

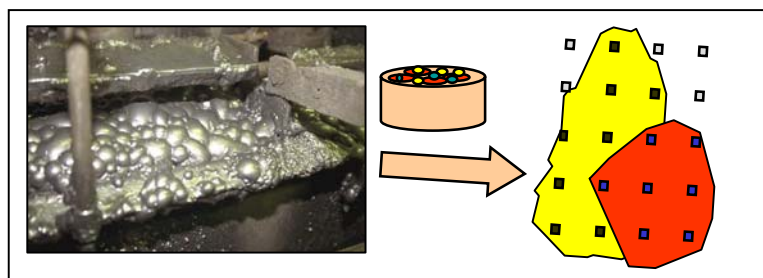
*Αναστάσιος Γραμματικόπουλος*

Λέκτορας

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

**ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**



Πάτρα 2005

---

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στην Εφαρμοσμένη Κοιτασματολογία .....	1
1. Εισαγωγή .....	1
1.1. Μελέτες Εφαρμοσμένης Κοιτασματολογίας .....	3
1.1.1 Αναγνώριση ορυκτών και προσδιορισμός της χημικής τους σύστασης .....	4
1.1.2 Κοιτάσματα βασικών μετάλλων .....	5
1.1.3 Ορυκτά σε τύπο greisen και Sn-W κοιτάσματα .....	9
1.1.4 Ορυκτά σε πορφυριτικά κοιτάσματα Cu .....	10
1.1.5 Ορυκτά σε μεταλλεύματα Fe .....	11
1.1.6 Ποσοτικοποίηση ορυκτών .....	13
1.1.7 Κατανομή μεγέθους ορυκτών (size distribution) .....	14
1.2. Πρόβλεψη Λειοτρίβησης .....	15
1.3. Απελευθέρωση Ορυκτών .....	16
1.4. Ιστοί .....	22
1.5. Ορυκτολογικοί Συσχετισμοί .....	24
1.5.1 Τεχνική δισαδίων ορυκτών .....	25
1.5.2 Κυρίαρχο ορυκτό στο πολύμεικτο κόκκο .....	25
1.5.3 Μέση σύσταση των μέσων σύνθετων ορυκτών .....	25
1.5.4 Ποσοστό % ορυκτού σε επαφή με άλλο ορυκτό .....	25
1.5.5 Επικάλυψη επιφάνειας ορυκτών .....	26
1.5.6 Αναζήτηση σπάνιων ορυκτών .....	26
1.6. Η Αξία της Κοιτασματολογίας .....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Μεταλλικών Ορυκτών .....	28
2. Ιστολογικός Χαρακτηρισμός Μεταλλικών Ορυκτών στις Μεταλλουργικές Διεργασίες .....	28
2.1. Χαρακτηρισμός Μεταλλεύματος .....	28
2.1.1 Μέθοδοι και επιστημονικά όργανα για τον χαρακτηρισμό μεταλλευμάτων .....	29
2.1.2 Quantitative Evaluation of Minerals Using SCANning Electron Microscopy .....	29
2.1.3 Μέθοδοι και επιστημονικά όργανα για τον χαρακτηρισμό μεταλλευμάτων PSSA – τα όρια της μεθόδου .....	30
2.1.4 Ταξινόμηση συμφύσεων (middling ratings) .....	31
2.1.5 Επεξηγήσεις .....	33
2.1.6 Οπτικός χαρακτηρισμός .....	34
2.2. Η Επίδραση της Λειοτρίβησης στο Βαθμό Απελευθέρωσης των Κρυστάλλων .....	35
2.3. Ποσοτική Ανάλυση Δειγμάτων .....	36
2.4. Κατανομή Στοιχείων .....	38
3. Εισαγωγή .....	40
3.1. Υλικό τροφοδοσίας .....	41
3.1.1 Πρωτογενή μεταλλεύματα .....	41
3.1.2 Δευτερογενή υλικά / μεταλλεύματα .....	42
3.2. Χημικές Μορφές Χρυσού .....	44
3.2.1 Ορυκτά του χρυσού και κράματα .....	44
3.2.2 Υπο-μικροσκοπικός χρυσός .....	45
3.3. Αναλυτικές Μέθοδοι .....	46
3.4. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία .....	47
3.5. Παραδείγματα Μελετών .....	49
3.5.1 Κοίτασμα - 1 .....	49
3.5.2 Κοίτασμα - 2 .....	51
3.5.3 Κοίτασμα - 3 .....	53
3.6. Συνέπειες στην έρευνα εξερεύνησης χρυσού .....	55
3.7. Συνέπειες στη Μεταλλευτική .....	56
3.8. Συμπεράσματα .....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Οξειδία του Fe-Ti-V .....	57
4.1. Παράδειγμα: Vanadium-magnetite and ilmenite mineralization, and beneficiation from the Sinarsuk V-Ti project, West Greenland .....	58
4.1.1 Πετρογραφία .....	59

4.1.2	Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία.....	62
4.1.3	Ορυκτολογία οξειδίων και ορυκτοχημεία.....	63
4.1.4	Εφαρμοσμένη ορυκτολογία.....	67
4.1.5	Εμπλουτισμός του μεταλλεύματος.....	68
4.1.6	Συμπεράσματα.....	70
5.1.	Παραδείγματα Ερευνών σε Βιομηχανικά Ορυκτά.....	74
5.1.1	Βολλαστονίτης.....	74
5.1.2	Μοσχοβίτης.....	82
5.1.3	Ανθρακικά ορυκτά.....	85
5.2.	Συμπεράσματα.....	89
6.	Εφαρμογή της κοιτασματολογίας στην Υδρομεταλλουργία - Παράδειγμα: ορυκτολογική μελέτη "Copper Sulphide" Precipitates.....	90
6.1.	Μεθοδολογία.....	90
6.2.	Ανάλυση με X και Ορυκτολογία.....	90
6.3.	Συμπεράσματα.....	91
7.	Εφαρμογή της κοιτασματολογίας στο περιβάλλον - γενικά.....	99
7.1.	Εισαγωγή.....	99
7.2.	Βασική χημεία και Δημιουργία ARD (Basic Chemistry of ARD Generation).....	100
7.3.	Εξουδετέρωση (Neutralization).....	102
7.4.	Μέθοδοι και Τεχνικές.....	106
7.5.	Παραδείγματα.....	107
7.6.	Basic ARD Kinetics.....	112
7.7.	Συμπεράσματα.....	113
	<b>Σχήμα 1-1. Μορφές κρυστάλλων.....</b>	<b>15</b>
	<b>Σχήμα 1- 2. Σχηματική απεικόνιση ορυκτών ως προς το δυαδικό του σύστημα και απελευθέρωση.....</b>	<b>18</b>
	<b>Σχήμα 1- 3. Δεδομένα απελευθέρωσης ορυκτών προβάλλονται ως απελευθέρωση σε σχέση με την περιεκτικότητα ορυκτών.....</b>	<b>20</b>
	<b>Σχήμα 2-1. Ιστοί μεταλλικών ορυκτών.....</b>	<b>28</b>
	<b>Σχήμα 2-2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (QEM-Scan) με 4 φασματογράφους (spectrometers).....</b>	<b>29</b>
	<b>Σχήμα 2-3. Σχέσεις CEI και PSSA από μετρήσεις με το QEM-Scan, από το κοίτασμα San Nicolas, Μεξικό.....</b>	<b>30</b>
	<b>Σχήμα 2-4. Σχέσεις CEI και PSSA από μετρήσεις με το QEM-Scan.....</b>	<b>32</b>
	<b>Σχήμα 2-5. Ιστολογικοί τύποι και δείκτες πολυπλοκότητας από το κοίτασμα Lady Lawretta, Australia.....</b>	<b>32</b>
	<b>Σχήμα 2-6. Ιστολογικός δείκτης πολυπλοκότητας για 5 διαφορετικά μεταλλεύματα.....</b>	<b>33</b>
	<b>Σχήμα 2-7. SEDEX και VMS κοιτάσματα.....</b>	<b>34</b>
	<b>Σχήμα 2-8. Ιστολογικός χαρακτηρισμός διαφόρων τύπων μεταλλευμάτων.....</b>	<b>35</b>
	<b>Σχήμα 2-9. Απελευθερωμένα, συμφύσεις και εγκλείσματα σφαλερίτη και γαληνίτη.....</b>	<b>36</b>
	<b>Σχήμα 2-10. Ποσοτική ανάλυση ορυκτών σε μεταλλουργικά δείγματα.....</b>	<b>37</b>
	<b>Σχήμα 2-11. Κατανομή Fe σε σφαλερίτη απο το Περού.....</b>	<b>39</b>
	<b>Σχήμα 3-1. Αλληλο-συσχετιζόμενες φάσεις στην ανάπτυξη ενός κοιτάσματος.....</b>	<b>48</b>

<b>Σχήμα 3-2.</b> Κατανομή των κόκκων του χρυσού.....	50
<b>Σχήμα 3-3.</b> Κατανομή των κόκκων του χρυσού.....	50
<b>Σχήμα 3-4.</b> Εγκλείσματα λεπτόκοκκου χρυσού σε στείρα ορυκτά.....	50
<b>Σχήμα 3-5.</b> Κατανομή χρυσού.....	52
<b>Σχήμα 3-6.</b> Κατανομή χρυσού (Au) και τελλουρίου (Te).....	52
<b>Σχήμα 3-7.</b> Φωτογραφίες σε ανακλώμενο φως που υποδεικνύουν: .....	53
<b>Σχήμα 3-8.</b> Κατανομή κόκκων χρυσού σε σχέση με τον συνολικό αριθμό τους: .....	54
<b>Σχήμα 3-9.</b> Κατανομή κόκκων του χρυσού σε σχέση με το εμβαδό της επιφάνειάς τους από τα δείγματα που μελετήθηκαν από το Κοίτασμα-3. ....	54
<b>Σχήμα 3-10.</b> Φωτογραφίες σε ανακλώμενο φως: .....	54
<b>Σχήμα 3-11.</b> Οι εικόνες υποδεικνύουν την κατανομή χρυσού σε στερεή διαλυτότητα σε αρσеноπυρίτη.....	55
<b>Σχήμα 4-1.</b> Γενικός γεωλογικός χάρτης και τοποθεσία του συμπλέγματος Fiskenaesset στη δυτική Γροιλανδία.....	59
<b>Σχήμα 4-2. (a-f).</b> Επιλεγμένες εικόνες (backscattered images).....	64
<b>Σχήμα 4-3.</b> Μαγνητική κατανομή για το δείγμα DZ-1.....	71
<b>Σχήμα 4-4.</b> Μαγνητική κατανομή για το δείγμα ZN-3.....	72
<b>Σχήμα 5-1.</b> Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back-scattered electron image). ....	76
<b>Σχήμα 5-2.</b> Ορυκτολογική παραγένεση από το skarn του Olden. ....	80
<b>Σχήμα 5-3.</b> Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back-scattered electron image). ....	84
<b>Σχήμα 5-4.</b> Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back-scattered electron image). ....	88
<b>Σχήμα 6-1.</b> Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	93
<b>Σχήμα 6-2.</b> Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	94
<b>Σχήμα 6-3.</b> Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	95
<b>Σχήμα 6-4.</b> Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	96
<b>Σχήμα 6-5.</b> Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	97
<b>Σχήμα 6-6.</b> Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	98
<b>Σχήμα 7- 1.</b> Reflected light photomicrograph of altered pyrrhotite grain.....	108
<b>Σχήμα 7-2.</b> Reflected light photomicrograph of altered pyrrhotite and unaltered pyrite grains.....	109
<b>Σχήμα 7-3.</b> Reflected light photomicrograph of altered pyrrhotite and pentlandite grains. ....	109
<b>Σχήμα 7-4.</b> Photomicrograph of altering pyrrhotite grains and associated primary minerals 'cemented' by secondary gypsum and iron-oxyhydroxides (a) in reflected light, (b) under crossed Nicols.....	110

**Σχήμα 7-5.** *Transmitted light photomicrograph of weakly altered plagioclase feldspar.* ..... 111  
**Σχήμα 7-6.** *Transmitted light photomicrograph of altered biotite grain.* ..... 112

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στην Εφαρμοσμένη Κοιτασματολογία

### 1. Εισαγωγή

**Η** εφαρμοσμένη κοιτασματολογία / ορυκτολογία είναι η επιστήμη της εφαρμογής ορυκτολογικών πληροφοριών ώστε να κατανοηθούν και να επιλυθούν προβλήματα τα οποία απαντιούνται κατά την εξερεύνηση και εξόρυξη, καθώς και κατά τη διάρκεια μεταλλουργικών διεργασιών των μεταλλευμάτων, συμπυκνωμάτων και συναφή προϊόντα (υψικαμίνων κ.λ.π.).

Αυτή περιέχει τον χαρακτηρισμό ορυκτών και συναφών υλικών και αντίστοιχες ερμηνείες των πληροφοριών σχετικά με (1) εξερεύνηση κοιτασμάτων, (2) μεταλλουργικές διεργασίες, (3) απόθεση τελμάτων και επεξεργασία τους, (4) υδρομεταλλουργία, (5) πυρομεταλλουργία, (6) καθαρισμός (refining).

Την τελευταία δεκαετία αναπτύχθηκαν αρκετές τεχνικές και αναλυτικές μέθοδοι όπως το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope: SEM), ο ηλεκτρονικός μικροαναλυτής (Electron Microprobe: MP), η ψηφιακή ανάλυση (image analysis: IA), proton- induced X-ray analyzer (PIXE), secondary ion mass spectrometer (SIMS), time of flight- secondary ion mass spectrometer (TOF-SIMS), laser ionization mass spectrometer (LIMS), time of flight- laser ionization mass spectrometer (TOF-SIMS), infrared analysis (IRA), cathodoluminescence και άλλες.

Τα αποτελέσματα που παρέχονται από τις παραπάνω τεχνικές και ηλεκτρονικές συσκευές έχουν αυξήσει τις γνώσεις μας σχετικά τα χαρακτηριστικά των ορυκτών και έχουν εμπλουτίσει την αντίληψη μας όσο αφορά τις μεταλλουργικές διεργασίες και επεξεργασίες των ποικίλων τύπων μεταλλευμάτων.

Οι τεχνικές εξερεύνησης περιλαμβάνουν αναγνώριση των ορυκτών, χαρακτηριστικά πετρωμάτων και κοιτασμάτων. Τα αποτελέσματα των κοιτασματολογικών μελετών σχετικά με την έρευνα και εξερεύνηση χρησιμοποιούνται ώστε να (1) εντοπιστούν τα κοιτάσματα, (2) αναγνώριση πιθανοτήτων για ανάκτηση συγκεκριμένων ορυκτών, μετάλλων ή στοιχείων και (3) την συμπεριφορά των μεταλλευμάτων κατά τις διεργασίες εμπλουτισμού και ανάκτησης τους.

Οι μεταλλουργικές διεργασίες εκτελούνται ώστε να δημιουργηθούν συμπυκνώματα τα οποία φέρουν ικανοποιητική περιεκτικότητα ορυκτών και μετάλλων αλλά και υψηλό

βαθμό ανάκτησης, καθώς και τέλματα (tailings) τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν και να αποθηκευτούν ή να καταστραφούν, με ασφαλείς περιβαλλοντικές μεθόδους.

Η λειτουργικότητα των διεργασιών αυτών αξιολογείται με χημικές αναλύσεις των προϊόντων και με ισοζύγια μαζών (mass balance calculations) των αναλύσεων. Όμως αυτές οι αξιολογήσεις πρέπει να συνοδεύονται και από ορυκτολογικά στοιχεία όταν υπάρχουν προβλήματα στην μεταλλουργική επεξεργασία τα οποία οφείλονται ή συνδέονται με ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των μεταλλευμάτων και των μεταλλουργικών προϊόντων.

Σε μερικές περιπτώσεις ένας έμπειρος κοιτασματολόγος μπορεί να αναγνωρίσει γρήγορα τις ορυκτολογικές σχέσεις και τις συνέπειες τους στην επεξεργασία διαφόρων μεταλλευμάτων, αλλά χρειάζονται επί το πλείστον εκτεταμένες κοιτασματολογικές/ορυκτολογικές μελέτες για την σωστή επίλυση των προβλημάτων.

Τα τέλματα των μεταλλουργικών διεργασιών μελετιούνται για να βεβαιωθεί αν μπορεί να υφίσταται περαιτέρω, σύμφωρη οικονομικά, ανάπτυξη ορυκτών και να αξιολογηθεί η αντιδραστικότητα των ορυκτών τα οποία μπορεί να παράγουν και να απελευθερώσουν δηλητηριώδη στοιχεία για το περιβάλλον. Αυτές οι μελέτες γίνονται με τη σωστή αναγνώριση των ορυκτών και τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης σε εξαλλοιωμένα και φρέσκα δείγματα τελμάτων.

Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες (περιλαμβανομένης και της κυάνωσης του χρυσού) περιλαμβάνουν την διάλυση υλικών και παράγουν ένα διάλυμα καθώς και ένα στερεό υπόλειμμα (residue). Τα προϊόντα αξιολογούνται με χημικές αναλύσεις. Η συμπεριφορά των υλικών κατά τη διάρκεια της διάλυσης τους (leaching) και τα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων τους προσδιορίζονται με την εφαρμογή ορυκτολογικών μεθόδων (<sup>1</sup>).

Πυρομεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν smelting των συμπυκνωμάτων και άλλων προϊόντων για την παραγωγή μετάλλων και σκουριών (slags). Η καθαρότητα των μετάλλων, η απώλεια στις σκουριές και οι περιβαλλοντικές συνθήκες στο χώρο εργασίας αξιολογούνται γενικά από χημικές αναλύσεις και ισοζύγια μαζών. Τα χαρακτηριστικά και η ποιότητα των μετάλλων προσδιορίζονται από τεχνικής ανάλυσης των μικρο-ιστολογικών χαρακτηριστικών τους.

Τα χαρακτηριστικά άλλων προϊόντων από υψικαμίλους και σκουριές, οι λόγοι απωλειών στις σκουριές και τα χαρακτηριστικά των airborne σκόνης στο χώρο εργασίας προσδιορίζονται από τεχνικές της εφαρμοσμένης ορυκτολογίας οι οποίες συμπεριλαμβάνουν οπτικό μικροσκόπιο, SEM, MP, XRD, cathodoluminescence και image analysis (<sup>2,3</sup>, κ.α.).

Ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός (electrolytic refining) εφαρμόζεται ώστε να αυξηθεί η καθαρότητα των προϊόντων από την παραγωγή των υψικαμίνων. Τα προϊόντα υψικαμίνου είναι της καθόδου στις ηλεκτρολυτικές κυψέλες και το καθαρό (refined) προϊόν της ανόδου. Κατά το καθαρισμό οι προσμείξεις (impurities) από την κάθοδο πέφτουν στο δάπεδο των ηλεκτρολυτικών κυψελών ως υπολείμματα (residues). Τα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων και οι προσμείξεις της ανόδου προσδιορίζονται από τεχνικές εφαρμοσμένης ορυκτολογίας (<sup>1</sup>).

### 1.1. Μελέτες Εφαρμοσμένης Κοιτασματολογίας

Τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τα οποία αποκτούν την ανάγκη εφαρμογής της εφαρμοσμένης κοιτασματολογίας είναι:

1. Αναγνώριση κύριων, δευτερευόντων αλλά και ορυκτών αρκετά χαμηλών ποσοστών (ίχνη).
2. Ορυκτοχημικές συνθέσεις των ορυκτών (σχετιζόμενες με τις διάφορες διαδικασίες).
3. Ποσότητες των ορυκτών.
4. Κατανομή των ορυκτών και κατά μέγεθος και οι ιστοί των ορυκτών.
5. Επιφανειακή κάλυψη (surface coatings on minerals).

Οι μελέτες εφαρμοσμένης ορυκτολογίας γίνονται με τη μελέτη:

- Μη λειοτριβημένων πετρωμάτων, μεταλλευμάτων, πυρήνων γεωτρήσεων, πυρομεταλλουργικών προϊόντων κ.λ.π.
- Λειοτριβημένα πετρώματα από εργαστηριακές δοκιμές, πιλοτικά προγράμματα, συμπυκνώματα, τέλματα, υδρομεταλλουργικά υπολείμματα, υπολείμματα καθαρισμού



(refinery residues), πυρομεταλλουργικά κονιοποιημένα προϊόντα και προϊόντα μεταφερόμενα δια νερού.

Η ειδική μεταχείριση προετοιμασίας των διαφόρων δειγμάτων είναι μια απαραίτητη προϋπόθεση με τις διάφορες τεχνικές <sup>(4)</sup>. Τα μη λειοτριβημένα δείγματα προετοιμάζονται σε στιλβωμένες τομές (μεταλλογραφικά παρασκευάσματα), λεπτές και λεπτές στιλπνές τομές, ενώ τα λειοτριβημένα δείγματα ως λεπτές και λεπτές στιλπνές τομές. Τα λειοτριβημένα δείγματα ( ~ 10 mesh ή 1,5 mm) πολύ συχνά κοσκινίζονται και προσυγκεντρώνονται με βαρυτομετρικές μεθόδους, πριν την παρασκευή στιλπνών και λεπτών στιλπνών τομών.

Τα παρασκευάσματα από τα λειοτριβημένα δείγματα έχουν αναμειχθεί με ρητίνη (epoxy) για να σκληρύνουν. Όλα αυτά τα παρασκευάσματα εξετάζονται με O.M, SEM, περιβαλλοντικό SEM, MP, IA, SIMS και CL. Αναλύσεις με XRD, περιβαλλοντικό SEM, IRA πραγματοποιούνται σε κονιοποιημένα δείγματα, αλλά και σε μεμονωμένους κρυστάλλους σε κατάλληλα παρασκευάσματα.

Αναλύσεις με LIMS και TOF-LIMS πραγματοποιούνται σε μεμονωμένους κρυστάλλους οι οποίοι έχουν συλλεχθεί και τοποθετηθεί πάνω σε τομές ινδίου (indium). Σκόνη από μεταφορά δι' αέρος συλλέγεται σε φίλτρα πολυανθρακικών (polycarbonate) μεμβρανών ή σε τομές γυαλιού και αναλύονται με οπτικό μικροσκόπιο, XRD, IA, SEM και MP <sup>(5)</sup>. Όταν πρόκειται για ανίχνευση σπάνιων ορυκτών είναι αναγκαία και συστηματική η σάρωση παρασκευασμάτων.

### **1.1.1 Αναγνώριση ορυκτών και προσδιορισμός της χημικής τους σύστασης**

Θα ήταν ιδανικό να αναγνωρίζονται όλα τα ορυκτά σε ένα δείγμα επειδή δεν είναι γνωστό ποιό και πως θα επηρεάζει τη διαδικασία ανάκτησης των πολύτιμων ορυκτών, μετάλλων ή στοιχείων. Επίσης, πρέπει να προσδιορίζονται οι χημικές συστάσεις των ορυκτών καθώς και οι μέσοι όροι των δευτερευόντων ή ιχνοστοιχείων τα οποία επηρεάζουν την ανάκτηση τους.

Με την εφαρμογή της εφαρμοσμένης κοιτασματολογίας στις μεταλλουργικές / μεταλλευτικές διεργασίες (υδρομεταλλουργία, επίπλευση κ.λ.π.), πρέπει να αναγνωριστούν τα ορυκτά προς οικονομική εκμετάλλευση ώστε να καθοδηγήσουν τους μεταλλειολόγους / μεταλλουργούς στη **σωστή επιλογή ανάκτησης** και εμπλουτισμού

των ορυκτών. Επιπλέον πρέπει να αναγνωριστούν και τα στείρα ορυκτά π.χ. ανθρακικά, πυριτικά κ.λ.π., διότι μπορεί να εμποδίζουν τις διαδικασίες εμπλουτισμού. Ακόμη, πρέπει να προσδιορίζονται και τα ορυκτά τα οποία περιέχουν ελάχιστες ποσότητες στοιχείων τα οποία επιδρούν στην ανάκτηση των στοιχείων και στη καθαρότητα των επεξεργασμένων μετάλλων. Είναι επίσης αναγκαίο να προσδιοριστούν ορυκτά τα οποία μπορεί να απελευθερώσουν επικίνδυνα υλικά και στοιχεία στο χώρο εργασίας και στο περιβάλλον κατά τις μεταλλουργικές διεργασίες.

Οι κύριες μέθοδοι προσδιορισμού και αναγνώρισης των ορυκτών είναι SEM / EDX, MP και XRD, αλλά και άλλες τεχνικές όπως CL και IRA που χρησιμοποιούνται σε κάποιες περιπτώσεις. Στοιχεία σε μικρές ποσότητες (>200 ppm) στα ορυκτά προσδιορίζονται με το MP και ιχνοστοιχεία (<200 ppm) με PIXE, SIMS και η LIMS.

Η διαδικασία αναγνώρισης περιλαμβάνει όλα τα ορυκτά και ιδιαίτερα αυτά σε μικρές ποσότητες αλλά και αυτά που δεν έχουν καμία επίδραση στις μεταλλουργικές διαδικασίες. Πληροφορίες για το κοίτασμα και τα παραγόμενα προϊόντα μπορεί να χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό ορυκτολογικών παραγενέσεων και για συγκεκριμένες ορυκτολογικές ποικιλίες που μπορεί να αναζητηθούν, όπως για παράδειγμα για τα βασικά μέταλλα, κοιτάσματα σε γρανίτες (Sn-W), πορφυριτικά του Cu, του Fe κ.λ.π.

### **1.1.2 Κοιτάσματα βασικών μετάλλων**

Η επεξεργασία των κοιτασμάτων των βασικών μετάλλων γίνεται με τη διεργασία της επίπλευσης για να παραχθούν συμπυκνώματα Cu, Pb και Zn, ενώ αυτά μπορεί να περιέχουν επίσης Ag και πιθανά Au, Cd, Sn και In. Τα δηλητηριώδη στοιχεία περιλαμβάνουν As, Sb, Bi, Hg, Se και Te. Ο κοιτασματολόγος πρέπει απαραίτητα να αναζητήσει την παρουσία ορυκτών τα οποία περιέχουν αυτά τα στοιχεία και να επισυνάψει την προσοχή του σ'αυτά τα ορυκτολογικά δεδομένα τα οποία επηρεάζουν τις διεργασίες ανάκτησης τους. Επιπλέον, ορισμένα ορυκτά όπως ο γαληνίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο σφαλερίτης, σιδηροπυρίτης, αρσενοπυρίτης και τετραεδρίτης (tetrahedrite) - φρειμπεργίτης (friebergite) - τενναντίτης (tennantite) πρέπει να αναλυθούν για να προσδιοριστεί το ποσοστό ορισμένων δευτερευόντων και ιχνοστοιχείων. Τα ορυκτά ή οι ομάδες των ορυκτών που πρέπει να αναγνωριστούν και ίσως αν είναι αναγκαίο να αναλυθούν κατά τον κοιτασματολογικό χαρακτηρισμό των

βασικών μετάλλων είναι:

1. Κύρια ορυκτά οικονομικής αξίας και στείρα: περιλαμβάνουν σφαλερίτη, γαληνίτη, χαλκοπυρίτη, τετραεδρίτη - φρειμπεργίτη - τενναντίτη και σπάνια βορνίτη και  $\text{SnO}_2$  (κασσιτερίτη). Τα κύρια στείρα ορυκτά περιλαμβάνουν σιδηροπυρίτη, χαλαζία, χλωρίτη και σερίκίτη. Ορυκτά σε μικρά ποσοστά περιλαμβάνουν ανθρακικά και πυριτικά (π.χ. αμφίβολοι, πυρόξενοι, άστριοι), βαρύτης, αρσеноπυρίτης, μοναζίτης και ζirkόνιο.

2. Ορυκτά του Ag: Τα κύρια ορυκτά του Ag σ'αυτά τα κοιτάσματα είναι τετραεδρίτης - φρειμπεργίτης - τενναντίτης (<sup>6</sup>). Ένα σημαντικό ποσοστό του Ag μπορεί να περιέχεται ως ιχνοστοιχείο στον γαληνίτη, ενώ ένα άλλο ποσοστό σε μια ποικιλία Ag- Sb- θειούχων ορυκτών, όπως ο πυραργίτης ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), ο στεφανίτης ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ), μιαργυρίτης ( $\text{AgSbS}_2$ ), ο ακανθίτης ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), ο ανδορίτης ( $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$ ), omyheeite ( $\text{Ag}_2\text{Pb}_7(\text{Sb,Bi})_8\text{S}_{20}$ ), ο jalpaite ( $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ ), ο πυροσιλπνίτης ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) και διαφορίτης ( $\text{Pb}_2\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$ ) και πιθανόν άλλα ορυκτά του Ag (π.χ. <sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Μικρά ποσοστά του Ag μπορεί να περιέχονται στον σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Για μια ολοκληρωμένη αξιολόγηση του τρόπου εμφάνισης του Ag είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της κατανομής του Ag ανάμεσα στα διάφορα ορυκτά (π.χ. ορυκτολογικό ισοζύγιο για Ag). Αυτό επιτυγχάνεται με τη σωστή αναγνώριση των ορυκτών, τον προσδιορισμό των μέσων όρων περιεκτικότητας του Ag στον τετραεδρίτη-φρειμπεργίτη-τενναντίτη, γαληνίτης, σφαλερίτης, σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης και τον προσδιορισμό των ποσοτήτων των ορυκτών. Ο μέσος όρος του Ag στον τετραεδρίτη - φρειμπεργίτη - τενναντίτη επιτυγχάνεται με το MP, ενώ στα άλλα σουλφίδια με PIXE, SIMS και LIMS. Ο μέσος όρος των ποσοστών των ορυκτών γίνεται είτε με το οπτικό μικροσκόπιο είτε με τη μέθοδο της ψηφιακής ανάλυσης.

3. Σφαλερίτης: Ο σφαλερίτης πρέπει να αναλυθεί για τον προσδιορισμό των μέσων περιεκτικότητας Fe, Cd, Mn, Sn, In, Ge και Ag σε στερεή διαλυτότητα. Τα στοιχεία Fe, Cd και Mn είναι κοινά συστατικά στο σφαλερίτη και αναλύονται με τον ηλεκτρονικό μικροαναλυτή. Οι ποσότητες άλλων στοιχείων προσδιορίζονται με PIXE. Το ποσοστό του Ag σε σφαλερίτη που βρίσκεται σε ηφαιστειακά κοιτάσματα βασικών μετάλλων κυμαίνεται από <1 ως 100 ppm (με μ.ο. ~25 ppm), ενώ ο σφαλερίτης από κοιτάσματα τύπου Mississippi περιέχει μέχρι και 500 ppm Ag. Τα συμπυκνώματα του Zn από το κοιτάσμα Nanisivik, το οποίο είναι ένα υψηλής περιεκτικότητας κοιτάσμα Zn- Pb στο βόρειο Καναδά, περιέχει, σε μέσο όρο 270 ppm Ag και 200 ppm Ge και αντιπροσωπεύει ~87% του Ag στο κοιτάσμα (<sup>7</sup>). Οι Cabri et al. (<sup>9</sup>) ανέλυσαν 3 κόκκους σφαλερίτη με τη

μέθοδο PIXE από το ίδιο κοίτασμα οι οποίοι περιέχουν μ.ο. 670 ppm Ag.

4. Χρυσός: Χρυσός στα κοιτάσματα βασικών μετάλλων σχηματίζει ορυκτά τα οποία τείνουν να εμφανίζονται ως ξεχωριστοί κόκκοι σε σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, αρσеноπυρίτη και χλωρίτη αλλά και μη ορατός χρυσός σε σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη. Οι ξεχωριστοί κόκκοι χρυσού μπορούν να ανακτηθούν με επίπλευση στις κυψέλες ανάκτησης του Cu και ανακτώνται μαζί με τα ορυκτά του Cu στα συμπυκνώματα. Εάν ο Au βρίσκεται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες απαιτείται συστηματική έρευνα και σάρωμα των δειγμάτων και ποσοτική ανάλυση των διαφόρων ορυκτών του Au. Το δείγμα μπορεί να «σαρωθεί» αυτόματα με ψηφιακή ανάλυση (image analysis) δικτυωμένη σε ένα SEM-EDX, αλλά και με ένα οπτικό μικροσκόπιο.

Η ποσότητα του μη ορατού Au στον σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη μπορεί να προσδιοριστεί με SIMS και συγχρόνως με ηλεκτρονικούς μικροαναλυτές. Έχει βρεθεί ότι ο σιδηροπυρίτης μπορεί να περιέχει πάνω από 132 ppm μη ορατού Au και ο αρσеноπυρίτης >15,200 ppm Au (<sup>10</sup>).

Οι ποσότητες Au στον σιδηροπυρίτη και στον αρσеноπυρίτη σε κοιτάσματα βασικών μετάλλων κυμαίνονται αλλά είναι γενικά χαμηλότερων περιεκτικότητων. Για παράδειγμα ο σιδηροπυρίτης από το κοίτασμα Trout Lake στη περιοχή Flin Flon (Manitoba, Καναδάς) κυμαίνεται μεταξύ μερικών ppm ως 6 ppm μη ορατού χρυσού (μ.ο. ~0,7 ppm), ενώ ο αρσеноπυρίτης περιέχει μεταξύ 2 και 130 ppm (μ.ο. ~32 ppm) μη ορατού χρυσού (<sup>7</sup>). Κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη από το κοίτασμα Moberly του Quebec Καναδάς περιέχει 12 ppm Au με την πιο κοινή περιεκτικότητα στα 1.5 ppm (π.χ. <sup>11</sup>).

5. Ορυκτά του Sn και In (Indium): Ο κασσίτερος στα ηφαιστειακά κοιτάσματα βασικών μετάλλων, τείνει να βρίσκεται ως μικρού μεγέθους εγκλείσματα στο σφαλερίτη και λιγότερο στο σταννίτη ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ). Μικρές ποσότητες των stannoidite ( $\text{Cu}_8\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$ ), mawsonite  $\text{Cu}^{6+}\text{Fe}^{3+}2\text{Sn}^{4+}\text{S}_8$ , pabstite ( $\text{Ba}(\text{Sn},\text{Ti})\text{Si}_3\text{O}_9$ ) έχουν βρεθεί σε αυτού του είδους τα κοιτάσματα, αλλά δεν συνιστούν αξιόλογα ποσοστά του Sn. Κάποιο ποσοστό Sn μπορεί να βρίσκεται σε στερεή διαλυτότητα στον χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη. Το ίνδιο (indium) τείνει να βρίσκεται σαν ιχνοστοιχείο στο σφαλερίτη και στον χαλκοπυρίτη (<sup>12</sup>).

6. Δευτερεύοντα ορυκτά του Cu: Χαλκούχα δευτερεύοντα ορυκτά όπως ο κοβελίνης, ο χαλκοσίνης, ο μαλαχίτης  $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$  κ.λ.π., πρέπει να αναγνωρίζονται

και να ποσοτικοποιούνται διότι παρεμποδίζουν τον διαχωρισμό των σουλφιδίων (<sup>13</sup>). Ποσότητες μέχρι και ως 0.1 κ.β.% δευτερευόντων ορυκτών του χαλκού απελευθερώνουν ιόντα Cu διαλύματα και παρεμποδίζουν την παραγωγή διαχωρισμού συμπυκνωμάτων Cu, Pb και Zn ικανοποιητικών περιεκτικοτήτων. Το κυανιούχο νάτριο (sodium cyanide: NaCN) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καταστολή μικρών ποσοτήτων ιόντων Cu, αλλά όχι στη περίπτωση όπου το μέταλλευμα περιέχει μεγάλες ποσότητες δευτερευόντων χαλκούχων ορυκτών επειδή χρειάζονται υψηλές ποσότητες NaCN για να ουδετεροποιήσουν (neutralize) τα ιόντα του Cu. Αυτά τα ορυκτά όπως ο κοβελίνης και ο χαλκοσίνης μπορεί να αναγνωριστούν εύκολα με το οπτικό μικροσκόπιο, ενώ άλλα όπως ο μαλαχίτης μπορεί να αναγνωριστεί τόσο με XRD όσο και με SEM/EDX.

7. Ο Ανγκλεσίτης (PbSO<sub>4</sub>) είναι σπουδαίας σημασίας διότι καθυστερεί την επίπλευση κρυστάλλων τα οποία σχετίζονται με αυτό το ορυκτό ως επιστρώματα (<sup>7</sup>). Η παρουσία του δείχνει ότι ο γαληνίτης έχει όχι μόνο οξειδωθεί αλλά και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του έχουν αλλοιωθεί. Η παρουσία του σημαίνει ότι η οξειδωση του γαληνίτη μπορεί να έχει συμβεί κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του μεταλλεύματος ώστε να έχουν απελευθερωθεί ιόντα Pb τα οποία επιστρώνουν (coat) άλλα ορυκτά (π.χ., σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη) και επηρεάζουν την επίπλευση αυτών (<sup>8</sup>). Η αναγνώριση του ανγκλεσίτη είναι δύσκολη με τις κοινές ορυκτολογικές τεχνικές διότι το ορυκτό μπορεί να βρίσκεται ως λεπτά στρώματα στην επιφάνεια άλλων ορυκτών. Αυτά τα λεπτά στρώματα ανιχνεύονται με infrared ανάλυση (<sup>7</sup>) και LIMS, ενώ ξεχωριστοί κρύσταλλοι του ορυκτού μπορεί να αναγνωριστούν με XRD και SEM/EDS.

8. Δηλητηριώδη στοιχεία: Οι ποσότητες δηλητηριωδών στοιχείων στα κοιτάσματα βασικών μετάλλων είναι χαμηλών περιεκτικοτήτων αλλά και πάλι ίσως δημιουργήσουν προβλήματα (π.χ. μικρό ποσοστό του Se ή του Te σε καθαρισμένο (refined) χαλκό μπορούν να μειώσουν την ποιότητα του.

Τα κυριότερα δηλητηριώδη στοιχεία είναι:

- Αρσενικό: Το αρσενικό βρίσκεται στον αρσενοπυρίτη, καθώς και ως ιχνοστοιχείο στον σιδηροπυρίτη, αλλά μικρές ποσότητες μπορεί να υπάρχουν και σε άλλα ορυκτά που φέρνουν As. Μερικά κοιτάσματα βασικών μετάλλων (LaRonde στο Quebec, Westmin στη Β.Κ) περιέχουν σημαντικές ποσότητες τενναντίτη [(Cu,Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>] ο οποίος ανακτάται υπό κανονικές συνθήκες στα συμπυκνώματα Cu.

Ο τενναντίτης είναι όμως μικρός φορέας του As σ' αυτά τα κοιτάσματα, αλλά σημαντικός φορέας του As στα συμπυκνώματα του Cu.

- Αντιμόνιο: Το αντιμόνιο βρίσκεται ως κύριο στοιχείο στα ορυκτά τετραεδρίτης - τενναντίτης - φριεμπεργίτης, βουρνονίτη ( $PbCuSbS_3$ ) και λιγότερο σε ενώσεις σουλφοαντιμονιδίων.
- Βισμούθιο: Το βισμούθιο βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο στον γαληνίτη, με μικρές ποσότητες στον τενναντίτη και σπάνια ως κύριο στοιχείο σε αυτοφυή βισμούθιο, σουλφίδια του Bi και σουλφοαντιμονίδια του Bi-Ag.
- Υδράργυρος: Ο υδράργυρος βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο στο σφαλερίτη και λιγότερο στο γαληνίτη και στον σιδηροπυρίτη (βλ.<sup>14</sup>).
- Se και Te: Τα στοιχεία σελήνιο και τελούριο υπάρχουν ως ιχνοστοιχεία στον χαλκοπυρίτη και στον γαληνίτη καθώς και ως κύρια συστατικά σε ορυκτά του Se και Te. Το Te σε μερικά μεταλλεύματα βασικών μετάλλων βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες στον τενναντίτη.

### 1.1.3 Ορυκτά σε τύπο greisen και Sn-W κοιτάσματα

Αυτά τα κοιτάσματα επεξεργάζονται κυρίως με βαρυτομετρικές και μαγνητικές τεχνικές αλλά και με επίπλευση. Αυτά είναι πολύπλοκα κοιτάσματα και έχουν τη δυνατότητα ανάκτησης μιας ομάδας μετάλλων και ορυκτών όπως Mo, In, Bi, Zn, REE, φθορίτη, τοπάζιο και καολίνης ως παραπροϊόντα. Πρέπει να αναγνωριστούν όλα τα ορυκτά που συνδέονται άμεσα με τις διεργασίες ανάκτησης, ενώ σε κάποια από αυτά απαιτείται και ο προσδιορισμός των χημικών συστάσεων τους, κυρίως σουλφιδίων.

Τα ορυκτά στο κοιτάσμα greissen-Sn-W, όπως π.χ., το κοιτάσμα Sn Mount Pleasant (N.B., Καναδάς) (<sup>7</sup>) εμφανίζεται σε φλέβες και ως διάσπαρτο σε έντονα πυριτωμένα πετρώματα. Τα πυριτωμένα πετρώματα αναφέρονται ως greissen διότι είναι πλούσια σε τοπάζιο, φθορίτη και μια ποικιλία άλλων ορυκτών όπως το ζirkόνιο, τιτανίτης και γρανάτες. Σε μερικές περιοχές οι φλέβες δημιουργούν stockworks, και η κατανομή των φλεβών και του μεταλλεύματος είναι παρόμοια με εκείνη στα πορφυριτικά κοιτάσματα. Οι φλέβες αποτελούνται από οξειδία και σουλφίδια, ενώ μπορεί να υπάρχουν και ripes καολινίτη. Τα οξειδία περιλαμβάνουν κασσιτερίτη, βολφραμίτη, μολυβδαινίτη, και σε

μικρότερα ποσοστά ρουτίλιο, μαγνητίτη, αιματίτη, ιλμενίτη, κολουμβίτη, πυρόχλωρο και μοναζίτη. Αυτά επεξεργάζονται κυρίως με βαρυτομετρικές μεθόδους για την ανάκτηση των κασσιτερίτη και βολφραμίτη, ενώ τα τέλματα με επίπλευση για την ανάκτηση μολυβδαινίτη. Τα ορυκτά μοναζίτης, πυρόχλωρο και κολουμβίτης μπορεί να περιέχουν μικρά ποσοστά θορίου και ουρανίου.

Το μέταλλευμα των σουλφιδίων βρίσκεται σε ζώνες οι οποίες είναι κυρίως εμπλουτισμένες σε σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη και γαληνίτη και περιέχει κασσιτερίτη, καθώς και μικρότερα ποσοστά άλλων φορέων Sn όπως σταννίτη, κεστερίτη, Fe-κεστερίτη, stannoitite, mawsonite και petrukite. Ο σφαλερίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο σιδηροπυρίτης πιθανόν να περιέχουν πολύ μικρές ποσότητες Sn σε στερεή διαλυτότητα. Το μέταλλευμα των σουλφιδίων περιέχει επίσης ορυκτά του Bi, όπως αυτοφυή βισμούθιο (Bi), βισμούθινίτη ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), βισμούτίτη [ $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ ] και ίχνη γαληνοβισμούτίτη ( $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ ), κοσαλίτη ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ) και αικινίτη ( $\text{PbCuBiS}_3$ : aikinite). Οι περιεκτικότητες των ορυκτών σε Bi μπορεί να βρίσκονται σε ικανοποιητικά ποσοστά για την οικονομική εξόρυξη του μετάλλου. Άλλα ορυκτά περιλαμβάνουν τενναντίτη, αρσеноπυρίτη και λολλινγκίτη. Το ίνδιο (In) βρίσκεται κυρίως ως ιχνοστοιχείο στον σφαλερίτη, κεστερίτη [ $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ ], Fe-κεστερίτη, σταννίτη και αρσеноπυρίτη, ενώ μικρότερα ποσοστά ορυκτών του In όπως ο roquesite ( $\text{CuInS}_2$ ) έχουν βρεθεί στον Καναδά. Η επεξεργασία αυτών των κοιτασμάτων επιτυγχάνεται με βαρυτομετρικές μεθόδους για την ανάκτηση του κασσιτερίτη και με επίπλευση για άλλα σουλφίδια.

