, <u>https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00050-V</u>
- 95. Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. xvi+312 pp. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne, Blackwell Scientific. ISBN 0 632 01148 3
- McLennan, S.M., 1989, Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Process. Review of Mineralogy, 21, 169-200.
- 97. Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Dymek, R.F., 1984, The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics, Geochimica et Cosmochimica Acta, 48(12), 2469-2482. doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9.
- 98. Jon Yang, Marta Torres, James McManus, Thomas J. Algeo, J. Alexandra Hakala, Circe Verba,
- 99. Controls on rare earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: Role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases, Chemical Geology, Volume 466, 2017, Pages 533-544, ISSN 0009-2541, <u>https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.003</u>.
- 100. Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., 1989, Geochemistry and Provenance of Sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: Evidence for 3.0 Ga Old Continental Craton. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 1537-1549. http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(89)90236-6
- Byrne, R.H., Kump, L.R., Cantrell, K.J., 1988, The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater, Marine Chemistry, Volume 25(2), 163-181, ISSN 0304-4203 <u>https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90062-X</u>
- 102. Ludden, J.N., Thompson, G., 1979, An evaluation of the behavior of the rare earth elements during the weathering of sea floor basalt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 43:85-92.
- 103. Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1988, The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. In: K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 11,485-578, Elsevier, Amsterdam.

- 104. Brookins, D. G., 1989, Aqueous geochemistry of rare earth elements. In Lipin, B. R. and McKay, G. A. (Eds), Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Mineral. Soc. Am., pp. 201-255 (Chapter 8).
- 105. Herman, J.S., and Langmuir, D., 1978, Thorium complexes in natural waters. Geol. Soc. Amer.Abstr. Program, 10, 419-420.
- 106. Cantrell, K.J., and Byme, R.H., 1987, Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 597-606.
- 107. deBaar, H.J.W., German, C.R., Eldergield, H., and Van Gaans, P., 1988, Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1203-1220.
- 108. Turner, D.R., Whitfield, M., and Dickson, A.G., 1981, The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm, pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 855-881.
- 109. Langmuir, D., 1978, Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore genesis. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 547-570.
- Eliopoulos D., Angelatou V., Oikonomou G., Tzifas I. REE in black sands: the case of Nea Peramos and Strymonikos gulf. *ERES Proceedings*, 2017, Santorini Greece, pp. 49 – 50.
- 111. Jordens, A.; Cheng, Y.P.; Waters, K.E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Miner. Eng.* 2013, *41*, 97–114, doi:10.1016/j.mineng.2012.10.017.
- 112. Jordens, A.; Sheridan, R.S.; Rowson, N.A.; Waters, K.E. Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation. *Miner. Eng.* 2014, *62*, 9–18.
- 113. Bea, F., Montero, P., Garuti, G., Zacharini, F., 1997, Pressure-dependence of rare earth element distribution in amphibolite- and granulite-grade garnets. A LA ICP-MS study. Geostandards Newsletters, 21(2), 253-270.
- 114. Anthony, J.W.; Bideaux, R.A.; Bladh, K.W.; Nichols, M.C. Handbook of mineralogy. In Mineralogical Society of America; Mineral Data Publishing: Chantilly, VA, USA, 2001.
- Rosenblum S., Brownfield I.K., 1999, Magnetic Susceptibilities of Minerals *Report for* US Geological Survey, pp. 1–33
- Bea, F. 1996b, Controls on the Trace Element Composition of Crustal Melts. Transaction of the Royal Society of Edinburg: Earth Sciences, 87(133-41), 33-42.
- 117. Donnay, J. D. H., Donnay, G. (1966) Errata inInternational Tables for X-ray Crystallography Vol. II,Mathematical Tables(1959). Acta Crystallographica, 21 (3). 431 doi:10.1107/s0365110x66003050
- 118. Williams-Jones, A.E.; Wood, S.A. A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 1992, 56, 725–738.
- 119. Landret J.O., pers. Comm., Molycorp, Inc., 1989, (Mining Annual Review, 1986)

