



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ  
ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ (ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ,  
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ)

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

«Μελέτη κατανομής και διαχωρισμός ορυκτών δημητρίου (Ce) και λανθανίου (La) από μεταμορφωμένα πετρώματα της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων της κεντρικής Κρήτης»

Γεράσιμος Ηλιόπουλος

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Καθ. Ε. Μανούτσογλου (Επιβλέπων),  
Καθ. Γ. Αναστασάκης (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)  
Επ. Καθ. Δ. Πεντάρη

**ΧΑΝΙΑ, ΜΑΙΟΣ 2022**

Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας από το Πολυτεχνείο Κρήτης, δεν σημαίνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202)

Στους γονείς μου, Γιώργο & Έφη

## **Ευχαριστίες**

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη υποστήριξη των καθηγητών μου κ. Μανούτσογλου και κ. Αναστασάκη.

Τους εκφράζω ένα βαθύ ευχαριστώ για όλη την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μυλωνά Ευαγγελία, ΕΤΕΠ, του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ, για την προσφορά της στην διεξαγωγή των χημικών αναλύσεων.

# **«Μελέτη κατανομής και διαχωρισμός ορυκτών δημητρίου (Ce) και λανθανίου (La) από μεταμορφωμένα πετρώματα της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων της κεντρικής Κρήτης»**

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάζεται και μελετάται η κατανομή ελαφρών σπανίων γαιών κυρίως δημητρίου (Ce) και λανθανίου (La) σε μεταμορφωμένα πετρώματα της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων της κεντρικής Κρήτης.

Στην εργασία αναφέρονται και αναλύονται τα ορυκτά των σπανίων γαιών αλλά και τα μέταλλα τους. Τα μέταλλα των σπανίων γαιών έχουν μεγάλη εμπορική αξία και χρησιμοποιούνται από την σύγχρονη βιομηχανία σε πληθώρα εφαρμογών όπως στην δημιουργία κραμάτων, σε καταλύτες, σε κεραμικά, στην φαρμακευτική βιομηχανία.

Στην εργασία αυτή οι σπάνιες γαίες που εξετάστηκαν, περιέχονται στον αλλανίτη, ένα ορυκτό της ομάδας του επιδότου. Ο αλλανίτης εντοπίζεται εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων. Ο αλλανίτης απαντάται γενικότερα σε πληθώρα γεωλογικών περιβαλλόντων σε πολλά μέρη της Ελλάδος, κυρίως ως επουσιώδες ορυκτό.

Από την συλλογή του εργαστηρίου Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Πόρων διατέθηκε και επεξεργάστηκε σχιστολιθικό δείγμα και συγκεκριμένα χαλαζιακός σχιστόλιθος. Στο αρχικό δείγμα πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση κατά την οποία δεν εντοπίστηκε αλλανίτης. Έπειτα από θραύση, ακολούθησε κοσκίνιση του δείγματος και συγκεκριμένα στο κοκκομετρικό κλάσμα (-0,150mm+0,075mm) εντοπίστηκε αλβίτης ο οποίος είναι άμεσα συνδεδεμένος με το ορυκτό αλλανίτης στα πετρώματα της περιοχής.

Στην συνέχεια στο προϊόν αυτού του κοκκομετρικού κλάσματος έγιναν πέντε δοκιμές εμπλουτισμού με την μέθοδο της επίπλευσης. Οι σπάνιες γαίες κατανεμήθηκαν κατά κύριο λόγο σε προϊόν επίπλευσης της πρώτη δοκιμής. Τέλος, από την επεξεργασία των δεδομένων εξήχθη το συμπέρασμα ότι η επίπλευση δεν κρίθηκε ως αποτελεσματική μέθοδος εμπλουτισμού του ορυκτού αλλανίτη που φέρει τις σπάνιες γαίες La και Ce παρότι πέτυχε έως έναν βαθμό σε συγκεκριμένα προϊόντα.

# **«Distribution examination and segregation of minerals cerium (Ce) and lanthanum (La) from metamorphic rocks of the Plattenkalk Unit in central Crete, Greece»**

## **ABSTRACT**

In this dissertation, the distribution of rare earth elements, mainly Ce and La in metamorphic rocks of Plattenkalk Group in Central Crete is being studied and examined.

In this dissertation, there is reference and analysis to rare earth elements minerals as well as their metals. Metals of rare earth elements are of big commercial value and are used and applied in modern industry, amongst others, on the formulation of alloys, catalysts, ceramics and in pharmaceutical industry.

Rare earth elements can be traced in allanite, a mineral of the epidote group. Allanite is traced in metamorphic rocks of the Plattenkalk Group. Overall, allanite can be found, mainly as an insignificant mineral, in a vast array of geological environment and different parts of Greece.

Schist sample, quartz-schist sample in particular, has been collected in this region. Mineral analysis of the original sample has been carried out, during which allanite has not been traced. After having fractured and sieved the sample at the size fraction (0,150mm+0,075mm), the albite mineral, connected to allanite in the region's rocks, has been traced more specifically in size fractions.

Five tests of beneficiation followed, using flotation, which focused on the above-mentioned size fractions. The rare earth elements were distributed mainly on a product of flotation of the first tests.

In the end, based on the processing of data, the conclusion has been drawn that flotation is not regarded as an effective method of beneficiation of the allanite mineral, in the case where there are REE La and Ce, even though, flotation has been successful with specific products.

## Περιεχόμενα

<b>Κατάλογος Πινάκων .....</b>	<b>v</b>
<b>Κατάλογος Σχημάτων .....</b>	<b>v</b>
<b>Κατάλογος Εικόνων .....</b>	<b>v</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>vi</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Ιστορική αναδρομή .....	1
1.2 Περιοδικός πίνακας και λανθανίδες .....	1
1.3 Κοιτάσματα και ορυκτά σπανίων γαιών .....	3
1.4 Οικονομία και παγκόσμια παραγωγή .....	4
1.5 Εφαρμογές και τελικές χρήσεις των σπανίων γαιών .....	6
1.6 Χρήσεις και εφαρμογές σπανίων γαιών ανά στοιχείο .....	7
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΟ ΟΡΥΚΤΟ ΑΛΛΑΝΙΤΗΣ .....</b>	<b>9</b>
2.1 Το ορυκτό αλλανίτης .....	9
2.2 Ο οξυαλλανίτης .....	11
2.3 Στοιχεία και ιχνοστοιχεία στον αλλανίτη .....	12
2.4 Ο αλλανίτης στην Ελλάδα .....	14
2.5 Ο αλλανίτης στην Κρήτη .....	19
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ .....</b>	<b>20</b>
3.1 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης .....	20
3.2 Πλακώδεις ασβεστόλιθοι .....	21
3.3 Πλακώδεις ασβεστόλιθοι στην Κρήτη .....	22
3.4 Απόθεση ιζημάτων .....	24
3.5 Μεταμόρφωση .....	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....</b>	<b>26</b>
4.1 Εισαγωγή .....	26
4.2 Περιοχή μελέτης .....	26
4.3 Δειγματοληψία .....	27
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΘΟΔΩΝ .....</b>	<b>28</b>
5.1 Επίπλευση μεταλλευμάτων - ορυκτών .....	28
5.1.1 Βασικές αρχές & περιγραφή λειτουργίας .....	28
5.1.2 Αντιδραστήρια της επίπλευσης .....	29
5.1.2.3 Ρυθμιστικά αντιδραστήρια .....	31
5.2 Φθορισμομετρία ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence, XRF) .....	31
5.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X-ray powder diffraction-XRD) .....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ& ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ.....	35
6.1	Ακτινοσκοπική εξέταση αρχικών δειγμάτων και διαδικασία ταξινόμησής τους .....	35
6.2	Δοκιμή εμπλουτισμού μέσω της μεθόδου της επίπλευσης.....	36
6.3	Αποτελέσματα XRD&XRF .....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ .....	41
7.1	Σκοπός πειραματικής διαδικασίας και αξιολόγηση υλικού .....	41
7.2	Συζήτηση και συμπεράσματα .....	41
Βιβλιογραφία .....		44



## Κατάλογος Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1-1: ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΚΗ ΣΤΗΛΗ ( <a href="http://sciencenotes.org">HTTP://SCIENCENOTES.ORG</a> ) .....	2
ΠΙΝΑΚΑΣ 6-1: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΗΜΠΙΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 6-2: ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (% Κ.Β.) ΜΕ ΜΕΘΟΔΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF) .....	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 6-3: ΑΝΑΚΤΗΣΕΙΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΝΑ ΠΡΟΪΟΝ .....	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-1: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ % LA,CE .....	43
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-2: ΑΝΑΚΤΗΣΕΙΣ % LA,CE .....	43

## Κατάλογος Σχημάτων

ΣΧΗΜΑ 1-1: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΕ ΟΞΕΙΔΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΕΤΗ 2000(A) ΚΑΙ 2020(B) (DROBNIAK & MASTALERZ, 2022) .....	6
ΣΧΗΜΑ 1-2: ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ( <a href="http://eurare.org">HTTP://EURARE.ORG</a> ) .....	7
ΣΧΗΜΑ 2-1: ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΛΛΑΝΙΘΗ ( <a href="http://researchgate.net">HTTP://RESEARCHGATE.NET</a> ) .....	10
ΣΧΗΜΑ 3-1: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΤΗΣ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΤΩΝ ΤΕΚΤΟΝΙΚΩΝ ΕΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ (KNEUKER ET AL., 2014) .....	20
ΣΧΗΜΑ 3-2: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΧΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ ΜΕ ΑΛΕΠΑΛΛΗΛΑ ΤΕΚΤΟΝΙΚΑ ΚΑΛΥΜΑΤΑ. (ΚΙΛΙΑ ET AL., 1985) ΣΕ ΣΕΙΡΑ: ΠΛΑΚΩΔΕΙΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΙ, ΣΕΙΡΑ ΤΡΥΠΑΛΙΟΥ, ΦΥΛΛΙΤΙΚΗ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΣΕΙΡΑ, ΣΕΙΡΑ ΤΡΙΠΟΛΕΩΣ, ΣΕΙΡΑ ΠΙΝΔΟΥ, ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣΧΙΣΤΩΔΗΣ ΣΕΙΡΑ. ....	22
ΣΧΗΜΑ 5-1: ( <a href="http://orykta.gr">HTTP://ORYKTA.GR</a> ) .....	29
ΣΧΗΜΑ 5-2: ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ XRF ( <a href="http://wpro-altertechnology.com">HTTP://WPRO- ALTERTECHNOLOGY.COM</a> ) .....	33
ΣΧΗΜΑ 5-3: ΤΥΠΙΚΟ ΦΑΣΜΑ XRF ( <a href="http://imserc.northwestern.edu">HTTP://IMSERC.NORTHWESTERN.EDU</a> ) .....	34
ΣΧΗΜΑ 5-4: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ XRD ( <a href="http://old.uoi.gr">HTTP://OLD.UOI.GR</a> ) .....	35
ΣΧΗΜΑ 5-5: ΓΩΝΙΟΜΕΤΡΟ ΣΕ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΗ ΘΕΣΗ ( <a href="http://eclass.upatras.gr">HTTP://ECLASS.UPATRAS.GR</a> ) .....	35

## Κατάλογος Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 2-1: ΦΑΙΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ ΑΛΛΑΝΙΘΗ ΣΕ ΑΝΔΕΣΙΤΗ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΟΡΟ (MITROPOULOS, 1987) .....	15
--	----

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σπάνιες γαίες είναι μια ομάδα από 17 χημικώς παρόμοιων στοιχείων με ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών χρήσεων και εφαρμογών, όπως τεχνολογικά προϊόντα, προϊόντα αυτοκινητοβιομηχανίας, οπτικά και δορυφορικά συστήματα κτλ, που θα παρατεθούν στην συνέχεια. Επί του παρόντος, το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής σπανίων γαιών προέρχεται από την Κίνα. Το κόστος διαχείρισης ραδιενεργών αποβλήτων, η έλλειψη τεχνογνωσίας αλλά και κοιτασμάτων υποχρέωσαν μεταλλευτικές εταιρείες, σε Ευρωπαϊκή Ένωση, ΗΠΑ και λοιπές χώρες, να κρίνουν οικονομικά ασύμφορη οποιαδήποτε πρωτοβουλία αξιοποίησης τους (King, 2020).

Η μελέτη της κατανομής ελαφρών σπανίων γαιών σε δείγματα μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστόλιθων που πάρθηκαν από ένα φυσικό προφίλ κατά μήκος του δρόμου Ρέθυμνο Ηράκλειο πριν από το χωριό Σίσεσ και διατέθηκαν για το σκοπό της διπλωματικής εργασίας από το Εργαστήριο Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, έδειξε ότι αυτές περιέχονται στο ορυκτό αλλανίτης. Κύριος στόχος αυτής της εργασίας είναι με την μέθοδο εμπλουτισμού να γίνει μια προσπάθεια ανάκτησης και εμπλουτισμού του ορυκτού αλλανίτη, στα ανωτέρω δείγματα μεταμορφωμένων, ανθρακικών κυρίως πετρωμάτων.

Στο πειραματικό κομμάτι της εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής επίπλευσης. Η επίπλευση είναι από τις πιο σύγχρονες μεθόδους εμπλουτισμού. Ο διαχωρισμός κατά την επίπλευση στηρίζεται στη διαφορά των επιφανειακών ιδιοτήτων - υδρόφιλο, υδρόφοβο - ανάμεσα στο μετάλλευμα και το στείρο, αλλά και σε άλλα πιο πολύπλοκα επιφανειακά φαινόμενα που διαμορφώνονται με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων. Κάποια ορυκτά είναι εκ φύσεως υδρόφοβα ή μερικώς υδρόφοβα. Έτσι, εάν διοχετευτεί αέρας σε έναν υδατικό πολφό που τα περιέχει, τότε το υδρόφοβο ορυκτό προσκολλάται στις φυσαλίδες και το σύστημα τεμάχιο-φυσαλίδα επιπλέει δηλαδή ανέρχεται στην επιφάνεια, ενώ τα άλλα «υδρόφιλα» ορυκτά καταβυθίζονται στον πυθμένα του δοχείου επίπλευσης ή παραμένουν σε αιώρηση (Matis, 1995).

Στα παρακάτω κεφάλαια θα υπάρχει μεγαλύτερη λεπτομέρεια στην περιγραφή της μεθόδου καθώς και στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και στις αναλογίες τους.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

### 1.1 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη ανακάλυψη σπάνιας γαίας, θεωρητικά, έγινε το έτος 1787 από τον Σουηδό Karl Axel Arrhenius. Ο συγκεκριμένος βρήκε ένα ορυκτό χρώματος μαύρου, τον υττερβίτη ο οποίος και αργότερα μετονομάστηκε σε γαδολινίτης, σε ένα ορυχείο αστρίου-χαλαζία κοντά στο χωριό Ytterby της Σουηδίας.

Στην αρχή, τα στοιχεία των σπανίων γαιών ήταν εξαιρετικά δύσκολο να διαχωριστούν εξαιτίας των παρόμοιων χημικών ιδιοτήτων τους. Αργότερα και συγκεκριμένα το έτος 1794, ο Φινλανδός χημικός Johann Gadolin κατάφερε να απομονώσει το πρώτο οξείδιο του υττρίου από το ορυκτό υττερβίτη. Εκείνος ήταν που εισήγαγε την έννοια «σπάνιες γαίες» και συγκεκριμένα για δύο λόγους, πρώτον επειδή θεώρησε ότι πράγματι πρόκειται για σπάνια στοιχεία εξαιτίας της δυσκολίας απομόνωσης τους και δεύτερον επειδή έχουν γαιώδη μορφή (Marshall, 2003).

### 1.2 Περιοδικός πίνακας και λανθανίδες

Τα στοιχεία του περιοδικού συστήματος με ατομικό αριθμό 57 (La) έως 71 (Lu) αποτελούν την ομάδα των σπανίων γαιών. Στην ομάδα αυτή λόγω χημικής συγγένειας εντάσσεται και το Y (ατομικός αριθμός 39) που εμφανίζει κοιτασματολογική συγγένεια προς τις σπάνιες γαίες και έχει παρεμφερείς προς αυτές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα στοιχεία της ομάδας αυτής διακρίνονται στις ελαφρές σπάνιες γαίες (Light Rare Earth Elements-LREE) οι οποίες έχουν σχετικά μεγάλη ακτίνα ιόντος παρόμοια με αυτή του Ca και τις βαρείς (Heavy Rare Earth Elements-HREE) με σχετικά μικρότερη ιοντική ακτίνα παρόμοια με αυτή του  $Mn^{2+}$ . Οι ελαφρές σπάνιες γαίες τείνουν να συγκεντρώνονται σε καρμπονατίτες ενώ οι βαρείς σπάνιες γαίες και το Y σε όξινα πετρώματα και ιδίως πηγματίτες. Να σημειωθεί, ότι παρόλο το χαρακτηρισμό τους ως σπάνια μέταλλα ορισμένα από αυτά συμμετέχουν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο φλοιό από συνήθη μέταλλα. Για παράδειγμα το Ce μετέχει στη σύσταση του φλοιού σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από το Ni και τον Cu, ενώ το Y και La από τον Pb, Sn και Mo (Χρηστίδης, 2015).

# Lanthanide Series (Lanthanoids)

<div>(Lanthanoids)</div>																		
1 I A												18 VIII A						
1 H Hydrogen 1.008	2 II A 2 A												2 He Helium 4.00					
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																	
11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3 B	4 IVB 4 B	5 VB 5 B	6 VIB 6 B	7 VIIB 7 B	8 VIII		9 VIII	10 VIII	11 IB 1 B	12 IIB 2 B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.887	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanide Series		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [209]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series		104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967		
		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium [232]	91 Pa Protactinium [231]	92 U Uranium [238]	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]		

sciencenotes.org

Με άλλα λόγια, τα μέταλλα των σπανίων γαιών ορίζονται ως μια ομάδα χημικών στοιχείων που αποτελείται από τα τρία μέταλλα μετάπτωσης σκάνδιο (Sc), ύτριο (Y) και λανθάνιο (La) της ομάδας ΙΙΒ(3) του περιοδικού πίνακα και από τα στοιχεία των λανθανίδων.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των λανθανίδων είναι το φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής δηλαδή η σταθερή μείωση στο ατομικό και ιοντικό μέγεθος με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Το φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής καταλήγει σε δυο συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Πρώτον, υπάρχουν πολύ μικρές διαφορές μεταξύ των μετάλλων των σπανίων γαιών στις χημικές ιδιότητες με την αύξηση του ατομικού αριθμού εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας και οξειδωτικής βαθμίδας. Για παράδειγμα, το σύννηθες σθένος είναι το +3, La (III), αν και το δημήτριο εμφανίζει οξειδωτική βαθμίδα +4 Ce(IV) και το ευρώπιο μαζί με το υτέρβιο +2, Eu(II) και Yb(II), αντίστοιχα. Δεύτερον, υπάρχουν μεγάλες διαφορές στα ατομικά φάσματα και τις μαγνητικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες των καθαρών μετάλλων των σπανίων γαιών επηρεάζονται άμεσα από το ποσοστό των διάφορων προσμίξεων όπως O, N, C, και H που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή τους (Cardarelli, 2008).

