

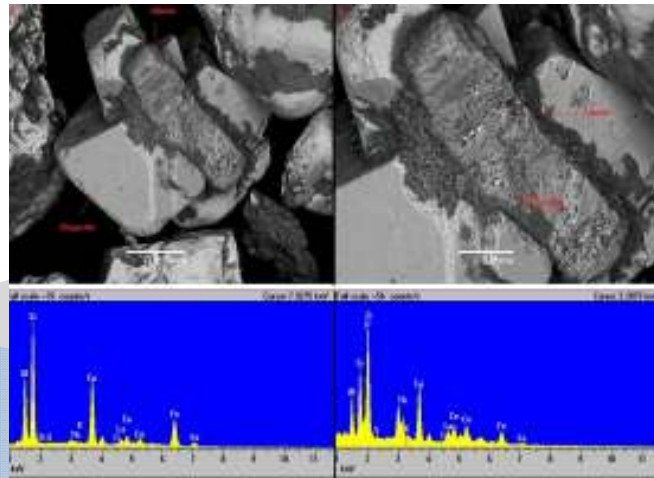


ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

**Διερεύνηση ακτινιδών σε παράκτιες άμμους της
Β. Ελλάδας με αυξημένες συγκεντρώσεις
λανθανιδών (REE)**

**Investigation of actinides in coastal sands of Northern
Greece with high REE content**

A. Κοντοφάκας – A. Kontofakas



MSc Thesis

Επιβλέπων: Dr. Αθ. Γκοντελίτσας, Επίκ. Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, 2016

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

- Αθανάσιος Γκοντελίτσας, Επίκουρος καθηγητής του Τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών
- Αθανάσιος Κατερινόπουλος, Καθηγητής του Τομέα Ορυκτολογίας- Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών
- Κωνσταντίνος Κυριακόπουλος, Καθηγητής, Διευθυντής εργαστηρίου του τομέα Ορυκτολογίας και Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.1 Η παρουσία ακτινιδών στο Γήινο φλοιό	8
1.2 Λανθανίδες (REE)	11
1.3 Γεωχημεία Th.....	16
1.4 Γεωχημεία U	20
1.5 Η παρουσία ακτινιδών και λανθανιδών σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου (αλλανίτη).....	27
1.6 Η παρουσία ακτινιδών και λανθανιδών σε ζιρκόνια και τιτανίτες.....	30
2. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	32
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	39
3.1 Εργασία υπαίθρου- δειγματοληψία	39
3.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία(SEM-EDS).....	42
3.3. Φασματοσκοπία ακτίνων-γ με ανιχνευτή υψηλής διακριτικής ικανότητας Ge (HPGe)	43
3.3.1. Ανίχνευση ραδιενέργειας.....	43
3.3.2. Είδη Ανιχνευτών	43
3.3.3. Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας-γ με την Ύλη.....	44
3.3.4. Τεχνικά Χαρακτηριστικά Ανιχνευτών	46
3.3.5. Ημιαγωγικοί ανιχνευτές στερεάς κατάστασης	48
3.3.6. Υπολογισμός ενεργότητας του δείγματος	49
3.4 Ολικές γεωχημικές αναλύσεις με ICP-MS	53
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	54
4.1 Αποτελέσματα XRD και SEM-EDS.....	54
4.2 Αποτελέσματα ολικών γεωχημικών αναλύσεων με ICP-MS.....	70
4.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας –γ	77
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	80
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	81

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, στα πλαίσια του Π.Μ.Σ. «Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία» κατά το χρονικό διάστημα 2013-2015. Το θέμα που μελετάται εξετάζει τόσο την ορυκτολογική και κοιτασματολογική εικόνα των σπάνιων γαιών (λανθανίδες) που σήμερα αποτελούν το κέντρο του ενδιαφέροντος στη μεταλλευτική βιομηχανία, όσο και τη συχνή παρουσία του Th και U (ακτινίδες), στοιχείων που θα μπορούσαν να εγείρουν περιβαλλοντικά ζητήματα. Η επιλογή του αντικειμένου έγινε από το γράφοντα με στόχο να καλύπτεται όσο το δυνατόν καλύτερα ένας από τους βασικούς πυλώνες του μεταπτυχιακού προγράμματος, που είναι η συμβολή των γεωλογικών διεργασιών στην κατανόηση και αντιμετώπιση σύνθετων περιβαλλοντικών ζητημάτων. Το τελικό αποτέλεσμα που αποτελεί το επιστέγασμα σκληρής δουλειάς και συνεχούς συνεργασίας, με μία σειρά ακαδημαϊκών και που χωρίς την πολύτιμη συνεισφορά τους η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής θα ήταν αδύνατη.

Στο σημείο αυτό οφείλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας αυτής, Επίκ. Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος κ. Αθανάσιο Γκοντελίτσα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, τη συνεχή καθοδήγησή του στην επιστημονική έρευνα αλλά και το συμβουλευτικό του ρόλο σε θέματα που δεν αφορούσαν τη μεταπτυχιακή διατριβή αλλά τον επαγγελματικό μου προσανατολισμό. Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Αθανάσιο Κατερινόπουλο και κ. Κωνσταντίνο Κυριακόπουλο, Καθηγητές του Τμήματος, για τη συνεισφορά τους και την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην κ. Μαρία Περάκη Επίκ. Καθηγήτρια του του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, του Ε.Μ.Π. για τον πολύτιμο χρόνο και την καθοδήγησή της σε θέματα μελέτης ορυκτών με SEM-EDS, καθώς και στον κ. Θεόδωρο Μερτζιμέκη, Επίκ. Καθηγητή του Τμήματος

Φυσικής του Ε.Κ.Π.Α., για την καθοδήγηση και βοήθεια στις μετρήσεις με φασματοσκοπία ακτίνων-γ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την αδιάκοπη και συνεχή ηθική υποστήριξή τους, καθώς από την 1η μέρα του σχολείου μου ως τώρα στάθηκαν δίπλα σε κάθε προσπάθεια και κάθε επιλογή μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή έχει σκοπό τη διερεύνηση της αυξημένης παρουσίας ακτινιδών (Th, U) σε μαύρες άμμους πλούσιες σε λανθανίδες (REE) που απαντούν στην παράκτια ζώνη του νομού Καβάλας. Οι σπάνιες γαίες (REE) χρησιμοποιούνται στην καινοτόμο βιομηχανία της υψηλής τεχνολογίας και με βάση σχετική έκθεση της Ευρωπαϊκής Πρωτοβουλίας για τις Πρώτες Υλές θεωρούνται κρίσιμα και στρατηγικής σημασίας μέταλλα για την Ευρωπαϊκή βιομηχανία. Το υπο μελέτη υλικό προέρχεται από παράκτιες αποθέσεις της ακτογραμμής του νομού Καβάλας, επιλέχθηκε με βάση μετρήσεις φυσικής ραδιενέργειας στο ύπαιθρο και σύμφωνα με γεωχημικά διαγράμματα διάκρισης αποτελεί ώριμο προς υπερώριμο προϊόν αποσάθρωσης του παρακείμενου γρανοδιορίτη του Συμβόλου. Από τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν με XRD και SEM-EDS προκύπτει ότι το μαγνητικό μέρος αποτελείται σχεδόν εξ'ολοκλήρου από μαγνητίτη και αιματίτη με χαρακτηριστική απουσία ιλμενίτη ενώ το μη μαγνητικό από χαλαζία, μικροκλινη και αλβίτη με αυξημένη την παρουσία των ορυκτών αλλανίτη ($A_2M_3Si_3O_{12}[OH]$, CA-REE-THz-U στην θέση A και Al-Fe-MN στην θέση M) -με εγκλείσματα μοναζίτη ($REEPO_4$)-, ζirkονίου ($ZrSiO_4$) και τιτανίτη ($CaTiSiO_5$). Οι χημικές αναλύσεις με ICP-MS έδειξαν σημαντικό ποσοστό σπάνιων γαιών (1.3 wt.% στο μη μαγνητικό κλάσμα) που αποδίδεται στην παρουσία αλλανίτη, ζirkονίου και τιτανίτη. Τα κανονικοποιημένα ως προς UCC γεωχημικά διαγράμματα έδειξαν εμπλουτισμό του υλικού σε Nb, Ta, W, Co και Ti (3,24 wt.% στο μη μαγνητικό κλάσμα) και απεμπλουτισμό σε στοιχεία LILE και σε ορισμένα χαλκόφιλα στοιχεία. Το σημαντικό στοιχείο είναι ότι στο υλικό εμφανίζονται και αυξημένες συγκεντρώσεις ακτινιδών (Th: 1600 ppm, U: 213 ppm), που απαντούν στα ίδια ορυκτά, και προσδίδουν φυσική ραδιενέργεια, η οποία εξετάσθηκε εργαστηριακά με φασματοσκοπία ακτίνων-γ. Εκτιμάται ότι η διαχείριση της φυσικής ραδιενέργειας (Th και U), σε συνδυασμό με τη δυνατότητα μεταλλουργικής ανάκτησης των REE από τα προαναφερθέντα πυριτικά ορυκτά, αποτελούν τους κύριους παράγοντες βιώσιμης

και περιβαλλοντικά αποδεκτής αξιοποίησης των μαύρων άμμων της παράκτιας ζώνης της Καβάλας.

ABSTRACT

This study aims to investigate and evaluate the increased presence of actinides in REE-bearing black magnetic sands along the coastal zone of Kavala region, northern Greece. Rare earth elements are a group of seventeen metals with remarkable properties, having gradually played a significant role in the development of the high technology industries. According to the report made by the European Commission in 2014, regarding the European perspective on REE raw materials, most of elements included in the lanthanide group are considered to be critical and strategic metals for the European industry. Given this assumption it becomes obvious that the demand for mineralogical and geochemical research is imperative not only for locating principal REE deposits but to highlight potential environmental risks that would terminate the possibility of a sustainable development.

The studied samples originate in coastal black magnetic sands, geographically located along the coastline of Kavala region. On the basis of geochemical discrimination diagrams, it represents a mature weathering product of the adjacent Symbolon Plutonic Complex. The study by powder-XRD and SEM-EDS showed that the magnetic part consists of magnetite and hematite with a significant absence of ilmenite while the non magnetic part is mainly composed by quartz, K-feldspars and albite with zircons, allanites -with monazite inclusions- and titanite as secondary minerals. The ICP-MS analyses showed a significant REE content ($\Sigma\text{REE}+\text{Y} = 1.3 \text{ wt. } \%$, in the non magnetic part), mainly attributed to allanite, zircon and titanite, as well as a high actinide content (Th: 1600 ppm, U: 213 ppm) due to the same mineral phases exhibiting natural radioactivity. UCC-normalized bulk spidergrams indicated that the sands are enriched in Nb, Ta, W, Co and Ti (3,24 % wt. in the non magnetic part), while they are depleted in LILE and particular incompatible elements.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Η παρουσία ακτινιδών στο Γήινο φλοιό

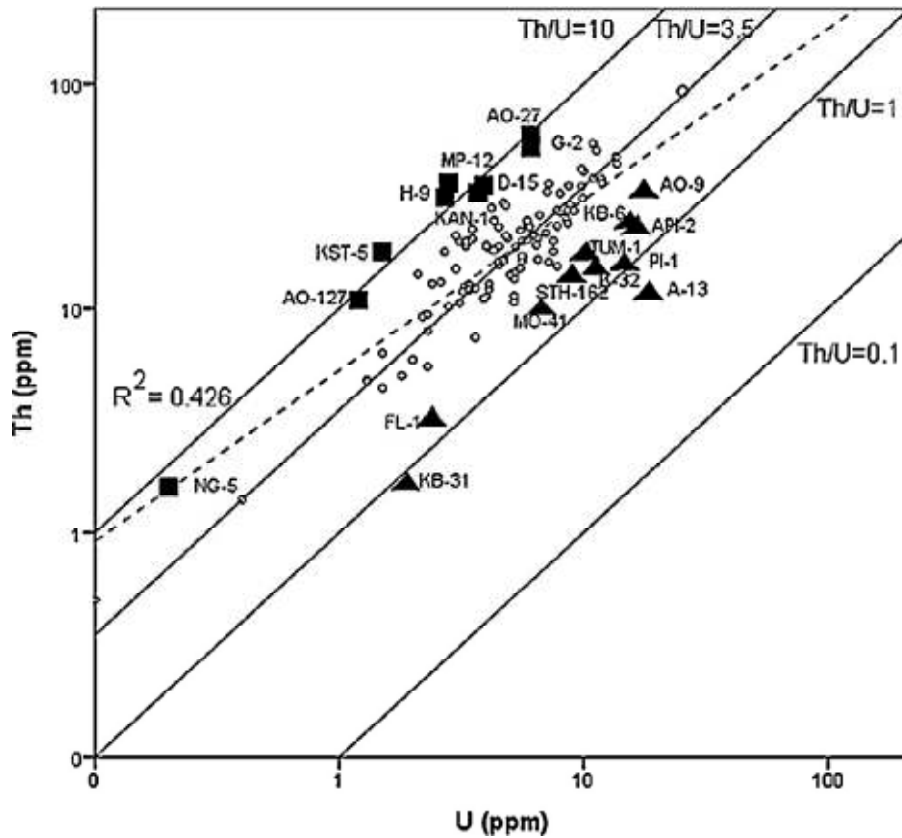
Η ομάδα των ακτινιδών εμπεριέχει 15 μεταλλικά χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό 89 έως 103, καταλαμβάνοντας τη σειρά του περιοδικού πίνακα που κυμαίνεται από το Ακτίνιο έως το Λωρένσιο. Από τα παραπάνω στοιχεία στη φύση παρατηρούνται τα πρωτογενή Ουράνιο, Θόριο (U-Th) και σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις το φυσικό Πλουτώνιο (Pu), με τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας να παράγονται τεχνητά. Η ραδιενεργός διάσπαση του Ουρανίου παράγει τα στοιχεία Ακτίνιο (Ac) και Πρωτακτίνιο (Pa), ενώ άτομα Νεπτουνίου, Αμερικίου, Κιούριου, Μπεκερέλιου και Καλιφόρνιου δύναται να παραχθούν σποραδικά από αντιδράσεις μεταστοιχείωσης. Ένα εκ των σημαντικότερων χαρακτηριστικών της ομάδας των ακτινιδών είναι η φυσική ραδιενέργεια που προσδίδεται με απελευθέρωση ενέργειας κατά την ραδιενεργό διάσπαση.

Το ουράνιο αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά το 1789 από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth σε κοιτάσματα ουρανινίτη, ενώ το οξείδιο του θορίου ανακαλύφθηκε από τον Friedrich Wohler στην Νορβηγία το 1827. Το Πρωτακτίνιο πρώτη φορά απομονώθηκε το 1900 από τον William Crookes, και ταυτοποιήθηκε το 1913 όταν οι Kasimir, Fajansand, Oswald, Helmuth και Gohring συνάντησαν απρόσμενα το ισότοπο ^{234m}Pa (χρόνος ημιζωής $t_{1/2} = 1,17 \text{ min}$ κατά τη διάρκεια των μελετών τους για ραδιενεργό διάσπαση του ^{238}U). Το Νεπτούνιο (Np) ανακαλύφθηκε από τον Edwin MacMillan και τον Philipe H. Abelson το 1940 στο Berkeley της Καλιφορνια. Κατάφεραν να παράγουν ^{239}Np ($t_{1/2} = 2,4\text{d}$) με βομβαρδισμό ουρανίου μέσω νετρονικής ενεργοποίησης και θεωρείται το πρώτο ραδιενεργό στοιχείο που παρήχθη τεχνητά.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες ακτινιδών (Greenwood and Earnshaw 1997)

Property	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Core charge	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
atomic mass	[227]	232,0381	231,0359	238,0289	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
Number of natural isotopes	3	9	5	9	4	5	5	8	2	5	—	—	—	—	—
Natural isotopes ^{[74][82]}	225, 227–228	226–232, 234–235	231, 233–236	232–240	237–240	238–240, 242, 244	241–245	242–249	249–250	249–253					
Longest-lived isotope	227	232	231	238	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	262
Half-life of the longest-lived isotope	21.8 years	14 billion years	32,500 years	4.47 billion years	2.14 million years	80.8 million years	7,370 years	15.6 million years	1,400 years	900 years	1.29 years	100.5 days	52 days	58 min	261 min
Electronic configuration in the ground state	6d ¹ 7s ²	6d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ² or 5f ¹ 6d ² 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ² or 5f ⁵ 7s ²	5f ⁶ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 7s ² or 5f ⁸ 6d ¹ 7s ²	5f ¹⁰ 7s ²	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹² 7s ²	5f ¹³ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹
Oxidation state	3	3, 4	3, 4, 5	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6, 7	3, 4, 5, 6, 7	2, 3, 4	3, 4	3, 4	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	2, 3	3
Metallic radius, nm	0.203	0.180	0.162	0.153	0.150	0.162	0.173	0.174	0.170	0.186	0.186	—	—	—	—
Ionic radius, nm:															
An ⁴⁺	—	0.114	0.104	0.103	0.101	0.100	0.099	0.099	0.097	0.096	0.085	0.084	0.084	0.084	0.083
An ³⁺	0.126	—	0.118	0.118	0.116	0.115	0.114	0.112	0.110	0.109	0.098	0.091	0.090	0.095	0.088
Temperature, °C:															
Melting point	1050	1750	1572	1130	640	640	1176	1340	1050	900	860	1530	830	830	1630
Boiling point	3300	4800	4400	3800	3900	3230	2610	—	—	—	—	—	—	—	—
Density, g/cm ³	10.07	11.78	15.37	19.06	20.25	19.84	11.7	13.51	14.78						
Color															
[M(H ₂ O) _n] ⁴⁺	—	Colorless	Yellow	Green	Yellow-green	Brown	Red	Yellow	Beige	Green	—	—	—	—	—
[M(H ₂ O) _n] ³⁺	Colorless	Blue	Dark blue	Purple	Purple	Violet	Rose	Colorless	Yellow-green	Green	Pink	—	—	—	—

Η κατανομή των ακτινιδών στο φλοιό αποτελεί ακόμη και σήμερα ένα πολύπλοκο θέμα για τους περισσότερους ερευνητές δεδομένου ότι εξαρτάται από πληθώρα παραγόντων και διεργασιών που είτε λαμβάνουν χώρα επιφανειακά (όπως ο ρυθμός αποσάθρωσης) είτε αναπτύσσονται σε μεγαλύτερα βάθη (επίδραση υδροθερμικών ρευστών, μεταμόρφωση). Ένα από τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτει από τους περισσότερους ερευνητές είναι ότι η παρουσία Ουρανίου (U) και Θορίου (Th) σε πλουτώνια πετρώματα του φλοιού ελέγχεται από μεταμαγματικές διεργασίες (post-magmatic processes), που οδηγούν σε ανακατανομή των δυο ισοτόπων και δύναται να προκαλέσουν εμπλουτισμό ή απεμπλουτισμό του υλικού αντίστοιχα (Papadopoulos et al. 2013, Bonotto et al. 2001, Gascoyne and Schwarcz 1986, Guthrie, 1991). Η διερεύνηση της συμπεριφοράς της αλυσίδας ^{238}U και ^{232}Th καθώς και η συσχέτιση των δυο ραδιενεργών ισοτόπων όταν συνυπάρχουν σε πυριγενή πλουτώνια πετρώματα (βλ. [εικ.1.2](#)), επιτρέπει την ανίχνευση πιθανής αλληλεπίδρασης υδροθερμικών ρευστών-πετρώματος ή μεταμορφικών γεγονότων συμβάλλοντας γενικότερα στην κατανόηση των μεταμαγματικών διεργασιών στον ανώτερο φλοιό. Το ισότοπο ^{238}U παρουσιάζει μέση συγκέντρωση στο φλοιό 1,8 ppm ενώ το ^{232}Th απαντά σε μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις (~12 ppm)(βλ. [εικ.1.5](#)). Η συνηθέστερη θέση τους είναι σε πλέγματα επουσιωδών ορυκτών (ζιρκόνιο, μοναζίτης, τιτανίτης, απατίτης) όξινων πλουτωνίων πετρωμάτων κυρίως γρανιτικής συστάσεως (Freshney, 2013; Pe-Piper and Piper, 2003).



Εικόνα 1.2: Διάγραμμα συντελεστή συσχέτισης R^2 που δείχνει το ποσοστό μεταβολής των συγκεντρώσεων του Th (ppm) που οφείλεται σε μεταβολές του U από δείγματα πλουτωνιτών του Ελλαδικού χώρου. Με μαύρα τετράγωνα και μαύρα τρίγωνα απεικονίζονται δείγματα εμπλουτισμένα και απεμπλουτισμένα σε ουράνιο αντίστοιχα. (Papadopoulos et. al. 2013)

1.2 Λανθανίδες (REE)

Λανθανίδες κατά IUPAC (1990) ονομάζονται τα δεκαπέντε στοιχεία από το λανθάνιο ως και το λουτέσιο, που τοποθετούνται στο περιοδικό σύστημα με βαθμιαία προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στα 4f τροχιακά (πίνακας 1.8). Παρόλο που το λανθάνιο δεν έχει ηλεκτρόνια στα 4f τροχιακά, συμπεριλαμβάνεται στην κατηγορία λόγω της ομοιότητας των ιδιοτήτων του με αυτές των υπόλοιπων λανθανιδών. Θα περίμενε κανείς μετά από την συμπλήρωση της υποστιβάδας

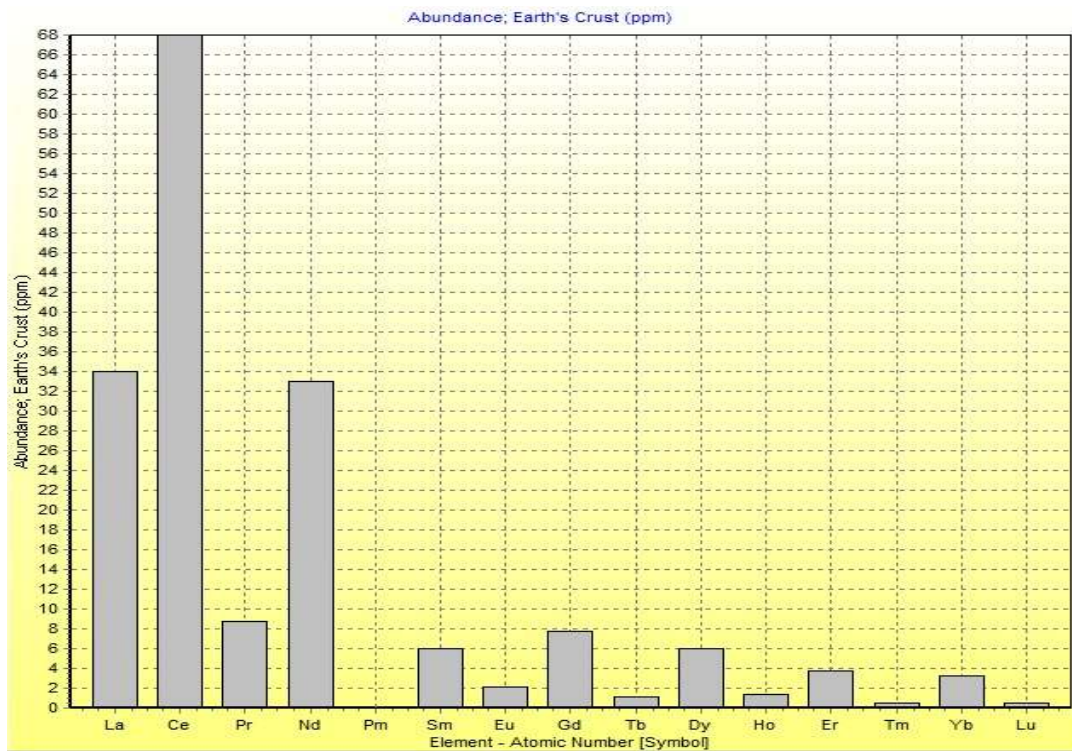
$6s(56\text{Ba})$ και μεταξύ των υποστιβάδων $4f (n+l=7)$ και $5d (n+l=7)$ να ευνοείται η συμπλήρωση της υποστιβάδας $4f$ που έχει τον μικρότερο κύριο κβαντικό αριθμό. Αυτό γίνεται όμως μετά την τοποθέτηση του πρώτου ηλεκτρονίου στην υποστιβάδα $5d (57\text{La})$, το οποίο τύποις και ουσία είναι στοιχείο μετάπτωσης. Από το επόμενο όμως στοιχείο (58Ce) μέχρι και το (70Y) τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στην υποστιβάδα $4f$ η οποία έχει ελαφρώς μικρότερη ενέργεια από την $5d$. Τα δύο επίμαχα στοιχεία 57La και 71Lu έχουν δομή στοιχείου μετάπτωσης, και απλά αποτελούν τις «παρενθέσεις» με τις οποίες ανοίγει και κλείνει ο τομέας f . Επειδή οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων εξαρτώνται από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια, οι λανθανίδες με τρία ηλεκτρόνια σε αυτή τη στιβάδα συμπεριφέρονται όπως τα τρισθενή μέταλλα (ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζουν, εκτός από το λανθάνιο το ύτριο και το σκάνδιο). Η μοναδική διαφορά μεταξύ των στοιχείων της εν λόγω ομάδας βρίσκεται στη διαφορετική ατομική ακτίνα, η οποία ελαττώνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού, εξαιτίας της ισχυρότερης έλξης που ασκεί ο πυρήνας στα γύρω από αυτόν ηλεκτρόνια, καθώς αυξάνουν τα θετικά φορτία που τον αποτελούν. Σε αυτή τη διαφορά της ατομικής ακτίνας και στις μικρές διαφορές συμπεριφοράς που προκύπτουν από αυτή στηρίζονται οι μέθοδοι για τον διαχωρισμό των στοιχείων της ομάδας. Παλαιότερα, η μοναδική μέθοδος διαχωρισμού των λανθανιδών ήταν η κλασματική κρυστάλλωση, μέθοδος μακρά και επίπονη. Αρκεί να αναφέρουμε ότι για τον διαχωρισμό μερικών στοιχείων χρειάστηκαν περίπου 40.000 επεξεργασίες διαδοχικών κρυσταλλώσεων. Από το 1945, οι ανιονικές ρητίνες έθεσαν στη διάθεση των χημικών πολύ πιο πρακτικές και λιγότερο δαπανηρές μεθόδους, οι οποίες κατέστησαν δυνατή την πρακτική εφαρμογή πολλών στοιχείων της ομάδας, εκτός από το δημήτριο, που το χρησιμοποιούσαν ήδη από καιρό.

Πίνακας 1.8: Φυσικοχημικές ιδιότητες Λανθανιδων (Greenwood and Earnshaw 1997):

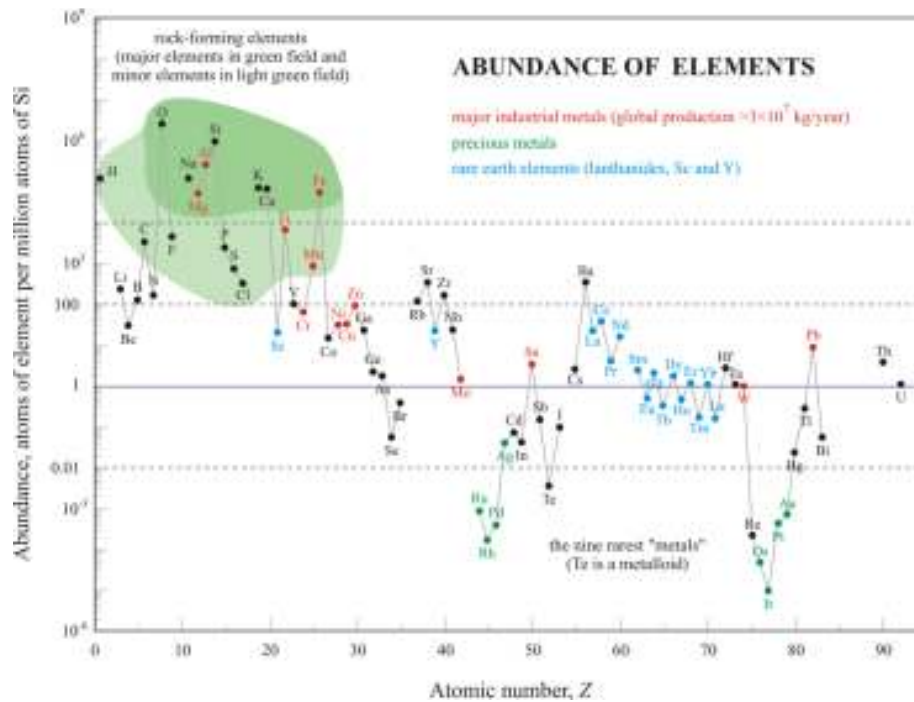
Chemical element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Atomic number	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Image															
Density (g/cm ³)	6.162	6.770	6.77	7.01	7.26	7.52	5.244	7.90	8.23	8.540	8.79	9.066	9.32	6.90	9.841
Melting point (°C)	920	795	935	1024	1042	1072	826	1312	1356	1407	1461	1529	1545	824	1652
Boiling point (°C)	3464	3443	3520	3074	3000	1794	1529	3273	3230	2567	2720	2868	1950	1196	3402
Atomic electron configuration*	5d ¹	4f ¹ 5d ¹	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴ 5d ¹
Metal lattice (RT)	dhcp	fcc	dhcp	dhcp	dhcp	**	bcc	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp	hcp
Metallic radius pm	162	181.8	182.4	181.4	183.4	180.4	208.4	180.4	177.3	178.1	176.2	176.1	175.9	193.3	173.8
Resistivity (25 °C) /μ Ohm cm	57-80 20 °C	73	68	64		88	90	134	114	57	87	87	79	29	79
mag susceptibility χ _{mol} /10 ⁻⁶ (cm ³ ·mol ⁻¹)	+95.9	+2500 (β)	+5530(α)	+5930 (α)		+1278(α)	+30900	+185000 (350 K)	+170000 (α)	+98000	+72900	+48000	+24700	+67 (β)	+183
Chemical element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Atomic number	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ln ³⁺ electron configuration* ^[10]	4f ⁰	4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
Ln ³⁺ radius (pm) ^[6]	103	102	99	98.3	97	95.8	94.7	93.8	92.3	91.2	90.1	89	88	86.8	86.1
Ln ⁴⁺ ion colour in aqueous solution ^[11]	—	Orange-yellow	Yellow	Blue-violet	—	—	—	—	Red-brown	Orange-yellow	—	—	—	—	—
Ln ³⁺ ion colour in aqueous solution ^[10]	Colorless	Colorless	Green	Violet	Pink	Pale yellow	Colorless	Colorless	V. pale pink	Pale yellow	Yellow	Rose	Pale green	Colorless	Colorless
Ln ²⁺ ion colour in aqueous solution ^[6]	—	—	—	—	—	Blood red	Colorless	—	—	—	—	—	Violet-red	Yellow-green	—

Η ονομασία "σπάνιες γαίες" που συχνά χρησιμοποιείται για την περιγραφή των λανθανιδών αποδόθηκε στη σπανιότητα που εμφανίζει η μορφή των οξειδίων τους, ωστόσο η χρήση του ονόματος έχει καταργηθεί από τον IUPAC, καθώς τα στοιχεία όχι μόνο δεν είναι σπάνια αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις βρίσκονται σε αφθονία στο φλοιό της γης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το Δημήτριο (Ce) που είναι το 26^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης, το Νεοδύμιο (Nd) που απαντά σε μεγαλύτερες ποσότητες από το χρυσό και το θούλιο (Tm) που ξεπερνά σε ποσότητες στοιχεία όπως το Ιώδιο (Aspinall, 2001). Οι σημαντικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι λανθανίδες έχουν ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται με ολοένα μαζικότερο τρόπο στην καινοτόμο βιομηχανία της υψηλής τεχνολογίας. Τα λείζερ, τα κινητά τηλέφωνα, οι οθόνες υγρών κρυστάλλων καθώς και οι νέες επιδόσεις των τελευταίας γενιάς τερματικών «μαζικής σύνδεσης» (iphone) οφείλονται εν μέρει στις ιδιότητες αυτών των στοιχείων. Ωστόσο, από τα στοιχεία αυτά εξαρτώνται και οι λεγόμενες «πράσινες» βιομηχανίες καθώς οι μπαταρίες των υβριδικών αυτοκινήτων, τα φωτοβολταϊκά, οι λαμπτήρες χαμηλής κατανάλωσης και οι τουρμπίνες των ανεμογεννητριών στηρίζονται σε μέταλλα όπως το νεοδύμιο (Nd), το λουτέσιο (Lu), το δυσπρόσιο (Dy), το ευρώπιο (Eu) και το τέρβιο (Tb). Επιπλέον, οι λανθανίδες αποτελούν πολλά υποσχόμενους καταλύτες για τη διύλιση του πετρελαίου, ενώ η αμυντική βιομηχανία τις χρησιμοποιεί σε κρίσιμα οπτικά συστήματα, όπως πύραυλους τύπου Cruz, τηλεκατευθυνόμενα πυρομαχικά, ραντάρ και υψηλής τεχνολογίας θωρακίσεις.