#### **1.1.4 Ορυκτά σε πορφυριτικά κοιτάσματα Cu**

Τα πορφυριτικά κοιτάσματα Cu περιέχουν τρεις κύριες κοιτασματολογικές ζώνες: πρωτογενές μέταλλευμα, εν μέρει οξειδωμένο μέταλλευμα και οξειδωμένο μέταλλευμα. Το πρωτογενές μέταλλευμα απαντάται κυρίως ως stockworks φλεβών σε μια πυριτωμένη ζώνη μαγματικών πετρωμάτων, κυρίως γρανιτικά, ενώ παρατηρείται ζώνωση των ορυκτών του μεταλλεύματος, των υδροθερμικών αλλά και μεταμορφωμένων στείρων ορυκτών. Τα πρωτογενή μεταλλεύματα επεξεργάζονται κυρίως με επίπλευση για την παραγωγή συμπυκνωμάτων Cu και σε ορισμένες περιπτώσεις Mo καθώς και για την ανάκτηση παρα-προϊόντων Au και Ag. Τα κύρια ορυκτά του Cu περιλαμβάνουν χαλκοπυρίτη και βορνίτη, αν και ορισμένα κοιτάσματα περιέχουν μικρά ποσοστά χαλκοσίνη, εναργίτη και κουβανίτη. Σιδηροπυρίτης και μαγνητίτης είναι κοινά στείρα ορυκτά και εύκολα απομακρύνονται κατά την επεξεργασία

του μεταλλεύματος. Τα κοιτάσματα αυτά μπορεί να περιέχουν και μικρά ποσοστά σφαλερίτη και γαληνίτη. Αρκετά κοιτάσματα επίσης περιέχουν αρκετό μολυβδαινίτη ώστε να ανακτηθεί ως ξεχωριστό συμπύκνωμα. Ο χρυσός και ο άργυρος ανακτώνται ως παραπροϊόντα στα συμπυκνώματα του Cu. Ο χρυσός γενικά εμφανίζεται ως ξεχωριστούς κρυστάλλους οι οποίοι συνδέονται με χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη. Για την μεγαλύτερη ανάκτηση Au είναι σημαντικό να προσδιοριστούν (1) τα ορυκτά που συνδέονται με χρυσό, (2) το ποσοστό των ορυκτών του Au που εμφανίζεται ως ξεχωριστοί κρύσταλλοι και (3) το ποσοστό του μη ορατού χρυσού στον σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη. Αυτού του είδους οι πληροφορίες είναι ενδεικτικές για την ανάκτηση του σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη για την περιεκτικότητά τους σε Au.

Τα μερικώς οξειδωμένα μεταλλεύματα βρίσκονται πάνω από το πρωτογενές μέταλλευμα. Αυτά περιέχουν δευτερογενή ορυκτά του Cu όπως κοβελίνη, χαλκοσίνη και διγενίτη, καθώς και αιματίτη και γκαιίτη. Τα δευτερογενή ορυκτά του Cu μπορεί να παρεμποδίζουν την παραγωγή συμπυκνωμάτων Cu υψηλών περιεκτικότητων κατά την επίπλευση, διότι απελευθερώνουν ιόντα Cu τα οποία ενεργοποιούν σιδηροπυρίτη που επιπλέει μαζί με χαλκοπυρίτη προς τα συμπυκνώματα του Cu. Αυτά απελευθερώνουν επίσης θειικά ορυκτά τα οποία αλλοιώνουν τις συνθήκες επίπλευσης και γενικά ελαττώνουν την ανάκτηση του χαλκοπυρίτη.

Τα ορυκτά φορείς του Cu στα οξειδωμένα μεταλλεύματα περιέχουν idaiite (ιδαιίτη:  $Cu_5FeS_6$ , αυτοφυή Cu, κυπρίτη ( $Cu_2O$ ), μαλαχίτη [ $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ ], μπροχαντίτη (brochantite: [ $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ ], χρυσοκόλλα [ $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot n(H_2O)$ ] και μια ποικιλία ορυκτών θειικών του Cu και χλωριδίων του Cu. Κατά την οξείδωση πιθανό να απελευθερωθεί μη ορατός χρυσός ο οποίος βρισκόταν στο κρυσταλλικό πλέγμα του σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη, ενώ τα ορυκτά του χρυσού είναι συνήθως απελευθερωμένα. Τα οξειδωμένα μεταλλεύματα επεξεργάζονται συνήθως για την ανάκτηση Cu και Au με διάλυση (leaching). Για αυτό το λόγο η ορυκτολογία του Cu δεν ερευνάται στις οξειδωμένες ζώνες με λεπτομέρεια, όμως οι ορυκτολογικές έρευνες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα πιθανά όρια ανάκτησης Cu και Au με φιλτράρισμα εκχύλισης σε σωρούς (vat και/ή heap leaching).

### 1.1.5 Ορυκτά σε μεταλλεύματα Fe

Τα περισσότερα μεταλλεύματα του Fe βρίσκονται σε σχηματισμούς σιδήρου (iron



formations) και αποτελούνται από συμπαγή και διάσπαρτο τύπους μεταλλοφορίας σε πυριτιούχα πετρώματα. Μερικά σιδηρομεταλλεύματα είναι υψηλής περιεκτικότητας και από αυτά παράγεται άμεσα το μέταλλευμα, αλλά τα περισσότερα περιέχουν σημαντικές ποσότητες πυριτικών ορυκτών και απαιτείται επεξεργασία αυτών για την παραγωγή συμπυκνωμάτων Fe (ή pellets). Τα κύρια ορυκτά του Fe είναι ο αιματίτης και ο μαγνητίτης. Ο γκαιτίτης μπορεί να βρίσκεται ως λεπτόκοκκη σκόνη ή ως βοτρυοειδή (botryoidal) μάζες. Σε αυτά τα κοιτάσματα απατώνται μικρά ποσοστά σιδερίτη, σιδηροπυρίτη και ιλμενίτη, ενώ σε ακόμη μικρότερα ποσοστά βρίσκονται ο απατίτης και το ζιρκόνιο. Τα κύρια πυριτικά ορυκτά είναι χαλαζίας και μια ποικιλία χλωριτών πλούσιοι σε Fe. Ο αιματίτης και ο μαγνητίτης συνήθως ανακτώνται από τα μεταλλεύματα με βαρυτομετρικές και μαγνητικές μεθόδους και σε ορισμένες περιπτώσεις με επίπλευση. Η επίπλευση χρησιμοποιείται πολύ συχνά κυρίως στα τελικά στάδια της αναβάθμισης (upgrading<sup>7</sup>).

Μερικά σιδηρομεταλλεύματα είναι επίσης πλούσια σε Mn. Αυτά είναι πλούσια σε Mn και περιέχουν μια ποικιλία οξειδίων του Mn και μαγγανιούχο σιδερίτη κυρίως κατά μήκος ρηγμάτων. Τα οξείδια του Mn περιλαμβάνουν μαγγανίτη, πυρολουσίτη (MnO<sub>2</sub>) και φιλομελάνη ((Ba,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: psilomelane), ενώ ένα ποσοστό γκαιτίτη και μαγνητίτη είναι πλούσιο σε Mn. Η αναγνώριση διαφόρων μαγγανιούχων ορυκτών, των χημικών συστάσεων τους, αλλά και των φυσικών χαρακτηριστικών και ιστών τους είναι σημαντική για την αξιολόγηση τους έτσι ώστε να προσδιοριστούν και να απομακρύνονται από τα συμπυκνώματα του σιδήρου. Εξετάζεται επίσης αν η παραγωγή ξεχωριστού συμπυκνώματος Mn κρίνεται οικονομικά σύμφωρη ή όχι.

Ιζηματογενή τύπου Minette σιδηρομεταλλεύματα εμφανίζονται σε πολλές περιοχές του κόσμου, περιλαμβανομένων και της λεκάνης Lorraine (Γαλλία) και της περιοχής Peace River του Καναδά<sup>(7)</sup>. Τα μεταλλεύματα αποτελούνται από καφετί αποχρώσεις ως γήινες αποχρώσεις εύκολα θρυμματιζόμενου υλικού. Το υλικό των μεταλλευμάτων της περιοχής Peace River αποτελούνται από ωλίθους (oolites), σιδερίτη και γήινα θραύσματα, ferruginous nontronite και άμορφα φωσφορούχα ορυκτά. Το κλαστικό υλικό και τα γήινα θραύσματα αποτελούνται από ιλλίτη, ferruginous nontronite και χαλαζία. Η επεξεργασία των μεταλλευμάτων συντελεί στην ανάκτηση του γκαιτίτη και ferruginous nontronite.

### 1.1.6 Ποσοτικοποίηση ορυκτών

Η ποσοτικοποίηση των ορυκτών είναι απαραίτητη κατά την εξερεύνηση και την επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Έτσι στην επεξεργασία των μεταλλευμάτων η ποσοτικοποίηση των χρήσιμων ορυκτών είναι σημαντική για την οικονομική αξιολόγηση του μεταλλεύματος. Παράλληλα η ποσοτικοποίηση των στείρων και άλλων μη χρήσιμων ορυκτών βοηθά τους μεταλλειολόγους στο σχεδιασμό της επεξεργασίας στον αποχωρισμό των ορυκτών, ενώ όταν πρόκειται για ορυκτά π.χ., αργυρούχα οι πληροφορίες αυτές αποτελούν τη βάση για τον υπολογισμό της κατανομής των στοιχείων ανάμεσα στα ορυκτά, αλλά και βοηθά τους μεταλλειολόγους να αποφασίσουν ποια ορυκτά μπορούν να ανακτηθούν και με ποιες συμφέρουσες οικονομικές συνθήκες. Η ποσοτικοποίηση των ορυκτών μπορεί να επιτευχθεί με:

- Ψηφιακή ανάλυση σε στιλπνές και λεπτές στιλπνές τομές,
- Με τη μέθοδο της μέτρησης σημείων (Point counting) σε στιλπνές και λεπτές στιλπνές τομές.
- Με ακτίνες X σε κονιοποιημένα δείγματα.
- Υπολογισμό με χημικές αναλύσεις.
- Ένα συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων

Ο ευκολότερος τρόπος για τη μέτρηση των ποσοστών των ορυκτών είναι με XRD, αλλά τα αποτελέσματα είναι ημι-ποσοτικά. Αντίθετα, υπολογισμοί με χημικές αναλύσεις παράγουν τα πιο ακριβή δεδομένα αλλά απαιτείται και η βοήθεια ορυκτολογικών δεδομένων. Αλλά ακόμη και τότε οι υπολογισμοί δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν σε ορισμένες περιπτώσεις επειδή (α) ορισμένα στοιχεία βρίσκονται σε διάφορα ορυκτά και (β) η κατανομή των στοιχείων μεταξύ ορυκτών δεν μπορεί να προσδιοριστεί αποκλειστικά με χημικές αναλύσεις και ποιοτικά ορυκτολογικά δεδομένα.

Οι ποσότητες των πυριτικών ορυκτών προσδιορίζονται γενικά με XRD κονιοποιημένων δειγμάτων χρησιμοποιώντας τη σχέση  $I_{\text{mineral}}/I_{\text{corundum}}$  για τρία ή περισσότερες κορυφές (peaks) των ορυκτών. Η ελάχιστη ποσότητα που μπορεί να προσδιοριστεί είναι μεταξύ 1 και 5%. Διάφορες εκμεταλλευτικές εταιρείες χρησιμοποιούν συστηματικά XRD στα πρόγραμμα εξερεύνησης μεταλλευμάτων για να εντοπιστούν

ορυκτολογικές παραγενέσεις ενδεικτικές πετρωμάτων τα οποία μπορεί να φιλοξενούν κοίτασμα χρυσού τύπου Carlin (<sup>15</sup>).

Οι ποσότητες των ορυκτών (μέχρι και 0.1%) συνήθως δεν προσδιορίζονται με ψηφιακή ανάλυση ή μέτρηση σημείων (point counting). Δυστυχώς όμως λόγω της προετοιμασίας των παρασκευασμάτων, η ποσότητα των ορυκτών στην επιφάνεια των μεταλλογραφικών δοκιμίων δεν είναι πάντοτε αντιπροσωπευτική του δείγματος. Συστήνεται η χημική ανάλυση των δειγμάτων για ορισμένα στοιχεία πριν τη ψηφιακή ανάλυση ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ των ποσοστών που υπολογίζονται με οπτικές μεθόδους και αυτών με χημικές αναλύσεις. Αν η διαφορά είναι μεγαλύτερη του 20%, πρέπει να εξεταστούν επιπλέον παρασκευάσματα. Η παρασκευή μη αντιπροσωπευτικών μεταλλογραφικών δοκιμίων (λεπτών τομών κ.λ.π.) κατά την προετοιμασία του δείγματος, συμβαίνει επειδή τα ορυκτά καθιζάνουν (settle) με διαφορετικούς ρυθμούς στο παρασκευαστικό υλικό (ρητίνη), αναλόγως των ειδικών βαρών των ορυκτών (S.G.). Έτσι τα πλέον βαριά ορυκτά καθιζάνουν στην επιφάνεια των σπλιβωμένων τομών, ενώ τα πιο ελαφριά στερεοποιούνται στο παρασκευαστικό υλικό πριν φτάσουν στην επιφάνεια. Αυτός ο παράγοντας έχει αρκετά σημαντική επίδραση στη κατανομή των ορυκτών στις σπλιπνές τομές. Για παράδειγμα, το πόστο του αιματίτη (SG=5.2) σε ένα κοίτασμα αιματίτη-χαλαζία ήταν 1.3X το πραγματικό του ποσοστό και αυτό του χαλαζία (SG=2.67) ήταν 0.7X το πραγματικό ποσοστό του. Αυτό το πρόβλημα είναι ιδιαίτερα οξύ με χοντρόκοκκα κλάσματα (π.χ., >48 ή 295 mesh).

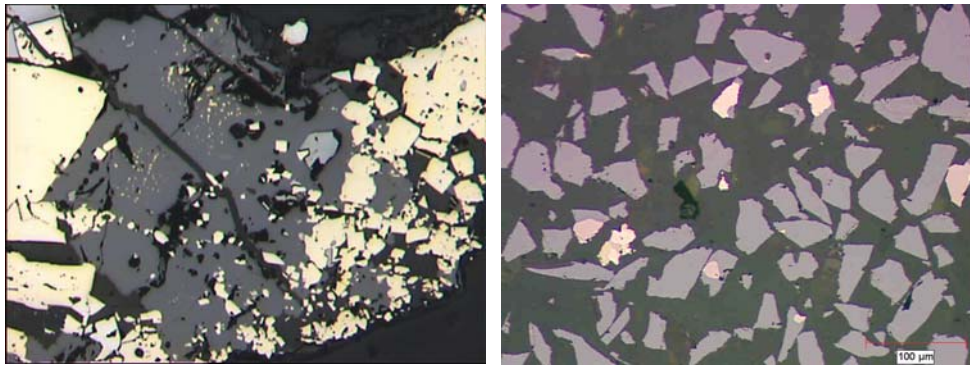
### **1.1.7 Κατανομή μεγέθους ορυκτών (size distribution)**

Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων των ορυκτών είναι μια βασική παράμετρος στο χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Η κατανομή προσδιορίζεται κυρίως με τη μέτρηση του ποσοστού σε κάθε κλάσμα (size range) σε μια σειρά κλασμάτων. Μια κοινή ακολουθία κλασμάτων είναι η Tyler σε μεγέθη mesh όπου κάθε μέγεθος σχετίζεται με το επόμενο με τη  $\sqrt{2}$ , όπως δείχνει ο Πίνακας 1.1. Στην επεξεργασία των μεταλλευμάτων η κατανομή μεγέθους χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό εάν τα ορυκτά έχουν την κατάλληλη διακύμανση μεγέθους για τις συσκευές επεξεργασίας για να καθοριστεί ο βαθμός απελευθέρωσης των ορυκτών και για να προβλεφθεί ο βαθμός λειοτρίβησης για να απελευθερωθούν τα ορυκτά του μεταλλεύματος.

## 1.2. Πρόβλεψη Λειοτριβήσης

Μια μέθοδος πρόβλεψης λειοτριβήσης είναι η μέτρηση της κατανομής του μεγέθους κόκκων σε με λειοτριβημένα δείγματα και η εφαρμογή μοντέλων απελευθέρωσης (<sup>7,16</sup>). Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων σε ένα μη λειοτριβημένο δείγμα μπορεί να μετρηθεί αυτόματα με ψηφιακή ανάλυση ή με μέτρηση των κόκκων (grain counting). Ανάλογα με τον τρόπο εμφάνισης των ορυκτών χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για τη καταμέτρηση της κατανομής του μεγέθους των ορυκτών.

- Εάν το ορυκτό σχηματίζει ξεχωριστούς κρυστάλλους στη μάζα (Σχήμα 1-1) η κατανομή μεγέθους μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας είτε (1) το εμβαδό της επιφάνειας κάλυψης κάθε ορυκτού, είτε (2) μήκος της τομής (intercept) κάθε κρυστάλλου ή (3) μετρώντας τον αριθμό των κρυστάλλων σε κάθε κλάσμα.
- Εάν τα ορυκτά εμφανίζονται ως συμφύσεις (αλληλοσυνδεόμενοι κόκκοι) ή φλεβίδια (Σχήμα 1-1) η κατανομή των κόκκων μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας τα μήκη των τομών (intercepts).



**Σχήμα 1-1.** Μορφές κρυστάλλων.

Αριστερά: Στιλπνή τομή δείχνει αλληλοσυνδεόμενους κρυστάλλους σιδηροπυρίτη. Δεξιά: Στιλπνή τομή δείχνει ξεχωριστούς κρυστάλλους σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη.

Πίνακας 1- 1. Tyler sequence of mesh sizes

US Sieve Size	Tyler Equivalent	Opening (mm)
-	2½ Mesh	8.00
-	3 Mesh	6.73
No. 3½	3½ Mesh	5.66
No. 4	4 Mesh	4.76
No. 5	5 Mesh	4.00
No. 6	6 Mesh	3.36
No. 7	7 Mesh	2.83
No. 8	8 Mesh	2.38
No.10	9 Mesh	2.00
No. 12	10 Mesh	1.68
No. 14	12 Mesh	1.41
No. 16	14 Mesh	1.19
No. 18	16 Mesh	1.00
No. 20	20 Mesh	0.841
No. 25	24 Mesh	0.707
No. 30	28 Mesh	0.595
No. 35	32 Mesh	0.500
No. 40	35 Mesh	0.420
No. 45	42 Mesh	0.354
No. 50	48 Mesh	0.297
No. 60	60 Mesh	0.250
No. 70	65 Mesh	0.210
No. 80	80 Mesh	0.177
No.100	100 Mesh	0.149
No. 120	115 Mesh	0.125
No. 140	150 Mesh	0.105
No. 170	170 Mesh	0.088
No. 200	200 Mesh	0.074
No. 230	250 Mesh	0.063
No. 270	270 Mesh	0.053
No. 325	325 Mesh	0.044
No. 400	400 Mesh	0.037

Όταν υπολογίζεται η επιφάνεια ορυκτών τότε το ποσοστό % της επιφάνειας τους σε κάθε κλάσμα θεωρείται ότι είναι ίσο εκείνου του ποσοστού του ορυκτού σε κάθε κλάσμα. Όταν υπολογίζεται το μήκος της τομής (intercept), τότε το ποσοστό του μήκους της τομής (intercept) θεωρείται ίσο του ποσοστού του ορυκτού σε κάθε κλάσμα. Όταν μετριοούνται οι κόκκοι, τότε ο αριθμός των κόκκων σε κάθε κλάσμα θεωρείται ότι είναι ίσος με το ποσοστό του ορυκτού στο κλάσμα.

### 1.3. Απελευθέρωση Ορυκτών

Μια απαραίτητη προϋπόθεση για την ορυκτολογική ανάλυση λειοτριβημένων

προϊόντων είναι οι πληροφορίες στην απελευθέρωση των ορυκτών. Μερικές φορές μια γρήγορη εξέταση ενός δείγματος στο οπτικό μικροσκόπιο είναι αρκετή για να προσδιοριστεί μερικώς το ποσοστό απελευθέρωσης των ορυκτών, συμφύσεις και εγκλείσματα. Αυτή η παρατήρηση έχει μια γενική υπόσταση και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται συστηματικά καθώς μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά λάθη εάν πρόκειται περί λεπτομερών επεξηγήσεων, επειδή τα ανθρώπινα μάτια αποτελούν ένα φτωχό εργαλείο για τον υπολογισμό ποσοτικών μετρήσεων. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί το ποσοστό και τα μεγέθη απελευθερωμένων και μη απελευθερωμένων ορυκτών σε κάθε λειοτριβημένο δείγμα με ψηφιακή ανάλυση, παρ'όλο που και η μέθοδος της μέτρησης σημείων (point counting) χρησιμοποιείται επίσης πολύ συχνά.

Ο βαθμός απελευθέρωσης των ορυκτών σε λειοτριβημένα δείγματα προσδιορίζονται με την ανάλυση σιλωμένων τομών και μετρώντας τη περιεκτικότητα (grade, επιφάνεια) κάθε κρυστάλλου (π.χ., το ποσοστό ενός ορυκτού σε ένα πολύμεικτο κόκκο, δυαδικό ή τριαδικό ή και με περισσότερα ορυκτά διαφορετικής σύστασης) και την κατανομή και του εξεταζόμενου ορυκτού ανάμεσα σε πολύμεικτους κόκκους (π.χ., το πόσο % του ορυκτού σε σχέση με τη περιεκτικότητα κάθε πολύμεικτου κόκκου) (Σχήμα 1-2). Οι μεικτοί κόκκοι χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τους στο πολύμεικτο κόκκο με στάδια της τάξεως από 10% ως 100% ορυκτό στο πολυσύνθετο κόκκο (Πίνακας 1-2). Αν το ορυκτό αποτελεί το 100% του πολύμεικτου κόκκου, τότε ο πολύμεικτος κόκκος ονομάζεται απελευθερωμένος κόκκος ή ορυκτό. Αν οι βαθμοί απελευθέρωσης των ορυκτών προσδιορίζονται για πολύμεικτους κόκκους διαφορετικών μεγεθών και αν τα μεγέθη των σύνθετων κόκκων έχουν ομαδοποιηθεί, π.χ., με κόσκινα (sieve analysis), ή έχουν υπολογιστεί με ψηφιακή ανάλυση, τότε όλα τα προκύπτοντα στοιχεία μπορούν να συνδυασθούν σε ένα Πίνακα (1-3).



Πλήρη απελευθερωμένα ορυκτό



Διαδικός πολύμεικτος κόκκος  
(2 ορυκτά) (70-30)



Εγκλείσματα ορυκτών σε άλλο ορυκτό



Διαδικός πολύμεικτος κόκκος  
(2 ορυκτά) (50-50)



Διαδικός πολύμεικτος κόκκος  
(2 ορυκτά) (30-70)

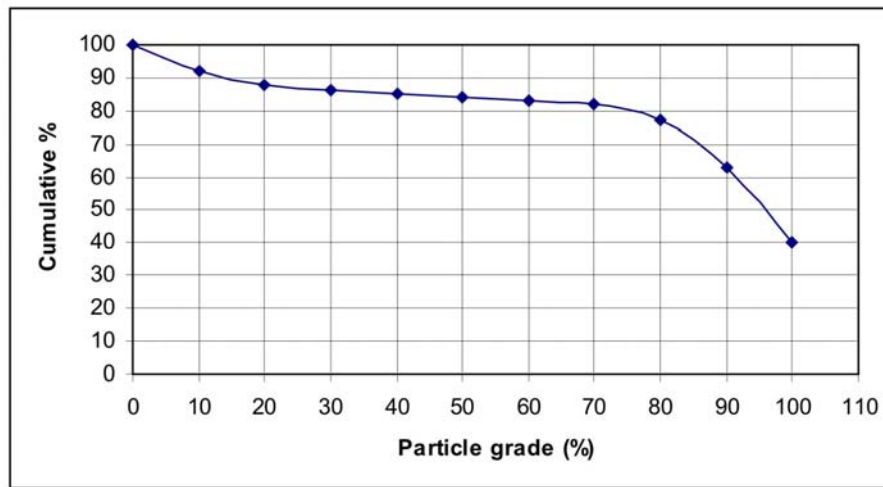
**Σχήμα 1- 2.** Σχηματική απεικόνιση ορυκτών ως προς το δυαδικό του σύστημα και απελευθέρωση.

**Πίνακας 1- 2.** Παράδειγμα του ποσοστού ορυκτών που βρίσκονται κατανεμημένα σε διαφορετικές περιεκτικότητες σε πολύμεικτους κόκκους

Περιεκτικότητα σύνθετων κόκκων	0,1-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-99,9	100 (ελεύθερο)
% ορυκτού στο πολύμεικτο κόκκο	6,5	3,5	1,5	1	1	1	2,5	6,5	11,5	23,5	41,5

Η κατανομή των εξεταζόμενων ορυκτών ανάμεσα στους πολύμεικτους κόκκους δίνεται αρκετά συχνά ως μια καμπύλη σωρευτικού (cumulative) βαθμού απελευθέρωσης (Σχήμα 1-3). Η καμπύλη αυτή αρχίζει με το ποσοστό του ορυκτού που είναι απελευθερωμένο και τα ποσοστά του ορυκτού στις κατηγορίες 90-99.9%, 80-90%, κ.λ.π. Το ποσοστό του απελευθερωμένου ορυκτού υπολογίζεται με ψηφιακή ανάλυση με τη μέθοδο της μέτρησης επιφάνειας των ορυκτών ή με τη μέθοδο της linear intercept. Η μέθοδος της μέτρησης επιφάνειας υπολογίζει την εκτεθειμένη (exposed) επιφάνεια του εξεταζόμενου ορυκτού και του φιλοξενούντος πολύμεικτου κόκκου σε σιλιπνές τομές και υπολογίζεται το % ποσοστό του ορυκτού στο πολύμεικτο κόκκο (particle grade). Αυτή η παράμετρος η οποία σκιαγραφείται με αυτή τη τεχνική σχετίζεται και με το % του όγκου του ορυκτού στο πολύμεικτο κόκκο επειδή μετριοούνται μόνο δύο ορυκτολογικές φάσεις (δηλ., το εξεταζόμενο ορυκτό και το υπόλοιπο του πολύμεικτου κόκκου). Η παράμετρος αυτή (particle grade) μπορεί επίσης να προσδιοριστεί υπολογίζοντας το κ.β.% του ορυκτού στον πολύμεικτο κόκκο. Αυτή η τεχνική περιλαμβάνει τη μέτρηση κάθε ξεχωριστού ορυκτού (π.χ., χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη, κ.α.) στο πολύμεικτο κόκκο χρησιμοποιώντας τα ειδικά βάρη των ορυκτών. Η μέτρηση του παράγοντα (particle grade) με βάση τα κ.β.% του ορυκτού στο πολύμεικτο κόκκο είναι σαφώς καλύτερη επειδή παρέχει καλύτερη συσχέτιση με την πραγματική συμπεριφορά των ορυκτών κατά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων (<sup>7</sup>). Σήμερα αυτού του είδους οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με QEM\*SEM σε διάφορα ινστιτούτα (π.χ., SCIRO στην Αυστραλία, CANMET στον Καναδά), ενώ αρκετές εκμεταλλευτικές εταιρείες έχουν πλέον τα δικά τους SEM.





**Σχήμα 1- 3.** Δεδομένα απελευθέρωσης ορυκτών προβάλλονται ως απελευθέρωση σε σχέση με την περιεκτικότητα ορυκτών.

Η μέθοδος linear intercept περιλαμβάνει τη μέτρηση αποστάσεων (lengths) κατά μήκος μιας επιφάνειας εξεταζόμενου ορυκτού και του φιλοξενούντος πολύμεικτου κόκκου σε στιλπνές τομές.

Έχει παρατηρηθεί οι η δυνατότητα αναπαραγωγής των αξιών μέτρησης για απελευθερωμένα ορυκτά (δηλ., 100% ορυκτού στον πολύμεικτο κόκκο) είναι γενικά φτωχή, ειδικά όταν αναλύονται ορυκτά τα οποία συνδέονται στενά με άλλα (π.χ., συμφύσεις) σε λεπτόκοκκου τύπου μεταλλεύματα. Αντίθετα η αναπαραγωγή των αξιών μέτρησης είναι καλή για ορυκτά σε πολύμεικτους κόκκους οι οποίοι περιέχουν >90% (και >80%, >70%) κλπ.) του εξεταζόμενου ορυκτού. Το φαινόμενο αυτό της δυνατότητας αναπαραγωγής των στοιχείων για τα φαινομενικά απελευθερωμένα ορυκτά υφίσταται λόγω προσανατολισμού των πολυσύνθετων κόκκων, της επίδρασης λόγω κοπής της τομής και την παρουσία αρκετά λεπτόκοκκων ορυκτών σε άλλα ορυκτά στα περιθώρια των σχεδόν απελευθερωμένων κόκκων. Επί το πλείστον, μεικτοί κόκκοι με 99% του εξεταζόμενου ορυκτού μπορεί να μην υπολογίζονται ως απελευθερωμένο ορυκτό, ανάλογα με τον προσανατολισμό των σύνθετων κόκκων στις στιλπνές τομές.

Το φαινόμενο όμως της δυνατότητας φτωχής αναπαραγωγής των απελευθερωμένων ορυκτών δεν είναι σημαντικό από την λειτουργική άποψη διότι δεν είναι οικονομικώς δυνατόν να λειτουργήσουν συμπυκνωτές (concentrators) για να

ανακτήσουν αποκλειστικά τα ορυκτά τα οποία είναι απόλυτα απελευθερωμένα αλλά και εν μέρει απελευθερωμένα οικονομικής σημασίας ορυκτά. Άρα δεν είναι απαραίτητο να μετρηθεί η ποσότητα των φαινομενικά απελευθερωμένων ορυκτών για να προσδιοριστεί ο βαθμός απελευθέρωσης. Έτσι λοιπόν ο βαθμός απελευθέρωσης προσδιορίζεται ως τα ποσά του ορυκτού σε ένα πολύμεικτο κόκκο ο οποίος περιέχει >90% του εξεταζόμενου ορυκτού.

Αυτή του είδους η χρησιμοποίηση του όρου - βαθμός απελευθέρωσης - (degree of liberation) είναι επιθυμητή διότι σχετίζεται με τα ανακτώμενα ποσοστά των ορυκτών. Επιπλέον οι μεταλλειολόγοι στο πεδίο επεξεργασίας (mineral processing) των μεταλλευμάτων χρησιμοποιούν συνήθως ένα αριθμό που δηλώνει τον βαθμό απελευθέρωσης, ενώ οι μετρήσεις για >90% (καθώς και >80%, >70% κ.λ.π.) πολύμεικτους κόκκους είναι αναπαραγωγίσιμες σε σχέση με αυτές για «φαινομενικά» απελευθερωμένα ορυκτά. Επίσης υπολογισμοί ισοζυγίων στην ανάκτηση σφαλερίτη σε συμπυκνώματα με υψηλές περιεκτικότητες Zn, έχουν δείξει ότι οι υψηλότερες τιμές ανάκτησης υφίστανται για πολύμεικτους κόκκους οι οποίοι περιέχουν 90-99.9% και 70 ως 90% σφαλερίτη (Πίνακας 1-3). Η ανάκτηση των ελεύθερων κρυστάλλων του σφαλερίτη ήταν χαμηλότερη κυρίως λόγω απωλειών ως ιλύς (slimes). Αυτό δείχνει επίσης ότι ο ανακτήσιμος σφαλερίτης βρίσκεται σε πολύμεικτους κόκκους οι οποίοι περιέχουν <70% σφαλερίτη, και αυτή η αξία για >70% σφαλερίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιορίσει τον βαθμό απελευθέρωσης του ορυκτού. Παρόμοιες παρατηρήσεις υφίστανται για γαληνίτη και χαλκοπυρίτη από κοιτάσματα βασικών μετάλλων, αν και ο ανακτήσιμος γαληνίτης ήταν σε >50% πολύμεικτους κόκκους (Πίνακας 1.4). Έχει προταθεί ότι ο βαθμός απελευθέρωσης μπορεί να θεωρηθεί από την σκοπιά των ανακτήσιμων τύπων ενός πολύμεικτου κόκκου σε συγκεντρώσεις εμπορεύσιμων περιεκτικότητων (<sup>7</sup>). Έτσι, το μέγιστο ποσοστό του ορυκτού που μπορεί να ανακτηθεί από ένα μέταλλευμα το οποίο έχει υποστεί λειοτρίβηση σε συγκεκριμένο μέγεθος κόκκων είναι ίσο με το ποσοστό του ορυκτού το οποίο βρίσκεται σε τύπους σύνθετων κόκκων οι οποίοι είναι ανακτήσιμοι στο τελικό συμπύκνωμα.

**Πίνακας 1- 3.** Παράδειγμα που συσχετίζει την απελευθέρωση ορυκτών και διαφορετικά μεγέθη ορυκτών.

Μέγεθος κόκκων ( $\mu\text{m}$ )	0,1-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-99,9	100	Σύνολο
<9,4	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,11
9,4-13,4	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,1	0,19
13,4-18,7	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,26	0,41
18,7-26,5	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0,15	0,65	0,94
26,5-37,5	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0,34	2,37	2,84
37,5-53	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	1,98	7,67	9,83
53-75	0	0	0	0	0,18	0	0,1	0,1	0,15	5,07	21	26,56
75-106	0	0	0	0,01	0,11	0,11	0	0,14	0	13,19	26,9	40,51
106-150	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0,16	6,21	11,4	17,93
150-212	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,68	0,68
Σύνολο	0,33	0,1	0,1	0,16	0,31	0,14	0,27	0,25	0,47	26,96	70,9	100

#### 1.4. Ιστοί

Όλοι οι ιστοί, περιλαμβανομένου και του βαθμού πολυπλοκότητας, οι σχέσεις μεταξύ των κόκκων, ο προσανατολισμός των ορυκτών, ρωγμές και φλεβίδια κ.α., έχουν σημαντική επίδραση στην επεξεργασία των μεταλλευμάτων. Επιπρόσθετα τα μεγέθη των ορυκτών και ο βαθμός σύνδεσης των δεσμών τους (bonding) ανάμεσα σε διάφορους κρυστάλλους είναι τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά τα οποία επηρεάζουν τη λειοτρίβηση των μεταλλευμάτων και την απελευθέρωση των ορυκτών. Συγκεκριμένα όταν τα μεταλλεύματα λειοτριβούνται στο ίδιο μέγεθος σύνθετων κόκκων, οι βαθμοί απελευθέρωσης κρυστάλλων των ορυκτών τα οποία χαρακτηρίζονται από δυνατούς δεσμούς (strongly bonded) μεταξύ τους θα είναι μικρότερος από αυτούς που διακρίνουν τα ορυκτά τα οποία είναι χαλαρά συνδεδεμένα μεταξύ τους (weakly bonded). Ένας δυνατός σύνδεσμος αναπτύσσεται ανάμεσα στους κρυστάλλους διάφορων ορυκτών κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και ανακρυστάλλωσης, ενώ η ελάττωση του μεγέθους των τμημάτων του μεταλλεύματος που αποτελούνται από δυνατούς δεσμούς υφίστανται τυχαία κατά τη διάρκεια λειοτρίβησης. Σε αντίθεση, ορυκτά με πιο χαλαρούς δεσμούς μεταξύ τους τείνουν να σπάνε κατά μήκος των ορίων επαφής των κρυστάλλων (preferential breakage, προνομιακή λειοτρίβηση).

Οι ανωμαλίες των ορίων επαφής (ιδεατά ευθεία ως πολύπλοκες καμπύλες) των κρυστάλλων παρέχουν μια αξία όσο αφορά το βαθμό της πολυπλοκότητας των σχέσεων των ορυκτών και κατά συνέπεια του βαθμού πολυπλοκότητας των σχέσεων των

ορυκτών, καθώς και του βαθμού των δεσμών και σύνδεσης μεταξύ των κρυστάλλων. Συγκεκριμένα, πολύ κυρτές επιφάνειες (κυματοειδής, sinuous) όρια των επαφών υποδεικνύουν υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας και δυνατούς δεσμούς και σύνδεσης μεταξύ των κρυστάλλων, ενώ αντίθετα τα σχεδόν ευθεία όρια επαφών των κρυστάλλων χαρακτηρίζονται από χαμηλό βαθμό πολυπλοκότητας (π.χ., απλές συμφύσεις ή καθόλου) και αδύνατους δεσμούς. Οι ανωμαλίες των ορίων των επαφών ανάμεσα στα ορυκτά μπορούν να μετρηθούν με ψηφιακή ανάλυση η οποία περιέχει την κατάλληλη μέθοδο ή ρουτίνα υπολογισμού (π.χ., binary thinning routine ή κάποια αντίστοιχη). Το μήκος ενός ορίου επαφής όταν διαιρείται με το μήκος του μέσου όρου επαφής (median) του κατά μήκος ορίων επαφής, παρέχει μια μέτρηση του βαθμού πολυπλοκότητας και πιθανόν του βαθμού σύνδεσης των κρυστάλλων των ορυκτών. Ένας άλλος τρόπος για να ανιχνευτούν ελαφρά συνδεδεμένοι κόκκοι είναι με τη χρησιμοποίηση του οπτικού μικροσκοπίου σε στίλπνες τομές όπου οι χαλαρά συνδεδεμένοι κρύσταλλοι παρουσιάζουν αρχικούς κερματισμούς και κενά κατά μήκος των ορίων επαφής, ενώ όταν πρόκειται για στενά συνδεδεμένους κρυστάλλους δεν παρουσιάζονται αυτά τα χαρακτηριστικά.

Συνήθως το πρώτο σπάσιμο σε ένα μέταλλευμα γίνεται κατά μήκος των ρωγμών μεταξύ των κρυστάλλων. Αυτό το σπάσιμο μπορεί να προκαλέσει και άλλες μικρορωγμές. Το επόμενο επίπεδο σπασίματος εμφανίζεται με τον αποχωρισμό χαλαρά συνδεδεμένων ορυκτών. Αν υπάρχει ενδιάμεσο υλικό ανάμεσα στη μάζα των ορυκτών θα μετατραπεί σε μεγάλο βαθμό απελευθερωμένο, ακόμη και τα ενδιάμεσα ορυκτά είναι αρκετά μικρότερα από την κατανομή μεγέθους του λειοτριβημένου δείγματος. Παρομοίως, όταν ένα ορυκτό κερματίζεται κατά μήκος των επιπέδων των σχισμών του, τότε τα εγκλείσματα που βρίσκονται κατά μήκος των επιπέδων αυτών απελευθερώνονται. Έτσι, για παράδειγμα, σφαλερίτης από το Brunswick Mining and Smelting (BMS) περιέχει μόνο 10% εγκλείσματα και απομείξεις (chalcopyrite disease) όσο και ο σφαλερίτης στο μη λειοτριβημένο μέταλλευμα. Το τελικό στάδιο της λειοτρίβισης είναι τυχαίο κατά μήκος των επαφών των ορυκτών (και κρυστάλλων).

Ανακρυσταλλωμένα ηφαιστειακά μεταλλεύματα πλούσια σε σιδηροπυρίτη τείνουν να περιέχουν σχετικά μεγάλους ανακρυσταλλωμένους κύβους σιδηροπυρίτη, γεγονός που έχει πολλές επιδράσεις στον εμπλουτισμό των ορυκτών. Μια από αυτές είναι ότι κάποια κύρια ιχνοστοιχεία, ειδικά χρυσός και άργυρος αποβάλλονται από το σιδηροπυρίτη<sup>(6)</sup>. Μια δεύτερη επίδραση είναι οι ανακρυσταλλωμένοι κύβοι σιδηροπυρίτη δε σπάνε εύκολα

κατά τη λειοτρίβηση επειδή πρέπει να σπαστούν κατά μήκος των κόκκων επαφής με τυχαίο σπάσιμο και απαιτείται αύξηση της λειοτρίβησης για να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων των μεταλλευμάτων. Για παράδειγμα, πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή λειοτρίβησης σε ηφαιστειακό κοίτασμα βασικών μετάλλων από το Faro το οποίο έχει και μεγάλα ποσοστά ανακρυσταλλωμένων πορφυροβλαστών σιδηροπυρίτη και από μέταλλευμα βασικών μετάλλων από το BMS το οποίο περιέχει μικρά ποσοστά του ίδιου τύπου του ορυκτού. Αποδείχθηκε ότι χρειάστηκε 1 ώρα για να μειωθεί το μέταλλευμα του Faro από 80% -1600 $\mu$ m (10 mesh) σε 80% -38 $\mu$ m, ενώ 23 λεπτά της ώρας για να μειωθεί το μέταλλευμα του BMS στο ίδιο μέγεθος (<sup>7</sup>).

Μεταλλικά ορυκτά που περιέχουν στοιχεία όπως Au και Ag εμφανίζονται συχνά σε φλεβίδια και στο μέταλλευμα και στο πέτρωμα. Κατά τη διάρκεια της λειοτρίβησης τα φλεβίδια διαχωρίζονται από το πέτρωμα και μπορεί να απελευθερωθούν σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, π.χ., ορυκτά του χρυσού σε ηφαίστεια πετρώματα εμφανίζονται σε λεπτές φλέβες και κατά μήκος των κόκκων επαφής στον σιδηροπυρίτη (<sup>7</sup>). Κατά την λειοτρίβηση οι λεπτόκοκκοι κρύσταλλοι του χρυσού αποχωρίζονται από τα υπόλοιπα ορυκτά του μεταλλεύματος και συγκεντρώνονται στο συμπύκνωμα του Cu. Σαν αποτέλεσμα, τέλματα από αυτού του τύπου τα μεταλλεύματα περιέχουν χρυσό μόνο ως εγκλείσματα και ως μη ορατό χρυσό στο σιδηροπυρίτη.

### 1.5. Ορυκτολογικοί Συσχετισμοί

Σχετιζόμενα ή συνδεδεμένα ορυκτά είναι αυτά τα οποία βρίσκονται στη γεινίαση των εξεταζόμενων ή ενδιαφερόντων οικονομικά ορυκτών στα μεταλλεύματα και σε πολύμεικτους κόκκους που περιέχουν με απελευθερωμένους κρυστάλλους των εξεταζόμενων ορυκτών. Τα συσχετιζόμενα ορυκτά μπορεί να έχουν επιδράσεις κατά τη διάρκεια επεξεργασίας των μεταλλευμάτων, έτσι χρειάζεται μια τεχνική προσδιορισμού των ορυκτολογικών συσχετισμών. Τέσσερις τεχνικές χρησιμοποιούνται σήμερα (<sup>7</sup>):

- Τεχνική δυαδικών ορυκτών (binary mineral technique).
- Κυρίαρχο ορυκτό στο πολύμεικτο κόκκο.
- Η μέση σύσταση ενός μέσου πολύμεικτου κόκκου.
- Ποσοστό % ορυκτού σε επαφή με άλλο ορυκτό.

### **1.5.1 Τεχνική δυαδικών ορυκτών**

Η μέθοδος των δυαδικών ορυκτών χρησιμοποιείται με το οπτικό μικροσκόπιο για την καταμέτρηση ορυκτών σε λειοτριβημένα δείγματα και εφαρμόζεται εδώ και πολλά χρόνια. Αυτή η τεχνική, όταν εφαρμόζεται άμεσα με τη μέθοδο της ψηφιακής ανάλυσης, δεν παρέχει χρήσιμα αποτελέσματα διότι οι περισσότεροι μεικτοί κόκκοι που περιέχουν μη απελευθερωμένα ορυκτά. Αυτοί δεν είναι μόνο δυαδικοί αλλά έχουν περισσότερα από 2 ορυκτά, και πολύ συχνά περιέχουν εγκλείσματα ενός ή και περισσότερων άλλων ορυκτών. Η χειρωνακτική καταμέτρηση (manual grain counting) γίνεται από ορυκτολόγους οι οποίοι κρίνουν ποιό ορυκτό είναι το κυρίως σχετιζόμενο στο λεγόμενο «δυναμικό πολύμεικτο κόκκο» και τα μετρούν ανάλογα. Αντίθετα η μέθοδος της ψηφιακής ανάλυσης ανιχνεύει όλα τα ορυκτά έστω και αν αυτά παρευρίσκονται σε μικρές ποσότητες.

### **1.5.2 Κυρίαρχο ορυκτό στο πολύμεικτο κόκκο**

Η μέθοδος του κυρίαρχου ορυκτού είναι μια ποικιλία της προηγούμενης μεθόδου των δυαδικών ορυκτών, αλλά προσαρμόζεται στη ψηφιακή ανάλυση για την παροχή πληροφοριών που είναι αντίστοιχες της μεθόδου των δυαδικών κόκκων. Το συσχετιζόμενο κυρίαρχο ορυκτό καθορίζεται ως το ορυκτό το οποίο, εξαιρούμενου βέβαια του ορυκτού του ενδιαφέροντος, αναλογεί σε >50% των υπολοίπων ορυκτών στο πολύμεικτο κόκκο.