### 1.3 Κοιτάσματα και ορυκτά σπανίων γαιών

Τα στοιχεία των σπανίων γαιών, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, στην πραγματικότητα δεν είναι σπάνια καθώς εμφανίζονται σε πολλά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα ανά τον κόσμο και η παραγωγή τους αγγίζει τους 110 εκατομμύρια τόνους τον χρόνο, περίπου. Το πιο συνηθισμένο και σε αφθονία στοιχείο των σπανίων γαιών αλλά και το λιγότερο σε αφθονία είναι αντίστοιχα το Ce (δημήτριο) με συγκέντρωση 66.5 mg/Kg και το Tm (θούλιο) με συγκέντρωση 0.52 mg/Kg. Αξίζει να σημειωθεί πως το δημήτριο ευρίσκεται γενικώς σε ίδιες σχεδόν συγκεντρώσεις με τον ψευδάργυρο ενώ το θούλιο παρουσιάζει υψηλότερες συγκεντρώσεις από το κάδμιο και τον άργυρο.

Οι σπάνιες γαίες αποτελούν λιθόφιλα στοιχεία τα οποία απαντούν σε επουσιώδη ορυκτά πυριγενών πετρωμάτων ή υποκαθιστούν άλλα μέταλλα σε πετρογενετικά ορυκτά. Στο εμπόριο κατά το παρελθόν, τέσσερα ήταν τα ορυκτά υψίστης σημασίας για την παραγωγή σπανίων γαιών, τα φωσφορικά ορυκτά ξενότιμο και μοναζίτης, το ανθρακικό ορυκτό μπαστναϊσίτης ενώ σε μικρότερο ποσοστό ο λοπαρίτης, ένα ορυκτό του τιτανίου που απαντάται σε αλκαλικά πυριγενή πετρώματα. Τα προαναφερθέντα ορυκτά παράγονται ως παραπροϊόντα κατά την επεξεργασία άμμων. Ο μοναζίτης είναι δευτερεύον συστατικό των άμμων βαρέων ορυκτών και όταν είναι καθαρός περιέχει ένα μέσο ποσοστό από 50 μέχρι 60 wt.% σε οξείδια σπανίων γαιών (Cardarelli, 2008). Ο μοναζίτης δεν αποτελεί πλέον μια τόσο σημαντική πηγή σπανίων γαιών καθώς σε σημαντικό ποσοστό θόριο και έτσι μόνο μερικά μικρά κοιτάσματα άμμου βρίσκονται υπό εκμετάλλευση σε Κίνα και Ινδία.

Το ξενότιμο έχει δομή παρόμοια με αυτή του ορυκτού ζirkονίου και περιέχει βαριές σπάνιες γαίες και Y. Απαντά σε μικρές ποσότητες ως επουσιώδες ορυκτό σε ποικιλία γεωλογικών περιβαλλόντων, που περιλαμβάνουν όξινα και αλκαλικά μαγματικά πετρώματα, πηγματίτες, γνεύσιους και σχιστόλιθους. Συνήθως, όμως, λαμβάνεται ως παραπροϊόν από προσχωματικά κοιτάσματα κατά την επεξεργασία μεταλλεύματος κασσιτέρου και τιτανίου, όπως και ο μοναζίτης (Μαλαισία, Ταϊλάνδη και Αυστραλία). Ξενότιμο λαμβάνεται και ως παραπροϊόν σε μεταλλεύματα κασσιτερίτη-κολουμβίτη από βιοτιτικούς γρανίτες στη Νιγηρία. Τέλος στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών υποκαθιστούν μέρος του Ca στο πλέγμα του απατίτη, ιδιαίτερα σε μερικούς καρμπονατίτες (π.χ Palabora της Ν. Αφρικής) και σε φωσφορίτες. Πλούσιοι σε REE απατίτες αποτελούν δυνητική πηγή αυτών των στοιχείων, ενώ από τα κοιτάσματα απατίτη της χερσονήσου Kola στη Ρωσία πιστεύεται ότι παραλαμβάνονται και REE ως παραπροϊόντα.

Ο μοναζίτης είναι συνηθισμένο επουσιώδες ορυκτό σε γρανιτοειδή και μεταμορφωμένα πετρώματα και περιέχει κατά προτίμηση LREE. Λόγω του μεγάλου ειδικού βάρους του και της αντοχής του στη χημική αποσάθρωση, συνήθως σχηματίζει ποτάμια και παράκτια προσχωματικά κοιτάσματα (placers), τα οποία και αποτελούν τις κύριες πηγές απόληψής του. Σε τέτοιο περιβάλλον ο μοναζίτης παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν εκμετάλλευσης Ti και Sn. Εκτός από τις σπάνιες γαίες περιέχει περίπου 7% Th και μικρότερα ποσά Y. Τα σημαντικότερα προσχωματικά κοιτάσματα μοναζίτη εντοπίζονται στην Αυστραλία (δυτική και ανατολική ακτή), Βραζιλία, Ινδίες, και στην Φλόριντα των ΗΠΑ.

Ο μπαστναϊσίτης είναι ορυκτό υδροθερμικής προέλευσης με εξαίρεση το κοιτάσμα Mountain Pass της Καλιφόρνιας, στο οποίο η προέλευσή του είναι πυριγενής (σε καρμπονατίτη). Το κοιτάσμα Mountain Pass είναι το μοναδικό στον κόσμο από το οποίο ο μπαστναϊσίτης παραλαμβάνεται ως κύριο προϊόν (31 εκατ. τόνοι με 8.9% οξειδία των REE κυρίως LREE), ενώ σε όλα τα άλλα -όπως και τα άλλα ορυκτά REE- παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν άλλων εκμεταλλεύσεων. Άλλα συμπλέγματα καρμπονατιτών με αυξημένες συγκεντρώσεις REE, έχουν εντοπιστεί στο Burundi (μπαστναϊσίτης και μοναζίτης), Malawi (μοναζίτης), Barrairo do Araxa, Minas Gerais στην Βραζιλία (μοναζίτης), Pocos de Caldas Βραζιλίας (μοναζίτης), Εσωτερική Μογγολία Κίνας (μπαστναϊσίτης και μοναζίτης) (Χρηστίδης, 2015).

Οι σημαντικότερες, πλέον, πηγές σπανίων γαιών είναι ο μπαστναϊσίτης και σε μικρότερο ποσοστό παραπροϊόντα από την επεξεργασία άμμων βαρέων ορυκτών πλούσιων σε ιλμενίτη ή στην σκωρία κασιτέρου.

Τέλος, οι σπάνιες γαίες ευρίσκονται σε περισσότερα από 160 ορυκτά εκ των οποίων τα περισσότερα μπορεί να είναι σπάνια αλλά το περιεχόμενο ποσοστό σπανίων γαιών σε αυτά μπορεί να φθάσει των 60% σε οξειδία σπανίων γαιών.

#### 1.4 Οικονομία και παγκόσμια παραγωγή

Σύμφωνα με το Γεωλογική υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών, τα παγκόσμια αποθέματα σπανίων γαιών υπολογίζονται προσεγγιστικά την δεδομένη στιγμή σε 120 εκ. τόνους με την Κίνα να κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο με ποσοστό 37%.

Κατά την διάρκεια των δεκαετιών 1950 και 1960 δεν υπήρχε τόσο μεγάλο ενδιαφέρον για τις σπάνιες γαίες, με την μεγαλύτερη παραγωγή οξειδίων σπανίων γαιών να λαμβάνει χώρα σε Νότια Αφρική, Ινδία και Βραζιλία. Η κατάσταση άλλαξε όταν η βιομηχανία παραγωγής

τηλεοράσεων έστρεψε το ενδιαφέρον της στις σπάνιες γαίες με το ευρώπιο να παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο. Το 1949, με την ανακάλυψη του κοιτάσματος του Mountain Pass της Καλιφόρνια, ξεκίνησε η παραγωγή σπανίων γαιών από μπαστναϊσίτη κάνοντας τις Ηνωμένες Πολιτείες κορυφαίο παραγωγό στον κόσμο από το 1965 έως το 1995.

Στα τέλη του 1970, η Κίνα εντάχθηκε δυναμικά στο παγκόσμιο εμπόριο σπανίων γαιών, εξορύσσοντας μεγάλες ποσότητες με αποτέλεσμα να αυξάνεται η παραγωγή της έως και 40% ετησίως. Στα μέσα της δεκαετίας του 1990, η Κίνα γίνεται ο κορυφαίος παραγωγός σπανίων γαιών στον κόσμο. Σαν αποτέλεσμα της μεγάλης παραγωγής, οι τιμές στις σπάνιες γαίες έπεσαν δραστικά και έτσι πολλές εταιρίες ανά τον κόσμο, όπως και το προαναφερθέν κοιτάσμα της Καλιφόρνια, σταμάτησαν την παραγωγή τους αδυνατώντας να ανταγωνιστούν την Κίνα.

Όσο αυξανόταν η ζήτηση σπανίων γαιών, η Κίνα πήρε τον πλήρη έλεγχο στο εμπόριο σπανίων γαιών. Αυξάνοντας την εξόρυξη αλλά και εξαγοράζοντας εταιρίες που παρήγαγαν σπάνιες γαίες από άλλες χώρες, η Κίνα έφτασε στο σημείο να ελέγχει το 95% της παγκόσμιας παραγωγής.

Η κατάσταση αυτή οδήγησε σε κρίση το 2010, όπου μια διαμάχη Κίνας και Ιαπωνίας οδήγησε σε περιορισμό εξαγωγής σπανίων γαιών από την πρώτη. Έτσι, οι τιμές των σπανίων γαιών εκτοξεύθηκαν αγγίζοντας μια αύξηση 500% σε κάποιες περιπτώσεις.

Η απόφαση αυτή οδήγησε χώρες στο ενδεχόμενο να ξαναρχίσουν την παραγωγή έτσι ώστε να μην εξαρτώνται από την Κίνα. Το 2011 η Αυστραλία ξεκίνησε την παραγωγή όπως και οι ΗΠΑ, Καναδάς και αργότερα η Βραζιλία, η Μαλαισία, η Ρωσία, η Ταϊλάνδη και το Βιετνάμ. Παρά το γεγονός πως η Κίνα ακόμα πρωταγωνιστεί στο παγκόσμιο εμπόριο σπανίων γαιών, η παραγωγή των υπολοίπων χωρών σταδιακά αυξάνεται. Το 2020, η παραγωγή υπολογίζεται σε 240 χιλιάδες τόνους με το 65% να ανήκει στην Κίνα.

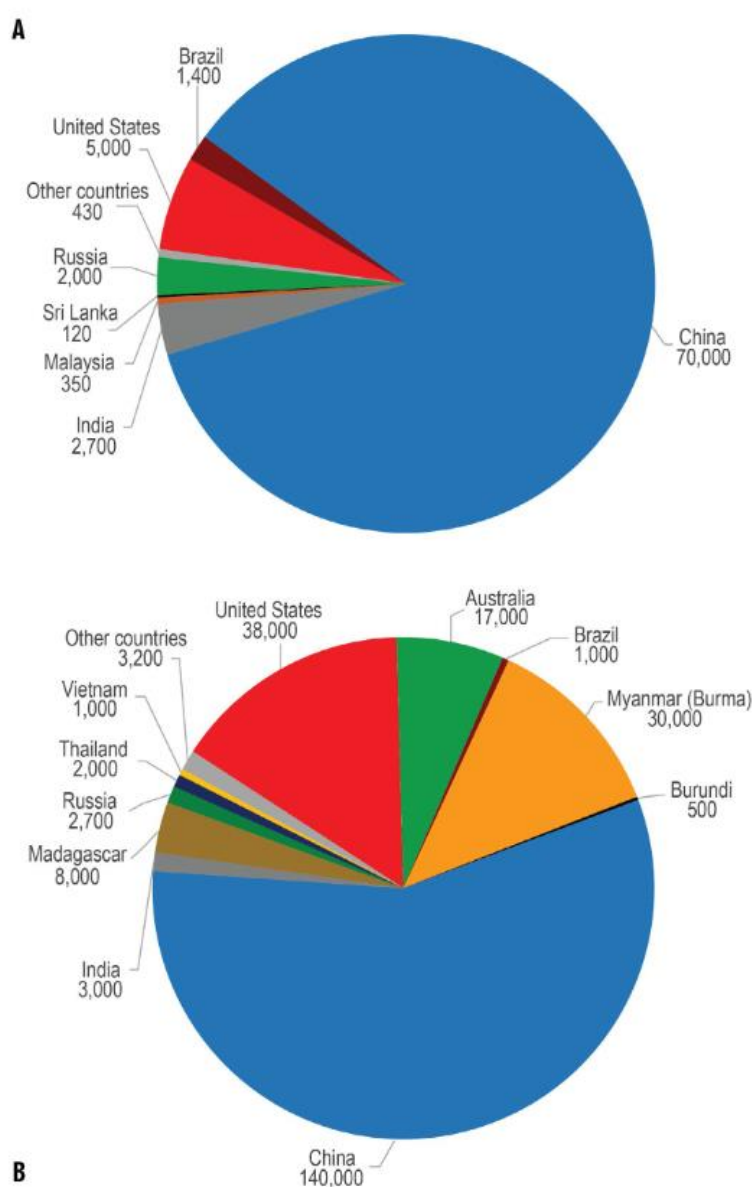


Figure 6. Pie diagrams showing global rare earth element (earth oxides equivalent) production in metric tons in 2000 (A) and 2020 (B) (compiled from USGS, 2021ab).

Σχήμα 1-1: Παραγωγή σε οξείδια σπανίων γαιών για τα έτη 2000 (A) και 2020 (B) (Drobniak & Mastalerz, 2022)

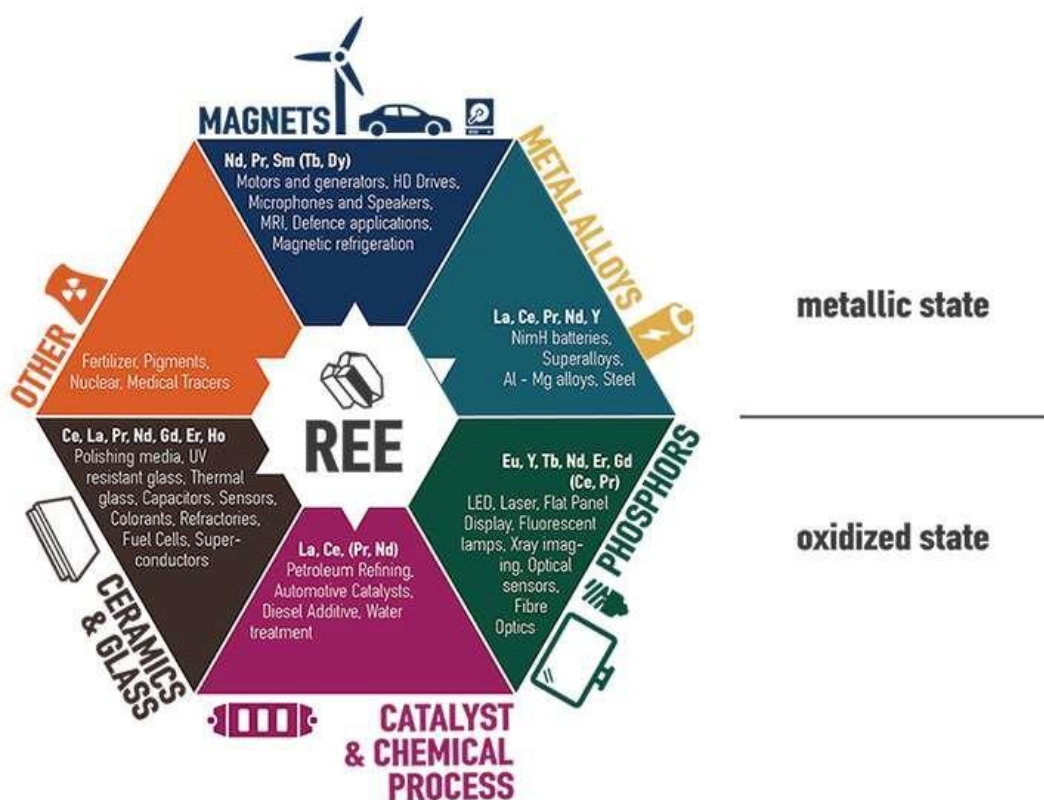
### 1.5 Εφαρμογές και τελικές χρήσεις των σπανίων γαιών

Οι σπάνιες γαίες αποτελούν στοιχεία υψηλού τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος και δικαίως χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, τα τελικά προϊόντα των σπανίων γαιών χρησιμοποιούνται στις εξής κατηγορίες:

- **Κράματα μπαταριών**
- **Καταλύτες**
- **Κεραμικά, χρωστικές ουσίες και ύαλους**



- Σκόνες γυαλίσματος υάλων
- Μεταλλουργία και κράματα
- Μόνιμοι μαγνήτες
- Φώσφορος
- Άλλα. Πέρα από τις παραπάνω κατηγορίες εφαρμογών, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται ευρέως σε συστήματα αμυντικού εξοπλισμού, στην φαρμακευτική βιομηχανία, στην γεωργία, στην υψηλή τεχνολογία και στην χημική βιομηχανία.



Σχήμα 1-2: Χρήσεις σπανίων γαιών (<http://eurare.org>)

## 1.6 Χρήσεις και εφαρμογές σπανίων γαιών ανά στοιχείο

Το Σκάνδιο μαζί με το αλουμίνιο συμβάλλουν στην δημιουργία κραμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται στον τομέα της αεροδυναμικής για εξαρτήματα. Επίσης το Σκάνδιο συναντάται σε διυλιστήρια πετρελαίου ως υλικό για την ανίχνευση ραδιενέργειας και ακόμα χρησιμοποιείται ως δευτερογενές υλικό σε λαμπτήρες αλογόνου μετάλλου και σε λαμπτήρες υδραργύρου.

Ένα από τα πιο διαδεδομένα στοιχεία των σπανίων γαιών, αποτελεί το Υττριο. Χρησιμοποιείται στον τομέα της οδοντιατρικής και βρίσκει εφαρμογές σε υποστηρίξεις τεχνητών δοντιών. Συναντάται και σε άλλες χρήσεις όπως, σε κεραμικούς ηλεκτρολύτες, σε ηλεκτροκεραμικά, σε επιστρώσεις κινητήρων, σε κοσμήματα, σε διαθλαστικούς φακούς τηλεσκοπικής κάμερας κ.α.

Μεγάλη ζήτηση έχει και το Λανθάνιο εξαιτίας της ιδιότητας του να προσφέρει υψηλό δείκτη διάθλασης αλλά και να διατηρεί ανθεκτικό αλκαλικό περιβάλλον. Χρησιμοποιείται στον μηχανισμό αποθήκευσης υδρογόνου σε ηλεκτρόδια μπαταριών, στην κατασκευή διαθλαστικών φακών σε τηλεσκόπια, ενώ συμμετέχει στην βιομηχανία πετρελαίου σε καταλύτες, στα διυλιστήρια.