Η παγκόσμια ζήτηση σπάνιων γαιών αυξάνεται κάθε χρόνο με ρυθμό που ξεπερνάει το 10% περνώντας μέσα σε μια δεκαετία μόνο από τους 40.000 τόνους στους 120.000 ετησίως (McGill, 2005). Με βάση τις εκτιμήσεις των περισσότερων οικονομικών αναλυτών, η αμερικανική, η ιαπωνική και η ευρωπαϊκή βιομηχανία είναι άμεσα εξαρτημένες από τα στοιχεία της ομάδας των λανθανιδών. Το 2010, το 97% από τους 125.000 τόνους σπάνιων γαιών που εξορύσσονταν στον πλανήτη προέρχονταν από την Κίνα γεγονός που εξηγεί και την επίμονη προσπάθεια να εκμεταλλευτεί το πλεονέκτημά της μέσα στο παγκόσμιο οικονομικό στερέωμα (Livergood R. 2010).



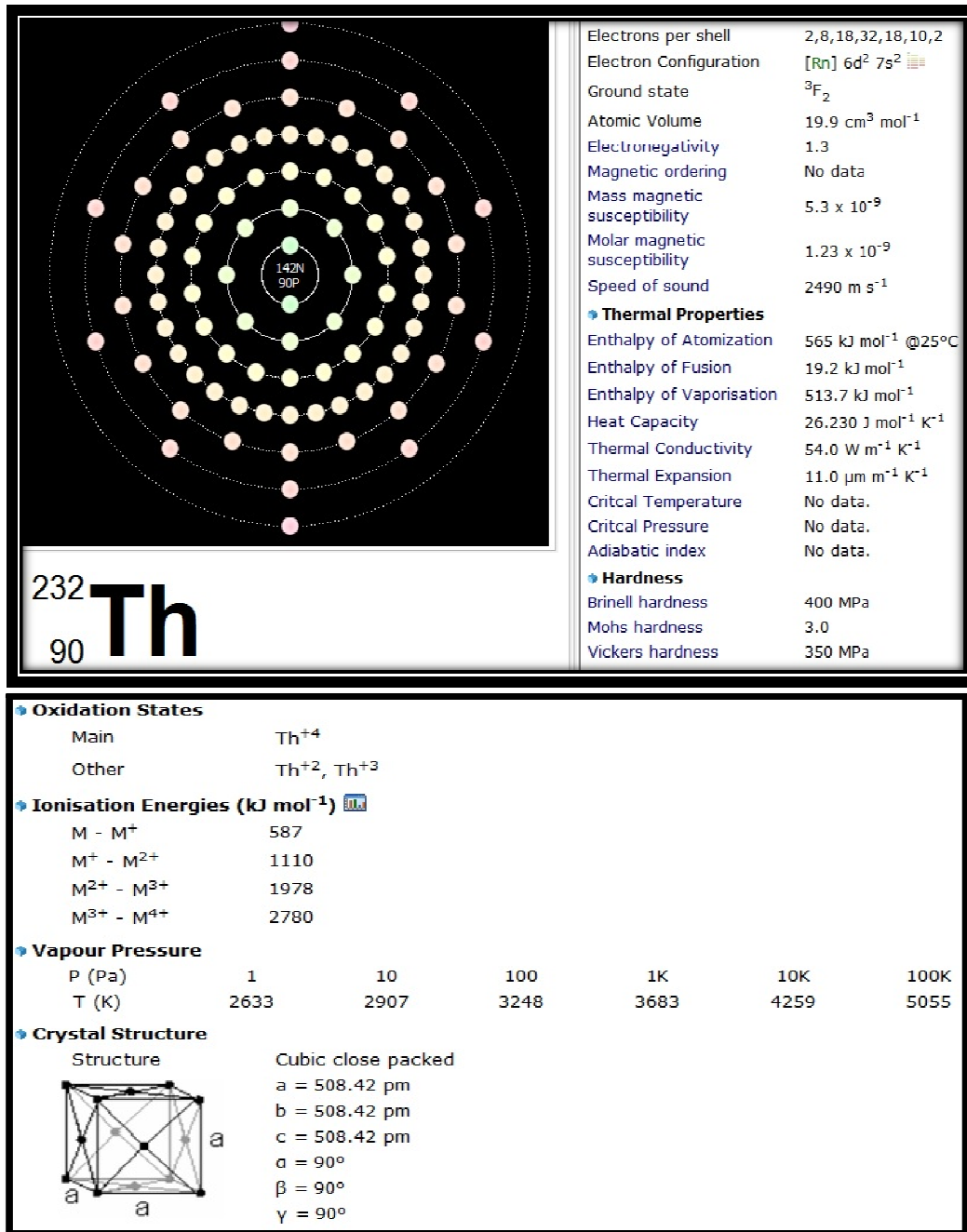
Σχήμα 1.9: Ποσοτική κατανομή των λανθανιδών στο φλοιό της γης (Freshney, 2013)



Σχήμα 1.10: Ποσοτική κατανομή λανθανιδών στο φλοιό της γης σε σύγκριση με την αντίστοιχη για τα σημαντικότερα μέταλλα (Hedrick, 2001)

1.3 Γεωχημεία Th

Το Θόριο ή Θώριο (Th) είναι ένα φυσικό ραδιενεργό μέταλλο, που ανήκει στις Ακτινίδες, με ατομικό αριθμό 90, ατομικό βάρος 232,0381, θερμοκρασία τήξης 1.842 °C και θερμοκρασία βρασμού 4788 °C. Ανακαλύφθηκε το 1828 παίρνοντας το όνομά του από τον Θωρ, θεότητα του κεραυνού και της αστραπής στη Γερμανική και Σκανδιναβική μυθολογία. Στη φύση το μόνο ισότοπό του που ανευρίσκεται είναι το ^{232}Th , που διασπάται με εκπομπή σωματίου α και έχει ημιζωή 14,05 δισεκατομμύρια χρόνια. Εκτιμάται ότι είναι τουλάχιστον τρεις έως πέντε φορές πιο άφθονο από το ουράνιο στο φλοιό της γης και συνήθως είναι παραπροϊόν εξόρυξης λανθανιδών από μοναζίτες και αλλανίτες. Χρησιμοποιήθηκε κατά καιρούς ως πηγή φωτός σε λάμπες φωτισμού και ως υλικό για κράματα με άλλα μέταλλα, εφαρμογές που σταμάτησαν όμως, όταν αναπτύχθηκαν ανησυχίες για τη ραδιενέργειά του. Παρόλο που το θώριο έχει 6 φυσικά ισότοπα κανένα από αυτά τα δεν είναι σταθερό, ωστόσο, με εξαίρεση το ισότοπο, ^{232}Th που είναι σχετικά σταθερό, με χρόνο ημιζωής 14.050 Ma, πολύ μεγαλύτερο από την ηλικία της γης και ελαφρώς μεγαλύτερο από την γενικά αποδεκτή ηλικία του σύμπαντος (περίπου 13800 Ma) (Audi et al. 2003). Το ισότοπο αυτό είναι το μακροβιότερο όλων των ισοτόπων με περισσότερα από 83 πρωτόνια και αποτελεί σχεδόν εξ'ολοκλήρου το φυσικό θόριο. Ως εκ τούτου, το θόριο είναι γενικά θεωρείται ότι είναι μονονουκλιδικό (Audi et al. 2003; de Laeter et al. 2000; Wieser, 2006). Ωστόσο, σε μεγάλα βάθη των ωκεανών το ισότοπο ^{230}Th παίζει όλο και σημαντικότερο ρόλο, γεγονός που οδήγησε τον IUPAC σε επαναχαρακτηρισμό του θορίου ως βιονουκλιδικό στοιχείο το 2013. Στην πραγματικότητα, σε κοιτάσματα ουρανίου με χαμηλές συγκεντρώσεις θορίου μπορεί να επέλθει διαχωρισμός και να παραχθούν δείγματα θορίου εκ των οποίων πάνω από το ένα τέταρτο θα είναι ^{230}Th (Wickleder, 2002). Σε ότι αφορά το ατομικό βάρος του παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ισοτοπική σύνθεση, που αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από το σταθερο ισότοπο ^{232}Th και λιγότερο από το ^{230}Th , με αποτέλεσμα να μπορεί να δοθεί ατομική μάζα, η οποία είναι 232.0377 u.



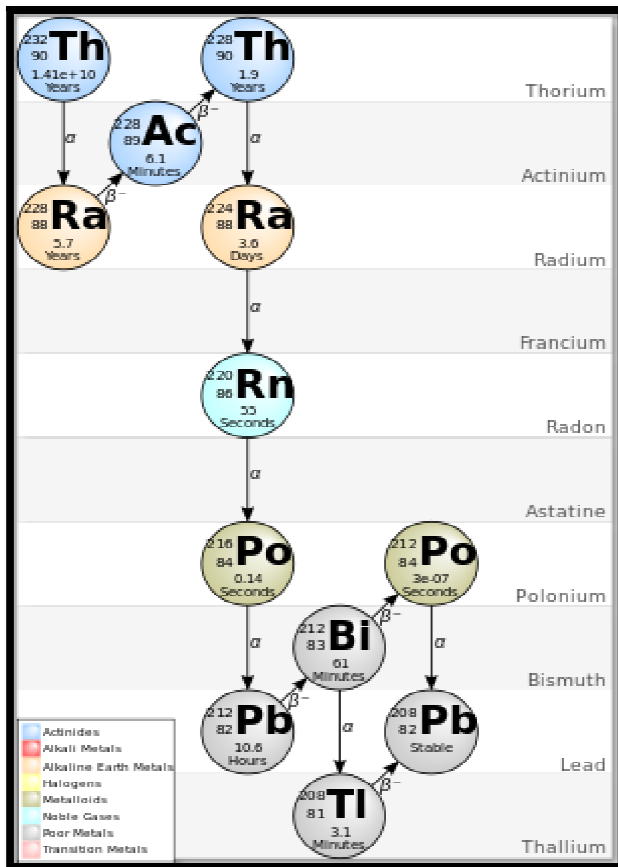
Σχήμα 1.11: Δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες του Θορίου (Freshney, 2013)

Το ²³²Th είναι το μακροβιότερο ισότοπο στην αλυσίδα αποσύνθεσης 4n η οποία περιλαμβάνει ισότοπα με μαζικό αριθμό διαιρούμενο με το 4, αρχίζοντας με τη

διάσπαση άλφα του ^{232}Th σε ^{228}Ra , και καταλήγοντας στο σταθερό ^{208}Pb . Η μακροζωία του σταθερού ισότοπου σημαίνει ότι τα υπόλοιπα ισότοπα της αλυσίδας εξακολουθούν να υπάρχουν στη φύση ως ραδιενεργά νουκλίδια έχοντας όμως πολύ μικρό χρόνο ημιζωής (Audi et al. 2003). Ως εκ τούτου, φυσικά δείγματα θορίου δύναται μέσω χημικής επεξεργασίας να οδηγήσουν στην εξαγωγή των χρήσιμων θυγατρικών νουκλιδίων του, όπως ο μόλυβδος-212 (^{212}Pb), που χρησιμοποιείται στην πυρηνική ιατρική για τη θεραπεία του καρκίνου (U.S.G.S., 2012). Αν και διαφορετικά τα ισότοπα του θορίου συμπεριφέρονται πανομοιότυπα χημικά, πλην ορισμένων διαφορών στις φυσικές τους ιδιότητες όπως για παράδειγμα, οι πυκνότητες των ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th , και ^{232}Th σε $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ αντίστοιχα που είναι 11.524, 11.575, 11.626, και 11.727. Το ισότοπο ^{229}Th αναμένεται να είναι σχάσιμο με κρίσιμη μάζα των 2839 kg, αν και με ανακλαστήρες χάλυβα, η τιμή αυτή μπορεί να μειωθεί στα 994 kg (I.R.S.N. 2001). Αντιθέτως το σταθερό ^{232}Th , δεν είναι σχάσιμο αλλά γόνιμο, καθώς μπορεί να μετατραπεί σε σχάσιμο ^{233}U , συλλαμβάνοντας νετρόνια.

Τα ορυκτά του θορίου εμφανίζονται στις περισσότερες περιοχές της γης καθώς το θόριο είναι πολύ πιο άφθονο στο φλοιό από ό,τι όλα τα ισότοπα του ουρανίου μαζί (Wickleder, 1997). Εξαιτίας της ραδιενέργειας που παρουσιάζει, τα ορυκτά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες θορίου εμφανίζουν συχνά μεταμικτικότητα, με την κρυσταλλική τους δομή, να έχει μερικώς ή ολικώς καταστραφεί από ακτινοβολία άλφα που παράγεται κατά τη ραδιενεργό διάσπαση του θορίου (Woodhead et al., 1991). Ένα ακραίο παράδειγμα είναι ο εκανίτης ((Ca, Fe, Pb)₂(Th, U)Si₈O₂₀), που σχεδόν ποτέ δεν εμφανίζεται σε μη-μεταμικτική μορφή καθώς το θόριο αποτελεί βασικό μέρος της χημικής του σύνθεσης (Szymanski et al. 1982). Η πιο σημαντική εμπορική πηγή του θορίου, είναι οι μοναζίτες επειδή εμφανίζονται σε μεγάλα κοιτάσματα ανά τον κόσμο και περιέχουν περίπου 2,5% θόριο. Πρόκειται για χημικά αδρανή φωσφορικά ορυκτά με υψηλό ειδικό βάρος που απαντούν κυρίως σε παράκτιες άμμους. Η χαμηλή αντιδραστικότητά τους καθιστά δύσκολη την εξαγωγή του θορίου από το πλέγμα τους (Wickleder, 1997). Σημαντικές πηγές θορίου επίσης αποτελούν οι αλλανίτες (0,1-2%) και τα ζirkόνια

(έως 0,4%). Το διοξείδιο του θορίου εμφανίζεται ως το σπάνιο ορυκτό θοριανίτης και συνήθως περιέχει έως και 12% ThO_2 . Ωστόσο, επειδή είναι ισοτυπικός με διοξείδιο του ουρανίου, τα δύο οξειδία των ακτινιδών μπορούν να σχηματίσουν ένα κράμα στερεάς κατάστασης με το όνομα του ορυκτού-συσσωματώματος να αλλάζει ανάλογα με το περιεχόμενο σε ThO_2 . Ο θορίτης, ή το πυριτικό θόριο (ThSiO_4), έχει επίσης μια υψηλή περιεκτικότητα και είναι το ορυκτό στο οποίο θόριο ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά. Όταν το θόριο αντιδρά με πυριτικά ορυκτά, τα ιόντα Th^{4+} και SiO_4^{4-} συχνά αντικαθίστανται με το M^{3+} ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$) ενώ με φωσφορικά (PO_4^{3-}) αντιστοίχως (Wickleder, 1997).

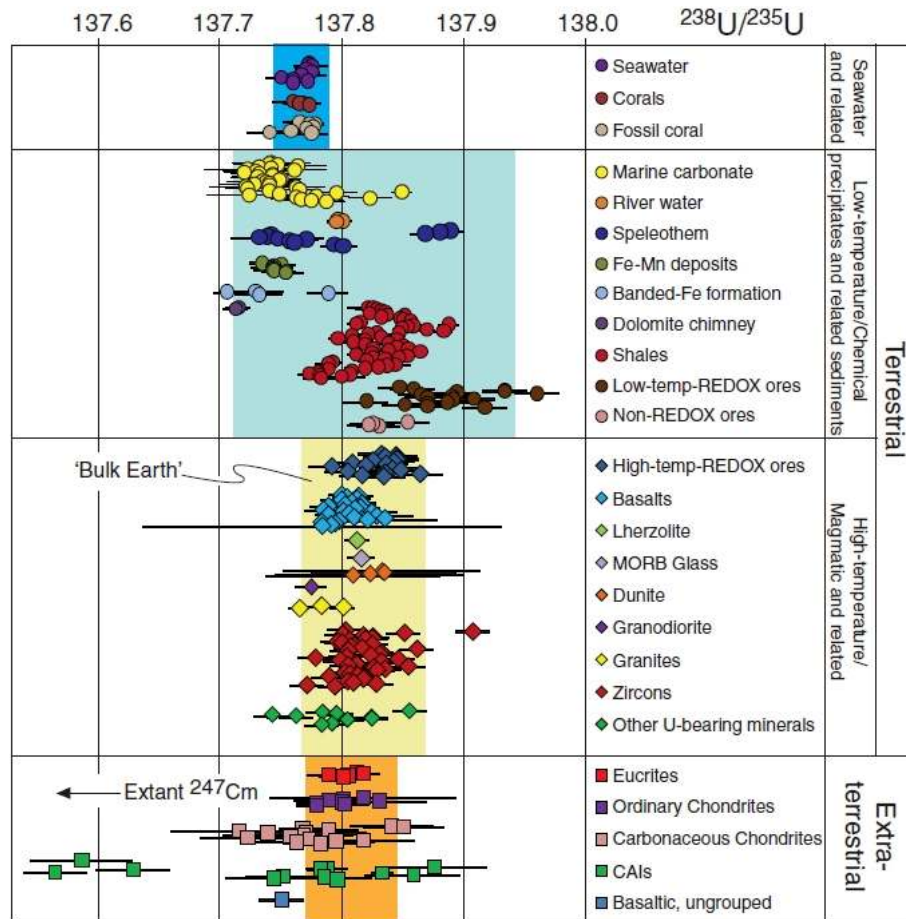


Σχήμα 1.12: Σειρά ραδιενεργών διασπάσεων του θορίου (Lederer and Hollander 1968)

1.4 Γεωχημεία U

Το U συνίσταται στη φύση με αριθμούς οξείδωσης +2, +3, +4, +5 και +6. Συνήθως όμως εμφανίζεται ως τετρασθενές και εξασθενές. Όπως έχει αναφερθεί, σχηματίζει δύο ραδιενεργές σειρές, του ^{238}U και του ^{235}U . Από τα ισότοπα του U το πιο άφθονο στη φύση είναι το ^{238}U , που αντιστοιχεί στο 99,3% περίπου του συνολικού U (Cuney and Kyser 2009).

Τα ισότοπα του U στη φύση είναι το ^{238}U (99,2746%), το ^{235}U (0,72%) και το ^{234}U (0,0054%). Η ημιπερίοδος ζωής του ^{238}U είναι συγκρίσιμη με την ηλικία της Γης ($4,47 \times 10^9$ a). Το ^{235}U έχει ημιπερίοδο ζωής περίπου $7,04 \times 10^8$ a. Το ^{234}U είναι προϊόν διάσπασης του ^{238}U , έχει πολύ μικρότερη ημιπερίοδο ζωής από τ' άλλα δύο ισότοπα του U και παρουσιάζει παρόμοια χημική συμπεριφορά μ' αυτά. Εξαιτίας της μικρότερης ημιπεριόδου ζωής και ανάλογα με την ηλικία του πετρώματος οι συγκεντρώσεις ^{234}U μπορεί να παρουσιάζουν διακυμάνσεις στην περίπτωση που τα ισοτοπικά συστήματα, επηρεαστήκαν από υπόγεια νερά ή διακυμάνσεις διάβρωσης.



Σχήμα 1.13: Απεικόνιση του λόγου $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ που έχει μετρηθεί σε ποικίλα γεωλογικά και εξωγήινα υλικά (Heiss et al., 2012). Η κίτρινη ζώνη απεικονίζει το πεδίο “Ολική Γή” (Bulk Earth) το οποίο έχει βασιστεί σε γήινα/υψηλών θερμοκρασιών δεδομένα, που περιέχονται σε ευκίτες και συνηθισμένους χονδρίτες. Το θαλάσσιο νερό και σχετικά ιζήματα δείχνουν έναν συστηματικό εμπλουτισμό σε ^{235}U συγκρινόμενο με το πεδίο της «Ολικής Γής» (bulk)

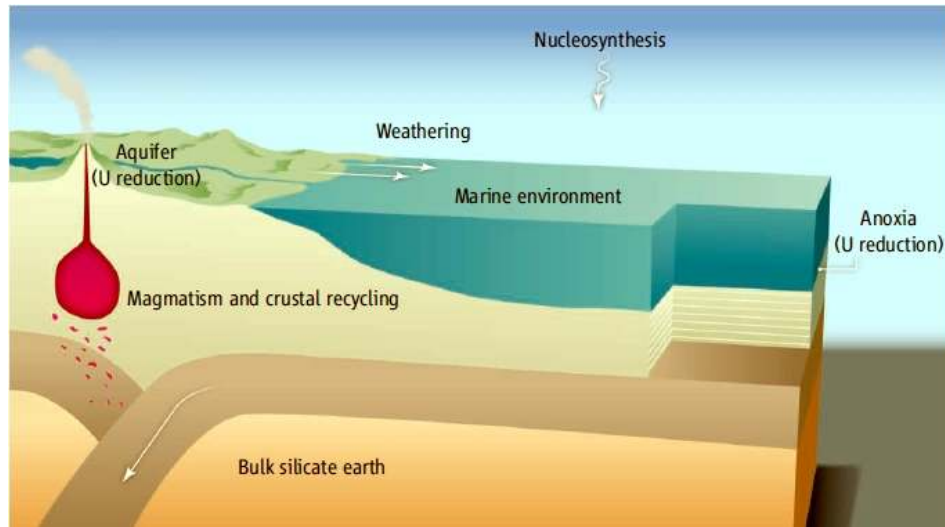
Στην τετρασθενή του μορφή, το U έχει ιοντική ακτίνα 1,05 Å και ιοντικό δυναμικό 4. Σε αυτή την περίπτωση, συμπεριφέρεται ως ένα μεγάλο μεγέθους λιθόφιλο και είναι γεωχημικά μη ευκίνητο. Το U^{4+} μπορεί να αντικαταστήσει το Th^{4+} , Zr^{4+} , στις σπάνιες γαίες, το Ca^{+2} και τον Fe^{+2} και εμφανίζεται κυρίως σε οξείδια, σε άνυδρες φωσφορικές και πυριτικές ενώσεις. Εμφανίζεται έτσι σαν επουσιώδες στοιχείο,

αντικαθιστώντας κάποια άλλα όπως το ζirkόνιο, ο αλλανίτης, ο μοναζίτης, ο τιτανίτης και όπως θα δούμε πιο εκτεταμένα παρακάτω στον απατίτη. Παρόλο που πολλά σύνθετα οξείδια περιέχουν Nb, Ta και Tl, το U^{4+} δεν αντικαθιστά τα στοιχεία αυτά (Langmuir, 1978). Στην εξασθενή του μορφή, το U έχει αρκετά μικρότερη ιοντική ακτίνα (0,80Å) σε σχέση με την τετρασθενή και ιοντικό δεσμό 7. Γεωχημικά είναι ευκίνητο, όπως και το $(UO_2)^{2+}$, το οποίο δημιουργείται κατά την αντίδραση:



Το $(UO_2)^{2+}$ έχει πολύ διαφορετική χημική συμπεριφορά από το U^{4+} καθώς είναι πολύ πιο ευκίνητο από αυτό. Το U με την μορφή $(UO_2)^{2+}$, συνδυάζεται με πολλά κατιόντα και ανιόντα και σχηματίζει διάφορες ορυκτές φάσεις. Εμφανίζεται σε διάφορα ορυκτά όπως ο ουρανινίτης (UO_2), ο βρανερίτης (U, Ce, Ca)(Ti, Fe) $_2O_6$, ο κοφφινίτης $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, ο ωτουνίτης $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$, και ο καρνοτίτης $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

Το U^{6+} βρίσκεται στα περισσότερα ορυκτά του U (Adams et. al, 1959), αλλά αυτά εντοπίζονται κυρίως επιφανειακά, στις ζώνες οξειδωσης και διάβρωσης. Για το λόγο αυτό είναι πιθανόν κάτω από την ζώνη οξειδωσης και διάβρωσης. Για το λόγο αυτό, είναι πιθανό κάτω από τη ζώνη οξειδωσης, το U να βρίσκεται στην τετρασθενή του μορφή. Οι χημικές συνθήκες στις οποίες το U^{4+} οξειδώνεται σε U^{6+} (συνήθως στην μορφή του $(UO_2)^{2+}$, επηρεάζονται από το δυναμικό οξειδωσης (Eh), το pH, τη χημική σύσταση, την θερμοκρασία και την πίεση. Ανάλογα με το pH και την παρουσία διαφόρων ιόντων, μπορούν να σχηματιστούν ανθρακικές, φωσφορικές, θειικές, φθοριούχες και πυριτικές ενώσεις του Ουρανίου (Langmuir, 1978).



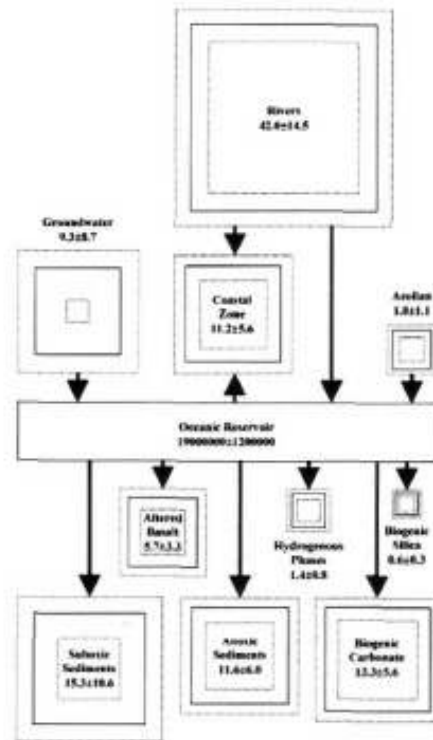
Σχήμα 1.14: Κύκλος του U ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) στο περιβάλλον (Stirling, 2012)

Όσον αφορά το U σε θερμά ρευστά, απολιθωμένα υδροθερμικά συστήματα υποδεικνύουν μεταφορά U και την δημιουργία υδροθερμικών αποθέσεων U (George-Aniel et al., 1991). Μαγματικά ή υδροθερμικά ρευστά συμβάλλουν στην στοιχειακή κλασμάτωση U και Th όταν υπάρχει αφθονία σε πτητικά (Keppler and Wyllie 1990). Η μεταφορά του U αποδεικνύεται από αναλύσεις ρευστών από θερμές πηγές (Michard et al., 1983; Chen and Wasserburg 1986) καθώς και ρευστών εγκλεισμάτων (Irwin and Roedder, 1995).

Ένα γνωστό παράδειγμα αλληλεπίδρασης του U με θερμά ύδατα είναι ο φυσικός πυρηνικός "αντιδραστήρας" στο Όκλο της Γκαμπόν. Στην ουσία το νερό έδρασε σαν επιβραδυντής νετρονίων. Τα ταχέα νετρόνια (όπως αποτελούν προϊόν ραδιενεργού διάσπασης του ^{238}U) επιβραδύνονται σε θερμικά, αποβάλλοντας την ενέργεια τους. Κατ' αυτό τον τρόπο πραγματοποιούνται αλυσιδωτές διασπάσεις του ^{235}U . Το φαινόμενο του φυσικού αντιδραστήρα ανακαλύφθηκε από την διαφοροποίηση της τιμής της ισοτοπικής αναλογίας $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ στην περιοχή του Όκλο. Οι θερμοκρασίες του νερού στις εξωτερικές ζώνες έφταναν τους 250°C και στις ζώνες του "αντιδραστήρα" τους 400°C . Ανάλογα με την ύπαρξη ή έλλειψη νερού λόγω της αυξομείωσης θερμοκρασίας και βάσει των παραπάνω φυσικών ιδιοτήτων του νερού, προκλήθηκαν αλληπάλληλοι κύκλοι αλυσιδωτών αντιδράσεων (Janeczek,

1999). Η ανακατανομή του U από θερμά υδατικά διαλύματα προκαλεί την αλλαγή της ορυκτοχημικής σύστασης διαφόρων παραγενέσεων και μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα όταν πρόκειται για χρονολόγηση U-Pb. Η ηλικία που θα υπολογιστεί σε αυτή την περίπτωση αναφέρεται στο γεγονός της ιοντικής διάχυσης που προήλθε από την αλληλεπίδραση του ορυκτού με τα θερμά διαλύματα (μεταμορφικές - υδροθερμικές διαδικασίες) και δεν θα αναφέρεται στην ηλικία κρυστάλλωσης του ορυκτού. Συμπληρώνοντας, η μικρή ιοντοανταλλακτική ικανότητα του U μεταξύ πετρωμάτων και υδατικών διαλυμάτων καθιστά την ραδιενεργό σειρά U ως κύριο μέσο γεωχρονολόγησης.