### **1.5.3 Μέση σύσταση των μέσων σύνθετων ορυκτών**

Η μέση σύσταση των μέσων σύνθετων ορυκτών γίνεται με την παραγωγή εικόνων που περιέχουν μόνο μη απελευθερωμένους κρυστάλλους του ενδιαφέροντος ορυκτού και με την εκτέλεση modal ανάλυσης της εικόνας. Τα αποτελέσματα παρέχουν μια μέση σύσταση των μέσων σύνθετων κόκκων. Το πιο εκτεταμένο ορυκτό είναι και το κυρίως συσχετιζόμενο ορυκτό.

### **1.5.4 Ποσοστό % ορυκτού σε επαφή με άλλο ορυκτό**

Το ποσοστό % ορυκτού σε επαφή με άλλα ορυκτά προσδιορίζεται με τη μέτρηση των μηκών διεπαφής (interface) μεταξύ ορυκτών και υπολογίζοντας τα σχετικά ποσοστά των μηκών διεπαφής. Αυτή η μέτρηση γίνεται κυρίως σε μη λειοτριβημένα δείγματα για να προσδιοριστούν οι ορυκτολογικοί συσχετισμοί σε ένα μέταλλευμα, αλλά και σε

λειοτριβημένα προϊόντα.

### **1.5.5 Επικάλυψη επιφάνειας ορυκτών**

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί τεχνικές οι οποίες μετρούν τις ποσότητες της επικάλυψης των επιφανειών στους διάφορους κρυστάλλους ορυκτών, ενώ οι μελέτες βοηθούν τους μεταλλειολόγους στο σχεδιασμό της επεξεργασίας τους. Η επικάλυψη επιφανειών επηρεάζει την επίπλευση, ενώ στα μεταλλεύματα Au συμβάλλει στο πόστο των απωλειών του Au. Η επίδραση της επικάλυψης επιφανειών στους κρυστάλλους έχει μελετηθεί <sup>(17)</sup> για να προσδιοριστεί ο λόγος για τον οποίο οι συμπυκνωτές (concentrators) οι οποίοι παράγουν Cu, Pb και Zn έχουν απώλειες Zn στα συμπυκνώματα του Cu και του Pb. Έτσι ανέλυσαν σφαλερίτη με TOF-LIMS και βρήκαν ότι μερικοί από τους κρυστάλλους του σφαλερίτη στις κυψέλες των πρώτων σταδίων εμπλουτισμού Pb-Cu (rougher) ήταν επικαλυμμένοι με ελαφρώς περισσότερο μόλυβδο από ότι ο μέσος όρος κίκων του σφαλερίτη, με αποτέλεσμα αυτοί οι λεπτά επικαλυμμένοι κρύσταλλοι του σφαλερίτη να επιπλέουν και να ανακτώνται στο συμπύκνωμα Pb-Cu αντί να απορρίπτονται στα τέλματα του Pb-Cu.

### **1.5.6 Αναζήτηση σπάνιων ορυκτών**

Ένα μεγάλο πρόβλημα στον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό είναι η εύρεση μικρού μεγέθους κρυστάλλων (ειδικότερα χρυσού) οι οποίοι βρίσκονται σε μικρές περιεκτικότητες (π.χ., 0.5 ppm). Το πρόβλημα λύνεται με SEM/ψηφιακή ανάλυση χρησιμοποιώντας τεχνικές αναζήτησης σπάνιων ορυκτών. Η τεχνική αυτή παράγει μια εικόνα (BSE εικόνα) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και εξετάζεται για να διαπιστωθεί ποια εικόνα περιέχει κρυστάλλους με τον ίδιο βαθμό χρωματισμού (κυρίως σταχτί) του αναζητούμενου ορυκτού. Αν οι απεικονίσεις των ορυκτών στις εικόνες αυτές δεν παρουσιάζουν τον απαιτούμενο και ανάλογο χρωματισμό, τότε η τράπεζα με το δείγμα μετακινούνται στο επόμενο πεδίο και έτσι εξετάζεται η επόμενη εικόνα. Όταν το επιθυμητό επίπεδο χρωματισμού έχει ανιχνευτεί ο κόκκος ή οι κόκκοι οι οποίοι έχουν τον κατάλληλο σταχτί χρωματισμό εξετάζονται με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και έτσι αποκτιέται είτε ένας χάρτης ακτίνων X ή μετρήσεις ακτίνων X των στοιχείων από τα εξεταζόμενα ορυκτά αναζήτησης. Αν αυτή η ανάλυση δείχνει ότι δεν πρόκειται για το συγκεκριμένο ορυκτό, τότε η τράπεζα μετατοπίζεται στο επόμενο πεδίο αναζήτησης. Αν όμως έχει ανιχνευτεί το αναζητούμενο ορυκτό, τότε αποθηκεύεται η θέση του και

προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά του. Αυτά περιλαμβάνουν μετρήσεις του μεγέθους των κόκκων, αν το ορυκτό είναι ελεύθερο ή βρίσκεται σαν έγκλεισμα και σε το είδος του ξενιστή του. Αν το ορυκτό δεν είναι ελεύθερο, τότε πρέπει να προσδιοριστεί να πρόκειται για έγκλεισμα (100% σε άλλο ορυκτό) ή είναι μερικώς εγκλεισμένο σε άλλο ορυκτό σε πολύμεικτο κόκκο. Αυτή η παρατήρηση είναι χρήσιμη για να προσδιοριστεί ο πιθανός βαθμός διαλυτότητας του π.χ., κατά την κυάνωση. Όταν εκτελεστεί αυτή η ανάλυση αναζήτησης σπάνιων ορυκτών, τότε δύναται να εξεταστεί και το συγκεκριμένο δείγμα με οπτικό μικροσκόπιο. Η απαιτούμενη μεγένθυση είναι της τάξεως 800 ως 100x για την ανίχνευση κρυστάλλων ως 1 μm και εξετάζονται περίπου 10.000 πεδία για την ανάλυση ενός δοκιμίου με 2,5 εκ. σε διάμετρο. Σε αντίθεση, η μεγένθυση της τάξεως 200X χρειάζεται για την ανίχνευση ορυκτών άνω των 5 μm ενώ εξετάζονται 500 πεδία για την ανάλυση ενός δοκιμίου με 2,5 εκ. σε διάμετρο.

#### 1.6. Η Αξία της Κοιτασματολογίας

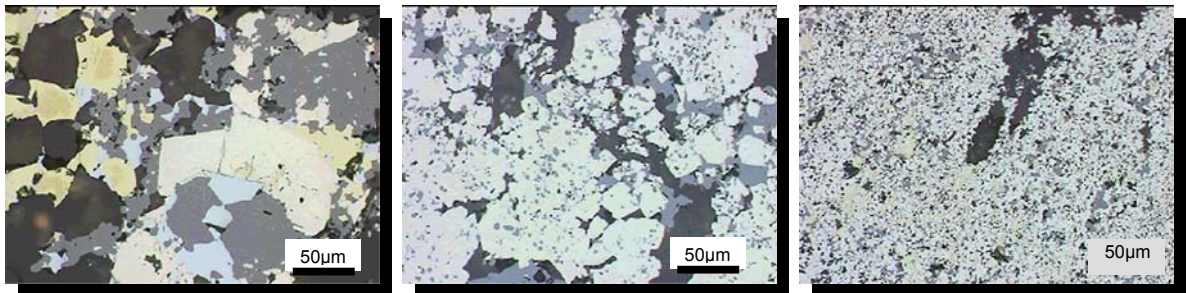
Η εφαρμογή της κοιτασματολογίας στις μεταλλουργικές διεργασίες είναι η εφαρμογή γνώσεων της ορυκτολογίας, γεωχημείας, ορυκτοχημείας που είναι σημαντικές για την αξιολόγηση των μεταλλευμάτων στο εργαστήριο. Η εφαρμογή της κοιτασματολογίας συμβάλει στην παροχή ποσοτικών και ποιοτικών ορυκτολογικών δεδομένων με ακρίβεια και ορθότητα (e.g., QEM\*Scan). Αυτές οι πληροφορίες συνοψίζονται στις σημαντικές διαφορές διακύμανσης του μεταλλεύματος, πολύτιμων ορυκτολογικών στοιχείων, στην ορυκτολογική χαρτογράφηση, διαγνωστικά και προβλέψεις στις μεταλλουργικές διεργασίες. Η κοιτασματολογική / ορυκτολογική έρευνα είναι ένας απαραίτητος κρίκος για την σύνδεση γεωλογικών και μεταλλουργικών διεργασιών. Παρέχει ένα ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό και επεξήγηση φυσικών και χημικών παραμέτρων, και παροχή πληροφοριών στις μεταλλουργικές διεργασίες των μεταλλευμάτων.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Μεταλλικών Ορυκτών

### 2. Ιστολογικός Χαρακτηρισμός Μεταλλικών Ορυκτών στις Μεταλλουργικές Διεργασίες

Η κύρια ανάγκη για μια επιτυχή μεταλλουργική επεξεργασία είναι η ακριβής λειοτρίβιση του μεταλλεύματος ώστε να απελευθερωθούν τα οικονομικά ορυκτά από τα στείρα για να επιτευχθεί υψηλή ανάκτηση ορυκτών αλλά και μετάλλων. Η ανάκτηση ορυκτών εξαρτάται από τον βαθμό απελευθέρωσης και της έκθεσης/αποκάλυψης (π.χ., κατά την επίπλευση) οικονομικών ορυκτών ώστε μια διεργασία να καταστεί επιτυχής. Η περίπτωση της απελευθέρωσης η έκθεσης ορυκτών εξαρτάται από τα ιστολογικά χαρακτηριστικά, π.χ., μέγεθος κόκκων, κρυσταλλικότητα και βαθμός δέσμευσης των ορυκτών μεταξύ τους (Σχήμα 2-1). Γίνεται αντιληπτό ότι αυτές οι σχέσεις έχουν μεγάλη επίδραση στο σχεδιασμό των μεταλλουργικών διεργασιών σε ένα μέταλλευμα (<sup>18</sup>).

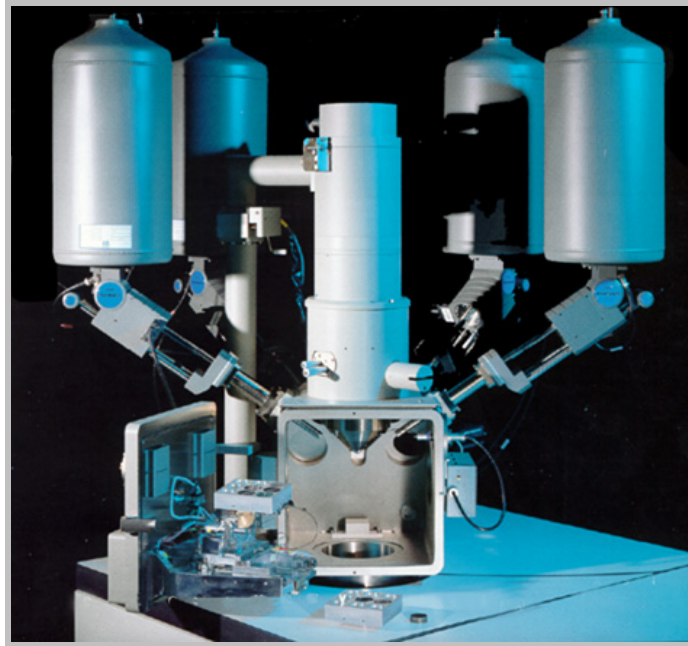


**Σχήμα 2-1.** Ιστοί μεταλλικών ορυκτών.

Φαίνονται χαλκοπυρίτης, σιδηροπυρίτης, γαληνίτης, και στείρα ορυκτά, να μεταβάλλονται από χοντρόκοκκα και απλούς ιστολογικούς ιστούς σε λεπτόκοκκα και πολύπλοκους ιστούς.

#### 2.1. Χαρακτηρισμός Μεταλλεύματος

Ο χαρακτηρισμός ενός μεταλλεύματος περιλαμβάνει ορυκτολογικές μεθόδους και την εφαρμογή τους στις μεταλλουργικές διεργασίες. Μελετιούνται οι γεωχημικές διακυμάνσεις, και οι διαφορές σε παρόμοιες αλλά και διαφορετικές λιθολογικές ενότητες. Τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά είναι απαραίτητα για την σύνδεση της κοιτασματολογίας, γεωλογικής εξερεύνησης και μεταλλουργίας.



**Σχήμα 2-2.** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (QEM-Scan) με 4 φασματογράφους (spectrometers).

### **2.1.1 Μέθοδοι και επιστημονικά όργανα για τον χαρακτηρισμό μεταλλευμάτων**

Το Qem\*Scan (Quantitative Electron Scanning Microscope) (Σχήμα 13) έχει τη δυνατότητα να προσφέρει:

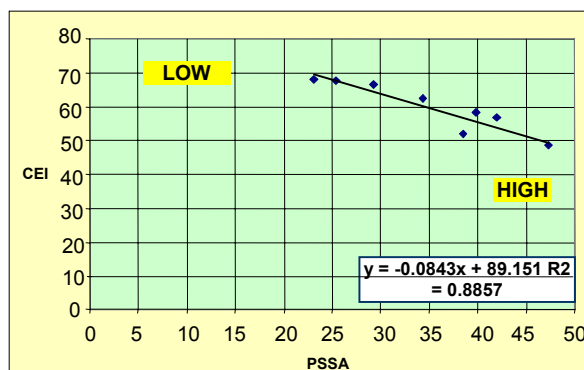
- Ταξινόμηση Συμφύσεων (Middling Ratings)
- Οπτική Ταξινόμηση (Optical Classification)
- Ποσοστό % ορυκτών (Modal Abundance)

### **2.1.2 Quantitative Evaluation of Minerals Using SCANning Electron Microscopy**

Ένα τυπικό αναλυτικό όργανο είναι και το Leo 440 SEM το οποίο διαθέτει; Backscatter Electron (BE) Detector, Secondary Electron (SE) Detector, 4 X-ray Detectors with Light Element Capability, Cambridge ISIS X-ray Analyzer, CSIRO operating software and hardware (Σχήμα 2-2). Μπορεί να δίνει ποσοτικές μετρήσεις (Quantitative Measurements), μοναδικές αμερόληπτες μετρήσεις π.χ., ειδική εμφάνιση

περιοχής ορυκτού (Phase Specific Surface Area” - PSSA). Ο παράγοντας PSSA (Phase Specific Surface Area) είναι η επιφάνεια εμφάνισης ενός ορυκτού την οποία διαιρούμε με τον όγκο του ορυκτού στο δείγμα. PSSA χρησιμοποιείται σαν δείκτης ιστολογικού χαρακτηρισμού. Υψηλές τιμές PSSA σημαίνουν μικρό μέγεθος κόκκων και πολύπλοκες σχέσεις. Ένας σημαντικός παράγοντας κατά την αξιολόγηση στοιχείων είναι το CEI  $[(C-F)*R/(100-F)]$ , όπου C: συγκέντρωση ενός ορυκτού σε ένα συμπύκνωμα, F είναι η συγκέντρωση του ορυκτού στο δείγμα τροφοδοσίας (feed), και R είναι η μετρήσιμη ανάκτηση του ορυκτού.

Το PSSA σχετίζεται με την μεταλλουργική συμπεριφορά του ορυκτού κατά τις διάφορες διεργασίες. Το PSSA παρέχει αμερόληπτες μετρήσεις μεγέθους κόκκων. Τα Σχήματα 2-3 και 2-4 υποδεικνύουν πραγματικά παραδείγματα συσχέτισης CEI και PSSA από το κοιτάσμα San Nicolas του Μεξικού.



**Σχήμα 2-3.** Σχέσεις CEI και PSSA από μετρήσεις με το QEM-Scan, από το κοιτάσμα San Nicolas, Μεξικό.

### 2.1.3 Μέθοδοι και επιστημονικά όργανα για τον χαρακτηρισμό μεταλλευμάτων PSSA – τα όρια της μεθόδου

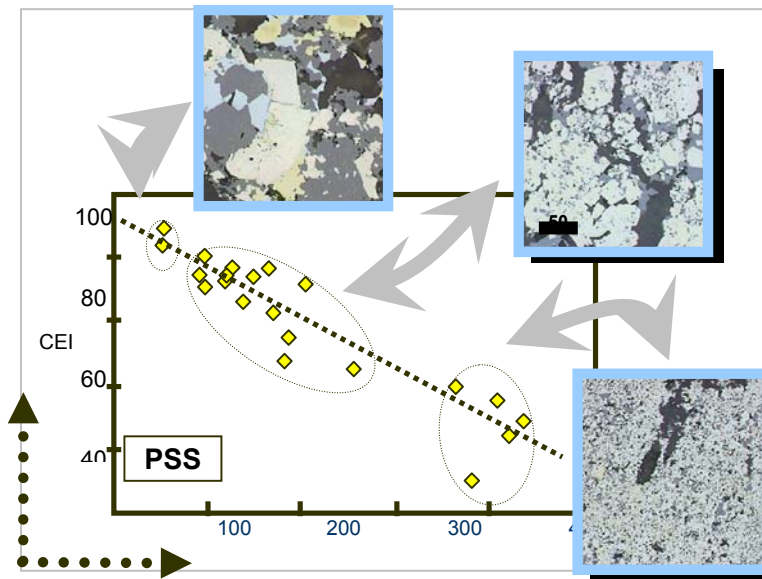
Ένα από τα όρια της συγκεκριμένης ιστολογικής ανάλυσης είναι ότι περιγράφει μια μόνο αξία, π.χ., PSSA = 300. Η αξία περιγράφει το μέσο όρο της ιστολογικής πολυπλοκότητας, αλλά δεν εξασφαλίζει την πλήρη κατανομή των διαφόρων ιστολογικών τύπων και διακυμάνσεων σε ολόκληρο το δείγμα. Για παράδειγμα, ένα δείγμα το οποίο έχει συνεχή και συγκεκριμένη αξία PSSA ~ 300 για όλους τους κόκκους, αναμένεται να ανταποκριθεί μεταλλουργικά διαφορετικά από ένα άλλο δείγμα το οποίο έχει ένα π.χ., PSSA ανάμεικτο της τάξεως 50:50 των 100 και 500.

### 2.1.4 Ταξινόμηση συμφύσεων (middling ratings)

Αποτελεί ένα ιστολογικό δείκτη ο οποίος δείχνει τη συνολική πολυπλοκότητα των ορυκτών σε ένα δείγμα. Παρουσιάζει το μέσο όρο τιμής πολυπλοκότητας, έχει καθορισμένες εφαρμογές αλλά η μέθοδος είναι υποκειμενική.

**Πίνακας 2-1.** Ταξινόμηση των συμφύσεων

Συμφύσεις	Αξιολόγηση	Βαθμός Απελευθέρωσης	Οπτικός Υπολογισμός του Μεγέθους & Ποσοστού των κόκκων των ορυκτών
Πολύ Απλές	0	Τέλεια (>90%)	Ελεύθεροι κόκκοι >90% M (35-75 μm) ως 10% C (75-150 μm)
Απλές	1	Πολύ Καλή (80-90%)	90% M-C (>75 μm) και F (25-50 μm) συμφύσεις και εγκλείσματα. Ευθείες και ομαλές επαφές κρυστάλλων, με ελάχιστη αλληλο-διείσδυση.
Απλές ως Μέτριες	2	Καλή (70-80%)	70-90% M-C (>50 μm) και 10-30% F (<25-50 μm) μερικά ποσοστά συμφύσεων και εγκλείσματα. Ευθείες, ομαλές αλλά και κυρτές επαφές κρυστάλλων, με μερικά ποσοστά αλληλο-διείσδυσης.
Μέτριες	3	Φτωχή ως Καλή (60-70%)	50% M (25-50 μm) και 30-40% F (18-35 μm) αυξημένα ποσοστά συμφύσεων και εγκλείσματα. Αυξημένα ποσοστά κυρτών και ανώμαλων επαφών κρυστάλλων, με αυξημένα ποσοστά αλληλο-διείσδυσης.
Μέτριες ως Πολύπλοκες	4	Φτωχή (50-60%)	50-75% M (25-50 μm) και 30-40% F (5-18 μm) υψηλά ποσοστά πολύπλοκων συμφύσεων και εγκλείσματα. Υψηλά ποσοστά κυρτών και ανώμαλων επαφών κρυστάλλων, με αυξημένα ποσοστά έντονης αλληλο-διείσδυσης.
Πολύπλοκες	5	Πολύ Φτωχή (<50%)	Έντονη αλληλο-διείσδυση κρυστάλλων, με λεπτόκοκκα εγκλείσματα (<10 μm) .

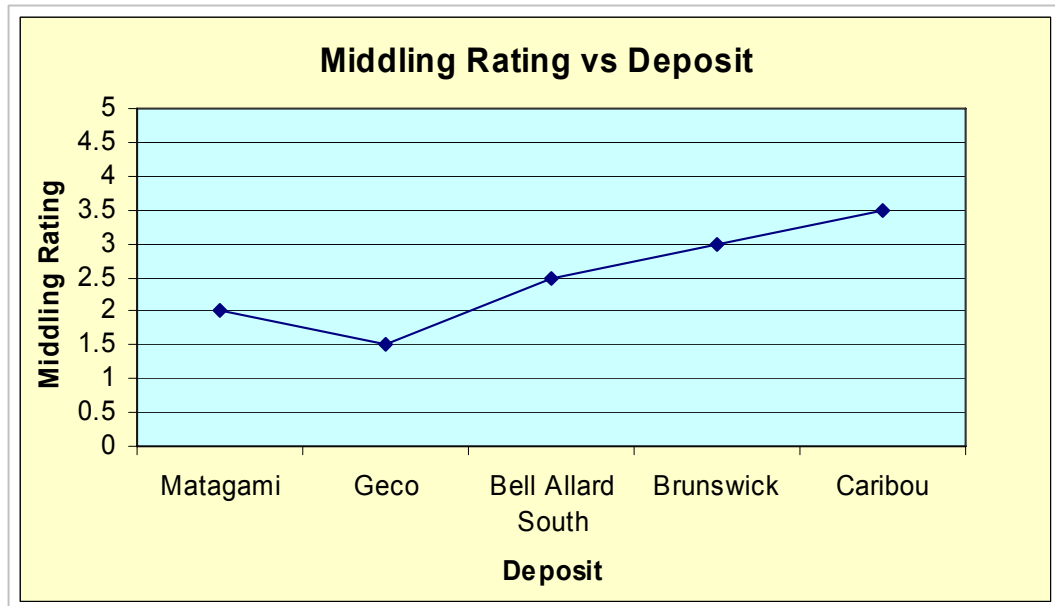


**Σχήμα 2-4.** Σχέσεις CEI και PSS από μετρήσεις με το QEM-Scan. Από το κοιτάσμα San Nicolas, Μεξικό. Φωτογραφίες αντιπροσωπευτικών ιστών του κοιτάσματος προβάλλονται στο διάγραμμα.

Ο ιστολογικός δείκτης πολυπλοκότητας είναι αποτέλεσμα οπτικής αξιολόγησης των ιστών των μεταλλικών ορυκτών μεταξύ τους αλλά και με τα στείρα ορυκτά. Οι διάφορες σχέσεις φαίνονται στον Πίνακα 2-1 και στα Σχήματα 2-4 και 2-5.



**Σχήμα 2-5.** Ιστολογικοί τύποι και δείκτες πολυπλοκότητας από το κοιτάσμα Lady Lawretta, Australia.



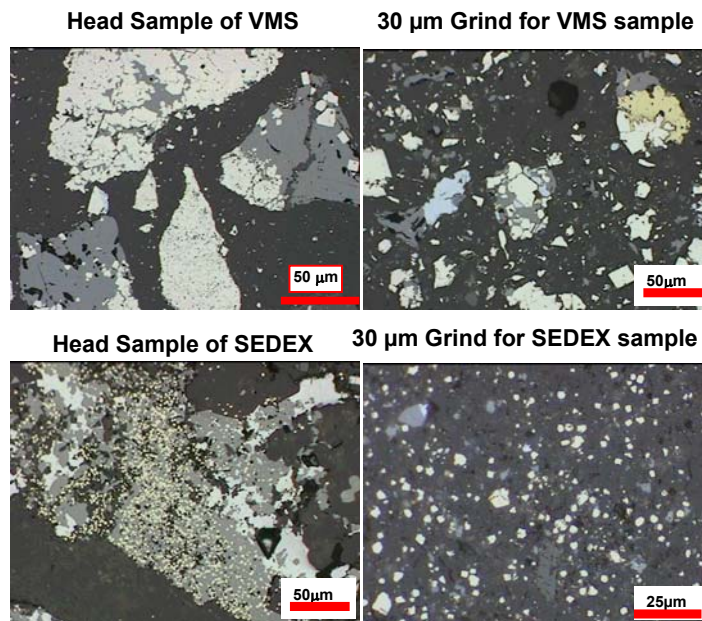
**Σχήμα 2-6.** Ιστολογικός δείκτης πολυπλοκότητας για 5 διαφορετικά μεταλλεύματα.

### 2.1.5 Επεξηγήσεις

Οι τελικές αξίες από την ιστολογική ανάλυση πρέπει να μελετηθούν σαν κάτι παραπάνω από απλά νούμερα. Για παράδειγμα, δυο δείγματα του ίδιου μεταλλεύματος μελετήθηκαν ως προς την ιστολογική τους πολυπλοκότητα (βλέπε Πίνακα 2-2). Το αρχικό συμπέρασμα ήταν ότι το Δείγμα 2 έχει υψηλότερο βαθμό πολυπλοκότητας για τα πιο οικονομικά ορυκτολογικά ζευγάρια, από ότι το Δείγμα 1, συνεπώς στο Δείγμα 2 αναμένεται χαμηλότερη ανάκτηση. Όμως συμβαίνει το αντίθετο καθώς το Δείγμα 2 έχει υψηλότερο βαθμό ανάκτησης. Η επανεξέταση των αρχικών δειγμάτων έδειξε ότι το Δείγμα 2 αποτελείται από 40% στείρα ορυκτά ενώ το Δείγμα 1 από <10% στείρα. Έτσι υπολογίστηκε, με βάση του ειδικού βάρους του σφαλερίτη και το % ποσοστό του στα δείγματα, ότι η ο δείκτης πολυπλοκότητας στο Δείγμα 2 είναι χαμηλότερος από αυτόν στο Δείγμα 1, συνεπώς τα μεταλλουργικά αποτελέσματα μπορούσαν να είχαν προβλεφθεί (Σχήμα 2-7) με τη σωστή ορυκτολογική μελέτη εξ' αρχής.

Πίνακας 2-2. Ιστολογική πολυπλοκότητα δυο δειγμάτων ως προς το σφαλερίτη

Δείγμα	Sphalerite Middling Rating		
	Sph-Ga <sup>1</sup>	Sph-Py	Sph-Nop
Δείγμα 1	3.2	3.6	2.8
Δείγμα 2	4	4.2	3.5



Σχήμα 2-7. SEDEX και VMS κοιτάσματα.

Στο κοιτάσμα τύπου SEDEX οι συμφύσεις Sph-Py αποτελούνται από μικρούς κόκκους Py σε Sph, που σημαίνει ότι υπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό έκθεσης επιφάνειας πλούσια σε Sph, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με το μέταλλευμα τύπου VMS (volcanic massive sulfides). Στο κοιτάσμα SEDEX (Sedimentary Exhalative Deposit) το μέταλλευμα απελευθερώνεται σχετικά εύκολα, και ανακτάται ένα καλό συμπύκνωμα σε πρώτη φάση (rougher concentrate) και γενικά η συνολική ανάκτηση είναι καλή. Αντίθετα στο μέταλλευμα τύπου VMS, είναι δύσκολο να ανακτηθούν τα ορυκτά διότι ένα σημαντικό ποσοστό Sph παραμένει σαν εγκλείσματα ή συμφύσεις και μετά τη λειοτριβίση του μεταλλεύματος στα 30 μm.

### 2.1.6 Οπτικός χαρακτηρισμός

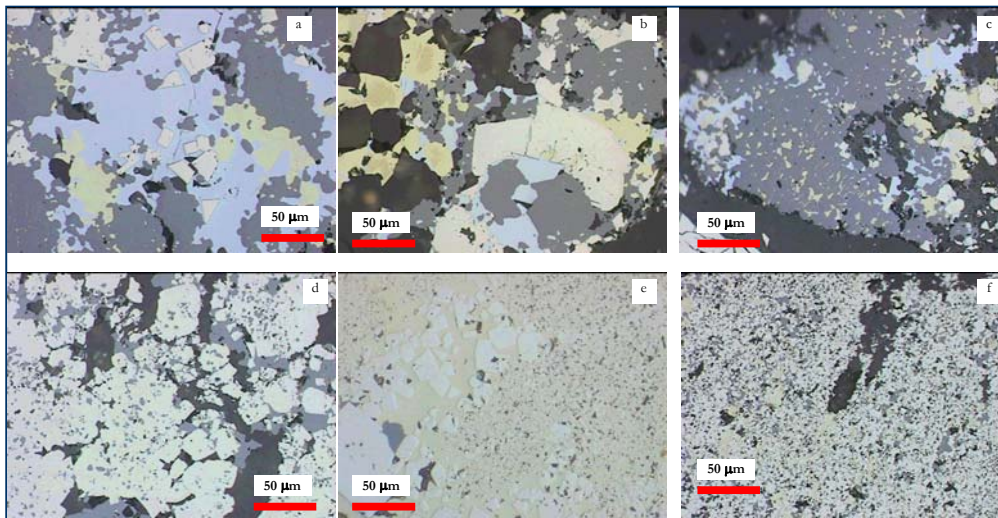
❖ Αποτελεί μια «Γεωμετρική Ταξινόμηση Συμφύσεων Ορυκτών» (Σχήμα 2-8).

❖ **Απλές συμφύσεις:** τα ορυκτά χαρακτηρίζονται από δυαδικού τύπου συμφύσεις (2 διαφορετικά ορυκτά) ευθεία με ελαφρώς καμπυλωμένα και κυρτά όρια των κρυστάλλων, με αμελητέα αλληλο-διείσδυση και απλά κλειδώματα. Η απελευθέρωση

<sup>1</sup> Sph:σφαλερίτης, Ga: γαληνίτης, Py:σιδηροπυρίτης, Nop: στείρα ορυκτά.

τους αναμένεται πολύ υψηλή.

❖ **Μέτριες συμφύσεις:** τα ορυκτά χαρακτηρίζονται από δυαδικού και τριαδικού τύπου συμφύσεις (2 και 3 διαφορετικά ορυκτά) με μέτρια καμπυλωμένα και κυρτά όρια των κρυστάλλων των ορυκτών, με μέτρια αλληλο-διδείσδυση και αλληλο-κλειδώσεις. Η απελευθέρωση τους αναμένεται μέτρια (Ιστοί mottled, spotty, concentric, planar, and sandwich-type locking).



**Σχήμα 2-8.** Ιστολογικός χαρακτηρισμός διαφόρων τύπων μεταλλευμάτων.

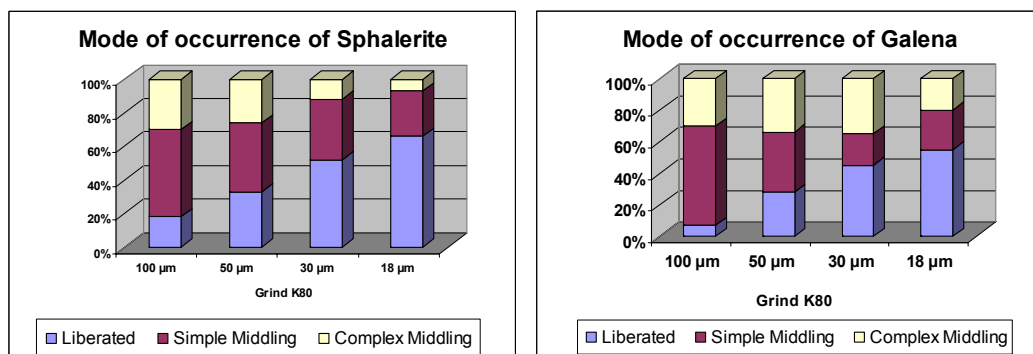
❖ **Πολύπλοκες:** τα ορυκτά χαρακτηρίζονται από τριαδικού κυρίως και λιγότερο δυαδικού και τύπου συμφύσεις με πολύπλοκες αλληλο-διδείσδυσεις και κλειδωτά. Η απελευθέρωση τους αναμένεται φτωχή και δύσκολη. (Ιστοί περιλαμβάνουν characterized as γραφική (graphic), μυρμικιτική (myrmekitic), διάσπαρτη (disseminated), απομειξίσεις (exsolutions), scalloped, drop-like and colloform-layered interlocking).

## 2.2. Η Επίδραση της Λειοτρίβησης στο Βαθμό Απελευθέρωσης των Κρυστάλλων

Οι πολύπλοκες ιστολογικές συμφύσεις χρειάζονται λειοτρίβηση σε χαμηλότερα μεγέθη, ώστε να αυξηθεί ο βαθμός απελευθέρωσης. Όμως υπάρχουν όρια ως προς το μέγεθος λειοτρίβησης. Γενικά, λειοτρίβηση κάτω την 10 μm δεν θεωρείται πρακτική



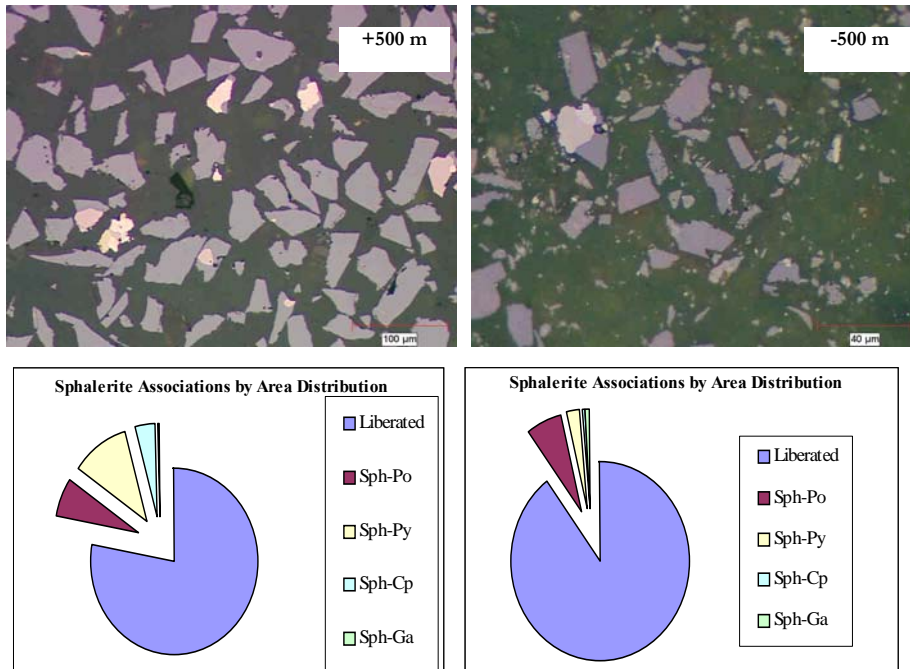
εξάσκηση στα ορυχεία. Το Σχήμα 2-9 απεικονίζει την αλλαγή διαφόρων ιστολογικών κατηγοριών κατά την λειοτρίβηση ενός ήδη λεπτόκοκκου μεταλλεύματος λειοτρίβεται σε χαμηλότερα μεγέθη. Παρατηρείται ότι ο βαθμός απελευθέρωσης κατά τη λειοτρίβηση σε χαμηλότερα μεγέθη αυξάνεται λόγω της μετατροπής των απλών ιστολογικών συμφύσεων σε ελεύθερα ορυκτά. Οι πολύπλοκες συμφύσεις χρειάζονται λεπτόκοκκη λειοτρίβηση πριν μετατραπούν σε απλές συμφύσεις και τελικά να απελευθερωθούν. Μόνο όταν η λειοτρίβηση έγινε γύρω στα 20  $\mu\text{m}$  διακρίθηκε κάποια αλλαγή στο ποσοστό των πολύπλοκων ιστολογικών χαρακτηριστικών, π.χ. στον γαληνίτη.



**Σχήμα 2-9.** Απελευθερωμένα, συμφύσεις και εγκλείσματα σφαλερίτη και γαληνίτη.

### 2.3. Ποσοτική Ανάλυση Δειγμάτων

Το QEM\*Scan μπορεί να παρέχει: (α) σημειακή ανάλυση – παρέχει μόνο ποσοστά ορυκτών; (β) linear intercept analysis – δίνει στοιχεία συσχέτισης ορυκτών και μεγέθους, καθώς και την περιοχή επιφάνειας ανα μονάδα όγκου (surface area per unit volume), και (γ) ανάλυση επιφάνειας (area analysis) – δίνει ποσοστά ορυκτών, μεγέθη, στοιχεία σχετικά με τον βαθμό απελευθέρωσης, και άλλα χαρακτηριστικά διαγνωστικής φύσης, π.χ., πολυπλοκότητα δυαδικών και τριαδικών σύνθετων κόκκων.



**Σχήμα 2-10.** Ποσοτική ανάλυση ορυκτών σε μεταλλουργικά δείγματα.

Το Οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να παρέχει (α) Μετρήσεις ανά κόκκο, (β) Σημειακή μέτρηση, (γ) Ψηφιακή Ανάλυση (Image Analysis), και (δ) Ανάλυση Επιφάνειας. Το Σχήμα 2-10 και ο Πίνακας 2-3 υποδεικνύουν τα αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης σφαλερίτη (Sph), μαγνητοπυρίτη (Po), σιδηροπυρίτη (Py), χαλκοπυρίτη (Cp) και γαληνίτη (Ga) και των συμφύσεων του σε μεταλλουργικά προϊόντα από εργοστάσιο σφαλερίτη ορυχείου της εκμεταλλευτικής εταιρείας Noranda, κεντρικός Καναδάς.

**Πίνακας 2-3.** Αποτελέσματα ποσοτικών αναλύσεων.

	<b>+500 mesh (96.2% sph)</b>	<b>-500 mesh (96.0% sph)</b>
Liberated	77.8	89.6
Sph-Po	7.0	6.8
Sph-Py	11.1	2.3
Sph-Cp	3.8	0.6
Sph-Ga	0.3	0.7
Total	100	100

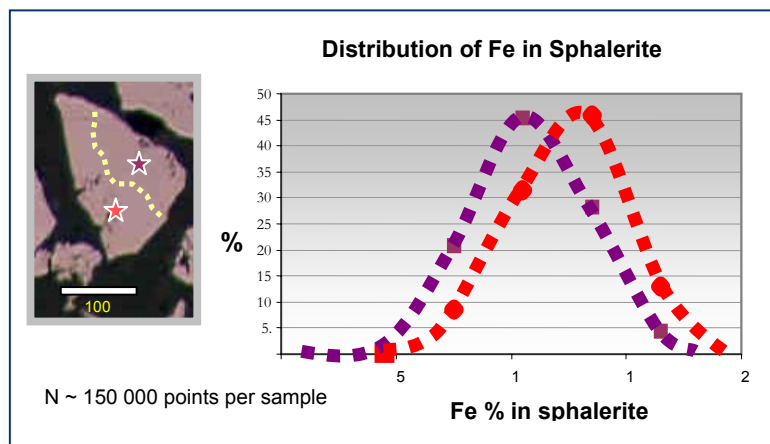
#### 2.4. Κατανομή Στοιχείων

- Πολύπλοκες ορυκτολογικές και χημικές συνθέσεις εμφανίζουν όχι μόνο τα πετρώματα αλλά και τα διάφορα ορυκτά, π.χ., την παρουσία των ιδίων στοιχείων σε διαφορετικά ορυκτά. Έτσι επιβάλλεται η χημική ανάλυση των ορυκτών αυτών. Η ανάλυση απαιτεί την χρησιμοποίηση αναλυτικών χημικών μεθόδων, μικροσκοπίας, και ηλεκτρονικού μικροαναλυτή και υπολογισμό ισοζυγίων των στοιχείων αυτών. Αυτή παρέχει;
- Πληροφορίες της χημικής σύστασης ορυκτών.
- Αναγνώριση ιχνοστοιχείων σε στερεή διαλυτότητα, π.χ., Ag, Hg, Zn, Sn σε τετραεδρίτη-τεναντίτη, π.χ., ο σφαλερίτης μπορεί να περιέχει στη κρυσταλλική του δομή κυμαινόμενες ποσότητες στοιχείων όπως Fe, Mn, Hg, Cd, ενώ ο γαληνίτης Ag.
- Ιχνοστοιχεία για τα οποία απαιτείται υψηλότερη ακρίβειας, π.χ., Au σε σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη.
- Η παρουσία ιχνοστοιχείων ή σε μικρότερα ποσοστά μπορεί να αυξήσει οικονομικά την αξία ενός ορυκτού (μεταλλεύματος) ή και να την μειώσει. Για παράδειγμα, το στοιχείο Cd και Hg στο σφαλερίτη ή το Bi στο χαλκοπυρίτη θα ελαττώσουν την αξία τους, ενώ η παρουσία του Au στο σιδηροπυρίτη θα αυξήσει την συνολική του αξία.
- Στον Πίνακα 2-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κατανομής του υδραργύρου σε μια ποικιλία ορυκτών από το ορυχείο Eskay Creek, B.C., Canada (<sup>14</sup>).

Το Σχήμα 2-11 παρουσιάζεται η κατανομή του Fe wt.% σε σφαλερίτη από ορυχείο του Περού. Έτσι διαχωρίζεται σφαλερίτης ο οποίος περιέχει διαφορετικά ποσοστά σιδήρου στην δομή του. Αυτού του είδους οι πληροφορίες είναι σημαντικές κατά τον εμπλουτισμό του ορυκτού με επίπλευση.

Πίνακας 2-4. Κατανομή Hg – Eskay Creek (B.C., Canada)

Mineral	A (wt.%)	B (wt.%)	C (wt.%)
Cinnabar	50.1	37.3	40.3
Tetrahedrite	22.2	21.2	9.9
Sphalerite	24.7	32.1	38.2
Boulangerite	1.2	0.3	0.2
Zinkenite	0.8	1.0	2.0
Stibnite	0.8	2.8	3.1
Pyrite	0.2	4.4	3.7
Galena	-	1.0	1.8
Bournonite	-	-	0.7
Total	100.0	100.0	100.0



Σχήμα 2-11. Κατανομή Fe σε σφαλερίτη από το Περού.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΡΥΣΟΥ

#### 3. Εισαγωγή

**Η** εφαρμογή της Ορυκτολογίας αποτελεί ένα αναπόσπαστο μέρος στην έρευνα του χρυσού, αλλά και στις μεταλλουργικές διεργασίες. Ο χρυσός εμφανίζεται κυρίως αυτοφυής, αλλά και υπό μορφή κραμάτων και ενώσεων, κυρίως τελλουρίου. Ο υποмикροσκοπικός χρυσός ( $\varnothing < 1 \mu\text{m}$  σε διάμετρο, βρίσκεται σε μη ορατές μορφές. Αυτές περιλαμβάνουν χρυσό υπό μορφή στερεού διαλύματος (solid solution gold), κολλοειδούς μορφής μοριακό χρυσό (colloidal size gold), ο οποίος αναφέρεται και ως "συστάδα" (cluster gold) και προσροφημένο στην επιφάνεια άλλων κρυστάλλων (surface bound gold). Οι μεταλλευτικές εταιρείες και τα σύγχρονα μεταλλεία εκμεταλλεύονται συνήθως κοιτάσματα χαμηλής περιεκτικότητας (μερικά γραμμάρια ανά τόνο), στα οποία ο χρυσός είναι πολύ συχνά λεπτόκοκκος και τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του κοιτάσματος αρκετά πολύπλοκα. Αυτές οι δυσκολίες προκαλούν προβλήματα στον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του χρυσού και στις διεργασίες ανάκτησής του. Η ορθή γνώση των μορφών του χρυσού αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο όχι μόνο στην επιλογή της κατάλληλης μεθόδου ανάκτησής του, αλλά και στη βελτιστοποίηση των διαδικασιών ανάκτησής του. Επιπλέον παρέχει και πληροφορίες στην ανάπτυξη ενός γενετικού μοντέλου, το οποίο είναι σημαντικό για την περαιτέρω αναζήτηση και επαύξηση των αποθεμάτων.

Ορυκτολογικές μελέτες, οι οποίες συνδυάζονται με μεταλλουργικές δοκιμές, μπορεί να παρέχουν τα κατάλληλα μέσα για τη βελτίωση ανάκτησης του χρυσού, κυρίως μέσω της κατανόησης του τρόπου της απώλειάς του (<sup>19</sup>, <sup>20</sup>, <sup>21</sup>). Η εμπειριστατωμένη γνώση του υλικού τροφοδοσίας είναι ένας από τους σπουδαιότερους παράγοντες στην ανάκτηση του χρυσού.