Όπως με το Λανθάνιο, έτσι και το Δημήτριο εμπλέκεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο στην βιομηχανία πετρελαίου. Ακόμα το τελευταίο, χρησιμοποιείται στον χρωματισμό κεραμικών και υάλων προσδίδοντας κίτρινο χρώμα.

Το Πρασινοδύμιο συναντάται ως κύριο μέταλλο σε μαγνήτες σπανίων γαιών όπως και στην δημιουργία ακτινών λέιζερ. Ακόμα συμμετέχει στην δημιουργία χρωστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται σε γυαλιά και σε σμάλτο δοντιών όπως και στην κατασκευή οπτικής ίνας μονής λειτουργίας.

Το Νεοδύμιο, όπως και το Πρασινοδύμιο αποτελεί κύριας σημασίας μέταλλο για την κατασκευή μαγνητών σπανίων γαιών, αλλά και για την κατασκευή ακτίνων λέιζερ. Επιπλέον χρήσεις του Νεοδυμίου είναι ο χρωματισμός σε γυαλιά στην απόχρωση του μώβ όπως και η συμμετοχή του στην κατασκευή ηλεκτρικών κινητήρων για ηλεκτρικά αυτοκίνητα.

Ένα ακόμα ξεχωριστό αλλά και επικίνδυνο στοιχείο των σπανίων γαιών είναι το Προμήθειο. Παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή πυρηνικών μπαταριών όπου ισότοπα του χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Τέλος, το Προμήθειο προσδίδει έντονη φωτεινή όψη στις μπιγιές.

Πέραν του Πρασινοδυμίου και του Νεοδυμίου στην κατασκευή μαγνητών από σπάνιες γαίες συμβάλλει και το Σαμάριο το οποίο χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή ράβδων ελέγχου πυρηνικών αντιδραστήρων.

Το Ευρώπιο εξαιτίας των μαγνητικών του ιδιοτήτων βρίσκει εφαρμογή στην πυρηνική βιομηχανία όπως και στον χώρο της Ιατρικής και συγκεκριμένα στην μαγνητική τομογραφία. Τέλος, βρίσκει πιο κοινή χρήση ως κόκκινο και μπλέ χρώμα σε φωσφορίζοντες λαμπτήρες και λαμπτήρες φθορισμού.

Το μέταλλο του Γαδολινίου προσδίδει την ιδιότητα της υψηλής διαθλαστικότητας σε γυαλιά ή γρανάτες, αποτελεί υλικό κατασκευής λέιζερ, καθώς και υλικό κατασκευής σωλήνων ακτίνων Χ.

Ένα ακόμα μέταλλο των Λανθανίδων που χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή μαγνητών, συμπληρωματικά με το Νεοδύμιο, είναι το Τέρβιο. Γίνεται χρήση του για τον χρωματισμό σε πράσινου φωσφόρους σε λαμπτήρες φθορισμού όπως και χρήση του γίνεται σε ναυτικά συστήματα Σόναρ. Τέλος αποτελεί μαγνητο-συστατικό σε κράματα.

Ως μαγνητο-συστατικό σε κράματα συναντάται και το Δυσπρόσιο. Πρωταγωνιστικό ρόλο βέβαια παίζει στον τομέα της πληροφορικής καθώς ολοένα και καλύτεροι και πιο χρηστικοί σκληροί δίσκοι κατασκευάζονται εξαιτίας του.

Το Όλμιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή λέιζερ και μαγνητών αλλά η πιο διαδεδομένη χρήση του βρίσκεται στα χημικά εργαστήρια, όπου και λειτουργεί ως πρότυπο βαθμονόμησης μήκους κύματος στα οπτικά φασματομέτρα.

Το Έρβιο, το Θούλιο και το Υτέρβιο, παρουσιάζουν το καθένα και από μία ιδιαιτερότητα. Το πρώτο δεν συναντάται ποτέ μόνο του στον φλοιό της Γής με αποτέλεσμα η χρήσεις του να είναι περιορισμένες, όπως η κατασκευή υπέρυθρων λέιζερ και η ανάμιξη του στην τεχνολογία οπτικών ινών. Το δεύτερο, αποτελεί το πιο ακριβό μέταλλο των σπανίων γαιών. Χρησιμοποιείται στην δημιουργία ακτινών λέιζερ, σε λαμπτήρες μετάλλου-αλογόνου, σε εξοπλισμό μικροκυμάτων κ.α. Τέλος, το Υτέρβιο βρίσκει εφαρμογές σε πιο ασυνήθιστες τεχνολογικές δραστηριότητες. Βοήθησε πολύ στην πυρηνική ιατρική, στην σεισμολογία, στην κατασκευή φωτοβολίδων αλλά χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο στο ανοξείδωτο ατσάλι.

Το τελευταίο στοιχείο των Λανθανίδων, είναι το Λουτήτιο. Χρησιμοποιείται στην βιομηχανία πετρελαίου, στην ιατρική βιομηχανία καθώς επίσης και ως μέταλλο σε λαμπτήρες τύπου LED.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

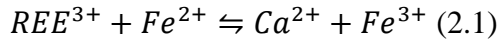
### ΤΟ ΟΡΥΚΤΟ ΑΛΛΑΝΙΤΗΣ

#### 2.1 Το ορυκτό αλλανίτης

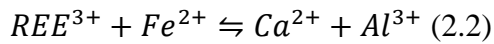
Ένα από τα πιο κοινά ορυκτά σπανίων γαιών είναι ο αλλανίτης. Ο αλλανίτης καθίσταται οικονομικά σημαντικός και πολύτιμος καθώς μέχρι και ένα ποσοστό 20% του βάρους του θα μπορούσε να περιέχει σπάνιες γαίες. Το όνομα του αποδόθηκε προς τιμήν του Σκωτσέζου

ορυκτολόγου Τόμας Άλλαν ο οποίος τον εντόπισε πρώτος. Χαρακτηρίζεται από τον χημικό τύπο  $\text{CaREEAl}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{11}\text{O}(\text{OH})$ .

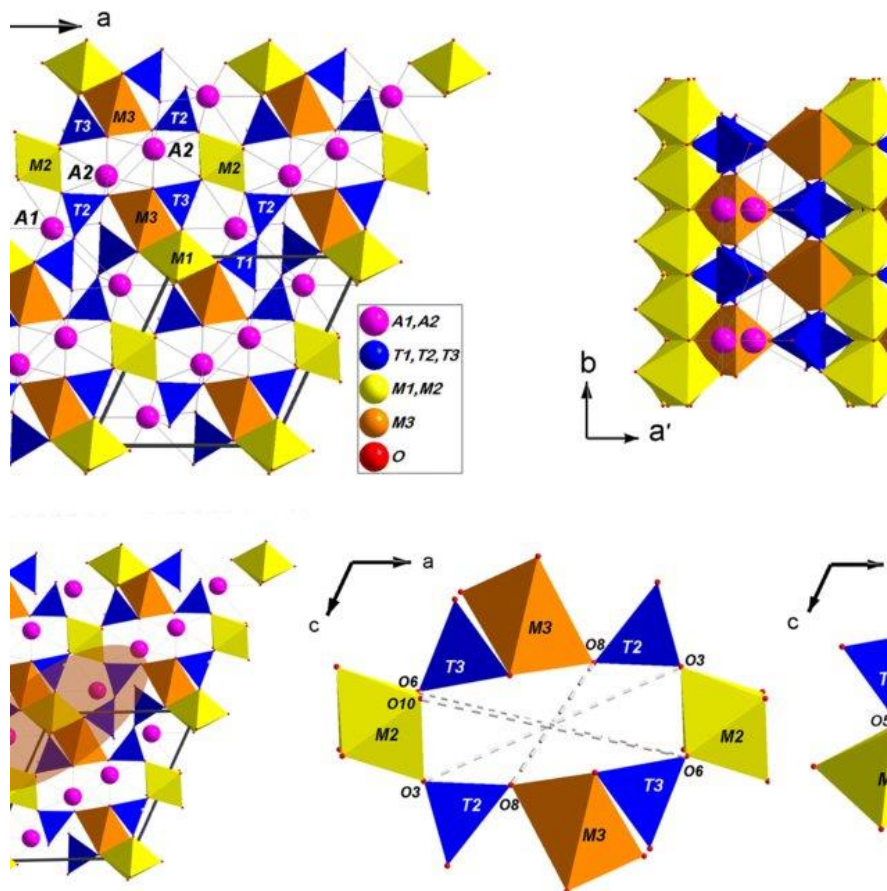
Σχετίζεται με το επίδοτο μέσω της αντικατάστασης:



και με τον κλινοζοϊσίτη μέσω της αντίδρασης:



Η δομή του είναι σχεδόν ίδια με τα υπόλοιπα ορυκτά της ομάδας του επιδότου. Αποτελείται από 2 σείτ αλυσίδων με οκτάεδρα που έχουν κοινές κορυφές (θέσεις Μ) τοποθετημένα παράλληλα στην [010]. Ένα από αυτά αποτελείται από μια αλυσίδα που χαρακτηρίζεται από Μ(1) οκτάεδρα με παραμορφωμένες θέσεις Μ(3). Η άλλη αλυσίδα περιέχει τα Μ(2) οκτάεδρα, τα οποία καταλαμβάνονται μόνο από Αl. Οι αλυσίδες συνδέονται μέσω δυο τύπων τετραέδρων (θέσεις Τ). Οι θέσεις Α(1) και Α(2) βρίσκονται μεταξύ των αλυσίδων και των θέσεων σύνδεσης. (Σχ. 2.1) ( Gieré & Sorensen, 2004).



Σχήμα 2-1: Κρυσταλλική δομή του αλλανίτη (Gatta, 2019)

Το πιο κοινό ορυκτό στην ομάδα του αλλανίτη είναι ο αλλανίτης (Ce). Σε παλαιότερες αναφορές, βρίσκουμε εμφανίσεις σπανίων γαιών με αλλανίτη στον οποίο κυριαρχεί το λανθάνιο (La) και το ύτριο (Y). Αυτά τα είδη είναι πλέον γνωστά ως αλλανίτης- (La) και αλλανίτης- (Y). Στον αλλανίτη συνήθως βρίσκουμε και μικροποσότητες θορίου(Th) και ουρανίου(U) και για αυτό τον λόγο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γεωχρονόμετρο. Η παρουσία ισοτόπων που εκπέμπουν σωματίδια α, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την μερική ή ολική μετατροπή του αλλανίτη από την κρυσταλλική στην μεταμικτική κατάσταση, κατά την οποία το ορυκτό είναι ευάλωτο σε εξαλλοίωση. Ο ορθίτης, μια άλλη ονομασία του αλλανίτη, πλέον ξεπερασμένος, δόθηκε ώστε να περιγράψει διαφορές από την χαρακτηριστική δομή του αλλανίτη. Δηλαδή, περιέγραφε κρυστάλλους με πρισματική ανάπτυξη και σημαντικό βαθμό εξαλλοίωσης και ενυδάτωσης (Gieré & Sorensen, 2004). Ο αλλανίτης αποτελεί μια κοινή επουσιώδη φάση σε μονζονίτες, γρανοδιορίτες, γρανίτες, συηνίτες και γρανιτικούς πηγματίτες. Ακόμα απαντάται σε διορίτες και γάββρους και ως φαινοκρύσταλλος σε όξινα ηφαιστειακά πετρώματα. Τον βρίσκουμε σε διάφορους τύπους γνευσίων, αμφιβολιτών, σχιστολίθων όπως επίσης και σε μεταηφαιστειακά και μετανθρακικά πετρώματα με ένα εύρος μεταμορφώσεων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες υψηλής-πολύ υψηλής πίεσης. Ο αλλανίτης απαντάται ακόμα ως δευτερεύον συστατικό των άμμων βαρέων ορυκτών, όπως στο Idaho, ανατολική Γροιλανδία και Αρκτική, ως κλαστικός αλλανίτης. Εμφανίζεται και με την μορφή δένδριτικών κόκκων σε κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα. Εμφανίζεται ακόμα σε αξιόλογες ποσότητες στο στρωματοειδές κοίτασμα χαλκού στο Talate n' Ouamane του Μαρόκου. Σε ασβεστολιθικά skarn, ασβεστοπυριτικά πετρώματα που έχουν υποστεί καθολική μεταμόρφωση καθώς και σε εξαλλοιωμένο γρανίτη και χαλαζιακές-ανθρακικές φλέβες συναντάται ως μετασωματικός αλλανίτης. Έχει βρεθεί και παρατηρηθεί πώς ο αλλανίτης έχει ως κύριο ξενιστή του τον μοναζίτη (Gieré & Sorensen, 2004).

## 2.2 Ο οξυαλλανίτης

Η οξείδωση του  $Fe^{2+}$  σε  $Fe^{3+}$ , η απελευθέρωση του  $H_2$  και παράλληλα η αντικατάσταση του  $OH^-$  από το  $O_2$ , θα παρήγαγε έναν οξυ-ισοδύναμο αλλανίτη. Η αντίδραση  $Fe^{2+} + OH^- \leftrightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + 1/2 H_2$  είναι τυπικά ισοδύναμη με την αντίδραση που παρατηρείται σε άλλα ένυδρα πυριτικά  $Fe^{2+}$  ορυκτά όπως μίκα, αμφιβόλους. Σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα ορυκτά, η ομάδα  $OH^-$  η οποία χάνει ένα άτομο H, όχι μόνο δεν είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον  $Fe^{2+}$  ο οποίος και οξειδώνεται, αλλά συνδέεται μόνο με το M(2), που έχει σχεδόν καλυφθεί από Al. Ο άνυδρος οξυαλλανίτης  $CaREEAl_2Fe^{3+} + Si_3O_{11}O$  είναι θεωρητικά το τελευταίο μέλος

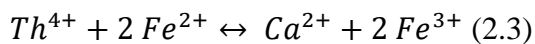
μιας σειράς γεωχημικών διεργασιών για το οποίο υπάρχουν καλά πειραματικά στοιχεία και αποδείξεις. Η παρουσία ενός συστατικού οξυαλλανίτη σε φυσικά μέλη της ομάδας επιδότου είναι δύσκολο να επαληθευτεί, λόγω της αβεβαιότητας και της γενικής έλλειψης του απευθείας προσδιορισμού του περιεχόμενου H<sub>2</sub>O ( Gieré & Sorensen. 2004).

### 2.3 Στοιχεία και ιχνοστοιχεία στον αλλανίτη

Ο αλλανίτης , εκτός από στοιχεία σπανίων γαιών , μπορεί να ενσωματώσει στην δομή του και πολλά άλλα στοιχεία τα οποία διαφέρουν ανάλογα με το περιβάλλοντα πετρώματα. Το φάσμα των στοιχείων που μπορούν να ενσωματωθούν στον αλλανίτη δείχνει ότι η δομή είναι σε θέση να δέχεται ιόντα με πολύ διαφορετικές ακτίνες και φορτία. Τα ιόντα φιλοξενούνται στις θέσεις A και M, αλλά μερικά, όπως προκύπτει, αντικαθιστούν το Si ( Gieré & Sorensen, 2004).

- Αντικαταστάσεις στις θέσεις A

**Θόριο:** Είναι ένα στοιχείο που παρατηρείται συχνά στις θέσεις A και το οποίο και το οποίο εμπεριέχεται σε μικρά ποσοστά ή ιχνοστοιχεία. Τα ποσοστά ThO<sub>2</sub> στον αλλανίτη κυμαίνονται μεταξύ 2-3% κατά βάρος, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση που έχει καταγραφεί φθάνει το ποσοστό του 4,9% κατά βάρος. Οι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αντικατάσταση του Θορίου είναι θεωρητικοί. Συνεπώς:



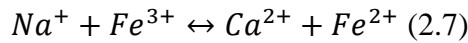
Όλοι συνοδεύονται από αλλαγή Fe<sup>2+</sup>/ Fe<sup>3+</sup> ωστόσο η αντικατάσταση του Th μπορεί να γίνει χωρίς την παρουσία Fe ή Mg ή Mn<sup>2+</sup>.

**Ουράνιο:** Ένα παράλληλο σύνολο αντικαταστάσεων με αυτές του Th θα μπορούσε να διατυπωθεί για το U<sup>4+</sup>, αλλά τυπικά το ουράνιο είναι παρόν σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από το θόριο. Ο αλλανίτης εμπεριέχει σπανίως περισσότερο U από Th.

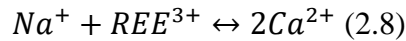
**Στρόντιο:** Στοιχείο το οποίο είναι δευτερεύον ή αποτελεί ιχνοστοιχείο του αλλανίτη.

**Αλκαλικά στοιχεία:** Οι αντικαταστάσεις από αλκαλικά στοιχεία είναι ασυνήθιστες και περιορισμένες λόγω των μεγεθών των κατιόντων και της πυκνότητας των φορτίων. Πιθανοί μηχανισμοί αντικατάστασης από Na είναι:





που θα μπορούσε ακόμα να διατυπωθεί παρόμοια για το Al αντί για το  $Fe^{3+}$ . Μια άλλη πιθανή αντικατάσταση είναι:

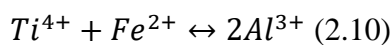
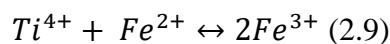


η οποία είναι κοινή στα ορυκτά όπως στην ομάδα του απατίτη και περοβσκίτη.

**Μαγγάνιο και σίδηρος:** Δισθενές μαγγάνιο(Mn) και δισθενής σίδηρος ( $Fe^{2+}$ ) μπορούν ακόμα να αντικαταστήσουν το Ca. Με εξαίρεση τον ανδροσίτη-(La) και εξαλλοιωμένους, οι αντικαταστάσεις δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία.

- **Αντικαταστάσεις στις θέσεις M**

**Τιτάνιο:** Είναι ένα δευτερεύον στοιχείο των πλουσίων σε σπάνιες γαίες ορυκτών της ομάδας του επιδότου. Περιεκτικότητα σε  $TiO_2$  από 1-2% κατά βάρος παρατηρείται συχνά για τον αλλανίτη, από ηφαιστειακά και πλουτώνια πετρώματα. Το τιτάνιο μπορεί να ενσωματωθεί στην κρυσταλλική δομή των ορυκτών της ομάδας του επιδότου μέσω:



**Βανάδιο:** Όπως και στα ορυκτά της ομάδας του επιδότου που δεν περιέχουν σπάνιες γαίες, έτσι και σε αυτά που είναι πλούσια σε REE, το V μπορεί να ενσωματωθεί.

**Χρώμιο:** Είναι ένα δευτερεύον συστατικό των ορυκτών της ομάδας του επιδότου, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει η πιθανότητα να εμφανίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

- **Αντικαταστάσεις στις θέσεις T**

**Φώσφορος:** Το στοιχείο αυτό απαντάται σε ορισμένα πλούσια σε σπάνιες γαίες ορυκτά της ομάδας του επιδότου, αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αξίζει να σημειωθεί πως ο αλλανίτης σε γρανιτικούς βράχους περιέχει πάντα φώσφορο με περιεκτικότητα έως και 0,2% κατά βάρος.

**Γερμάνιο:** Οι συνήθεις συγκεντρώσεις Ge σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου είναι της τάξεως από 1-20 ppm.