Το ουράνιο σε θαλάσσια περιβάλλοντα καθιζάνει με διάφορους μηχανισμούς, εξαρτώμενο από τις χημικές συνθήκες που επικρατούν στο υδατικό σύστημα (Eh, pH, συγκεντρώσεις οργανικών ενώσεων κ.α.). Μπορεί να εμφανισθεί σε ιζήματα σε μεγάλες συγκεντρώσεις όταν αυτά σχετίζονται με ενεργές ράχεις, με υδροθερμική δραστηριότητα ή με αναγωγικά περιβάλλοντα που επικρατούν σε απομονωμένες λεκάνες (Mo et al. 1973). Καθώς το μέταλλο αποτελεί προϊόν διάβρωσης των ηπειρωτικών σχηματισμών (από ορυκτά που το εμπεριέχουν ως κύριο στοιχείο ή πρόσμειξη) μετακινείται οξειδωμένο στην εξασθενή μορφή του (U(VI), ως υδροξυλιομένα ή/και ενυδατωμένα σύμπλοκα ανιόντα του ουρανυλίου, μέσω του υδρογραφικού δικτύου καταλήγοντας στα θαλάσσια συστήματα. Το συνολικό ωκεάνιο ισοζύγιο του U έχει αναφερθεί από τους Barnes and Cochran (1990) και Dunk et al. (2002).



Σχήμα 1.15: Το ωκεάνιο ισοζύγιο U (Dunk et al. 2002)

Μελέτες των [Algeo and Maynard \(2004\)](#) δείχνουν ότι το U σε οξικές-υποξικές συνθήκες επικρατεί και σαν U(VI) σε μορφή ανθρακικών συμπλοκών ουρανυλίου $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Η διαδικασία αυτή δικαιολογείται βάσει της υδατικής χημείας ουρανίου για συνθήκες $E_h > 0$ και ουδέτερο-όξινο pH. Όταν εισέλθει σε αναγωγικές συνθήκες, το ουράνιο ανάγεται σε U(IV) με ταυτόχρονη καταστροφή των συμπλοκών και δέσμευση αυτού στην διεπιφάνεια ιζήματος-νερού, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν συγκεντρώσεις οργανικής ύλης που προσροφούν το μέταλλο ([Langmuir 1997](#), [Barnes and Cochran 1990](#), [Klinkhammer and Palmer 1991](#))

Πιο αναλυτικά σε οξικές-υποξικές συνθήκες το U υπάρχει ως U(VI) υπό τη μορφή του χημικά ανενεργού ανθρακικού συμπλόκου ιόντος $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ και ο εμπλουτισμός του είναι περιορισμένος με αποτέλεσμα τα ιζήματα των σύγχρονων ηπειρωτικών περιθωρίων να περιέχουν μόνο 1-10 ppm U. Κατά τον γεωχημικό του

κύκλο και την μετακίνηση από τις ηπείρους προς τους ωκεανούς, σε ανοξικές συνθήκες ανάγεται σε U(IV) σχηματίζοντας το ισχυρά διαλυτό ιόν UO_2^* ή και λιγότερο διαλυτά σύμπλοκα με F ($UF_4(aq)$, UF_3^+ , UF_5^-). Η απομάκρυνση του από την υδατική φάση στο ίζημα επιταχύνεται με τον σχηματισμό ενώσεων του μετάλλου με χουμικά οξέα και με διάχυση κατά μήκος της διεπιφάνειας ιζήματος-νερού και καθίζηση κρυσταλλικού ουρανινίτη (UO_2) ή μιας μετασταθούς πρώιμης φάσης (Algeo and Maynard 2004). Έτσι, ενώ σε οξικό θαλάσσιο περιβάλλον το U υπάρχει, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ως $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ μπορεί εύκολα να αναχθεί σε ανοξικό περιβάλλον όπου επικρατούν θαλάσσια ιζήματα στα οποία οξειδώνεται η οργανική ύλη. Η αναγωγή του U και η απομάκρυνση του από το διάλυμα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε κάποιο βάθος μέσα στο ίζημα όπου και το πορυχό νερό είναι μειωμένο (Barnes and Cochran 1990). Η αναγωγή του ουρανίου τοποθετείται χρονικά ανάμεσα από την αναγωγή του Mn και του Fe. Οπότε η μείωση της συγκέντρωσης του Mn από τα ύδατα προηγείται της μείωσης U που μεταφέρεται στην διεπιφάνεια ιζήματος-νερού και στην συνέχεια διαχέεται στο ίζημα (Barnes and Cochran, 1990). Η αναγωγή του U ενισχύεται κατά πολύ από το HS^- με αποτέλεσμα να έχουμε την μεγαλύτερη απομάκρυνση ουρανίου στα βαθιά πελαγικά πορικά νερά (αυξημένο HS^-) από τα πελαγικά πορικά νερά (Barnes and Cochran, 1990).

Το ουράνιο μπορεί να προσροφηθεί σε οξυ-υδροξείδια και οξείδια του Fe (π.χ. αιματίτης) παρουσία χουμικών οξέων σε υδατικό διάλυμα χαμηλού pH, όπως αναφέρεται από τους Lenhart and Honeyman (1999). Η συμβολή της οργανικής ύλης στην κοιτασματογένεση ουρανίου αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα, καθώς είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο. Συμμετέχει στην αναγωγή του ουρανίου από U(VI) σε U(IV), καταστρέφοντας με την σειρά του τα σύμπλοκα ανθρακικών και υδροξυλίων, ενώ μετακινείται προς την διεπιφάνεια νερού-ιζήματος (Spirakis, 1996). Συγκεκριμένα η καθίζηση του μετάλλου στηρίζεται από την δημιουργία συμπλοκών οργανικών ενώσεων (χουμικά οξέα) περαιτέρω της αναγωγής αυτού. Η σημασία των οργανικών ενώσεων στην υψηλή συγκέντρωση ουρανίου σε θαλάσσια ιζήματα επικροτείται από την μελέτη των Mangini et al. (2001), αναφέροντας την

συνάρτηση της συγκέντρωσης του ουρανίου με υψηλές τιμές ροής ιζηματογένεσης οργανικής ύλης (organic flux). Η αναγωγή όμως μπορεί να γίνει και μέσω του HS^- το οποίο είναι προϊόν αναγωγής του S από την οργανική ύλη. Κατά την παρουσία ανοξικών συνθηκών, η αναγωγή του ουρανίου το οδηγεί σε συγκεντρώσεις στα ιζήματα (σύμπλοκα U-οργανικής ύλης, συγκεντρώσεις οξειδίων ουρανίου) και προστατεύεται από την οργανική ύλη χωρίς να οξειδωθεί. Αυτό συμβαίνει όταν μετά την καθίζηση του ουρανίου στο ίζημα η οργανική ύλη διατηρεί αναγωγικό περιβάλλον για την προστασία και διατήρηση του μετάλλου στην παρούσα κατάσταση από πιθανές αλλαγές στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες (Mangini et al. 2001). Το Mn που βρίσκεται στο θαλάσσιο περιβάλλον, αφού αναχθεί συγκεντρώνεται διαλυμένο στα ενδοπορικά νερά των ιζημάτων. Όταν επικρατήσουν όξινες συνθήκες, το Mn σχηματίζει οξείδια και πολλές φορές συνεισφέρει στην κρυσταλλική δομή τους μία ποσότητα ουρανίου (Mangini et al. 2001). Βάσει των Tebo et al. (2004) η ορυκτογένεση οξειδίων μαγγανίου ενισχύεται από την παρουσία βακτηριακών κοινωνιών στα περιβάλλοντα ιζηματογένεσης.

1.5 Η παρουσία ακτινιδών και λανθανιδών σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου (αλλανίτη)

Ο αλλανίτης ανήκει στα σωροπυριτικά ορυκτά, εντός της ευρύτερης ομάδας του επιδότου και συνήθως παρουσιάζει σημαντικό περιεχόμενο σε λανθανίδες. Το ορυκτό εμφανίζεται κυρίως σε μεταμορφωμένα πετρώματα, παράκτιες άμμους και φελσικά πυριγενή πετρώματα, έχοντας ως γενικό τύπο $\text{A}_2\text{M}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} [\text{OH}]$, όπου οι θέσεις A μπορεί να περιέχουν μεγάλα κατιόντα όπως Ca^{2+} , Sr^{2+} και στοιχεία λανθανιδών ενώ το πεδίο M συνήθως καταλαμβάνεται από Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , ή Mg^{2+} (Dollase, 1971). Ωστόσο, μεγάλη ποσότητα πρόσθετων στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων των Th, U, Zr, P, Ba, Cr έχει συχνή παρουσία στο πλέγμα του ορυκτού. Αν και μικρές ποσότητες λανθανιδών παρατηρούνται στα περισσότερα ορυκτά της ομάδας του επιδότου, στους αλλανίτες και τα συναφή ορυκτά (δισακισίτη, φεριαλλανίτη, δολλασίτη, χριστοβίτη και ανδροσίτη) οι

λανθανίδες αποτελούν σημαντικά δομικά στοιχεία. Το κυριότερο χαρακτηριστικό της παρουσίας των σπάνιων γαιών στα ορυκτά της ομάδας του επιδότου είναι ότι οι οκταεδρικές θέσεις Μ καταλαμβάνονται από δισθενή κατιόντα (Gieré and Sorensen 2004).

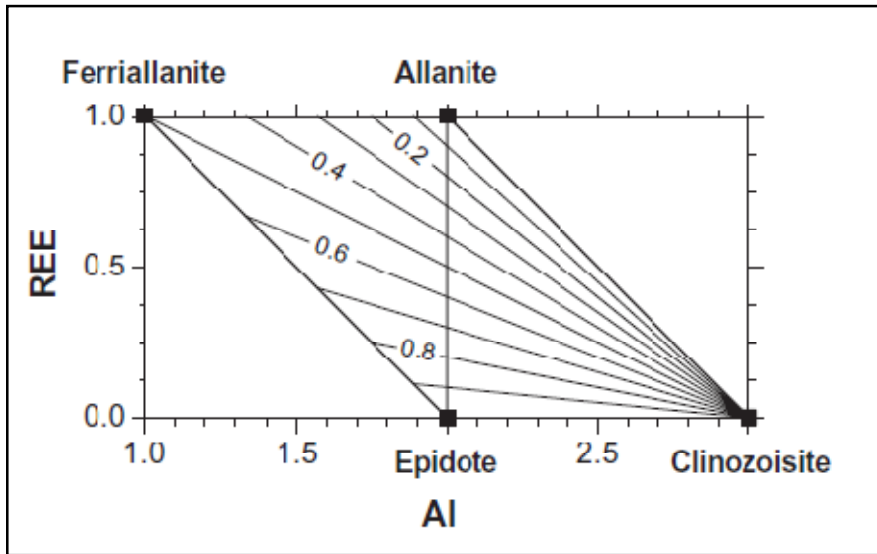
Πίνακας 2.7: Θέσεις REE για τα συναφή ορυκτά του αλλανίτη καθώς και τα υπόλοιπα ορυκτά της ομάδας του επιδότου (Gieré and Sorensen 2004).

	A(1)	A(2)	M(1)	M(2)	M(3)	T	O(4)	
Clinzoisite	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Epidote	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Piemontite	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Mn ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Allanite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Dissakisite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Ferriallanite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Oxyallanite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	O
Dollaseite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Si ₃ O ₁₁	F	OH
Khristovite	Ca ²⁺	REE ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Si ₃ O ₁₁	F	OH
Androsite	Mn ²⁺	REE ³⁺	Mn ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH

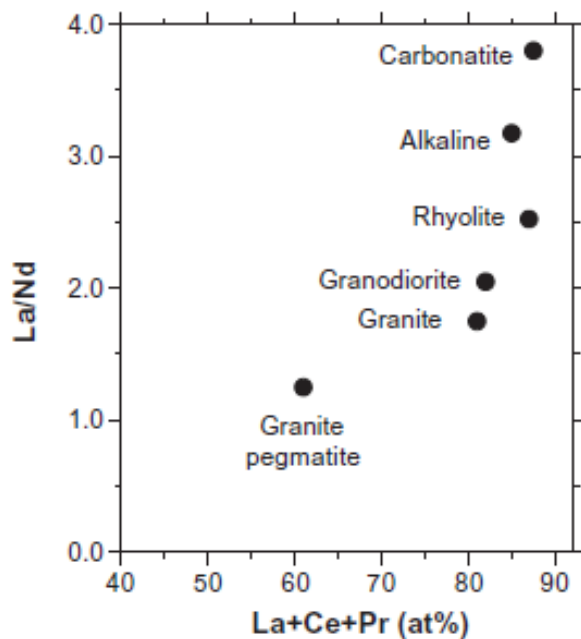
Οι χημικές σχέσεις μεταξύ φεριαλλανίτη, αλλανίτη, επιδότου και κλινοζοισίτη απεικονίζονται σε ένα εξιδανικευμένο REE - Al διάγραμμα (εικ 2.8), όπου τα ορυκτά απαντούν ως τέσσερα ακραία μέλη και προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Petrák et al. (1995). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των αναλογιών των Fe³⁺ και Fe²⁺ σε στερεά διαλύματα καθώς παριστάνει γραφικά τη διπλή υποκατάσταση:

$REE^{3+} Fe^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+} Fe^{3+}$ στο επίδοτο και τον αλλανίτη,

καθώς και τη σχέση ανταλλαγής $REE^{3+} Fe^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+} Al^{3+}$, στον κλινοζοισίτη (Khvostova 1963, Ploshko, Bogdanova 1963).



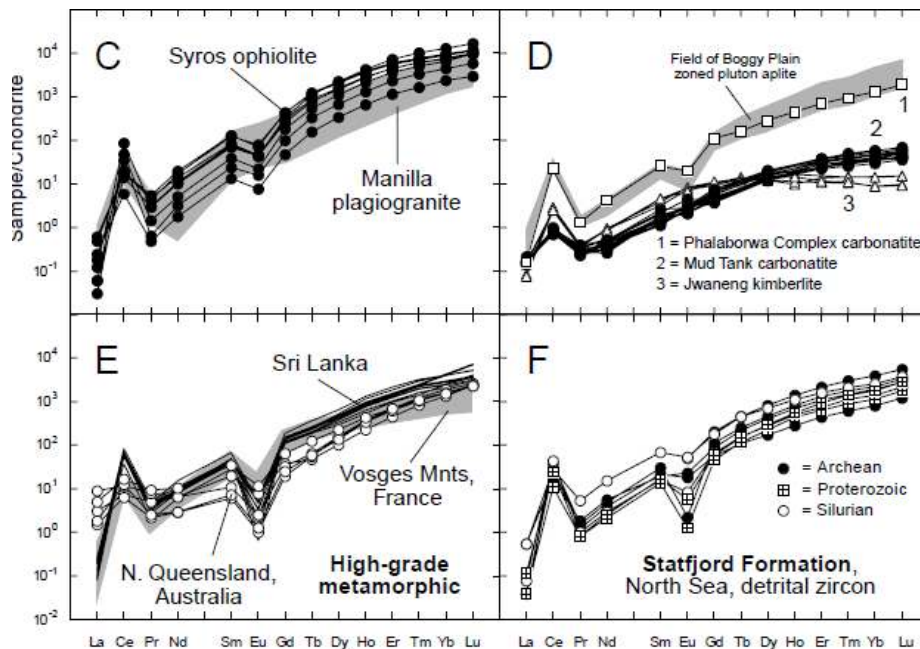
Εικόνα 2.8: Εξιδανικευμένο διάγραμμα REE-Al για τις υποκαταστάσεις σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου (Petrík et al. 1995).



Σχήμα 2.9: Ο λόγος La/Nd σε σχέση με το άθροισμα (La + Ce + Pr) δείχνει τη μέση σύνθεση (%) των αλλανιτών σε διάφορους τύπους πετρωμάτων (Fleischer 1965 τροποποιημένο από Gieré ανδ Sorensen 2004)

1.6 Η παρουσία ακτινιδών και λανθανιδών σε ζirkόνια και τιτανίτες

Τα σημαντικότερα στοιχεία για την προέλευση πλουτωνίων, μεταμορφωμένων καθώς και ιζηματογενών πετρωμάτων δίδονται από γεωχρονολογήσεις, με συχνότερες τις ισοτοπικές αναλύσεις U-Pb σε αποσαθρωμένους κρυστάλλους ζirkονίου και τιτανίτη. Παρόλο που η εν λόγω μέθοδος παρέχει χρήσιμα δεδομένα για τη γεωδυναμική πορεία και την τεκτονική τοποθέτηση του υλικού συνήθως αδυνατεί να προσδιορίσει τη χημική σύσταση του αρχικού μάγματος από το οποίο προήλθε. Οι [Hoskin and Ireland \(2000\)](#) διερεύνησαν την παρουσία λανθανιδών σε ζirkόνια διαφορετικών πετρωμάτων και τεκτονικών περιβαλλόντων με σκοπό να εντοπισθούν στοιχεία που θα συνέβαλλαν στον προσδιορισμό της αρχικής προέλευσης του υλικού. Αν και τα δείγματα που μελετήθηκαν προέρχονταν από πετρώματα διαφορετικής χημικής σύστασης (όξινα πλουτώνια, κιμπερλίτες, καρμπονατίτες και υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα), τα κανονικοποιημένα με χονδρίτη διαγράμματα (βλ. σχήμα 2.10) έδειξαν ένα στενό εύρος τιμών με απειροελάχιστες αποκλίσεις.



Σχήμα

2.10: Κανονικοποιημένα διαγράμματα με χονδρίτη για στοιχεία της ομάδας των λανθανιδών από ζirkόνια διαφορετικής προελεύσεως ([Hoskin and Ireland 2000](#)).

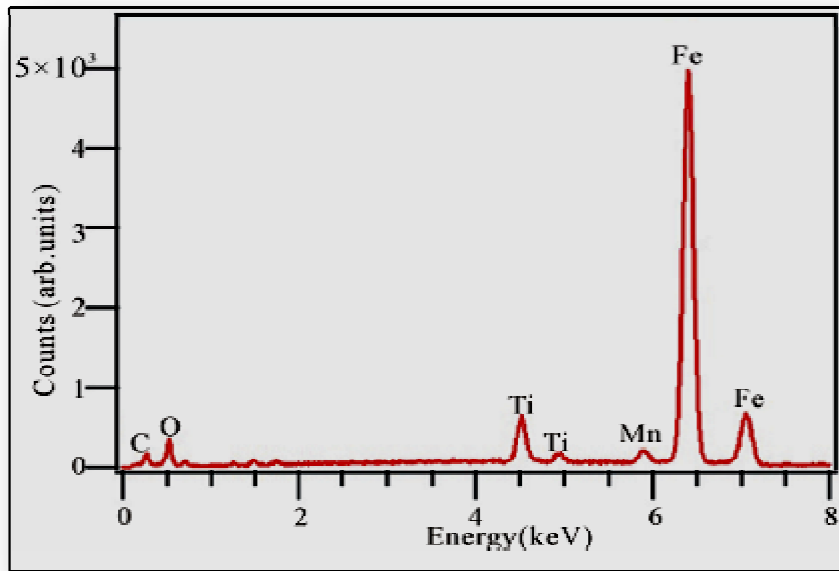
Οι Tiepolo et al. (2002) διερευνώντας τους μηχανισμούς ενσωμάτωσης ιχνοστοιχείων στην κρυσταλλική δομή του τιτανίτη παρατήρησαν υψηλή συμβατότητα του ορυκτού σε REE, HFSE, Sr, V, Sc, και ασυμβατότητα σε ακτινίδες και λιθόφιλα στοιχεία (LILE) (βλπ. Πίνακα 2.11). Εφόσον κατά τη διάρκεια των διεργασιών κλασματικής κρυστάλλωσης χαμηλές ποσότητες τιτανίτη αυξάνουν σημαντικά τους λόγους Nb/Ta και LREE/MREE, οι ερευνητές καταλήγουν ότι οι τιτανίτες μπορούν να θεωρηθούν ως ένας σημαντικός χώρος αποθήκευσης REE και HFSE σε μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα, ενώ ο ρόλος τους πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη μοντελοποίηση ιχνοστοιχείων σε κρυσταλλικές δομές τόσο κατά τη διάρκεια μεταμορφικών αντιδράσεων όσο και αργών μαγματικών διαδικασιών.

Πίνακας 2.11: Μετρήσεις ιχνοστοιχείων σε δείγματα συνθετικών τιτανιτών (ppm) (Tiepolo et al. 2002)

Sample	rb21-1		rb31-3		rb33-3		rb34-3	
Number of analyses	(4)		(3)		(3)		(3)	
Li	1.41	–	1.37	–	–	–	1.31	–
Be	0.03	–	0.04	–	–	–	0.17	–
B	0.79	–	1.53	–	–	–	1.56	–
Sc	727	±245	462	±99	409	±117	466	±224
V	569	±18	688	±115	237	±66	972	±332
Rb	<6.0	–	<2.8	–	<20	–	<13	–
Sr	188	±21	149	±25	263	±1	83.2	±24
Y	563	±8.0	523	±103	517	±36.5	362	±40.1
Zr	580	±23	396	±197	313	±66	232	±122
Nb	252	±40	416	±221	703	±148	293	±62
Ba	<1.05	–	<0.6	–	<4.0	–	<3.5	–
La	433	±29	413	±191	407	±76	172	±35
Ce	547	±32	573	±217	494	±80	239	±48
Nd	646	±24	732	±228	644	±65	335	±79
Sm	1601	±57	1798	±503	1591	±71	869	±180
Eu	2290	±152	2576	±752	2086	±165	937	±153
Gd	2198	±56	2402	±545	2106	±99	1198	±151
Dy	3321	±28	3470	±822	2802	±46	1813	±144
Er	2856	±94	2518	±544	1681	±174	1430	±137
Yb	3305	±210	2655	±497	2108	±85	1616	±222
Hf	3320	±54	2495	±785	1377	±95	1360	±431
Ta	1764	±100	3987	±1252	3884	±805	2531	±183
Pb	69.7	±12	116	±22	160	±38	74.8	±34
Th	684	±146	506	±279	610	±180	589	±103
U	459	±133	378	±213	340	±70	362	±22

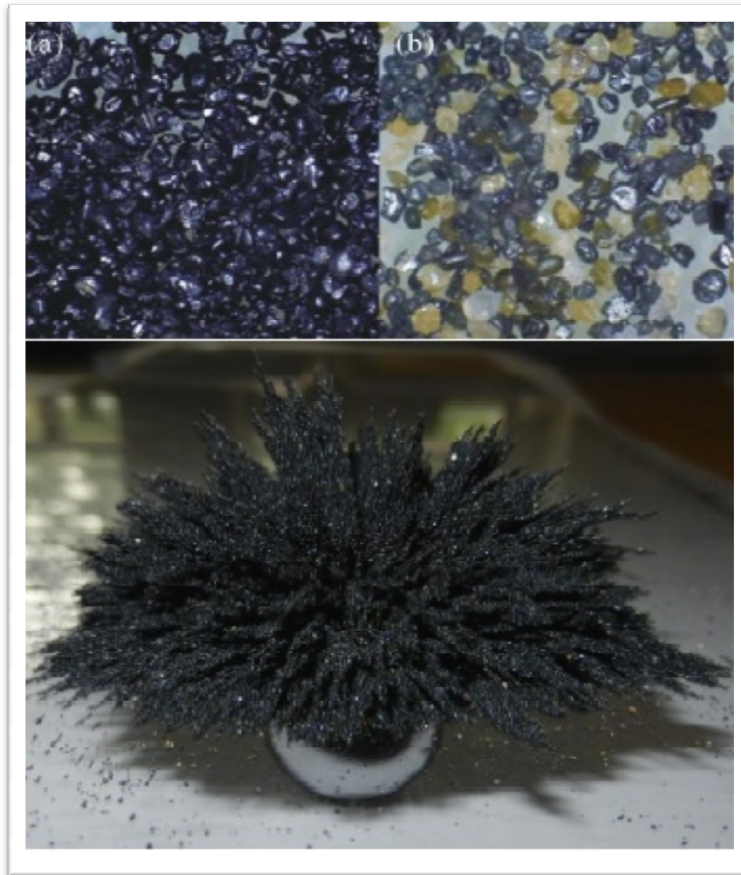
2. ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Παρά το μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, την πολυπλοκότητα των γεωλογικών υλικών και τη στρατηγική σημασία που πιθανώς να εμφανίζουν οι άμμοι των παράκτιων περιοχών της Μεσογείου, έλαχιστες είναι μέχρι σήμερα οι δημοσιευμένες έρευνες που αφορούν την ορυκτολογία και το χημισμό τους. Στις περιοχές που μελετήθηκαν οι ερευνητές δίνουν βάση σε πολλά και διαφορετικά ζητήματα με κύρια τη γεωχημική συμπεριφορά ορισμένων στοιχείων όπως ο σίδηρος, την παρουσία των ραδιενεργών ισotόπων ^{238}U και ^{232}Th καθώς και τη συμβολή της ακτινοβολίας γ στον εντοπισμό υλικών μεταλλευτικού ενδιαφέροντος. Το 2013 μελετήθηκαν δείγματα από μαύρες άμμους της παράκτιας ζώνης Ladispoli δυτικά της Ρώμης, όπου εκτός από αναλύσεις XRD και SEM-EDS, με χρήση φασματοσκοπίας Mössbauer προσδιορίστηκαν στοιχεία για τη γεωχημική συμπεριφορά του σιδήρου (περιεκτικότητες, κατάσταση οξειδωσης κ.α.) στο μαγνητίτη τον ιλμενίτη και τον αιματίτη (Braccini et al. 2013). Με τη φασματοσκοπία Mössbauer ανιχνεύονται μικροσκοπικές αλλαγές στα επίπεδα της ενέργειας ενός ατομικού πυρήνα μέσω της απόκρισης στο περιβάλλον του. Λόγω της υψηλής ενέργειας και του εξαιρετικά στενού πλάτους γραμμής των ακτίνων γάμμα η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί μια πολύ ευαίσθητη τεχνική, ικανή να ανιχνεύει μεταβολές που αγγίζουν επίπεδα ppt (parts-per-trillion, 10^{-12}).



Εικόνα 2.1: Φάσμα EDS σε κόκκο μαγνητίτη με μερική υποκατάσταση του Fe από Ti (~ 6%) και Mn (~ 2%) (Braccini et al. 2013) .

Ορυκτολογικά η μαύρη άμμος που είναι ηφαιστειακής προελεύσεως παρουσιάζει ως κύριο συστατικό το μαγνητίτη μέσα στον οποίο ο σίδηρος καταλαμβάνει τόσο τετραεδρικές όσο και οκταεδρικές θέσεις. Η κεντρική περιοχή του φάσματος αποκαλύπτει την παρουσία και άλλων ορυκτών και κυρίως αιματίτη και ιλμενίτη. Επιπλέον, από τις ορυκτολογικές αναλύσεις XRD και SEM-EDS τόσο στο μαγνητικό όσο και στο μη-μαγνητικό μέρος τα δευτερεύοντα ορυκτά διοψίδιος, γροσσουλάριος, και αλλανίτης βρέθηκαν που περιέχουν σημαντικές ποσότητες Fe σε χαρακτηριστικές θέσεις αντικατάστασης Al, Mg, και Ca.



Εικόνα 2.2: Μαγνητικό και μη μαγνητικό μέρος του υλικού που μελετήθηκε. Στο κάτω μέρος παρουσιάζεται δείγμα της μαύρης μαγνητικής άμμου του Ladispoli υπό την δράση του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από ένα σφαιρικό μαγνήτη που βρίσκεται από κάτω (Braccini et al. 2013).

Παρότι στον ελλαδικό χώρο είναι σχετικά συχνή η παρουσία μαύρων μαγνητικών άμμων κατά μήκος μεγάλων παράκτιων ζωνών, δεν υπάρχει ιδιαίτερα εκτεταμένη βιβλιογραφία. Οι πρώτες δημοσιεύσεις αφορούσαν άμμους της περιοχής Θεσσαλονίκης, όπου επιβεβαιώνεται η συχνή παρουσία ουρανίου και θορίου σε ζιρκόνια και ιλμενίτες από παράκτιες άμμους στην Τούζλα (Fillipidis et al. 1997), (Πίνακας 2.5 και Εικόνα 2.6).

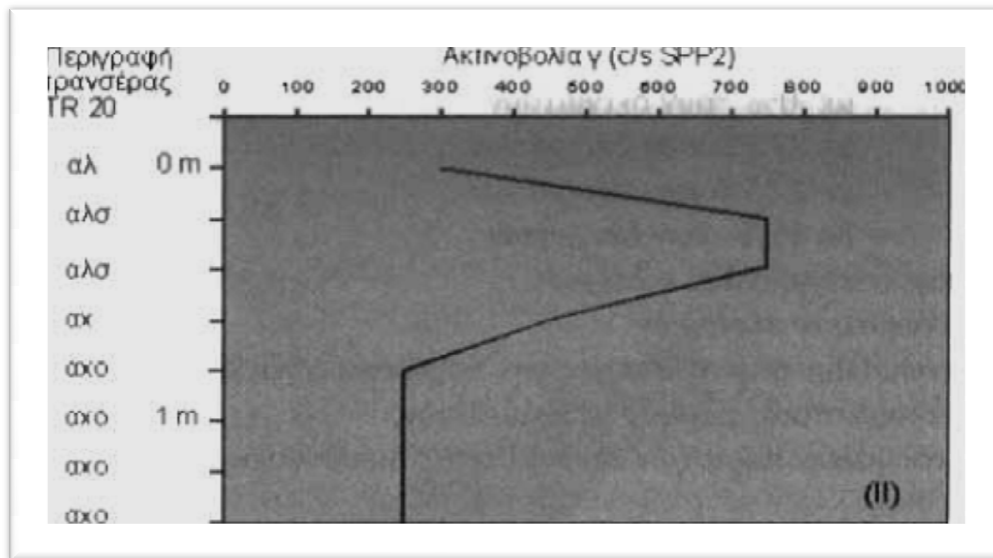
Πίνακας 2.5: Περιεκτικότητα ουρανίου, θορίου και αφνίου στα κύρια βαρέα ορυκτά της παράκτιας μύρης άμμου της Τούζλας Θεσσαλονίκης (Fillipidis *et al.* 1997).