Ως υλικό τροφοδοσίας χαρακτηρίζεται κάθε υλικό, το οποίο περιέχει χρυσό και μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία ανάκτησης του μετάλλου. Το υλικό τροφοδοσίας διαχωρίζεται σε πρωτογενές και δευτερογενές. Μερικά από τα πρωτογενή υλικά, με αυξανόμενο βαθμό δυσκολίας στην επεξεργασία, περιλαμβάνουν προσχωματικά/παλαιοπροσχωματικά στα οποία δεν απαιτείται λειοτρίβηση, οξειδωμένα, πλούσια σε άργυρο, σε σουλφίδια του Fe, και σε As, κοιτάσματα σουλφιδίων του Cu και

ανθρακικά. Τα δευτερογενή είναι προϊόντα συγκέντρωσης ή απόρριψης και προέρχονται από βαρυτικό διαχωρισμό, επίπλευση, τέλματα, προϊόντα αυτόκλειστων και εγκαταστάσεων καθαρισμού.

Από γενετική άποψη, τα μεταλλεύματα χρυσού χωρίζονται σε 4 μεγάλες κατηγορίες: (α) προσχωματικά/παλαιοπροσχωματικά, τα οποία είναι κοιτάσματα διάβρωσης και χαρακτηρίζονται από ελεύθερους κόκκους χρυσού και υψηλό λόγο Au/Ag, (β) μεσοθερμικά κοιτάσματα, τα οποία συνδέονται με θειούχα ορυκτά, τελλουρίδια και έχουν πολύπλοκους ιστούς, (γ) πορφυριτικά κοιτάσματα Au-Cu, τα οποία είναι χαμηλής περιεκτικότητας (<2 g/t) διάσπαρτου τύπου και βρίσκονται στα περιθώρια των άλω της εξαλλοίωσης πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu και (δ) επιθερμικά κοιτάσματα, τα οποία είναι αβαθή, προέρχονται από διεργασίες υδροθερμικών διαλυμάτων και χαρακτηρίζονται από χαμηλή μέχρι υψηλή θείωση.

### 3.1. Υλικό τροφοδοσίας

#### 3.1.1. Πρωτογενή μεταλλεύματα

- Η ανάκτηση του χρυσού είναι γενικά απλή διαδικασία στα **προσχωματικά μεταλλεύματα**. Όμως η μεγάλη κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού, η ανομοιόμορφη κατανομή του χρυσού, οι δυσκολίες δειγματοληψίας και η περιορισμένη ανάκτηση με βαρυτικές μεθόδους, δημιουργούν προβλήματα ανάκτησης, καθώς το όριο μεγέθους κόκκων είναι ~150 μm και η φυγοκεντρική συγκέντρωση μπορεί να γίνει μέχρι τα 10 μm.
- **Ελεύθερα λειοτρίβησης μεταλλεύματα:** είναι αυτά, στα οποία το 95% του χρυσού ανακτάται με κυάνωση, με χαμηλή κατανάλωση αντιδραστηρίου, ενώ απαιτείται λειοτρίβηση όχι πάνω του ~80% των 74 μm. Αυτά τα μεταλλεύματα απαντώνται κυρίως σε χαλαζιακές επιθερμικές φλέβες ή σε προσχωματικά κοιτάσματα (Tarkwa στη Ghana, Witwatersrand στη Νότια Αφρική, Jacobina στη Βραζιλία).
- **Οξειδωμένα μεταλλεύματα:** προέρχονται από ζώνες διάβρωσης θειούχων κοιτασμάτων. Η δομή των πετρωμάτων-ξειστών είναι πορώδης, γεγονός που τα καθιστά εύκολα στο φιλτράρισμα εκχύλισης σε σωρούς. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την οικονομική επεξεργασία μεταλλευμάτων χαμηλής περιεκτικότητας ή αποβλήτων, αλλά συνήθως συνοδεύεται με υψηλή κατανάλωση κυανίου (CN). Ενώ τα στείρα

- ορυκτά υδροξειδίων είναι διαλυτά, τα φυλλοπυριτικά (αργιλικά) δημιουργούν δυσκολίες στο φιλτράρισμα των διαλυμάτων.
- **Μεταλλεύματα πλούσια σε Ag** (>10 g/t Ag): Ο άργυρος στο ήλεκτρο παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό διύλισης, καθώς το ήλεκτρο πολύ εύκολα περιβάλλεται από ιόντα σουλφιδίων ή οξειδίων του Fe τα οποία εμποδίζουν την ανάκτηση του χρυσού. Ο άργυρος εμφανίζεται με τη μορφή ξεχωριστών ορυκτών (π.χ. τετραεδρίτης ή εσσίτης  $Ag_2Te$  με μικρό ποσοστό Au) και μπορεί να αλλοιώσει το μηχανισμό της διύλισης και κατά συνέπεια το σχεδιασμό ανάκτησης του χρυσού.
  - **Μεταλλεύματα θειούχου Fe**: αποτελούνται από σιδηροπυρίτη, στον οποίο ο χρυσός βρίσκεται ως πυρίμαχο συστατικό και απαιτείται εφαρμογή μιας καταστροφικής επεξεργασίας. Ο μαρκασίτης και ο μαγνητοπυρίτης δεν είναι σταθεροί κατά την κυάνωση και καταναλώνουν  $O_2$  και CN. Ο αρσενοπυρίτης, ο οποίος πολύ συχνά χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητες μέχρι και 15 kg/t Au, περιέχει χρυσό μέσα στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Το ορυκτό μπορεί να ανακτηθεί με επίπλευση, αλλά απαιτείται καταστροφική επεξεργασία για την απελευθέρωση του χρυσού (Giant Mine, Campbell Red Lake στον Καναδά, Fairview στη Νότια Αφρική, Sao Bento στη Βραζιλία, Villerange στη Γαλλία).
  - **Μεταλλεύματα θειούχων ορυκτών Cu**: πολύ συχνά είναι φορείς χρυσού (π.χ. πορφυριτικά κοιτάσματα Au-Cu), έχουν χαμηλή περιεκτικότητα/υψηλά αποθέματα και από αυτά προέρχεται το 5-10% της παγκόσμιας παραγωγής. Η ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος αποτελείται κυρίως από χαλκοπυρίτη, κοβελίνη, χαλκοσίνη, βορνίτη και κυπρίτη. Μεταλλεύματα χρυσού με >0.3% Cu υφίστανται επεξεργασία αρχικά με επίπλευση, ενώ αρκετά ορυκτά του χαλκού είναι διαλυτά σε αλκαλικά διαλύματα κυανίου.
  - **Τα ανθρακικά μεταλλεύματα** περιέχουν οργανικό άνθρακα, υδρογονάνθρακες και χουμικά οξέα. Ο κρυσταλλικός γραφίτης δεν απορροφά σύμπλοκα Au από το διάλυμα, αλλά μπορεί να ενεργοποιηθεί έπειτα από θέρμανση (roasting) (π.χ. Goldstrike, Carlin).

### 3.1.2. Δευτερογενή υλικά / μεταλλεύματα

Μερικά από αυτά περιλαμβάνουν.

- Τα **βαρυτικά συμπεκνώματα** είναι υλικά, τα οποία δεν έχουν σταθερή ή καθορισμένη σύσταση και συχνά περιέχουν μαγνητίτη, ιλμενίτη, ρουτίλιο, ζirkόνιο, σουλφίδια και θραύσματα χάλυβα. Ο χρυσός είναι ή αναμένεται να είναι ελεύθερος, ενώ εγκλείσματα λεπτόκοκκου χρυσού σε ρουτίλιο και ιλμενίτη δεν είναι ανακτήσιμα.
- **Συμπεκνώματα επίπλευσης:** είναι το αποτέλεσμα επίπλευσης, η οποία είναι μια αποδοτική διεργασία για τη συγκέντρωση αρκετών ορυκτών. Χρησιμοποιείται πολύ συχνά ως προ-συγκεντρωτικό βήμα για να μειωθεί ο όγκος του προς επεξεργασία υλικού. Ο χρυσός είναι υδροφοβικός και μπορεί να ανακτηθεί αποτελεσματικά με διάφορα αντιδραστήρια επίπλευσης. Οι ανακτώμενοι κρύσταλλοι από την επίπλευση έχουν μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 5-65 μm, ενώ σπανιότερα ξεπερνούν τα 100 μm.
- **Υλικό τελμάτων:** είναι απορρίμματα προηγούμενων διεργασιών εμπλουτισμού που περιλαμβάνουν βαρυτομετρικές μεθόδους, επίπλευση και κυάνωση. Οι οικονομικές απαιτήσεις επιβάλλουν επανεπεξεργασία των υλικών αυτών, ενώ το ποσοστό ανάκτησης του χρυσού κυμαίνεται σημαντικά.
- **Προϊόντα αυτόκλειστων:** περιλαμβάνουν υλικά πλούσια σε αιματίτη, λιγότερο πλούσια σε μαγνητίτη και μπορεί να περιέχουν αρσενικούχο σίδηρο, από αρσενοπυρίτη. Ο χρυσός σχηματίζει κράματα με διάφορα στοιχεία, όπως Pb, Sb, αναπτύσσει στρώματα οξειδίου του Fe ή μπορεί να βρίσκεται και με τη μορφή εγκλεισμάτων σε χαλαζία και έτσι δεν είναι διαθέσιμος για διύλιση. Οι μικροκρύσταλλοι που συλλέγονται σε φίλτρα ή κατά την ηλεκτροστατική καθίζηση είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκοι και δύσκολο να διαλυθούν.
- **Προϊόντα εγκαταστάσεων καθαρισμού:** είναι ιλύες ανόδου/καθόδου από ηλεκτροκαθαριστικές λειτουργίες και μπορεί να περιέχουν χρυσό (~2 kg/t) και άργυρο (30 κ.β.%).
- **Μεταλλουργικές σκουριές:** είναι χαμηλής πυκνότητας κλάσματα από λιωμένο μέταλλευμα. Η αναλογία Au/Ag εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της λειτουργίας των υψικαμίνων, από τη ροή χημικών παραγόντων και από τα εγκλείσματα στο υλικό καθαρισμού.



### 3.2. Χημικές Μορφές Χρυσού

#### 3.2.1. Ορυκτά του χρυσού και κράματα

Ο όρος «μορφές χρυσού» χρησιμοποιείται στην Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία για να περιγράψει τις διαφορετικές χημικές καταστάσεις, στις οποίες βρίσκεται ο χρυσός στα διάφορα μεταλλεύματα. Η πιο κοινή μορφή του χρυσού είναι αυτή των ορυκτών Πίνακα 3-1 <sup>(22)</sup>. Μερικά από τα κράματα του χρυσού, όπως το ήλεκτρο, περιέχουν υψηλά ποσοστά αργύρου (15-35% Ag). Τα τελλουρίδια του χρυσού απαντώνται συχνά, ενώ τα ορυκτά χρυσοκυπρίτης ( $Cu_3Au$ ), χρυσοστιβίτης ( $AuSb_2$ ) και άλλα κράματα με Bi, Pd, Hg σπανιότερα. Άλλες μορφές περιλαμβάνουν χρυσό υπό μορφή στερεού διαλύματος, κολλοειδή μεγέθους μοριακού χρυσού και χρυσό προσροφημένο στην επιφάνεια διαφόρων ορυκτών.

**Πίνακας 3-1.** Ορυκτά του χρυσού και κράματα με τροποποιήσεις κατά (7).

Κράματα χρυσού κ.α.		Τελλουρίδια χρυσού	
Αυτοφυής χρυσός (Native gold)	Au	Συλβανίτης (Sylvanite)	(Au,Ag) <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>
Ήλεκτρο (Electrum)	(Au,Ag)	Κοστοβίτης (Kostovite)	CuAuTe <sub>4</sub>
Κράματα χρυσού (Gold alloy)	(Au,Ag,Hg)	Καλαβερίτης (Calaverite)	AuTe <sub>2</sub>
(γ-χρυσός μείγμα υδραργύρου) γ-gold amalgam	(Au,Ag)Hg	Μοντμπραγίτης (Montbrayite)	(Au,Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
Γεισανίτης Weishanite	(Au,Ag) <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub>	Κρεννερίτης (Krennerite)	(Au,Ag)Te <sub>2</sub>
Χρυσοκυπρίτης (Auricupride)	Cu <sub>3</sub> Au	Πετζίτης (Petzite)	Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub>
Τετρα-Χρυσοκυπρίτης (Tetra-auricupride)	CuAu	Μπλιμπινκσίτης (Bilibinskite)	Au <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> PbTe <sub>2</sub>
Χρυσοστιβίτης (Aurostibite)	AuSb <sub>2</sub>	Μουθμαννίτης (Muthmannite)	(Ag,Au)Te
Ανυιίτης (Anuyiinite)	Au(Pb,Sb) <sub>2</sub>	Μπεζσμερνοβίτης (Bezsmertnovite)	Au <sub>4</sub> Cu(Te,Pb)
Μαλδονίτης (Maldonite)	Au <sub>2</sub> Bi	Μπογκντανοβίτης (Bogdanovite)	(Au,Te,Pb) <sub>3</sub> (Cu,Fe)
Ζβυαγγινσεβίτης (Zvyagintsevite)	(Pd,Pt,Au) <sub>3</sub> (Pb,Sn)	Μπακχορνίτης (Buckhornite)	AuPb <sub>2</sub> BiTe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Χουντσουνίτης (Hunchunite)	Au <sub>2</sub> Pb		
Γουαντζιανγγίτης (Yuanjiangite)	AuSn		
Θειούχος χρυσός		Σελινίδια χρυσού	
Ναγιαγγίτης (Nagyagite)	Pb <sub>5</sub> Au(Sb,Bi)Te <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	Φισχεσσερίτης (Fischesserite)	Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub>
Ουτενμπογααρδίτης (Uytenbogaardtite)	Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub>	Πετροβσκαίτης (Petrovskaitite)	AuAg(S,Se)
Κριντλείτης (Criddleite)	TlAg <sub>2</sub> Au <sub>3</sub> Sb <sub>10</sub> S <sub>10</sub>	Πενζχινίτης (Penzhinite)	(Ag,Cu) <sub>4</sub> Au(S,Se) <sub>4</sub>
Μπακχορνίτης (Buckhornite)	AuPb <sub>2</sub> BiTe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
Δευτερογενής χρυσός			
Οριαντιμονίτης (Aurantimonate)	AuSbO <sub>3</sub>		

### 3.2.2. Υπο-μικροσκοπικός χρυσός

Χρυσός υπό μορφή στερεού διαλύματος - Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε αρσενοπυρίτη και αναφερόταν σε χρυσό μη ορατό με το οπτικό μικροσκόπιο (<sup>23</sup>). Αυτή η μορφή είναι πυρίμαχη καθώς δεν ανακτάται εύκολα από τα ορυκτά-ξενιστές του (π.χ. σιδηροπυρίτης, αρσενοπυρίτης, εναργίτης, χαλκοπυρίτης) Πίνακα 3-2. Ο χρυσός εμφανίζεται κατά προτίμηση σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε αρσενοπυρίτη, όμως ο πιο κοινός ξενιστής είναι ο σιδηροπυρίτης. Αρκετές θεωρίες έχουν προταθεί για την παρουσία του χρυσού στην κρυσταλλική δομή του αρσενοπυρίτη, αλλά έχει γίνει γενικά αποδεκτό ότι βρίσκεται ως Au<sup>+</sup>. Επίσης παρατηρείται ότι όταν ο σιδηροπυρίτης είναι πλούσιος σε αρσενικό περιέχει αρκετό χρυσό (>1 ppm) (<sup>24</sup>). Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι στα διάφορα μεταλλεύματα, τα οποία περιέχουν παραπάνω από έναν μορφολογικό τύπο σιδηροπυρίτη, ο χρυσός γενικά περιορίζεται στις λεπτόκοκκες ποικιλίες του ορυκτού (<sup>22</sup>).

Κολλοειδής Χρυσός - Καθορίζεται ως υπομικροσκοπικός μοριακός χρυσός (100-5000 Å σε μέγεθος). Οι κύριοι ορυκτολογικοί φορείς του τύπου αυτού δίνονται στον

Πίνακα 3-4 (<sup>22</sup>).

**Πίνακας 3-2.** Ορυκτά-φορείς του χρυσού υπό μορφή στερεού διαλύματος.

Ορυκτό	Μέγιστη συγκέντρωση Au (ppm)
Αρσеноπυρίτης (FeAsS)	15.200
Σιδηροπυρίτης (FeS <sub>2</sub> )	13.200
Λολιγκίτης (FeAs <sub>2</sub> )	275
Λουζονίτης / εναργίτης (Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> )	418
Μαρκασίτης (FeS <sub>2</sub> )	1.000
Τεννανίτης (Cu <sub>9</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub> )	40
Τετραεδρίτης (Cu <sub>9</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> )	72
Χαλκοπυρίτης (CuFeS <sub>2</sub> )	7,7
Βορνίτης (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> )	<1

**Πίνακας 3-3.** Φορείς κολλοειδούς χρυσού.

Ορυκτό	Μέγιστη συγκέντρωση Au (ppm)
Σιδηροπυρίτης (FeS <sub>2</sub> )	2,800
Οξειδία του Fe	1,200
Μαρκασίτης (FeS <sub>2</sub> )	180
Αρσеноπυρίτης (FeAsS)	20

Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών - Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτη, γραφίτη) ανιχνεύθηκε και εκφράσθηκε ποσοτικά για πρώτη φορά με TOF-LIMS (<sup>24</sup>). Μικροκρύσταλλοι σιδηροπυρίτη από έναν αριθμό μεταλλευμάτων διαφορετικών γεωλογικών περιβαλλόντων περιέχουν χρυσό στην επιφάνεια τους προφανώς προσροφημένο από γενετικά διαλύματα. Αυτή η μορφή του χρυσού μπορεί να αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό (>10%) της συνολικής περιεκτικότητας του χρυσού σε μερικά μεταλλεύματα.

### 3.3. Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι τεχνικές μικροανάλυσης που χρησιμοποιούνται για να χαρακτηρίσουν και να εκφράσουν ποσοτικά υπομικροσκοπικό χρυσό περιλαμβάνουν (Πίνακας 3-4) M-PIXE (με όριο ανίχνευσης υπολογισμένο σε 2σ ~21-26 ppm), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, 0,1-0,3 ppm), ηλεκτρονικό μικροαναλυτή (40-200 ppm), TOF-LIMS (Time

of Flight Laser Ionization Mass Spectrometry, 1 ppm) και TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ionization Mass Spectrometry, 0,003 ppm), XPS (X-ray Photon Spectroscopy, 2.500 ppm) και Mossbauer Spectroscopy (100 ppm).

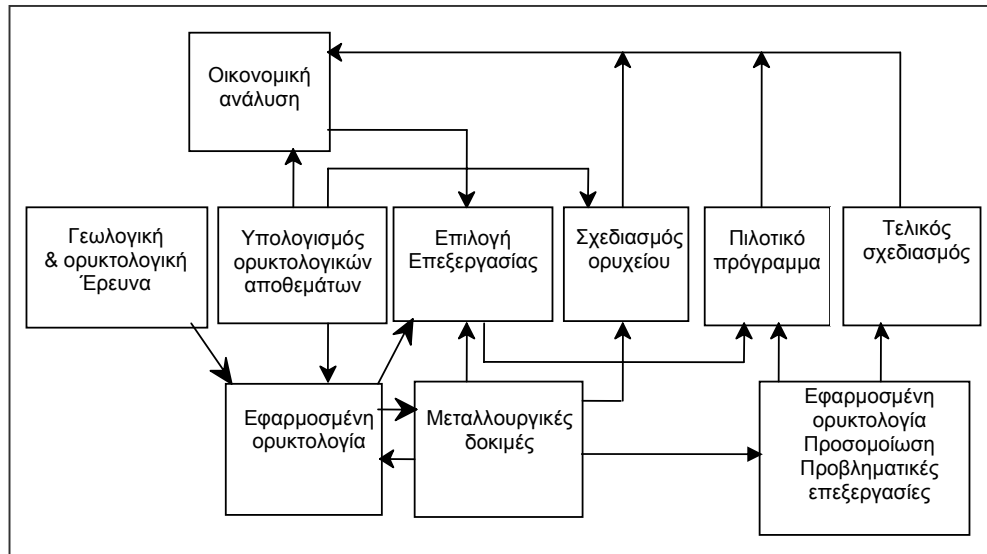
**Πίνακας 3-4.** Τεχνικές ανάλυσης και όρια ανίχνευσης.

Μέθοδος	Όριο ανίχνευσης (σε ppm)
M-PIXE	21-26
SIMS	0,1-0,3
EPMA	40-200
XPS	2,500
Spectroscopy	100
TOF-LIMS	1
TOF-SIMS	0,003

### 3.4. Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία

Η Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία θεωρείται ο κατεξοχήν επιστημονικός κλάδος που συνδέει τους γεωλόγους και μεταλλειολόγους για (α) την αναγνώριση ορυκτών του χρυσού, π.χ. αυτοφυή χρυσό, ήλεκτρο, πυρίμαχο κ.α., (β) τον προσδιορισμό της κατανομής κόκκων ανάλογα με το μέγεθος, π.χ. χοντρόκοκκος ή λεπτόκοκκος χρυσός από διάφορα συμπυκνώματα, (γ) τον χαρακτηρισμό ιστολογικών συμφύσεων, π.χ. χρυσός ως εγκλείσματα, ενδιάμεσα σε κόκκους, σε μικρές ρωγμές ή ελεύθερος και (δ) τον καθορισμό των σχέσεων με άλλα ορυκτά, π.χ. εγκλείσματα σε χαλαζία, σουλφίδια, οξειδία του Fe και ορυκτολογία στείρων ορυκτών (<sup>22</sup>).

Επομένως οι ορυκτολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τα όρια των κοιτασμάτων και τις μεταβολές της συγκέντρωσής τους, καθώς και τα μεταλλικά και στείρα ορυκτά, που βρίσκονται σε ένα κοίτασμα. Παράλληλα παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες κατά τη σχεδίαση, δοκιμή και λειτουργία ορυχείων, καθώς και την παρακολούθηση των τελμάτων (Σχήμα 3-1).



**Σχήμα 3-1.** Αλληλο-συσχετιζόμενες φάσεις στην ανάπτυξη ενός κοιτάσματος.

Η δημιουργία συνθέτων και αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, η λειοτρίβηση και ομογενοποίηση των δειγμάτων και η ανάλυση κλασμάτων ανά μέγεθος είναι σημαντικοί παράγοντες κατά την ορυκτολογική μελέτη, κυρίως στη Μεταλλουργία. Η μελέτη επίσης διαφόρων συμπυκνωμάτων παρέχει πληροφορίες ως προς τον βαθμό εμπλουτισμού και την αποτελεσματικότητά τους. Η κατανομή των μορφών του χρυσού και η σχέση τους με άλλα ορυκτά (ελεύθερος χρυσός, εγκλείσματα) έχει άμεση σχέση με τον βαθμό απελευθέρωσης και μπορεί εν μέρει να προβλέψει αποτελέσματα διαγνωστικών δοκιμών. Η ορυκτολογική κατανομή δεν μπορεί να προσδιοριστεί από απλές χημικές αναλύσεις δειγμάτων.

Σύγχρονες μέθοδοι περιλαμβάνουν αναλύσεις με EDS (Energy Dispersive Spectral Analysis), (όριο ανιχνευσιμότητας ~ 2.000 ppm), WDS (Wavelength Dispersive Spectral Analysis) (~200 ppm), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) (~1 ppm) και παρέχουν πληροφορίες αναφορικά με τη σύσταση. Οι μέθοδοι Auger Microscopy / TOF LIMS χρησιμοποιούνται για επιφανειακή ανάλυση. Οι μέθοδοι της ποσοτικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Quantitative Electron Microscopy) και της ψηφιακής ανάλυσης (Image Analysis) παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες για την κατανομή του χρυσού και τον συσχετισμό του με συνυπάρχοντα ορυκτά.

### 3.5. Παραδείγματα Μελετών

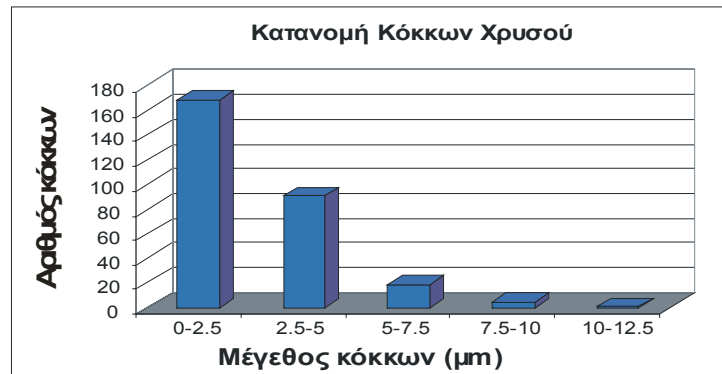
Τα ακόλουθα παραδείγματα ορυκτολογικών μελετών χρησιμοποιούνται για να παρουσιάσουν την πολυπλοκότητα των κοιτασμάτων χρυσού.

#### 3.5.1 Κοίτασμα - 1

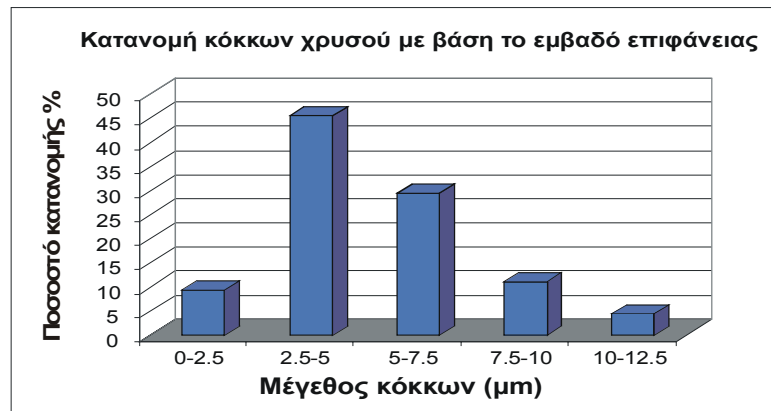
Μια ποικιλία δειγμάτων από 8 πυρήνες γεωτρήσεων προέρχονται από ένα τύπο κοιτάσματος πορφυριτικού Cu στην Χιλή, με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 1,41 ως 32,8 g/t Au. Τα δείγματα ομοιογενοποιήθηκαν με συγκεκριμένα βάρη από κάθε δείγμα γνωρίζοντας και τις αρχικές τους περιεκτικότητες. Το νέο πολύμεικτο δείγμα αφού προετοιμάστηκε από δείγματα λειοτριβήθηκε (-65 mesh) και υποβλήθηκε σε διαχωρισμό με βαρέα υγρά (SG 2,9). Πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις και ορυκτολογική εξέταση με οπτικό και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, για τον καλύτερο προσδιορισμό και χαρακτηρισμό του χρυσού.

Η πρώτη μελέτη εκπονήθηκε σε μια σειρά δειγμάτων από 8 πυρήνες γεωτρήσεων που προέρχονται από ένα κοίτασμα πορφυριτικού Cu στη Χιλή με περιεκτικότητες χρυσού, που κυμαίνονται από 1,41 ως 32,8 g/t Au. Τα δείγματα ομοιογενοποιήθηκαν με συγκεκριμένες αναλογίες από κάθε δείγμα πυρήνα, ενώ το νέο σύνθετο δείγμα λειοτριβήθηκε (-65 mesh) και υποβλήθηκε σε διαχωρισμό με βαρέα υγρά. Πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις και ορυκτολογική εξέταση για τον καλύτερο προσδιορισμό και χαρακτηρισμό του χρυσού.

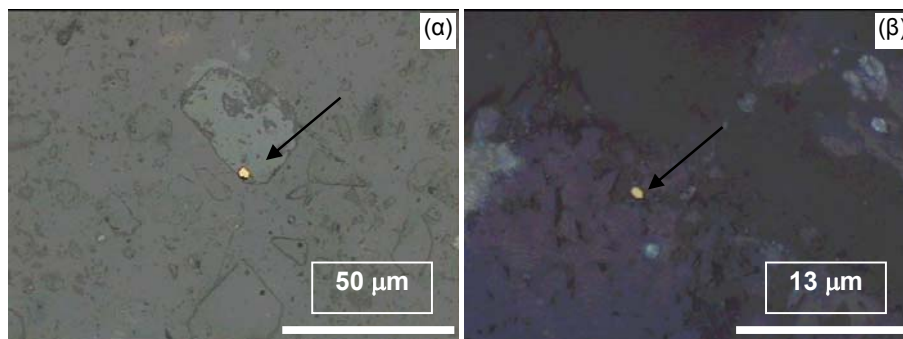
Η ορυκτολογική παραγένεση περιλαμβάνει χαλαζία, αλουμίτη και πολύ μικρά ποσοστά σουλφιδίων. Η συγκέντρωση του χρυσού ήταν σχετικά φτωχή στο βαρύ κλάσμα από τον διαχωρισμό με βαρέα διάμεσα (κυμάνθηκε από 1-21% του συνολικού ποσοστού χρυσού). Ο χρυσός εμφανίζεται κυρίως ως αυτοφυής, με ελάχιστα ποσοστά Ag, και έχει διάμετρο μικρότερη των 10 μm. Τα Σχήματα 3-2 και 3-3 υποδεικνύουν ότι παρόλο που ένας μεγάλος αριθμός κόκκων χρυσού (160) έχουν μέση διάμετρο <2,5 μm, αυτοί αντιπροσωπεύουν μόνο το ~6% του συνολικού χρυσού στο δείγμα. Ο χρυσός εμφανίζεται ελεύθερος και υπό μορφή εγκλεισμάτων σε χαλαζία και σε μικρές ρωγμές (Σχήμα 3-4).



**Σχήμα 3-2.** Κατανομή των κόκκων του χρυσού.  
Σε σχέση με τον συνολικό αριθμό τους από τα δείγματα που μελετήθηκαν από το Κοίτασμα-1.



**Σχήμα 3-3.** Κατανομή των κόκκων του χρυσού.  
Σε σχέση με το εμβαδό της επιφάνειάς τους από τα δείγματα που μελετήθηκαν από το Κοίτασμα-1.



**Σχήμα 3-4.** Εγκλείσματα λεπτόκοκκου χρυσού σε στείρα ορυκτά.

Από τα παραπάνω ορυκτολογικά στοιχεία συμπεραίνεται ότι η ανάκτηση του χρυσού με βαρυτομετρικές μεθόδους δεν είναι εφικτή, λόγω κυρίως του μεγέθους των κόκκων του. Οι μορφές ορυκτών του χρυσού, το μέγεθος και η κατανομή τους υποδεικνύουν γενικά καλή ανταπόκριση στην κυάνωση και ίσως στην εκχύλιση σε σωρούς (Πίνακας 3-5).

**Πίνακας 3-5.** Αποτελέσματα από μεταλλουργικές διεργασίες.

Feed	Cyan hr	K <sub>80</sub> (μm)	NaCN Kg/t	CaO Kg/t	%Rec Au	Residue Au (g/t)	Head (cal) Au, g/t
Κοίτασμα - 1	24	70	0.48	3.39	97.5	0.15	6.02
Κοίτασμα - 1	48	45	0.73	2.74	97.6	0.14	5.72
Κοίτασμα - 1	168	448	0.62	2.28	97.4	0.14	5.31

### 3.5.2 Κοίτασμα - 2

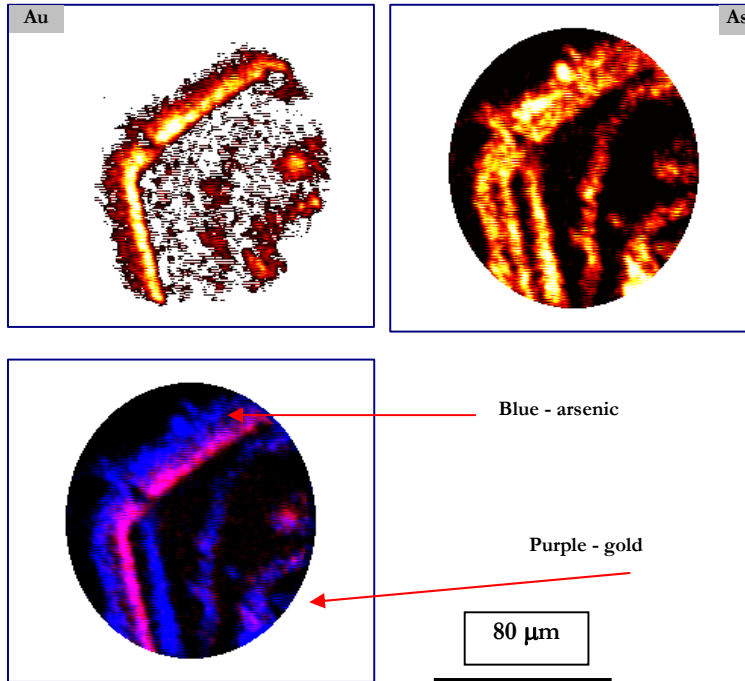
Σε αυτήν την περίπτωση εξετάστηκαν δείγματα που προέρχονται από τον ίδιο πορφυριτικό τύπο μεταλλεύματος, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, αλλά από διαφορετική κοιτασματολογική ζώνη με χαμηλότερες περιεκτικότητες χρυσού. Τα δείγματα ομοιογενοποιήθηκαν σε ένα σύνθετο δείγμα, το οποίο είχε περιεκτικότητα 2,6 g/t Au. Στη συνέχεια αυτό υποβλήθηκε σε διεργασίες απόπλυσης, επίπλευσης και κυάνωσης. Πραγματοποιήθηκε μικροσκοπική ανάλυση του αρχικού δείγματος και των διαφόρων προϊόντων επίπλευσης.

Η ορυκτολογική παραγένεση περιλαμβάνει χαλαζία, (λιγότερο) αλουνίτη και χαμηλότερα ποσοστά διαλυτών θειικών και θειούχων ορυκτών του Fe, σιδηροπυρίτη και ορυκτών του Cu συμπεριλαμβανομένου και του εναργίτη. Ο χρυσός παρατηρήθηκε στο μικροσκόπιο μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις σε ελεύθερη μορφή και το μέγεθος των κόκκων κυμαίνεται από 4 ως 40 μm (Σχήμα 3-5).

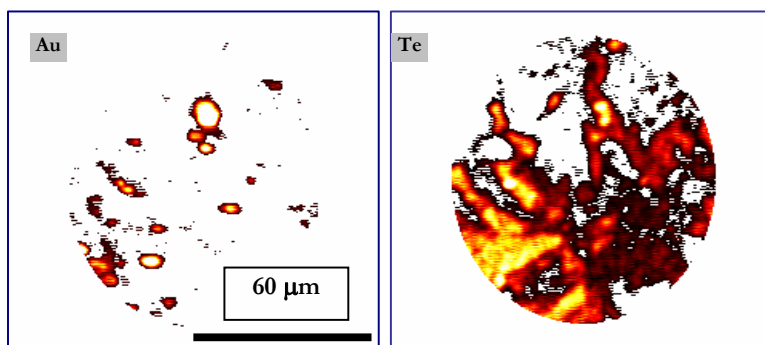
Κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη και εναργίτη αναλύθηκαν με τη μέθοδο SIMS. Η ανάλυση έδειξε ότι η περιεκτικότητα του χρυσού στον σιδηροπυρίτη κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 130 ppm και στον εναργίτη από 2 ως 300 ppm (Σχήματα 3-6 και 3-7). Με βάση το ποσοστό του σιδηροπυρίτη και εναργίτη υπολογίστηκε ότι ο πυρίμαχος χρυσός αποτελεί περίπου το 25 με 35% του συνολικού χρυσού στο δείγμα. Η παρουσία των υδατοδιαλυτών θειικών αλάτων του Fe είχε σημαντικές επιπτώσεις στην επεξεργασία του μεταλλεύματος



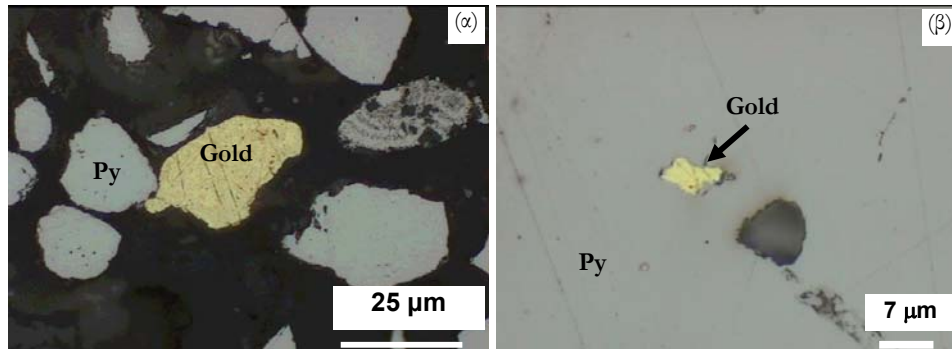
διότι: 1) απαιτείται υψηλή κατανάλωση ασβεστίου, και 2) παρατηρείται αλλαγή της κατανομής στο μέγεθος των κόκκων μετά την επαφή τους με νερό ή διαλύματα κυανίου.



**Σχήμα 3-5.** Κατανομή χρυσού (Au) και αρσενικού (As) σε σιδηροπυρίτη από ανάλυση με τη μέθοδο SIMS, από το Κοίτασμα-2.



**Σχήμα 3-6.** Κατανομή χρυσού (Au) και τελλουρίου (Te). Σε εναργίτη από ανάλυση με τη μέθοδο SIMS, από το Κοίτασμα-2.



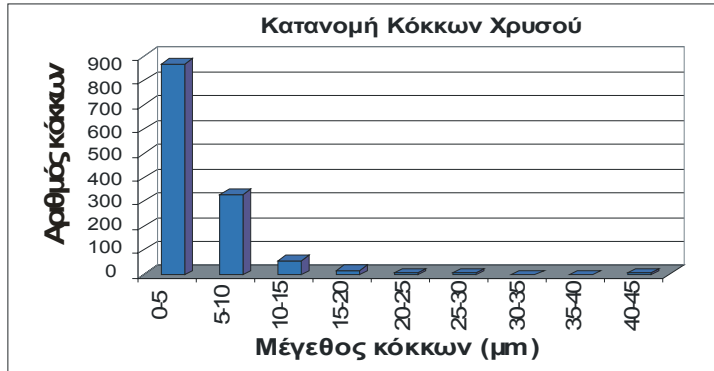
**Σχήμα 3-7.** Φωτογραφίες σε ανακλώμενο φως που υποδεικνύουν:

(α) ελεύθερους κόκκους χρυσού και (β) έγκλεισμα χρυσού σε σιδηροπυρίτη, από το Κοίτασμα-2.

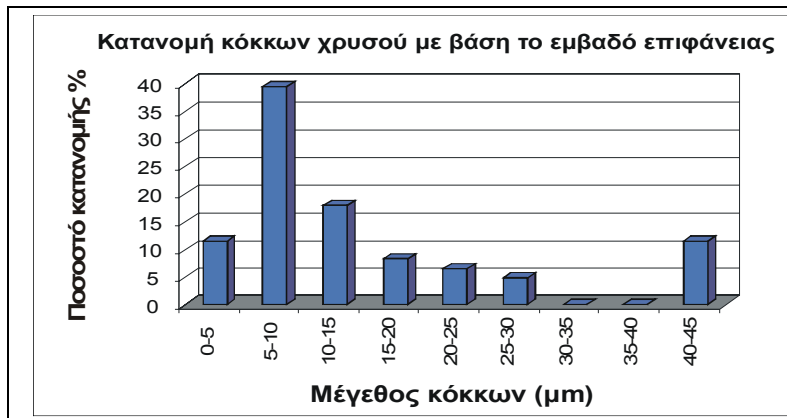
### 3.5.3 Κοίτασμα - 3

Αυτό το δείγμα προέρχεται από κοίτασμα μεσοθερμικού χρυσού πλούσιου σε αρσеноπυρίτη. Ένα ολικό δείγμα παρασκευάστηκε από δυο μεγαλύτερα δείγματα, με αρχικές περιεκτικότητες 5,15 και 29,7 g/t Au αντίστοιχα. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε λειοτρίβηση (-65 mesh) και βαρυτομετρικό διαχωρισμό με βαρέα διάμεσα. Ο προσδιορισμός της κατανομής του χρυσού έγινε με χημικές αναλύσεις και με μικροσκοπική ανάλυση. Σε μια σειρά δειγμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε σουλφίδια έγινε μικροσκοπική μελέτη και καταμέτρηση των κόκκων του χρυσού σε αντίστοιχα μεταλλογραφικά παρασκευάσματα.

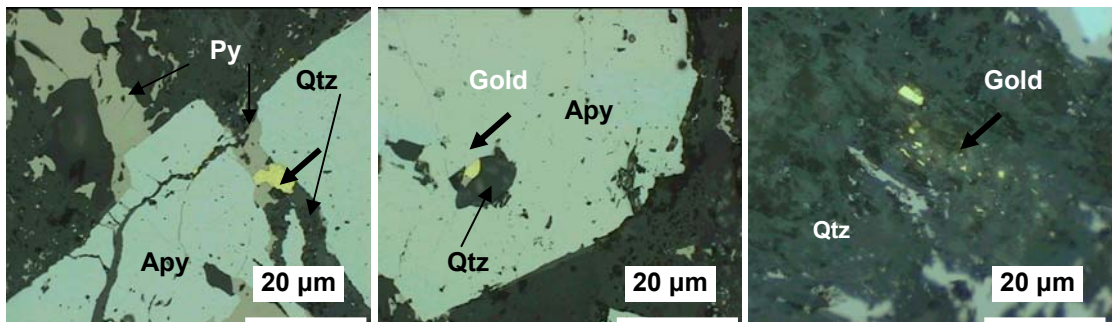
Η ορυκτολογική παραγένεση περιλαμβάνει στείρα ορυκτά, αρσеноπυρίτη, μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη, και διάφορα άλλα σουλφίδια σε μικρότερα ποσοστά. Τα κύρια ορυκτά του χρυσού περιλαμβάνουν αυτοφυή χρυσό και ήλεκτρο και το μέγεθος των κόκκων τους κυμαίνεται από <0,5 ως 56 μm (Σχήματα 3-8 και 3-9). Αυτά βρίσκονται ως λεπτόκοκκα εγκλείσματα κυρίως σε αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη, λιγότερο σε πυριτικά και ανθρακικά (Σχήμα 3-10) και συχνά σε μικρές ρωγμές ή μεταξύ άλλων ορυκτών.



Σχήμα 3-8. Κατανομή κόκκων χρυσού σε σχέση με τον συνολικό αριθμό τους: Από τα δείγματα που μελετήθηκαν, από το Κοίτασμα-3.

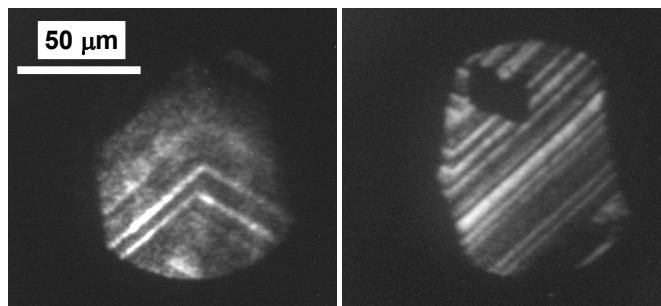


Σχήμα 3-9. Κατανομή κόκκων του χρυσού σε σχέση με το εμβαδό της επιφάνειάς τους από τα δείγματα που μελετήθηκαν από το Κοίτασμα-3.



Σχήμα 3-10. Φωτογραφίες σε ανακλώμενο φως: Που υποδεικνύουν (α) έγκλεισμα χρυσού μεταξύ χαλαζία, αρσеноπυρίτη και σιδηροπυρίτη, (β) έγκλεισμα χρυσού σε χαλαζία μέσα σε αρσеноπυρίτη και (γ) διάσπαρτους κόκκους χρυσού σε χαλαζία, από το Κοίτασμα-3.

Επιλεγμένοι κόκκοι σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη αναλύθηκαν με τη μέθοδο SIMS. Η περιεκτικότητα του Au στα ορυκτά αυτά κυμαίνεται από 0,59 ppm ως 41,93 ppm. Το Σχήμα 3-11) δείχνει ότι ο χρυσός συγκεντρώνεται κατά μήκος ζωνών ανάπτυξης του αρσеноπυρίτη. Υπολογίστηκε ότι με βάση τις αναλογίες του αρσеноπυρίτη και του σιδηροπυρίτη στο δείγμα, το ποσοστό του πυρίμαχου χρυσού αποτελεί περίπου το 10% του συνολικού ποσοστού του χρυσού. Για την ανάκτηση του πυρίμαχου χρυσού στον αρσеноπυρίτη και στον σιδηροπυρίτη προτάθηκε η περαιτέρω λειοτρίβηση, η συγκέντρωση (με επίπλευση) και η οξείδωση υπό πίεση ενός συμπυκνώματος τέτοιων σουλφιδίων.