- 120. Fleischer M. (1978) Relative proportions of the lanthanides in minerals of the bastnaesite group. Can. Mineral., 16, 361-363.
- 121. Sastri V.S., Bunzli J, Ramachandra R, Rayudu G.V.S., Perumareddi J.R., chapter 1 Introduction, Editor(s): Sastri V.S., Bunzli J, Ramachandra R, Rayudu G.V.S., Perumareddi J.R., Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes, Elsevier, 2003, Pages 1-72, ISBN 9780444510105, <u>https://doi.org/10.1016/B978-044451010-5/50015-8</u>
- 122. Deans T. (1966) Economic mineralogy of African carbonatites. In: O.F. Tuttle and J. Gittins, eds., Carbonatites. Wiley Interscience, New York.
- 123. Chao E.C.T., Minkin J.A., Back J.M., Okita P.M., McKee E.H., Tosdal R.M., Tatsumoto M., Junwen W., Edwards C.A., Yingzhen R. and Weijun S. (1989) The H8 dolomite host rock of the Bayan Obo iron-niobium-rare-earth-element ore deposit of Inner Mongolia, China-origin, episodic mineralization and implications. U.S. Geol. Surv. Circular 1035, B-10.
- Mariano N.A., (1989). Chapter 11. Economic Geology of Rare Earth Minerals. In Lipin R.
  B., & McKay G.A. (Eds.) Volume 21: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (pp 309-338). Mineralogical Society of America
- 125. Behrsing T., Deacon G.B., Junk P.C., 1 The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors, Editor(s): Maria Forsyth, Bruce Hinton, In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors, Woodhead Publishing, 2014, Pages 1-37, ISBN 9780857093479, <a href="https://doi.org/10.1533/9780857093585.1">https://doi.org/10.1533/9780857093585.1</a>
- 126. Vlasov K.A., editor (1966) Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements and Genetic Types of Their Deposits. Vol. II, Mineralogy of Rare Earth Elements. Israel program for Scientific Translations. Jerusalem.
- Griffin W.L., Nillsen B. and Jensen B.B. (1979) Britholite-(Y) and its alteration: Reiarsdal Vest-Agder, south Norway. Contrib. Mineral. Norway No. 64, Norsk Geol. Tidsskrift, 3, 265-271.
- 128. Dal Negro A., Rossi G. and Tazzoli V. (1975) The crystal structure of ancylite (RE)x(Ca,Sr)2-x(CO3)2(OH)x(2-x)H2O. Amer. Mineral., 60, 191-199.
- 129. Parker R.L. and Sharp W.N. (1970) Mafic-ultramafic igneous rocks and associated carbonatites of the Gem Park complex, Custer and Fremont Counties, Colorado. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 649.
- Hawkins B.W. (1975) Mary Kathleen uranium deposit. In: C.L. Knight, ed., Economic Geology of Australia and Papuan New Guinea. 1. Metals. Australasian Inst. Mining and Metal., Parkville, Vict., p. 398-402.

- 131. Cressey, G. and Steel, A. T., "An EXAFS study of Gd, Er and Lu site location in the epidote structure", <i>Physics and Chemistry of Minerals</i>, vol. 15, no. 3, pp. 304–312, 1988. doi:10.1007/BF00307521.
- 132. http://hasyweb.desy.de
- 133. W. A. Dollase; Refinement of The Crystal Structures of Epidote, Allanite and Hancockite. *American Mineralogist* 1971;; 56 (3-4\_Part\_1): 447–464.
- 134. Dollase, W. A., 1973, "Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals" *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials*, vol. 138, no. 1-6, 41-63.
- 135. Broska, I., Petrík, I., Williams, C.T. (2000). Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribec Mountains, Western Carpathians. Am Mineral 85:22-32.
- 136. Kosterin, A.V., Kizyura, V.E., Zuev, V.N. (1961). Ratios of rare earth elements in allanites from some igneous rocks of northern Kirgiziya. Geochemistry 5:481-484
- 137. Izett G. A. and Wilcox R. E., U. S. Geological Surwey, Denwer, Colorado. The American Mineralogist. Vol. 53, September-October, 1968, "Perrierite, Chevkinite, and Allanite in Upper Cenozoic Ash Beds in the Western United States"
- 138. Mahood, G.A. and Hildreth, E.W. (1983). Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 11-30. doi: 10.1016/0016-7037(83)90087-X.
- 139. Chesner, Craig A., Ettlinger, Art D. (1989) Composition of volcanic allanite from the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia. *American Mineralogist*, 74 (7-8). 750-758
- 140. Sorensen, E.M.B. (1991) Metal Poisoning in Fish. CRC Press, Boca Raton.
- 141. Banno, Y. (1993) Chromian sodic pyroxene, phengite and allanite from the Sanbagawa blueschists in the eastern Kii Peninsula, central Japan. Mineral. Journal: 16: 306-317.
- 142. Wing, B., Ferry, J.M., Harrison, T.M. (2003). Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. Contrib Mineral Petrol 145: 228-250
- Rudashevskiy N.S. (1969) Epidote-orthite from metasomatites of southern Siberia. Vses. Mineral. Obshchest. Zap., 98/6, 739-49.
- 144. Pavelescu L. and Pavelescu M. (1972) Study of some allanites and monazites from the South Carpathians (Romania). Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitt., 17, 208-14.
- 145. Gieré, R. (1986) Zirconolite, allanite and hoegbomite in a marble skarn from the Bergel contact aureole: implications for mobility of Ti, Zr and REE. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 93, 459-70
- 146. Ward, C.D., McArthur, J.M., Walsh, J.N. (1992). Rare earth element behavior during evolution and alteration of the Dartmoor granite, SW England. J Petrology 33:785-815.