Mineral fractions	Th	U	Hf
Ilmenite	88.6	<0.1*	<0.4*
Magnetite	<0.1*	<0.1*	<0.4*
Garnet	5.4	<0.1*	<0.4*
Zircon	304.0	157.1	5076.0
Rutile	<0.1*	<0.1*	<0.4*



Εικόνα 2.6: Κρύσταλλος ζirkονίου σε παράκτια μύρη άμμο της περιοχής Τούζλας Θεσσαλονίκης (Fillipidis *et al.* 1997).

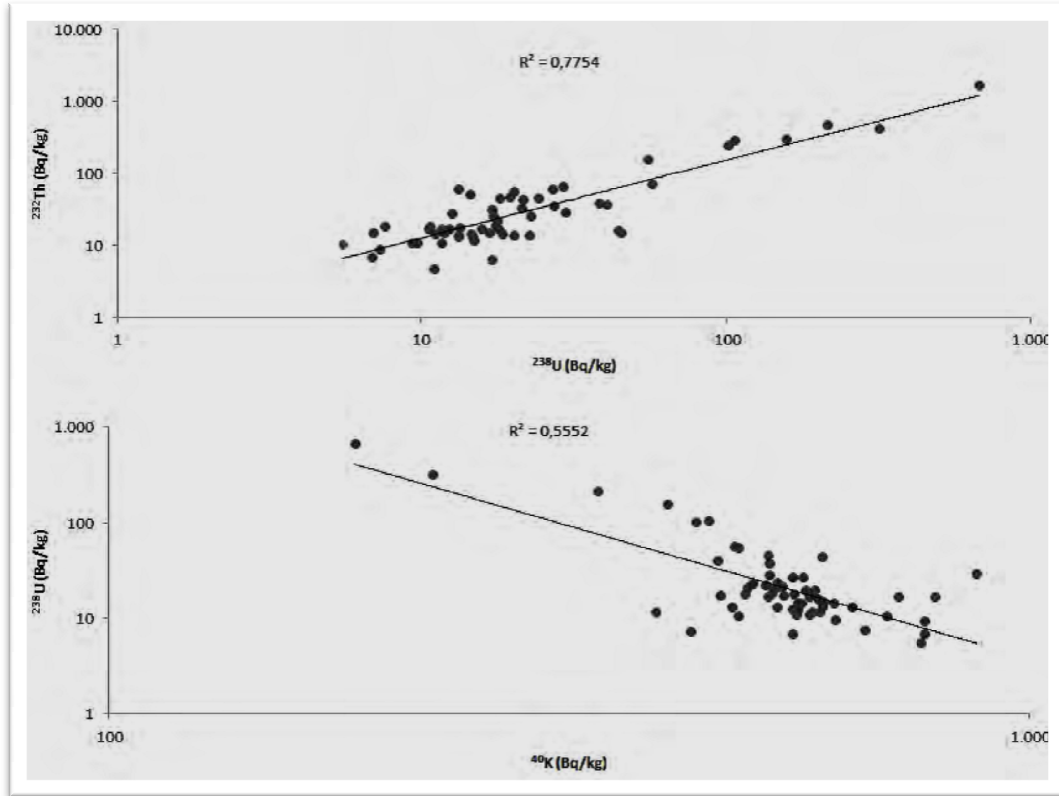
Το 2001 διερευνήθηκε από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) για πρώτη φορά υλικό από παράκτια άμμο της Καβάλας, που αφορά και την παρούσα Διατριβή, με δειγματοληψία κατά μήκος της παράκτιας ζώνης Ν.Πέραμου-Λ.Ελευθερών, και σκοπό τον εντοπισμό αποθεματικού δυναμικού Ti, REE, Au, U, Th (Pergamalis *et al.* 2001, Ι.Γ.Μ.Ε. 2001). Μέσα από εκτεταμένη χαρτογράφηση ραδιενεργά ανώμαλων περιοχών προκύπτει ότι πολλές θέσεις συνδέονται με φυσικές εκλεκτικές συγκεντρώσεις εποξιοδών ορυκτών, ενώ ο εμπλουτισμός της άμμου σε U, Th και REE οφείλεται σε ισχυρή δράση της κυματογής στις κοιλότητες του υποβάθρου (Εικόνα 2.3). Στις παραπάνω αναφορές δεν παρουσιάζονται δεδομένα σχετικά με τις ακριβείς συγκεντρώσεις ακτινιδών και REE καθώς και για τα ορυκτά που φιλοξενούν αυτά τα χημικά στοιχεία.



Εικόνα 2.3: Μεταβολή της ακτινοβολίας γ κατά την κατακόρυφο από ένα κεντρικό τμήμα με υψηλές τιμές (>1000 c/s) σε ένα περιθωριακό με χαμηλότερες τιμές (<1000 c/s) (Pergamalis et al. 2001).

Σε μία σειρά εργασιών ο Παπαδόπουλος (2011) και οι Papadopoulos et al. (2013a, 2013b, 2014) μελέτησαν ακτινίδες και φυσική ραδιενέργεια πυριγενών πετρωμάτων του Ελληνικού χώρου και μάλιστα γρανιτικά πετρώματα τα οποία σχετίζονται με παράκτιες μαύρες άμμους στη Χαλκιδική (περιοχή Σιθωνίας) και στην Καβάλα. Οσον αφορά τις άμμους, οι Papadopoulos et al. (2013) μελέτησαν υλικό από τις παράκτιες άμμους της Σιθωνίας με στόχο να αξιολογηθούν οι συγκεντρώσεις ραδιενέργειας των ισοτόπων ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{228}Th και ^{40}K και να συσχετισθούν με τις αντίστοιχες τιμές του γειτονικού πλουτωνίου συμπλέγματος. Οι συγκεντρώσεις των σταθερών ισοτόπων κυμαίνονται από 6 έως 673,0, 5-767, 5-1750, 6-1760 και 185-875 Bq / kg αντίστοιχα. Το βαρύ μαγνητικό κλάσμα (% κ.β.) αποτελείται από επίδοτο, αλλανίτη, κεροσίλβη, βιοτίτη και γρανάτη, ενώ το βαρύ μη-μαγνητικό κλάσμα από μοναζίτη, ζιρκόνιο, τιτανίτη και απατίτη. Οι διαφορετικές μετρήσεις στο μαγνητικό, το μη-μαγνητικό και το συνολικό βαρύ κλάσμα συσχετίστηκαν με τις συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων που μετρήθηκαν σε ολικά δείγματα. Από τις αναλύσεις των δειγμάτων προκύπτει ότι το μη-

μαγνητικό κλάσμα φαίνεται να ελέγχει τις συγκεντρώσεις ραδιενέργειας του ^{238}U σε όλα τα δείγματα, ενώ στο μη μαγνητικό το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε ^{232}Th κατέχουν το επίδοτο και ο αλλανίτης.



Σχήμα 2.4: Διαγράμματα R^2 , συσχέτισης των ισοτόπων ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K . (Papadopoulos et al. 2013)

Οι ενεργές συγκεντρώσεις των ^{238}U και ^{232}Th συσχετίζονται θετικά ($R^2 = 0.7754$) (εικ. 2.4), γεγονός που υποδεικνύει ότι οι μηχανισμοί κατανομής του U και Th σε παράκτιες άμμους είναι σχεδόν οι ίδιοι, λόγω των κοινών γεωχημικών τους χαρακτηριστικών (Adams J. A.S., *etal.* 1959). Αντίθετα, το ^{40}K συσχετίζεται αρνητικά τόσο με το ^{238}U όσο και με τις συγκεντρώσεις του ^{232}Th ($R^2 = 0.5552$ και 0.5279 , αντίστοιχα) (εικ.2.4), αποκαλύπτοντας ότι εμφανώς διαφορετικοί μηχανισμοί ελέγχουν τις ενεργές συγκεντρώσεις ^{40}K και ^{238}U - ^{232}Th σε παράκτιες άμμους. Τα ισταθερά ισότοπα ουράνιου και θορίου συνδέονται κατά κύριο λόγο με βαρέα

ορυκτά όπως ο μοναζίτης, το ζirkόνιο και ο αλλανίτης, και δευτερευόντως το επίδοτο τον απατίτη και τον τιτανίτη. Σε ότι αφορά τα ανώτατα επιτρεπόμενα όρια έκθεσης ακτινοβολίας, η ετήσια αποτελεσματική δόση (*annual effective dose*) κυμαίνεται από 0,013 έως 0,688 mSv γ^{-1} για κατοίκους της περιοχής που εργάζονται στην παραλία, ενώ για τους τουρίστες η ετήσια εξωτερική αποτελεσματική δόση (*annual external dose*) κυμαίνεται μεταξύ 0,003 και 0,165 mSv γ^{-1} (Papadopoulos *et al.* 2013). Παρόμοιες πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις, για τις παράκτιες άμμους της Σιθωνίας παρουσιάστηκαν από τους Papadopoulos *et al.* (2014a, 2014b, 2014c), όπου και εμφανίζονται δεδομένα για τις συγκεντρώσεις REE αλλά όχι για ακτινίδες (U, Th). Επίσης, στις ανωτέρω εργασίες γίνεται μνεία για μικροεγκλείσματα αλλανίτη (πιθανού φορέα REE και Th) σε επίδοτα, χωρίς περαιτέρω στοιχεία. Επιπλέον, οι Godelitsas *et al.* (2014) διερεύνησαν δείγματα από μαύρη άμμο στη βόρεια ακτή της Νισύρου, παρουσιάζοντας την πρώτη μελέτη υλικού σε παράκτια ζώνη του σημερινού ελληνικού ηφαιστειακού τόξου. Τα κανονικοποιημένα με UCC γεωχημικά διαγράμματα (αραχνογράμματα) έδειξαν ότι η άμμος είναι εμπλουτισμένη σε V, HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf), Co, Sn και P, ενώ σχεδόν απουσιάζουν τα στοιχεία LILE. Από τη μελέτη XRD και SEM-EDS προκύπτει αφθονία άστριων, απατίτη, Fe-ούχων σπινελίων, τουρμαλίνη, πυροξένων (με εγκλείσματα απατίτη), και ιλμενίτης (με απατίτη και εγκλείσματα σουλφιδίων) μαζί με ζirkόνια. Η μαύρη άμμος παρουσιάζεται σχετικά εμπλουτισμένη σε REE (με αξιοσημείωτη αρνητική ανωμαλία Eu) αλλά με το συνολικό περιεχόμενο να θεωρείται χαμηλού ενδιαφέροντος ($\Sigma\text{REE} + \text{Y} = 240 \text{ ppm}$). Τέλος, οι Papadopoulos *et al.* (2015) και Papadopoulos *et al.* (2016) σε συνέχεια των παλαιότερων αναφορών των Pergamalis *et al.* (2001a, 2001b), μελέτησαν δείγματα από παράκτιες άμμους της Καβάλας, που αφορούν και την παρούσα Διατριβή, και παρουσίασαν αναλυτικά δεδομένα για REE χωρίς να γίνεται εμφανής αναφορά, και να παρουσιάζονται σχετικά γεωχημικά διαγράμματα (αραχνογραφήματα, διαγράμματα διάκρισης και διαγράμματα γεωχημικών «αποτυπωμάτων»), για τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία συμπεριλαμβανομένων και ακτινιδών. Επίσης, ενώ γίνεται μνεία για ορυκτές φάσεις, και για την παρουσία ακτινιδών στον αλλανίτη, δεν παρουσιάζονται

ενδελχώς μικροσκοπικά δεδομένα που να δείχνουν με σαφήνεια τους φορείς REE και ακτινιδών (κυρίως Th). Τα στοιχεία αυτά, και πιο συγκεκριμένα δεδομένα από αναλύσεις όλων των ιχνοστοιχείων με ICP-MS και λεπτομερής εξέταση με SEM-EDS, παρουσιάζονται ως νέα δεδομένα στην παρούσα Διατριβή. Μάλιστα, αποδεικνύεται με συγκεκριμένα στοιχεία ότι μεγάλο μέρος του Th φιλοξενείται στον αλλανίτη ο οποίος εμφανίζεται με διακριτούς μικροκρυστάλλους και όχι ως εγκλείσματα σε επίδοτο. Επίσης, όπως αναμένεται ακτινίδες φιλοξενούνται και στους κλαστικούς κρυστάλλους ζirkονίων (με πιθανότατη καταγωγή από τον γρανίτη Καβάλας) και στους τιτανίτες. Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί, ότι οι παράκτιοι μαύροι άμμοι της Καβάλας συμπεριλαμβάνονται στο πιθανό δυναμικό της Ευρωπαϊκής Ένωσης για REE.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Εργασία υπαίθρου-δειγματοληψία

Η εργασία υπαίθρου πραγματοποιήθηκε τον μήνα Δεκέμβριο σε επιλεγμένα μέρη κατά μήκος της παράκτιας ζώνης του νομού Καβάλας, στα οποία σύμφωνα με την βιβλιογραφία εμφανίζονται σχηματισμοί με αυξημένη ραδιενέργεια. Πιο συγκεκριμένα, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο Νότιο-Δυτικό τμήμα του νομού Καβάλας, κατά μήκος της παράκτιας ζώνης και περιελάμβανε τις θέσεις Ορφανό, Λουτρά Ελευθερών, Πύργος Απολλωνίας, παραλία Μυρτοφύτου. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με βάση τις ενδείξεις φορητού ανιχνευτή ακτίνων-γ (Canberra, Σχήμα 3.10) σε σημεία που η δόση ήταν μεγαλύτερη από ~100 nSv/h, με βάση τις υποδείξεις της Ε.Ε.Α.Ε. για τη περιοχή της Καβάλας (<http://eeae.gr/%CE%B5%CF%80%CE%AF%CF%80%CE%B5%CE%B4%CE%B1-%CF%81%CE%B1%CE%B4%CE%B9%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CF%82-%CF%83%CF%84%CE%BF-%CF%80%CE%B5%CF%81%CE%B9%CE%B2%CE%AC%CE%BB%CE%BB%CE%BF%CE%BD/enviromap>).

Η θέση του σημαντικού δείγματος (A3) με ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα φυσικής ραδιενέργειας, που επιλέχθηκε να μελετηθεί πλήρως στην παρούσα Διατριβή, σημειώνεται με αστερίσκο στον χάρτη της **Εικόνας 3.2** (βλ. επίσης **Εικόνα 3.3**).



Σχήμα 3.10: Φορητές ανιχνευτές ραδιενέργειας



Εικόνα 3.2: Απεικόνιση θέσεων δειγματοληψίας σε χάρτη (Google Earth)



Εικόνα 3.3: Θέση δείγματος A3 που επιλέχθηκε να μελετηθεί πλήρως στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής (βλ. επίσης Εικόνα 3.2).

3.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM-EDS)

Ο χαρακτηρισμός του υλικού πραγματοποιήθηκε με της περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM-EDS) - Εικόνα 3.4 & Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.4: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ σκόνης Siemens D-5005



Εικόνα 3.5: Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Jeol JSM-5600) με δυνατότητα μικροανάλυσης (Oxford EDS)

3.3. Φασματοσκοπία ακτινών-γ με ανιχνευτή υψηλής διακριτικής ικανότητας Ge (HPGe)

3.3.1. Ανίχνευση ραδιενέργειας

Η ανάπτυξη της πυρηνικής τεχνολογίας, οι περιβαλλοντικές μολύνσεις από πυρηνικές δοκιμές και η είσοδος της ραδιενέργειας στη ζωή του ανθρώπου απαιτεί την ανάπτυξη συστημάτων για την ανίχνευση και μέτρηση της ραδιενέργειας. Η ακτινοβολία μπορεί να ιονίσει την ύλη και να προκαλέσει βλάβες στο βιολογικό ιστό κάτι που καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη ανιχνευτικών συστημάτων ακτινοβολίας-γ για την προστασία του ανθρώπου. Ο μόνος τρόπος που γίνεται αισθητή η ακτινοβολία αυτή είναι η αλληλεπίδρασή της με την ύλη. Για τον σκοπό αυτό και για την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση των ραδιενεργών δειγμάτων έχουν αναπτυχθεί ανιχνευτικά συστήματα ακτινοβολίας, καθώς και μαθηματική-εμπειρική μέθοδος ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Στη συγκεκριμένη εργασία επιδιώκεται ο ποιοτικός προσδιορισμός των ραδιενεργών ισοτόπων που υπάρχουν στα υπό μελέτη δείγματα, μέσω της φασματοσκοπίας-γ.

3.3.2. Είδη Ανιχνευτών

Τα συστήματα ανίχνευσης (Σχήμα 3.7) διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες, που είναι οι ηλεκτρονικοί ανιχνευτές, οι οποίοι βασίζονται στα ηλεκτρικά σήματα που δημιουργούνται όταν η ακτινοβολία διέρχεται μέσα από την ύλη και είναι οι πλέον συνηθισμένοι, και όλοι οι άλλοι, που περιλαμβάνουν τις φωτογραφικές –πλάκες, τα χημικά δοσίμετρα, τους θερμοδομετρικούς ανιχνευτές, τους θαλάμους νεφώσεως και φυσαλίδων και τους θερμοφωταυγειακούς ανιχνευτές, που δεν απαιτούν την άμεση μέτρηση ηλεκτρικού παλμού ή ρεύματος.

Οι ηλεκτρονικοί ανιχνευτές που βασίζονται στα ηλεκτρικά σήματα είναι οι παρακάτω:

-Ανιχνευτές με αέριο (Θάλαμοι Ιονισμού, Αναλογικοί απαριθμητές, Απαριθμητές Geiger-Muller)

-Σπινθηριστές (Ανόργανοι και Οργανικοί σπινθηριστές, σπινθηριστές με φωτοπολλαπλασιαστική)

-Ημιαγωγικοί ανιχνευτές στερεάς κατάστασης (Επιφανειακού φράγματος, Διασποράς Λιθίου, Ενδογενείς Ανιχνευτές Γερμανίου (Ge)

Οι μη ηλεκτρονικοί ανιχνευτές είναι αυτοί που δεν βασίζονται στα ηλεκτρικά σήματα (EhmannandVance 1998):

- Φωτογραφικές πλάκες
- Χημικοί ανιχνευτές
- Θερμιδομετρικοί ανιχνευτές
- Θάλαμοι νεφώσεως και φυσαλίδων
- Θερμοφωταυγειακοί Ανιχνευτές(TLDs)

3.3.3. Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας-γ με την Ύλη

Σκέδαση Compton

Η σκέδαση Compton πραγματοποιείται μεταξύ συναφούς φωτονίου της ακτίνας-γ και ενός ηλεκτρονίου του απορροφητή. Στην περίπτωση αυτή το εισερχόμενο φωτόνιο σκεδάζεται από ένα ατομικό ηλεκτρόνιο, κατά μια γωνία θ από την αρχική του κατεύθυνσή. Το φωτόνιο μεταφέρει μέρος της ενέργειάς του στο ηλεκτρόνιο (που υποτίθεται ότι ήταν αρχικά αδρανές), γνωστό ως ηλεκτρόνιο ανάκρουσης (recoilelectron). Λαμβάνοντας υπόψη τους συμβολισμούς του 3.12, η ενέργεια της σκεδαζόμενης κατά Compton ακτίνας-γ, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ορμής και ενέργειας, δίδεται από τη σχέση :

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}$$

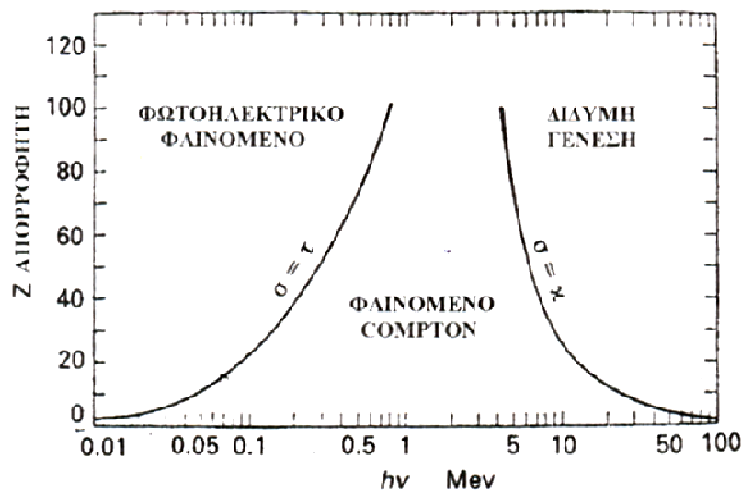
όπου m_0c^2 η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου (0,511 MeV) και $h\nu$, $h\nu'$ η ενέργεια της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα.

Παραγωγή Ζεύγους

Εάν η ενέργεια της ακτίνας-γ υπερβαίνει δύο φορές την ενέργεια της μάζας ηρεμίας ενός ηλεκτρονίου (1,02 MeV), η διαδικασία της παραγωγής ζεύγους ή δίδυμης γένεσης, μπορεί να λάβει χώρα. Πρακτικά, η πιθανότητα αυτής της αλληλεπίδρασης παραμένει πολύ χαμηλή μέχρι η ενέργεια των ακτίνων-γ γίνει αρκετών MeV. Δεν υπάρχει απλή έκφραση για την πιθανότητα της παραγωγής ζευγαριού ανά πυρήνα, αλλά σχετίζεται τόσο με την ενέργεια της ακτίνας-γ όσο και με το Z του απορροφητικού υλικού, σύμφωνα με την σχέση που ισχύει για ακτίνες-γ με ενέργειες πάνω από 4 MeV :

$$\kappa = \text{σταθερά} \times Z^2 (\log E_\gamma)$$

Η σχετική συνεισφορά των τριών διαδικασιών που είδαμε για τα διάφορα υλικά απορροφητών και της ενέργειες των ακτίνων-γ φαίνεται στο **σχήμα 3.13**. Η γραμμή στα αριστερά αντιπροσωπεύει την ενέργεια στην οποία η φωτοηλεκτρική απορρόφηση και σκέδαση Compton είναι εξίσου πιθανές ως παράγοντας του ατομικού αριθμού του απορροφητή. Η γραμμή στο δεξιό αντιπροσωπεύει την ενέργεια στην οποία η σκέδαση Compton και η παραγωγή ζεύγους είναι εξίσου πιθανές, καθορίζοντας έτσι τρεις περιοχές μέσα στις οποίες ο κάθε μηχανισμός υπερिशύει αντίστοιχα.



Σχήμα 3.6: Σχετική συνεισφορά της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, της σκέδασης Compton και της δίδυμης γένεσης ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων (Γαζής, 2002)

3.3.4. Τεχνικά Χαρακτηριστικά Ανιχνευτών

Τα βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά για κάθε ανιχνευτικό σύστημα που καθορίζουν την επιλογή ενός ανιχνευτή είναι τρία και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

α) απόδοση (*efficiency*)

Η απόδοση ή ανιχνευτική ικανότητα είναι το μέτρο της ικανότητας του ανιχνευτή να ανιχνεύει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό της εκπεμπόμενης από μία πηγή ακτινοβολία ανά μονάδα χρόνου σε μια συγκεκριμένη απόσταση. Εξαρτάται, για τα φωτόνια, από τη ενέργεια της ακτινοβολίας-γ, τον τύπο του ανιχνευτή και τη γεωμετρία του συστήματος (διαστάσεις - μέγεθος ανιχνευτή και πηγής, σχετική τους θέση). Συγκεκριμένα, θεωρώντας ως N τον αριθμό των φωτονίων, ορίζονται οι μετρήσιμες ποσότητες :

- Ολική εσωτερική απόδοση (Total Intrinsic Efficiency) – (T.I.E.) = $\frac{N_{\text{ανιχνευόμενα}}}{N_{\text{εισερχόμενα}}}$

των φωτονίων που εισήχθηκαν προς αυτών που καταμετρήθηκαν σε ένα ορισμένο χρόνο, και η

- Απόλυτη απόδοση (Absolute Efficiency) – (A.E.) = $\frac{N_{\text{φωτοκορυφής}}}{N_{\text{εκπεμπόμενα}}}$

των φωτονίων που συνέβαλαν στην κορυφή ενέργειας 1,33 MeV του φάσματος πηγής ^{60}Co προς αυτών που συνολικά εξέπεμψε η πηγή σε ένα ορισμένο χρόνο.

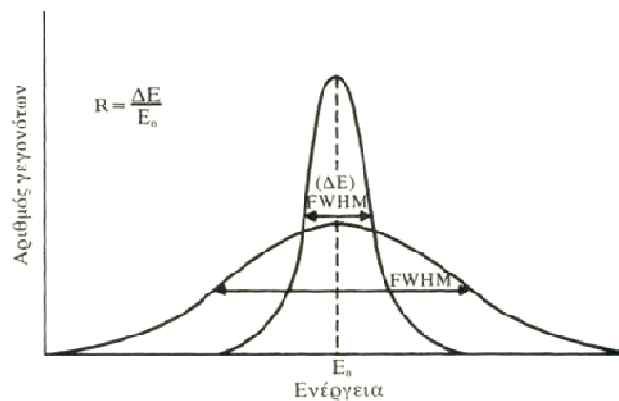
β) διακριτική ικανότητα (*resolution*)

Η ενεργειακή διακριτική ή διαχωριστική ικανότητα ενός ανιχνευτή εκφράζει την ικανότητά του να ξεχωρίζει φωτόνια ή σωματίδια τα οποία έχουν γειτονική ενέργεια. Μέτρο της ικανότητας αυτής είναι το FWHM (Full Width at Half Maximum) της φωτοκορυφής, που καταγράφει ο ανιχνευτής για μια συγκεκριμένη ενέργεια ακτινοβολίας, και ορίζεται ως το πλάτος της κατανομής ΔΕ στο ενεργειακό φάσμα

των φωτονίων σε ύψος ακριβώς στο μέσο της κορυφής, ενώ οποιοδήποτε ενεργειακό υπόβαθρο θεωρείται αμελητέο μπροστά στην κορυφή:

$$\text{RelativeResolution} = \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{\text{FWHM}}{E_0}$$

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα όσο μικρότερη είναι η τιμή του FWHM τόσο καλύτερα μπορεί ο ανιχνευτής να διαχωρίσει δύο ακτίνες παρόμοιας ενέργειας. Η διακριτικότητα δεν είναι ποτέ τέλεια λόγω ηλεκτρονικού θορύβου των ανιχνευτών και της στατιστικής φύσης των ακτινών με την ύλη, ενώ ποικίλη κατά πολύ ανάλογα με το είδος του ανιχνευτή. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε μερικούς ανιχνευτές η διακριτική ικανότητα παραμένει σταθερή για όλες της φωτοκορυφές (π.χ. ανιχνευτές σπινθηρισμών), ενώ σε άλλους είναι ανάλογη της ενέργειας της ακτινοβολίας (π.χ. ανιχνευτές Ge).



Σχήμα 3.7: Ενεργειακή διακριτική ικανότητα για έναν ανιχνευτή παλμών. (Ehmann & D.E. Vance 1992)

γ) νεκρός χρόνος (*deadtime*)

Ο νεκρός χρόνος ή χρόνος απόκρισης του ανιχνευτικού συστήματος είναι η ελάχιστη χρονική διάρκεια που απαιτείται ώστε το σύστημα να μπορέσει να ανακάμψει μετά την πρόπτωση μίας ακτίνας και να αποκριθεί στην επόμενη. Έτσι, αν δυο γεγονότα συμβούν σε πολύ κοντινό χρονικό διάστημα μεταξύ τους μπορεί να μην

καταγραφούν ως δυο ξεχωριστά αλλά ως ένα, σε περίπτωση που δεν έχει μεσολαβήσει ο απαιτούμενος νεκρός χρόνος ανίχνευσης και καταγραφής. Ο ελάχιστος αυτός χρόνος, που επηρεάζεται τόσο από τις ιδιότητες του ανιχνευτή όσο και των ηλεκτρονικών συστημάτων καταγραφής, σε σύγχρονους ανιχνευτές φτάνει το επίπεδο δισεκατομμυριοστού του δευτερολέπτου.

δ) Ελάχιστη δυνατότητα ανίχνευσης(MDA)

Η ελάχιστη δυνατότητα ανίχνευσης ή αλλιώς MDA (MinimumDetectableActivity) είναι ένα μέγεθος που αναφέρεται στην δυνατότητα του ανιχνευτικού συστήματος να ανιχνεύσει ραδιενεργές πηγές με επίπεδα ραδιενέργειας λίγο πιο πάνω από την ακτινοβολία υποβάθρου(background).

ε) Φάσμα υποβάθρου

Αναφέρεται στον ρυθμό κρούσεων του περιβάλλοντος του ανιχνευτή. Το φάσμα του υποβάθρου προσδιορίζεται περιοδικά και αναφέρεται για ένα ανιχνευτικό σύστημα για συγκεκριμένη θέση. Λαμβάνεται υπόψη σε κάθε μέτρηση της φασματοσκοπίας-γ. Εξαρτάται από την φυσική ραδιενέργεια του περιβάλλοντος, τα υλικά του ανιχνευτικού συστήματος κλπ.

3.3.5. Ημιαγωγικοί ανιχνευτές στερεάς κατάστασης

Οι ημιαγωγικοί ανιχνευτές βασίζουν την λειτουργία τους στις ιδιότητες των ενεργειακών ζωνών που παρουσιάζουν οι ημιαγωγικοί κρύσταλλοι που αντιδρούν με την ακτινοβολία. Κατασκευάζονται συνήθως από κρυστάλλους Ge ή Si και εμφανίζουν δομή με ζώνες, όμοια με εκείνη που εμφανίζεται και στους στερεούς σπινθηριστές, με την διαφορά ότι στους ημιαγωγούς η απόσταση των ζωνών είναι πολύ μικρότερη από εκείνη των σπινθηριστών. Έτσι στο Si και στο Ge η απόσταση των ζωνών είναι αντίστοιχα 1,1 eV και 0,66 eV περίπου. Η δίοδος ακτινοβολίας μπορεί να δώσει ενέργεια στο σύστημα, ώστε να ανεβάσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας έτσι ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, ανάλογο με το ζεύγος ιόντων που δημιουργείται στους μετρητές με αέριο. Η οπή

και το ηλεκτρόνιο μπορούν να μετακινηθούν μέσα στον κρύσταλλο κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου και να δημιουργήσουν ένα ηλεκτρικό σήμα. Τελείως καθαροί ημιαγωγικοί κρύσταλλοι (ενδογενείς), δηλαδή κρύσταλλοι που αποτελούνται μόνο από άτομα Si ή Ge, δεν μπορούν να παρασκευασθούν στην πράξη, γιατί πάντα υπάρχουν διάφορες προσμίξεις ή προστίθενται σκόπιμα επιδρώντας σημαντικά στις ιδιότητες τους. Οι προσμίξεις αυτές είναι στοιχεία (π.χ. Li) που αντικαθιστούν ουδέτερα άτομα πλεγματικών θέσεων του κρυστάλλου, και έχουν είτε ένα περισσότερο είτε ένα λιγότερο ηλεκτρόνιο σθένους. Έτσι δημιουργούν μια νέα ενεργειακή στάθμη ανάμεσα στις ζώνες. Στην πρώτη περίπτωση της περίσσειας ηλεκτρονίων ονομάζεται στάθμη δότη, που βρίσκεται πλησίον της ζώνης αγωγιμότητας, και οι ημιαγωγοί αυτοί τύπου-n, ενώ στην περίπτωση λιγότερων ηλεκτρονίων ή ισοδύναμα πλειονότητας οπών ονομάζεται στάθμη δεκτού, που βρίσκεται κοντά στη ζώνη σθένους και οι ημιαγωγοί αντίστοιχα τύπου-p.