**Σχήμα 3-11.** Οι εικόνες υποδεικνύουν την κατανομή χρυσού σε στερεή διαλυτότητα σε αρσеноπυρίτη.

### 3.6. Συνέπειες στην έρευνα εξερεύνησης χρυσού

Οι γεωλογικές μελέτες, δηλαδή η χαρτογράφηση, η δειγματοληψία και οι συστηματικές γεωτρήσεις, πρέπει να συνοδεύονται από συστηματικές ορυκτολογικές έρευνες. Οι ορυκτολογικές μελέτες μπορούν να βοηθήσουν στην αναγνώριση των διαφόρων λιθολογικών τύπων, την πετρογραφία, τον καθορισμό των ζωνών εξαλλοίωσης, την οριοθέτηση των γεωμετρικών δομών, των προσδιορισμό του μεγέθους των κοιτασμάτων, την ανάλυση των ερευνητικών στόχων. Επιπλέον παρέχουν κοιτασματολογικές πληροφορίες σχετικά με τις μορφές εμφάνισης του χρυσού. Τα γεωλογικά περιβάλλοντα των κοιτασμάτων χρυσού ποικίλλουν και έχουν άμεση σχέση με τις μορφές του χρυσού, τα όρια και την κατανομή των μετάλλων. Αυτά μπορεί να είναι φλέβες, ρήγματα, πτυχές και συσχετιζόμενες δομές. Οι κόκκοι χρυσού συνδέονται με σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη, καθώς και με θειούχα, θειικά και διάφορα στείρα

ορυκτά. Έτσι είναι σημαντικό να προσδιοριστεί και να διαφοροποιηθεί η σχέση μεταξύ ορατού και μη ορατού χρυσού.

### 3.7. Συνέπειες στη Μεταλλευτική

Τα αναφερόμενα παραδείγματα υποδεικνύουν ότι ο χρυσός εμφανίζεται με διαφορετικές χημικές μορφές, μέγεθος κόκκων και ιστολογικές ποικιλίες (ελεύθερος, εγκλείσματα). Ο χρυσός μπορεί να αποτελεί το κύριο προϊόν αλλά και παραπροϊόν σε πολλά μεταλλεύματα. Ο ακριβής ορυκτολογικός χαρακτηρισμός παρέχει μια ποσοτική κατανομή των φορέων του χρυσού με επιδράσεις όσον αφορά στην επιλογή μεταλλουργικών διεργασιών. Η ορυκτολογική έρευνα βοηθά στην ποσοτική έκφραση της κατανομής του χρυσού ανεξάρτητα από τον τύπο των δειγμάτων, π.χ. υλικό τροφοδοσίας, προϊόντα ορυχείων από επίπλευση, βαρυτομετρικό διαχωρισμό και συμβάλλει στη διαπίστωση των λόγων μερικής ανάκτησης και απώλειών του. Σε πολλά μεταλλεύματα, ποσοστό των απωλειών του χρυσού της τάξης του 10-20% μπορεί να ανακτηθούν από π.χ. τέλματα χωρίς την επιπλέον λειοτρίβηση του μεταλλεύματος.

### 3.8. Συμπεράσματα

Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι να δείξει την αξία της Εφαρμοσμένης Ορυκτολογίας, αλλά και των σύγχρονων μεθόδων ποσοτικής ανάλυσης στην έρευνα του χρυσού και στις μεταλλουργικές διεργασίες. Ο προσδιορισμός των μορφών του χρυσού και των ορυκτών φορέων τους είναι σημαντικός από γεωλογική και μεταλλευτική άποψη, στην ανάπτυξη οποιουδήποτε προγράμματος έρευνας και εκμετάλλευσης χρυσού. Η ορυκτολογική μελέτη στα δείγματα τροφοδοσίας και στα μεταλλουργικά προϊόντα είναι σημαντική πριν από την έναρξη ενός ερευνητικού προγράμματος, ενώ αντίθετα η έλλειψή της μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα με σοβαρές οικονομικές επιπτώσεις.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Οξειδία του Fe-Ti-V

### 4. ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΣΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ Fe-Ti-V

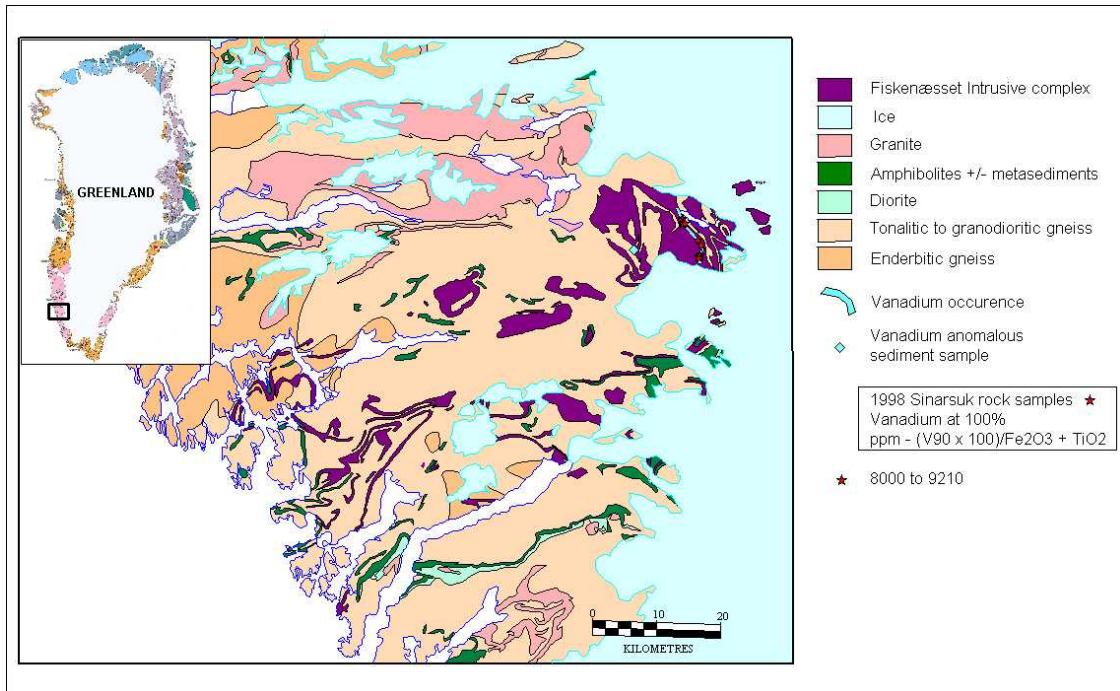
**Το** 95% της παγκόσμιας κατανάλωσης του V χρησιμοποιείται στη βιομηχανία της χαλυβουργίας και άλλα κράματα μετάλλων. Περίπου 140 εκατομμύριο λίβρες V παράγονται το χρόνο. Μόνο είκοσι τις εκατό του παγκόσμιου βαναδίου προέρχονται από ένα πρωτογενή προϊόν, το υπόλοιπο παράγεται από υποπροϊόντα του σιδήρου και χάλυβα, του καθαρισμού πετρελαίου, της ηλεκτρικής παραγωγής και των βιομηχανιών εμπλουτισμού ουράνιου. Η περιεκτικότητα σε βανάδιο του χάλυβα έχει αυξηθεί περίπου 20%, μεταξύ 1990 και 1996, καθώς έχουν βρεθεί νέες εφαρμογές βαναδίου για να βελτιώνουν την αναλογία δύναμης-βάρους στο χάλυβα. Η μελλοντική απαίτηση από τις αεροδιαστημικές και πυρηνικές βιομηχανίες για τα μη σιδηρούχα κράματα βαναδίου όπως το τιτάνιο, και τα υπερκράματα είναι επίσης πιθανό να αυξηθούν. Το βανάδιο υψηλής καθαρότητας χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή μπαταριών. Άλλες χρήσεις μπορούν να περιλαμβάνουν την παραγωγή κυψελών καυσίμων V-Li για τα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα hybrid electric vehicles και τις εφαρμογές επικοινωνίας

Η κοιτασματογένεση του V γενικά εμφανίζεται σε ορίζοντες πλούσιους σε οξειδία μέσα στα ανώτερα στρώματα στρωσιγενών συμπλεγμάτων, όπως π.χ., το Bushveld στη Νότια Αφρική (<sup>25</sup>, <sup>26</sup>, <sup>27</sup>, <sup>28</sup>). Η κατανομή και οι γεωλογικές σχέσεις αυτών των οριζόντων οξειδίων υποδεικνύει ότι η γένεσή τους συνδέεται με μαγματικά κοιτάσματα και με διαδικασίες οι οποίες λειτουργούν κατά τα τελευταία στάδια της κλασματικής κρυστάλλωσης. Αναλόγως, αυτά τα κοιτάσματα φαίνονται να έχουν σχηματιστεί από την συσσώρευση κρυστάλλων οξειδίων Fe-Ti με καθίζηση (settling) από ένα εξελιγμένο τήγμα (π.χ., <sup>29</sup>, <sup>30</sup>, <sup>31</sup>, <sup>32</sup>), ή με διαχωρισμό και συσσώρευση ενός διαλύματος πλούσιο σε Fe και Ti (<sup>33</sup>, <sup>34</sup>).

Στα επόμενα παρουσιάζονται νέα γεωλογικά, πετρογραφικά και ορυκτολογικά στοιχεία, καθώς και γεωχημικές αναλύσεις κυρίως στοιχείων και ιχνοστοιχείων, αναλύσεις με μικροαναλυτή, και προκαταρκτικές μελέτες από το σύμπλεγμα Fiskenaesset, της νοτιοδυτικής Γροιλανδία. Όλα τα δεδομένα έχουν χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της ποιότητας της κοιτασματογένεσης του μαγνητίτη, προσδιορισμό των ορέων του V και την παροχή πληροφοριών στον τρόπο ανάκτησης του μεταλλεύματος.

#### 4.1. Παράδειγμα: Vanadium-magnetite and ilmenite mineralization, and beneficiation from the Sinarsuk V-Ti project, West Greenland

Οι βαναδιούχοι ορίζοντες μαγνητίτη-ιλιμενίτη εμφανίζονται στην ανατολική πλευρά του συμπλέγματος Fiskenaesset, στη νότια δυτική Γροιλανδία, 150 χλμ. νοτίως της πρωτεύουσας Nuuk (Σχήμα 4-1). Το σύμπλεγμα έχει ηλικία 2880 Ma και είναι ανορθοσιτικού στρωσιγενούς χαρακτήρα (<sup>35</sup>, <sup>36</sup>). Έχει συνολικό μήκος ως προς την παράταξη περισσότερο από 200 χλμ. και το πάχος του υπολογίζεται να έχει μέσο όρο 540 μ. Αποτελείται κυρίως από ανορθοσιτικά και λευκογαββρικά πετρώματα με λιγότερο γαββρικά και υπερβασικά πετρώματα. Το σύμπλεγμα έχει επανειλημμένα μεταφορτωθεί ως και σε γρανουλιτικές φάσεις, και η παραμόρφωσή του φαίνεται από τις αλληπάλληλες φάσεις πτύχωσης. Η παραμόρφωση έχει ίσως προκαλέσει και σημαντική αύξηση πάχους, εκλέπτυνση και «boudinage», και το σύμπλεγμα έχει κερματιστεί μέσα σε μια περιοχή ca. 4.000 χλμ<sup>2</sup>, με κάποια μεμονωμένες εμφανίσεις να έχουν μήκος ως και 25 χλμ. Ο κύριος ορίζοντας μαγνητίτη-ιλιμενίτη βρίσκεται στη βάση μιας ανώτερης γαββρικής σύστασης ορίζοντα στο σύμπλεγμα Fiskenaesset και αποτελείται από ένα ημισυμπαγές στρώμα, πάχους περίπου 50 εκ, και περνάει σε ένα στρώμα πάχους 10-15 μ διάσπαρτου ιστού. Η σύσταση των οξειδίων είναι περίπου 85 κ.β.% μαγνητίτης και 15 κ.β.% ιλιμενίτης. Το στρώμα έχει κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ με κυμαινόμενη κλίση περίπου 30 μοίρες προς ΒΑ. Το κύριο βαναδιούχο στρώμα έχει χαρτογραφηθεί για 8 χλμ. κατά μήκος της παράταξης. Όμως, αερομαγνητικές μελέτες υποδεικνύουν την ύπαρξη μήκους δεκάδων χλμ.



**Σχήμα 4-1.** Γενικός γεωλογικός χάρτης και τοποθεσία του συμπλέγματος *Fiskenaesset* στη δυτική Γροιλανδία.

#### 4.1.1 Πετρογραφία

Δώδεκα αντιπροσωπευτικά δείγματα εξετάστηκαν με οπτικό μικροσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ζώνες οξειδίων Fe-Ti πλούσιες σε V βρίσκονται σε συγκεκριμένους ορίζοντες μέσα στο κοίτασμα. Τα δείγματα γενικά χωρίζονται με βάση το ποσοστό κ.β.% οξειδίων μαγνητίτη, ιλμενίτη και αιματίτη, από συμπαγή (massive) με > 65 % οξείδια, το ημισυμπαγή (semi-massive) με 35-65 % οξείδια και διάσπαρτα με <35% οξείδια.

Τα πετρώματα αποτελούνται κυρίως από μαγνητίτη και άλλα ορυκτά με κυμαινόμενα ποσοστά που περιλαμβάνουν ιλμενίτη, ασβεστούχο αμφίβολο, αιματίτη, ορθοπυρόξενο, πλαγιόκλαστο (ανδεσίνη-ανορθίτη), βιοτίτη και γρανάτη (κυρίως αλμανδίνης στη σύσταση). Μικρότερα ποσοστά σκαπόλιθου, επιδότου, Μοσχοβίτη, πράσινου και καφέ σπινελίου, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, κοβελλίνη/διγενίτη και γκαιίτη συμπληρώνουν την ορυκτολογική παραγένεση.

Οι αναλογίες μαγνητίτη-ιλμενίτη, οξειδίων/στείρων ορυκτών, το μέγεθος,



ορυκτολογική παραγένεση και τα χαρακτηριστικά των οξειδίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-1. Η αναλογία μαγνητίτη ως προς ιλμενίτη κυμαίνεται μεταξύ 1.5 και ~4, με μέσο όρο ~ 2:1. Η αναλογία των οξειδίων (μαγνητίτη, ιλμενίτη και αιματίτη) ως προς τα στείρα κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 13 ανάμεσα στα δείγματα. Ο μαγνητίτη και ιλμενίτη είναι λεπτόκοκκα ως χοντρόκοκκα, 200 μm ως 4.5 mm, αλλά γενικά είναι >1 mm σε μέγεθος. Το % ποσοστό μαγνητίτη και ιλμενίτη σε κάθε δείγμα υπολογίστηκε με τη μέθοδο grain counting σε λεπτές στιλπνές τομές, σε συνδυασμό με τις ολικές γεωχημικές αναλύσεις. Όμως λόγω του χοντρόκοκκου ιστού των πετρωμάτων αυτά τα ποσοστά είναι κατά προσέγγιση.

Στα συμπαγή (>65 % οξειδία) ως ημισυμπαγή (35-65 % οξειδία) κοιτάσματα, οι κρύσταλλοι των οξειδίων υποδεικνύουν ιστό intergranular δημιουργώντας από πολυεδρικά συσσωματώματα έναντι των ενδιάμεσων πυριτικών ορυκτών. Στο διάσπαρτο τύπο (<35 % οξειδία) οι κρύσταλλοι των οξειδίων συνυπάρχουν με ενδιάμεσα πυριτικά ορυκτά. Η μεταλλοφορία του μαγνητίτη αποτελείται κυρίως από ανακρυσταλλώμενους κόκκους με πολυγωνικό χαρακτήρα από σχετικά ομοιογενείς και είναι ελεύθεροι εγκλεισμάτων. Ο ιλμενίτης που συνοδεύει γενικά τον μεσόκοκκο μαγνητίτη εμφανίζεται επίσης ως λεπτόκοκκος ως μεσόκοκκος και σχηματίζει πολυκρυσταλλικά και πολυγωνικά ανακρυσταλλωμένα συσσωματώματα ως αποτέλεσμα του μεταμορφισμού και παραμόρφωσης. Αρκετά δείγματα (π.χ., SIN Type-B) υποδεικνύουν στρώση λόγω σύστασης (compositional layering) που προσδιορίζεται από mm ως cm κλίμακας, συμπαγή ως ημισυμπαγή εναλλασσόμενα στρώματα οξειδίων+αμφιβόλου και πυροξένο+οξειδία ± αμφίβολο. Στρώση λόγω αφοράς μεγέθους (Grain size layering) που προσδιορίζεται από χοντρόκοκκα οξειδία+αμφίβολο και λεπτόκοκκα στρώματα πυροξένων (κυρίως). Τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων μοιάζουν με σωρευτικούς ιστούς αλλά η μεταμορφική επίδραση δεν επιτρέπει μια καθαρή επεξήγηση.

**Πίνακας 4-1.** Τα κύρια χαρακτηριστικά των πετρωμάτων και οξειδίων των πετρωμάτων που εξετάστηκαν.

Δείγμα #	mt:ilm ratio	Oxide/gangue ratio	Grain Size (mm)		Mineral Assemblage & Oxide grain features
			magnetite	ilmenite	
A	1.9 : 1	6 : 1	0.2 - 3.5	0.2 - 4.5	Fine-to medium-grained, massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, plagioclase, biotite, amphibole, quartz, pyrite, chalcopyrite.
B	2.8 : 1	0.6 : 1	0.2 - 2.5	0.2 - 2	Fine-to medium-grained, semi-massive to disseminated, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries, compositional and grain size layering. Magnetite, ilmenite, hematite, amphibole, pyroxene, spinel.
66	1.8 : 1	2.3 : 1	0.2 - 2.5	0.2 - 2.5	Fine-to medium-grained, massive polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, amphibole, plagioclase, biotite, pyrite, chalcopyrite.
72	1.8 : 1	4.5 : 1	0.2 - 4	0.2 - 2.5	Fine-to medium-grained, massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, biotite, epidote, muscovite, pyroxene, spinel, pyrite, chalcopyrite, covellite/digenite, goethite.
93a	1.7 : 1	1 : 1	0.2 - 2	0.25 - 2.2	Fine-to medium-grained, semi-massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, garnet, plagioclase, amphibole, biotite, spinel.
94	1.9 : 1	13.3 : 1	0.2 - 2.5	0.2 - 4	Fine-to medium-grained, massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, spinel, amphibole, biotite, plagioclase.
54	1.8 : 1	8 : 1	0.2 - 4	0.2 - 2	Fine-to medium-grained, massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, biotite, amphibole, pyrite, chalcopyrite.
61	2.7 : 1	0.6 : 1	0.2 - 3	0.2 - 2	Fine-to medium-grained Semi-massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, amphibole, garnet, pyroxene, spinel, pyrite.
69	2.2 : 1	1.2 : 1	0.2 - 2	0.2 - 1.7	Fine-to medium-grained, semi-massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped grain boundaries. Magnetite, ilmenite, amphibole, plagioclase, biotite, goethite.
77	1.5 : 1	2.2 : 1	0.2 - 2	0.2 - 2.5	Fine-to medium-grained, massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped grain boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, biotite, amphibole, muscovite, scapolite, epidote, plagioclase, pyrite, chalcopyrite, goethite.
79	1.7 : 1	2.6 : 1	0.2 - 3	0.2 - 3	Fine-to medium-grained, massive polyhedral aggregates, sharp/scalloped grain boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, plagioclase, biotite, quartz, pyrite.
93b	3.9 : 1	1 : 1	0.2 - 2	0.2 - 2	Fine-to medium-grained, semi-massive, polyhedral aggregates, sharp/scalloped grain boundaries. Magnetite, ilmenite, hematite, amphibole, spinel, biotite, plagioclase.

Οξείδια περιλαμβάνουν μαγνητίτη, ιλμενίτη και αιματίτη

Παρατηρείται μια καλή συσχέτιση ( $R^2=0.7995$ ) μεταξύ μαγνητίτη-ιλμενίτη και του ποσοστού αμφιβόλου. Αυτή η σχέση μπορεί πιθανόν να χρησιμοποιηθεί ως υψηλού οξειδίου και κατά συνέπεια υψηλού V ορίζοντα (marker) για εξερευνητικούς σκοπούς. Η μεταλλοφορία των οξειδίων είναι αντιπροσωπευτική μαγματικού διαχωρισμού κατά τον

οποίο τα οξειδία που συσσωρεύονται είναι αποτέλεσμα άμεσης κρυστάλλωσης από ένα μάγμα (<sup>32</sup>). Στα ημισυμπαγή και συμπαγή στρώματα οξειδίων, τα οξειδία είναι ισόμορφα ως υπιδιόμορφα και η παρουσίας τους αντιπροσωπεύει σωρευτικούς κρυστάλλους έναντι ενδιάμεσων σωρευτικών (intercumulus) πυριτικών ορυκτών. Στις περιοχές με διάσπαρτη μεταλλοφορία, τα οξειδία είναι στενά συνδεδεμένα με ενδιάμεσο πυρόξενο και / ή αμφίβολο και μικρότερα ποσοστά πλαγιοκλάστων.

Το υψηλό ποσοστό V συνοδεύεται με υψηλό ποσοστό μαγνητίτη/ιλμενίτη και υποδεικνύει υψηλή περιεκτικότητα Fe σε σχέση με Ti μάγμα και σχετικά μικρή  $fO_2$  που αυξήθηκε στις περιοχές με χαμηλότερες τιμές μαγνητίτη/ιλμενίτη. Αυτές οι σχέσεις υποδεικνύουν ότι οι γεωλογικές και ορυκτολογικές πληροφορίες είναι αναγκαίες για τη σκιαγράφιση τους ορίζοντες των οξειδίων, ενώ με το συνδυασμό με μαγνητικές ανωμαλίες μπορούν να προσδιορίσουν περαιτέρω μεταλλοφόρες ζώνες πλούσιες σε βανάδιο.

#### 4.1.2 Κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία

Τα κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία καθώς και Au και Pd παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-2. Σύμφωνα με τα ορυκτολογικά δεδομένα τα κυμαινόμενα ποσοστά των  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  και  $Cr_2O_3$  δικαιολογούνται με την παρουσία διαφόρων ποσοστών μαγνητίτη, ιλμενίτη και αιματίτη. Τα πυριτικά ορυκτά αντιπροσωπεύονται από οξειδία όπως  $SiO_2$ , CaO,  $Al_2O_3$  και MgO. Οι αρνητικές τιμές LOI υποδεικνύουν την παρουσία οξειδωμένων φάσεων στα δείγμα που αναλύθηκαν.

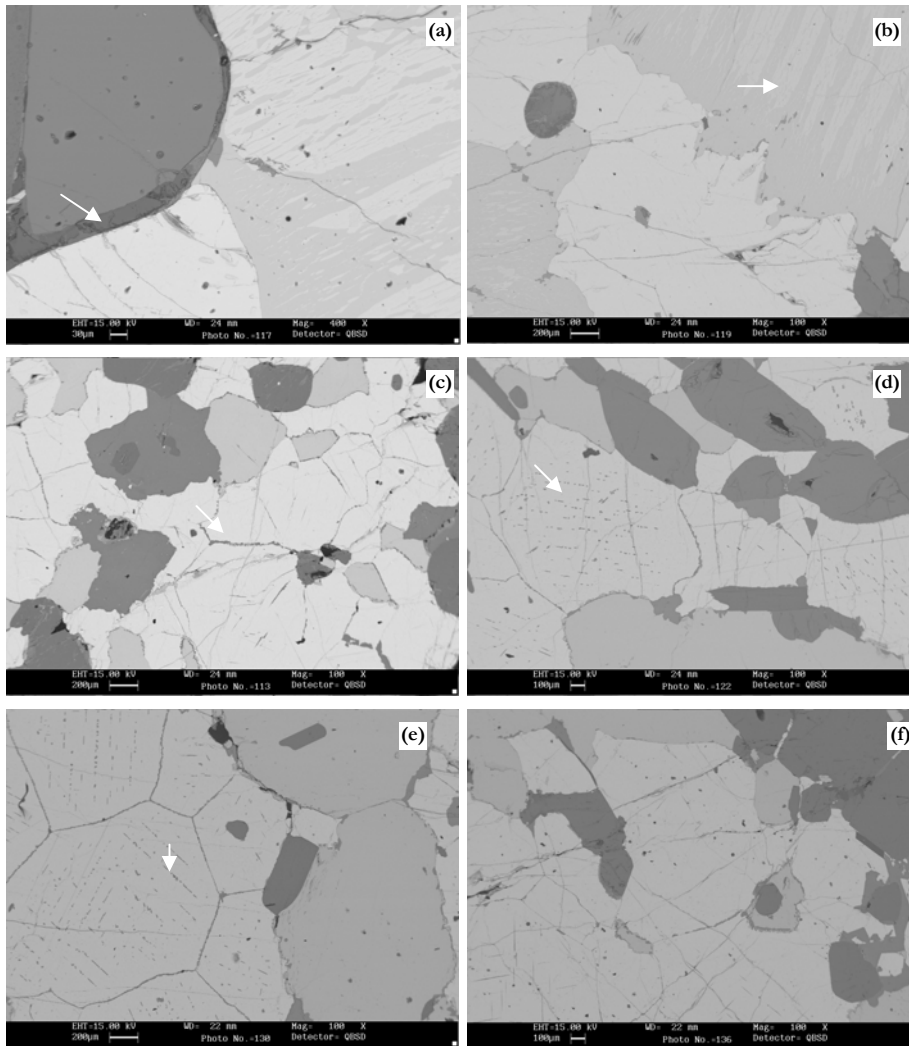
Πίνακας 4-2. Ολικές γεωχημικές αναλύσεις από το κοίτασμα

Sample	A	B	66	72	93a	94	54	61	69	77	79	93b
SiO <sub>2</sub>	3.93	22.8	7.88	4.20	16.80	2.30	3.62	21.4	13.4	9.74	7.55	13.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.57	7.16	6.03	4.11	9.61	4.23	2.77	11.00	8.99	5.55	6.35	9.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77.7	51.00	68.7	74.9	56.00	77.6	78.7	49.1	59.3	66.4	69.7	61.00
MgO	0.69	10.1	2.77	1.71	4.58	1.63	0.35	7.34	3.40	2.25	1.06	4.93
CaO	0.87	2.33	1.66	0.40	3.06	0.32	0.63	4.03	3.36	2.00	1.96	3.35
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.54	0.37	0.14	0.69	0.05	0.34	0.87	0.55	0.46	0.31	0.71
K <sub>2</sub> O	0.24	0.05	0.44	0.76	0.51	0.21	0.07	0.11	0.76	0.92	0.43	0.27
TiO <sub>2</sub>	14.4	6.76	13.1	14.7	10.2	15.3	15.2	6.48	10.9	14.5	14.2	6.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
MnO	0.40	0.31	0.37	0.39	0.45	0.28	0.38	0.44	0.25	0.37	0.39	0.30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.84	0.37	0.60	0.34	0.68	0.05	1.29	0.44	0.03	0.02	1.97
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.35	0.83	1.29	1.40	0.90	1.41	1.43	0.76	1.20	1.21	1.16	0.99
LOI	-2.54	-1.19	-2.34	-2.59	-1.79	-3.16	-2.95	-1.11	-1.67	-1.63	-2.31	-1.73
Total	100.81	101.54	100.6	100.7	101.3	100.8	100.6	101.7	100.8	101.8	100.8	100.7
			5	3	7	6		3	9	1	3	5
Au (g/t)	0.11	0.15	0.04	0.04	0.08	0.07	0.13	0.07	0.06	0.02	0.03	0.03
Pd (g/t)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Zr (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Y (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Nb (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
La (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ba (%)	0.08	0.05	0.05	0.09	0.05	0.07	0.07	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05

#### 4.1.3 Ορυκτολογία οξειδίων και ορυκτοχημεία

##### Μαγνητίτης

Μαγνητίτης, Fe<sup>+2</sup> Fe<sup>+3</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, είναι ο κύριος φορέας του V στα μαγματικά κοιτάσματα. Ο δισθενής σίδηρος μπορεί να αντικατασταθεί από Mg, Mn και Ni ή Zn, ενώ ο τρισθενής από Al, Ti, V και λιγότερο συχνά από Cr. Μια σειρά από προϊόντα απόμειξης βρίσκονται στο μαγνητίτη που δημιουργήθηκαν σε υψηλές T, πολύ συχνά ιλμενίτη, καθώς και άλλα ορυκτά της ομάδας των σπινελλίων (*sensu stricto*) (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και magnesioferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Οι περισσότεροι κρύσταλλοι μαγνητίτη περιέχουν μικρά ποσοστά απόμειξης σπινελλίων, μαγνητίτη και ιλμενίτη (Σχήματα 4-2d και 2e).



**Σχήμα 4-2. (a-f).** Επιλεγμένες εικόνες (backscattered images).

Με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μαγνητίτη, ιλμενίτη και πυριτικών ορυκτών. (a) Απεικονίζει μια καθαρή επαφή μεταξύ μαγνητίτη, ιλμενίτη και γρανάτη περιτριγυρισμένου από χλωρίτη (chl). Λαμέλλες αιματίτη βρίσκονται σε ιλμενίτη. (b) Απεικονίζει μια καθαρή επαφή μεταξύ μαγνητίτη, ιλμενίτη και γρανάτη. Λαμέλλες αιματίτη βρίσκονται σε ιλμενίτη. (c) Απεικονίζει πολυγωνικά συσσωματώματα μαγνητίτη που συνυπάρχει με ιλμενίτη και σπινέλιους (Spr). Παρατηρείστε το σπινέλιο, μεγέθους της τάξης  $\mu\text{m}$  στο μαγνητίτη και κατά μήκος των επαφών κρυστάλλων μαγνητίτη. (d) Απεικονίζει καθαρές επαφές μεταξύ μαγνητίτη, ιλμενίτη, γρανάτη και βιοτίτη (Bt). (e) Απεικονίζει υπιδιόμορφους κρυστάλλους μαγνητίτη με καθαρές επαφές και ελαφρώς ελικοειδή μορφή ιλμενίτη και ενδιάμεσο βιοτίτη. (f) Απεικονίζει καθαρές επαφές μεταξύ μαγνητίτη, ιλμενίτη και γρανάτη.

Ο μαγνητίτης φιλοξενεί κρυσταλλογραφικά διευθετημένες λαμέλλες σε γωνίες 90°, ασυνεχής ταινιάσεις απόμειξης σπινελλίων (ιστός trellis) και λιγότερο συχνά λεπτές λαμέλλες αιματίτη (π.χ.,<sup>37, 38</sup>). Οι απομείνεις κυμαίνονται μεταξύ 2 και <20 μm. Ο μαγνητίτης εμφανίζεται ως ξεχωριστούς κρυστάλλους και ως πολυγωνικά συσσωματώματα με καθαρές επαφές ορίων κρυστάλλων, κυρτές και ανώμαλες (embayed, scalloped) και απότομες και καθαρές επαφές με τα υπόλοιπα ορυκτά επαφής του, ιλμενίτη και πυριτικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζονται ως πολύπλοκες μικροσκοπικές συμφύσεις μεταξύ τους.

Αναλύσεις με τον μικροαναλυτή πραγματοποιήθηκαν στο μαγνητίτη από όλα τα εξεταζόμενα δείγματα (συνολικά 59). Οι αξίες του V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στο μαγνητίτη κυμαίνονται από 1.93 ως 2.68 κ.β. %, οι μέσοι όροι κάθε δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Αυτά τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι το βανάδιο βρίσκεται κατά προτίμηση (strongly partitioned) στο μαγνητίτη έναντι του ιλμενίτη όπως συμβαίνει και σε άλλες περιπτώσεις (π.χ.,<sup>39</sup>). Αυτή η σχέση είναι λόγω της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας (ionic radius) και charge του V<sup>+3</sup> (0.64 Å) και Fe<sup>+3</sup> (0.645 Å,<sup>40</sup>). Συνεπώς, ο μαγνητίτης που είναι ένα ορυκτό πλούσιο σε Fe<sup>+3</sup>, αναμένεται να περιέχει υψηλότερα ποσοστά V από τον ιλμενίτη που είναι φτωχός σε Fe<sup>+3</sup>.

### Ιλμενίτης

Ιλμενίτης, FeTiO<sub>3</sub>, ως ορυκτό του τιτανίου (<sup>41</sup>), εμφανίζεται ως ξεχωριστό ορυκτό, 0.2-4 mm σε διάμετρο και ως συμφύσεις με μαγνητίτη και πυριτικά ορυκτά (Σχήμα 4-2). Οι κρύσταλλοι του ιλμενίτη μπορεί να εμφανίζονται μόνοι τους ή ως συσσωρεύσεις (aggregates) και να έχουν ομαλές ή ανώμαλες επαφές με τον γειτονικό μαγνητίτη (Σχήμα 4-2a και b). Ένα μικρότερο ποσοστό διαφορετικού ιστολογικού χαρακτήρα υπάρχει ως απομείνεις στο μαγνητίτη, και σε μερικές περιπτώσεις εμφανίζεται ως ξεχωριστός κρύσταλλος στο μαγνητίτη. Οι περισσότεροι κρύσταλλοι ιλμενίτη στα περισσότερα δείγματα φιλοξενούν λαμέλλες απόμειξης αιματίτη οι οποίες είναι συχνά κρυσταλλογραφικά διευθετημένες αλλά μπορεί να δημιουργούν και ιστό subgraphic. Οι λαμέλλες κυμαίνονται ακόμη και στο πάχος τους. Οι ιστοί των λαμελλών απόμειξης ίσως αποτελούν λαμέλλες απόμειξης ή και οξειδωση (<sup>42, 38</sup>). Σπάνια ο ιλμενίτης περιέχει λεπτόκοκκες απομείνεις σπινελλίων που αναγνωρίστηκαν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Πίνακας 4-3. Μέσοι όροι τιμών για τον μαγνητίτη.

Sample/Oxide	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	FeO*	NiO	ZnO	Total	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
A	0.01	0.08	0.02	1.36	0.19	1.93	0.21	89.71	0.04	0.10	93.66	61.95	33.97	99.87
B	0.01	0.16	0.02	0.56	2.48	2.18	0.23	88.56	0.06	0.02	94.28	60.07	34.51	100.29
66	0.02	0.04	0.00	0.22	0.84	2.31	0.11	90.39	0.06	0.04	94.05	61.96	34.63	100.23
72	0.02	0.02	0.00	0.12	1.15	2.26	0.06	90.27	0.08	0.03	94.02	61.86	34.60	100.20
93a	0.03	0.45	0.02	0.45	0.98	2.38	0.08	89.74	0.07	0.02	94.22	60.53	35.27	100.28
94	0.03	0.68	0.01	0.67	1.21	2.39	0.13	88.85	0.07	0.01	94.07	59.40	35.41	99.99
54	0.03	0.01	0.03	0.17	0.20	2.07	0.06	91.00	0.05	0.01	93.62	63.05	34.27	99.93
61	0.02	0.24	0.01	0.74	3.47	2.05	0.20	87.78	0.10	0.01	94.65	59.22	34.50	100.55
69	0.02	0.14	0.01	0.48	1.09	2.68	0.11	89.64	0.08	0.02	94.27	60.25	35.43	100.31
77	0.03	0.01	0.01	0.23	0.20	2.06	0.04	91.28	0.06	0.02	93.94	63.24	34.37	100.28
79	0.01	0.09	0.03	0.30	0.19	1.93	0.06	90.87	0.08	0.02	93.59	63.12	34.08	99.90
93b	0.01	0.05	0.01	0.34	3.59	1.93	0.14	88.21	0.07	0.00	94.37	60.09	34.14	100.39

Πίνακας 4-4. Μέσοι όροι τιμών για τον μαγνητίτη.

Sample/Oxide	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	FeO*	NiO	ZnO	Total	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
A	0.00	48.63	0.02	0.03	0.05	0.56	0.60	1.30	47.73	0.02	0.02	98.94	6.11	42.22	99.56
B	0.00	49.99	0.04	0.02	0.15	0.52	1.86	0.88	45.91	0.03	0.00	99.40	4.80	41.59	99.88
66	0.01	49.69	0.01	0.01	0.09	0.54	1.16	1.17	46.33	0.01	0.02	99.07	4.49	42.28	99.49
72	0.00	50.16	0.00	0.01	0.13	0.59	0.36	1.31	46.79	0.02	0.03	99.42	3.07	44.03	99.71
93a	0.00	48.92	0.03	0.06	0.09	0.33	0.96	0.65	47.87	0.01	0.01	98.93	6.35	42.16	99.57
94	0.01	48.75	0.00	0.03	0.06	0.32	1.09	0.70	47.62	0.02	0.01	98.61	6.59	41.69	99.27
54	0.01	48.64	0.01	0.01	0.06	0.55	0.55	1.20	47.95	0.02	0.02	99.01	6.18	42.38	99.62
61	0.01	48.84	0.01	0.02	0.17	0.51	1.41	0.77	46.70	0.04	0.03	98.52	5.91	41.39	99.09
69	0.01	49.54	0.01	0.02	0.09	0.57	0.87	0.85	46.70	0.01	0.01	98.68	4.08	43.03	99.08
77	0.01	49.34	0.00	0.02	0.05	0.55	0.24	1.33	47.57	0.03	0.06	99.20	4.66	43.38	99.65
79	0.01	49.42	0.01	0.02	0.04	0.54	0.69	1.31	47.10	0.01	0.01	99.17	4.83	42.76	99.63
93b	0.01	49.01	0.05	0.03	0.19	0.50	1.42	1.41	46.29	0.02	0.02	98.95	5.96	40.93	99.53

Αναλύσεις με μικροαναλυτή υποδεικνύουν ότι οι κόκκοι του ιλμενίτη είναι από πλευράς σύστασης ομογενείς, αλλά με διακυμάνσεις μικρών ποσοστών Mn και Mg. Το ποσοστό του βαναδίου στον ιλμενίτη είναι γενικά χαμηλό σε σχέση με αυτό του μαγνητίτη και κυμαίνεται από 0.32 ως 0.59 κ.β.% ισοδύναμο V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Οι μέσοι όροι των τιμών βαναδίου ιλμενίτη από το ηλεκτρονικό μικροαναλυτή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-4.

Πίνακας 4-5: Αναλογίες μαγνητίτη-ιλμενίτη, και περιεκτικότητα  $V_2O_5$  σε μαγνητίτη και ιλμενίτη

Sample #	magnetite/ ilmenite ratio	$V_2O_5$ (Av.)*		Distribution % $V_2O_5$	
		magnetite	ilmenite	magnetite	ilmenite
A	1.9 : 1	1.93	0.56	77	23
B	2.8 : 1	2.18	0.52	81	19
66	1.8 : 1	2.31	0.54	81	19
72	1.8 : 1	2.26	0.59	79	21
93a	1.7 : 1	2.38	0.33	88	12
94	1.9 : 1	2.39	0.32	88	12
54	1.8 : 1	2.07	0.55	79	21
61	2.7 : 1	2.05	0.51	80	20
69	2.2 : 1	2.68	0.57	82	18
77	1.5 : 1	2.06	0.55	79	21
79	1.7 : 1	1.93	0.54	78	22
93b	3.9 : 1	1.93	0.50	79	21

\* EMPA (Electron Probe Micro-analysis)

#### 4.1.4 Εφαρμοσμένη ορυκτολογία

Οι σχέσεις μεταξύ των ορυκτών μπορεί να έχουν μεγάλες επιδράσεις όσον αφορά την ευκολία και ολοκληρωμένο αποχωρισμό σε συμπυκνώματα. Τα ιστολογικά χαρακτηριστικά όπως η διακύμανση μεγέθους, ιστοί (π.χ., λεπτόκοκκες απομείξεις, συμφύσεις) και συσχετισμοί μεταξύ ορυκτών ανάμεσα στον φορείς-οξειδία βαναδίου και στείρων ορυκτών. Το μέγεθος του μαγνητίτη και ιλμενίτη είναι κυρίως μεγαλύτερο από 1 mm σε διάμετρο. Τα δύο ορυκτά είναι μεταμορφωμένα και έχουν ευδιάκριτα όρια επαφών με τα στείρα και αναμένεται να απελευθερωθούν πολύ καλά σε χοντρόκοκκη λειοτρίβηση (<1 mm). Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαγνητικές μέθοδοι για το διαχωρισμό του μαγνητίτη και ιλμενίτη από τα στείρα ορυκτά. Οι ορυκτολογικές παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι υπάρχει ένα ελάχιστο ποσοστό απομείξεων λαμέλλας ιλμενίτη και αιματίτη στο μαγνητίτη. Έτσι λοιπόν δεν αναμένεται μεγάλο ποσοστό dilution του τελικού συμπυκνώματος του μαγνητίτη από ιλμενίτη και αιματίτη και δεν αναμένονται προβλήματα ανάκτησης λόγω αυτών των δυο ορυκτών. Όμως ένα συμπύκνωμα ιλμενίτη θα περιέχει και ένα μεγάλο ποσοστό αιματίτη και έτσι ένα καθαρό συμπύκνωμα ιλμενίτη είναι ίσως δύσκολο να επιτευχθεί και πιθανόν να είναι και μη οικονομικό διότι απαιτείται λειοτρίβηση σε χαμηλά μεγέθη το οποίο και είναι ενεργειακά ασύμφορο.

Στη φύση συνυπάρχοντα ορυκτά όπως ο μαγνητίτης και ιλμενίτη μπορεί να περιέχουν κυμαινόμενα ποσοστά V, Cr, Zn, Mg και Mn ανάμεσα σε άλλα στοιχεία στο ίδιο δείγμα, κοιτασματογεντικές ζώνες και κοιτάσματα. Οι ορυκτοχημικές αναλύσεις με το



ηλεκτρονικό μικροαναλυτή είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε αυτά τα ορυκτά και βοηθούν στον υπολογισμό της κατανομής των μετάλλων ανάμεσα στα ορυκτά και παρέχουν σημαντικά δεδομένα για μεταλλουργικές διεργασίες. Το ποσοστό του βαναδίου σε κάθε δείγμα υπολογίζεται με βάση το % ποσοστό του μαγνητίτη και ιλμενίτη, το οποίο μετατρέπεται σε κ.β.% και τους μέσους όρους της περιεκτικότητας του βαναδίου στα ορυκτά από τον ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.

Ο Πίνακας δείχνει τις αναλογίες μαγνητίτη-ιλμενίτη, περιεκτικότητα  $V_2O_5$  στο μαγνητίτη και ιλμενίτη, και το μέσο όρο της αναλογίας του  $V_2O_5$  στο μαγνητίτη ως προς τον ιλμενίτη. Ο μαγνητίτης αντιστοιχεί περίπου στο 77 ως 88% και ο ιλμενίτης στο 12 ως 23% του συνολικού βαναδίου στα δείγματα. Άρα, ένα συμπύκνωμα 100 % μαγνητίτη πρέπει να περιέχει ca. 2 κ.β.%  $V_2O_5$  (ο μέσος όρος της περιεκτικότητας του βαναδίου στα 12 δείγματα, ελάχιστο 1.93 κ.β.% και μέγιστο 2.68 κ.β.%) υποθέτοντας σχεδόν ίσα ποσοστά υλικού από τα 12 δείγματα.

#### 4.1.5 Εμπλουτισμός του μεταλλεύματος

Μεταλλουργικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δύο σύνθετα δείγματα DZ-1 και ZN-3. Ο σκοπός των δοκιμών ήταν πολλαπλός και περιελάμβανε (α) την εξερεύνηση παραγωγής συμπυκνωμάτων βαναδιούχου μαγνητίτη και (β) συμπύκνωμα ιλμενίτη. Το κύριο βάρος των διεργασιών δόθηκε στην ανάκτηση κυρίως του ιλμενίτη που είναι και πιο πολύπλοκη. Γεωχημικές ολικές αναλύσεις με XRF κάθε σύνθετου δείγματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 4-6.

#### Παραγωγή συμπυκνώματος Βαναδίου/Μαγνητίτη

Η μεταλλουργική διεργασία για το συμπύκνωμα μαγνητίτη περιελάμβανε χαμηλής έντασης μαγνητικό διαχωρισμό (low-intensity magnetic separation: LIMS). Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε τρία διαφορετικά μεγέθη πριν τις μαγνητικές διεργασίες. Τα αποτελέσματα φαίνονται περιληπτικά στους Πίνακες 4-7 και 4-8.