- 147. Sargent KA (1964) Allanite in metamorphic rocks, Horn Area, Bighorn Mountains, Wyoming. Geol Soc Am Spec Pap 76:143
- 148. Olson JC, Shawe DR, Pray LC, Sharp WN (1954) Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass district, San Bernardino County, California. US Geol Surv Prof Pap 261:1–76
- 149. Peterson Ronald C., MacFarlane Darryl B.; The rare-earth-element chemistry of allanite from the Grenville Province. *The Canadian Mineralogist* 1993;; 31 (1): 159–166
- 150. Exley R.A., Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems, Earth and Planetary Science Letters, Volume 48, Issue 1, 1980, Pages 97-110, ISSN 0012-821X, https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90173-9.
- 151. Hagesawa S (1960) Chemical composition of allanite. The Science Reports of Tohoku Iniversity, third series (Mineralogy, Petrology, Economic Geology
- 152. Gieré R, Vigo D, Popp R.K. (1999), Oxidation state of iron and incorporation of REE in igneous allanite, Journal of Conference Abstracts 4: p. 721
- 153. Zakrzewski MA, Lustenhouwer WJ, Nugteren HJ, Williams CT (1992) Rare-earth mineral yttrian zirconolite and allanite-(Ce) and associated minerals from Koberg mine, Bergslagen, Sweden, Mineral Mag 56:27-35
- 154. Oberli F, Meier M, Berger A, Rosenberg C, Geire R, (2004) U-Th-Pb and <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U disequilibrium isotope systematics: precise accessory mineral chronology and melt evolution tracing in the Alpine Bergell intrusion. Geochim Cosmochim Acta (in press)
- Papunen H, Lindsjö O (1972) Apatite, monazite and allanite; three rare earth minerals from Korsnas, Finland. Bull Geol Soc Finland 44:123-129
- 156. Jiang N, Sun S, Chu X, Mizuta T, Ishiyama D (2003) Mobilization and enrichment of highfield strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangou syenitic complex, Northern China. Chem Geol 200:117-128
- 157. Yang JJ and Enami M (2003) Chromian dissakisite-(Ce) in a garnet lherzolite from the Chinese Su-Lu UHP metamorphic terrane: Implications for Cr incorporation in epidote minerals and recycling of REE into the Earths's mantle. Am Mineral 88:604-610
- 158. Rønsbo JG (1989) Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apaptites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, the petrological implications. Am Mineral 74:96-901
- Campbell L., Henderson P., Wall F., Nielsen TFD (1997) Rare earth chemistry of perovskite group mineral from the Gardiner Complex, East Greenland. Mineral Mag 61:197-212
- Shepel AB and Karpenko MV (1969) Mukhinite, a new vanadian of epidote, Doklady Akad Nauk SSSR 185/6:13432-1345 (in Russian).