3.3.6. Υπολογισμός ενεργότητας του δείγματος

Τοποθετείται το δείγμα σε ένα πλαστικό κουτί με καπάκι των 350ml, και χρησιμοποιώντας εργαστηριακό ζυγό, σημειώνεται το καθαρό βάρος του δείγματος προς μέτρηση. Στην συνέχεια τοποθετείται το πλαστικό κουτί με το δείγμα στο εσωτερικό του οργάνου. Η θωράκιση του ανιχνευτή ανοίγει από πάνω, όπως φαίνεται στην φωτογραφία. Ο κρύσταλλος υπερκάθαρου γερμανίου προστατεύεται από μία επίστρωση αλουμινίου (Al) ενώ πάνω της επικάθεται υάλινος δίσκος στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Η διάταξη αυτή προστατεύει τον ανιχνευτή από πιθανές μολύνσεις, αφού ο υάλινος δίσκος αφαιρείται εύκολα και καθαρίζεται. Αφού τοποθετηθεί το δείγμα πάνω στον γυάλινο δίσκο, κλείνει η θωράκιση.

Η θωράκιση του ανιχνευτή αποτελείται από μόλυβδο (Pb) και εξασφαλίζει απομόνωση του κρυστάλλου από τις ακτινοβολίες που δεν προέρχονται από το δείγμα (εξωτερικές πηγές, φυσική ραδιενέργεια, κοσμική ακτινοβολία κ.λ.π.). Εξακολουθεί όμως να υπάρχει θόρυβος από ακτινοβολία του περιβάλλοντος του

ανιχνευτή, που προέρχεται από ακτινοβολία υψηλής ενέργειας, από τυχόν ατέλειες της θωράκισης του μηχανήματος, από υλικά του ανιχνευτή κ.α. Για την διόρθωση αυτού του θορύβου, πραγματοποιείται λήψη φάσματος ακτίνων-γ χωρίς ραδιενεργή πηγή. Κατ' αυτό τον τρόπο υπολογίζεται η ραδιενέργεια υποβάθρου καθώς η λήψη φάσματος χαρακτηρίζει το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται ο ανιχνευτής και τα υλικά μέρη από τα οποία απαρτίζεται (θωράκιση μόλυβδου κ.α.). Για τον υπολογισμό της ραδιενέργειας του εκάστοτε δείγματος θα πρέπει από την ένταση της φωτοκορυφής του κάθε ραδιονουκλιδίου που μελετάται στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ακτινοβολίας-γ να αφαιρεθεί η ένταση φωτοκορυφής του ίδιου ραδιονουκλιδίου που προέρχεται από το υπόβαθρο.

Ο χρόνος μέτρησης του ανιχνευτή εξαρτάται από τον βαθμό ενεργότητας του δείγματος. Στην περίπτωση που αναλύεται ένα υλικό με χαμηλή συγκέντρωση ραδιονουκλιδίων, πρέπει να τοποθετηθεί πολύ ώρα, ώστε να σχηματισθεί ένα αντιπροσωπευτικό ηλεκτρομαγνητικό φάσμα με αρκετές κρούσεις για την εκάστοτε μελετώμενη φωτοκορυφή. Όταν αναλύεται υλικό με μεγαλύτερη συγκέντρωση, η ένταση του φάσματος θα είναι ικανοποιητική σε λιγότερο χρόνο μέτρησης.

Γνωρίζοντας την ενέργεια που χαρακτηρίζει κάθε φωτοκορυφή υπολογίζεται ο αριθμός κρούσεων για κάθε μία. Ο αριθμός κρούσεων εκφράζει τον αριθμό των φωτονίων που ανίχνευσε ο κρύσταλλος του ανιχνευτή. Για να υπολογιστεί η ενεργότητα του εκάστοτε δείγματος πρέπει να μετατραπεί ο αριθμός κρούσεων σε αριθμό των διασπάσεων πυρήνων, για τον χρόνο της μέτρησης. Η μεθοδολογία περιγράφεται στην συνέχεια:

Ο ανιχνευτής έχει μία συγκεκριμένη απόδοση (ϵ), βάσει της γεωμετρίας του η οποία εκφράζεται από τον αριθμό φωτονίων που ανιχνεύει ο κρύσταλλος (Ge) του ανιχνευτή προς τον αριθμό φωτονίων που εκπέμπονται από την πηγή. Ο αριθμός κρούσεων που είναι γνωστός για κάθε φωτοκορυφή αναφέρεται στα φωτόνια που έχει ανιχνεύσει ο κρύσταλλος Ge και όχι στα συνολικά φωτόνια που έχουν εκπεμφθεί. Διαιρώντας τον αριθμό κρούσεων προς την απόδοση του ανιχνευτή,

υπολογίζεται ο ολικός αριθμός φωτονίων που προέρχεται από το δείγμα για κάθε φωτοκορυφή. Όμως οι ραδιενεργοί πυρήνες δεν εκπέμπουν πάντα φωτόνια-γ. Κάποια ραδιονουκλίδια εκπέμπουν μόνο ακτίνες-γ, κάποια ραδιονουκλίδια όπως το ^{238}U δεν εκπέμπουν καθόλου ακτίνες-γ. Άλλα έχουν ένα ποσοστό πυρήνων που εκπέμπει φωτόνια ακτίνων-γ, ενώ οι υπόλοιποι πυρήνες αποδιεγείρονται με εκπομπή ακτινοβολίας α ή/και β. Για την ακτινοβολία-γ το ποσοστό αυτό είναι γνωστό από την πυρηνική φυσική και το ονομάζεται *intensity* και δηλώνει το ποσοστό των πυρήνων του ραδιονουκλιδίου που εκπέμπουν φωτόνια-γ. Συνεπώς για να μετατραπεί ο αριθμός φωτονίων που υπολογίστηκε σε αριθμό διασπάσεων πυρήνων πρέπει να διαιρεθεί με το μέγεθος *intensity* (I), οπότε υπολογίζεται ο αριθμός διασπάσεων πυρήνων. Οι διασπάσεις διαιρούμενες με τον χρόνο ανίχνευσης δίνουν τα Bequerel (Ξανθός 1999).

Η **ενεργότητα** (Bq) του ραδιονουκλιδίου j με ενέργεια φωτοκορυφής E_j στα μελετούμενα δείγματα, υπολογίζεται ως:

$$A_j = \frac{[n_{net}(E_j)]}{[\varepsilon(E_j) * I(E_j)]}$$

$n_{net}(E_j)$ ισούται με τον ρυθμό κρούσεων στην συγκεκριμένη ενέργεια (n_{net} =ρυθμός συνολικών κρούσεων – ρυθμός κρούσεων του υποβάθρου)

$\varepsilon(E_j)$ είναι η απόδοση του ανιχνευτή για την συγκεκριμένη ενέργεια και

$I(E_j)$ είναι το ποσοστό εκπομπής γ-ακτινοβολίας στην συγκεκριμένη ενέργεια.

Τα Bq δια το βάρος του δείγματος δίνουν την ενεργότητα αυτού με μέγεθος Bq/Kg .

Υπολογισμός μεγεθών Ακτινοπροστασίας

Διατελώντας πρώτα την φασματοσκοπία ακτίνων-γ είναι υπολογισμένη η ενεργότητα του κάθε δείγματος σε μονάδες Bq/Kg. Η ενεργότητα σαν μέγεθος δεν αρκεί για την γνώση θεμάτων ακτινοπροστασίας. Υπολογίζεται η απορροφούμενη δόση ακτινοβολίας που δέχεται ο ανθρώπινος οργανισμός σε μονάδες nGy/ώρα. Ο υπολογισμός της απορροφούμενης δόσης γίνεται με τον πολλαπλασιασμό της

ενεργότητας με ένα συντελεστή (Conversionfactor, Πίνακας 9). Ο συντελεστής που χρησιμοποιείται αποτελεί το αποτέλεσμα προσομοιώσεων MonteCarlo. Στην προσομοίωση MonteCarlo ο υπολογισμός των συντελεστών απορροφούμενης δόσης εξαρτάται από την θεώρηση της γεωμετρίας που σχηματίζει το υλικό. Στην περίπτωση των γεωλογικών υλικών χρησιμοποιείται γεωμετρία ημιχώρου απείρων διαστάσεων. Γίνεται θεώρηση ημιχώρου που αποτελεί την ραδιενεργό πηγή, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το γεωλογικό υλικό (πέτρωμα), ενώ τοποθετείται ο άνθρωπος πάνω στον ημιχώρο. Η μέτρηση της δόσης γίνεται στον άνθρωπο σε 1 μέτρο απόσταση από τον ημιχώρο (Ξανθός 1999).

Υπολογισμός απορροφούμενης Δόσης βάσει του τύπου:

$$E \Phi_{(E)} \left[\frac{\mu}{\rho} \alpha \right]_{\text{αέρα}}, \text{ όπου}$$

- E είναι η ενέργεια
- $\Phi(E)$ είναι η ροή των φωτονίων από την πηγή στο σημείο με απόσταση 1 μέτρου από το έδαφος (ημιχώρος).
- Ο λόγος $\left[\frac{\mu}{\rho} \alpha \right]_{\text{αέρα}}$ ονομάζεται μαζικός συντελεστής απορρόφησης του αέρα. Αναφέρεται στις σκεδάσεις φωτονίων και στην απορρόφηση αυτών από την ύλη του αέρα. Οι μονάδες αυτής της σταθεράς είναι $\mu\alpha$ σε $1/cm$ και ρ σε gr/cm^3
- Ο λόγος $\left[\frac{\mu}{\rho} \alpha \right]_{\text{αέρα}}$ μπορεί να εκφρασθεί και σαν πιθανότητα να απορροφηθεί ένα φωτόνιο από το περιβάλλον.



Σχήμα 3.7: Εργαστηριακός ανιχνευτής ραδιενέργειας

3.4 Ολικές γεωχημικές αναλύσεις με ICP-MS

Οι γεωχημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν μέσω της μεθόδου φασματομετρίας μάζας με διέγερση πλάσματος (ICP-MS). Είναι μία μέθοδος ανάλυσης πολύ χρήσιμη για μελέτη ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών, καθώς έχει πολύ χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας σε επίπεδο ppb. Ταυτόχρονα δεν απαιτεί μεγάλη ποσότητα δείγματος προς ανάλυση και χαρακτηρίζεται από την ανάλυση πολλών στοιχείων σε λίγο χρονικό διάστημα. Αδρανές αέριο (Ar) εισέρχεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο και δημιουργεί πλάσμα της τάξης των 10000 °C. Σε αυτό ψεκάζεται το δείγμα υπό μορφή διαλύματος το οποίο με την σειρά του ατομικοποιείται και ιονίζεται. Οι

Σπάνιες Γαίες και τα δίστηκτα μέταλλα αναλύονται με τη φασματομετρία ICP με την διαλυτοποίηση μάζας 0.2 g δείγματος (σε μορφή σκόνης) με Νιτρικό οξύ και μίξη αυτών με τετραβορικό λίθιο. Παράλληλα, χρησιμοποιούνται 0.5 g δείγματος (σε μορφή σκόνης) διαλυτοποιημένα με το διάλυμα Aqua Regia για την ανάλυση των υπολοίπων ιχνοστοιχείων και στρατηγικών μετάλλων. Τα ιόντα του δείγματος εξέρχονται από την περιοχή του πλάσματος και διαμέσου ενός στομίου μεγέθους καρφίτσας περνούν σε ένα σύστημα κενού, οδηγούμενα στον φασματογράφο μάζας. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου αυτής χρησιμοποιήθηκε όργανο Perkin Elmer Sciex Elan 9000 ICP-MS μέσω της τήξης $\text{LiBO}_2/\text{LiB}_4\text{O}_7$ και χώνευσης HNO_3 of a 0.2 g δείγματος. Επιπρόσθετα 0.5 g, που διαχωρίστηκαν από το όλο δείγμα προστέθηκαν σε μείγμα $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3) και αναλύθηκαν από μέσω ICP-MS για την μέτρηση και ποσοτικοποίηση των μετάλλων.

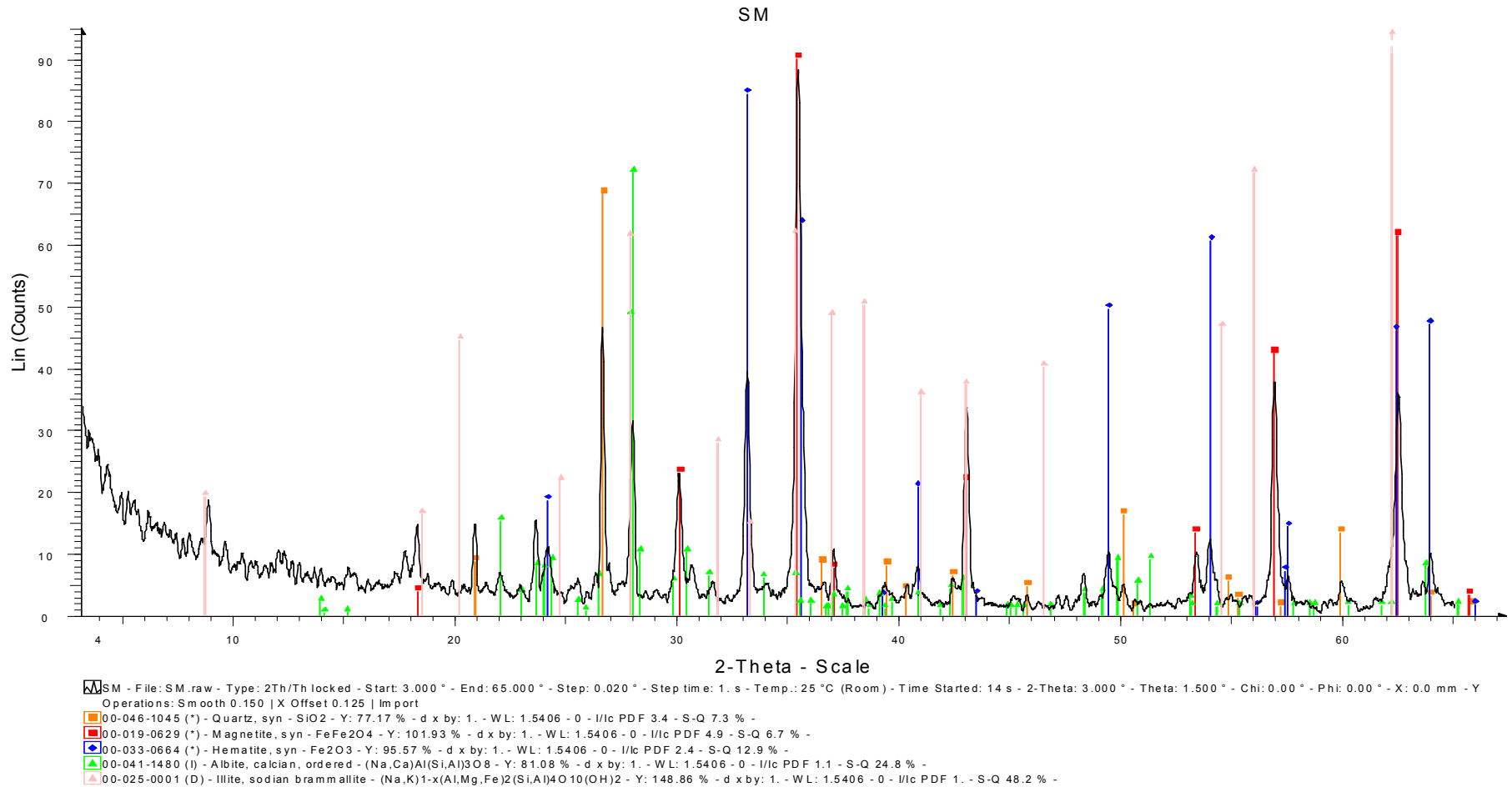
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

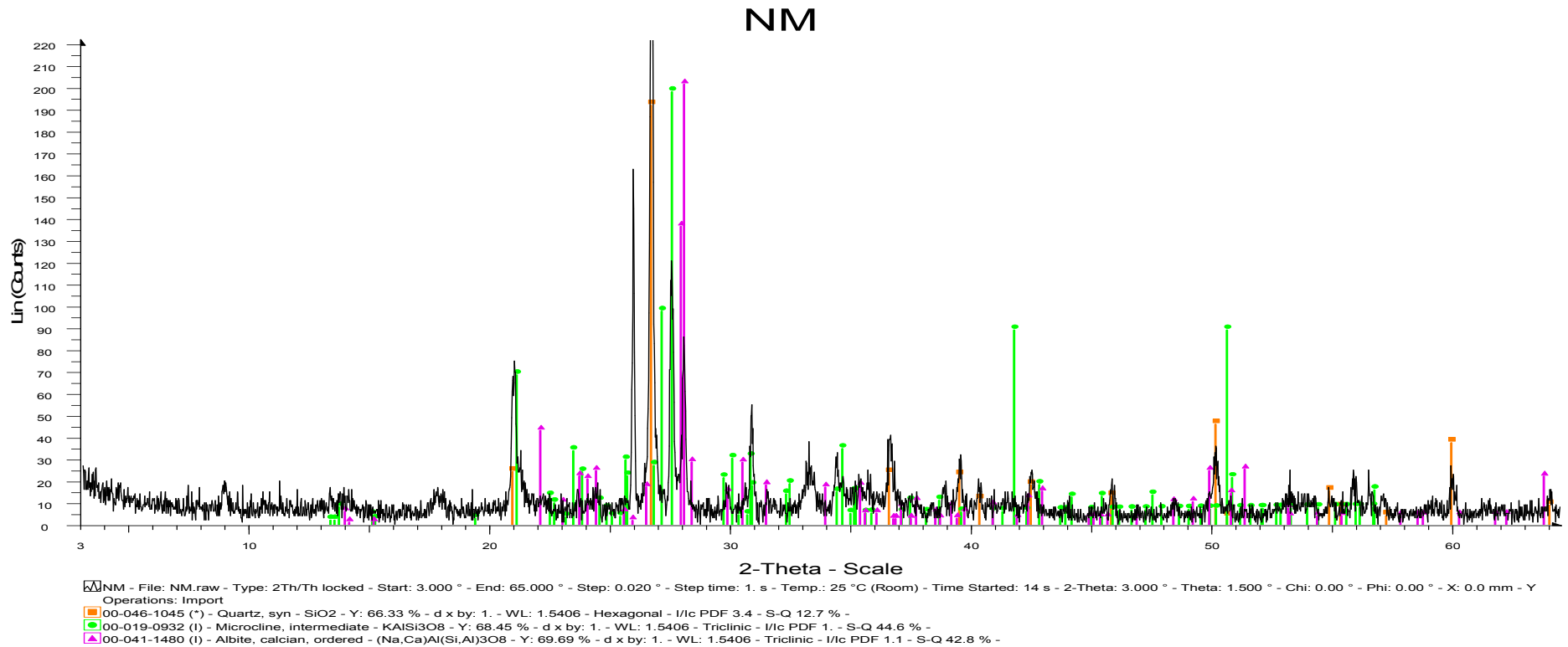
4.1 Αποτελέσματα XRD και SEM-EDS

Μέσω του χαρακτηρισμού με XRD και SEM-EDS στο μαγνητικό (SM) και μη μαγνητικό (NM) κλάσμα (Σχήμα 4.1) προσδιορίστηκε η κύρια ορυκτολογική σύσταση του δείγματος A3, με ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα ραδιενέργειας (Βλπ. Εικόνα 3.2). Στα σχήματα 4.1b και 4.1c παρουσιάζονται διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων A1 και A2, με φυσιολογικά επίπεδα ραδιενέργειας (Βλ. Εικόνα 3.2), που διαφέρουν σημαντικά από το δείγμα A3 καθώς απουσιάζουν τόσο ο μαγνητίτης όσο και ο αιματίτης. Το εμπλουτισμένο δείγμα A3 αποτελείται από χαλαζία, καλιούχους αστρίου, αλβίτη, μαγνητίτη (Εικ. 4.3b) και αιματίτη (Εικ. 4.3c). Η αυξημένη παρουσία κόκκων μαγνητίτη στο μη μαγνητικό κλάσμα (Εικ. 4.2d) οφείλεται σε ανάκτηση μέσω συμφύσεων από το μαγνητικό, που αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από μαγνητίτη και αιματίτη. Σε μικρότερα ποσοστά απαντούν ως επουσιώδη ζιρκόνια (Εικόνες 4.2c 4.3d 4.4c και 4.6), τιτανίτες (Εικ. 4.2a), αλλανίτες

(Εικ. 4.5), βαρύτης και απατίτης (Εικ. 4.7), ενώ κατά θέσεις συναντώνται οξειδωμένα σουλφίδια του Fe, πιθανότατα πρώην σιδηροπυρίτης (Εικ. 4.4d).

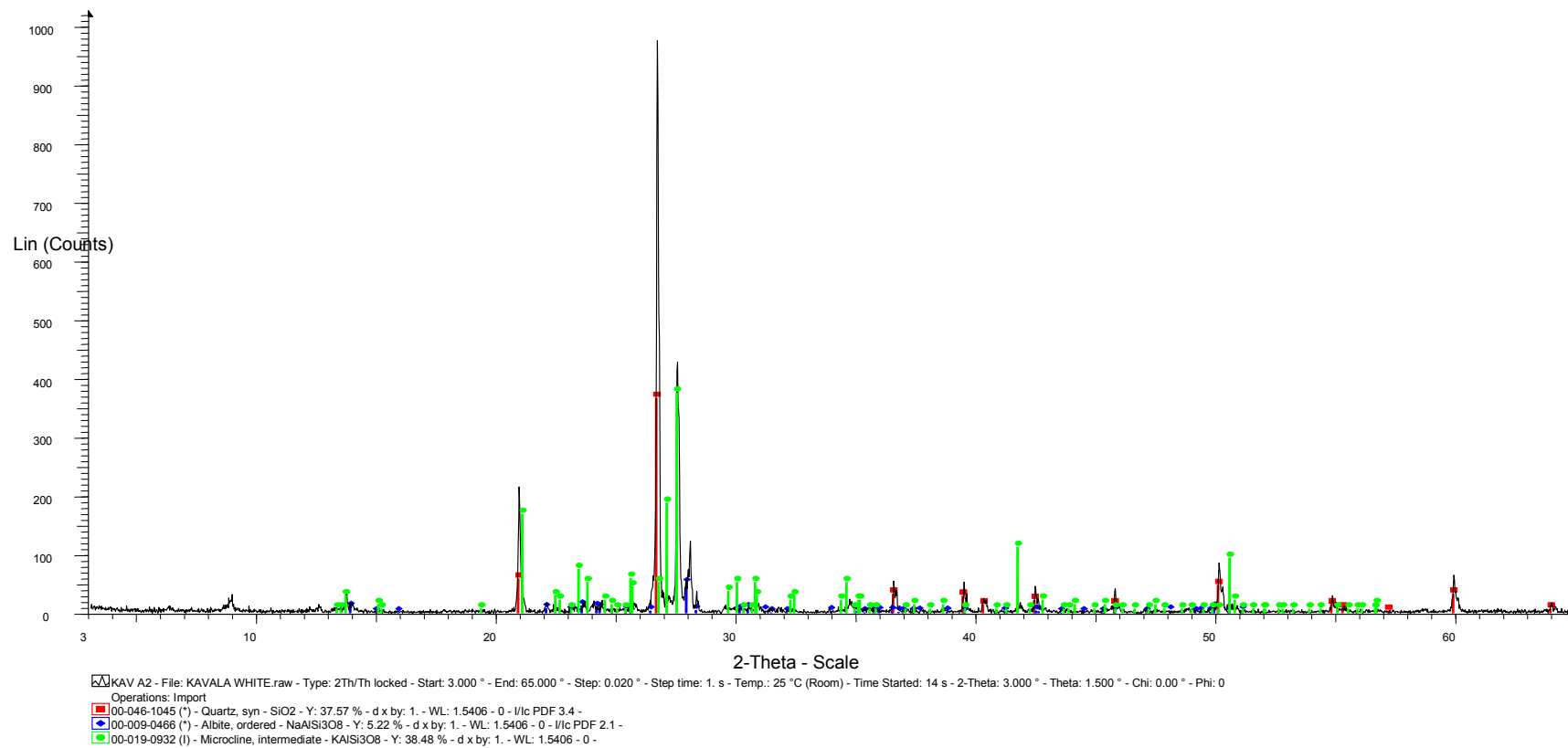
Δείγμα A3



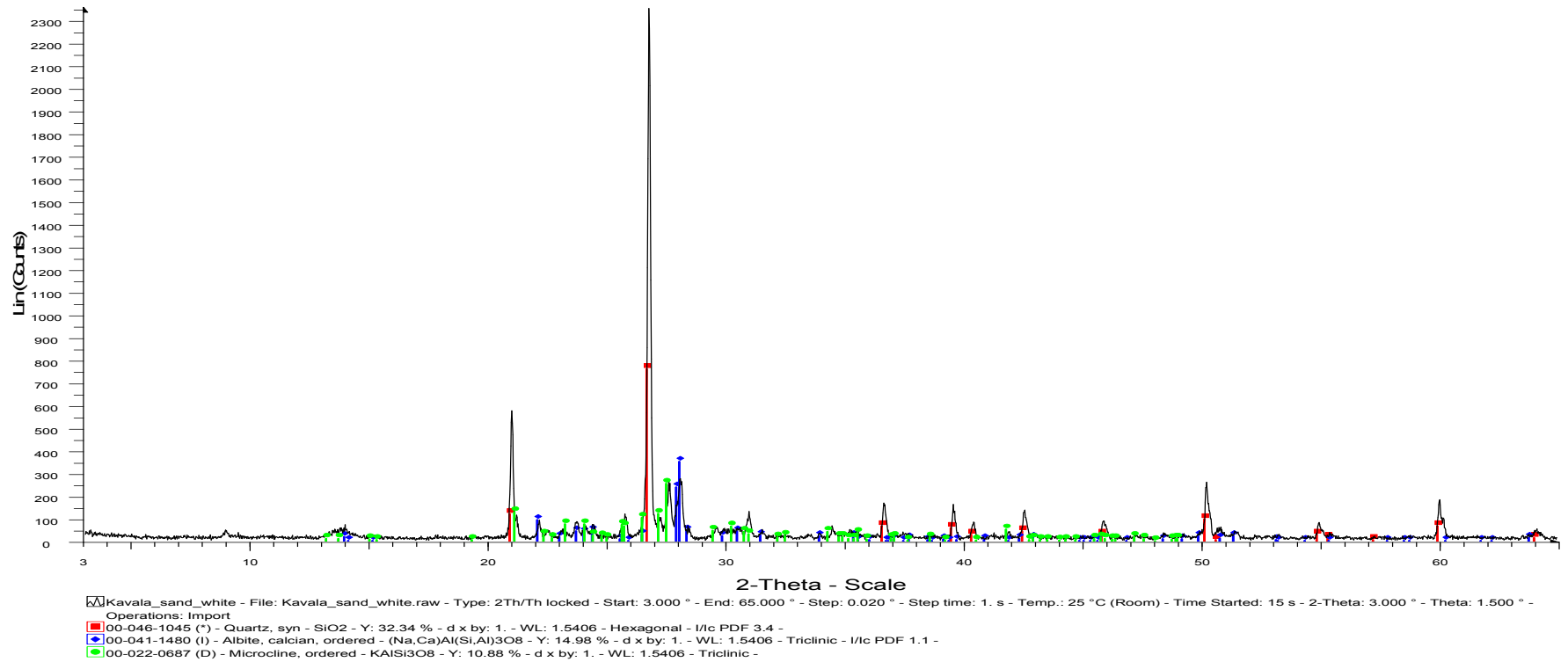


Σχήμα 4.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος του δείγματος A3 της παράκτιας μαύρης άμμου