Η περιεκτικότητα του  $V_2O_5$  και η ανάκτηση του στο συμπύκνωμα του μαγνητίτη ήταν υψηλές και στα δύο δείγματα. Το  $SiO_2$  παρέμεινε σχετικά υψηλό και απαιτεί καθαρισμό. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ένα μεγάλο ποσοστό του βάρους που απορρίφθηκε σε λειοτρίβηση 600  $\mu m$ . Όμως πιο λεπτόκοκκη λειοτρίβηση απαιτείται για να επιτευχθεί ικανοποιητικό βάρος και απόρριψη των στείρων ορυκτών. Αυτά τα αποτελέσματα είναι

σύμφωνα με τα ορυκτολογικά.

### Συμπύκνωμα Ιλμενίτη

Η διεργασία για την ανάκτηση του ιλμενίτη περιελάμβανε (1) υδατό υψηλής έντασης μαγνητικό διαχωρισμό (wet high-intensity magnetic separation - WHIMS) και (2) βαρυτομετρικό διαχωρισμό.

Πίνακας 4-6. Ολικές αναλύσεις των σύνθετων δειγμάτων.

Element	Assays (WRA)	
	DZ-1	ZN-3
SiO <sub>2</sub>	7.96	20.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.90	9.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.6	47.9
MgO	2.61	7.64
CaO	1.61	3.47
Na <sub>2</sub> O	0.43	0.88
K <sub>2</sub> O	0.29	0.42
TiO <sub>2</sub>	12.9	6.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.01	0.01
MnO	0.31	0.31
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.96
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.21	0.76
LOI	2.74	1.40
SUM	101	97.1

Πίνακας 4-7. Low-intensity magnetic separation on sample DZ-1

Size (DZ-1)*		Conc. Wgt %	Grade, %				Recovery, %			
Mesh	µm		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
150	100	60.2	1.32	94.3	1.85	3.55	11.5	77.6	89.4	16.2
48	300	66.0	1.21	92.1	1.85	3.27	11.5	83.0	93.5	19.7
28	600	66.4	1.91	87.7	1.73	6.06	17.2	82.5	93.2	31.4

\*100% Passing

Πίνακας 4-8: Low-intensity magnetic separation on sample ZN-3

Size (ZN-3)*		Conc. Wgt %	Grade, %				Recovery, %			
Mesh	μm		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
150	100	42.7	2.90	91.9	1.65	2.01	6.2	74.6	86.0	11.7
48	300	46.5	3.19	88.8	1.60	2.11	7.3	78.6	88.2	15.9
28	600	48.3	6.05	81.6	1.43	3.84	13.8	78.8	88.3	28.0

\*100% Passing

### **Wet High-intensity Magnetic Separation (WHIMS)**

Το δείγμα -150 mesh της χαμηλής έντασης μη μαγνητικού συμπυκνώματος επεξεργάστηκε με WHIMS με σταδιακή αύξηση της έντασης (Amps) για να παραχθεί μια συσσωρευτική περιεκτικότητα ως προς την ανάκτηση του ιλμενίτη (ως TiO<sub>2</sub>). Οι υπολογισμοί ισοζυγίων για τα δυο δείγματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 9 και 10. Οι υψηλότερες περιεκτικότητες TiO<sub>2</sub> (42.3 στο DZ-1 και 31.2 στο ZN-3) παρήχθησαν στα 2 Amps και κρίθηκαν γενικά πολύ χαμηλά. Η κατανομή TiO<sub>2</sub> (Σχήματα 4-3 και 4-4) στο μαγνητικό κλάσμα υποδεικνύει ότι δεν είναι δυνατόν να παραχθούν αποδεκτές ανακτήσεις χρησιμοποιώντας WHIMS.

#### **4.1.6 Συμπεράσματα**

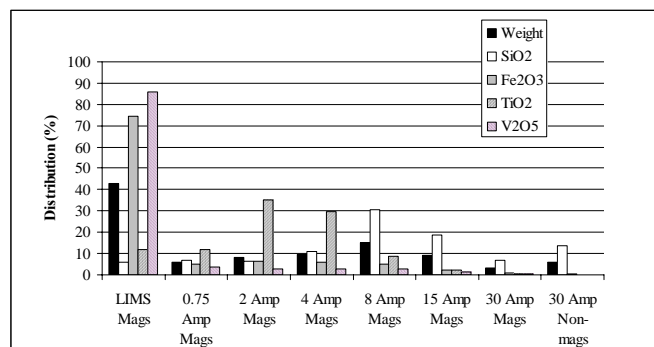
Επιπλέον γνώσεις για τη γεωλογία του κοιτάσματος V-Ti, γεωχημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις είναι απαραίτητες για την πλήρη κατανόηση και εξερεύνηση του, και ειδικότερα για τους ορίζοντες πλούσιους σε μαγνητίτη και κατά συνέπεια σε V. Λόγω της ποικιλίας των πετρωμάτων (συμπαγή ως διάσπαρτα) και το κυμαινόμενο ποσοστό οξειδίων και στείρων ορυκτών στα δείγματα, διαφορές στη γεωχημεία τους αναμένονται μεταξύ των δειγμάτων. Έτσι χρειάζεται καλύτερη αντίληψη των διαφορών μεταξύ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> και V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, και χρειάζεται να αναλυθούν περισσότερα δείγματα για να συσχετιστεί η αναλογία μαγνητίτη-ιλμενίτη με τη στρωματογραφία του κοιτάσματος που μπορεί να βοηθήσουν στο καλύτερο προσδιορισμό των ζωνών μεταλλεύματος.

Πίνακας 4-9. WHIMS material balance summary for DZ-1

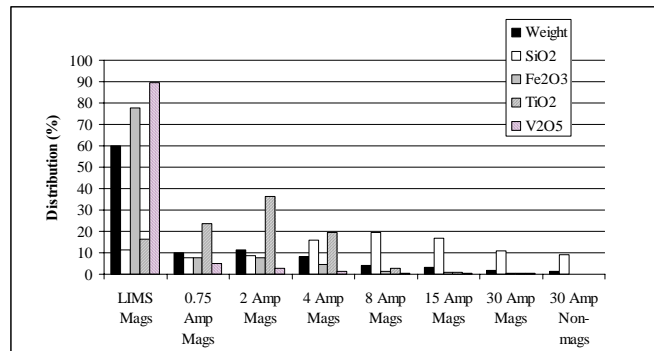
DZ-1 Products	Weight %	Assays, %				% Distribution			
		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
LIMS Magnetics	60.2	1.32	94.3	3.6	1.85	11.5	77.6	16.2	89.4
0.75 Amp Magnetics	9.79	5.45	57.8	32.1	0.63	7.73	7.74	23.9	4.95
2 Amp Magnetics	11.4	5.23	48.6	42.3	0.29	8.62	7.57	36.6	2.65
4 Amp Magnetics	8.16	13.6	41.0	31.6	0.24	16.1	4.57	19.6	1.57
8 Amp Magnetics	4.18	32.1	22.7	8.40	0.19	19.4	1.30	2.66	0.64
15 Amp Magnetics	3.08	37.5	17.7	3.45	0.18	16.7	0.74	0.80	0.44
30 Amp Magnetics	1.94	39.4	15.7	2.10	0.17	11.0	0.42	0.31	0.26
30 Amp Non-magnetics	1.25	49.4	3.67	0.38	0.03	8.96	0.06	0.04	0.03

ZN-3 Products	Weight %	Assays, %				% Distribution			
		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
LIMS Magnetics	42.7	2.90	91.9	2.01	1.65	6.15	74.6	11.7	86.0
0.75 Amp Magnetics	6.09	22.4	42.4	14.5	0.47	6.77	4.90	12.0	3.49
2 Amp Magnetics	8.21	15.2	39.8	31.2	0.29	6.19	6.21	34.9	2.90
4 Amp Magnetics	9.62	23.0	32.6	22.5	0.24	11.0	5.95	29.5	2.81
8 Amp Magnetics	15.2	40.2	16.7	4.18	0.14	30.4	4.83	8.68	2.60
15 Amp Magnetics	8.97	42.3	14.4	1.90	0.14	18.8	2.45	2.32	1.53
30 Amp Magnetics	3.32	42.3	13.3	1.47	0.13	6.97	0.84	0.67	0.53
30 Amp Non-magnetics	5.82	47.6	2.09	0.19	0.02	13.7	0.23	0.15	0.14

Πίνακας 4-10: WHIMS material balance summary for ZN-3



Σχήμα 4-3. Μαγνητική κατανομή για το δείγμα DZ-1.



**Σχήμα 4-4.** Μαγνητική κατανομή για το δείγμα ZN-3.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν υποδεικνύουν ότι μπορούν να εμπλουτιστούν σχετικά εύκολα για βανάδιο με μαγνητικό διαχωρισμό χαμηλής έντασης (low-intensity magnetic separation) για σχετικά χοντρόκοκκα κλάσματα (106 to 600 microns).

Η οικονομική εφικτότητα παραγωγής ιλμενίτη πρέπει να προσδιοριστεί καλύτερα λόγω της πολυπλοκότητας των μεταλλουργικών διεργασιών. Η παραγωγή TiO<sub>2</sub> περιεκτικότητας 45%, φαίνεται δύσκολη με ανάκτηση TiO<sub>2</sub> πάνω από 40%. Αυτό είναι αποτέλεσμα της ορυκτολογικής σχέσης και ποσότητας των απομειξεων αιματίτη-ιλμενίτη στο κοιτάσμα Sinarsuk ore. Η απουσία απομειξεων λαμελλών ιλμενίτη σε μαγνητίτη είναι συμφέρουσα για την ανάκτηση μαγνητίτη σε σχέση με άλλα κοιτάσματα (π.χ., Lac Dore,<sup>43</sup>) και αναμένεται υψηλός βαθμός απελευθέρωσης των ορυκτών. Το κοιτάσμα V-Ti Sinarsuk έχει τις πιθανότητες να γίνει μια μεγάλη μονάδα παραγωγής βαναδίου. Απαιτείται όμως περισσότερη και εμπεδωμένη έρευνα για να διαπιστωθεί η αποδοτικότητα το κοιτάσματος σε σχέση με τις βιομηχανικές εφαρμογές του.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

### 5. Εισαγωγή Ο ρόλος της Ορυκτολογίας στην αξιολόγηση κοιτασμάτων βιομηχανικών ορυκτών

**Ο**ι μέθοδοι έρευνας κοιτασμάτων βιομηχανικών ορυκτών ποικίλουν ανάλογα με το είδος των γεωλογικών αποθεμάτων, τις ιδιότητες, τις εφαρμογές και τιμές τους. Για ορισμένα βιομηχανικά ορυκτά, όπως είναι ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης, η ορυκτολογική έρευνα στο ύπαιθρο είναι περιορισμένη. Πρέπει όμως να ερευνηθούν στο εργαστήριο για να διαπιστωθεί η καταλληλότητά τους για συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Για άλλα ορυκτά, η λεπτομερής ορυκτολογική μελέτη είναι απαραίτητη, προκειμένου να διαπιστωθούν τα είδη των ορυκτολογικών φάσεων, τα ποσοστά συμμετοχής τους, το μέγεθος των κόκκων και άλλα ιστολογικά χαρακτηριστικά τους που αποτελούν απαραίτητα στοιχεία για να επιτευχθεί, σε περίπτωση εμπλουτισμού, αποδέσμευση των κόκκων.

Η εξέταση με το πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλωμένου φωτός χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων και τη μελέτη των ιστολογικών χαρακτηριστικών τους, όπως είναι οι παραγενετικές τους σχέσεις, η παρουσία «επιβλαβών» ορυκτών (π.χ. στείρα, σουλφίδια), η κατανομή των ορυκτών στο κοίτασμα, οι διαστάσεις των κόκκων, κ.ά. Οι διαστάσεις των κόκκων παίζουν αποφασιστικό ρόλο στο βαθμό αποδέσμευσης (degree of liberation), ο οποίος δείχνει σε τι ποσοστό οι κόκκοι των ορυκτών θα είναι αμιγείς και ελεύθεροι εγκλεισμάτων μετά τη θραύση και λειοτρίβησή τους. Σε επιμήκεις κρυστάλλους, όπως είναι ο βολλαστονίτης προσδιορίζεται ο συντελεστής επιμήκυνσης (aspect-ratio), δηλαδή ο λόγος μήκους προς πλάτος των κρυστάλλων που δείχνει πόσο βελονοειδείς είναι οι κρύσταλλοι.

Η καθοδοφωταύγεια παρέχει μια μοναδική δυνατότητα για επιπρόσθετες και συμπληρωματικές πληροφορίες. Είναι μία οικονομική μέθοδος για γρήγορη αναγνώριση και διαχωρισμό των βιομηχανικών ορυκτών από τα στείρα ορυκτά κατά την εξέταση λεπτών και σιλπνών τομών. Για παράδειγμα, ορισμένα βιομηχανικά ορυκτά, όπως ο βολλαστονίτης και ο απατίτης, παράγουν φωταύγεια (luminescence) διεγερόμενα με δέσμη ηλεκτρονίων, ενώ αντίθετως άλλα ορυκτά (π.χ. πυρόξενοι, γρανάτες, χαλαζίας) δεν παράγουν φωταύγεια.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι απαραίτητη για τη μελέτη των ιστολογικών και παραγενετικών σχέσεων του εξεταζόμενου υλικού, τη μελέτη λεπτόκοκκου υλικού και για παρατηρήσεις και μετρήσεις των ορυκτών σε τρεις διαστάσεις.

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των ορυκτών χρησιμοποιείται, συνήθως ο ηλεκτρονικός μικροαναλυτής. Οι αναλύσεις αυτές βοηθούν στην αναγνώριση των ορυκτών και στον καθορισμό της χημικής τους καθαρότητας. Για παράδειγμα ο μοσχοβίτης  $KAl_2[AlSi_3]O_{10}(OH)_2$ , με ιδανική χημική σύσταση (κ.β.) 11,8%  $K_2O$ , 45,2%  $SiO_2$ , 38,5%  $Al_2O_3$ , και 4,5%  $H_2O$ , μπορεί να περιέχει στο πλέγμα του στοιχεία όπως  $Fe$ ,  $Ti$  και  $Mg$ , τα οποία υποβαθμίζουν την ποιότητά του σε εφαρμογές στην κεραμική, τα χρώματα και τα πλαστικά.

Η εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων  $X$  (XRD) αποτελεί επιπρόσθετο βοηθητικό μέσο για γρήγορη αναγνώριση των ορυκτών στο εξεταζόμενο δείγμα. Επιπροσθέτως, για τη γεωχημική έρευνα του κοιτάσματος απαιτούνται πλήρεις χημικές αναλύσεις, οι οποίες γίνονται κυρίως με φασματομετρία φθορισμού με ακτίνες  $X$  (XRF). Τέτοιες χημικές αναλύσεις είναι επίσης χρήσιμες και αναγκαίες σε συμπυκνώματα βιομηχανικών ορυκτών. Η χημική καθαρότητα και η απώλεια πύρωσης (LOI), όπως π.χ. το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό των προϊόντων, παίζουν σημαντικό ρόλο, κυρίως σε μεταλλουργικές εφαρμογές.

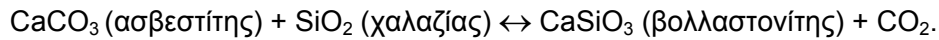
Στην παρούσα εργασία δίνονται παραδείγματα ολοκληρωμένης ορυκτολογικής μελέτης βιομηχανικών ορυκτών, με τα οποία γίνεται εμφανές, ότι η ευρεία και αναλυτική έρευνα των κοιτασμάτων βιομηχανικών ορυκτών, στην οποία εφαρμόζονται οι μέθοδοι που προαναφέρθηκαν, είναι σημαντική, ιδιαίτερα για τον εμπλουτισμό των ορυκτών, αλλά και για την αξιοποίησή τους. Μολονότι, αποφεύγονται γενικά, οι λεπτομερείς αναλύσεις και έρευνες, θεωρούμενες εσφαλμένα ως χρονοβόρες και ιδιαίτερα δαπανηρές, εντούτοις, όπως αποδεικνύεται και προτείνεται, είναι χρήσιμες και αναγκαίες σε όλα σχεδόν τα στάδια της έρευνας, εξόρυξης και εμπλουτισμού του κοιτάσματος.

## **5.1. Παραδείγματα Ερευνών σε Βιομηχανικά Ορυκτά**

### **5.1.1 Βολλαστονίτης**

Ο βολλαστονίτης σχηματίζεται από τη μετασώματωση ασβεσπιτικών πετρωμάτων, όταν σε αυτά προστεθεί διοξείδιο του πυριτίου (Winkler, 1979; Deer, et al., 1992),

σύμφωνα με την αντίδραση:



Το κέντρο της παγκόσμιας παραγωγής βολλαστονίτη είναι η βορειοανατολική Αμερική και κυρίως η γεωλογική επαρχία Grenville, στην οποία εστιάζεται κατ' εξοχή η γεωλογική έρευνα (Grammatikopoulos, 1999).

Γενικά η αγοραστική αξία του βολλαστονίτη εξαρτάται από συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες πρέπει να προσδιοριστούν, προκειμένου να εξασφαλιστεί η απαιτούμενη τυποποίηση του ορυκτού. Τέτοιες ιδιότητες είναι η βελονοειδής μορφή του ορυκτού, η χημική καθαρότητα του ορυκτού και των συμπυκνωμάτων, τα εγκλείσματα, οι εξαλλοιώσεις, το μέγεθος των κόκκων, η ικανότητα απορρόφησης ελαίου, η απώλεια πύρωσης (LOI) και η λευκότητα.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν δείγματα βολλαστονίτη από τρία διαφορετικά κοιτάσματα, από την περιοχή Platinova-Cominco, την περιοχή Olden και την περιοχή St. Lawrence του Οντάριο του Καναδά.

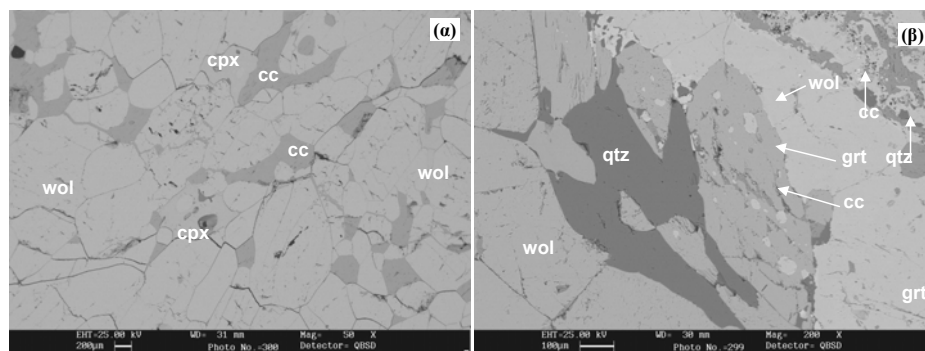
*Μικροσκοπική εξέταση:* Ο βολλαστονίτης από το skarn Platinova-Cominco είναι βελονοειδής και λεπτόκοκκος (<1 mm στο μήκος), από αυτό του Olden πλακώδης έως επιμηκυσμένος και μεσόκοκκος έως χοντρόκοκκος (>1 mm), και από το skarn St. Lawrence βραχυπρισματικός έως επιμηκυσμένος, μεσόκοκκος έως χοντρόκοκκος. Προσδιορίστηκαν ο συντελεστής επιμήκυνσης του ορυκτού, οι ιστολογικές και παραγενετικές του σχέσεις με τα στείρα ορυκτά, ο βαθμός εξαλλοίωσης, τα εγκλείσματα και ο βαθμός ανάπτυξης του σχισμού του.

Ο συντελεστής επιμήκυνσης του βολλαστονίτη υπολογίσθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η διατήρησή του και μετά τη λειοτρίβηση του ορυκτού. Το μεγαλύτερο συντελεστή επιμήκυνσης έχει ο βολλαστονίτης από την περιοχή Platinova-Cominco, κατά μέσο όρο (8:1), ακολουθεί αυτός του Olden (6:1), και στη συνέχεια του St. Lawrence (5:1).

Οι ιστολογικές σχέσεις του βολλαστονίτη με τα στείρα ορυκτά (π.χ. συμφύσεις, εγκλείσματα κλπ.), οι οποίες επηρεάζουν το βαθμό αποδέσμευσης του βολλαστονίτη κατά τη λειοτρίβηση και εμπλουτισμό του, βαθμολογούνται από 0 έως 5 και καθορίζονται



ως «απλές», «μετρίως πολύπλοκες», και «πολύπλοκες» συμφύσεις, όμοια με αυτές των μεταλλικών ορυκτών (<sup>7</sup>), Απλές συμφύσεις» (simple intergrowths) («βαθμοί» 0-2) είναι οι μεσόκοκκες έως χοντρόκοκκες συμφύσεις με απλές και ευθείες επαφές κόκκων, στις οποίες ο βαθμός αποδέσμευσης αναμένεται να είναι υψηλός. «Μετρίως πολύπλοκες» (moderately complex intergrowths) («βαθμοί» 2-4) είναι οι μεσόκοκκες έως μικρόκοκκες συμφύσεις με ακανόνιστες εγκολπώσεις, με διαμπερείς και ανώμαλες επαφές των κόκκων (moderate interpenetration), στις οποίες ο βαθμός αποδέσμευσης αναμένεται να είναι μέτριος. «Πολύπλοκες» (strongly complex intergrowths) («βαθμοί» 4-5) είναι κυρίως οι λεπτόκοκκες έως μεσόκοκκες συμφύσεις και ακανόνιστες εγκολπώσεις με ανώμαλες κυρτές επαφές των κόκκων (strong interpenetration and micro-penetration), στις οποίες ο βαθμός αποδέσμευσης αναμένεται να είναι χαμηλός (για περισσότερες πληροφορίες, βλέπε <sup>44</sup>). Ο βολλαστονίτης των skarn του St. Lawrence και Olden εμφανίζει σαφή όρια με τα στείρα ορυκτά (π.χ. χαλαζία και διοψίδιο), οι δε συμφύσεις του χαρακτηρίζονται γενικά σαν απλές, ενώ αυτός από το skarn Platinova-Cominco παρουσιάζει τον μεγαλύτερο βαθμό πολυπλοκότητας κυρίως με διοψίδιο, χαλαζία και ασβεστίτη, και οι συμφύσεις του χαρακτηρίζονται σαν μετρίως πολύπλοκες έως πολύπλοκες. Για καλύτερη περιγραφή των ιστολογικών σχέσεων του βολλαστονίτη με τα άλλα ορυκτά χρησιμοποιήθηκε και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Στο Σχήμα 5-1 φαίνονται οι ιστολογικές σχέσεις του βολλαστονίτη με κλινοπυρόξενο, χαλαζία, ασβεστίτη και γρανάτη από δείγματα του skarn της περιοχής Olden. Στο Σχήμα 5-1α, οι επαφές των ορυκτών είναι σχετικά απλές και ευθείες, ενώ στο Σχήμα 5-1β απλές και σε ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις, πολύπλοκες.



**Σχήμα 5-1.** Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back-scattered electron image).

(α) Σχετικά απλές ιστολογικές σχέσεις του βολλαστονίτη (wol) με κλινοπυρόξενο (cpx) και ασβεστίτη (cc). Ο λεπτόκοκκος ασβεστίτης εμφανίζεται με τη μορφή εγκλεισμάτων και ως προϊόν εξαλλοίωσης του βολλαστονίτη. (β) Πολύπλοκες ιστολογικές σχέσεις του βολλαστονίτη με χαλαζία (qtz) και με γρανάτη (grt). Στο αριστερό μέρος της φωτογραφίας ο

*βολλαστονίτης εμφανίζει σαφή όρια με το χαλαζία, ενώ στο δεξί μέρος υπάρχουν εγκλείσματα γρανάτη και ασβεστίτη στο βολλαστονίτη και φλεβίδια ασβεσπιτικά-χαλαζιακά που τέμνουν το γρανάτη.*

Τα κύρια ορυκτά του κοιτάσματος και οι παραγενετικές του σχέσεις προσδιορίστηκαν με σκοπό να εκτιμηθούν η ορυκτολογική ομοιογένεια του κοιτάσματος, η κατανομή και τα ποσοστά του βολλαστονίτη στο κοίτασμα. Το skarn του Platinova-Cominco αποτελείται από βολλαστονίτη, ασβεστίτη, πυρόξενο και χαλαζία. Διακρίνονται δύο ορυκτολογικές ζώνες, η μία που χαρακτηρίζεται πλούσια, με ποσοστό βολλαστονίτη >20% και η άλλη φτωχή, με ποσοστό βολλαστονίτη <20%. Στο skarn του Olden διακρίνονται πέντε ορυκτολογικές ζώνες που χαρακτηρίζονται από ποικίλα ποσοστά βολλαστονίτη (<20% έως και 80%). Εκτός από βολλαστονίτη περιέχουν κυρίως ασβεστίτη, πυρόξενο, γρανάτη και χαλαζία. Το skarn του St. Lawrence αποτελείται επίσης από πέντε ορυκτολογικές ζώνες που χαρακτηρίζονται από διάφορα ποσοστά βολλαστονίτη (10% έως και 80%). Περιέχουν ως επιπρόσθετα ορυκτά κυρίως πυρόξενο, χαλαζία, τιτανίτη και αστρίου (45). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην παρουσία ή μη σουλφιδίων, επειδή ως εγκλείσματα στο βολλαστονίτη δεν αποδεσμεύονται από αυτόν και δεν απομακρύνονται εύκολα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ποιότητα του ορυκτού στο συμπύκνωμα. Οι παραγενετικές σχέσεις και τα ποσοστά των ορυκτών στο κοίτασμα, βοηθούν στην επιλογή των μεθόδων εμπλουτισμού (π.χ. επίπλευση, μαγνητικός διαχωρισμός), καθώς και στον σχεδιασμό εξόρυξης του κοιτάσματος.

Ο βαθμός εξαλλοίωσης, ο οποίος μειώνει την καθαρότητα και ποιότητα του ορυκτού, καθορίζεται σαν πολύ μικρός (0 έως <10% εξαλλοίωση του ορυκτού), μικρός (>10% έως 25%), μέτριος (25-50%), έντονος (μεταξύ 50% και 75%) και πολύ έντονος (>75%). Σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, ο βολλαστονίτης αντικαθίσταται σε μικρό βαθμό από ασβεστίτη και πρενίτη, είτε παράλληλα στα επίπεδα σχισμού είτε στο κέντρο και στα περιθώρια των κρυστάλλων (45).

Ο βαθμός ανάπτυξης και η συνέχεια του σχισμού, καθώς και η απόσταση των επιπέδων σχισμού μεταξύ τους (μικρή απόσταση βαθμολογείται με 0, μεγάλη απόσταση με 5), επηρεάζει το συντελεστή επιμήκυνσης του βολλαστονίτη κατά τη θραύση και επεξεργασία του, διότι το ορυκτό έχει την τάση να θραύεται σε επιφάνειες μικρής συνοχής, όπως είναι ο σχισμός. Μικρή απόσταση των επιπέδων σχισμού μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη αύξηση του συντελεστή επιμήκυνσης, ενώ μεγάλη απόσταση των

επιπέδων σχισμού σε μικρή αύξηση ή και πιθανή διατήρησή του. Στο skarn Platinova-Cominco, ο βαθμός ανάπτυξης, η συνέχεια και η απόσταση των επιπέδων σχισμού δίνουν τιμές κατά μέσο όρο 1,5, στο skarn Olden, 2,5 και σε εκείνο του St. Lawrence 3 (Πίνακας 5-1).

Για τη μελέτη της αποδέσμευσης του βολλαστονίτη από τα στείρα ορυκτά καθορίστηκε το μέγεθος των κόκκων σε μικρότερο από 0,5 mm για όλα τα κοιτάσματα. Τα πετρώματα λειοτριβήθηκαν στα 0,3 mm. Προκαταρκτικές δοκιμές εμπλουτισμού έγιναν με επίπλευση και μεθόδους μαγνητικού διαχωρισμού. Από την εξέταση των πετρωμάτων στο ύπαιθρο και στο εργαστήριο, και των αντίστοιχων προϊόντων εμπλουτισμού, αποδείχθηκε ότι για τα κοιτάσματα του Olden και του St. Lawrence ο βαθμός αποδέσμευσης του βολλαστονίτη είναι υψηλός (>80%). Επίσης >80% είναι και η περιεκτικότητα σε βολλαστονίτη στο εμπλούτισμα. Αντίθετα στο κοιτάσμα Platinova-Cominco ο βαθμός αποδέσμευσης είναι φτωχός έως μέτριος (<55%), η δε περιεκτικότητα σε βολλαστονίτη στο εμπλούτισμα 60%.

**Πίνακας 5-1.** Ποιοτικός δείκτης βολλαστονίτη από τις τρεις περιοχές.

Περιοχή	Platinova-Cominco	Olden	St. Lawrence
Συντελεστής επιμήκυνσης <sup>1</sup>	2:1 - 10:1 μ.ο. 8:1	2:1 - 8:1 μ.ο. 6:1	1:1 - 6:1 μ.ο. 5:1
Πολύπλοκότητα ιστών	4	1,5	1,5
Στείρα ορυκτά <sup>2</sup>	Cc, Cpx, Qtz	Cc, Cpx, Qtz, Grt	Cpx, Feld, Qtz, Tit
Αλλοιώσεις/ εγκλείσματα	μικρός	μικρός	μικρός
Σχισμός <sup>3</sup>	1,5	2,5	3

*Όλοι οι αριθμοί είναι μέσοι όροι μετρήσεων. <sup>1</sup> Ο ορατός κάτω από το μικροσκόπιο. <sup>2</sup> Cc: ασβεστίτης, Cpx: κλινοπυρόξενος, Qtz: χαλαζία, Grt: γρανάτης, Feld: άστριοι, Tit: τιτανίτης. <sup>3</sup> Οι αριθμοί εκφράζουν το βαθμό ανάπτυξης, τη συνέχεια και την απόσταση των σχισμογενών επιπέδων.*

Ορισμένα προβλήματα αποδέσμευσης και ανάκτησης του ορυκτού με επίπλευση αποδίδονται, σύμφωνα με την ορυκτολογική εξέταση, στην ύπαρξη πολύπλοκων ιστολογικών σχέσεων του βολλαστονίτη με τα στείρα ορυκτά και λόγω της ύπαρξης εγκλεισμάτων άλλων ορυκτών στο βολλαστονίτη. Έτσι, ο βολλαστονίτης του skarn Platinova-Cominco, ο οποίος στο πέτρωμα σχηματίζει πολύπλοκες συμφύσεις με χαλαζία, πυρόξενο και ασβεστίτη, διατηρεί κατά τη θραύση, έως ένα βαθμό, ορισμένες από τις πολύπλοκες συμφύσεις. Δεν αποδεσμεύεται πλήρως, με αποτέλεσμα το προϊόν

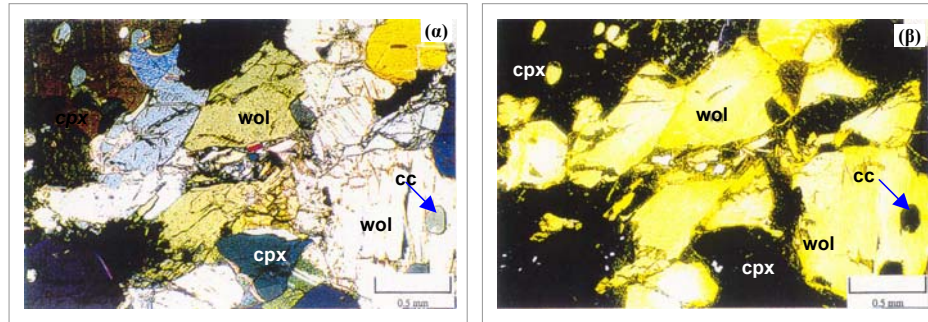
της επίπλευσης να μην είναι ικανοποιητικό. Η ορυκτολογική εξέταση των συμπυκνωμάτων έδειξε επίσης ότι οι μεγάλοι σε μέγεθος και κυρίως οι επιμήκεις κρύσταλλοι βολλαστονίτη διατηρούν ή και αυξάνουν τον συντελεστή επιμήκυνσής τους στα προϊόντα εμπλουτισμού, σε σχέση με εκείνο στο ακατέργαστο υλικό. Στον Πίνακα 4-1 δίνεται ένας προκαταρκτικός ποιοτικός ορυκτολογικός δείκτης αξιολόγησης του βολλαστονίτη, με βάση τα στοιχεία που προέκυψαν από τη μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων. Ο αριθμός των ιδιοτήτων και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά μπορεί να αντικατασταθούν ή να συμπληρωθούν από άλλα, ανάλογα με τις απαιτήσεις ενός ερευνητικού προγράμματος και των ιδιοτήτων που έχει ένα συγκεκριμένο ορυκτό.

**Cathodoluminescence** (Καθοδοφωταύγεια) - παρέχει πληροφορίες για διάφορα ορυκτολογικά υλικά, οι οποίες δεν αποκτώνται εύκολα με άλλες τεχνικές. Καθοδοφωταύγεια είναι η εκπομπή ακτινοβολιών στο φάσμα υπεριώδους (UV) έως υπερύθρου (IR), οι οποίες δημιουργούνται κατά την πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο υλικό. Η προσπίπτουσα δέσμη διεγείρει τα ηλεκτρόνια του εξεταζόμενου υλικού, τα οποία κατά την επιστροφή τους στην αρχική στάθμη ενέργειας, μέσω μίας ή περισσότερων μεταπτώσεων, απελευθερώνουν μέρος ή όλη την ενέργεια διέγερσης με τη μορφή φωτονίων.

Κατά τη μέθοδο αυτή, ο βολλαστονίτης εκπέμπει έντονο πράσινο έως κίτρινο φως, η προέλευση του οποίου οφείλεται στην παρουσία ιχνοστοιχείων, όπως είναι το  $Mn^{2+}$  (Mariano, και Hayward προσωπική επικοινωνία). Αντίθετα ο  $Fe^{2+}$  που εμπεριέχεται στο βολλαστονίτη τείνει να καταστείλει το φαινόμενο [5, 9]. Δείγματα από όλα τα skarn εξετάστηκαν με καθοδοφωταύγεια και έδωσαν ακτινοβολίες με μήκη κύματος μεταξύ 554 nm και 553 nm.

Στο Σχήμα 5-2 παρουσιάζονται εικόνες από πολωτικό μικροσκόπιο με διερχόμενο φως (Σχήμα 5-2α) και με καθοδοφωταύγεια (Σχήμα 5-2β) από το skarn του Olden. Στο Σχήμα 5-2α, ο βολλαστονίτης δεν διακρίνεται εύκολα από άλλα ορυκτά που έχουν περίπου όμοιες οπτικές ιδιότητες (π.χ. διοψίδιος), ενώ στο Σχήμα 5-2β αναγνωρίζεται εύκολα, λόγω του κίτρινου έως πράσινου χρώματος που εκπέμπει. Επιπροσθέτως, ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας δίνουν σκούρους χρωματισμούς με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία εικόνα με δύο μόνο χρωματισμούς. Τέτοιες εικόνες κάνουν ιδιαίτερα σαφή σημαντικά ιστολογικά χαρακτηριστικά του βολλαστονίτη, όπως είναι ο βαθμός εξαλλοίωσης, τα εγκλείσματα, το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων, και οι ιστολογικές

σχέσεις των ορυκτών, σε σύγκριση με τις εικόνες που προκύπτουν με διερχόμενο φως.



**Σχήμα 5-2.** Ορυκτολογική παραγένεση από το skarn του Olden.

(α) Εικόνα από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός. wol: βολλαστονίτης, cpx: κλινοπυρόξενος, cc: ασβεστίτης. (β) Ίδια εικόνα με καθοδοφωταύγεια. Ο βολλαστονίτης έχει έντονο κίτρινο χρώμα, ενώ ο κλινοπυρόξενος και ο ασβεστίτης είναι σκούροι.

**Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή:** Αναλύσεις βολλαστονίτη με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, οι οποίες δίνουν πληροφορίες για την καθαρότητα του ορυκτού, παρατίθενται στον Πίνακα 5-2. Ο βολλαστονίτης περιέχει λιγότερο από 1% MnO, FeO, TiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η δε ποιότητά του χαρακτηρίζεται παρά πολύ καλή. Περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 1% στα προαναφερθέντα οξειδία, μειώνουν σημαντικά την ποιότητα του βολλαστονίτη, διότι επιδρούν αρνητικά σε ορισμένες φυσικές (π.χ. λευκότητα) και χημικές ιδιότητες, λόγω οξειδωσης του Fe και Mn (10, 11).

**Χημικές αναλύσεις:** Οι χημικές αναλύσεις των συμπυκνωμάτων του βολλαστονίτη δίνουν πληροφορίες για ξένες προσμείξεις είτε αυτές είναι υπό μορφή εγκλεισμάτων σε κρυστάλλους βολλαστονίτη, ή υπό μορφή συμφύσεων (π.χ. με πυρόξενους, γρανάτες, αστρίους, χαλαζία ή ασβεστίτη), είτε λόγω της παρουσίας ιχνοστοιχείων (π.χ. Fe, Mn) στο κρυσταλλικό πλέγμα του βολλαστονίτη. Η διαλεύκανση της πηγής των προσμείξεων είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση των συμπυκνωμάτων. Οι χημικές αναλύσεις αποδεικνύονται χρήσιμες, εάν είναι γνωστός ο βαθμός καθαρότητας του ορυκτού, οπότε μπορεί να υπολογισθεί και το ποσοστό των στείρων ορυκτών στα συμπυκνώματα. Στα συμπυκνώματα του βολλαστονίτη η απώλεια πύρωσης πρέπει να είναι χαμηλή (κάτω από 5% και κατά προτίμηση κάτω από 1%). Παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του ποσοστού του ασβεστίτη στο δείγμα, εφόσον αυτή οφείλεται αποκλειστικά στην παρουσία του ασβεστίτη.

Πίνακας 5-2. Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις βολλαστονίτη.

Περιοχή	Platinova-Cominco	Olden	St. Lawrence
SiO <sub>2</sub> (% κ.β.)	51,06	50,72	51,57
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,08	0,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,07	0,16
FeO <sub>ολ</sub>	0,12	0,29	0,08
MnO	0,07	0,21	0,12
MgO	0,02	0,11	0,00
CaO	47,01	49,41	48,99
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	100,23	100,89	100,99

*Συμπέρασμα*-Τα πιο σημαντικά ποιοτικά χαρακτηριστικά του βολλαστονίτη, από τις τρεις περιοχές που μελετήθηκαν, τα οποία ρυθμίζουν την αγοραστική του αξία, είναι τα εξής:

- (1) Ο μικρός βαθμός πολυπλοκότητας των ιστολογικών σχέσεων του βολλαστονίτη με τα στείρα ορυκτά (1,5) στα κοιτάσματα Olden και St.Lawrence, ο οποίος συντελεί στον υψηλό βαθμό αποδέσμευσης. Αντίθετα, ο βαθμός πολυπλοκότητας των ιστών στο κοιτάσμα Platinova-Cominco είναι μεγάλος (4), με αποτέλεσμα η αποδέσμευση των ορυκτών να μην είναι αρκετά ικανοποιητική.
- (2) Ο βαθμός αλλοίωσης του ορυκτού είναι χαμηλός, ο συντελεστής επιμήκυνσης υψηλός και η καθαρότητά του (συνολικά FeO, MnO, MgO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <1%) πάρα πολύ καλή, ποιοτικά χαρακτηριστικά που αποτελούν έμμεσους ρυθμιστές της τιμής του βολλαστονίτη και των εφαρμογών του. Με αυτά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ο εξεταζόμενος βολλαστονίτης μπορεί πιθανόν να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία χρωμάτων και πλαστικών. Αντίθετα, ένας έντονα εξαλλοιωμένος βολλαστονίτης και με μικρό συντελεστή επιμήκυνσης θα έχει χαμηλή τιμή στην αγορά και πιθανόν να βρει εφαρμογές στην βιομηχανία κεραμικών, μεταλλουργίας, ή τσιμέντου. Σημειώνεται ότι προβλήματα αποδέσμευσης του βολλαστονίτη στο skarn του Platinova-Cominco, που οφείλονται στην πολυπλοκότητα των ιστών του με τα στείρα ορυκτά, το καθιστούν οικονομικά μη εκμεταλλεύσιμο, μέχρις ότου βρεθούν οι κατάλληλες μέθοδοι εμπλουτισμού του.

### 5.1.2 Μοσχοβίτης

Εξετάσθηκαν τριάντα περιοχές με αποθέματα μοσχοβίτη που παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον από τη γεωλογική επαρχία Grenville του Οντάριο του Καναδά. Σχηματίσθηκαν από μεταμόρφωση ιζηματογενών πετρωμάτων πριν από περίπου 1340 εκατ. χρόνια. Σε ορισμένες περιοχές τα αποθέματα αυτά (αναφέρονται ως περιοχές 1-6) είναι αρκετά για να λειτουργήσουν ορυχεία τουλάχιστον για 20 χρόνια, με δυνατή ετήσια παραγωγή 5.000 έως 10.000 τόνων μοσχοβίτη.

Σκοπός της ορυκτολογικής έρευνας ήταν να προσδιοριστούν οι ορυκτολογικές παραγενέσεις των πετρωμάτων και η καθαρότητα του μοσχοβίτη. Μέρος της έρευνας αυτής είχε επίσης ως στόχο να προσδιοριστεί η μέθοδος εμπλουτισμού και η καταλληλότητα του μοσχοβίτη σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Η αγοραστική αξία του μοσχοβίτη εξαρτάται από συγκεκριμένες φυσικές και χημικές του ιδιότητες, οι οποίες πρέπει να προσδιοριστούν για να εξασφαλιστεί η απαιτούμενη τυποποίηση του ορυκτού. Στις ιδιότητες αυτές συμπεριλαμβάνονται, μεταξύ άλλων και η χημική καθαρότητα του ορυκτού και των συμπυκνωμάτων, η περιεκτικότητά του σε Fe, τα εγκλείσματα, οι εξαλλοιώσεις (π.χ. σε αργιλικά ορυκτά), το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων και η λευκότητα. Λεπτομερή στοιχεία δίνονται στην παραπομπή.

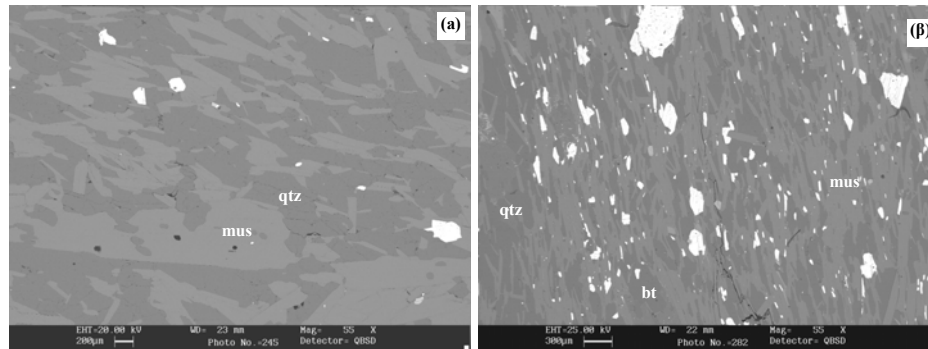
*Μικροσκοπική εξέταση:* Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στοιχεία από έξι περιοχές (1-6) οι οποίες κρίθηκαν ως πιο κατάλληλες λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των πετρωμάτων σε μοσχοβίτη. Μελετήθηκαν εξήντα δείγματα πετρωμάτων τα οποία αποτελούνται κυρίως από μοσχοβίτη (το ποσοστό του οποίου κυμαίνεται μεταξύ 10% και 80%), χαλαζία, βιοτίτη, άστριους, χλωρίτη και γρανάτη. Σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν επίσης επίδοτο, γραφίτης, τουρμαλίνης, ανδαλουσίτης, σιλλιμανίτης, κυανίτης, αιματίτης, μαγνητίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, πυρροτίνης, ζirkόνιο, απατίτης, ρουτίλιο και ανθρακικά ορυκτά. Η μικροσκοπική έρευνα εστιάστηκε κυρίως στις σχέσεις του μοσχοβίτη με τα στείρα ορυκτά, όπως π.χ., με το βιοτίτη, το χαλαζία και τα οξειδία σιδήρου. Τα δείγματα εξετάστηκαν με το πολωτικό μικροσκόπιο, με διερχόμενο και ανακλώμενο φως και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με το οποίο διαλευκάνθηκαν σε μεγάλο βαθμό οι ιστολογικές σχέσεις του μοσχοβίτη με τα στείρα ορυκτά (Σχήμα 5-3), όπως π.χ. οι επαφές των κόκκων και το μέγεθος των φυλλαρίων του μοσχοβίτη.