- Pautov LA, Khorov PV, Ignatenko KI, Sokolova EV, Nadezhina (1993) Khristovite-(Ce)
   (Ca,REE)REE(Mg,Fe)AlMnSi<sub>3</sub>O<sub>11</sub>(OH)(F,O). A new mineral in epidote group. Zapiski Vserossiskogo mineralogicheskogo obshchestva, 122(3), 103-111 (in Russian). English abstract available in: Jambor JL, Puziewicz J, Roberts AC (1995) New mineral names. Am Mineral 80:404-409
- Hermann J (2002) Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. Chem Geol 192:289-306.
- Bernstein LR (1985) Germanium geochemistry and mineralogy. Geochim Cosmochim Acta 49:2409-2422
- 164. Murata, K.J., Rose, H.J Jr., Carron, M.K., Glass, J.J. (1957). Systematic variation of REE in cerium-earth minerals. Geochim Cosmochim Acta 11:141-161.
- 165. Fleischer, M. (1965). Some aspects of the geochemistry of yttrium and the lanthanides. Geochim Cosmochim Acta 29:755-772
- 166. Petrík, I., Broska, I., Lipka, J., Siman, P. (1995). Granitoid Allanite-(Ce) Substitution Relations, Redox Conditions and REE Distributions (on an Example of I-Type Granitoids, Western Carpathians, Slovakia). Geologica Carpathica 46:79-94.
- Mezger, K., Okrusch, M. (1985). Metamorphism of the Variegated Sequence at Kallithea, Samos, Greece, TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt. 34, pp. 67-82.
- 168. Henjes-Kunst, F., Altherr, R., Kreuzer, H. & Hansen, B.T (1988). Disturbed U-Th-Pb systematics of young zircons and uranothorites: The case of the Miocene Aegean granitoids (Greece). Ghemical Geology (Isotope Geoscience Section), 73, pp. 125-145
- 169. Kotopouli C.N., Pe-Piper, G. and Katagas C.G. (1991). The metamorphism and migmatization of the Xanthe-Echinos metamorphic complex, Central Rhodope, Greece. Lithos, 27 pp. 79-93.
- Mitropoulos, P. (1987). Primary allanite in andesitic rocks from the Poros Volcano, Greece. Mineralogical Magazine, October 1987, Vol. 51, pp. 601-604.
- Perdikatsis, V. & Papastavrou, S. (1993). Non-metamict allanite from Serifos Island, Cyclades (Greece), Bull. Geol. Soc. Greece, vol. XXVIII/2, pp. 13-21, Athens, 1993.
- 172. Putlitz, B., Cosca, M.A., Schumacher, J.C. (2005). Prograde mica 40Ar/39Ar growth ages recorded in high pressure rocks (Syros, Cyclades, Greece) Chemical Geology 214 pp. 79– 98
- 173. Weng, Zhehan & Jowitt, Simon & Mudd, Gavin & Haque, Nawshad. (2013). Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. Applied Earth Science IMM Transactions section B. 122. 83-96. 10.1179/1743275813Y.0000000036).
- 174. Walters, A., Lusty, P., Hill, A. (eds). British geological survey 2011. Rare Earth Elements.
- 175. Christie AB, Brathwaite B, Tulloch A. 1998. Mineral commodity report 17: rare earths and related elements. New Zealand Mining. 24:7-19.

- Hoatson, D. M. & Jaireth, Subhash. & Miezitis, Y. & Geoscience Australia. (2011). The major rare-earth-element deposits of Australia : geological setting, exploration, and resources. Canberra : Geoscience Australia, <u>http://www.ga.gov.au/image\_cache/GA19657.pdf</u>
- 177. McPhie, J. & Kamenetsky, Vadim & Chambefort, Isabelle & Ehrig, Kathy & Green, N. (2010). The origin of Olympic Dam: a revolutionary new view. 76-77.
- Mudd, G.M.; Jowitt, S.M. Rare earth elements from heavy mineral sands: Assessing the potential of a forgotten resource. *Appl. Earth Sci. (Trans. Inst. Min. Metall. B)* 2016, *125*, 107–113
- 179. Golightly, J.P. (1981) Nickeliferous Laterite Deposits. Economic Geology 75th Anniversary Volume, 710-735.
- 180. Van Gosen, B.S., Verplanck, P.L., Seal, R.R., II, Long, K.R., and Gambogi, Joseph, 2017, Rare-earth elements, chap. O of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. O1–O31, https://doi.org/10.3133/pp1802O.
- 181. Sadeghi M., Jonsson E., Kalvig P., Keulen N., Goodenough K., Deady E., Muller A., Eliopoulos D., Cassard D., Bertrand G., Vuollo J., Nysten P., Bergman T., Söderhielm J., Arvanitidis N., and Eurare WP1 team. Rare Earth Element Resources in Europe with focus on the Nordic countries. 1st International Symposium on Development of Rare Earths, Baotou, China, (2014).
- 182. Goodenough, K.; Schilling, J.; Jonsson, E.; Kalvig, P.; Charles, N.; Tuduri, J.; Deady, E.A.; Sadeghi, M.; Schiellerup, H.; Muller, A.; Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. Ore Geol. Rev. 2016, 72 (Pt 1), 838–856.
- 183. Deady, É.; Mouchos, E.; Goodenough, K.; Williamson, B.; Wall, F. A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: Examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. Mineral. Mag. 2016, 80, 43–61, doi:10.1180/minmag.2016.080.052
- 184. Pergamalis, F.; Karageorgiou, D.E.; Koukoulis, A.; Katsikis, I. Mineralogical and chemical composition of sand ore deposits in the seashore zone N. Peramos-L. Eleftheron (N. Greece). *Bull. Geol. Soc. Greece* 2001, *34*, 845–850.
- 185. Eliopoulos, D.; Economou, G.; Tzifas, I.; Papatrechas, C. The potential of Rare Earth elements in Greece. In Proceedings of the ERES2014: First European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece, 4–7 September 2014; pp. 308–316.