**Βηρύλλιο:** Σε ορισμένους πηγματίτες, ο αλλανίτης περιέχει ίχνη Be.

- **Λοιπές αντικαταστάσεις**

**Αλογόνα:** Σε πολλές περιπτώσεις ο αλλανίτης εμφανίζει αντικαταστάσεις  $O_2$  από αλογόνα.



**Σκανδίο:** Δισσακίτης(3,8% κατά βάρος MgO) εμπλουτισμένος σε Sc από πηγματιτικό γρανίτη στο Impilaks της Φινλανδίας, αναφέρθηκε το 1911.

**Ψευδάργυρος:** Σημαντικές ποσότητες ψευδαργύρου μπορεί να περιέχονται σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου πλούσια σε σπάνιες γαίες. Έχουν αναφερθεί τιμές Zn 0,6-0,75% κατά βάρος.

**Γάλλιο:** Δείγμα αλλανίτη από μετάλλευμα σφαλερίτη στο Haute Garonne, έχει αναφερθεί να περιέχει Ga. Το δείγμα περιέχει 2,52% κατά βάρος  $Ga_2O_3$  με επιπλέον 10,63% κατά βάρος  $GeO_2$ .

**Ζιρκόνιο:** Είναι ένα ιχνοστοιχείο(Zr)που σπάνια αναφέρεται σε ορυκτά της ομάδας του επιδότου πλούσια σε σπάνιες γαίες. Φαίνεται να ισχύει πως ο αλλανίτης σε γρανιτικά πετρώματα φέρει συνήθως μεγάλα ποσοστά  $ZrO_2$ .

**Κασσίτερος:** Αποτελεί ένα σύνηθες συστατικό του αλλανίτη. Παρόλα αυτά το  $SnO_2$  εμφανίζεται σε ποσότητες μικρότερες του 0,85% κατά βάρος.

**Βάριο:** Έχει βρεθεί αλλανίτης που περιέχει σημαντικές ποσότητες βαρίου σε συνηθισμένες συμπλέγματα καρμπονατιτών στο Tamil Nadu και σε γρανοδιορίτες στην Sierra Nevada στην Καλιφόρνια.

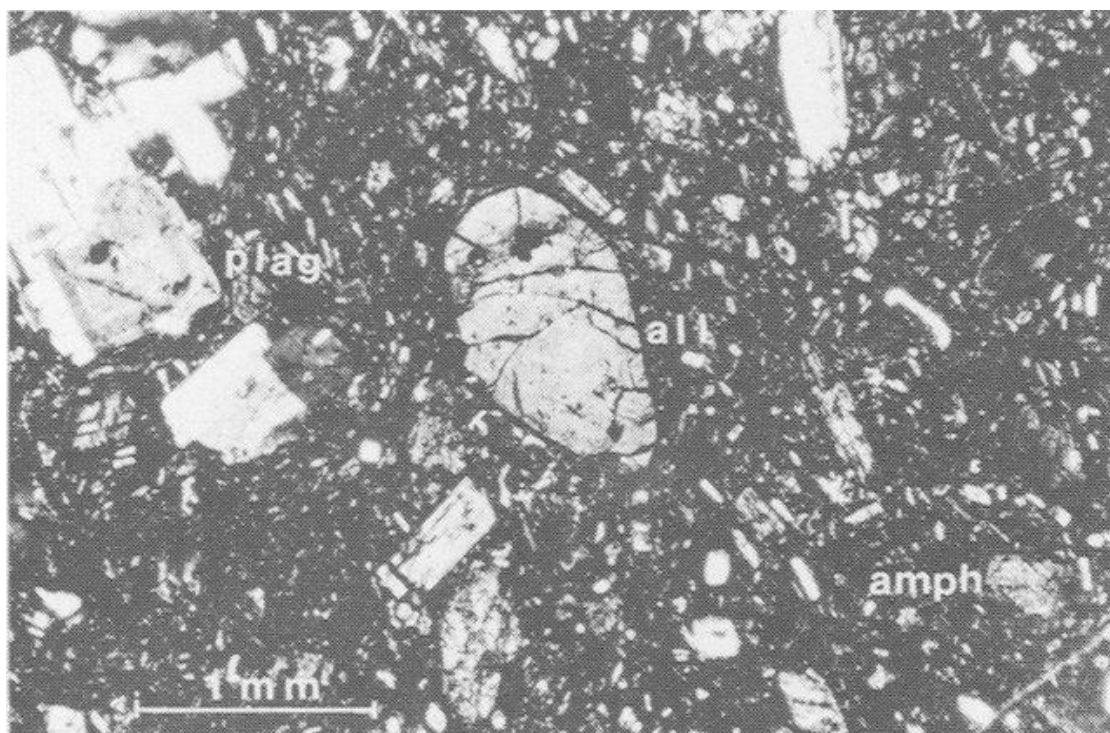
## 2.4 Ο αλλανίτης στην Ελλάδα

Παρατηρείται ότι εδώ και τρεις δεκαετίες υπάρχει πληθώρα αναφορών που σχετίζεται με την εμφάνιση του ορυκτού των σπανίων γαιών αλλανίτη στον ελλαδικό χώρο. Παρά το γεγονός πως ο αλλανίτης απαντάται σε πληθώρα γεωλογικών περιβαλλόντων, ο ρόλος είναι αυτός του επουσιώδους ορυκτού. Παρακάτω θα εξεταστούν αναλυτικά οι έρευνες των εμφανίσεων του ανά την χώρα.

Αρχικά, στην Δυτική Σάμο και συγκεκριμένα στην Καλλιθέα, καταγράφεται αλλανίτης εντός αμφιβολίτη, ως επουσιώδες ορυκτό μαζί με απατίτη και ζιρκόνιο. Σχηματίζει κρυστάλλους που παρουσιάζουν ισχυρό πλεοχρωισμό (Mezger & Okrush, 1985).

Κρύσταλλοι αλλανίτη εντοπίστηκαν και στο νησί του Πόρου, όπου ο αλλανίτης απαντάται εντός ανδρεσιτικών πετρωμάτων. Τα συγκεκριμένα πετρώματα είναι τα πιο βασικά στα οποία έχει παρατηρηθεί ύπαρξη αλλανίτη. Στην περίπτωση αυτή, ο αλλανίτης δεν σχετίζεται με άλλα ορυκτά και το μέγεθος των κρυστάλλων του φτάνει τα 2mm (Mitropoulos, 1987).





Εικόνα 2-1: Φαινοκρύσταλλος αλλανίτη σε ανδεσίτη από τον Πόρο (Mitropoulos, 1987)

Σύμφωνα με τους (F. Henjes-Kunst, 1988), ο αλλανίτης απαντάται σε γρανιτοειδείς τύπου I στο Αιγαίο ως βοηθητικό ορυκτό μαζί με σφήνα, ζιρκόνιο κ.α.

Ως βοηθητικό ορυκτό βρίσκεται και σε μιγματίτες της Κεντρικής Ροδόπης αλλά και στο σύμπλεγμα της Σκαλωτής στην Ροδόπη μαζί με σφήνα και ζιρκόνιο (Kotopoulis et al., 1991).

Έπειτα από μελέτη του (Jones et al., 1992) στο σύμπλεγμα της Σκαλωτής στην Ροδόπη ο αλλανίτης εμφανίζεται ως επουσιώδες ορυκτό με τιτανίτη και ζιρκόνιο.

Οι (Perdikatsis & Papastavrou, 1993) επικεντρώθηκαν σε αλλανίτη ο οποίος εντοπίστηκε σε skarn της Σερύφου και συγκεκριμένα σε γαρνιετίτη. Ο αλλανίτης συμμετέχει στο πέτρωμα κατά 1-3%. Ο αλλανίτης συναντάται είτε μαζί με επίδοτο, αλβίτη, ανδραδίτη και ενδεβεργίτη ή με τη μορφή φλεβών μαζί με επίδοτο, αλβίτη κ.α.

Παρατηρήθηκε πώς στο σύμπλεγμα γρανιτοειδών πετρωμάτων της Πιερίας (PGC) κυβικοί κρύσταλλοι αλλανίτη σε ζώνωση στο επίδοτο μπορεί να είναι μαγματικοί. Σε μεγαλοκρυσταλλικούς γρανοδιορίτες, οι μεγακρύσταλλοι, ψευδομορφοποιούνται με πολυφασικά κρυσταλλικά υλικά, όπως ο αλβίτης από ένα δίκτυο κυβικών κρυστάλλων άσπρης

μικά και επιδότου. Η πραγματική μαγματική δόμηση έγινε από πλαγιόκλαστο, μικροκλίνη, βιοτίτη, χαλαζία, αλλανίτη, τιτανίτη (Kotopoulí, 1999).

Σύμφωνα με (S. Keay et al., 2001) , σε μιγματίτες της Νάξου οι οποίοι είναι γρανιτικοί γνεύσιοι, εντοπίζεται ως επουσιώδεις ορυκτό ο αλλανίτης μαζί με ζirkόνιο, τιτανίτη και μοναζίτη.

Στο νησί της Δήλου καθώς υπάρχει μεγάλη ποικιλία πλουτώνιων πετρωμάτων, ο αλλανίτης εμφανίζεται σε χαλαζιακό διορίτη και σε γρανοδιορίτη ως επουσιώδεις ορυκτό. Αμφότεροι παρουσιάζουν ως κύρια ορυκτά μεταξύ άλλων, πλαγιόκλαστα και χαλαζία. (Pe-Piper et al., 2002).

Στις Κυκλάδες και συγκεκριμένα, στην Σύρο, ο αλλανίτης εμφανίζεται σε εκλογίτη που περιέχει φενγκίτη μαζί με γρανάτη, κλινοπυρόξενο, ρουτίλιο, σφήνα και ζirkόνιο. Ως δευτερογενή ορυκτά εμφανίζονται φλογοπίτης και αλβίτης (Putlitz et al., 2005).

Ο (Ηλιοπούλος, 2005) επεσήμανε την ύπαρξη αλλανίτη στον γρανίτη της Δυτικής Ικαρίας. Τα κύρια ορυκτά του γρανίτη είναι καλλιούχοι άστριοι με χαλαζία και βιοτίτη, ενώ τα σύνοδα ορυκτά του είναι κεροστίλβη και μοσχοβίτης με πιο ασυνήθιστα τουρμαλίνη, ζirkόνιο, σφήνα , γρανάτη, μαγνητίτη και αλλανίτης.

Οι (Κεραμιδάς et al., 2005) εντόπισαν τον αλλανίτη στον πλουτωνίτη της Σιθωνίας, εντός μαγματικού επιδότου.

Σύμφωνα με τον (Μαστρακάς, 2006) ο πλουτωνίτης της Τήνου, έχει σύσταση γρανοδιοριτική έως λευκογρανιτική και περιέχει σύνοδα ορυκτά όπως αλλανίτης, τιτανίτης, χλωρίτης και μεταλλικά ορυκτά.

Κατά (Christofides et al., 2007) και συγκεκριμένα στο σύμπλεγμα της Σιθωνίας, ο αλλανίτης εντοπίζεται εντός κρυστάλλων επιδότου μαζί με χαλαζίες, καλλιούχους αστρίους και πλαγιόκλαστα.

Στην βόρεια Σύρο, σε μια *mélange* ζώνη με βασικές, υπερβασικές και ιζηματογενείς λιθολογίες, σχηματίζονται πέντε ζώνες με ομάδες ορυκτών, από τις οποίες οι δύο φέρουν το ορυκτό αλλανίτης σε αφθονία. Οι ομάδες αυτές αποτελούνται από:

- Γλαυκοφάνης, επίδοτο, χλωρίτης
- Χλωρίτης, τιτανίτης, ρουτίλιο, απατίτης

(Miller et al., 2009)

Στην Ροδόπη, εντοπίστηκαν και μελετήθηκαν εγκλείσματα σε γρανάτες από πηλητικούς γνεύσιους που περιέχουν διαμάντια. Σε κάποια από τα εγκλείσματα συναντάται αλλανίτης μαζί με γραφίτη, βιοτίτη, μοναζίτη και ζirkόνιο ενώ κυριαρχεί ο χαλαζίας, ο κυανίτης και το ρουτίλιο (Mposkos et al., 2009).

Στους γρανίτες του Φανού και συγκεκριμένα στους νότιους, παρατηρούμε συγκέντρωση σε καλλιούχους αστρίους, πλαγιόκλαστα, χαλαζία όσο και βιοτίτη και επουσιώδη ορυκτά το ζirkόνιο, τον απατίτη, τον αλλανίτη και αδιαφανή ορυκτά (Šarić et al., 2009). Τα συστατικά των πλουτώνιων πετρωμάτων της Καβάλας είναι χαλαζίας, άστριοι, βιοτίτης, κεροσίλβη, τιτανίτης, αλλανίτης, ζirkόνιο, μοναζίτης, ανδαπατίτης.

Ο αλλανίτης(Ce) είναι ένα σημαντικό επουσιώδες ορυκτό, το οποίο απαντάται στα πλαγιογρανιτικά πετρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος της Παλαιοκερασιάς στο νότιο τμήμα του όρους Όθρυς. Σχηματίζουν πολύπλοκα μοτίβα ζωνών, έχοντας επηρεαστεί από μεταμαγματικά ρευστά. Η χημική ανάλυση των πλαγιογρανιτών ολόκληρου του βράχου υποδηλώνει ότι σχηματίστηκαν σε επεκτατικά ωκεάνια περιβάλλοντα. Πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και φασματοσκοπικές αναλύσεις στον αλλανίτη, ο οποίος χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε LREE και χαμηλή περιεκτικότητα σε Th και Y. Οι αναλύσεις χωρίστηκαν σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αντιστοιχεί στον φεριαλλανίτη και εμφανίζει σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε ΣREE, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, MnO καθώς και τις χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CaO. Η δεύτερη ομάδα αντιστοιχεί σε ζώνες αλλανίτη που έχουν επηρεαστεί περισσότερο από μεταμαγματικές διεργασίες, παρουσιάζοντας τις χαμηλότερες τιμές ΣREE, χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO και MnO, αλλά σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και CaO (Koutsovitis, 2013).

Εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων των Ταλαίων Ορέων της κεντρικής Κρήτης εμφανίζονται ελαφρές σπάνιες γαίες (δημήτριο και λανθάνιο). Τα στοιχεία των σπανίων γαιών περιέχονται σε ένα ορυκτό της ομάδας του επιδότου το οποίο ονομάζεται αλλανίτης (Σταθογιάννη, 2010).

Δείγματα μαύρης άμμου συλλέχθηκαν κατά μήκος της ακτής μεταξύ της χερσονήσου της Χαλκιδικής και της Καβάλας (κοντά στις παρυφές πλουτωνίτη της Καβάλας). Τα δείγματα, μετά από πλύσεις με θερμό νερό, στέγνωμα και απομάκρυνση του ακατέργαστου μη σχετικού υλικού (π.χ. κοχύλια, φύκη) με κοσκίνισμα, οδηγήθηκαν σε διαδικασίες διαχωρισμού ορυκτών, οι οποίες διεξήχθησαν σε πέντε στάδια με σκοπό να ληφθούν συμπυκνώματα των διαφόρων ορυκτών φάσεων από την άμμο. Σε δεύτερη φάση και σε μαγνητικό διαχωρισμό του

κλάσματος, προέκυψε πως το βαρύ μη-μαγνητικό κλάσμα περιέχει μεταξύ άλλων και αλλανίτη. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής έρευνας έδειξαν ότι η άμμος αποτελείται κυρίως από πυριτικά ορυκτά, οξείδια του σιδήρου όπως μαγνητίτης, αιματίτης και σε μικρότερο βαθμό από φωσφορικές φάσεις και οξείδια του τιτανίου όπως ιλμενίτης και ρουτίλιο. Χαλαζίας, άστριοι, μίκα, κεροστίλβη και επίδοτο είναι οι κυρίαρχες φάσεις, ενώ ο αλλανίτης, το κλινοπυρόξενο, γρανάτης-Mn και ο τιτανίτης είναι παρόντα σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Τα ζirkόνια, ρουτίλιο και θορίτης εμφανίστηκαν επίσης ως εγκλείσματα σε πολλά από τα προαναφερθέντα ορυκτά και ιδιαίτερα στον ορυκτά αλλανίτης και/ή βιοτίτη. Τα φωσφορικά ορυκτά αντιπροσωπεύονται από απατίτη και μοναζίτη. Ο μοναζίτης εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις και συνδέεται κυρίως με τον αλλανίτη ως προϊόν εξαλλοίωσης του. Ο αλλανίτης, που αντιπροσωπεύει την πιο πλούσια ορυκτή φάση σε θόριο και σπάνιες γαίες της μαύρη άμμου της περιοχής της Καβάλας, απαντάται μακροσκοπικά κυρίως με μορφή πινακοειδούς ως και πρισματικού, συνήθως μαύρου χρώματος με ημιμεταλλική ως υαλώδη λάμψη σε υποδιόμορφους ως αλλοτριόμορφους κρυστάλλους. Η φυσική του παρουσία ποικίλει από έντονα εξαλλοιωμένους ως «καθαρούς» κρυστάλλους δίχως ίχνη διάβρωσης και εγκλεισμάτων. Κάτω από το οπτικό μικροσκόπιο, ο αλλανίτης εμφανίζει συνήθως αποχρώσεις του καφέ και διαφορετικές ζώνες χρωμάτων με πιο σκούρο πυρήνα και φωτεινότερα άκρα (Τζίφας, 2019).

Σε μελέτη που έγινε από τον Κούκουζα (2022) και συγκεκριμένα σε ορυκτολογική και φυσικοχημική σύγκριση φλεβών άνθρακα της Βορειοδυτικής και Κεντρικής Ελλάδας, οι εμφανίσεις άνθρακα από την πρώτη τείνουν να έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες σε σχέση με εκείνες της Κεντρικής. Επιπλέον τα προϊόντα ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν παρόμοιες τάσεις LREE σε σύγκριση με τα με τα μητρικά τους πετρώματα. Η παρατηρούμενη κατανομή σπανίων γαιών φαίνεται να συσχετίζεται με την εμφάνιση συγκεκριμένων ορυκτών όπως ο αλλανίτης. Οι ιπτάμενες τέφρες κατηγορίας C τείνουν συνήθως να είναι πιο άφθονες σε REE σε σχέση με άλλες τέφρες, λόγω της αντικατάστασης του  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  από τρισθενείς LREE, HREE. Επιπλέον υπάρχει μια σημαντική σχέση μεταξύ των συστατικών των οξειδίων του σιδήρου στην ιπτάμενη τέφρα και των σπανίων γαιών. Σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας άνθρακα από την λεκάνη Λάβας Σερβιών, φαίνεται πως το Ce είναι ισχυρά εμπλουτισμένο κάτι που μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη αλλανίτη.