Τα πετρώματα είναι λεπτοκρυσταλλικά έως χοντροκρυσταλλικά. Παρουσιάζουν

εμφανή σχιστότητα, η οποία οφείλεται στην παράλληλη διάταξη των μαρμαρυγιών. Το μέγεθος των φυλλαρίων του μοσχοβίτη και βιοτίτη κυμαίνεται μεταξύ 0,2 mm και 4 mm, με μέσο όρο περίπου 2 mm. Τα υπόλοιπα ορυκτά έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 0,1 mm έως 2 mm. Σε πολλά δείγματα, ο μοσχοβίτης παρουσιάζει καλά οριοθετημένες επαφές με τα στείρα ορυκτά (Σχήμα 5-3α). Σε ορισμένα δείγματα παρουσιάζει συμφύσεις με βιοτίτη (Σχήμα 5-3β) και χλωρίτη. Το ποσοστό των οξειδίων του Fe (πρόκειται κυρίως για αιματίτη και μαγνητίτη) κυμαίνεται από 0,5 έως 6%. Οξειδία σιδήρου εμφανίζονται κυρίως μεταξύ των κρυστάλλων του βιοτίτη και του μοσχοβίτη, αλλά και ως εγκλείσματα στα δύο αυτά ορυκτά (Σχήμα 5-3β).

Δοκιμές εμπλουτισμού έγιναν με επίπλευση και μαγνητικές μεθόδους σε δείγματα λειοτριβημένα περίπου σε 0,5 mm. Δείγματα από τα προϊόντα εμπλουτισμού εξετάστηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν τα στείρα ορυκτά, ο συντελεστής επιμήκυνσης του μοσχοβίτη, το ποσοστό αποδέσμευσης, πιθανά εγκλείσματα και εξαλλοιώσεις. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 5-3. Στα συμπυκνώματα που μελετήθηκαν για κάθε περιοχή, το ποσοστό του μοσχοβίτη κυμαίνεται μεταξύ 30% και 65%. Τα στείρα ορυκτά αποτελούνται κυρίως από χαλαζία, βιοτίτη, γρανάτη, αιματίτη, μαγνητίτη, αστρίους και χλωρίτη. Οι συμφύσεις του μοσχοβίτη με τα στείρα ορυκτά είναι κυρίως απλές. Η μέση τιμή του συντελεστή επιμήκυνσης του μοσχοβίτη κυμαίνεται από 11 έως 14, ενώ τα ποσοστά αποδέσμευσής του είναι υψηλά (πάνω από 93%). Το ποσοστό των εγκλεισμάτων είναι σχετικά μικρό, όπως επίσης μικρός είναι και ο βαθμός εξαλλοίωσης. Ο αριθμός των εγκλεισμάτων οξειδίων Fe είναι μικρός. Όμως, επειδή το μέγεθός τους είναι εξαιρετικά μικρό, η αποδέσμευσή τους είναι πολύ δύσκολη και απαιτείται περαιτέρω λειοτρίβηση. Η παρουσία τους μπορεί να μειώσει την ποιότητα του προϊόντος. Σε αρκετά δείγματα, στα οποία ο μοσχοβίτης συμφύεται κυρίως με χαλαζία, αποδεσμεύεται πιο εύκολα, σε σχέση με εκείνα που περιέχουν βιοτίτη και χλωρίτη, με τα οποία σχηματίζει διαστρωματικές συμφύσεις (interlayered intergrowths). Στον Πίνακα 5-4 δίνεται ένας προκαταρκτικός ποιοτικός ορυκτολογικός δείκτης αξιολόγησης του μοσχοβίτη, για τα δείγματα που εξετάστηκαν. Με τα στοιχεία που παρατίθενται στον Πίνακα 5-3, ταξινομούνται οι ποιότητες του μοσχοβίτη σε κλίμακα από 0 ως 5, όπως και στην περίπτωση του βολλαστονίτη.





**Σχήμα 5-3.** Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (*back-scattered electron image*).  
 (α) Σχετικά απλές ιστολογικές σχέσεις του μοσχοβίτη (*mus*) με χαλαζία (*qtz*). Οι λευκοί κόκκοι είναι οξειδία Fe (περιοχή 5). (β) Πολύπλοκες ιστολογικές σχέσεις του μοσχοβίτη με χαλαζία, βιοτίτη (*bt*) και με οξειδία Fe (περιοχή 1).

*Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή:* Αναλύσεις μοσχοβίτη έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή με σκοπό να προσδιορισθούν οι περιεκτικότητες σε Fe, Ti και Mg. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 5-4. Το ποσοστό του FeO κυμαίνεται μεταξύ 2,6 και 5,4%, του MgO από 0,7 έως 2,2%, και του TiO<sub>2</sub> μεταξύ 0,5 και 0,8%. Η περιεκτικότητα του FeO στον μοσχοβίτη αποτελεί βασικό κριτήριο που καθορίζει την βιομηχανική του εφαρμογή. Για εφαρμογές π.χ. στη βιομηχανία πλαστικών, το επιθυμητό ποσοστό είναι κάτω από 3%. Στις τέσσερις από τις έξι περιοχές που μελετήθηκαν, ο μοσχοβίτης περιέχει FeO σε ποσοστά που ικανοποιούν τις απαιτήσεις της αγοράς π.χ. πλαστικών και των χρωμάτων. Ο μοσχοβίτης των περιοχών 1 και 2 περιέχει υψηλά ποσοστά FeO. Επομένως αποκλείεται η χρησιμοποίηση του στη βιομηχανία, τουλάχιστον στις περιπτώσεις που απαιτείται υψηλή καθαρότητα. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά προτάθηκε η περαιτέρω έρευνα των περιοχών 3 έως 6 και η διακοπή των ερευνών στις περιοχές 1 και 2.

**Πίνακας 5-3.** Ποιοτικός δείκτης μοσχοβίτη σε συμπυκνώματα από έξι περιοχές.

Περιοχή	Μοσχοβίτη (%)	Συντελεστής επιμήκυνσης	Ποσοστό αποδέσμευσης (%)	Πολυπλοκότητα ιστών	Στεία ορυκτά	Βαθμός εξαλλοίωσης
Περιοχή 1	60	7:1 to 27:1 μ.ο. 11:1	>98	1,5	Qtz, Bit, Hem, Mt, Feld	πολύ μικρός
Περιοχή 2	65	8:1 to 42:1 μ.ο. 13:1	>95	1,0	Bit, Qtz, Grt Hem, Mt	πολύ μικρός
Περιοχή 3	65	9:1 to 37:1 μ.ο. 14:1	>94	1,0	Bit, Qtz, Hem, Chl	πολύ μικρός
Περιοχή 4	45	7:1 to 43:1 μ.ο. 11:1	>93	1,5	Bit, Qtz, Hem, Mt	πολύ μικρός
Περιοχή 5	40	9:1 to 46:1 μ.ο. 13:1	>95	1,5	Qtz, Bit, Hem, Mt	πολύ μικρός
Περιοχή 6	30	8:1 to 49:1 μ.ο. 13:1	>97	2,0	Bit, Hem, Mt, Qtz	πολύ μικρός

Όλοι οι αριθμοί είναι μέσοι όροι μετρήσεων. Qtz: χαλαζίας, Bit: βιοσίτης, Grt: γρανάτης, Hem: αιματίτης, Mt: μαγνητίτης, Feld: άστριοι, Chl: χλωρίτης

**Πίνακας 5-4.** Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις μοσχοβίτη.

Περιοχή	FeO (% κ.β.)	TiO <sub>2</sub> (% κ.β.)	MgO (% κ.β.)
Περιοχή 1	4,2	0,8	1,5
Περιοχή 2	5,4	0,6	2,2
Περιοχή 3	2,9	0,6	0,8
Περιοχή 4	2,8	0,5	1,1
Περιοχή 5	2,7	0,6	0,7
Περιοχή 6	2,6	0,5	0,9

**Συμπέρασμα:** Τα φυλλάρια του μοσχοβίτη αποδεσμεύονται κατά την λειοτρίβιση του πετρώματος σε μέγεθος μικρότερο από 0,5 mm. Η μικροσκοπική εξέταση των πετρωμάτων και των συμπυκνωμάτων βοήθησε στην αξιολόγησή του πριν και μετά τον εμπλουτισμό του. Οι αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή βοήθησαν στον προσδιορισμό της ποιότητας του μοσχοβίτη και στον καθορισμό των βιομηχανικών εφαρμογών του. Η περαιτέρω έρευνα εστιάζεται κυρίως στην καλύτερη αποδέσμευση του ορυκτού, στη βελτίωση του εμπλουτισμού και στην απομάκρυνση των οξειδίων του Fe.

### 5.1.3 Ανθρακικά ορυκτά

Δείγματα πλούσια σε ανθρακικά ορυκτά προέρχονται από τέλματα εμπλουτισμού τάληκ από κοιτάσματα που σχηματίστηκαν από εξαλλοιώσεις μαφικών πετρωμάτων στο

βόρειο Οντάριο του Καναδά. Τα ανθρακικά ορυκτά εξετάζονται για να διαπιστωθεί εάν μπορούν να αξιοποιηθούν σαν δευτερογενές προϊόν των κοιτασμάτων τάλκη, με τελικό σκοπό την αύξηση των εσόδων του συγκεκριμένου ορυχείου. Εξετάστηκε μία σειρά δειγμάτων για να διαπιστωθεί το είδος των ανθρακικών ορυκτών, η καθαρότητά τους και η κατανομή Fe στα ανθρακικά ορυκτά, η περιεκτικότητα του οποίου συνδέεται άμεσα με τη χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά ορυκτολογικών αναλύσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και ολικών χημικών αναλύσεων, με τις οποίες διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό μαγνησίτη ( $MgCO_3$ ) και δολομίτη  $[(Ca,Mg)CO_3]_2$ , και σε μικρότερο ποσοστό τάλκη  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ , χλωρίτη  $[(Fe,(Mg,Mn)_5,Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8]$ , αιματίτη ( $Fe_2O_3$ ), μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ), χαλαζία και ίχνη ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ), ανκερίτη  $[Ca(Mg,Fe,Mn)(CO_3)_2]$ , γκαιίτη, χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη. Όμως οι αναλύσεις με XRD δεν προσδιορίζουν τα ποσοστά των ορυκτών στο δείγμα, οι δε χημικές αναλύσεις δεν καθορίζουν την κατανομή του Fe στα ορυκτά.

Για την ακριβή ποσοτική ορυκτολογική σύσταση του υλικού έγινε ένα μίγμα από όλα τα δείγματα και προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των ορυκτών με μικροσκόπιο (grain count method). Το μικτό δείγμα αποτελείται από 83% ανθρακικά ορυκτά, 5% τάλκη, 4,5% οξειδία του σιδήρου, 4% χλωρίτη και 3,5% χαλαζία. Το σύνολο των ανθρακικών ορυκτών υπολογίστηκε σαν ένα, λόγω της δυσκολίας αναγνώρισής τους με το πολωτικό μικροσκόπιο. Τα ποσοστά τους προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Διαπιστώθηκε ότι το κύριο ανθρακικό ορυκτό είναι ο μαγνησίτης, ο οποίος και αποτελεί το 75% των ορυκτών του δείγματος, ο δολομίτης το 7,5% και ο ασβεστίτης το 0,5%. Ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροαναλυτή έδειξε ότι το 27% των κρυστάλλων του μαγνησίτη δεν περιέχει σίδηρο ή περιέχει σε πολύ μικρά ποσοστά (<1% κ.β.). Ένα ποσοστό 53% των κρυστάλλων περιέχει σίδηρο μεταξύ 1 και 3% κ.β., ενώ το 20% περιέχει σημαντικά αλλά κυμαινόμενα ποσοστά σιδήρου (>3% κ.β.). Στον Πίνακα 5-5, δίνεται η ποσοστιαία ορυκτολογική σύσταση του τέλματος εμπλουτισμού και η μέση χημική του σύσταση, η οποία υπολογίστηκε από τα δεδομένα της μικροανάλυσης και της ολικής χημικής σύστασης του δείγματος.

Το μέγεθος των ανθρακικών ορυκτών κυμαίνεται μεταξύ 2  $\mu m$  και 250  $\mu m$ . Ο βαθμός αποδέσμευσής τους είναι υψηλός (~90%), σχηματίζουν όμως και συμφύσεις με τάλκη, χλωρίτη, μαγνητίτη και αιματίτη. Λιγότερο από 1% των ανθρακικών ορυκτών περιέχουν

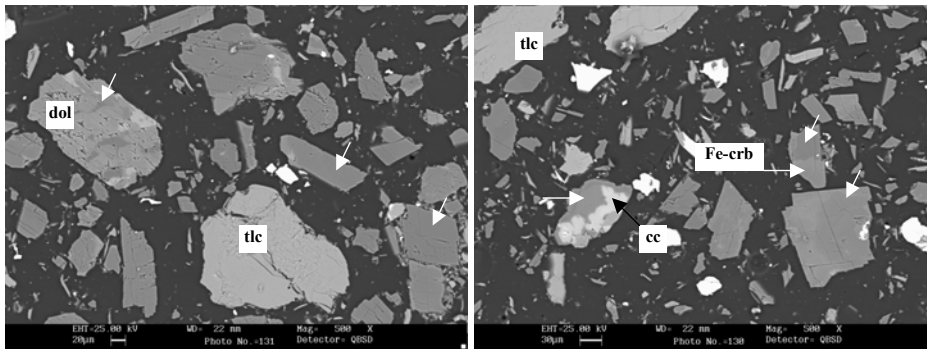
εγκλείσματα μαγνησίτη και αιματίτη. Οι ιστολογικές σχέσεις των ανθρακικών ορυκτών φαίνονται στο Σχήμα 5-4. Οι κόκκοι του μαγνησίτη εμφανίζονται (α) ως ελεύθεροι και αμιγείς, (β) ως υπολείμματα μέσα σε δολομίτη, και (γ) ως συμφύσεις με ασβεσίτη, δολομίτη, χλωρίτη και τάλκη. Η εξέταση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξε επίσης ότι κρύσταλλοι μαγνησίτη παρουσιάζουν ζωνώδη κατανομή του Fe. Η σχέση Mg:Fe μεταβάλλεται σημαντικά από κρύσταλλο σε κρύσταλλο.

*Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή:* Έγινε μια σειρά μικροαναλύσεων μαγνησίτη και δολομίτη. Μέσες τιμές δίνονται στον Πίνακα 5-6. Το ποσοστό του FeO στο μαγνησίτη κυμαίνεται μεταξύ 0,38% κ.β. και 6,03% κ.β. (με μέσο όρο 2,5% κ.β.) και στο δολομίτη μεταξύ 0,62 και 2,56% κ.β. (με μέση τιμή 0,66%).

**Πίνακας 5-5.** Υπολογισμός ισοζυγίων με βάση την ποσοστιαία ορυκτολογική σύσταση και χημική σύσταση του δείγματος και τις μικροαναλύσεις.

Ορυκτό	% κ.β.	% SiO <sub>2</sub>	% FeO	% CaO	% MgO	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Κατανομή FeO (%)
Μαγνησίτης	75,0	0,00	1,87	0,07	32,82	0,00	19,0
Δολομίτης <sup>1</sup>	8,0	0,00	0,07	2,19	1,46	0,00	0,5
Χλωρίτης	4,0	0,97	0,54	0,00	0,72	0,79	5,5
Τάλκης	5,0	2,69	0,00	0,00	1,00	0,00	0,0
Χαλαζίας	3,5	2,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
Οξειδία Fe	4,5	2,43	7,36	0,15	1,40	0,08	75,0
Σύνολο	100,0	8,90	9,84	2,40	37,70	0,87	100,0
Χημική σύσταση δείγματος		8,98	9,53	2,12	37,10	0,82	

<sup>1</sup> Ο ασβεσίτης έχει υπολογιστεί στο ποσοστό του δολομίτη.



**Σχήμα 5-4.** Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (*back-scattered electron image*). (α) αμιγείς κρύσταλλοι μαγνησίτη με χαμηλά ποσοστά σιδήρου (σκούρο χρώμα) και ως υπολείμματα μέσα σε δολομίτη (*dol*). (β) αμιγείς κρύσταλλοι μαγνησίτη με χαμηλά ποσοστά σιδήρου (σκούρο χρώμα), συμφύσεις με μαγνησίτη πλούσιο σε σίδηρο (*Fe-erb*) και ασβεσίτη (*cc*). Οξειδία σιδήρου (λευκοί κόκκοι) και τάλης (*tlc*) παρουσιάζονται και στις δύο εικόνες.

**Πίνακας 5-6.** Μέσοι όροι μικροαναλύσεων μαγνησίτη και δολομίτη.

% κ.β.	Μαγνησίτης	Δολομίτης
FeO <sub>ολ.</sub>	2,54	0,66
MgO	45,66	22,88
CaO	0,28	30,58
CO <sub>2</sub>	52,00	46,85
Σύνολο	100,49	100,97

Η κατανομή του σιδήρου στα διάφορα ορυκτά (Πίνακας 5-5), υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας την ποσοστιαία ορυκτολογική σύσταση του δείγματος, την ολική χημική ανάλυση, το ειδικό βάρος των ορυκτών και τις μικροαναλύσεις. Οι μέσοι όροι του FeO που χρησιμοποιήθηκαν για το μαγνησίτη, το δολομίτη και το χλωρίτη (δεν παρουσιάζονται εδώ) προέκυψαν από μικροαναλύσεις. Από τον υπολογισμό συμπεραίνεται ότι το 75% του συνολικού σιδήρου περιέχεται στα οξειδία του Fe και στα θειούχα ορυκτά. Ο μαγνησίτης περιέχει το 19%, ο δολομίτης το 0,5% και ο χλωρίτης το 5,5%.

Συμπερασματικά, επειδή τα οξειδία του σιδήρου είναι κυρίως αποδεσμευμένα μπορούν εύκολα να διαχωριστούν με μαγνητικές ή βαρυτομετρικές μεθόδους και να μειωθεί το ποσοστό του Fe στο συμπύκνωμα. Δεδομένου ότι το 19% του Fe που εμπεριέχεται στο δείγμα βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του μαγνησίτη, ένα καθαρό συμπύκνωμα μαγνησίτη θα περιέχει περίπου 2–3% κ.β. FeO. Η αποδέσμευση του μαγνησίτη και η επιπλέον μείωση του ποσοστού του Fe που θα περιέχεται στο

συμπύκνωμα μπορεί να γίνει με περαιτέρω λειοτρίβηση και επιλεκτικό εμπλουτισμό του μαγνησίτη, ο οποίος δεν περιέχει Fe, ή περιέχει σε πολύ μικρά ποσοστά. Η έρευνα εμπλουτισμού βρίσκεται σε αρχικό στάδιο. Πιστεύεται, ότι τα τελικά προϊόντα μπορεί να περιέχουν χαμηλό ποσοστό Fe και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές στην βιομηχανία χρωμάτων και χαρτιού.

## **5.2. Συμπεράσματα**

Από τα παραπάνω παραδείγματα προκύπτει ότι οι ορυκτολογικές μελέτες βιομηχανικών ορυκτών, όπως η μελέτη με οπτικό μικροσκόπιο, με περιθλασίμετρο ακτίνων X, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και με καθοδοφωταύγεια, σε συνδυασμό με χημικές αναλύσεις και μικροαναλύσεις στο πέτρωμα και στα προϊόντα εμπλουτισμού, βοηθούν στον καθορισμό ενός συστήματος ποιοτικής αξιολόγησης των βιομηχανικών ορυκτών. Εν κατακλείδι, η συμβολή της ορυκτολογίας σε ένα ερευνητικό πρόγραμμα που στοχεύει στην εκμετάλλευση των ορυκτών δίνει πληροφορίες τεράστιας σημασίας που αφορούν την έρευνά τους στην ύπαιθρο, την επιλογή των μεθόδων εμπλουτισμού και την αξιολόγηση του τελικού προϊόντος, προσδιορίζοντας σε ένα βαθμό τις πιθανές εφαρμογές τους σε ποικίλα βιομηχανικά προϊόντα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Εφαρμογή της κοιτασματολογίας στην Υδρομεταλλουργία

### 6. Εφαρμογή της κοιτασματολογίας στην Υδρομεταλλουργία - Παράδειγμα: ορυκτολογική μελέτη “Copper Sulphide” Precipitates



Τα μεταλλουργικά προϊόντα, που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της εκστρατείας πειραματικών εγκαταστάσεων, καλούμενα «**ίζημα Cu #1**» και «**ίζημα Cu #2**», υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική εξέταση. Ο στόχος της έρευνας ήταν να καθοριστεί η μορφή του Cu στα δείγματα. Συγκεκριμένα εάν ο Cu κατακρημνίζεται ως σουλφίδιο ή θειικό άλας.

#### 6.1. Μεθοδολογία

Ένα μεταλλογραφικό δοκίμιο προετοιμάστηκε από κάθε ένα από τα δείγματα. Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του «**ιζήματος Cu #2**» υποβλήθηκε για την των ακτίνων X ανάλυση διάθλασης. Ένα οπτικό μικροσκόπιο και ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανίχνευσης (SEM) εξοπλισμένο με Energy Dispersive Spectrometer (EDS) χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηρίσουν τα δείγματα. Οι χημικές αναλύσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-1.

*Πίνακας 6-1. Χημικές αναλύσεις από τα δύο δείγματα*

Sample #	Fe	Al	Cu	Ni	Zn	Co	S
Cu Prec. 10:05	<0.05	0.41	24.0	11.9	2.16	1.02	29.2
Cu Prec. 11:00	0.07	0.55	31.9	9.16	1.28	0.78	29.6

#### 6.2. Ανάλυση με ακτίνες X και Ορυκτολογία

Τα δύο δείγματα, «**ίζημα Cu #1**» και «**ίζημα Cu #2**», έχουν παρόμοια ορυκτολογικά συστατικά και ιστούς και η περιγραφή τους γίνεται ως ένα δείγμα. Το «**ίζημα Cu #2**» δειγμάτων επιλέχθηκε για ορυκτολογική έρευνα. Η ανάλυση με ακτίνες X (XRD) έδειξε ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από κοβελλίνη (CuS) και γύψο ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και εγγενές θείο (native sulphur).

Ο όγκος των δειγμάτων αποτελείται κυρίως από συμπυκνώματα πολύμεικτων κρυστάλλων. Αυτοί αποτελούνται από το πολύμεικτο πήκτωμα, που αποτελείται από ταξινομημένα κρυστάλλου της τάξης των μερικών nm σε μέγεθος. Αυτοί χαρακτηρίζονται

από ανώμαλες, κυρτές και βαθύς αλληλοδιεισδύσεις και ατελής ζώνωση.

Οι κρύσταλλοι κυμαίνονται σε μεγέθους από <10 ως ~400 μm, και μορφή καθώς εμφανίζονται σχεδόν στρογγυλεμένα ως sub-angular to angular γωνιακός (Σχήματα 6-1 και 6-2). Ο γύψος εμφανίζεται ως ευδιάκριτα ελευθερωμένοι μικρο-κρύσταλλοι και ως συμφύσεις με τα σουλφίδια. Τα Σχήματα 6-1 και 6-2 υποδεικνύουν ει τη χαρακτηριστική εμφάνιση των κολλοειδών ή σφουγγαροειδών (gel-like or sponge-like composite particles) πολύμεικτων κρυσταλλιδίων. Όλα αυτά χαρακτηρίζονται από περισσότερες από 2 ορυκτολογικές φάσεις. Τοπικά, παρατηρείται ζώνωση αυτών των κρυσταλλικών σωμάτων η οποία είναι ανώματος και ελλιπής (π.χ., Σχήμα 6-2).

Η ανάλυση με SEM-EDS υποδεικνύει την παρουσία της φάσης με σύσταση Cu και S και κυμαινόμενες αναλογίες μεταξύ των δυο στοιχείων (Σχήμα 6-3, φάσματα 7, 8 και 9, Σχήμα 6-3 φάσματα 13t και 14, Σχήμα 6-6, φάσμα 17). Η ανάλυση με SEM-EDS έδειξε επίσης τη παρουσία μιας διαφορετικής φάσης που αποτελείται κυρίως από S και Ni (Σχήμα 6-3, φάσμα 9), με μικρά ποσοστά Cu.

Όμως, η πληθώρα αυτών των πολύμεικτων κρυσταλλιδίων αποτελείται από Cu, S και Ni με κυμαινόμενες αναλογίες των μετάλλων ως προς το S και τις αναλογίες του Cu ως προς το Ni.

Μικρά ποσοστά Zn σε τέτοιες ορυκτολογικές φάσεις έχουν επίσης ανιχνευτεί (Σχήμα 6-4, φάσματα 12 και 13). Backscattered εικόνες υποδεικνύουν ότι οι πιο φωτεινές περιοχές στους πολύμεικτους κρυστάλλους Σχήματα 6-1 και 6-2 κυριαρχούνται από αναλογίες Cu/S περίπου ~1, και περιέχουν τις χαμηλότερες περιεκτικότητες Ni. Ακόμη και σε αυτές τις περιοχές οι αναλογίες του S ως προς το μέταλλο και μέταλλο ως προς μέταλλο παρουσιάζουν διακυμάνσεις.

Έτσι, η πληθώρα αυτών των πολύμεικτων κρυστάλλων φαίνεται να αποτελείται από έναν συνδυασμό των S-Cu-Ni, S-Cu και φάσεις S-Ni εμφανίζονται ως αλληλοσυνδέσεις. Το Al ανιχνεύτηκε σε διάφορες σημειακές αναλύσεις μαζί με S, Cu και Ni. Η παρουσία του Al μπορεί επίσης να υποδεικνύει την ύπαρξη λεπτόκοκκων θειικών αλάτων Al σε αυτά τις πολύμεικτες πολυκρυσταλλικές ενώσεις.

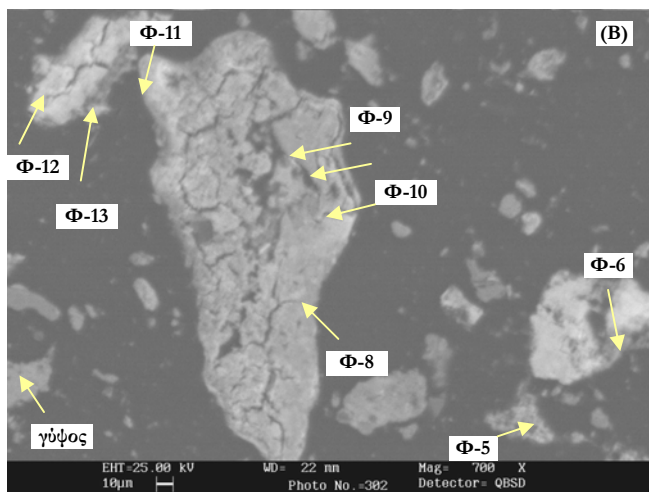
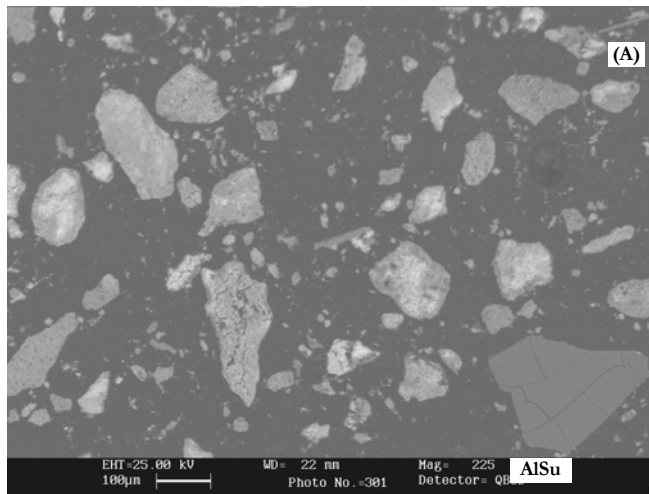
### 6.3. Συμπεράσματα

Ορυκτολογική ανάλυση και XRD των δειγμάτων υποδεικνύει την παρουσία



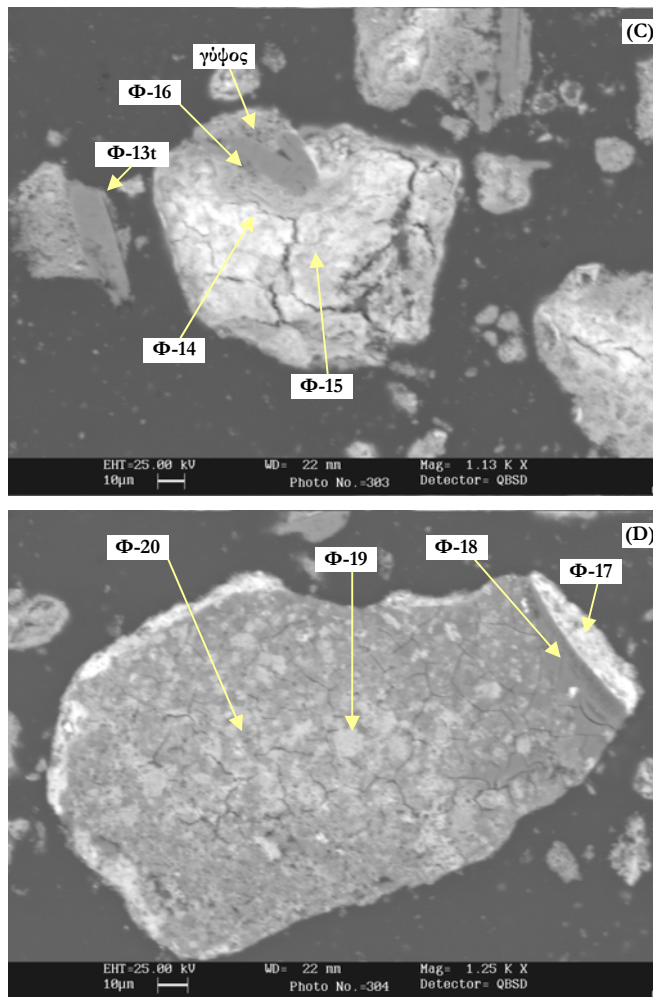
κοβελλίνη, γύψου και εγγενές θείο. Η ανάλυση με SEM-EDS δεν μπορεί να διαχωρίσει εάν οι φάσεις αυτές καθιζάνουν ως θειικά άλατα ή σουλφίδια. Η οπτική εξέταση των δειγμάτων υποδεικνύει ότι υπάρχει <10 κ.β.% κοβελλίνη αλλά αυτό το ποσοστό δεν είναι ικανό για να καλύψει όλο την περιεκτικότητα του χαλκού στο δείγμα. Συνεπώς, το υπόλοιπο του Cu βρίσκεται στη μορφή Cu-S(Ni, Zn, Co).

Η παρουσία του Ni στις ορυκτολογικές φάσεις Cu-S δεν πιστοποιείται με XRD, αλλά κυρίως με εξέταση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει ότι υπάρχουν φάσεις S-Cu-Ni και S-Ni με τη μορφή άμορφου πηκτώματος (gel) που δεν ανιχνεύονται με XRD είτε λόγω της απουσίας ή της φτωχής κρυσταλλικότητας τους. Προτείνεται λοιπόν με επιφύλαξη ότι αυτές οι φάσεις είναι παρούσες ως θειικά άλατα παρά ως σουλφίδια, και ως άμορφη κολλοειδή μορφή που δεν ανιχνεύεται από XRD. Μια πιο λεπτομερής μελέτη είναι απαραίτητη για να καθορίσει περαιτέρω τη χημεία και τη μορφολογία των διάφορων σύνθετων φάσεων.



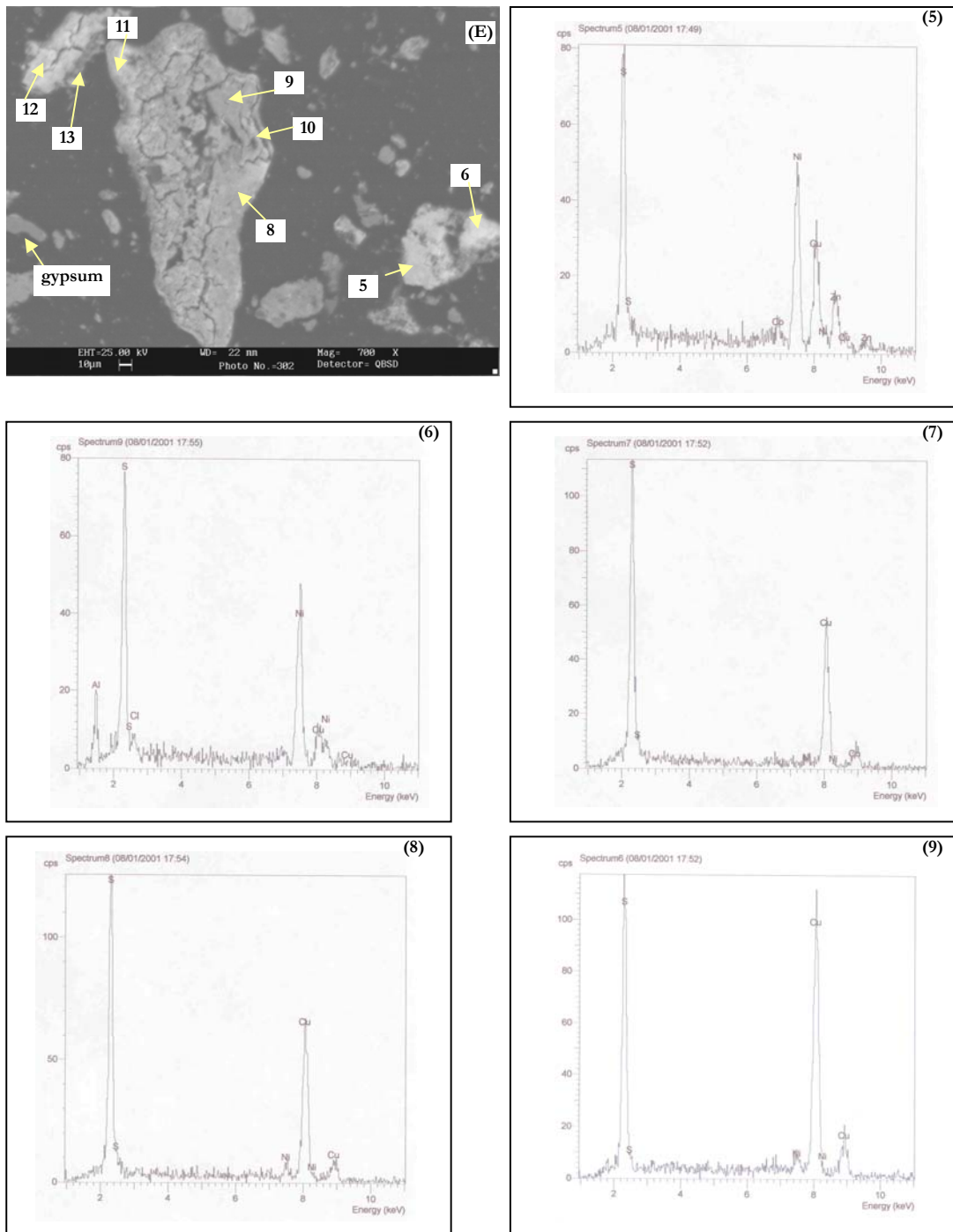
**Σχήμα 6-1.** Εικόνα τύπου *Backscattered* από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Δείχνει τη γενική μορφολογία των χημικών «ιζημάτων». Τα περισσότερα από αυτά αποτελούν μια μείξη πηκτώματος κοβελλίνη με άλλες φάσεις των Cu-Ni-S (+/-Al) που ίσως είναι θειικά. Το θειικό άλας του αργιλίου (Aisu) βρίσκεται ως μεγάλοι κρύσταλλοι στο κάτω και δεξιό μέρος της εικόνας. Σχήμα 6-B. Εικόνα τύπου *Backscattered* από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δείχνει μια μεγένθυση του κάτω μέρους της προηγούμενης εικόνας. Απεικονίζει πολύμεικτα πηκτώματα ή «σφουγγαροειδή τύπου» πολύμεικτα συσσωματώματα λεπτόκοκκων συμπύσεων των χημικών ιζημάτων. Τα σύμβολα απεικονίζουν τα διάφορα φάσματα (Φ-5-13) ανάλυσης των διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων στο Σχήμα 6-E.

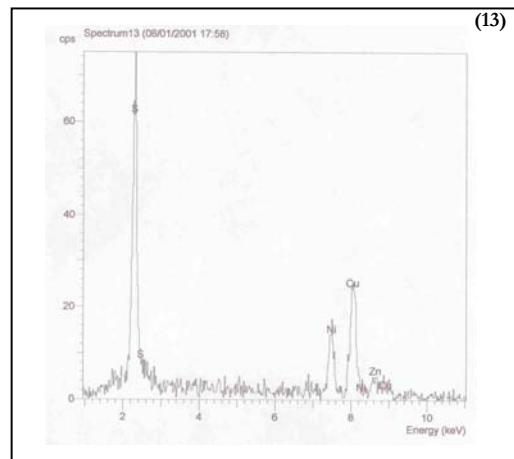
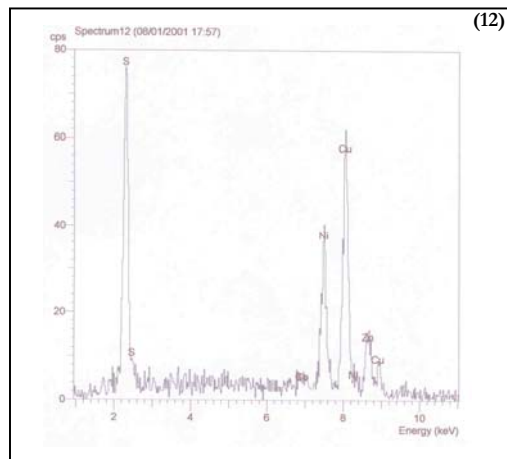
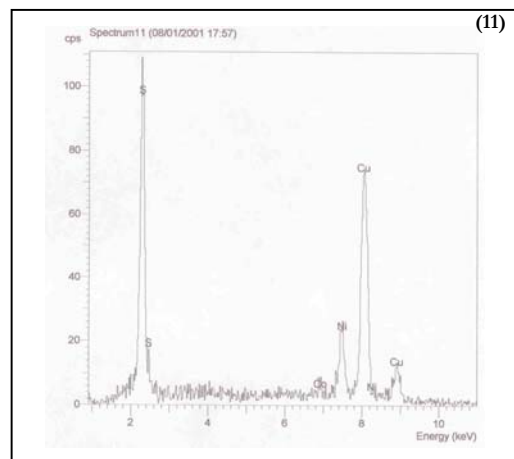
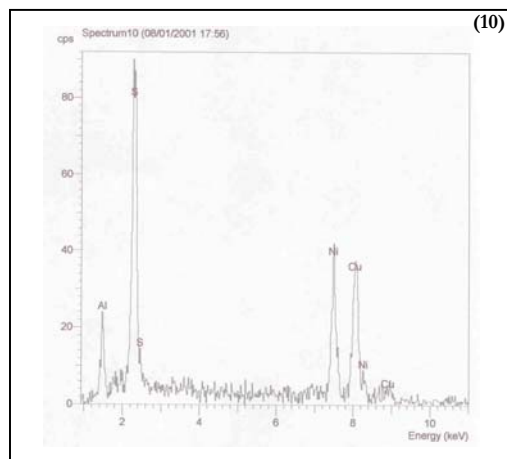
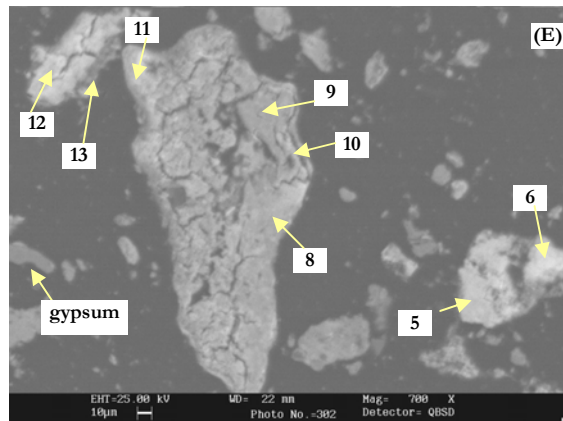


**Σχήμα 6-2.** Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

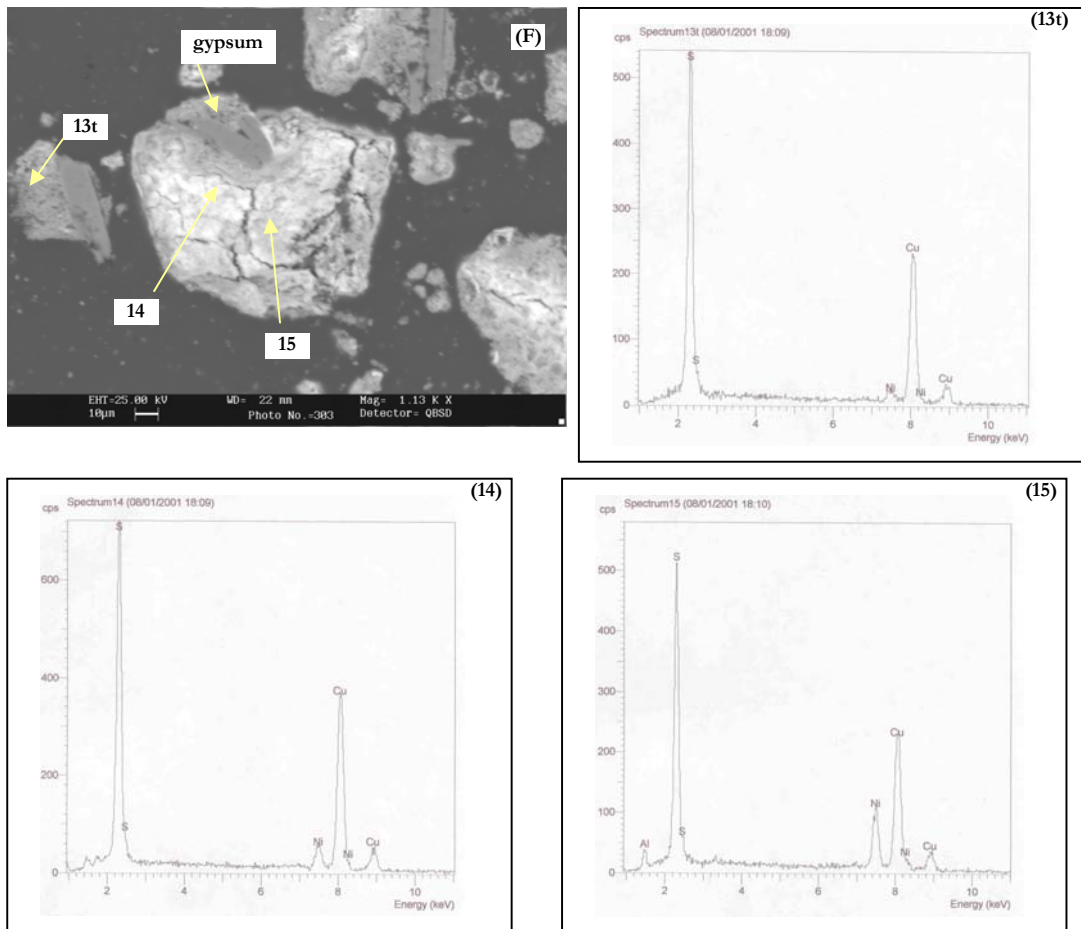
Δείχνει ένα πολύμεικτο πηκτώματα ή «σφουγγαροειδή τύπου» πολύμεικτα συσσωματώματα. Αυτό αποτελείται από γύψο ο οποίος περικλείεται από συμφύσεις λεπτόκοκκων ορυκτολογικών φάσεων. Οι συστάσεις των σημειακών αναλύσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6-7. Σχήμα 6-D. Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δείχνει «σφουγγαροειδή τύπου» συσσωματώματα. Αυτά αποτελούνται από λεπτόκοκκες συμφύσεις χημικών ιζημάτων. Τα σύμβολα και στις δυο εικόνες υποδεικνύουν τα φάσματα (Φ-15-11) αναλύσεων των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων όπως απεικονίζονται στα Σχήματα F και G.