- 186. Papadopoulos, A.; Koroneos, A.; Christofides, G.; Stoulos, S. Natural radioactivity distribution and gamma radiation exposure of beach sands close to Kavala pluton, Greece. *Open Geosci.* 2015, 7, 1:407–422.
- 187. Papadopoulos, A.; Koroneos, A.; Christofides, G.; Papadopoulou, L. Geochemistry of beach sands from Kavala, Northern Greece. *Ital. J. Geosci.* 2016, *135*, 526–539.
- 188. Angelatou, V.; Papamanoli, S.; Stouraiti, C.; Papavasiliou, K. (2018) REE distribution in the black sands in the area of Loutra Eleftheron, Kavala, northern Greece: Mineralogical and geochemical characterization of fractions from grain size and magnetic separation analysis (doi:10.3390/IECMS2018-05455). Available Online:

https://sciforum.net/paper/view/conference/5455 (accessed on 25 April)

- 189. Tzifas, I.; Papadopoulos, A.; Misaelides, P.; Godelitsas, A.; Göttlicher, J.; Tsikos, H.; Gamaletsos, P.N.; Luvizotto, G.; Karydas, A.G.; Petrelli, M.; et al. New insights into mineralogy and geochemistry of allanite-bearing Mediterranean coastal sands from Northern Greece. *Geochemistry* 2019, 79, 247–267.
- Papadopoulos, A.; Christofides, G.; Koroneos, A.; Stoulos, S. Natural radioactivity distribution and gamma radiation exposure of beach sands from Sithonia Peninsula. Cent. Eur. J. Geosci. 2014, 6, 229–242.
- 191. Papadopoulos, A.; Christofides, G.; Koroneos, A.; Hauzenberger, C. U Th and REE content of heavy minerals from beach sand samples of Sithonia Peninsula (northern Greece). J. *Mineral. Geochem.* 2015, 192, 107–116. *Minerals* 2020, 10, 387 18 of 19
- 192. Filippidis, A.; Misaelides, P.; Clouvas, A.; Godelitsas, A.; Barbayiannis, N.; Anousis, I. Mineral, chemical and radiological investigation of a black sand at Touzla Cape, near Thessaloniki, Greece. Environ. Geochem. Health 1997, 19, 83–88.
- 193. Papadopoulos, A.; Koroneos, A.; Christofides, G.; Stoulos, S. Natural Radioactivity Distribution and Gamma Radiation exposure of Beach sands close to Maronia and Samothraki Plutons, NE Greece. *Geol. Balc.* 2015, 43, 1–3.
- Angelatou V., Drossos E. Beneficiation of green black sands for REE recovery. *ERES Proceedings*, 2017, Santorini Greece, pp. 49 – 50.
- 195. Eliopoulos D.G., and Economou-Eliopoulos M., —Geochemical and mineralogical characteristics Fe-Ni and bauxitic-laterite deposits of Greecel, Ore Geol. Reviews, 16, 41-58 (2000). 81
- 196. Valeton I., Biermann M., Reche R., and Rosenberg F., 1987, Genesis of Ni-laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocksl, Ore Geol. Reviews, 2, 359-404.
- 197. Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G., Apostolikas A., and Maglaras K., —Precious and rare earth element distribution in Ni-laterite deposits Lokris area, Central Greecel, in

Proceedigs of the 4th Biennial SGA Meeting, (1997), Edited by H. Papunen, Turku, Finland, 411-413.