## 2.5 Ο αλλανίτης στην Κρήτη

Αρχικά, σε μεταπηλίτες αμφιβολιτικής φάσης οι οποίοι είναι μεταμορφωμένοι, ανήκουν στον προ Αλπικό υπόβαθρο και βρίσκονται στην Ανατολική Κρήτη, εντοπίστηκαν επουσιώδη ορυκτά, ανάμεσα στα οποία εμπεριέχεται και ο αλλανίτης. Στοιχεία μικροδομής αποδεικνύουν ότι κατά την διάρκεια της Αλπικής ορογένεσης πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη ανάπτυξη ραβδοφανή και αλπικού μοναζίτη εις βάρος του αλλανίτη. Οι συγκεκριμένοι μεταπηλίτες ανήκουν στο φυλλιτικό-χαλαζιτικό κάλυμμα της Ανατολικής Κρήτης. Ο αλλανίτης σχηματίζει μεγάλους και επιμήκεις συνήθως κρυστάλλους με μέγεθος μέχρι 0,5 χιλιοστά.

Τα δείγματα στα οποία απαντάται ο αλλανίτης, πάντοτε περιέχουν μαρμαρυγίες σε υψηλά ποσοστά, δηλαδή είναι μεταπηλίτες πλούσιοι σε ΑΙ. Ο αλλανίτης σε χαμηλού βαθμού μαρμαρυγικούς σχιστόλιθους, περιβάλλεται πάντα από λεπτό περίβλημα επιδότου.

Στη συνέχεια, πέρα από τα ορυκτά αλλανίτης, μοναζίτης και ραβδοφανής ως ορυκτά σύνδρομων φάσεων που εντοπίστηκαν σε μεταπηλιτική ακολουθία στην Α. Κρήτη, μια ακόμη θέση με έντονη την παρουσία αλλανίτη εντοπίστηκε στην Κεντρική Κρήτη. Στη θέση αυτή ο αλλανίτης βρίσκεται σε σχιστόλιθους, μεταψαμμίτες και ασβεστοσχιστόλιθους στην μετάβαση των σχηματισμών Φόδελε και Σίσσες της ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων (Manutsoglu, 2008).

Από την θέση αυτή έγιναν δειγματοληψίες, μελετήθηκε ο αλλανίτης με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς επίσης εντοπίστηκε το ορυκτό αλβίτης με το οποίο συνδέεται άμεσα η εμφάνιση του. Τα σύννοδα ορυκτά ιλμενίτης και μεταβωξίτης, παρέχουν στοιχεία για την πιθανή προέλευση του αλλανίτη καθώς και το παλαιοπεριβάλλον απόθεσης του.

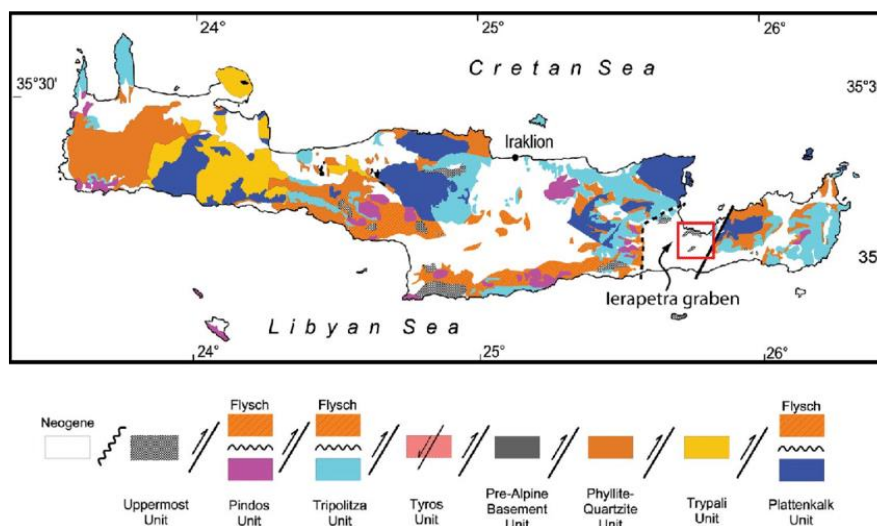
Κατά την διάρκεια γεωλογικών χαρτογραφήσεων εντοπίστηκε το ορυκτό αλλανίτης και στο όριο μετάβασης των σχηματισμών Φόδελε και Σίσσες της ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων (Manutsoglu, 2008). Η φυσική τομή βρίσκεται επί της εθνικής οδού Ρεθύμνου-Ηρακλείου ΝΔ του χωριού Σίσσες. Πρόκειται για μια έντονα τεκτονισμένη ζώνη στην οποία οι χαλαζίτες, οι σερικιτικοί χαλαζίτες και οι σχιστόλιθοι βρίσκονται τεκτονικά τοποθετημένοι πάνω σε μάρμαρα του σχηματισμού Σίσσες. Από την φυσική τομή αυτή, ελήφθησαν δείγματα από τα οποία δημιουργήθηκαν λεπτές τομές. Στις τομές αυτές με δυσκολία ανιχνεύθηκαν κρύσταλλοι αλλανίτη επομένως από τα ίδια δείγματα ετοιμάστηκαν παρασκευάσματα για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Οι πρώτες παρατηρήσεις μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου έδειξαν πως ο αλλανίτης βρίσκεται σε κοκκομετρία 30-100  $\mu\text{m}$  και σχετίζεται με αλβίτες μεγαλύτερης κοκκομετρίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

#### 3.1 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης

Κατά την διάρκεια των τελευταίων 50 περίπου ετών, η γνώση και οι πληροφορίες για τη γεωλογική δομή της Κρήτης έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό. Ήδη από το 1977 έχει εκδοθεί ο πρώτος ολοκληρωμένος γεωλογικός χάρτης της Κρήτης, έπειτα από έρευνες εθνικών, ευρωπαϊκών προγραμμάτων αλλά και έρευνες μεμονωμένων ερευνητών. Έκτοτε, δημιουργήθηκε πληθώρα γεωλογικών χαρτών της περιοχής όπως ο χάρτης που φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3-1: Γεωλογικός χάρτης της Κρήτης συμπεριλαμβανομένων των τεκτονικών ενότητων της Κρήτης (Kneucker et al., 2014)

Οι τεκτονικές ενότητες με την μεγαλύτερη επιφανειακή εξάπλωση είναι η ακόλουθες:

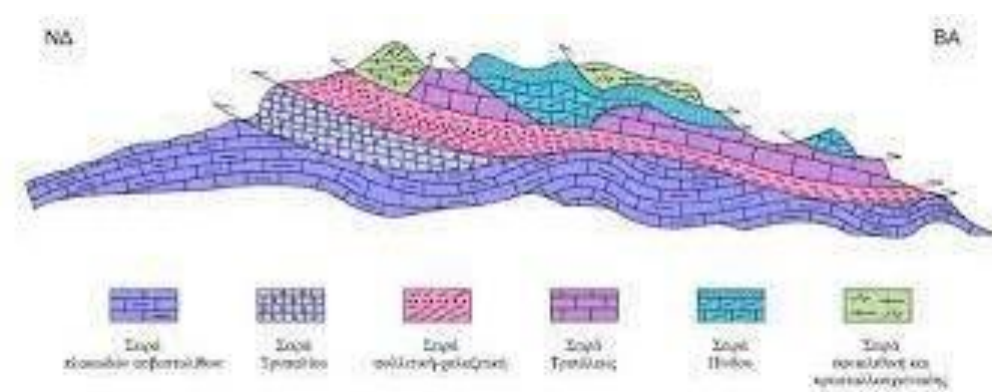
- Ενότητα της Τρίπολης, (Κάλυμμα της Τρίπολης)
- Ομάδα Φυλλιτών - Χαλαζιτών (Φυλλιτικό Κάλυμμα)
- Ενότητα του Τρυπαλίου (Κάλυμμα του Τρυπαλίου)
- Ομάδα Πλακωδών Ασβεστολίθων (Παρααυτόχθονη ομάδα)



Το Φυλλιτικό Κάλυμμα που υπέρκειται έχει διαιρεθεί στις παρακάτω τέσσερις υπο-ενότητες που οι επαφές μεταξύ τους είναι τεκτονικές:

- Μεταμορφωμένη Ομάδα Τυρού
- Βαρίσκειο
- Ενότητα Φυλλιτών-Χαλαζιτών
- Σχηματισμός Γύψου-Ραουβάκη

Το Φυλλιτικό Κάλυμμα καλύπτεται από το Κάλυμμα της Τρίπολης. Το τελευταίο αντιπροσωπεύεται από ανθρακικά ιζήματα πλατφόρμας (Άνω Τριαδικό-Μέσο Ηώκαινο) και από μια τουρβιδιτική ακολουθία (Μέσο-Άνω Ηώκαινο-Ολιγόκαινο). Το μη μεταμορφωμένο τμήμα της ομάδας του Τυρού θεωρείται από πολλούς ερευνητές ως το υπόβαθρο της ομάδας της Τρίπολης.



Σχήμα 3-2: Απεικόνιση σχήματος της γεωλογικής δομής της Κρήτης με αλεπάλληλα τεκτονικά καλύμματα. (Κίλιας, 1985) Σε σειρά: Πλακώδεις ασβεστόλιθοι, σειρά Τρυπαλίου, φυλλιτική-χαλαζιακή σειρά, σειρά Τριπόλεως, σειρά Πίνδου, οφιολιθική και κρυσταλλοσχιστώδης σειρά.

### 3.2 Πλακώδεις ασβεστόλιθοι

Η λέξη Plattenkalk, δηλαδή οι Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι, είναι μια ονομασία που δόθηκε πρώτη φορά το 1903 σε μια ακολουθία μαρμάρων με μεγάλο πάχος στην περιοχή της Σητείας στην Ανατολική Κρήτη, τα οποία εμφανίζονται σε μια διάταξη με στρώματα μικρού πάχους και εμπεριέχουν διαστρώσεις πυριτόλιθων. Η σειρά των χαρακτηριστικών αυτών μαρμάρων, απαντάται και σε άλλες περιοχές του νησιού, όπως στα Λασηθιώτικα Όρη, στην περιοχή του στα Λευκά όρη, στον Άγιο Νικόλαο κ.α., καθώς επίσης εντοπίζεται και στην νότια

Πελοπόννησο όπως στους ορεινούς όγκους του Ταΰγέτου και του Πάρωνα, στα Κύθηρα, στην Ρόδο, στην Κάσο και στην Κάρπαθο.

Στις περιοχές αυτές, οι Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι αποτελούν την κατώτερη τεκτονική ενότητα στο οικοδόμημα των τεκτονικών καλυμμάτων και αποτελούνται κατά κανόνα από μια ομοιόμορφη σειρά ανθρακικών στρωμάτων, κυρίως από πυριτόλιθους και μάρμαρα.

### 3.3 Πλακώδεις ασβεστόλιθοι στην Κρήτη

Η ομάδα των Πλακωδών Ασβεστόλιθων η οποία εντοπίζεται στην Κρήτη ταυτίζεται και με την μη μεταμορφωμένη σειρά σχηματισμών της Ιόνιας ζώνης. Οι σχηματισμοί της συγκεκριμένης ομάδας έχουν υποστεί μεγαλύτερη ανακρυστάλλωση, συγκριτικά με τους σχηματισμούς της νότιας Πελοποννήσου, και βρίσκονται σε πολλές περιοχές του νησιού.

Η ομάδα των Πλακωδών Ασβεστολίθων εντοπίζεται στην κεντρική Κρήτη και συγκεκριμένα στην περιοχή των Ταλαίων Ορέων, που βρίσκεται δυτικά της πόλης του Ηρακλείου, καλύπτοντας μεγάλη έκταση. Οι σχηματισμοί της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστόλιθων, σχηματίζουν στην περιοχή αυτή μια ανεστραμμένη σειρά σχηματισμών, μεγάλου πάχους. Η σειρά αυτή, από τα κάτω προς τα πάνω, έχει ως εξής:

- Σχηματισμός Φόδελε: Αποτελείται από κλαστικά πετρώματα (φυλλίτες, χαλαζίτες και κροκαλοπαγή) στο κατώτερο τμήμα του ενώ στο ανώτερο του μόνο από ανθρακικά πετρώματα (δολομίτες και κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους), στα οποία απαντούν πολλά κοράλλια, τρηματοφόρα και βρυόζωα. Το πάχος του σχηματισμού που είναι ορατό κυμαίνεται μεταξύ 1750-2000 μέτρων. και έχει ηλικία Κατώτερου, Μέσου και Ανώτερου Περμίου.
- Σχηματισμός Σισσών: Αποτελεί την εξέλιξη προς τα επάνω του προηγούμενου σχηματισμού και έχει πολλές ομοιότητες με αυτόν. Ξεκινά με ένα δολομιτικό κροκαλοπαγές, πάχους περίπου 100 μέτρων, ανωπερμικής ηλικίας, και κατευθύνεται προς τα επάνω με δολομιτικά και ασβεστιτικά μάρμαρα, πάχους περίπου 600 μέτρων. Τα συγκεκριμένα μάρμαρα είναι συνήθως οφιολιθικά και φέρουν ωοειδή. Η ηλικία τους είναι κάτω μεσοτριαδική.
- Στρωματολιθικοί δολομίτες Ταλαίων Ορέων: Καλούνται στρωματολιθικοί, εξαιτίας της συχνής παρουσίας στρωματόλιθων σε αυτούς και των οποίων η γένεση οφείλεται



στα κυανοφύκη. Οι δολομίτες αυτοί έχουν πάχος περίπου 1100 μέτρων, και βρίσκονται με ασυμφωνία επίκλισης πάνω στον προηγούμενο σχηματισμό. Στο ανώτερο τμήμα τους περνούν σε μάρμαρα με διαστρώσεις πυριτικές και, γενικά, σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας. Τα ιζήματα αυτά φαίνεται ότι είναι τα αντίστοιχα των σχηματισμών της μη μεταμορφωμένης Ιόνιας ζώνης της Ηπείρου-Ακαρνανίας, του Ανώτερου Λιασίου-Ανώτερου Δογγερίου, των οποίων η ιζηματογένεση έλαβε χώρα, όταν η υποθαλάσσια τράπεζα (ύβωμα) της Ιόνιας ζώνης εξελίχθηκε σε βαθιά θαλάσσια αύλακα. Η ηλικία των στρωματολιθικών δολομιτών είναι το Ανώτερο Τριαδικό (Νόριο-Ραίτιο)-Μέσο Λιάσιο.

- Με βάση τα λιθοστρωματογραφικά τους χαρακτηριστικά, ένα σύνολο σχιστολιθικών σχηματισμών που απαντάται στη Δυτική Κρήτη και συγκεκριμένα στην περιοχή του Ομαλού, θεωρείται πως αποτελούν πλευρική μετάβαση των στρωματολιθικών δολομιτών. Ακριβέστερα, αυτοί οι σχηματισμοί εμπεριέχουν σχιστολιθικά στρώματα, στα οποία παρεμβάλλονται ενστρώσεις συνήθως δολομιτών, κρυσταλλικών ασβεστόλιθων και άλλες φορές, κερατολιθικών στρωμάτων. Ονομάστηκαν «Στρώματα Γκιγκίλου».
- Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι (Plattenkalk): Είναι λεπτομεσοστρωματώδεις κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι έως μάρμαρα που περιέχουν διαστρώσεις πυριτόλιθων και που οι οποίοι ονομάστηκαν έτσι εξαιτίας της πολύ καλής στρώσεις τους. Το πάχος τους φτάνει περίπου τα 1500 μέτρα και η ιζηματογένεση τους έλαβε χώρα σε πελαγική θάλασσα. Πέραν της περιοχή των Ταλαίων Ορέων, εντοπίζονται και σε πολλές άλλες περιοχές της Κρήτης (Λευκά Όρη, Ανατολική Κρήτη κ.α). Η ηλικία τους είναι: Μάλμιο έως Ανώτερο Ηώκαινο.
- Στρώματα μετάβασης προς το φλύσχη: Είναι κυρίως στρώματα που εναλλάσσονται από ασβεστιτικούς σχιστόλιθους σε ασβεστοφυλλίτες πάχους μέχρι 50μέτρων, χρώματος τεφροπράσινου ή βυσσινί, πάνω στα οποία είναι, κατά κανόνα, επωθημένοι σχηματισμοί της Ενότητας Τρυπαλίου ή της Φυλλιτικής-Χαλαζιτικής σειράς. Η ηλικία των μεταβατικών αυτών στρωμάτων είναι, κατά πάσα πιθανότητα, ανωηοκαινική έως και κατωολιγοκαινική.

### 3.4 Απόθεση ιζημάτων

Τα "Στρώματα Φόδελε" , "Σισσών" και ο "Στρωματολιθικός δολομίτης" είναι αποθέσεις αβαθών θαλασσών. Αντίθετα η μονότονη ανθρακική σειρά που ακολουθεί, έχει χαρακτήρες απόθεσης σε ένα ήρεμο περιβάλλον μεγάλου βάθους. Τα ιχνοαπολιθώματα που παρατηρούνται στα μεταβατικά προς το φλύσχη στρώματα, είναι τυπικά για έναν ασβεστολουτιτικό φλύσχη.