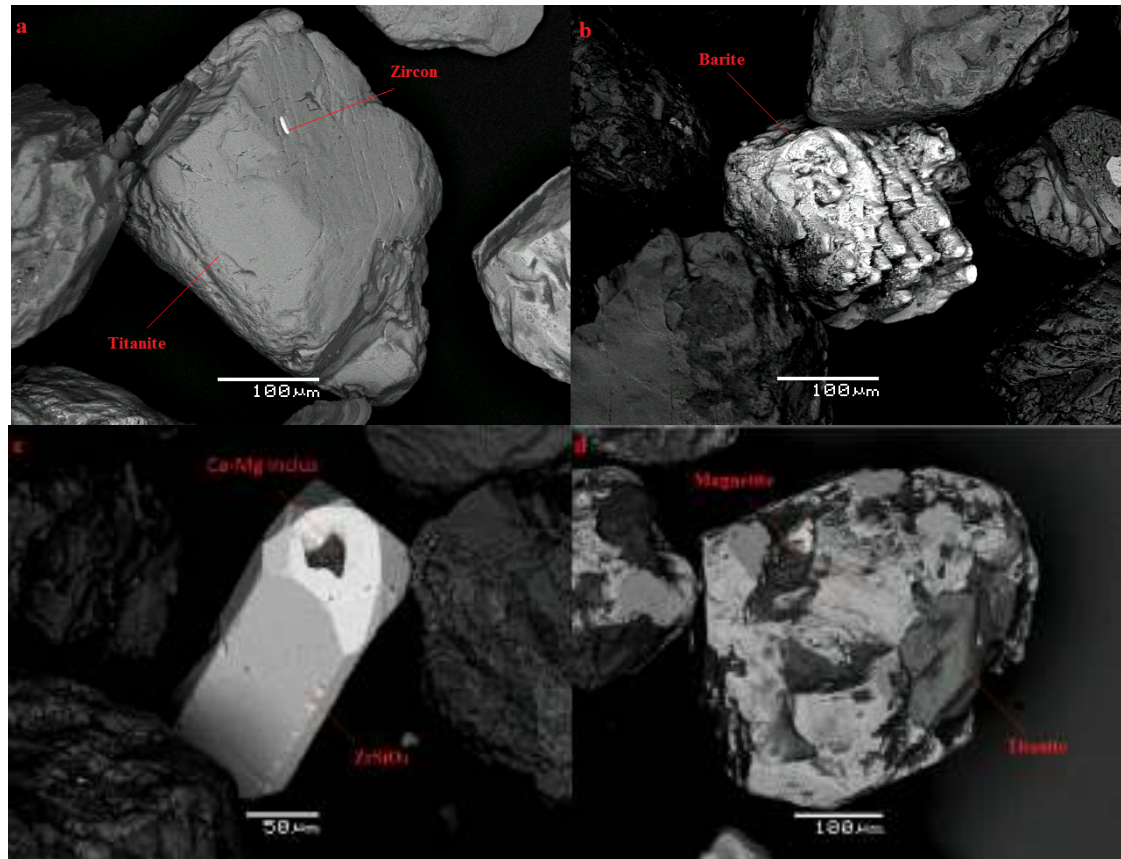
Δείγμα A2



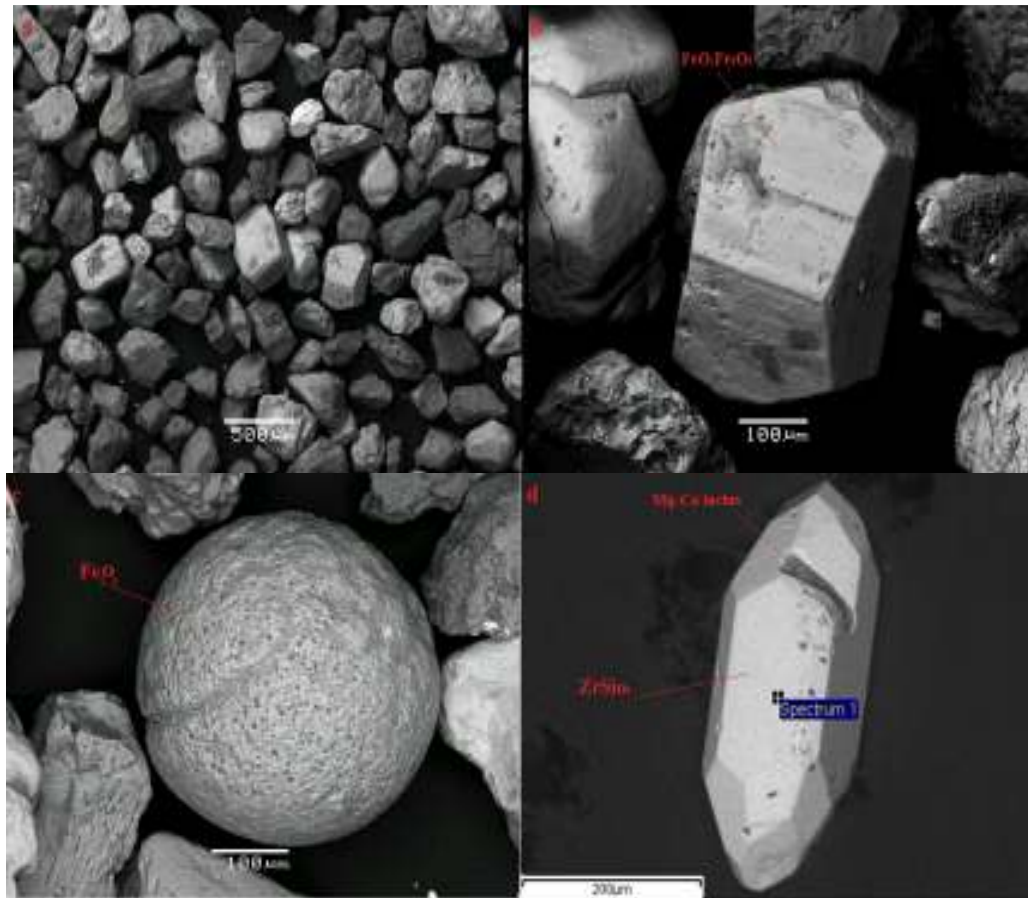
Δείγμα A1



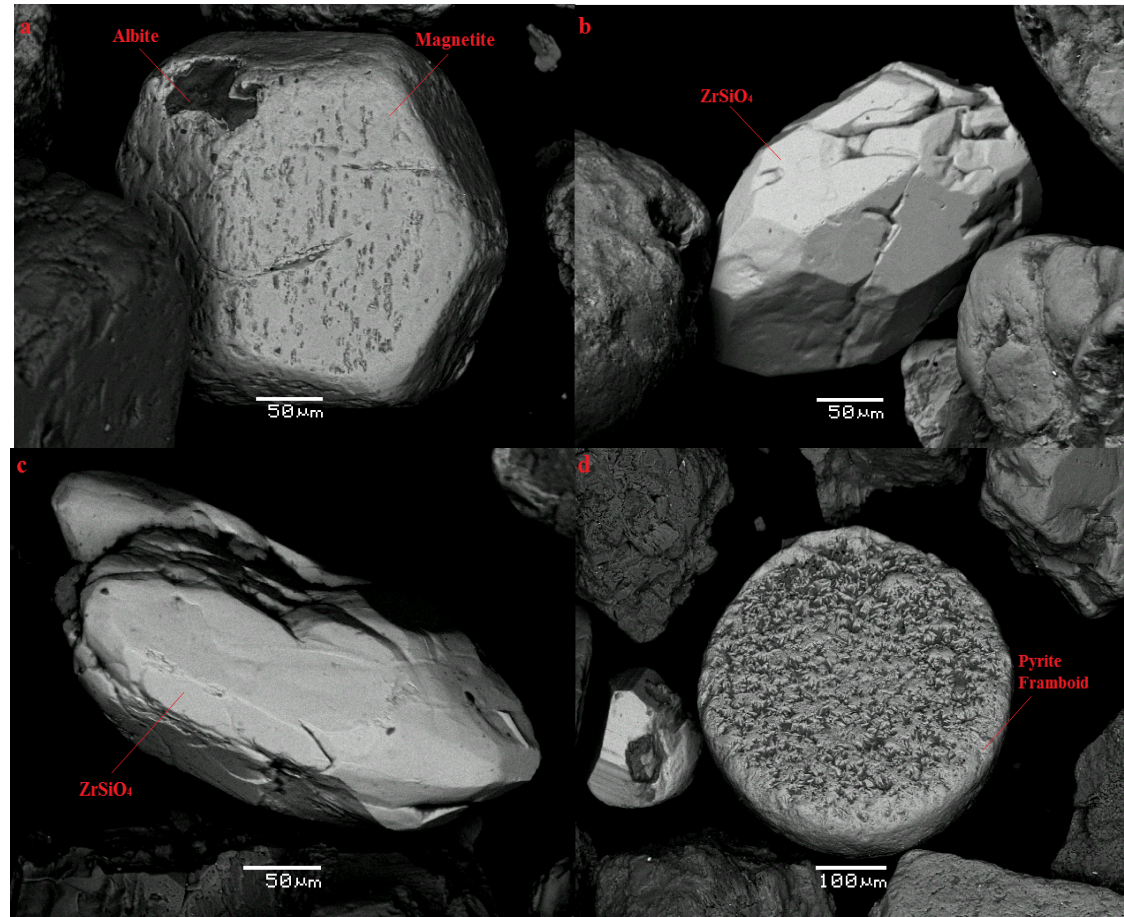
Σχήμα 4.1b: Διαγράμματα περιθλασης ακτίνων-X των δειγμάτων A1-A2 της παράκτιας λευκής άμμου



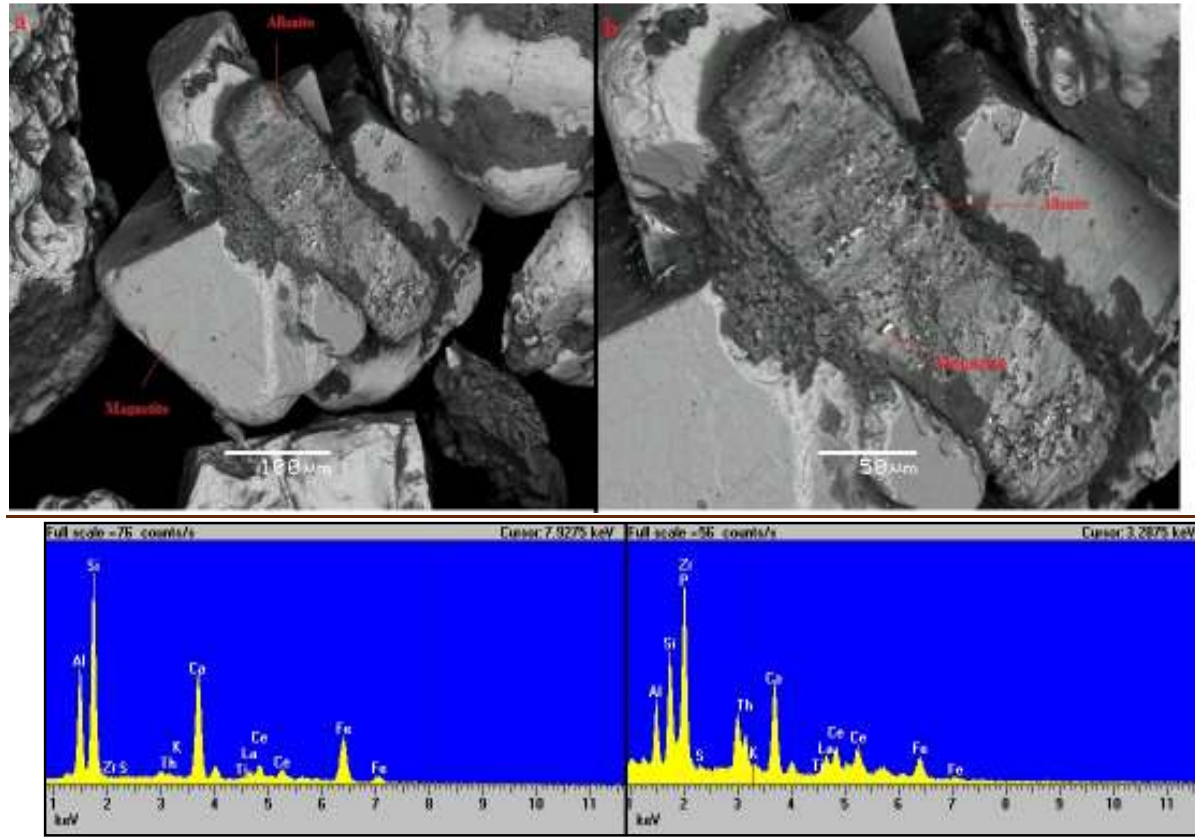
Εικόνα 4.2: a) Τιτανίτης με έγκλεισμα ζirkονίου b) Βαρύτης c) Ζirkόνιο d) Σύμφυση μαγνητίτη και τιτανίτη



Εικόνα 4.3: α)γενική εικόνα του υλικού β) Μαγνητίτης γ) Σφαιρίδιο αιματίτη δ) Ζιρκόνιο με ασβεστο-μαγνησιούχο έγκλεισμα

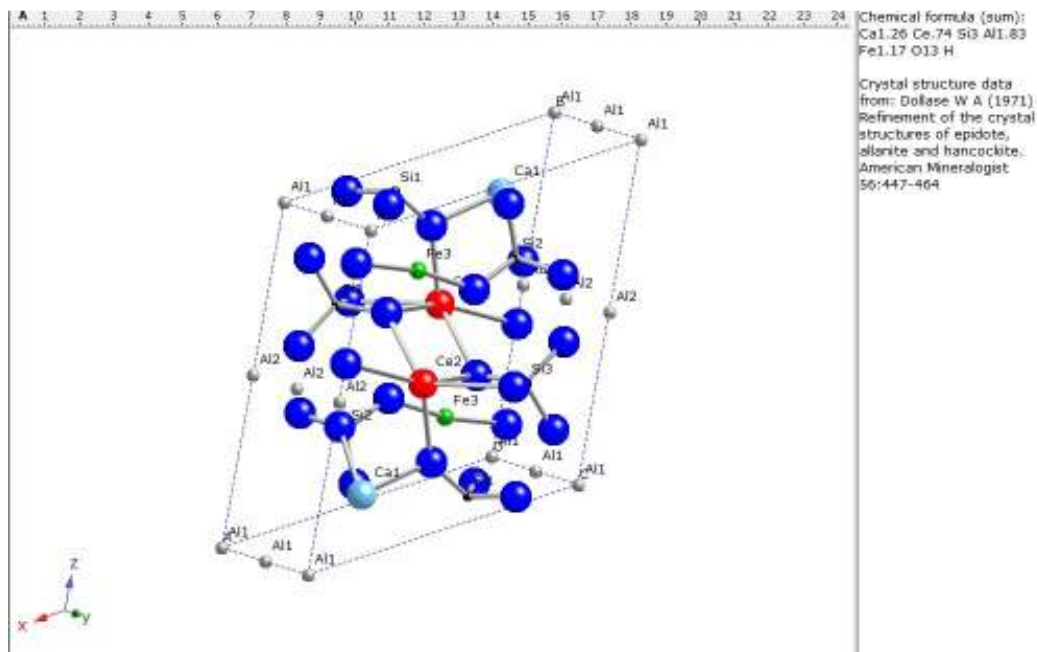


Εικόνα 4.4: α) Σύμφυση αλβίτη και μαγνητίτη β), γ) Ζιρκόνιο δ) Συσσωμάτωμα οξειδωμένου σιδηροπυρίτη

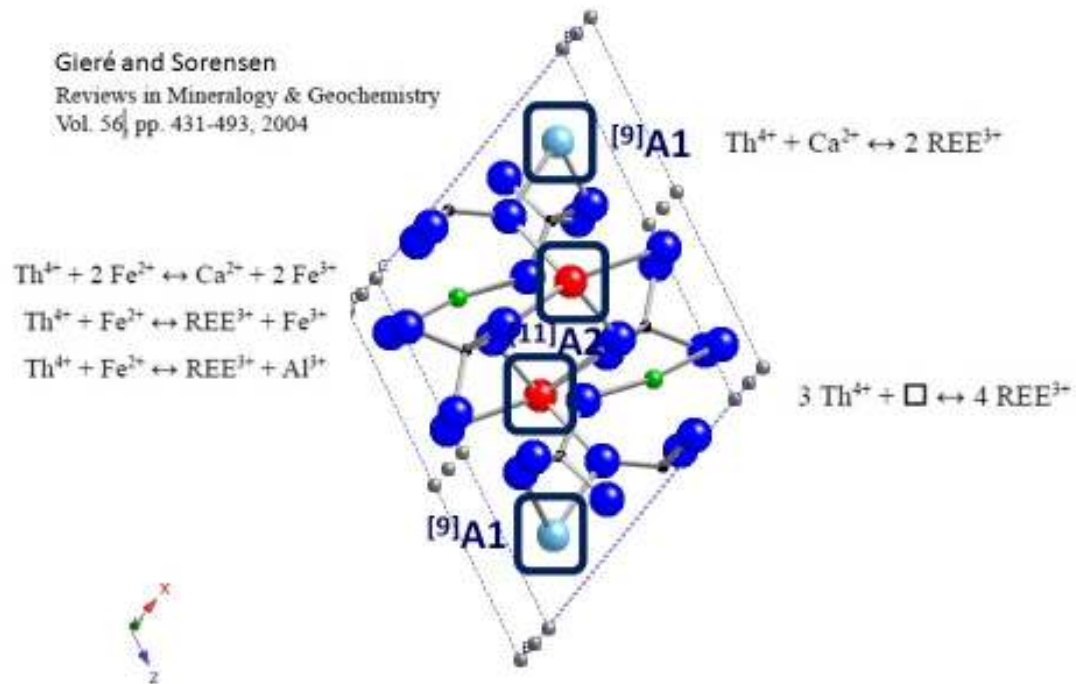


Εικόνα 4.5: α) Σύμφυση μικροκρυστάλλου αλλανίτη μέσα στο μαγνητίτη, φάσμα EDS αλλανίτη β)Εγκλεισμα μοναζίτη στον ίδιο κρύσταλλο αλλανίτη, φάσμα EDS μοναζίτη

Όπως είναι εμφανές από τη μελέτη με SEM-EDS οι ακτινίδες στην πλούσια σε REE άμμο (και ιδιαίτερα το Th) φιλοξενούνται κυρίως στους μικροκρυστάλλους ορυκτών της ομάδας του επιδότου και συγκεκριμένα στον αλλανίτη (Εικ 4.5). Οπότε, κατόπιν των προτάσεων από τους Papadopoulos et al. (2015) και Papadopoulos et al. (2016) παρουσιάζονται, στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής, για πρώτη φορά μικροσκοπικά δεδομένα για την παρουσία Th στους αλλανίτες των παράτιων άμμων Καβάλας. Φυσικά, η παρουσία του Th στα υλικά, καθώς και του U, αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας-γ (βλ. Κεφάλαιο 4.3). Ωστόσο, η θέση των ιόντων Th στον αλλανίτη των άμμων Καβάλας, θέλει εξειδικευμένη περαιτέρω μελέτη με πιο προηγμένες μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές (TEM και XAS). Ωστόσο, αναμένεται το Th να καταλαμβάνει θέσεις A στην δομή του ορυκτού, και πιθανότατα θέσεις A2 όπου και τοποθετούνται τα ιόντα REE (Εικόνα 4.6).

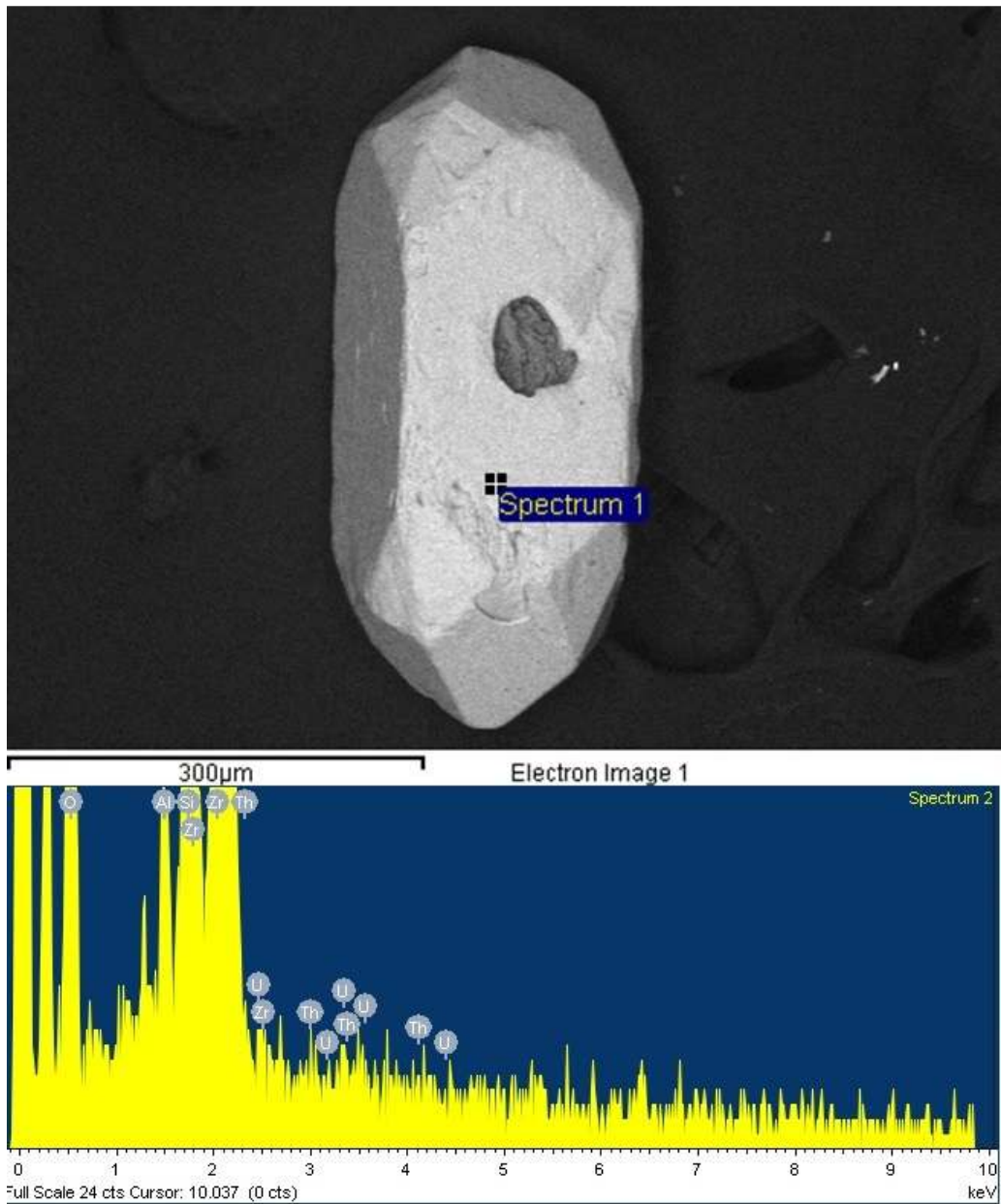


E

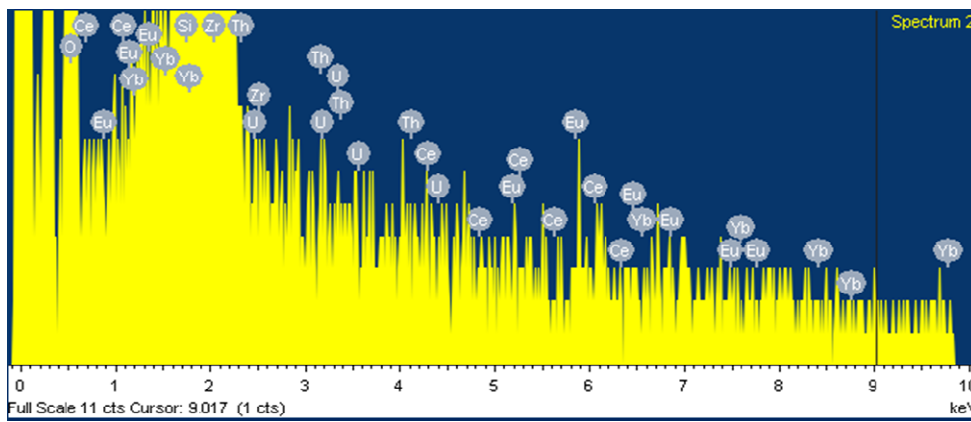
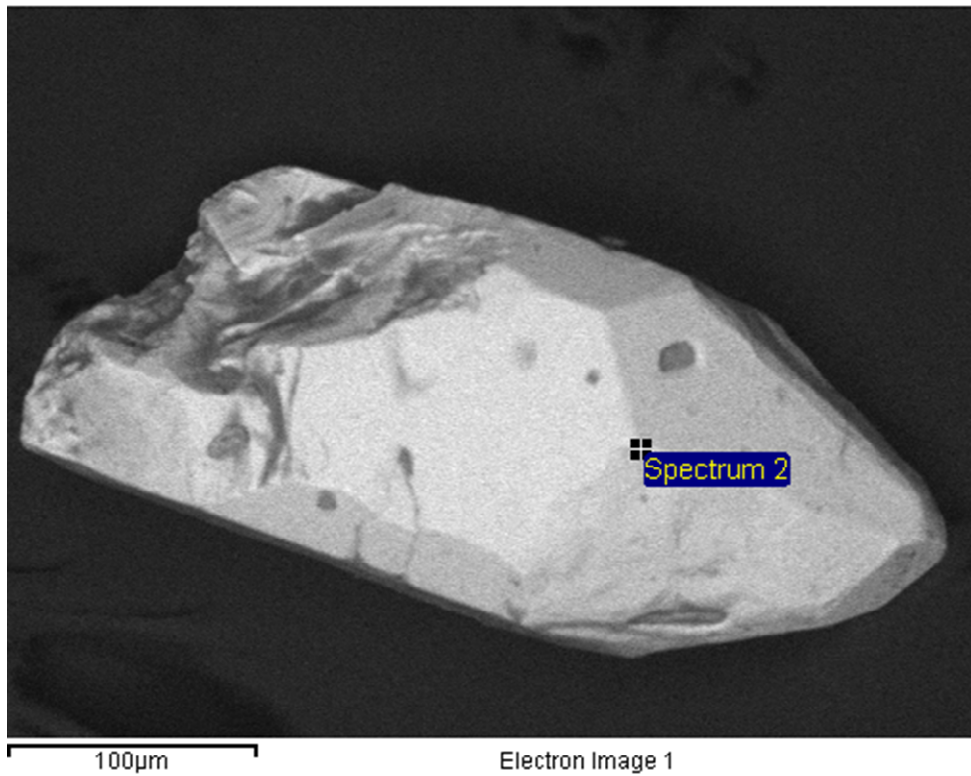


Εικόνα 4.6: Κρυσταλική δομή του αλλανίτη και πιθανές θέσεις ακτινιδών (U, Th).

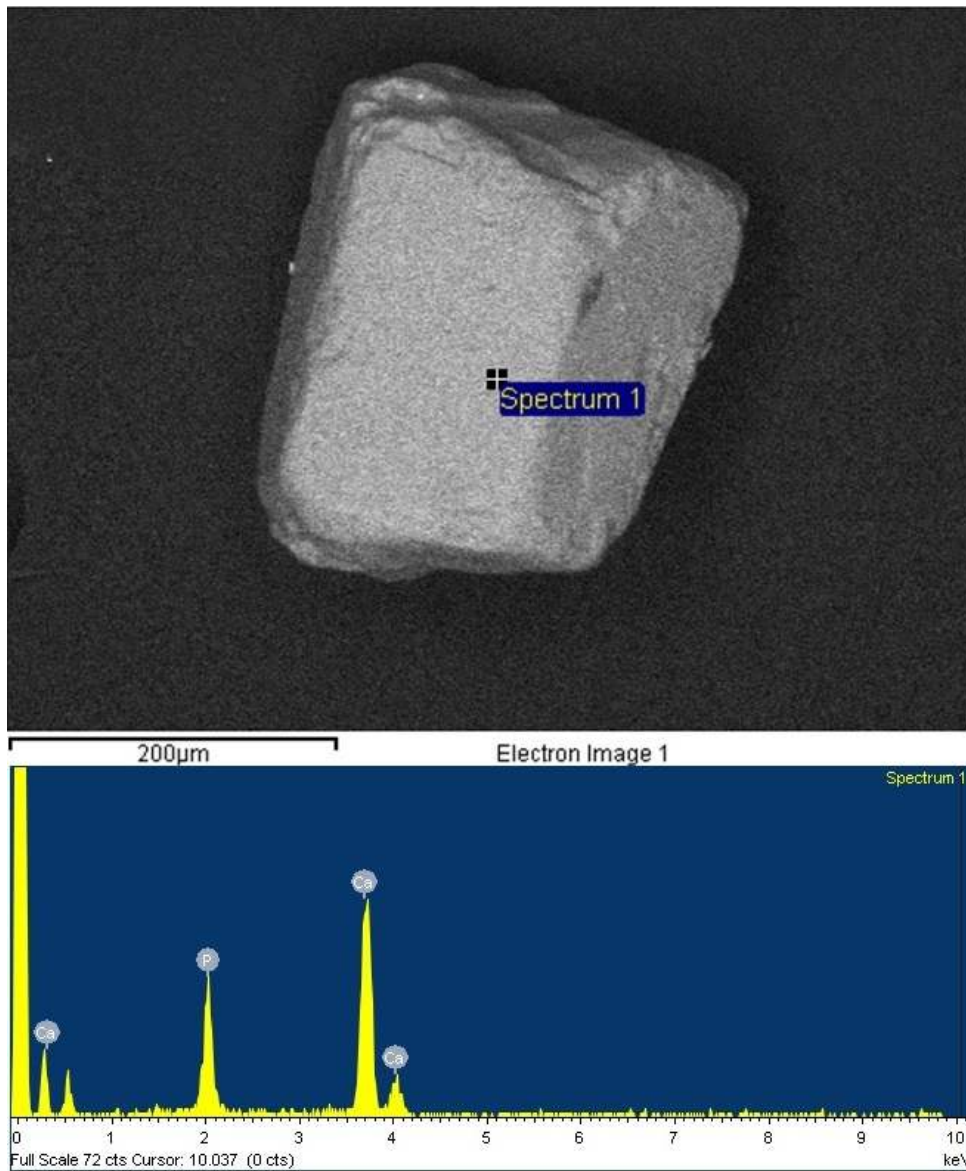
Επίσης, θα πρέπει να τονισθεί ότι Th (και U), μαζί με REE, φιλοξενούνται αναγκαστικά και στην κρυσταλλική δομή των κλαστικών κόκκων ζirkονίων (Εικόνες 4.7 , 4.8). Επίσης έχουν εντοπιστεί και θραύσματα απατίτη καθώς και τυπικά επίδοτα (Εικόνες 4.9, 4.10).