- 198. Maximovic, Z., Pantó, Gy., 1991, Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece, Geoderma, Volume 51, Issues 1–4, 93-109, <u>https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90067-4</u>
- 199. Tzifas I., Godelitsas A., Magganas A., Androulakaki E., Eleftheriou G., Mertzimekis T., and Perraki M., 2014, Uranium-bearing phosphatized limestones of NW Greecel, Jour. of Geochem. Explor. 143, 62–73.
- 200. Caster, S.B.; Hendrick, J.B. Rare Earth Elements. In *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, 7th ed.; Kogel, J.E.; Trivedi, N.C.; Barker, J.M.; Krudowski, S.T.; Eds.; SME: Dearborn, MI, USA, 2006; p.1568.
- 201. ERECON, 2015, Strengthening the European Rare Earths Supply Chain: Challenges and Policy Options. A Report by the European Rare Earths Competency Network (ERECON). https://reinhardbuetikofer.eu/wp-content/uploads/2015/03/ERECON\_Report\_v05.pdf
- 202. Ewing, R.C., 1994, The metamict state: 1993 the centennial. Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. B91, 22-29
- 203. Ferron C.J., Bulatovic S.M., Salter R.S., 1991. Beneficiation of rare earth oxide minerals.
   In: Conference, International. (Ed.), On Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses.
   Prince Songkla University, Hat Yai, TH, pp. 251–269.
- 204. Van Gosen, B.S., Fey, D.L., Shah, A.K., Verplanck, P.L., and Hoefen, T.M. Deposit model for heavy-mineral sands in coastal environments: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 2014, 2010–5070–L, 51 p., http://dx.doi.org/10.3133/sir20105070L.
- 205. Ito S., Yotsumoto H. and Sakamoto H., 1991, Magnetic Separation of Monazite and Xenotime. Proceedings of the International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses, eds. Siribumrungsukha, B., Arrykul, S., Sanguansai, P., Pungrassami, T., Sikong, L., Kooptarnond, K. Prince Songkla University, Hat Yai, THA. 279-299.
- 206. Tran T., 1991, New Developments in the Processing of Rare Earths. International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses, eds.
- 207. Cardarellin, F. (2008). Materials handbook, Springer, pp. 422-432
- 208. Habashi, F. (1999). Textbook of Hydrometallurgy, Laval University, Quebec City, Canada, pp. 351-355, 523,588-589,618-619.
- 209. Keith-Roach M., Grendfelt B. Hoglund O. L., Kousa A., Pohjolainen E., Magistrati P., Angelatou V., Olivieri N., Ferrari A. Legislation and best practice in the emerging european rare earth element industry. ERES Proceedings, 2014, Milos Greece, pp. 116-122.
- 210. Rosenblum, Sam, 1958, Magnetic susceptibilities of minerals in the Frantz isodynamic magnetic separator: American Mineralogist, v. 43, p. 170-173.

- 211. Skoog, Holler, Nilman, 1998, "Principles of Instrumental Analysis". Harcourt College Publishers
- 212. Pecharsky, V., Zavalij, P., 2009. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition, 744 p.
- 213. Γκοντελίτσας, Α., 2016. Σημειώσεις από τις παραδόσεις του μαθήματος
   «ΟρυκτολογίαΚρυσταλλογραφία». Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Ε.Κ.Π.Α. (303 σελ.)
- 214. C. R. Hubbard, National Bureau of Standards, Washington, DC, USA and G. J. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, ND, USA. "International Centre for Diffraction Data".
- 215. Čobić, A., Bermanec, V., Tomasic, N., Škoda, R., 2010, The hydrothermal recrystallization of metamict allanite-(Ce). Canadian Mineralogist 48, 513-521. 10.3749/canmin.48.3.513



**ΔΕΙΓΜΑ #123** 

SAMPLE123B - File: SAMPLE123B.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000000 ° - End: 70.000000 ° - St Operations: Import

00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 97.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -

00-019-0932 (I) - Microcline, intermediate - KAISi3O8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-039-0373 (I) - Potassium pargasite - KCa2(Mg3FeAI)(Si6AI2)O22(OH)2 - Y: 20.70 % - d x by: 1. - WL:

100-033-0664 (\*) - Hematite, syn - Fe2O3 - Y: 10.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - *V*/c PDF 2.4 -

● 00-025-0177 (I) - Titanite, syn - CaTi(SiO4)O - Y: 54.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

T00-041-1480 (I) - Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 33.33 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

 ▼
 00-030-0295 (D) - Lanthanite-(Ce), syn - Ce2(CO3)3-6H2O - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 

 ■
 00-026-0911 (I) - Illite-2M1 - (K,H3C)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 93.80 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - *VIc* US

 ■
 00-026-0911 (I) - Illite-2M1 - (K,H3C)Al2Si3AlO10(OH)2 - Y: 93.80 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - *VIc* US

 ■
 00-019-0814 (I) - Muscovite-2M1, vanadian - K(Al,V)2(Si,A)I4O10(OH)2 - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - *VIc* US

 ■
 00-011-4186 (\*) - Anorthite, ordered - CaAl2Si2O8 - Y: 34.37 % - d x by: 1. - S406 - 0 - *VIc* US

 ■
 00-025-0169 (\*) - Allanite-(Ce) - Ca2Ce3(SiO4)(Si2O7)(O,OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - M





🔽 00-002-0494 (D) - Rutile - TiO2 - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

KΛAΣMA 1 (-0.500 + 0.425 mm)



00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SIO2 - Y: 96.10 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Vic PDF 3.4 -