### 3.5 Μεταμόρφωση

Η ενότητα των Πλακωδών Ασβεστολίθων είναι εξ'ολοκλήρου μεταμορφωμένη. Το γεγονός πως απουσιάζουν διαγνωστικά ορυκτά εξαιτίας της επικράτησης των ανθρακικών πετρωμάτων, δυσκολεύει την κατανόηση του τύπου αλλά και του βαθμού μεταμόρφωσης. Οι (Ertting et al., 1972) μελετώντας υλικό που προερχόταν από το λατεριτικό ορίζοντα που έχει αναπτυχθεί κάτω από το "Στρωματολιθικό δολομίτη", κατέληξαν πώς επρόκειτο για μία μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές περιέγραψαν από τη θεμελιώδη μάζα του ορίζοντα αυτού χαλαζία, χλωρίτη, σερίκίτη αλλά και αιματίτη, χλωριτοειδή, βαϊμίτη, ρουτίλιο κ.α. Στους "Πλακώδεις ασβεστόλιθους" εντόπισαν τρεμολίτη, οποίοι έχουν ανακρυσταλλωθεί σε μάρμαρα. Οι (Kuss & Thorbecke, 1974) υποστήριζαν πώς η σειρά έχει υποστεί χαμηλού βαθμού επιζωνική μεταμόρφωση εξ ολοκλήρου. Οι (Wachendorf et al., 1975) παρατηρούν ότι τα τμήματα της ενότητας που είναι περισσότερο επηρεασμένα από τη μεταμόρφωση παρουσιάζουν επιμηκυσμένες ασβεστιτικές βελόνες που τοποθετούνται παράλληλα στη σχιστότητα. Σύμφωνα με τους (Baumann et al., 1977) η μεταμόρφωση αποσβένει στα τμήματα που κατευθύνονται εις βάθος. Οι (Seidel et al., 1978) εντόπισαν στον ίδιο λατεριτικό ορίζοντα παραγονίτη, πυροφυλλίτη, γαληνίτη, πυρίτη και καθαρό μαγνησιούχο καρφολίτη μαζί με γκαιτίτη, μοσχοβίτη κ.α. Η παρουσία του πυροφυλλίτη αλλά και του μαγνησιούχου καρφολίτη τους οδήγησαν στο σενάριο μιας μεταμόρφωσης που συνδυάζει υψηλές πιέσεων και χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά τους ίδιους, σε αντιδιαστολή με τους (Baumann et al., 1977) δεν υπάρχουν ενδείξεις για προοδευτική εξαφάνιση της μεταμόρφωσης προς τους βαθύτερους ορίζοντες. Θεωρείται δε από ερευνητές πώς ο συγκεκριμένος τύπος της μεταμόρφωσης ο οποίος σχετίζεται με μια αυτόχθονη σειρά, αποτελεί έκπληξη. Η ηλικία της μεταμόρφωσης, πρέπει να είναι νεότερη του Κατώτερου Ολιγόκαινου και αρχαιότερη του Μέσου Μειόκαινου, έπειτα από αξιολόγηση και καθορισμό των υπαρχόντων στρωματογραφικών δεδομένων. Ο Seidel το έτος 1982, στην προσπάθεια να

προσδιορίζει την ηλικία της μεταμόρφωσης, χρησιμοποίησε την μέθοδο ραδιοχρονολόγησης Καλίου-Αργού( K/Ar). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου σε δύο δείγματα σχιστολίθων από την περιοχή του Γαληνού, εξήχθη το συμπέρασμα πώς ανήκουν ηλικιακά στο Μέσο Πέρμιο και στο Ανώτερο Ιουρασικό. Έτσι πρότεινε συμπερασματικά πώς θα πρέπει να γίνει αποδεκτό ένα partial reset του K/Ar από αλπική μεταμόρφωση εάν θεωρηθεί ότι τα δείγματα προέρχονται από το προαλπικό υπόβαθρο της σειράς των Πλακωδών ασβεστολίθων. Σε κάθε άλλη περίπτωση, τα στρώματα δειγματοληψίας πρέπει να προέρχονται από την σειρά των Φυλλιτών-Χαλαζιτών (Σταθογιάννη, 2010).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

#### 4.1 Εισαγωγή

Η Ομάδα των Πλακωδών Ασβεστολίθων (Πέρμιο-Ολιγόκαινο) αντιπροσωπεύει την παραυτόχθονη τεκτονική ενότητα πάνω στην οποία βρίσκονται καλύμματα μεταμορφωμένων & μη ενοτήτων των εσωτερικών και εξωτερικών Ελληνίδων και έχει υποστεί μια πρόδρομη μεταμόρφωση που κυμαίνεται από αγκιμεταμορφισμό έως συνθήκες υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας. Γενικότερα, οι συνθήκες απόθεσής τους προήλθαν από λιθολογικές συσχετίσεις με την ακολουθία της Ιόνιας ζώνης και δηλώνουν μετάβαση από πολύ ρηχή έως βαθύτερη πελαγική ιζηματογένεση (Manutsoglu, 1990).

Το παλαιότερο τμήμα της ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων περιέχει θαλάσσια κλαστικά ιζήματα και ανθρακικά Άνω Περμίας έως Κάτω Τριαδικής ηλικίας. Τα πετρώματα αυτά υπέρκεινται συμφώνως από μια ακολουθία νηριτικών ανθρακικών με στρωματολίθους Άνω Τριαδικής-Λιάσσιας ηλικίας. Το επόμενο επίπεδο περιλαμβάνει την ακολουθία των πλακωδών ασβεστόλιθων με παρενστρωμένους και κονδυλώδεις πυριτολίθους Ιουρασικής-Ηώκαινικής ηλικίας, το οποίο αντιστοιχεί σε «σχιστόλιθο με Ποσειδώνιες» και τη «φάση Βίγλας» της Ιόνιας ζώνης. Το ανώτατο στρωματογραφικό επίπεδο περιλαμβάνει τα μεταβατικά στρώματα σε μια πυριτοκλαστική ακολουθία γνωστή ως «στρώματα Βάθειας» στην Πελοπόννησο και «στρώματα Καλάβρου» στην Κρήτη, Άνω Ηώκαινικής-Ολιγοκαινικής ηλικίας. Η ομάδα των πλακωδών ασβεστολίθων μεταμορφώθηκε κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο (Manutsoglu, 1990). Η ανακάλυψη εκτεταμένων αποικιών λιθοποιημένων δημοσπόγγων στα ενδιάμεσα τμήματα (Ιουρασικό-Ηώκαινο) των μεταμορφωμένων Πλακωδών Ασβεστολίθων που περιέχουν πυριτολίθους του Ταϋγέτου στην Πελοπόννησο στα Ιδαία όρη της Κρήτης, οδηγεί στην κατανόηση των συνθηκών ιζηματογένεσης. Εντός των ιζηματολογικών καταγραφών έχουν βρεθεί διαφορετικοί τύποι βιοδομών που επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση των πυριτολίθων (Soujon et al., 1995).

#### 4.2 Περιοχή μελέτης

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται κατά μήκος της Εθνικής οδού Ρεθύμνου-Ηρακλείου

κοντά στο χωριό Σίσσες. Σε αυτή την περιοχή, ο αλλανίτης βρίσκεται μέσα σε σχιστόλιθους, μεταψαμμίτες και ασβεστοσχιστόλιθους στην μετάβαση των σχηματισμών Φόδελε και Σίσσες της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων.

Στην περιοχή των Σισσών, έχουν καταγραφεί σημαντικές δομικές διαφορές στα πάχη του σχηματισμού στα Ταλαία όρη, εξαιτίας της διάβρωσης τοπικά. Από τον πυθμένα προς την επιφάνεια, στρωματογραφικά, εντοπίζονται πράσινες και κόκκινες εναλλαγές μάργας, δολομιτικές αλλοιώσεις, άργιλοι, ασβεστολιθικά πετρώματα, ολιτικοί ασβεστόλιθοι αλλά και αρκετά διαφορετικά απολιθώματα.

Ο ασβεστολιθικός σχηματισμός περιέχει κλάστες μικριτικού ασβεστόλιθου αλλά και κλάστες παρόμοιας φύσης που εμφανίζονται στον σχηματισμό Φόδελε. Μέχρι πρότινος, οι (Ertling et al., 1972) είχαν περιγράψει μόνο τους κλάστες Περμίου, προτείνοντας μια πρώιμη τριαδική ηλικία για τον σχηματισμό. Η ύπαρξη και ο εντοπισμός ασυνεχειών σε κάποιους κλάστες, κατατάσσει τον σχηματισμό των αργίλων και ένα μέρος του υπερκείμενου ωολιθικού ασβεστόλιθου στην νεότερη τριαδική εποχή.

#### 4.3 Δείγματα που επεξεργάστηκαν

Στην ακριβή θέση του σημείου δειγματοληψίας, το μήκος του προφίλ είναι περίπου 15 μέτρα και ενόσω μετακινούμαστε από την νότια στην βόρεια πλευρά του, συναντάμε ασβεστοσχιστόλιθους και μάρμαρα πριν καταλήξουμε σε λευκούς-κίτρινους σχιστόλιθους αλλά και σε μεταψαμμίτες. Το υλικό που επιλέχτηκε για μελέτη, επεξεργασία και πειραματική διαδικασία είναι δείγματα χαλαζιακού σχιστόλιθου που παραχωρήθηκαν από το Εργαστήριο Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΘΟΔΩΝ

#### 5.1 Επίπλευση μεταλλευμάτων - ορυκτών

##### 5.1.1 Βασικές αρχές & περιγραφή λειτουργίας

Η επίπλευση, ή ειδικότερα η επίπλευση αφρού, αποτελεί φυσικοχημική μέθοδο εμπλουτισμού, στην οποία επιδιώκεται η εκλεκτική συγκέντρωση μεταλλεύματος ή ορυκτού μέσα στο νερό και ο διαχωρισμός του από το στείρο (ή μεταλλευμάτων μεταξύ τους, όταν είναι περισσότερα από ένα) με την βοήθεια φυσαλίδων αέρα.

Η εκλεκτικότητα των φυσαλίδων να συλλέγουν μόνο τα τεμαχίδια του προς επίπλευση ορυκτού γενικά είναι συνάρτηση του φαινομένου της υδροφοβίας των επιφανειών ενώ το αντίθετο φαινόμενο συνδέεται με την υδροφιλία.

Έτσι οι υδρόφοβες επιφάνειες, όταν έρχονται σε επαφή με τις φυσαλίδες, προσκολλώνται σε αυτές ενώ οι υδρόφιλες όχι.

Η υδροφοβία των επιφανειών σπανίως είναι φυσική αλλά συνήθως δημιουργείται στα τεμαχίδια που πρόκειται να επιπλεύσουν με τα κατάλληλα αντιδραστήρια στην φάση της προοδοποίησης ή/ και της επίπλευσης.

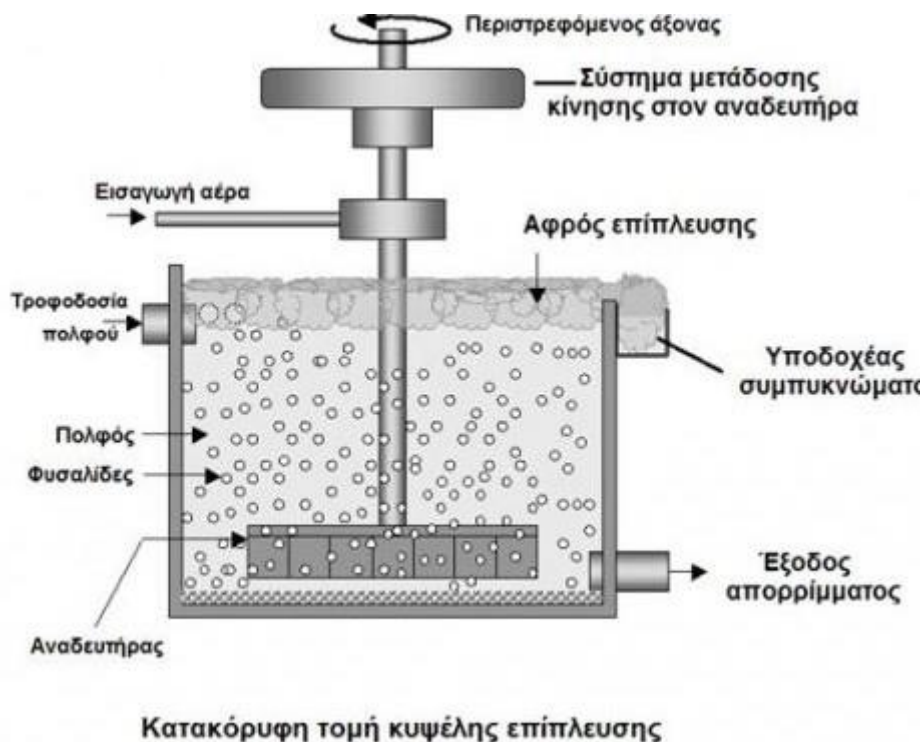
Η κυριότερη επιδίωξη της επίπλευσης είναι η εκλεκτική δημιουργία υδρόφοβων επιφανειών στα προς διαχωρισμό ομοειδή τεμαχίδια, ανεξάρτητα του είδους, του περιβάλλοντος και της ποσότητας των υπολοίπων ορυκτών.

Στην επίπλευση, το λειοτριβηθέν σε μικρά τεμάχια μετάλλευμα ή ορυκτό προοδοποιείται μέσα στο νερό με κατάλληλα αντιδραστήρια. Στην διάρκεια της προοδοποίησης, τα τεμάχια που πρόκειται να επιπλεύσουν καθίστανται υδρόφοβα ενώ αυτά που παραμένουν γίνονται υδρόφιλα.

Αυτά που έγιναν υδρόφοβα ή απέκτησαν επιπλευσιμότητα, όταν έλθουν σε επαφή με τις ανερχόμενες φυσαλίδες, προσκολλώνται σε αυτές και, μεταφερόμενα στην επιφάνεια, διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα.

Στην επιφάνεια του νερού, σχηματίζουν ένα στρώμα αφρού φορτισμένο με τεμαχίδια, ο οποίος συνήθως απομακρύνεται με μηχανικά μέσα αλλά και με υπερχειλίση. Το προϊόν της επίπλευσης είναι το συμπύκνωμα, δηλαδή το χρήσιμο συστατικό και η απορροή το απόρριμμα, δηλαδή το στείρο. Βέβαια, υπάρχουν περιπτώσεις που συμβαίνει το αντίστροφο. Δηλαδή, αυτό

που επιπλέει αποτελεί το απόρριμμα και αυτό που παραμένει βυθισμένο, το χρήσιμο συστατικό. Τότε η επεξεργασία αποτελεί την αντίστροφη επίπλευση.



Σχήμα 5-1: Κατακόρυφη τομή κυψέλης επίπλευσης (<http://orykta.gr>)

Το μέγεθος των τεμαχιδίων στην επίπλευση πρέπει να είναι πολύ μικρό. Από την μία μεριά για να μην αποτελεί αιτία αποκόλλησης τεμαχίων από την επιφάνεια των φυσαλίδων και από την άλλη να μπορεί το σύστημα αυτών, να ανέλθει στην επιφάνεια. Το μέγεθος βέβαια είναι συνάρτηση της αποδέσμευσης από το στείρο ή από άλλα ορυκτά και, στις πιο πολλές περιπτώσεις, η δεύτερη αναγκαιότητα καλύπτει το μέγεθος της επιπλευσιμότητας από την άποψη της δύναμης προσκόλλησης και του βάρους του τεμαχιδίου.

Το ειδικό βάρος του προς επίπλευση μεταλλεύματος είναι ανεξάρτητο της μεθόδου, εφ' όσον το σύστημα φυσαλίδας - τεμαχιδίου έχει ειδικό βάρος μικρότερο της μονάδας και κατά συνέπεια ανέρχεται στην επιφάνεια διαχωριζόμενο από το στείρο.

### 5.1.2 Αντιδραστήρια της επίπλευσης

Στην επίπλευση χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια τα οποία χωρίζονται στις εξής τρεις κατηγορίες: Συλλέκτες, αφριστικά και ρυθμιστικά.

#### 5.1.2.1 Συλλέκτες

Οι συλλέκτες είναι ενεργές ουσίες που χρησιμοποιούνται για να μετατρέπουν σε υδρόφοβες τις επιφάνειες των ορυκτών που ζητούνται να επιπλεύσουν. Χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- Μη Ιονιζόμενοι συλλέκτες: Συνήθως είναι υδρογονάνθρακες σε υγρή μορφή, όπως πετρέλαιο diesel ή έλαια που δεν διασπώνται στο νερό και χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά στην επίπλευση φυσικά υδρόφοβων ορυκτών, όπως θείο, άνθρακας, γραφίτης, μολυβδαινίτης κ.α., ή σε συνδυασμό με συνήθεις συλλέκτες στην επίπλευση διαφόρων άλλων ορυκτών.
- Ιονιζόμενοι συλλέκτες: Αποτελούν τον συνήθη τύπο συλλεκτών και είναι επιφανειακά ενεργές ουσίες. Αποτελούνται από δύο τμήματα, ένα πολικό και ένα οργανικό. Χωρίζονται σε κατιονικούς, ανιονικούς και επαμφοτερίζοντες, ανάλογα με τον ιονισμό του πολικού τμήματος στο νερό.
  1. Κατιονικοί συλλέκτες: Είναι οι συλλέκτες οι οποίοι λαμβάνουν θετικό φορτίο όταν ιονίζεται στα υδατικά τους διαλύματα. Παράδειγμα αποτελούν οι αμίνες που θεωρούνται παράγωγα του αμμωνιακού ιόντος, όπου τα υδρογόνα αντικαθίστανται από αλκύλια ή αρωματικούς δακτυλίους. Συνήθως εμφανίζονται υπό την μορφή αλάτων.
  2. Ανιονικοί συλλέκτες: Είναι οι συλλέκτες που λαμβάνουν αρνητικό φορτίο στα υδατικά τους διαλύματα. Διακρίνονται σε οξυδρυλικούς συλλέκτες, στους οποίους το δραστικό άτομο του πολικού τους μέρους είναι το οξυγόνο και τους σουλφωδρυλικούς όπου το δραστικό άτομο του πολικού τους μέρους είναι το θείο. Και τα δύο είδη ανιονικών συλλεκτών διατίθενται συνήθως υπό μορφή αλάτων του νατρίου (Φραγκίσκος, 1995).

#### 5.1.2.2 Αφριστικά αντιδραστήρια

Είναι επιφανειακά ενεργές ουσίες και εξυπηρετούν την δημιουργία αφρού στην επίπλευση, έτσι ώστε οι ανερχόμενες φυσαλίδες που περιέχουν μετάλλευμα να συγκρατούνται και να μην σπάνε όταν έλθουν στην επιφάνεια του πολφού.

Αρκετοί από τους συλλέκτες έχουν αφριστικές ιδιότητες, όπως οι αμίνες και οι οξυδρυλικοί συλλέκτες, ενώ οι σουλφωδρυλικοί δεν έχουν αφριστικές ιδιότητες και χρειάζονται την προσθήκη κάποιου αφριστικού.



Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα αφριστικά είναι το πευκέλαιο, η τερπινόλη  $C_{10}H_{17}OH$ , και η κρεζόλη  $CH_3C_6H_4OH$ .

Η επιλογή του κατάλληλου αφριστικού είναι συνάρτηση και των υπολοίπων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στην επίπλευση και είναι μάλλον εμπειρική (Φραγκίσκος, 1995).

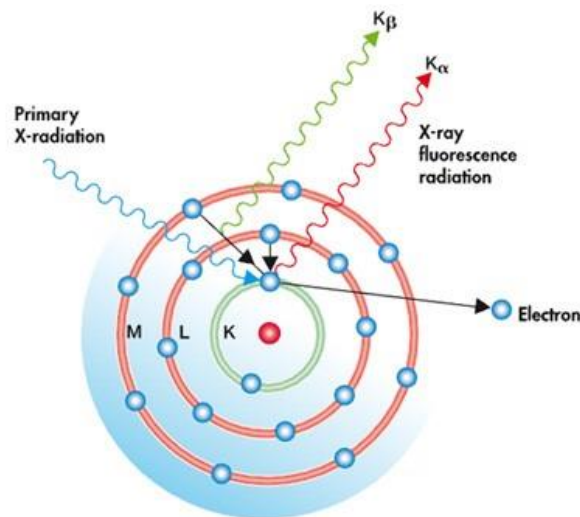
#### 5.1.2.3 Ρυθμιστικά αντιδραστήρια

Τα ρυθμιστικά αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται στην επίπλευση, αναλόγως τις ιδιότητες τους, για διαφορετικούς σκοπούς. Διακρίνονται σε οργανικές και ανόργανες ουσίες, συμβάλλουν σε καλύτερα αποτελέσματα επίπλευσης και διακρίνονται σε:

- Ενεργοποιητικά, τα οποία βοηθούν στην καλύτερη προσρόφηση του συλλέκτη στην επιφάνεια του ορυκτού και στη ενίσχυση της υδροφοβίας της επιφάνειας αυτής.
- Καταβυθιστικά ή ανασταλτικά τα οποία βοηθούν στην υδροφιλία της επιφάνεια ορυκτών που δεν πρέπει να επιπλεύσουν. Σε άλλες περιπτώσεις βοηθούν στην διασπορά των κόκκων του πολφού, ώστε να μην προσκολλώνται μικροί κόκκοι του στείρου στις επιφάνειες των προς επίπλευση ορυκτών το οποίο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα να εμποδίζεται η επίπλευση ή και να μειώνεται η ποιότητα του επιπλέοντος ορυκτού.
- Ρυθμιστικά του pH. Η δράση των συλλεκτών επηρεάζεται από το pH του διαλύματος, διότι μεταβάλλεται η συγκέντρωση του ενεργού ιόντος (Φραγκίσκος, 1995).