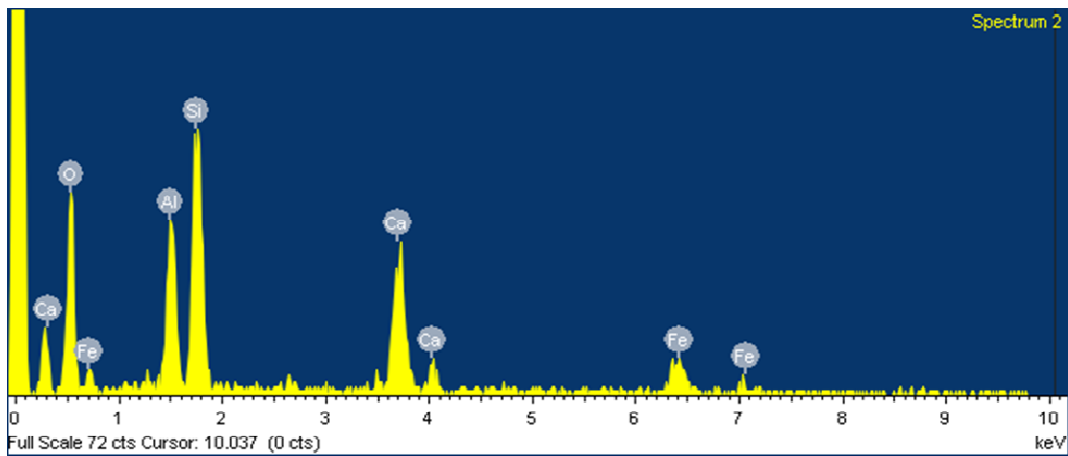
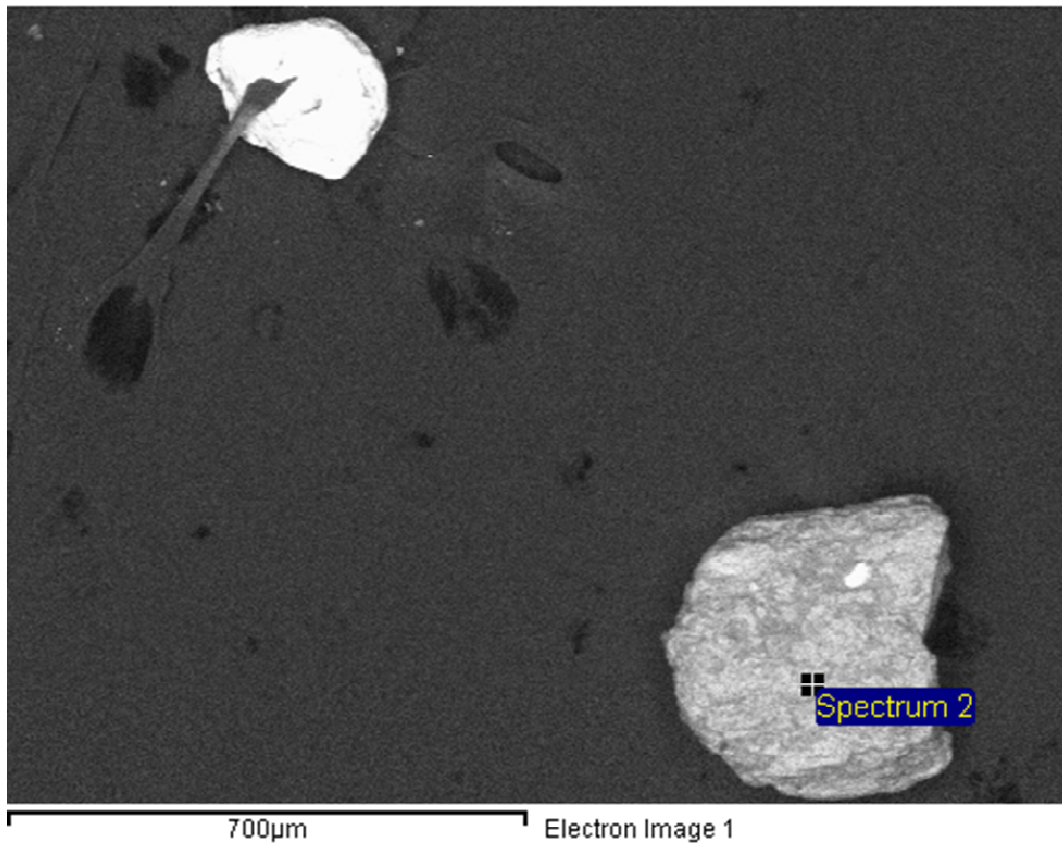
Εικόνα 4.7: SEM-EDS κλαστικού μικροκρυστάλλου ζιρκονίου



Εικόνα 4.8: SEM-EDS κλαστικού μικροκρυστάλλου ζirkονίου



Εικόνα 4.9: SEM-EDS μικροκρυστάλλου απατίτη



Εικόνα 4.10: : SEM-EDS μικροκρυστάλλου επιδότου

4.2 Αποτελέσματα ολικών γεωχημικών αναλύσεων με ICP-MS

Η ολική χημική σύσταση (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) των διαχωρισμένων κλασμάτων (1: μαγνητικό, 2: μη μαγνητικό) παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.11. Είναι εμφανές ότι το μη μαγνητικό κλάσμα παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις ακτινιδών (Th: 1600 ppm, U: 213 ppm) ελαφρών σπάνιων γαιών (LREE, π.χ. Ce: 6140 ppm) καθώς και Nb (249 ppm), Co (177 ppm) αλλά και Ti στο μή-μαγνητικό κλάσμα (3.24 wt.%). Επομένως, πρόκειται για σημαντικές θετικές γεωχημικές ανωμαλίες όπως παρουσιάζεται στο κανονικοποιημένο γεωχημικό διάγραμμα (αραχνογράφημα) του Σχήματος 4.11 (UCC κατά Rudnick & Gao 2003), που παρουσιάζεται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία (βλ. επίσης Papadopoulos et al. 2015 και Papadopoulos et al. 2016). Όπως είναι επίσης εμφανές η υπό μελέτη παράκτια άμμος, και κυρίως το μη-μαγνητικό κλάσμα είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένη σε στρατηγικά μέταλλα όπως τα Ta, Nb, W. Γενικά, παρατηρούνται αρνητικές γεωχημικές ανωμαλίες (απεμπλουτισμός) σε LILE και ορισμένα χαλκόφιλα στοιχεία (π.χ. Zn). Θα πρέπει να τονισθεί ότι η μελετούμενη άμμος περιέχει σημαντικό ποσοστό REE (Πίνακας 4.12) που φτάνει το 1.3 wt.% στο μη-μαγνητικό κλάσμα λόγω της ύπαρξης αλλανίτη, ζirkονίων και τιτανίτη (βλ. Αποτελέσματα SEM-EDS). Στις ίδιες ακριβώς ορυκτές φάσεις αποδίδεται και η ύπαρξη πολύ υψηλών ποσοστών ακτινιδών (κυρίως Th) που προσδίδουν και φυσική ραδιενέργεια (βλ. αποτελέσματα φασματοσκοπίας ακτίνων-γ).

Τα κανονικοποιημένα με χονδρίτη (Sun & McDonough 1989) διαγράμματα REE, συγκρινόμενα με UCC, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12 και δείχνουν κατανομή που ακολουθεί τον Ανώτερο Φλοιό της Γής (χωρίς αξιοσημείωτες ανωμαλίες Ce και Eu) εκτός από την περίπτωση των HREE στο μαγνητικό κλάσμα. Ακόμη στο Σχήμα 4.13 συγκρίνονται τα διαγράμματα REE της άμμου Καβάλας με τους σχηματισμούς του κοιτάσματος Bayan Obo Κίνας (Ming-Xing Ling et al. 2013) όπου φαίνεται ότι το υπό μελέτη υλικό από την Καβάλα είναι εξίσου εμπλουτισμένο σε βαριές σπάνιες γαίες (HREE). Επίσης, στο Σχήμα 4.14 συγκρίνονται τα δεδομένα για REE της παρούσας Διατριβής με τα δεδομένα των Papadopoulos et al. 2015 για τις άμμους της

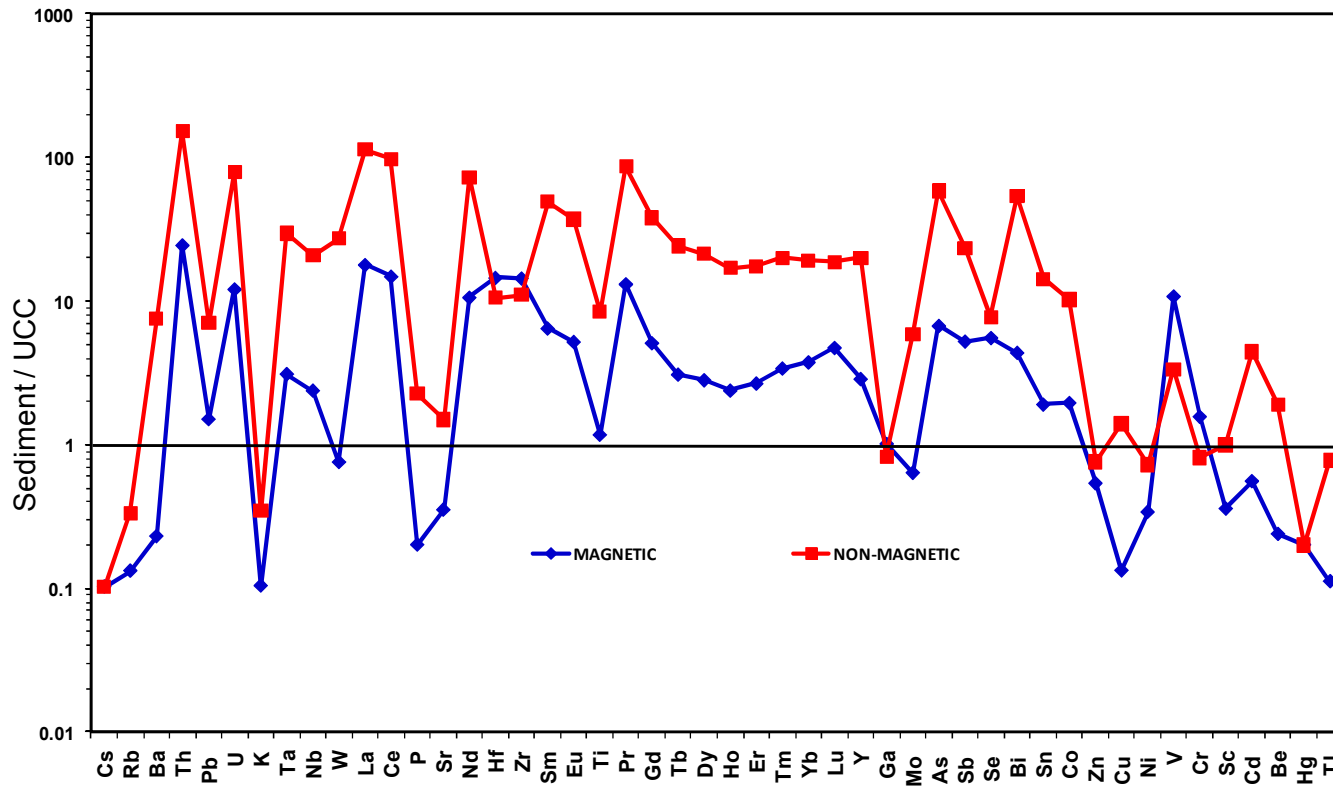
Καβάλας, όπου είναι εμφανές ότι το μη μαγνητικό κλάσμα, που διαχωρίστηκε στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής, περιέχει τα υψηλότερα ποσοστά REE από οποιοδήποτε άλλο δείγμα που έχει μετρηθεί και δημοσιευθεί σε προηγούμενη βιβλιογραφία.

Σύμφωνα με γεωχημικά διαγράμματα διάκρισης (Σχήμα 4.15 και Σχήμα 4.16), στα οποία προβάλλονται οι λόγοι «αντίθετων» γεωχημικά στοιχείων (Sc που είναι χαρακτηριστικό των υπερβασικών/βασικών πετρωμάτων και Th, Zr, Hf, REE των όξινων, Rollinson 1993), οι υπό μελέτη παράκτιες μαύροι άμμοι αποτελούν ώριμα προς υπερώριμα προϊόντα αποσάθρωσης με εντονότατη φελσική τάση, δηλαδή με άμεση καταγωγή από τον παρακείμενο πλουτωνίτη (γρανίτης Συμβόλου Καβάλας). Οπότε, επιβεβαιώνεται και γεωχημικά η ίδια άποψη προηγούμενης βιβλιογραφίας (Papadopoulos et al. 2015 και Papadopoulos et al. 2016).

Επιπλέον, διάγραμμα γεωχημικών «αποτυπωμάτων» REE (Σχήμα 4.17 Ce/Ce* και Eu/Eu*) του μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος της μελετούμενης άμμου Καβάλας, σε σύγκριση με χονδρίτη, τον ανώτερο φλοιό της Γής –UCC- και τυπικά ιζηματογενή πετρώματα –ασβεστόλιθοι- (Rollinson 1993 και Hoefs 2010), αποδεικνύει, όπως και τα αραχνογραφήματα REE, ότι το υλικό είναι συγγενές με τον Ανώτερο Φλοιό της Γής και διαφέρει από την πρωταρχική Γή (χονδρίτες) και εντελώς από τυπικά ιζηματογενή πετρώματα όπως οι ασβεστόλιθοι (συμπεριλαμβανομένων και των μαρμάρων που απαντούν στην περιοχή της μελέτης). Ωστόσο, διατηρούνται τα γεωχημικά «αποτυπώματα» του παρακείμενου πλουτωνίου σώματος, σύμφωνα με δεδομένα των Christofides et al. 1995 (από Piper & Piper 2002). Αρα, πρόκειται αποκλειστικά για προϊόν μακροχρόνιας διάβρωσης/αποσάθρωσης του γρανίτη Συμβόλου Καβάλας (Kyriakopoulos et al. 1989 και Kyriakopoulos et al. 1996).

Πίνακας 4.11: Ολική χημική σύσταση του υπο μελέτη υλικού (οξειδία %, στοιχεία ppm)

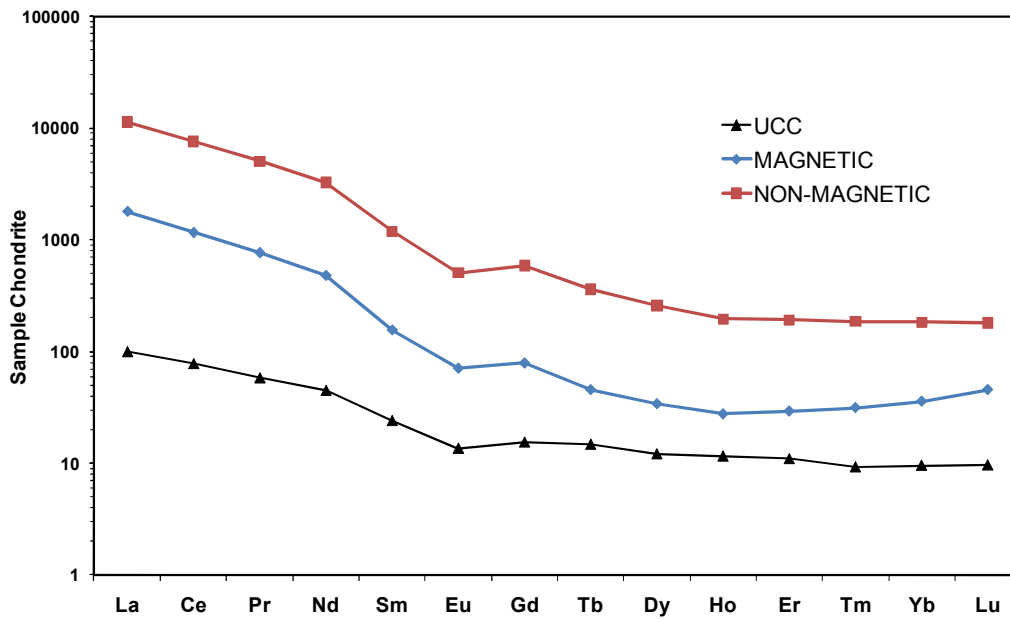
Analyte	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ni	Sc	LOI	TOT/C
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	PPM	PPM	%	%
MDL	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002	20	1	0	0.02
MAGNETIC	9.16	2.09	86.62	0.17	0.99	0.33	0.29	0.75	0.03	0.12	0.021	<20	5	0	0.02
NON-MAGNETIC	33.61	7.56	35.04	0.64	7.36	0.75	0.97	5.4	0.34	0.24	0.011	36	14		0.11
Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr
PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM
1	1	0.2	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	1	0.5	0.1	0.2	0.1	8	0.5	0.1
144	<1	33.8	0.5	17.7	77.4	28.6	10.8	4	112.2	2.8	258.9	32.8	1052	0.9	2795.9
4724	4	177.4	0.5	14.5	56.1	249	27.5	30	479.8	26.7	1600.6	213.6	326	32.6	2140.7
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM		
0.1	0.1	0.02	0.3	0.05	0.02	0.05	0.01	0.05	0.02	0.03	0.01	0.05	0.01		
557.8	938.8	93.67	287.3	30.4	5.21	20.45	2.16	10.98	1.98	6.14	1.02	7.51	1.47		
3522.4	6140.6	616.86	1958.8	230.97	37.31	152.43	17.01	83.23	14.05	40.26	6.03	38.33	5.81		
Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se		
PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPB	PPM	PPM	PPM		
0.1	0.1	0.1	1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.01	0.1	0.5		
0.7	3.7	25.6	36	15.9	32.4	<0.1	2.1	0.7	<0.1	33	<0.01	<0.1	<0.5		
6.5	39.3	119.5	51	34.1	281.7	0.4	9.4	8.6	<0.1	310.4	<0.01	0.7	0.7		



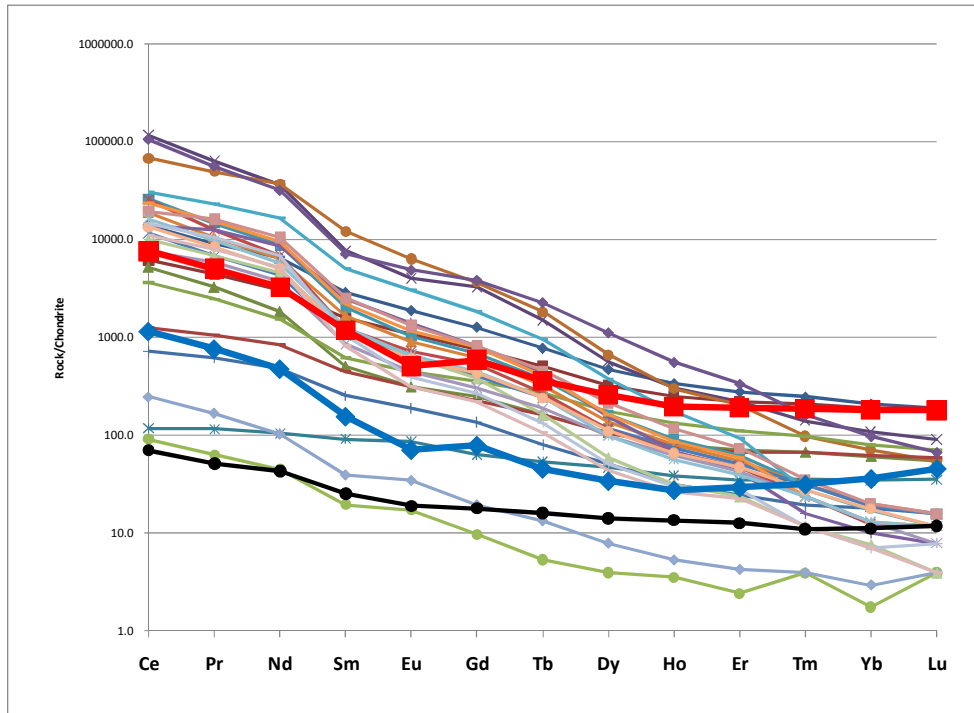
Σχήμα 4.11: Συγκεντρώσεις στοιχείων κανονικοποιημένες με τον Ανώτερο Φλοιό της Γής (Rudnick & Gao 2003)

Πίνακας 4.12: Συγκεντρώσεις λανθανιδών σε μαγνητικό και μη μαγνητικό κλάσμα (ppm)

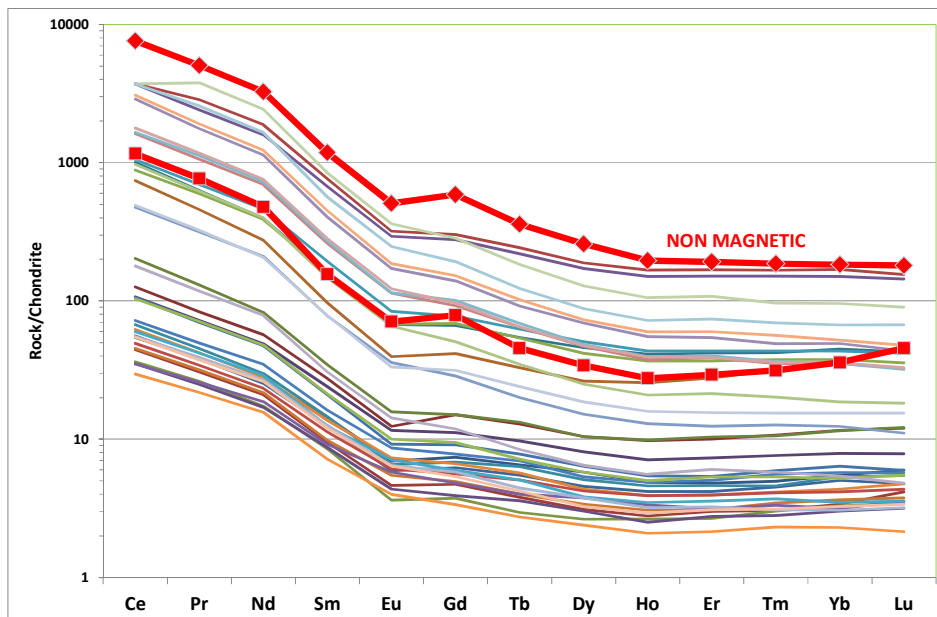
	MAGNETIC	NON-MAGNETIC
	ppm	ppm
La	557.8	3522.4
Ce	938.8	6140.6
Pr	93.7	616.9
Nd	287.3	1958.8
Sm	30.4	231.0
Eu	5.2	37.3
Gd	20.5	152.4
Tb	2.2	17.0
Dy	11.0	83.2
Ho	2.0	14.1
Er	6.1	40.3
Tm	1.0	6.0
Yb	7.5	38.3
Lu	1.5	5.8
ΣLREE	1908.0	12469.6
ΣHREE	56.9	394.5
ΣREE	1964.9	12864.1
Y	60.2	421.2
ΣREE+Y	2025.1	13285.3
	wt.%	wt.%
ΣREE+Y	0.2	1.3



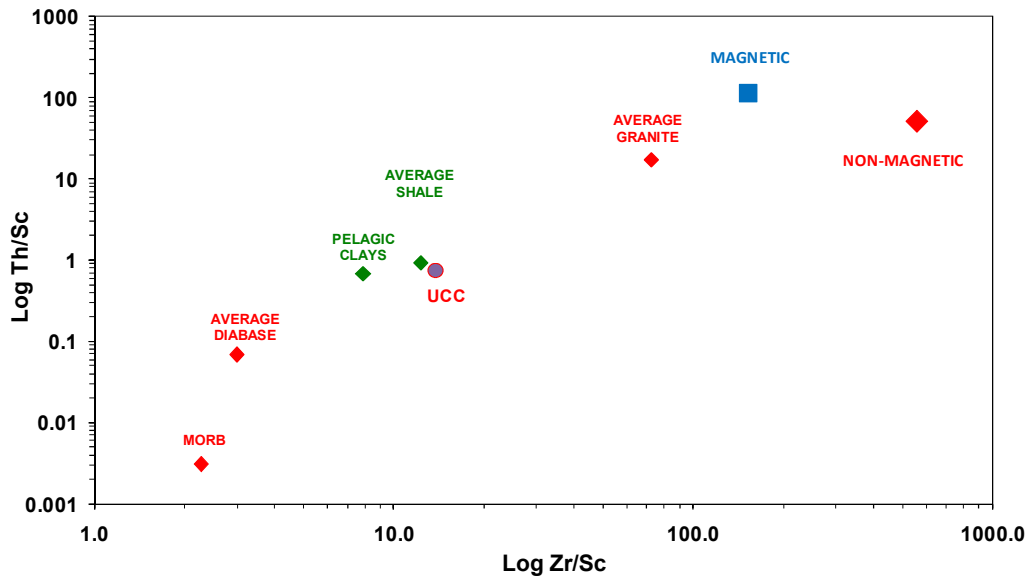
Σχήμα 4.12: Κανονικοποιημένο UCC chondrite διάγραμμα (Sun & McDonough 1989)



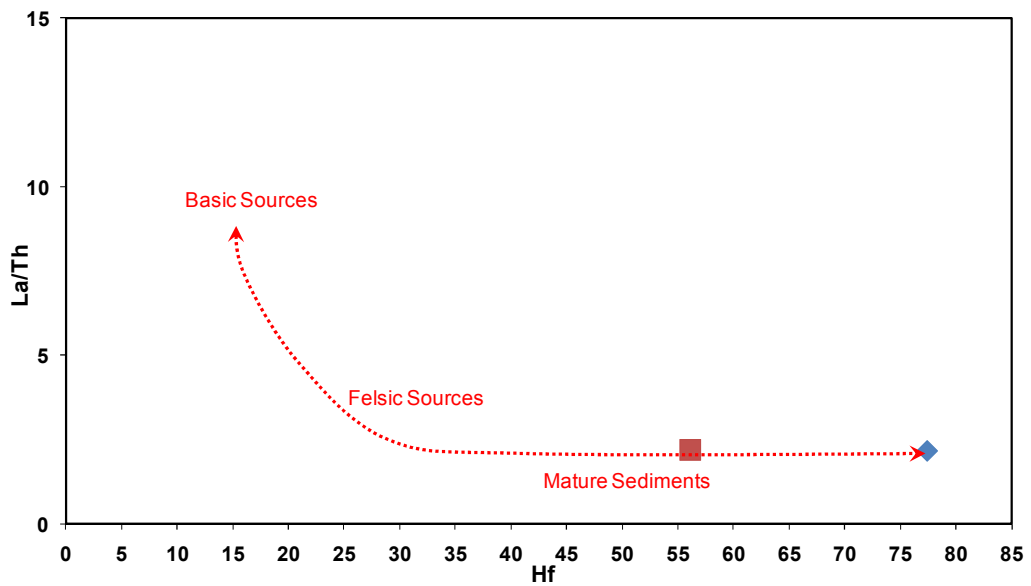
Σχήμα 4.13: Διαγράμματα REE της άμμου Καβάλας (κόκκινη γραμμή) με αντίστοιχα του μεγαλύτερου παγκοσμίως κοιτάσματος REE στο Βαγαν Οβο Κίνας (Ming-Xing Ling et al. 2013).



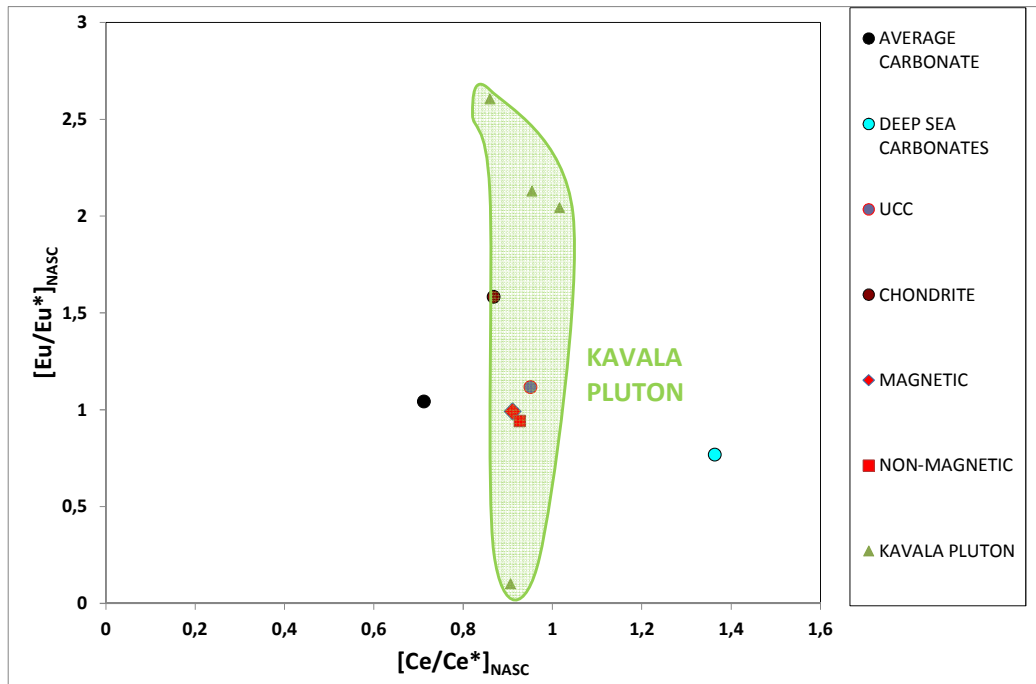
Σχήμα 4.14: Διαγράμματα REE της άμμου Καβάλας από την παρουσία Διατριβή (κόκκινη γραμμή) με αντίστοιχα προηγούμενης αναφοράς (Papadopoulos et al. 2015).



Σχήμα 4.15: Γεωχημικό διάγραμμα διάκρισης με βάση τους λόγους Zr/Sc και Th/Sc (Rollinson, H., 1993).



Σχήμα 4.16: Γεωχημικό διάγραμμα διάκρισης με βάση τη σχέση La/Th και Hf (Rollinson, H., 1993).

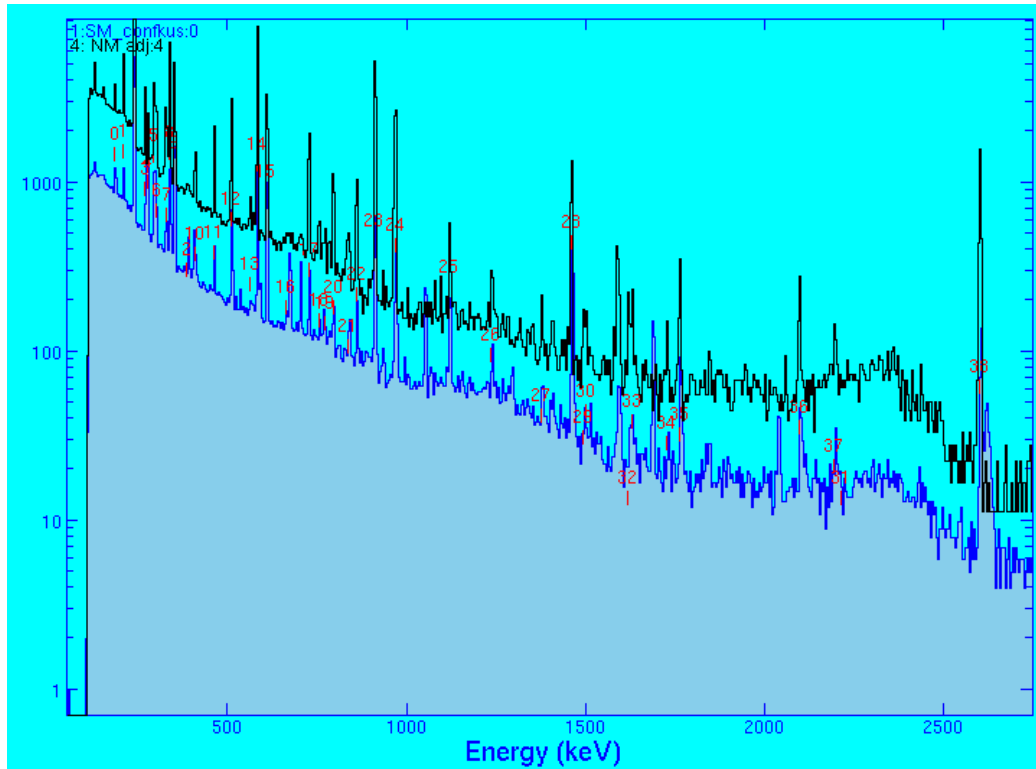


Σχήμα 4.17: Διάγραμμα γεωχημικών «αποτυπωμάτων» REE (Ce/Ce^* και Eu/Eu^*) του μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος της μελετούμενης άμμου Καβάλας σε σύγκριση με χονδρίτη, τον ανώτερο φλοιό της Γής –UCC-, τυπικά ιζηματογενή πετρώματα – ασβεστόλιθοι- (Rollinson 1993 και Hoefs 2010) και δείγματα του πλουτωνίτη Συμβόλου (Christofides et al. 1995 από Pe-Piper & Piper 2002).