00-039-0373 (I) - Potassium pargasite - KCa2(Mg3FeAI)(Si6AI2)O22(OH)2 - Y: 20.97 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-019-1184 (I) - Albite, ordered - NaAlSI3O8 - Y: 12.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Vic PDF 2.1 -

00-025-0177 (I) - Titanite, syn - CaTI(SIO4)O - Y: 14.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-001-1053 (D) - Hematite - Fe2O3 - Y: 4.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

KΛAΣMA 2 (-0.425 + 0.355 mm)



00-019-0629 (\*) - Magnetite, syn - FeFe2O4 - Y: 30.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 4.9 -

00-045-1352 (I) - Allanite-(La) - (Ca,La,Ce)2(Al,Fe)2(Fe,Mg)(SIO4)3(OH) - Y: 9.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-009-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAl8i308 - Y: 14.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Vic PDF 2.1 -

🖲 00-025-0177 (I) - Titanite, syn - CaTI(SIO4)O - Y: 21.87 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

KΛAΣMA 3 (-0.355 + 0.300 mm)



00-025-0169 (\*) - Allanite-(Ce) - Ca2Ce3(SIO4)(SI2O7)(O,OH)2 - Y: 54.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - M

## ΚΛΑΣΜΑ 4 (-0.300 mm)



MO-8 - File: NO-8.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000000 \* - End: 70.000000 \* - Step: 0.020000 \* - Step time: 1. s - Temp.: 25 \*C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 2.000000 \* - Theta: 1.000000 \* - Chi: 0.00 \* -Operations: X Offset -0.133 | Background 1.000,1.000 | Import

▼ 00-041-1480 (I) - Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)A(S),A)3O8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Vic PDF 1.1 -■ 00-046-1045 (') - Quartz, syn - SIO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - Vic PDF 3.4 -

00-045-1352 (I) - Allanite-(La) - (Ca,La,Ce)2(AI,Fe)2(Fe,Mg)(SIO4)3(OH) - Y: 12.50 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-019-0629 (\*) - Magnetite, syn - FeFe2O4 - Y: 56.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - VIc PDF 4.9 -

00-002-0494 (D) - Rutile - TIO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

● 00-020-0481 (i) - Magnesiohomblende - (Ca,Na)2.26(Mg,Fe,Al)5.15(Si,Al)8022(OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Ть	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
KAC1	854,22	1539,87	161,64	499,26	59,94	10,74	58,83	5,89	21,91	4,02	11,76	1,91	9,20	1,78	100,02	10,61
KAC2	1301,74	2354,97	242,42	751,44	86,25	14,06	86,05	7,46	29,55	4,64	15,33	1,83	11,68	1,72	129,56	8,09
KAC3	1244,16	2246,09	231,67	708,51	79,42	13,01	79,,477	6,62	25,10	3,89	12,93	1,49	9,54	1,43	108,60	8,41
KAC4	1031,29	1867,55	197,69	615,90	71,24	11,89	69,78	6,02	23,46	3,66	12,02	1,44	9,15	1,38	99,18	8,90
KA3M15	2544,80	4534,49	456,68	1420,97	149,81	22,78	149,30	11,58	39,88	5,81	20,32	2,14	13,94	2,16	145,04	13,67
KA3M30	3320,99	5958,91	603,87	1883,81	205,52	31,40	201,05	16,14	57,54	8,55	28,88	3,17	20,54	3,08	211,38	17,13
KA3M60	3687,22	6621,74	672,40	2093,93	226,69	34,68	222,14	17,79	63,43	9,33	31,72	3,43	22,29	3,40	229,23	16,76
KA3M150	3193,14	5730,72	579,68	1825,60	199,69	30,68	192,34	15,74	57,08	8,53	28,65	3,18	20,53	3,11	212,55	16,84
KA3NM60	18,70	39,79	5,51	24,87	6,69	2,06	8,54	1,33	8,12	1,58	4,61	0,62	3,77	0,52	44,99	48,90

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Υπολογισμοί Ισοζυγίου Μάζας

Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων όλων των δειγμάτων άμμων (ΚΑC: δείγματα κοκκομετρικών κλασμάτων, K3M15,-30,-60,-150: μαγνητικά προϊόντα του Κλάσματος 3, διαχωρισμένου σε τέσσερις εντάσεις μαγνητικού πεδίου, K3NM60: Μη-μαγνητικό προϊόν του Κλάσματος 3)

		Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	Th
									Conc	entration (	mg/kg)								
		KAC1	854,22	1539,87	161,64	499,26	59,94	10,74	58,83	5,89	21,91	4,02	11,76	1,91	9,20	1,78	100,02	10,61	368,23
		KAC2	1301,74	2354,97	242,42	751,44	86,25	14,06	86,05	7,46	29,55	4,64	15,33	1,83	11,68	1,72	129,56	8,09	580,50
		KAC3	1244,16	2246,09	231,67	708,51	79,42	13,01	79,48	6,62	25,10	3,89	12,93	1,49	9,54	1,43	108,60	8,41	516,86
Fraction	Fraction mass	KAC4	1031,29	1867,55	197,69	615,90	71,24	11,89	69,78	6,02	23,46	3,66	12,02	1,44	9,15	1,38	99,18	8,90	447,20
Mass (g)	(%)									Mass (mg	)								
311,45	12,20	KAC1	266,05	479,59	50,34	155,49	18,67	3,35	18,32	1,83	6,82	1,25	3,66	0,60	2,87	0,55	31,15	3,30	114,68
319,14	12,50	KAC2	415,44	751,57	77,36	239,81	27,53	4,49	27,46	2,38	9,43	1,48	4,89	0,58	3,73	0,55	41,35	2,58	185,26
263,74	10,33	KAC3	328,13	592,38	61,10	186,86	20,95	3,43	20,96	1,75	6,62	1,03	3,41	0,39	2,52	0,38	28,64	2,22	136,32
444,43	17,40	KAC4	458,34	830,00	87,86	273,72	31,66	5,28	31,01	2,68	10,43	1,62	5,34	0,64	4,06	0,61	44,08	3,96	198,75
1338,76	52,43	Total mass (mg)	1467,95	2653,54	276,67	855,89	98,80	16,55	97,76	8,64	33,30	5,38	17,31	2,21	13,17	2,09	145,22	12,06	635,01
	Recovery	KAC1	11,1	11,4		11,9													12,7
	after particle	KAC2	17,3	17,9		18,3													20,4
	analysis	KAC3	13,6	14,1	-	14,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,0
	(wt.%)	KAC4	19,1	19,7		20,9													21,9

Υπολογισμοί βαθμών ανάκτησης των La, Ce, Nd και Th στα κοκκομετρικά κλάσματα του δείγματος A-mixed.

	Magnetic separate mass (g)	Fraction Mass (%)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	Th
										Concer	ntration (m	g/kg)							
KA3M15	21,69	0,85	2545	4534	456,7	1421,0	149,8	22,8	149,3	11,6	39,9	5,8	20,3	2,1	13,9	2,2	145,0	13,7	368,227
KA3M30	17,8	0,70	3321	5959	603,9	1883,8	205,5	31,4	201,1	16,1	57,5	8,5	28,9	3,2	20,5	3,1	211,4	17,1	580,499
KA3M60	18,73	0,73	3687	6622	672,4	2093,9	226,7	34,7	222,1	17,8	63,4	9,3	31,7	3,4	22,3	3,4	229,2	16,8	516,858
KA3M150	20,72	0,81	3193	5731	579,7	1825,6	199,7	30,7	192,3	15,7	57,1	8,5	28,6	3,2	20,5	3,1	212,5	16,8	447,199
Total	78,94	3,09																	
										I	Mass (mg)								
		KA3M15	55,2	98,4	9,9	30,8	3,2	0,5	3,2	0,3	0,9	0,1	0,4	0,0	0,3	0,0	3,1	0,3	8,0
		KA3M30	59,1	106,1	10,7	33,5	3,7	0,6	3,6	0,3	1,0	0,2	0,5	0,1	0,4	0,1	3,8	0,3	10,3
		KA3M60	69,1	124,0	12,6	39,2	4,2	0,6	4,2	0,3	1,2	0,2	0,6	0,1	0,4	0,1	4,3	0,3	9,7
		KA3M150	66,2	118,7	12,0	37,8	4,1	0,6	4,0	0,3	1,2	0,2	0,6	0,1	0,4	0,1	4,4	0,3	9,3
		Total REE mass																	
		(mg)	249,5	447,2	45,3	141,4	15,3	2,3	15,0	1,2	4,3	0,6	2,1	0,2	1,5	0,2	15,6	1,3	37,3
		Total Recovery (wt.%)	76,0	75,5	74,1	75,7	73,0	68,1	71,4	68,6	64,4	61,3	62,8	59,3	60,1	61,0	54,5	57,0	27,3

Υπολογισμοί βαθμών ανάκτησης των REE και του Th μετά το μαγνητικό διαχωρισμό του κοκκομετρικού κλάσματος 3. Λαμβάνει υπόψη τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα κοκκομετρικά κλάσματα ως αρχικές, ενώ οι τελικές αντιστοιχούν στα μαγνητικά προϊόντα του διαχωρισμού σε τέσσερις εντάσεις.