## 5.2 Φθορισμομετρία ακτίνων X(X-ray Fluorescence, XRF)

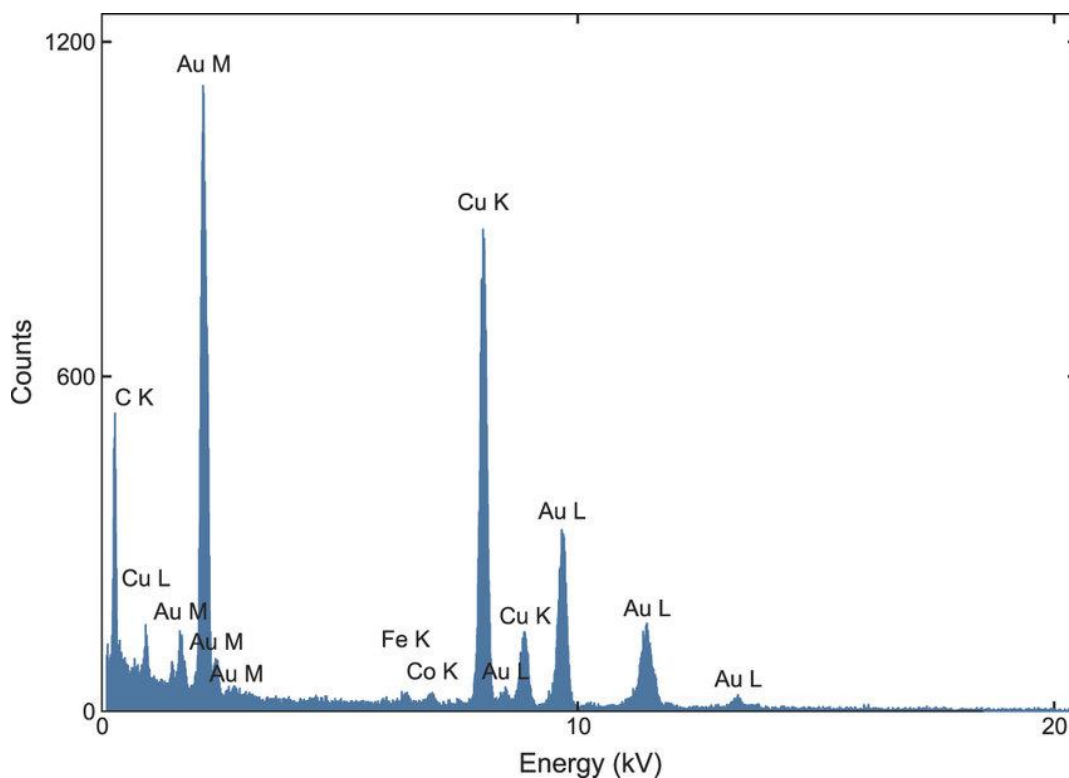
Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιομηχανικών, αρχαιολογικών και άλλων δειγμάτων. Με την συγκεκριμένη μέθοδο καταφέρνουμε να προσδιορίσουμε ταυτόχρονα και γρήγορα στοιχεία από όλο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα χωρίς να καταστρέφεται το δείγμα με όρια ανίχνευσης στην περιοχή των  $\mu g/g$  (ppm).



Σχήμα 5-2: Αρχή λειτουργίας και διάταξη φασματοσκοπίας XRF (<http://wpo-altertechnology.com>)

Όπως φαίνεται και από το σχήμα, η διάταξη φασματοσκοπίας ακτίνων X περιλαμβάνει τα εξής:

- Πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας(λυχνία ακτίνων X ή ραδιοϊσότοπο), με ενέργεια υψηλότερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των στοιβάδων K και L, στα υπο διέγερση άτομα του δείγματος. Ένα ηλεκτρόνιο των στοιβάδων αυτών διεγείρεται και απομακρύνεται από την τροχιά στην οποία ανήκει, με αποτέλεσμα η θέση που κατείχε να αδειάσει. Η θέση αυτή καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής στάθμης και ως αποτέλεσμα η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου, που καλείται χαρακτηριστική ακτίνα X του στοιχείου.
- Ανιχνευτής της δευτερεύουσας ακτινοβολίας(ενεργειακές κορυφές). Είναι η ανίχνευση της ακτίνας X, με ενεργειακή διαφορά ίση με την διαφορά ενεργειών των δύο στοιβάδων των ατόμων ενός στοιχείου. Σε περίπτωση που προσδιοριστεί η ενέργεια της επεμπόμενης ακτίνας X, τότε μπορεί να ταυτοποιηθεί το άγνωστο στοιχείο του υπό μελέτη δείγματος. Αυτό συμβαίνει γιατί η παραπάνω διαφορά είναι μοναδική για κάθε στοιχείο.
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής-Μετατροπέας αναλογικού σήματος-Ενισχυτής. Με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και έπειτα από την επεξεργασία του αναλογικού σήματος, προκύπτει ένα φάσμα φθορισμού.



Σχήμα 5-3: Τυπικό φάσμα XRF (<http://imserc.northwestern.edu>)

Η χαρακτηριστική ενέργεια κάθε κορυφής μας δίνει συμπεράσματα σχετικά με την ποιοτική σύσταση του δείγματος. Από την άλλη, το εμβαδό κάθε κορυφής μας οδηγεί σε συμπεράσματα σχετικά με την ποσοτική σύσταση αυτού.

### 5.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X(X-ray powder diffraction-XRD)

Με την μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των εντάσεων και των γωνιών των ανακλάσεων των ακτίνων αυτών, οι οποίες προσπίπτουν σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι μονάδες που συνιστούν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία των ακτίνων-X, η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσης, ο απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και ακόμα η μονάδα με τον μικροϋπολογιστή, ο οποίος καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.



Σχήμα 5-4: Περιθλασίμετρο XRD (<http://old.uoi.gr>)



Σχήμα 5-5: Γωνιόμετρο σε κατακόρυφη θέση (<http://eclass.upatras.gr>)

Η θέση της λυχνίας των ακτίνων- $X$ , του απαριθμητή των ακτίνων- $X$  και του παρασκευάσματος, φαίνεται στο παραπάνω σχήμα(Σχ 4). Το δείγμα βρίσκεται υπό την μορφή σκόνης κλεισμένο σε ένα πλαστικό ή μεταλλικό πλακίδιο. Η κοιλότητα του πλακιδίου έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών  $\text{cm}^2$  ούτως ώστε να δέχεται δείγμα με μάζα μόλις ενός γραμμαρίου(1g), την οποία και κατανέμουμε έτσι ώστε να σχηματίζεται επίπεδη επιφάνεια. Το παρασκεύασμα με την σειρά του τοποθετείται στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου ο οποίος ευρίσκεται πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων- $X$  και μάλιστα με τρόπο τέτοιο που το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντοτε κάθετο στο επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιο άξονα, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta/\text{min}$  και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα  $\theta/\text{min}$ . Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε γωνία τέτοια ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων- $X$  που προέρχονται από την λυχνία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ ΕΠΙΠΛΕΥΣΗΣ

#### 6.1 Ακτινοσκοπική εξέταση αρχικών δειγμάτων και διαδικασία ταξινόμησής τους

Όπως προαναφέρθηκε, το υλικό που μελετήθηκε είναι σχιστόλιθος ο οποίος προέρχεται από το σύμπλεγμα των πλακωδών ασβεστολίθων της κεντρικής Κρήτης και συγκεκριμένα από τις Σίσες Ρεθύμνης. Επιλέχθηκαν 6 δείγματα του υλικού, για ορυκτολογική αλλά και ημιποσοτική ανάλυση, το αρχικό και 5 κοκκομετρικά κλάσματα (+0.63, -0.63+0.35, -0.35+0.150, -0.150+0.075 και -0.075 mm) που προήλθαν από κοσκίνιση αντιπροσωπευτικού δείγματος του αρχικού. Στον Πίνακα (6-1) παραθέτονται αναλυτικά τα ορυκτά που απαρτίζουν κάθε δείγμα αλλά και οι ημιποσοτικές αναλύσεις τους.

Πίνακας 6-1: Ορυκτολογική και ημιποσοτική ανάλυση δειγμάτων

Ορυκτολογική φάση	Χαλαζίας	Μοσχοβίτης	Ασβεστίτης	Αλβίτης	Χλωρίτης
Αρχικό δείγμα	55	33	3	9	-
+0.630mm	52	38	3	7	-
-0.630mm+0.350mm	53	38	5	4	-
-0.350mm+0.150mm	53	31	4	12	-
-0.150mm+0.075mm	48	28	4	18	2
-0.075mm	55	38	2	5	-

Η προετοιμασία των δειγμάτων για τις παραπάνω αναλύσεις έγινε ως εξής. Πρώτα, πραγματοποιήθηκε θραύση του αρχικού υλικού σε εργαστηριακό θραυστήρα σιαγόνων και στην συνέχεια λειοτρίβηση σε μύλο. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ομογενοποίηση και τεταρτοδιαίρεση του δείγματος σε επαρκή ποσότητα έτσι ώστε στην συνέχεια να πραγματοποιηθεί η κοσκίνιση και διαχωρισμός στις κοκκομετρίες που προαναφέρθηκαν.

## 6.2 Δοκιμή εμπλουτισμού μέσω της μεθόδου της επίπλευσης

Οι δοκιμές αυτές έγιναν στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ. Η κυψέλη επίπλευσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Denver και είχε χωρητικότητα 1 l.

Στο **πρώτο\_(Α)** πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 200 g υλικού, τα οποία τοποθετήθηκαν στην κυψέλη επίπλευσης μαζί με 5 ml HF και 500 ml H<sub>2</sub>O. Το pH μετρήθηκε στην τιμή 2,7. Στα 2 λεπτά προστέθηκαν 50 ml συλλέκτη ενώ η εισαγωγή αέρα πραγματοποιήθηκε στα 4 λεπτά.

Στο **δεύτερο\_(Β)** πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 200 g υλικού, 500 ml H<sub>2</sub>O και 5 ml HF. Το pH μετρήθηκε στην τιμή 3,6 σε χρόνο 1:30 min. Επιπροσθέτως προστέθηκαν 14,5 ml HF και σε χρόνο 4:20 min 50 ml συλλέκτη. Σε χρόνο 6:20 min προστέθηκαν ακόμη 16 ml HF και 300 ml H<sub>2</sub>O. Ο χρόνος μηδενίστηκε με το pH να έχει αυξηθεί στα 3,8. Στα 2:30 min κάνουμε την επίπλευση.

Προϊόντα	A1	A2	A3	B1	B2
Βάρος (g)	49,5	101,2	33,5	87,1	104

Ο παραπάνω πίνακας περιλαμβάνει τα βάρη των προϊόντων της επίπλευσης.

Στην προετοιμασία του **τρίτου\_(Γ)** πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 200 g υλικού, διάλυμα 5 ml HF και 500 ml νερό, 25 ml θειϊκού οξέος και 30 ml διάλυμα συλλέκτη. Στην επίπλευση προστέθηκαν 15 ml θειϊκού οξέος, 3 σταγόνες αφριστικό. Το pH φτάνει 2,7 και προστέθηκαν άλλες 4 σταγόνες αφριστικό.

Προϊόντα	Γ1	Γ2
Βάρος (g)	84,2	111

Το Γ1 επέπλευσε. Παρατηρήθηκε μικροσκοπικά ότι είχε αρκετά λεπτόκοκκο χαλαζία, μερικούς μαρμαρυγίες και λίγους αστρίους. Το Γ2 αντίστοιχα είχε ελάχιστους βιοτίτες και περισσότερους άστριους από το Γ1.

Στην συνέχεια του τρίτου πειράματος, κατά την προετοιμασία χρησιμοποιήθηκαν (Γ2) 111 g υλικού , 300 ml νερό και 15 ml θειϊκό οξύ. Στα 5 min ξεκίνησε η επίπλευση όπου χρησιμοποιήθηκαν 13 ml HF και 400 ml νερό. Έχοντας pH 3,4, η διαδικασία σταματά για να

προστεθούν 25 ml συλλέκτη. Στα 3 λεπτά ανοίγει ο αέρας, προστίθενται 2 σταγόνες αφριστικό και άλλα 5 ml HF. Έχουμε pH 3,8. Προστίθενται άλλες 3 σταγόνες αφριστικό, 10 ml συλλέκτη. Συνολικός χρόνος επίπλευσης 7:43.

Προϊόντα	Γ2'	Γ3
Βάρος (g)	46,1	52,8

Στην προετοιμασία του **τέταρτου (4)**, όπως αντίστοιχα και στα προηγούμενα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν 200g υλικού, 500ml H<sub>2</sub>O και συνολικά 25 ml θειικό οξύ. Το pH μετρήθηκε στην τιμή 2,85. Προστίθενται 30 ml συλλέκτη.

Το pH έγινε 2,6. Στα 10 λεπτά πραγματοποιείται η επίπλευση. Συνολικός χρόνος πειράματος 16:15.

Στην συνέχεια του 4<sup>ου</sup> πειράματος προστέθηκαν 25 ml HF, 25 ml συλλέκτη.

Προϊόντα	Δ1	Δ2	Δ3
Βάρος (g)	42,7	80,5	53,7

Στην προετοιμασία του **πέμπτου (5)** τοποθετήθηκαν 200 g υλικό, προστέθηκαν 25 ml θειικού οξέος, 15 ml συλλέκτη και το pH μετρήθηκε στην τιμή 2,83. Έπειτα προστέθηκαν 2 σταγόνες αφριστικό. Μετά 10 ml συλλέκτη και άλλες 2 σταγόνες αφριστικό στα 7:40 min. Στα 8:40 διοχετεύτηκε αέρας με το pH να πέφτει στο 2,22 και στα 9:20 ξεκίνησε η επίπλευση.

Στην συνέχεια του 5<sup>ου</sup> πειράματος τοποθετήθηκαν 15 ml συλλέκτη και 15 ml HF. Με pH 3,05 και στα 2 λεπτά προστέθηκαν 3 σταγόνες αφριστικό. Έπειτα προστέθηκαν ακόμα 10 ml συλλέκτη, 2 σταγόνες αφριστικό. Όλο το πείραμα διήρκεσε 11 λεπτά με καθαρό χρόνο επίπλευσης στα 3:30 λεπτά.

Προϊόντα	E1	E2	E3
Βάρος (g)	75,7	48,4	55,3

### 6.3 Αποτελέσματα XRD&XRF

Τα δείγματα από τα πειράματα εστάλησαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης, στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και αναλύθηκαν με την μέθοδο XRD και XRF στο Εργαστήριο της Ορυκτολογίας ενώ οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Όπως προκύπτει από τα XRDs, στο υλικό κυριαρχούν δύο φάσεις: Χαλαζίας και Μαρμαρυγίας (mica). Τα ποσοστά τους έχουν υπολογιστεί με Rietveld (πρόγραμμα TOPAS). Ίσως υπάρχουν και κάποιες άλλες φάσεις, εκτός ορίου ανιχνευσιμότητας, με ποσοστό μικρότερο από 2%.

Πίνακας 6-2: Χημική ανάλυση δειγμάτων (% κ.β.) με Μέθοδο Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

Προϊόντα	Βάρος(%)	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ba	La	Ce
A1	26,87	5,90	1,22	0,0995	0,0038	<0,0056
A2	54,94	4,68	1,21	0,0839	0,0035	0,012
A3	18,19	3,99	1,23	0,0801	0,0226	0,0324
Τροφοδοσία	100,00	4,88	1,21	0,0872	0,00705	(0,0139)
B1	45,57	5,16	1,39	0,0911	0,0037	0,0108
B2	54,43	4,58	1,20	0,0841	0,0135	0,0128
Τροφοδοσία	100,00	4,84	1,28	0,0872	0,00902	0,0117
Γ1	34	4,63	1,90	0,074	0,0046	<0,0055
Γ2	44,7	4,72	2,42	0,079	<0,004	0,0069
Γ3	21,3	4,47	1,16	0,075	0,0094	0,0158
Τροφοδοσία	100,00	4,63	1,97	0,076	(0,00534)	(0,00831)
Δ1	24,15	6,77	1,71	0,11	0,0052	0,0105
Δ2	45,50	5,04	1,90	0,085	0,0161	0,029
Δ3	30,35	4,63	1,38	0,077	<0,004	0,0134
Τροφοδοσία	100,00	5,33	1,69	0,088	(0,00978)	0,0198



<i>E1</i>	42,20	5,08	2,15	0,081	0,0034	0,0075
<i>E2</i>	26,98	4,06	3,08	0,067	0,0080	0,0182
<i>E3</i>	30,82	4,35	1,33	0,075	0,0048	0,0103
<i>Τροφοδοσία</i>	100,00	4,57	2,14	0,075	0,0050	0,0112
<i>-0.093+0.063(mm)</i>	100,00	4,45	1,13	0,0821	<0,0039	0,0128
<i>-0.063(mm)</i>	100,00	4,83	0,92	0,0855	<0,0037	0,0077

Πίνακας 6-3: Ανακτήσεις στοιχείων ανά προϊόν

<i>Προϊόντα</i>	<i>Ανάκτηση K<sub>2</sub>O(%)</i>	<i>Ανάκτηση Na<sub>2</sub>O(%)</i>	<i>Ανάκτηση Ba(%)</i>	<i>Ανάκτηση La(%)</i>	<i>Ανάκτηση Ce(%)</i>
<i>A1</i>	<i>32,4</i>	<i>27</i>	<i>30,5</i>	<i>14,5</i>	<i>(10,5)</i>
<i>A2</i>	<i>52,7</i>	<i>55</i>	<i>52,9</i>	<i>27,3</i>	<i>(47,3)</i>
<i>A3</i>	<i>14,9</i>	<i>18</i>	<i>16,6</i>	<i>58,2</i>	<i>(42,2)</i>
<i>Τροφοδοσία</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>(100)</i>
<i>B1</i>	<i>48,6</i>	<i>49</i>	<i>47,6</i>	<i>18,5</i>	<i>41,4</i>
<i>B2</i>	<i>51,4</i>	<i>51</i>	<i>52,4</i>	<i>81,5</i>	<i>58,6</i>
<i>Τροφοδοσία</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
<i>Γ1</i>	<i>34</i>	<i>32,6</i>	<i>33</i>	<i>(29,2)</i>	<i>(22,5)</i>
<i>Γ2</i>	<i>45,4</i>	<i>54,9</i>	<i>46</i>	<i>(33,4)</i>	<i>(37)</i>
<i>Γ3</i>	<i>20,6</i>	<i>12,5</i>	<i>21</i>	<i>(37,4)</i>	<i>(40,5)</i>
<i>Τροφοδοσία</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>(100)</i>	<i>(100)</i>
<i>Δ1</i>	<i>30,7</i>	<i>24,3</i>	<i>30</i>	<i>(12,7)</i>	<i>12,8</i>
<i>Δ2</i>	<i>43</i>	<i>51</i>	<i>43,8</i>	<i>(74,9)</i>	<i>66,7</i>
<i>Δ3</i>	<i>26,3</i>	<i>24,7</i>	<i>26,2</i>	<i>(12,4)</i>	<i>20,5</i>
<i>Τροφοδοσία</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>(100)</i>	<i>100</i>
<i>E1</i>	<i>46,9</i>	<i>42,2</i>	<i>45,4</i>	<i>28</i>	<i>28,2</i>
<i>E2</i>	<i>24</i>	<i>38,7</i>	<i>24</i>	<i>43</i>	<i>43,8</i>
<i>E3</i>	<i>29,1</i>	<i>19,1</i>	<i>30,6</i>	<i>29</i>	<i>28</i>
<i>Τροφοδοσία</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

#### 7.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας και αξιολόγηση υλικού

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας ήταν ο εμπλουτισμός του υλικού μας στο ορυκτό αλλανίτης και η ανάκτηση ελαφρών σπανίων γαιών και συγκεκριμένα λανθανίου (La) και δημητρίου (Ce), τις οποίες φέρει.