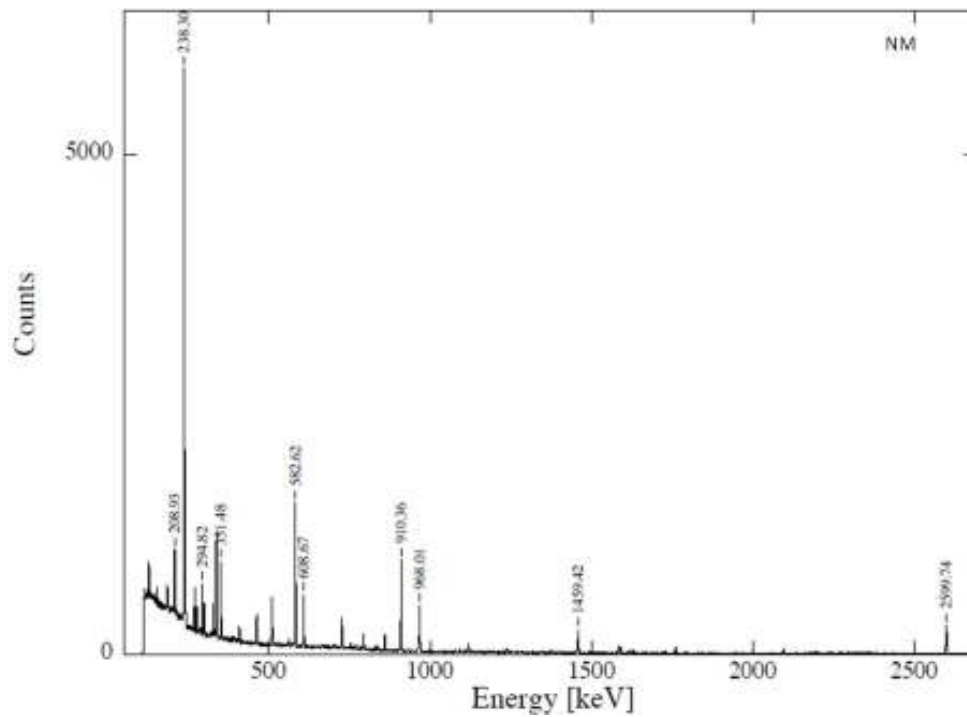
4.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας – γ

Τα αποτελέσματα, των μετρήσεων για φυσικά ραδιονουκλίδια με φασματοσκοπία ακτίνων- γ υψηλής ευκρίνειας, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.18 – 4.20. Στα διαγράμματα απεικονίζονται τρία διαφορετικά φάσματα counts-energy (σε keV), που αντιστοιχούν κατά σειρά στο συγκριτικό, το μη-μαγνητικό (NM) και το μαγνητικό κλάσμα (SM) της μαύρης άμμου. Από τα φάσματα καταγράφεται η έντονη παρουσία αρκετών φωτοκορυφών της σειράς του U-238 (που εκφράζεται από τα θυγατρικά του Ra-226, Pb-214, Bi-214) και του Th-232 (που εκφράζεται από τα θυγατρικά του Ac-228, Tl-208) καθώς και του K-40 (1460.8 keV). Επομένως, επιβεβαιώνεται, σε συνέχεια των αναλύσεων με ICP-MS, η σημαντική παρουσία ακτινιδών (κυρίως Th), που σχετίζεται με φυσική ραδιενέργεια του υλικού σε

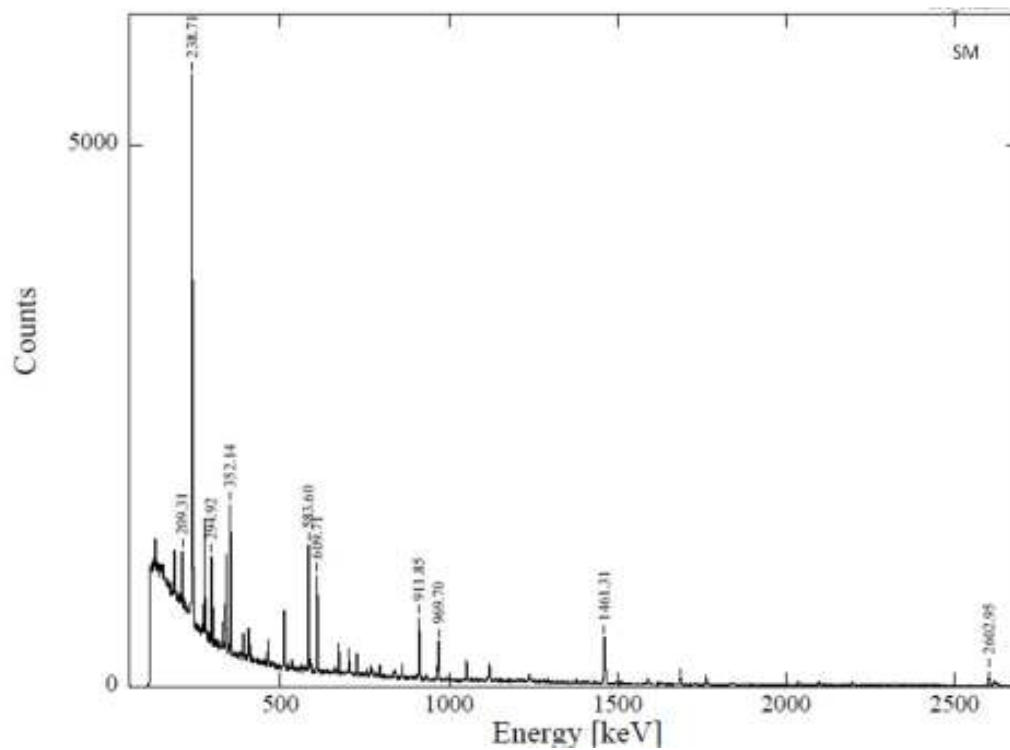
συμφωνία με προηγούμενες εργασίες (Papadopoulos et al. 2015 και Papadopoulos et al. 2016).



Σχήμα 4.18: Διάγραμμα φασμάτων ακτίνων-γ μαγνητικού και μη μαγνητικού κλάσματος.



Σχήμα 4.19: Λεπτομερές φάσμα ακτίνων-γ του μη μαγνητικού κλάσματος



Σχήμα 4.20: Λεπτομερές φάσμα ακτίνων-γ του μαγνητικού κλάσματος

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Λαμβάνοντας υπόψη την υπάρχουσα βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα της παρούσας Διατριβής, θα μπορούσαν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα, σχετικά με παράκτιες άμμους της Β. Ελλάδας -περιοχή Καβάλας- με αυξημένες συγκεντρώσεις λανθανιδών (REE):

- Επιβεβαιώνεται η σημαντική παρουσία ακτινιδών, και φυσικής ραδιενέργειας (που ενδέχεται να εγείρει περιβαλλοντικά θέματα), οφειλόμενης κυρίως σε Th, του οποίου η συγκέντρωση στο μη μαγνητικό κλάσμα φθάνει τα 1600 ppm. Στο ίδιο κλάσμα περιέχεται και U (213 ppm) καθώς και 1.3 wt.% REE.

- Επιβεβαιώνεται η παρουσία σημαντικής ποσότητας αλλανίτη (με νέα στοιχεία για συμφύσεις με μαγνητίτη και για εγκλείσματα μοναζίτη) στο υπό μελέτη παράκτιο γεωλογικό υλικό, που μαζί με τους κλαστικούς μικροκρυστάλλους ζirkονίων, αποτελούν τους κύριους φορείς ακτινιδών (Th) σύμφωνα με νέα δεδομένα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

- Νέα γεωχημικά δεδομένα, και πιο συγκεκριμένα αραχνογραφήματα, διαγράμματα διάκρισης (π.χ. Th-Sc-Zr και La-Th-Hf) και διαγράμματα γεωχημικών «αποτυπωμάτων» (π.χ. Ce/Ce* - Eu/Eu*), αποδεικνύουν την καταγωγή της μαύρης άμμου από τον παρακείμενο πλουτωνίτη του Συμβόλου και καταδεικνύουν ώριμο προς υπερώριμο υλικό με εμπλουτισμό σε Nb, Ta, W, Co και Ti (3,24 wt.% στο μη μαγνητικό κλάσμα) και απεμπλουτισμό σε LILE και σε ορισμένα χαλκόφιλα στοιχεία.

Οι κυριότερες προτάσεις για μελλοντική έρευνα συνοψίζονται ως εξής:

- Διερεύνηση των ακτινιδών στα ορυκτά-φορείς (αλλανίτες με εγκλείσματα μοναζίτη, ζirkονία, τιτανίτες) με προηγμένες αναλυτικές, μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές (LA-ICP-MS, TEM, XAS).
- Εκπόνηση κοιτασματολογικής μελέτης στην ευρύτερη περιοχή της ακτογραμμής του νομού Καβάλας με σκοπό τον προσδιορισμό της

οικονομικής σημασίας των εμφανίσεων, του αποθεματικού δυναμικού και του κατώτερου ορίου εκμεταλλευσιμότητας.

- Διερεύνηση πιθανής μεταλλουργικής δραστηριότητας με προσδιορισμό του συντελεστή εμπλουτισμού, ανάδειξη τρόπων εξόρυξης και κατεργασίας του μεταλλεύματος.
- Εκπόνηση μελέτης περιβαλλοντικού χαρακτήρα με σκοπό την ανάδειξη τρόπων διαχείρισης ραδιενεργών υποπροϊόντων (θορίου, ουρανίου) καθώς και τη δυνατότητα μελλοντικής αξιοποίησής τους στη βιομηχανία.
- Δημιουργία οικονομοτεχνικής μελέτης εκτίμησης επενδυτικής αξίας με καθορισμό και αξιολόγηση των οικονομικών συντελεστών για μια πιθανή βιώσιμη εκμετάλλευση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adams J.A.S., Osmond Y. K. & Rogers J. J.W., 1959. The geochemistry of uranium and thorium. *Phys. Chem. Earth* 3, 298-343.

Altschuler, Z.S., 1980. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part I. Characteristic abundances and enrichment. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Special Public. No 29* 19–30.

Alexander, E.G., Jr., Lewis, R.S., Reynolds, J.H. and Michel, M.C.: 1971, "Plutonium-244: Confirmation as an extinct radioactivity", *Science* 172, 837-840

Aspinall, H.C. et Al. (2001): 'Chemistry of the f-block elements'. series eds *Advanced Chemistry Texts* . Gordon and Breach, Amsterdam, p. 163. ISBN 90-5699-333-X

Audi G., A.H. Wapstra, and C. Thibault. The AME 2003 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs, and references. *Nuclear Physics A729*, 337 (2003).

- Bernoulli, D. and Jenkyns, H.C., (1974): Alpine, Mediterranean and Central Atlantic mesozoic facies in relation to the early evolution of the Tethys. In: Modern and ancient geosynclinal sedimentation (Ed. by R.H. Dott and R. H. Shaver). SEPM Spec. Publ., No 19, p. 129-160, Tulsa.
- Bernoulli, D., (1972): North Atlantic and Mediterranean Mesozoic facies: a comparison. In: Initial reports of the Deep Sea Drilling Project (Ed. CD Hollister and J.I. Ewing), v.II, p. 801-871.
- Bonazzi P, Menchetti S (1994) Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite. *Am Mineral* 79:1176-1184
- Bonazzi P, Menchetti S (1995) Monoclinic members of the epidote group: Effects of the Al = Fe³⁺ = Fe²⁺ substitution and of the entry of REE³⁺. *Mineral Petrol* 53:133-153
- Bonazzi P, Menchetti S (2004) Manganese in monoclinic members of the epidote group: piemontite and related minerals. *Rev Mineral Geochem* 56:495-552
- Bonazzi P, Menchetti S, Reinecke T (1996) Solid solution between piemontite and androsite-(La), a new mineral of the epidote group from Andros Island, Greece. *Am Mineral* 81:735-742
- Burbidge, E.M., Burbidge, G.R., Fowler, W.A. and Hoyle, F.: 1957, "Synthesis of the elements in stars", *Rev. Mod. Phys.* 29, 547-650.
- Burton KW, Vigier N (2011) Lithium isotopes as tracers in marine and terrestrial environment. In: Baskaran M (ed) Handbook of environmental isotope geochemistry. Springer, Berlin
- Braccini et al. Mössbauer, X-Ray and Magnetic Studies of Black Sand from the Italian Mediterranean Sea, *World Journal of Nuclear Science and Technology*, 2013, 3, 91-95
- Brookins, D. G., 1989, Aqueous geochemistry of rare-earth elements, in B. R. Lipin and G. A. McKay, eds., *Geochemistry and mineralogy of rare-earth elements: Reviews in Mineralogy*, v. 21, p. 201– 225.
- Byrne, R. H., and K.-H. Kim, 1993, Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: The limiting role of PO₄³⁻ on dissolved rare-earth element

- concentrations in seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 519–526.
- Cameron KL (1984) The Bishop Tuff revisited: New rare earth element data consistent with crystal fractionation. *Science* 224:1338-1340
- Campbell FA, Ethier VG (1984) Composition of allanite in the footwall of the Sullivan orebody, British Columbia. *Can Mineral* 22:507-511
- Campbell L, Henderson P, Wall F, Nielsen TFD (1997) Rare earth chemistry of perovskite group minerals from the Gardiner Complex, East Greenland. *Mineral Mag* 61:197-212
- Christophides, G., Neiva, A., Soldatos, T., and Eleftheriadis, G. (1995). Petrology of the Kavala plutonite (Eastern Macedonia, Greece). 15th Congress of Carpathian Balkan Geological Association, Athens, Greece, September 1995. Special Publication of the Geological Society of Greece, 4, 2, 489-494.
- Crews TE, Kitayama K, Fownes JH, Riley RH, Herbert DA, Mueller-Dombois D, Vitousek PM (1995) Changes in soil phosphorus fractions and ecosystem dynamics across a long chronosequence in Hawaii. *Ecology* 76:1407-1424
- Colman AS, Holland HD (2000) The global diagenetic flux of phosphorus from marine sediments to the oceans: Redox sensitivity and the control of atmospheric oxygen levels. In Glenn C, Prévôt-Lucas L, and Lucas J (eds) *SEPM Spec Publ 66, Marine Authigenesis: From Microbial to Global*, p 53-76
- Coryell, C. G., Chase, J. W. and Winchester, J. W. (1963) A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.* 68, 559–566.
- Cuney M., Kyser K. 2009, Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Volume 39, 257 p.
- Delaney ML (1998) Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochem Cycles* 12:563-572
- Ding, Z. L., J. M. Sun, S. L. Yang, and T. S. Liu, 2001, Geochemistry of the Pliocene red clay formation in the Chinese Loess Plateau and implications for its origin,

- source provenance and paleoclimate change: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 901– 913
- Dong, Z.-L. & White, T.J. (2004a): Calcium-lead fluoro-vanadinite apatites. I. Disequilibrium structures. *Acta Crystallogr.*, B60, 138–145. (2004b): Calcium-lead fluoro-vanadinite apatites. II.
- Dunk et al., *Client. Geol*, 190 45-67 (2002) Edmond J. M., *Science* 258 1594-1597 (1992)
- Elderfield, H., and R. Pagett (1986) Rare-earth elements in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment: *Science of the Total Environment*, v. 49, p. 175– 197.
- Elderfield, H., R. Upstill-Goddard, and E. R. Sholkovitz (1990) The rare-earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 971– 991.
- Fields, P.R., Friedman, A.M., Milsted, J., Lerner, J., Stevens, C.M., Metta, D. and Sabine, W.K.: 1966, "Decay properties of plutonium-244 and comments on its existence in nature", *Nature* 212, 132-134.
- Filippelli GM, Delaney ML (1995) Phosphorus geochemistry and accumulation rates in the eastern equatorial Pacific Ocean: Results from ODP Leg 138. *In* Mayer et al. (eds) *Proc ODP Scientific Results 138: 757-768*
- Filippelli GM, (2002) *The Global Phosphorus Cycle*, The Mineralogical Society Of America
- 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. *Environmental Geochemistry and Health*, 19, 83-88, 1997.
- Freshney Paul Alan, *Periodic Table Software 3.9.1. 2013*
- Giere R., Sorensen S. *Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 56, pp. 431-493, 2004.

- Godelitsas A., P Misaelides, A Filippidis, D Charistos, I Anousis (1996) Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 208: 2. 393-402.
- Godelitsas A., M Kokkoris, E Chatzitheodoridis, P Misaelides (2008) Spectroscopic characterization of Greek dolomitic marble surface interacted with uranium and thorium in aqueous solutions *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 266: 10. 2363-2366.
- Godelitsas A., Tzifas I., Gamaletsos P., Economou G., Megalovasilis P., Nomikou P. Mineralogy and Geochemistry of Strategic Metals and REE in Coastal Heavy Mineral Sands from Nisyros. Volcano, ERES conference, 2014.
- Goodenough, K.M. et al. 2016: Europe's rare earth element resource potential: an overview of metallogenic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geol. Rev.* 72, 838-856.
- Gordon, M. Jr., (1964) Carboniferous cephalopods of Arkansas: U.S. Geological Survey Professional Paper 460, 322 p.
- Govindaraju K. (1984), compilation of working values for 170 international reference samples of mainly silicate rocks and minerals. *Geostandards Newsletter, Special Issue*, 8: 5-67
- Greewood & Earnshaw, (1997), *Chemistry of Elements*, School of Chemistry, University of Leeds
- Halleran AAD, Russell JK (1996) REE-bearing alkaline pegmatites and associated light REE-enriched fenites at Mount Bisson, British Columbia. *Econ Geol* 91:451-459
- Hata S. (1939) Studies on allanite from the Abukuma granite region. *Scientific Papers of the Institute of physical and chemical Research, Tokyo* 36:301-311
- Hawkins BW (1975) Mary Kathleen uranium deposit. *In: Economic geology of Australia and Papua New Guinea. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Monograph Series* 5-8: 398-402. Parkville, Vic

- Hedrick, J.B., 2001, Rare earths: U.S.Geological Survey Minerals Yearbook, Metals and Minerals 1999, v. 1, p. 61.1–61.12.
- Heinrich EW, Wells RG (1980) The diversity of rare-earth mineral deposits and their geological domains. *The Rare earths in modern science and technology* 2:511-516
- Heiss et al. (2012) 238U/235U Systematics in Terrestrial Uranium-Bearing Minerals, *Science* 335, 1610
- Hermann J (2002) Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chem Geol* 192: 289-306.
- Hoefs J. (2010): *Geochemical fingerprints: a critical appraisal* University of Göttingen, Department of Geosciences Göttingen, Germany
- Hoffman, D.C.: 1972, "The search for plutonium-244 and other heavy element isotopes innature", Lectures at Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, NM. U.S.A., Inst. for Nucl. Res., Karlsruhe, Germany; Nucl. Chem. Inst., Univ. Oslo, Oslo, Norway. Also see Univ. Calif.,
- Holland HD (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey
- Hong G-H, Hamilton TF, Baskaran M, Kenna TC (2011) Applications of anthropogenic radionuclides as tracers to investigate marine environmental processes. In: Baskaran M (ed) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Springer, Berlin
- Hoskin W. O., Ireland T. R. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator, Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia, Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, California 94305-2115, USA, 2000
- Irwin and Roedder, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 295-312 (1995)
- Institute of Geology and Mineral Exploration of Greece (I.G.M.E.) 2001: *Investigation of REE deposits and strategic metals, across Strymonas Bay, Northern Greece.*

- Johannesson, K. H., W. B. Lyons, M. A. Yelken, H. E. Gaudette, and K. J. Stetzenbach, 1996, Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments: *Chemical Geology*, v. 133, p. 125–144.
- Kendall C, McDonnell JJ (1998) *Isotope tracers in catchment hydrology* (edited volume), Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 839
- Keppler and Wyllie, *Nature*, 348 531-533 (1990)
- Ketterer ME, Zheng J, Yamada M (2011) Source tracing of transuranics using their isotopes. In: Baskaran M (ed) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Springer, Berlin
- Kholodov, V.N. and Bliskovskii, V.Z., *Geochemistry of Trace Elements in Phosphate-Bearing Sediments, Litologiya fosforitosnykhotlozhenii* (Lithology of Phosphorite-Bearing Sediments), Moscow: Nauka, 1976.
- Kholodov, V.N. and Mineev, D.S., *Rare Elements in Phosphorites, Veshchestvennyi sostav fosforitov* (Mineral Composition of Phosphorites), Moscow: Nauka, 1979, pp. 46–65.
- Klinkhammer, G. and Palmer, M.R., *Uranium in the Oceans: Where It goes and Why*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, vol. 55, pp. 1799–1806.
- Krauskopf and Bird: *Introduction to Geochemistry*, McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 3rd Edition (September 1, 1994)
- Kyriakopoulos G. Konstantinos (1987). *Geochronological, geochemical, mineralogical study of tertiary plutonic rocks of Rhodope massif and their (RbSr and K-Ar) isotopic characteristics*. Ph.D. Department of geology Athens University, pages 343.
- Kyriakopoulos, K., Pezzino, A., and Del Moro, A., 1989, Rb-Sr geochronological, petrological, and structural study of the Kavala plutonic complex (N.Greece): *Bulletin of the Geological Society of Greece*, XXIII/2, p. 545-560.
- Kyriakopoulos K., Magganas A., Norelli P., Bigazzi G., Del Moro A. and Kokkinakis A. (1996). *Thermochronological Evolution of Plutons and their Country Rocks*,

- Kavala Area, N. Greece: an Apatite Fission Track Analysis. *N. Jb. Miner. Mh.*, H. v. 11, 519-529.
- Lal D (1991) Cosmic ray tagging of erosion surfaces: in situ production rates and erosion models. *Earth Planet Sci Lett* 104:424–439
- Lal D (1999) An overview of five decades of studies of cosmic ray produced nuclides in oceans. *Sci Total Environ* 237/ 238:3–13
- Lederer C.M. Hollander. J.M. (1968). *Table of Isotopes* (6th ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Weiss, Peter (2 July 2009). "Neptunium nukes?: Littlestudied metal goes critical". *Science News* 162 (17): 259. doi:10.2307/4014034
- Livergood R. 2010. *Rare Earth Elements: A Wrench in the Supply Chain?* C.S.I.S . Report.
- Land, M., B. Ohlander, J. Ingri, and J. Thunberg, 1999, Solid speciation and fractionation of rare-earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction: *Chemical Geology*, v. 160, p. 121–138.
- Landais, P. and Dereppe, J.M., 1985. A chemical study of the carbonaceous material from the Carswell structure. In: R. Laine, D. Alonso and M. Svab (Editors), *The Carswell Structure Uranium Deposits*. Geological Association of Canada Special Paper 29, pp. 165-174.
- Landais, P., Dubessy, J., Poty, B. and Robb, L.J., 1990. Three examples illustrating the analysis of organic matter associated with uranium ores. *Org. Geochem.*, 16: 601-608.
- Langmuir, D., 1978, *Uranium Solution–Mineral Equilibria at Low Temperatures with Applications to Sedimentary Ore Deposits*, *Geochim.Cosmochim. Acta*, vol. 42, pp. 547–569.
- Levina, S.D., Smilkstyn, A.O., and Karpov, L.N., *Radioactivity of Phosphorites, Litologiya fosforitonosnykh otlozhenii (Lithology of Phosphorite-Bearing Sediments)*, Sokolov, A.S., Ed., Moscow: Nauka, 1976, pp. 148–155.
- Laubscher, H. P., (1971a): *Das Alpen-Dinariden-Problem und die Palinspastik der sudlichen Tethys*. *Geol. Rudsch.*, v. 60, p. 813-833.

- Laubscher, H. P., (1971b): The Large-Scale Kinematics of the Western Alps and the Northern Apennines and its Palinspastic Implications. *Am. J. Sci.*, v. 271, p. 193-226.
- Maas, R., Kinny, P.D., Williams, I.S., Froude, D.O., and Compston, W., 1992, The Earth's oldest known crust: A geochronological and geochemical study of 3900–4200 Ma old detrital zircons from Mt. Narryer and Hills, Western Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 1281–1300.
- Masuda, A. (1962) Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 10, 173–187.
- Mc Arthur, J.M., 1985. Francolite geochemistry: compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism and weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 23–35.
- Mc Gill I. 2005: "Rare Earth Elements" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim Germany.
- Morey, G. B., and D. R. Setterholm, 1997, Rare-earth elements in weathering profiles and sediments of Minnesota: Implications for provenance studies: *Journal of Sedimentary Resources*, v. 67, p. 105–115.
- Myron G., *Igneous and Metamorphic Petrology*, Blackwell Science Ltd. (2003)
- Mason and Moore: *Principles of Geochemistry*, 4th Edition, J. Wiley & Sons, New York (1982)
- Nakashima, S., Disnar, J.R., Perruchot, A. and Trichet, J., 1984. Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:2321-2329.
- Nielsen SG, Rehkamper M (2011) Thallium isotopes and their application to problems in earth and environmental science. In: Baskaran M (ed) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Springer, Berlin

- Nyakairu, G. W. A., and C. Koeberl, 2001, Mineralogical and chemical composition and distribution of rare-earth elements in clay-rich sediments from central Uganda: *Geochemical Journal*, v. 35, p. 13–28.
- Papadopoulos A., Christofides G., Koroneos A., Papastefanou C. Stoulos S. 2013: Natural radioactivity and radiation index of the major plutonic bodies in Greece Department of Minerology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki
- Papadopoulos A., Koroneos A., Christofides G., Stoulos S. 2014: Natural radioactivity distribution and gamma radiation exposure of beach sands from Sithonia Peninsula.
- 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), *N. Jb. Miner. Abh. (J. Min. Geochem.)* 2015, 192/2, 107–116
- Papadopoulos A., Koroneos A., Christofides G., Stoulos S. 2015: Natural radioactivity distribution and gamma radiation exposure of beach sands close to Kavala pluton, Greece
- Pergamalis F., Karagewrgiou D., Koukoulis A. 2001a, 2001b, Contribution of gamma radiation in tracking mineral deposits and strategic metals, across the coastal sands of Kavala region. *Bulletin of the geological society of Greece*
- Porcelli D (2008) Investigating groundwater processes using U and Th-series nuclides. In: Krishnaswami S, Cochran JK (eds) *U-Th series nuclides in aquatic systems*, Elsevier, London, pp 105–154
- Porcelli D, Swarzenski PW (2003) The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. *Rev Mineral Geochem* 52:317–362
- Porcelli, D and Baskaran, M (2011) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Reynolds B (2011) Silicon isotopes as tracers of terrestrial process. In: Baskaran M (ed) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Springer, Berlin

- Reus, U. and Westmeier, W. 1983. Catalog of gamma rays from radioactive decay. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 29, 406 pp. Academic Press, London.
- Rollinson H., 1993: Using Geochemical Data; Evaluation, Presentation, Interpretation. Pearson Education Limited.
- Rudnick, R., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), The Crust, Treatise on Geochemistry. Elsevier – Pergamon, Oxford, vol. 3, pp. 1–64.
- Sauerbeck, D., 1992. Conditions controlling the bioavailability of trace elements and heavy metals derived from phosphate fertilizers in soils. Proceedings of the Fourth
- Sawka WN, Chappell BW, Norrish K (1984) Light-rare-earth-element zoning in sphene and allanite during granitoid fractionation. *Geology* 12: 131–134
- Seifert W, Kramer W (2003) Accessory titanite: an important carrier of zirconium in lamprophyres. *Lithos* 71: 81–98
- Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystall* A32: 751–767
- Smith AL (1970) Sphene, perovskite and coexisting Fe–Ti oxide minerals. *Am Mineral* 55:254–269
- Staatz MH, Conklin NM, Brownfield IK (1977) Rare earth, thorium, and other minor elements in sphene from some plutonic rocks in west-central Alaska. *J Res US Geol Surv* 5: 623–628
- Stirling C. H. 2012: Keeping Time with Earth's Heaviest Element, *Science* Vol. 335, Issue 6076, pp. 1585–1586 DOI: 10.1126/science.1220333
- Streckeisen A (1979) Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks: recommendations and suggestions of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. *Geology* 7: 331–335
- Sun SS, McDonough WF (1989) Chemical and isotopic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders AD, Norry MJ (eds) *Magmatism in the ocean basins*. Blackwell Scientific, Geol Soc Spec Publ 42: 313–345

- Taylor, R. S., and S. McLennan (1985) *The continental crust: Its composition and evolution: Oxford, Blackwell Scientific Publications, 123 p.*
- Tebo et al., *Annu. Keo.Earth Planet. Sci.*,32 287-328 (2004)
- Tiepolo M, Oberti R, Vannucci R (2002) Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid=liquid partition coefficients. *Chem Geol* 191: 105–119
- Turner-Peterson, C.E., Fishman, N.S., Hatcher, P.G. and Spiker, E.C, 1986. Origin of organic matter in sandstone uranium deposits of the Morrison formation, New Mexico: geologic and chemical constraints. In: W.E. Dean (Editor), *Organics*
- Trotter J. A. and Eggins S.M., *Chem. Geol.* 233,196-216 (2006)
- Wang, A., Dhamelincourt, P., Dubessy, J., Guerard, D., Landais, P. and Lelaurain, M., 1989. Characterization of graphite alteration in an uranium deposit by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. *Carbon*, 27: 209-218.
- Weyer S. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 345 (2008)
- Wickleder M.S., “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*” (1997)
- Wood, S. A., 1990, *The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: I. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters: Chemical Geology*, v. 82, p. 159–186.
- Wright, J., H. Schrader, and W. T. Holser, 1987, *Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare-earth elements in fossil apatite: Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 631– 644
- Woodhead, J.A., Rossman, G.R., and Silver, L.T. (1991) *The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics. American Mineralogist*, 7 6, 7 4-82.