Στις βασικές δοκιμές, κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, χρησιμοποιήθηκε υλικό από το κοκκομετρικό κλάσμα **(-0,150mm+0,075mm)** καθώς σύμφωνα με την ορυκτολογική και ημιποσοτική ανάλυση (πίνακας 6-1), στην συγκεκριμένη κοκκομετρία εντοπίστηκε η υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλβίτη. Όπως αναφέρεται και σε προηγούμενο κεφάλαιο, το ορυκτό αλβίτης συνδέεται άμεσα με την εμφάνιση αλλανίτη στο συγκεκριμένης προέλευσης πέτρωμα.

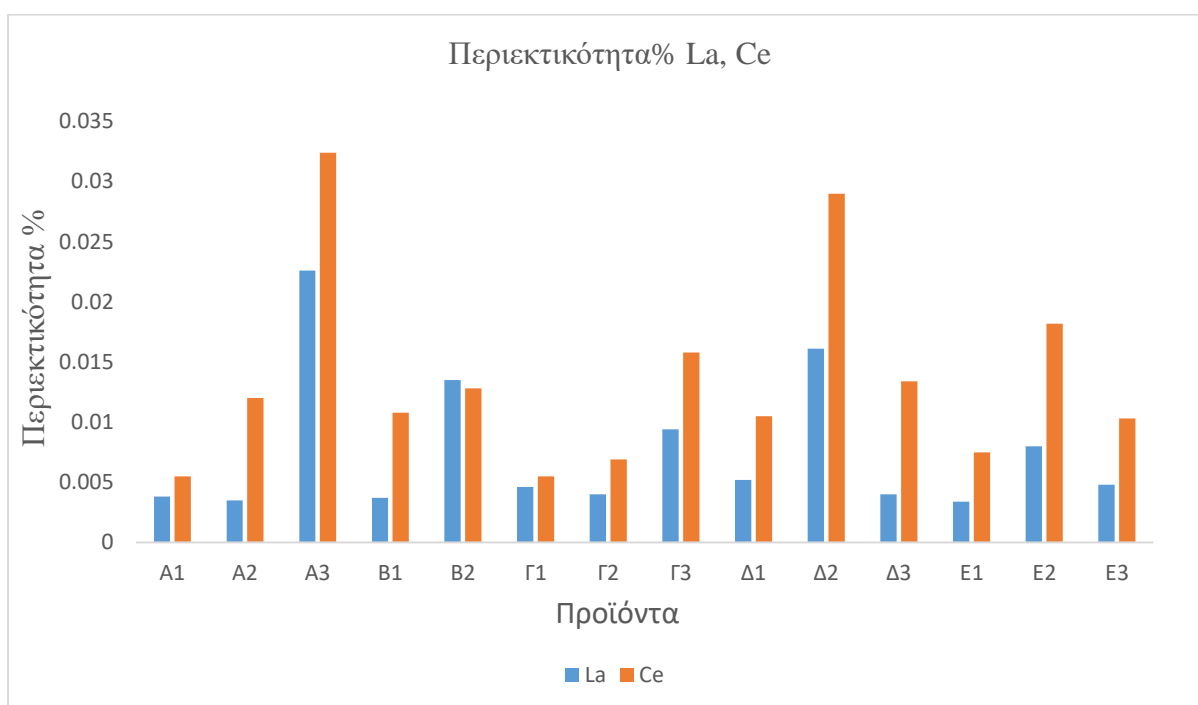
Ακολούθησαν δύο ακόμα δοκιμές στα κοκκομετρικά κλάσματα **(-0,093mm+0,063mm)** και **(-0,063mm)**.

#### 7.2 Συζήτηση και συμπεράσματα

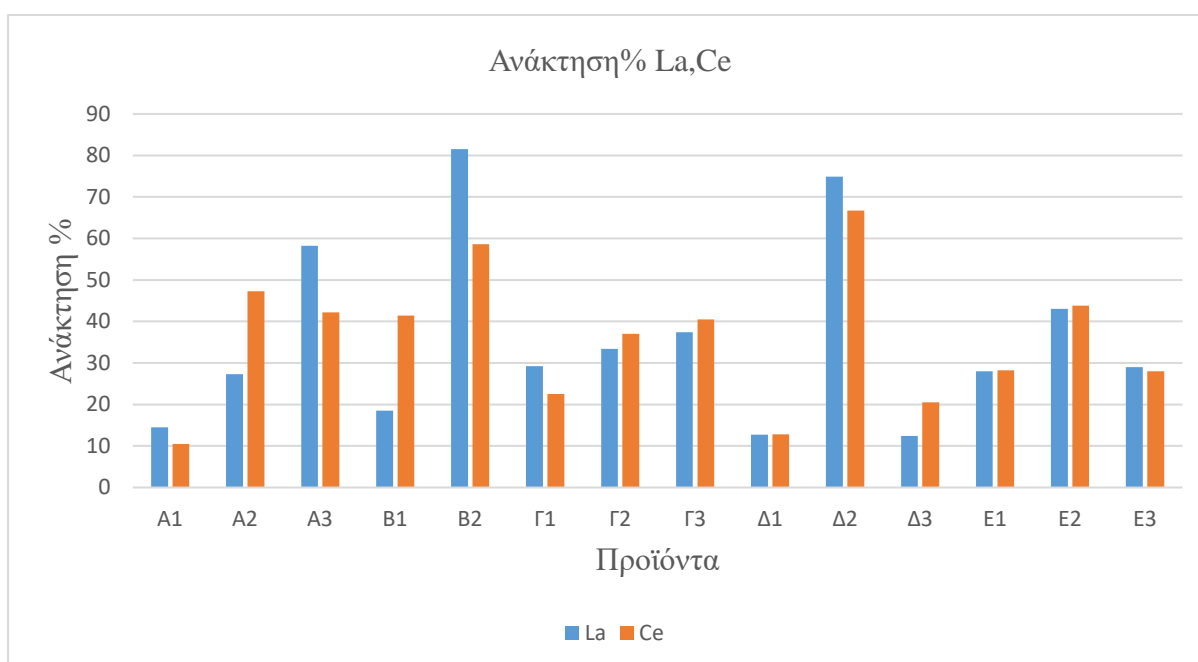
Από τα αποτελέσματα των δοκιμών της επίπλευσης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Για το **La**, οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 0,0226% έως 0,0034% ενώ η ανάκτηση από 81,5% έως 12,4%. Το προϊόν με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα (A3) λαμβάνεται σε τιμή pH=2,7 με αύξηση της περιεκτικότητας από 0,00705% σε 0,0226%.
- Για το **Ce**, οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 0,0324% έως 0,0055% ενώ η ανάκτηση από 66,7% έως 10,5%. Το προϊόν με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα (A3) λαμβάνεται σε τιμή pH=2,7 με αύξηση της περιεκτικότητας από 0,0139% σε 0,0324%.

Πίνακας 7-1: Περιεκτικότητα % La, Ce



Πίνακας 7-2: Ανακτήσεις % La, Ce



Έπειτα από ανάλυση των αποτελεσμάτων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επίπλευση δεν κρίθηκε ως αποτελεσματική μέθοδος εμπλουτισμού του ορυκτού αλλανίτη που φέρει τις σπάνιες γαίες La και Ce. Συγκεκριμένα, η μέθοδος, για το La:

- Πέτυχε έως έναν βαθμό στα προϊόντα A3 και Δ2 των αντίστοιχων δοκιμών

- Απέτυχε στα προϊόντα A2 και E1

Για το Ce:

- Πέτυχε έως έναν βαθμό στα προϊόντα A3 και Δ2
- Απέτυχε στα προϊόντα A1 και Γ1

Αξίζει να σημειωθεί πως οι υψηλότερες περιεκτικότητες προϊόντων σε La, Ce βρέθηκαν σε πιο όξινα περιβάλλοντα όπως  $pH=2,7$  και  $2,6$  στα A3 και Δ2 αντίστοιχα σε αντίθεση με τα προϊόντα που παρουσιάζουν τις χαμηλότερες περιεκτικότητες με τιμές  $pH$  από  $2,7-3,8$ .

Ακόμα, πρέπει να τονισθεί πως τα προϊόντα με τις μεγαλύτερες ανακτήσεις είναι εκείνα που δεν επέπλευσαν στο δεύτερο (B2) και τέταρτο πείραμα (Δ2).

Το προϊόν εκείνο που κατέχει την μεγαλύτερη ανάκτηση και παράλληλα σχεδόν τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε σπάνιες γαίες (La, Ce) είναι το Δ2, σε τιμή  $pH=2,6$  αλλά και με χρήση συλλέκτη κατά 25ml λιγότερο από το B2.

Τέλος, αξιολογώντας συνολικά τα αποτελέσματα, αυτά δεν φαίνονται ικανοποιητικά στις συνθήκες που εξετάστηκαν.

Ως αντικείμενο περαιτέρω έρευνας θα μπορούσαν να αποτελέσει:

- Μια συστηματική μελέτη για την παρουσία και την κατανομή των La, Ce στο κοίτασμα
- Βελτιστοποίηση της μεθόδου της επίπλευσης για το συγκεκριμένο δείγμα

# Βιβλιογραφία

## Ελληνικές πηγές

1. Ηλιόπουλος, Ι.Η., 2005. *Πετρογένεση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της νήσου Ικαρίας*, Διδακτορική διατριβή. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.
2. Κεραμιδάς, Κ., Βουτσάς, Γ., Χριστοφίδης, Γ., Ελευθεριάδης, Γ., 2005. *Μαγματικό επίδοτο από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας (Χαλκιδική): συγκριτική γεωχημεία και κρυσταλλική δομή*. 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας. Θεσσαλονίκη: Α.Π.Θ. σελ. 153-161
3. Κίλιας, Α., 1985. *Εισαγωγή στην τεκτονική Γεωλογία*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
4. Λάζαρις, Λ., 2021. *Σπάνιες γαίες: Προοπτικές και προβλήματα αξιοποίησης*, Διπλωματική εργασία. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο πολυτεχνείο.
5. Μαστρακάς, Ν., 2006. *Γρανίτης της Τήνου και οι συνδεόμενοι με αυτόν σχηματισμοί skarn*, Διδακτορική διατριβή. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.
6. Σταθογιάννη, Φ., 2010. *Κατανομή σπανίων γαιών σε μεταμορφωμένα πετρώματα της Κεντρικής Κρήτης*, Διπλωματική εργασία. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
7. Φραγκίσκος, Α., 1995. *Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών(Ορυκτολογία)*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο..
8. Χρηστίδης, Γ., 2015. *Κοιτασματολογία*. Σημειώσεις μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά:

## Διεθνείς πηγές

9. Baumann, A., Best, G., and Wachendorf, H., 1977. *Die alpidischen Stockwerke der sudlichen Agais*. Geol. Rdsch., 66, p.492-522.
10. Cardarelli, F. (2008). *Materials Handbook*. Springer. p.422-432.

11. Christofides, G., Perugini, D., Koroneos, A., Soldatos, T., Poli, G., Eleftheriadis, G., Del Moro, A., and Neiva, A.M., 2007. *Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: An example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece)*. Lithos: Elsevier. 95, p.243-266.
12. Drobniak, A., and Mastalerz, M., 2022. *Rare Earth Elements: A brief overview*. Ind.Jo.Eart.Sc, v. 4, p.4.
13. Epting, M., Kudrass, H.R., Leppig, U., and Schäffer, A., 1972. *Geologie der Talea Ori/Kreta*. Stuttgart: Neues Jahrb. Geol. Palaontol.Abh., 141, p.259-285.
14. Gatta, G.D., Milani, S., Corti, L., Comboni, D., Lotti, P., and Merlini, M., 2019. *Allanite at high pressure: effect of REE on the elastic behaviour of epidote-group minerals*. Physics and Chemistry of Minerals. Germany: Springer. 46, (B11), p.1-11.
15. Gieré, R., and Sorensen, S.S., 2004. *Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals*. Review in Mineralogy and Geochemistry, vol. 56, p.431-493.
16. Henjes-Kunst, F., Altherr, R., Kreuzer, H., and Hansen, B.T, 1988. *Disturbed U-Th-Pb systematics of young zircons and uranothorites: The case of the Miocene Aegean granitoids (Greece)*. Ghemical Geology (Isotope Geoscience Section): Elsevier. 73, p.125-145.
17. Jones, C.E., Tarney, J., Baker, G.H., and Gerouki, F., 1992. *Tertiary granitoids of Rhodope, northern Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen?*. Tectonophysics: Elsevier. 210, p.295-314.
18. Keay, S., Listerb, G., and Buickc, I., 2001. *The timing of partial melting, Barrovian metamorphism and granite intrusion in the Naxos metamorphic core complex, Cyclades, Aegean Sea, Greece*. Tectonophysics: Elsevier. 342, p.275-312.
19. King, H.M., 2020. *Rare Earth Elements and their uses*. <http://geology.com>.
20. Kneuker, T., Dorr, W., Petschick, R., and Zulauf, G., 2014. *Upper crystal emplacement and deformation of granitoids inside the Uppermost Unit of the Cretan nappe stack: constraints from U–Pb zircon dating, microfabrics and paleostress analyses*. Int.Jo.Earth.Sc., 104, p.351-367.
21. Kotopouli, C.N., Pe-Piper, G., and Katagas, C.G., 1991. *The metamorphism and migmatization of the Xanthe-Echinos metamorphic complex, Central Rhodope, Greece*. Lithos: Elsevier. 27, p.79-93.

22. Kotopouli, N., 1999. *Petrology and evolution of the Hercynian Pieria Granitoid Complex (Thessaly, Greece): paleogeographic and geodynamic implications*. Lithos: Elsevier. 50, p.137-152.
23. Koukoulas, N. (2022). *Physicochemical Properties and REE Distribution of the Northwest and Central Greece Coal Deposits: A Review*. Switzerland: MDPI. 5(1).
24. Koutsovitis, P., 2013. *Subduction-related rodingites from East Othris, Greece: Mineral reactions and physicochemical conditions of formation*. Lithos: Elsevier. 172-173, p.139-157.
25. Kuss, S.E., and Thorbecke, G., 1974. *Die proneogenen Gesteine der Insel Kreta und ihre Korrelierbarkeit im agaischen*. Freiburg: Raum. Ber.Naturf. Ges. Freiburg. 64, p.39-75.
26. Manutsoglu, E., 1990. *Tektonik und Metamorphose der Plattenkalk-Serie im Taygetos, (Peloponnes, Griechenland)*. Berlin: Berliner Geowiss. Abh., (A), 129, p.82.
27. Manutsoglu, E., 2008. *Allanite-bearing metamorphic sequence in Talea Ori, central Crete, Greece*. Abstract & Poster, 86. Annual DMG Meeting 14 -17 September 2008. Berlin: Abstract CD.
28. Marshall, V.R. (2003). *Rediscovery of the Elements*. Denton: Department of Chemistry, University of North Texas.
29. Matis, K.A., 1995. *Flotation science and engineering*. New York, USA: Vikram Jain Books.
30. Mezger K., and Okrush M., 1985. *Metamorphism of the variegated sequence at Kallithea, Samos, Greece*. Tsch Min. Petr. Mitt. 34, p.67-82.
31. Miller, D.P., Marschall, H.R., and Schumacher, J.C., 2009. *Metasomatic formation and petrology of blueschist-facies hybrid rocks from Syros (Greece): Implications for reactions at the slab–mantle interface*. Lithos. 107(1-2), p.53-67.
32. Mitropoulos, P., 1987. *Primary allanite in andesitic rocks from the Poros Volcano, Greece*. Mineralogical Magazine. vol. 51, p.601-604.
33. Mposkos, E., Perraki, M., Palikari, S., 2009. *Single and multiphase inclusions in metapelitic garnets of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece*. Spectrochimica Acta Part A., 73, p.477-483.



34. Pe-Piper, G., Piper, D.J.W., and Matarangas, M., 2002. *Regional implications of geochemistry and style of emplacement of Miocene I-type diorite and granite, Delos, Cyclades, Greece*. Lithos: Elsevier. 60, p.47-66.
35. Perdikatsis, V., and Papastavrou, S. (1993). *Non-metamict allanite from Serifos Island, Cyclades (Greece)*. Bull. Geol. Soc. Greece. Athens. vol. XXVIII/ 2, p.13-21.
36. Putlitz, B., Cosca, M.A., and Schumacher, J.C., 2005. *Prograde mica  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  growth ages recorded in high pressure rocks (Syros, Cyclades, Greece)*. Chemical Geology: Elsevier, 214, p.79-98.
37. Šarić, K., Cvetković, V., Romer, R.L., Christofides, G., and Koroneos, A., 2009. *Granitoids associated with East Vardar ophiolites (Serbia, F.Y.R. of Macedonia and northern Greece): Origin, evolution and geodynamic significance inferred from major and trace element data and Sr–Nd–Pb isotopes*. Lithos: Elsevier, 108, p.131-150.
38. Seidel, E., 1978. *Zur Petrologie der Phyllit-Quartzit-Serie Kretas*. Braunschweig: Habilitationsschrift Techn. Univ. Braunschweig, p.145.
39. Soujon A., Manutsoglu, E., Reitner, J., and Jacobshagen, V., 1995. *Lithistide Demospongiae aus der metamorphen Plattenkalk-Serie der Trypali Ori (Kreta/Griechenland)*. Berlin: Berliner geowiss. Abh., E16, p.559-567.
40. Tzifas, I.T, (2019). *New insights into mineralogy and geochemistry of allanite-bearing Mediterranean coastal sands from Northern Greece*. Geochemistry: Elsevier, 79(2), p.247-267.
41. Wachendorf, H., Best, G., and Gwosdz, W., 1975. *Geodynamische Interpretation Ostkretas*. Geologische Rundschau, 64, p.728-750.

## **Διαδικτυακές πηγές**

<http://sciencenotes.org>

<http://eurare.org>

<http://orykta.gr>

<http://wpo-altertechnology.com>

<http://imserc.northwestern.edu>

<http://old.uoi.gr>

<http://eclass.upatras.gr>