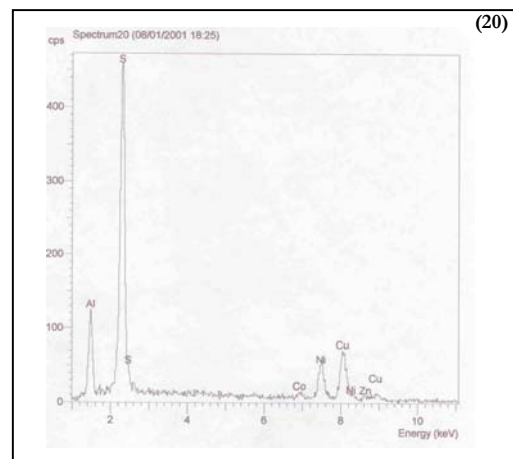
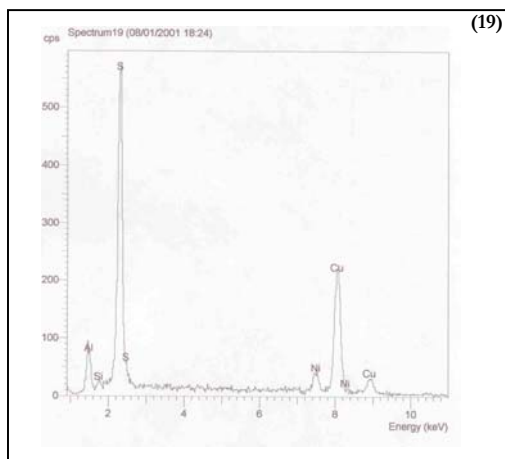
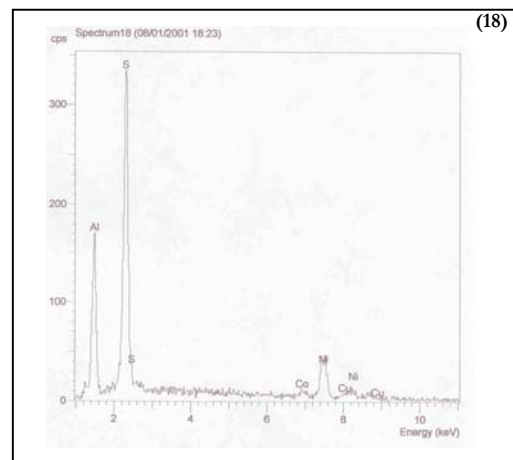
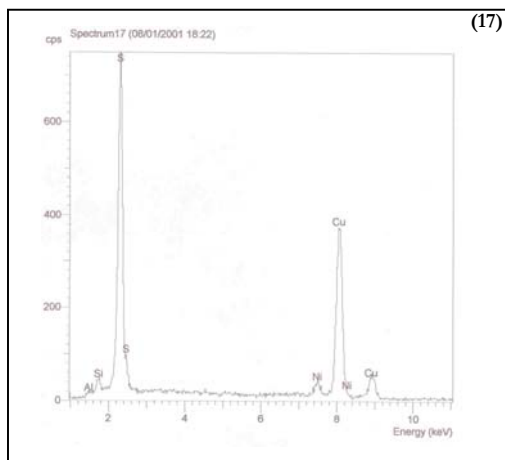
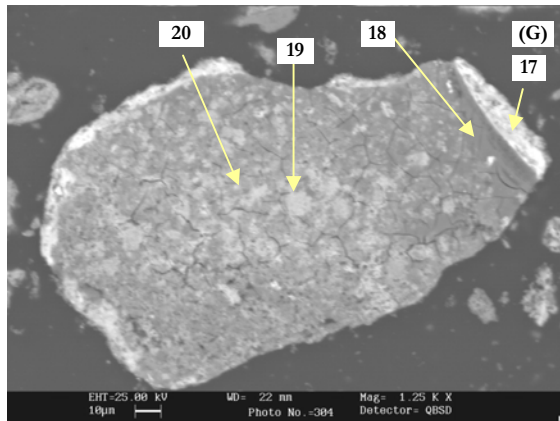
**Σχήμα 6-3.** Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Συνοδευόμενη από φάσματα του SEM-EDS Φ- 5-9. (5) θείο(S):μέταλλο(M) = 2:3, S:Ni = 3:2, S:Cu = 2:1 και Cu:Ni = 2:3. (6) S:Cu = 1:1. (7) S:Cu=2:1. (8) S:Cu=2:1. (9) S:M = 3:2, S:Ni = 2:1 και Cu:Ni = 1:5.



**Σχήμα 6-4.** Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Συνοδευόμενη από φάσματα του SEM-EDS Φ 10-13. (10) S:M = 1:1, S:Cu = 2:1 και Cu:Ni = 1:1. (11) S:M = 1:1, S:Cu = 3:2 και Cu:Ni = 3:1. (12). S:M = 2:3, S:Cu = 3:2 και Cu:Ni = 3:2. (13) S:M = 1:1, S:Cu = 3:1 και Cu:Ni = 3:2.



**Σχήμα 6-5.** Εικόνα τύπου Backscattered από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο  
 Συνοδευόμενη από φάσματα του SEM-EDS Φ13t-15. (13t) S:Cu = 2:1. (14) S:M = 2:1, S:Cu  
 = 2:1. (15). S:M = 3:2, S:Cu = 3:1 to 2:1 και Cu:Ni = 2:1.



**Σχήμα 6-6.** Εικόνα τύπου *Backscattered* από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Συνοδευόμενη από φάσματα του SEM-EDS Φ 17-20. (17) S:Cu = 2:1. (18) Al-sulphate (?) με μικρά ποσοστά Ni. (19). S:Cu = 2:1 to 3:1. (20) S:M = 3:1, S:Cu = 4:1 ως 5:1.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Ορυκτολογία και Περιβάλλον

### 7. Εφαρμογή της κοιτασματολογίας στο περιβάλλον - γενικά

**Τ**ο νερο το οποίο ρέει στην επιφάνεια της γης (ποτάμια, λίμνες κλπ.) αλλά και κάτω από την επιφάνεια της (υπόγεια ύδατα) περιέχει αρκετά χημικά συστατικά σε μικρά ποσοστά. Αρκετά από αυτά τα χημικά έχουν φυσικές πηγές, άλλες έχουν ανθρώπινες, ενώ άλλες πιστεύεται ότι προέρχονται από ένα συνδυασμό φυσικών και ανθρώπινων.

Μερικά παραδείγματα φυσικών φαινομένων τα οποία επηρεάζουν τη σύσταση του ύδατος περιλαμβάνουν:

- ηφαιστειακές εκρήξεις
- υδροθερμική δραστηριότητα (εμφανή στις θερμές πηγές)
- δημιουργία ασβεστολιθικών σπηλαίων, σταλακτίτες και σταλαγμίτες
- δημιουργία πηγών από διαλυτά ορυκτά (brine formation from soluble minerals π.χ., Great Salt Lake, Utah)

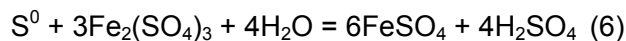
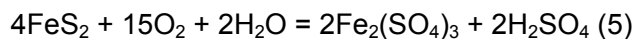
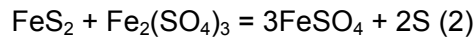
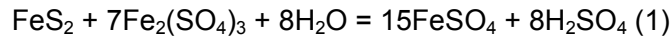
#### 7.1. Εισαγωγή

Παραδείγματα ανθρώπινης συνεισφοράς στη χημική σύσταση του νερού περιλαμβάνουν τις βιομηχανικές εκπομπές (emissions) τα οποία δημιουργούν «όξινη βροχή» ("acid rain") καθώς και η άμεση αποβολή (dumping) των λυμάτων σε σώματα νερού. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα πολλαπλών επιδράσεων (π.χ., λιπάσματα στην αγροτική καλλιέργεια), το θέμα εδώ εστιάζει στην δημιουργία **Acid Rock Drainage** που προέρχεται από φυσικά φαινόμενα και από ανθρώπινες δραστηριότητες (δρόμοι, μεταλλεία κλπ.) καθώς και φυσικά φαινόμενα. ARD είναι το προϊόν το οποίο δημιουργείται από την ατμοσφαιρική (π.χ, από νερό, (π.χ., από το νερό, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα) των πιο κοινών σουλφιδίων του σιδήρου, κυρίως σιδηροπυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ) και μαγνητοπυρίτη ( $\text{FeS}$ ) κάτω από την παρουσία (catalyzed by) βακτηρίων (*Thiobacillus ferrooxidans*), καθώς και άλλα προϊόντα τα οποία δημιουργούνται ως αποτέλεσμα οξειδωτικών αντιδράσεων (π.χ., βαρέα μέταλλα τα οποία διαλύονται από όξινα διαλύματα (heavy metals solubilized by acidic solutions). Για να γίνει κατανοητή αυτή η διαδικασία εξηγείται η βασική χημεία αυτών των διαδικασιών.



## 7.2. Βασική χημεία και Δημιουργία ARD (Basic Chemistry of ARD Generation)

Οι πιο κάτω χημικές αντιδράσεις περιγράφουν την οξειδωση του σιδηροπυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ) σε προϊόντα τα οποία αποτελούν μολυντές και έχουν χαρακτηριστεί ως απορροής **Δημιουργία Απορροής (Παραγωγής) Οξέων** (Acid Rock Drainage), ενώ παρόμοιες αντιδράσεις μπορούν να γραφτούν και για την οξειδωση του μαγνητοπυρίτη ( $\text{FeS}$ ).



Φαίνεται από τις αντιδράσεις 3 και 4 οι οποίες περιέχουν τον όρο 'βακτήρια' επιπλέον της χημικής σύστασης. Τα βακτήρια τα οποία πολύ συχνά σχετίζονται με τις συνθήκες της περιοχής και το *Thiobacillus ferrooxidans*, χρησιμοποιούν το θείο ως πηγή ενέργειά τους. Αυτά είναι αυτοτροφικά (autotrophic) καθώς παίρνουν τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται από την ατμόσφαιρα (άζωτο, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό) και από τα ορυκτά (S, P). Παρόλο που αυτά τα βακτήρια δεν αποτελούν καταλύτες (catalysts) με την αληθινή σημασία της έννοιας, συμπεριφέρονται ως επιταχυντές (accelerating agents) εάν οι συνθήκες βίωσης τους (habitat conditions) είναι ή βρίσκονται πολύ κοντά στο optimal και αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα στην δημιουργία ARD. Είναι επίσης ικανά να προσαρμόζονται και να αλλάζουν εάν το περιβάλλον τους αλλάξει δραστικά.

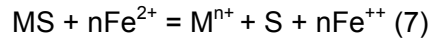
Οι αντιδράσεις (1), (2) και (5) που λαμβάνουν χώρα τις κυριαρχούν με την απουσία των βακτηρίων (κυρίως *T. ferrooxidans*), ενώ η παρουσία των αντιδράσεων που περιέχουν βακτήρια περιγράφονται από την αντίδραση (5), η οποία μπορεί να προκύψει από συνδυασμό της (1) και (3), (2), (3) και (4) ή των (1), (2), (3) και (4). Οι φόρμουλες δίνονται ως εξής:  $\text{FeS}_2$  - pyrite;  $\text{H}_2\text{O}$  - water;  $\text{O}_2$  - oxygen; S - sulphur;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - sulphuric acid;  $\text{FeSO}_4$  - ferrous sulphate;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - ferric sulphate.

Εκτός από την παρουσία του σιδηροπυρίτη απαιτείται και η παρουσία του οξυγόνου και του νερού για την διαδικασία της προόδου (συνέχισης) (process progression). Αυτό φυσικά έχει ramifications στο γεγονός ότι η έλλειψη πηγή οξυγόνου (π.χ., με πλήρη βύθιση κάτω από το νερό) (by total submersion under water) ή η πηγή του νερού (π.χ., συνθήκες of ξηρασίας) θα σταματήσει την παραγωγή ARD. Η παραγωγή ARD θα μειωθεί σημαντικά ή θα σταματήσει με την τερμάτιση της αναπαραγωγής του *T. ferrooxidans*. Τα τελικά προϊόντα είναι sulphuric acid and ferric sulphate. Το θειικό οξύ (sulphuric acid) αποτελεί επίσης ένα σημαντικό ενδιάμεσο προϊόν. Από την αρχή της οξειδωσης του σιδηροπυρίτη το pH μειώνεται (acidity αυξάνει) πολύ γρήγορα και μετά σταθεροποιείται, γενικά στις τιμές pH 2.5 to 3.0.

Η σταθερότητα του pH κανονικά καθορίζεται από καλύτερες συνθήκες διαβίωσης των βακτηρίων στην περιοχή της μελέτης. Εάν ο σιδηροπυρίτης ή ο μαγνητοπυρίτης είναι τα μόνα θειούχα ορυκτά εκτιθεμένα στην ατμοσφαιρική οξείδωση τότε τα προϊόντα της οξείδωσης είναι αυτά που περιγράφηκαν παραπάνω. Εξαρτάται από το νερό και το οξυγόνο αν οι αντιδράσεις θα ολοκληρωθούν σύμφωνα με τις (1) ως (6) και σε τέτοιες περιπτώσεις θα υπάρχουν ενδιάμεσες φάσεις χημικών συστατικών ή ορυκτά μπορεί να παραμείνουν στην περιοχή οξείδωσης.

Εάν μεταλλικά ορυκτά όπως ο γαληνίτης [lead sulphide, PbS], χαλκοπυρίτης [iron-copper sulphide, FeS.CuS] και σφαλερίτης [zinc sulphide, ZnS]) επιπλέον του σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη είναι παρών (όπως συχνά αυτή είναι η περίπτωση στην φυσική οξείδωση κοιτασμάτων αλλά και της οξείδωσης προϊόντων της εκμετάλλευσης των μεταλλείων, τότε μπορεί αν υπάρχουν και δευτερογενή επιδράσεις της οξείδωσης των σουλφιδίων του σιδήρου σε sulphuric acid and ferric iron.

Το σταθερό pH (2.5 to 3.0) και τα προϊόντα του θειικό οξύ και θειικό άλας σιδήρου (ferric sulphate) δημιουργούν συνθήκες όπου ο τρισθενής σίδηρος (ferric iron) μπορεί να δρουν ως οξειδωτής (oxidant) (πάνω από pH 3 ο τρισθενής σίδηρος υφίστανται υδρόλυση (hydrolyzed) σε ferric hydroxide, το οποίο εναποτίθεται ως το γνωστό κάλυμμα σε χρώμα σκουριάς που σχετίζεται με ARD). Εάν ο τρισθενής σίδηρος απουσιάζει για τιμές pH 2.5-3.0, το θειικό οξύ θα διαλύσει κάποια ανθρακικά που φέρουν βαρέα μέταλλα και οξείδια, αλλά έχει ελάχιστη αντιδραστικότητα στα σουλφίδια. Όμως ο τρισθενής σίδηρος είναι ικανός να διαλύει αρκετά από τα σουλφίδια (με βαρέα μέταλλα), όπως του Pb, Cu, Zn, Cd, σύμφωνα με την αντίδραση:



(MS = solid heavy metal sulphide;  $Fe^{3+}$  = aqueous ferric iron ion;  $M^{n+}$  = aqueous heavy metal ion; S = sulphur;  $Fe^{2+}$  = aqueous ferrous iron ion).

Έτσι λοιπόν αυτή η διαδικασία μπορεί να διαλύσει σημαντικά ποσοστά βαρέων μετάλλων με ARD. Έτσι λοιπόν έχει καθιερωθεί να καλείται Acid Rock Drainage η διάλυση των μετάλλων σύμφωνα με την αντίδραση (7), παρόλο που αυτό ο όρος υποδηλώνει ότι αυτή η διαδικασία υφίστανται μόνο κατά την διάρκεια μεταλλευτικών διεργασιών.

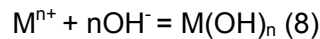
Επιπρόσθετα αρκετά μέταλλα είναι συχνά παρών σε ποσότητες ιχνοστοιχείων σε ορυκτό όπως ο σιδηροπυρίτης και ο μαγνητοπυρίτης. Οξειδωση αυτών των ορυκτών μπορεί να απελευθερώσει και να μετακινήσει αυτά τα ιχνοστοιχεία. Επειδή αυτές οι διεργασίες υφίστανται φυσικά οι γεωλόγοι οι οποίοι μετρούν τα μέταλλα στην επιφάνεια ή στα υπόγεια νερά μπορεί συχνά να αναφέρονται σε κάποιο κοίτασμα, μεταλλείο και να προβλέπουν την τοποθεσία του. αυτή η διαδικασία είναι πολύ συχνή και αποτελεί ένα σημαντικό ερευνητικό στοιχείο στην εξερεύνηση των κοιτασμάτων. Οι χημικές διεργασίες ARD είναι άμεσα συνδεδεμένες με την μεταφορά των μετάλλων και την δημιουργία κοιτασμάτων μεταλλικών ορυκτών μέσω της φυσικής παραγωγής και εξουδετέρωσης (neutralization) του ARD (βλέπε gossans στο επόμενο).

Οι φυσικές διεργασίες είναι σημαντικές και περιλαμβάνονται στα σχέδια κατά την εγκατάσταση και λειτουργία μεταλλείων, έτσι π.χ, πρέπει να οριοθετηθούν τα φυσικά επίπεδα των μετάλλων και άλλων στοιχείων στα επιφανειακά και υπόγεια νερά που μπορεί πιθανώς να επηρεάζεται από την λειτουργία του εργοστασίου. Η έλλειψη επεξεργασίας (μη εξουδετέρωση) του ARD δημιουργεί δυο διαφορετικά περιβαλλοντικά προβλήματα (α) την οξύτητα (acidity) από το θειικό οξύ και (β) τα βαρέα μέταλλα τα οποία διαλύονται από την δράση του τρισθενή σιδήρου (που μπορεί να συμβεί και από τις συνθήκες όπως περιγράφηκαν πιο πάνω). Είναι σημαντικό να αναγνωρίζεται η επίδραση αυτών των δύο δράσεων ξεχωριστά επειδή οι επιδράσεις στο οικοσύστημα είναι ξεχωριστές και λόγω του ότι η παραγωγή του ARD και η μετακίνηση των βαρέων μετάλλων είναι δυο διαφορετικές διεργασίες.

### 7.3. Εξουδετέρωση (Neutralization)

Εάν το pH του ARD αυξηθεί, όπως θα συμβεί στην περίπτωση της επαφής με ορυκτά όπως ο ασβεστίτης ( $CaCO_3$ ) ή ο δολομίτης ( $Ca,MgCO_3$ ) ή με την είσοδο σε ένα

σύστημα νερού με υψηλότερο pH (π.χ., θαλασσινό νερό), τότε τα ιόντα των μετάλλων όπως  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{As}^{3+}$  θα αντιδράσουν για να σχηματίσουν υδροξειδία ως αποθέσεις με τη γενική αντίδραση:



όπου:  $\text{OH}^-$  = ιόντα υδροξυλίου (hydroxyl ion);  $\text{M}(\text{OH})_n$  = υδροξειδία μετάλλων (metal hydroxide).

Αυτή η απλοποίηση αντιπροσωπεύει χημική εξουδετέρωση (chemical neutralization) όπως συμβαίνει με την ανθρώπινη παρέμβαση, και όχι μια αληθινή απεικόνιση της φυσικής εμφάνισης, όπου τα εναποτιθέμενα προϊόντα είναι κυρίως ανθρακικά και θειούχα άλατα (sulphates) και τα παράγωγα των ενυδατώσεων (hydrated and/or hydroxy-complex forms).

Στη φύση, η παραγωγή οξέων (acid generating) από ορυκτά όπως ο σιδηροπυρίτης βρίσκονται πολύ συχνά σχετίζονται με ορυκτά που εξουδετερώνουν τα οξέα όπως ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) and και ο δολομίτης ( $\text{Ca,MgCO}_3$ ) και οξύ που παράγεται από σιδηροπυρίτη εξουδετεροποιείται από αυτά τα ορυκτά in situ. Τα θειικά ορυκτά τα οποία συχνά σχηματίζονται περιλαμβάνουν γύψο ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), το οποίο είναι σπανίως διαλυτό στο νερό και το οποίο συνεισφέρει στα υψηλά πόστα των θειικών στο έδαφος και στα επιφανειακά νερά.

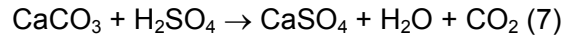
Άλλα ορυκτά περιλαμβάνουν πυρετικά όπως τα πλαγιόκλαστα τα οποία μπορεί επίσης να εξουδετερώσουν οξύ το οποίο παράγεται από την οξείδωση των σουλφιδίων. Όμως αυτή η διαδικασία είναι πιο αργή σε σχέση με αυτή των ανθρακικών.

Εξουδετέρωση (Neutralization) of the acidic metal-rich solutions που μπορεί να δημιουργούνται από τις πιο πάνω χημικές αντιδράσεις μπορεί επίσης να συμβαίνουν ως αποτέλεσμα τη διάλυσης των neutralizing ορυκτών (κυρίως ανθρακικών) τα οποία έρχονται σε επαφή με όξινα διαλύματα (acidic solutions).

Αυτές λοιπόν οι χημικές αντιδράσεις πρέπει επίσης να ερευνηθούν για να γίνει αντιληπτές οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα και για να προβλεφθεί η χημεία των διαλυμάτων που προέρχονται από τις διαδικασίες της οξείδωσης και εξουδετέρωσης (neutralization).

Παραδείγματα από αυτές τις αντιδράσεις περιλαμβάνουν:

**Διάλυση του ασβεστίτη με θειικό (sulphuric) οξύ**

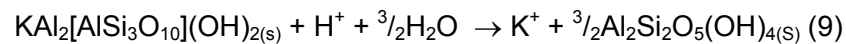


**Διάλυση του δολομίτη με θειικό (sulphuric) οξύ**

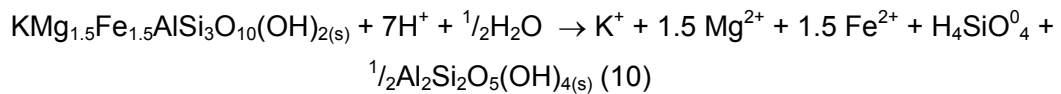


Αντιδράσεις άλλων, στείρων, ορυκτών, μπορούν επίσης να συνεισφέρουν στην εξουδετέρωση (neutralization potential) του συστήματος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες pH (<sup>46</sup>) όπως για παράδειγμα:

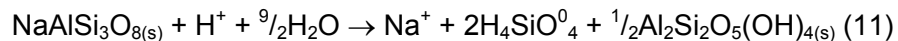
**Διάλυση μοσχοβίτη**



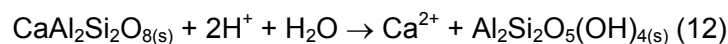
**Διάλυση βιοτίτη**



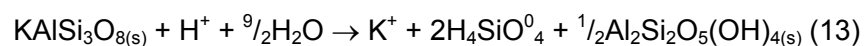
**Διάλυση αλβίτη**



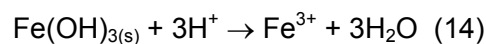
**Διάλυση ανορθίτη**



**Διάλυση αλκαλικών αστρίων**



**Iron oxy-hydroxide dissolution**



Οι γεωλόγοι μπορούν να προσδιορίσουν τα ορυκτά που παράγουν οξύ αλλά και

αυτά που το εξουδετερώνουν σε πολλά δείγματα σε εκμεταλλευτικές περιοχές και να αναλύσουν τα αποτελέσματα με τη μέθοδο Acid-Base Accounting (ABA). Αυτή η μέθοδος αξιολογεί την πιθανότητα παραγωγής ARD, επιπλέον των άλλων μεθόδων, και είναι υποχρεωτική στη νομοθεσία αρκετών χωρών. Τα προτεινόμενα νέα μεταλλεία υποχρεούνται να αξιολογήσουν την πιθανότητα παραγωγής ARD σε μεγάλη λεπτομέρεια και να αποδείξουν σε ένα ολοκληρωμένο σχέδιο την αποτροπή ή την καταστολή παραγωγής ARD σε όλα τα στάδια της λειτουργίας του μεταλλείου, από την αρχική ανάπτυξη του ως το κλείσιμό του και μετά από αυτό. Αυτή η αξιολόγηση περιλαμβάνει κοιλώματα τοιχωμάτων (pit walls), επικαλύψεις (overburden), υπολείμματα πετρωμάτων (waste rock), τέλματα (tailings) και οποιοδήποτε άλλο υλικό που θα παραχθεί κατά την διάρκεια της λειτουργίας. Η επιστήμη και η αντίληψη της παραγωγής του ARD ακόμη αναπτύσσεται.

Στη φύση η εξουδετέρωση του ARD, είτε in-situ ή σε κάποια απόσταση από την πηγή παραγωγής του, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών εμφανίσεων των πετρωμάτων (οξειδωμένα με διαφορετικούς ιστούς και χρώμα από τα φιλοξενούνται πετρώματα) και ή με προσθέσεις των ιζημάτων του πυθμένα ή επιφάνειες ορυκτών των ιζημάτων (περιλαμβανόμενου των πετρωμάτων σε πετρώματα ροής υδάτων (watercourse beds).

Εδώ λοιπόν ο γεωλόγος χρησιμοποιεί φυσικές επιδράσεις ως βοήθεια στην εξερεύνηση κοιτασμάτων αφού τα οξειδωμένα πετρώματα (κάλυμμα σιδήρου: gossans) και η χημεία των ιζημάτων είναι ενδεικτικές πιθανών στόχων. Ειδικά τα Gossans αποτελούν το στόχο αρκετών μελετητών (μιας και γενικά έχουν ένα χρώμα κόκκινο-καφέ με κίτρινη χροιά) και υπάρχουν αρκετά παραδείγματα στα οποία έχουν βρεθεί κοιτάσματα. Οικονομικά κοιτάσματα όπως οι βωξίτες (αργίλιο), λατερίτες (νικέλιο) και υπεργενετικές ζώνες οξείδωσης (οι οποίες μπορεί να περιέχουν οικονομικά αποθέματα χαλκού, χρυσού και αργύρου) είναι προϊόντα φυσικής παραγωγής οξέων (natural acid rock generation) τα οποία αναπτύχθηκαν με την πάροδο του (γεωλογικού) χρόνου. Αυτά προέρχονται από την διάλυση των ορυκτών στην επιφάνεια. Ορυκτά τα οποία επίσης τα οποία προέρχονται από διαδικασίες ARD, μερικά από τα οποία είναι συλλεκτικά (π.χ., boleite), άλλα χρησιμοποιούνται στα κοσμήματα (π.χ., μαλαχίτης) και κάποια άλλα δημιουργούν κοιτάσματα (χαλκοσίνης).

Τα παραπάνω είναι μια απλοποίηση της βασική χημείας του ARD. Για παράδειγμα οι

αποθέσεις υδροξειδίων ή συσχετιζόμενων χημικών ουσιών εξαρτάται από την the aqueous συγκέντρωση του μετάλλου, το pH και την πιθανότητα αγωγής/οξειδωσης (reduction/oxidation (Redox) potential) ενός διαλύματος και από την συγκέντρωση άλλων ιόντων. Η χημεία ενός πραγματικού συστήματος ARD είναι εξαιρετικά πολύπλοκη.

Όταν μελετώνται αυτές οι αντιδράσεις και το ανάλογο προκύπτουν σύστημα πρέπει να είναι πλήρως αντιληπτό ότι η ορυκτολογία αποτελεί τον κύριο παράγοντα. Όμως σε πολλές περιπτώσεις όπου «συστήματα» ARD έχουν μελετηθεί για να ερευνηθεί η ποιότητα του νερού, είναι ακριβώς η ορυκτολογία η οποία έχει παραβλεφθεί. Η κύρια δικαιολογία για τον αποκλεισμό της ορυκτολογίας ή η ελαχιστοποίηση της είναι ότι η λεπτομερής ορυκτολογία είναι χρονοβόρα, ακριβή και πολύ εξειδικευμένη.

Τα τελευταία χρόνια περισσότεροι ερευνητές στην βιομηχανία έχουν αποδεχθεί ότι ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός είναι απαραίτητος, αλλά παραμένουν ελλείψεις ερευνών σε βάθος καθώς και στις επεξηγήσεις αυτών των ερευνών.

#### 7.4. Μέθοδοι και Τεχνικές

Η πετρογραφική / ορυκτολογική έρευνα δειγμάτων στην πρόβλεψη ARD γίνεται γενικά με οπτικό μικροσκόπιο (διερχόμενο και ανακλώμενο φως), XRD, καθώς και μια ποικιλία μεθόδων. Χρησιμοποιούνται επίσης ο ηλεκτρονικός μικροαναλυτής, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και κάποιες άλλες τεχνικές, αλλά κυρίως στην μελέτη των σουλφιδίων όπου οι συστασιακές ανωμαλίες επιδρούν τις επεξηγήσεις στα τεστ του ARD. Αυτές οι τεχνικές είναι κυρίως χρήσιμες στην determination της χημικής σύστασης των παραγόντων των οξειδωμένων σουλφιδίων, όπως τα περιθώρια, εγκλείσματα και άμορφα προϊόντα (μη κρυσταλλικά). Τα δείγματα για την ορυκτολογική μελέτη μπορεί να προετοιμαστούν από πετρώματα, πυρήνες γεωτρήσεων ή από κομμάτια υλικού όπως «humidity cell feed», υπολείμματα δειγμάτων και υλικό από τέλματα (<sup>47</sup>).

Τα προϊόντα των αντιδράσεων λόγω οξειδωσης των σουλφιδίων όπως τα περιθώρια στους κρυστάλλους παρατηρούνται σχετικά εύκολα, όπως και άλλα χαρακτηριστικά τα οποία δεν παρατηρούνται εύκολα με άλλες τεχνικές. Για κάποια μη εξαλλοιωμένα πετρώματα είναι γενικά εύκολο να υπολογιστούν τα ποσοστά των ορυκτών σε αυτά (*modal analysis*) από τις ολικές αναλύσεις (δηλαδή τα οξείδια αυτών) με τη χρησιμοποίηση κάποιων μαθηματικών τεχνικών. Αυτοί οι υπολογισμοί είναι γνωστοί ως

CIPW από τα αρχικά ονόματα των ερευνητών <sup>(48)</sup> και μπορούν να γίνουν με προγράμματα υπολογιστών όπως το NewPet for DOS <sup>(49)</sup>.

Όμως για πετρώματα τα οποία σχετίζονται με σημαντική περιεκτικότητα σουλφιδίων δεν ο υπολογισμός με CIPW δεν έχουν αυτή την ικανότητα <sup>(50, 51)</sup> διότι αναπτύχθηκαν για μη εξαλλοιωμένα πετρώματα και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ιζηματογενή, μεταμορφωμένα ή εξαλλοιωμένα μαγματικά πετρώματα. Έτσι λοιπόν έχουν αναπτυχθεί προγράμματα <sup>(52)</sup> όπως το MODAN το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό των ποσοστών των ορυκτών από ολικές αναλύσεις με την προϋπόθεση της γνώσης των ορυκτών στο πέτρωμα. Το MODAN σε σχέση με στοιχεία της αντιδραστικότητας των ορυκτών μπορεί να υπολογίσει την «Πιθανότητα Εξουδετέρωσης» (Neutralizing Potential: NP) δειγμάτων τα οποία περιέχουν πυριτικά neutralizing ορυκτά επιπλέον των ανθρακικών <sup>(53)</sup>.

Μικρής εμβέλειας στερεοσκοπικής μικροσκοπίας (Low-power stereoscopic microscopy) αποτελεί επίσης ένα σημαντικό εργαλείο κυρίως στην εξέταση των τελμάτων τα οποία είναι αρκετά λεπτόκοκκα καθώς και άλλα κομμάτια δειγμάτων. Αυτή η τεχνική είναι χρήσιμη στον υπολογισμό του ποσοστού ή βαθμού απελευθέρωσης των σουλφιδίων (degree of sulphide mineral liberation) αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σαν βοήθημα στην αναγνώριση των σουλφιδίων <sup>(54)</sup>. Προτιμάται γενικά η εξέταση δειγμάτων κατά κλάσμα με αυτή την τεχνική και είναι χρήσιμο να διαχωρίζονται τα στεία ορυκτά με διαδικασίες βαρέων υγρών στην πυκνότητα της τάξης των 2.8 to 2.9 <sup>(55, 56)</sup>.

Άλλοι ερευνητές <sup>(57)</sup> προτιμούν να παίρνουν X-ray diffractogram για κάθε δείγμα το οποίο εξετάζεται με διερχόμενο και ανακλώμενο φως και να συγκρίνουν την αναγνώριση των ορυκτών με τις δυο αυτές μεθόδους ή να τις συνδυάζουν η οποία και συστήνεται.

## 7.5. Παραδείγματα

Γίνεται μια εισαγωγή στις βασικές αρχές έρευνας της ορυκτολογίας/πετρολογίας που σχετίζονται με ARD για να επιχειρηματολογηθεί αλλά και να στηριχτεί η σημαντική συμβολή στον χαρακτηρισμό των μελετών ARD και στην πρόβλεψη. Μια από τις μεγαλύτερες κριτικές των ορυκτολογικών μελετών είναι ότι υφίστανται μόνο ποσοτικά ή ημι-ποσοτικά. Αναπτύχθηκε λοιπόν ένας δείκτης Sulfide Alteration Index στην προσπάθεια ποσοτικοποίησης της οξειδωσης των σουλφιδίων <sup>(58)</sup> με έμφαση στην

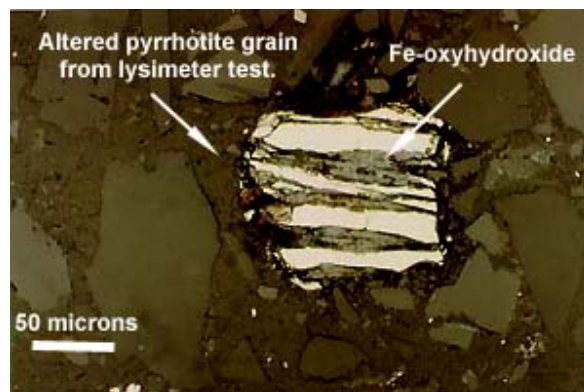


οξειδωσης των τελμάτων των μεταλλείων (mine wastes). Ο σκοπός αυτού του δείκτη είναι να δείξει σε σχετικούς όρους τον βαθμό οξειδωσης που υφίστανται ή έχει υποστεί σε κάποια συγκεκριμένη τοποθεσία και να δώσει μια indication της εξέλιξης της υπόλοιπης οξειδωσης σε ένα συγκεκριμένο waste. Ο δείκτης αναπαράγεται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 7-1. Δείκτης εξαλλοίωσης σουλφιδίων**

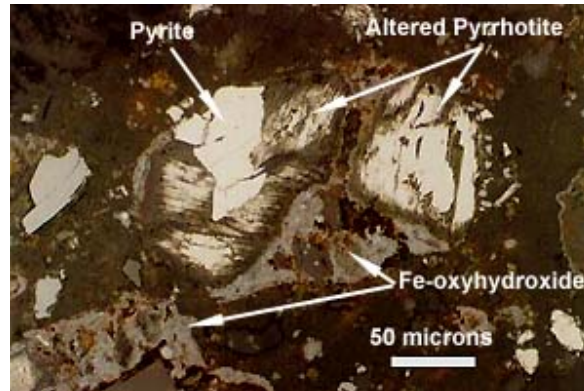
Κλίμακα	Βαθμός Εξαλλοίωσης Σουλφιδίων
10	Μαγνητοπυρίτης και σιδηροπυρίτης έχουν σχεδόν απαλειφθεί; μόνο ίχνη σουλφιδίων, γενικά χαλκοπυρίτης παραμένει.
9	Παρόμοια όπως και στο 10, αλλά με κάποια υπολείμματα κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη.
8-7	Πρώτη εμφάνιση μικρών ποσοστών μαγνητοπυρίτη (στη κλίμακα 8); ενώ στη κλίμακα 7 τα υπολείμματα έντονα οξειδωμένου μαγνητοπυρίτη αυξάνονται σε ποσοστό ή σε βαθμό διατήρησης.
6-2	Κλίμακα 6: οι κρύσταλλοι μαγνητοπυρίτη έχουν αρκετά μεγάλα περιθώρια εξαλλοίωσης, αλλά οι πυρήνες αρκετών κρυστάλλων διατηρούνται, gradation στη κλίμακα 2 προσδιορίζεται από στενά περιθώρια αλλοίωσης και υπερίσχυση μη εξαλλοιωμένων ορυκτών.
1-0	Ελάχιστοι μόνο κρύσταλλοι μαγνητοπυρίτη είναι ελαφρώς εξαλλοιωμένοι κατά μήκος των περιθωρίων (rims) και ρωγμών (fractures); >95% των κρυστάλλων έχουν απότομα και καθαρά περιθώρια.

Μια δεύτερη κριτική είναι ότι η πετρολογική έρευνα των ορυκτών δεν είναι γενικά κατανοητή στον μεγαλύτερο αριθμό των ερευνητών σε αυτό το πεδίο έρευνας των περιβαλλοντικών μελετών. Οι παρακάτω μικροφωτογραφίες (Σχήματα 7-6), περιγραφές και επεξηγήσεις αποτελούν ένα παράδειγμα της οξειδωσης των σουλφιδίων και διάλυσης των ορυκτών εξουδετέρωσης (neutralizing minerals) από διάφορες περιοχές της Βορείου Αμερικής.



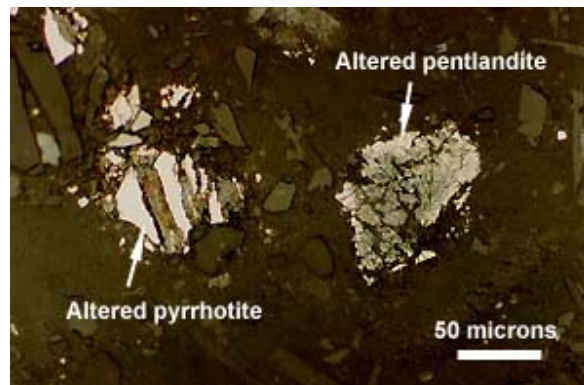
**Σχήμα 7-1.** Μικροφωτογραφία από εξαλλοιωμένο κρύσταλλο μαγνητοπυρίτη.

Η εξαλλοίωση προχωρεί κατά προτίμηση με αντικατάσταση (preferential replacement) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου {0001}. Η εξαλλοίωση (δευτερογενής) του ορυκτού αποτελείται κυρίως από υδροξειδία του Fe (iron-oxyhydroxide).



**Σχήμα 7-2.** Μικροφωτογραφία από εξαλλοιωμένους κρυστάλλους μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη (σε ανακλώμενο φως).

Στο Σχήμα 2 η φωτογραφία δείχνει τον διαφορετικό βαθμό οξειδωσης ανάμεσα στον μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη. Η εξαλλοίωση του μαγνητοπυρίτη υφίσταται στην περιφέρεια του ορυκτού αλλά και κατά μήκος του σχισμού.



**Σχήμα 7-3.** Μικροφωτογραφία από εξαλλοιωμένους κρυστάλλους πεντλανδίτη και μαγνητοπυρίτη (σε ανακλώμενο φως).

Τα ορυκτά πεντλανδίτης και μαγνητοπυρίτης υποδεικνύουν να είναι εξαλλοιωμένα σε οξειδία-υδροξειδία του σιδήρου με σχεδόν παρόμοιες τιμές οξειδωσης, αλλά οι ιστοί εξαλλοίωσης είναι διαφορετικοί. Ο μαγνητοπυρίτης είναι εξαλλοιωμένος κυρίως κατά

μήκος του σιχισμού (parting plane), ενώ αντίθετα ο πεντλανδίτης χωρίς να δείχνει κάποια ιδιαίτερη προτίμηση έχει εξαλλοιωθεί κατά μήκος κάποιων μικρορωγμών του κρυστάλλου.



**Σχήμα 7-4.** Μικροφωτογραφία από εξαλλοιωμένους κρυστάλλους μαγνητοπυρίτη και συσχετιζόμενα ορυκτά τα οποία «δένονται» 'cemented' από δευτερογενή γύψο και υδροξειδία του σιδήρου (αριστερά σε ανακλώμενο φως και δεξιά σε ερχόμενο φως).

Αυτές οι φωτογραφίες υποδεικνύουν σημαντική εξαλλοίωση των σουλφιδίων η οποία έχει παράγει σίδηρο και θειικά (sulfates) τα οποία έχουν ενα-τοποθετηθεί έξω από τα διαλύματα (have re-precipitated out of solution) ως υδροξειδία του σιδήρου (πορτοκαλί-κόκκινο) και γύψο (λευκό). Αυτά τα 'cementing' ορυκτά υποδεικνύουν περαιτέρω εισροή οξυγόνου και κατά συνέπεια οξείδωση των σουλφιδίων.

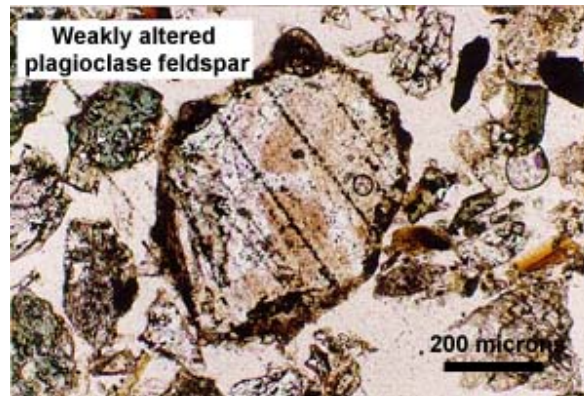
Παρόλο που αυτές οι πληροφορίες φωτογραφίζουν μια εικόνα στο χρόνο υποδεικνύουν καθαρά ότι η εξαλλοίωση των σουλφιδίων είναι μια σταδιακή διαδικασία με πολύπλοκες ορυκτολογικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα με την επικράτηση διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων κατά τα στάδια της εξαλλοίωσης.

Ο παραπάνω κρύσταλλος αναφέρεται με βάση το S.A.I. γύρω στο 9 ή 10, καθώς εξαρτάται από την εξαλλοίωση άλλων σουλφιδίων στο δείγμα. Εάν αυτός ο κρύσταλλος ήταν ενδεικτικός για όλη την περιοχή, τότε υποδεικνύει ότι ο ρυθμός της οξείδωσης και κατά συνέπεια της παραγωγής οξέων (acid generation) θα χαμήλωνε. Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να επιδράσει στην επιλογή ειδικών τεχνολογιών ή συσκευών. Για παράδειγμα, η επιλογή μιας πολύπλοκης κάλυψης των τελμάτων για την αποφυγή της εισροής οξυγόνου, ως μέσο κεντρολαρίσματος της οξείδωσης των σουλφιδίων στην παραπάνω περιοχή εν συνιστάται.

Άλλα ερευνητικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά περιλαμβάνουν

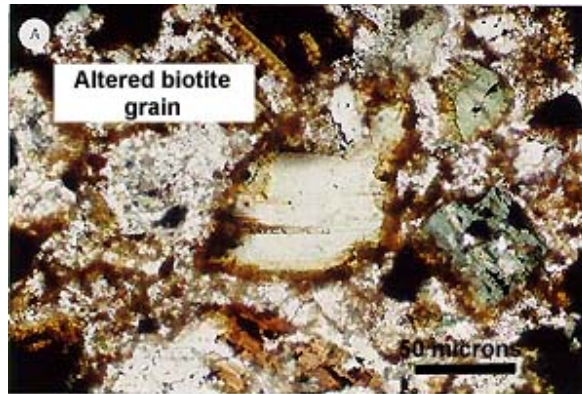
acid-base-accounting (ABA) tests και κάποιες άλλες στατικές και κινητικές διαδικασίες (static and kinetic laboratory procedures). Οι επεξηγήσεις των αποτελεσμάτων είναι κρίσιμες και πρέπει να γίνονται ανάλογα με την κάθε περίπτωση ξεχωριστά. Ένα από τα αποτελέσματα τα οποία έχουν μεγάλη δυσκολία στην επεξήγηση τους είναι αυτό του neutralization potential (NP) του ABA test.

Τα ανθρακικά παίζουν έναν σημαντικό ρόλο στην εξουδετέρωση των οξέων (acid neutralization) αλλά άλλα ορυκτά, αν και εξαρτάται από τις συνθήκες pH, μπορούν επίσης να συνεισφέρουν στο NP. Πλαγιόκλαστα και βιοτίτης είναι δυο τέτοια ορυκτά όπως φαίνεται στα Σχήματα 7-5 και 7-6.



**Σχήμα 7-5.** Μικροφωτογραφία από ελαφρώς εξαλλοιωμένο πλαγιόκλαστο.

Μικρή εξαλλοίωση των πλαγιοκλάστων (saussuritization) διακρίνεται στην μικροφωτογραφία, με τον κρύσταλλο να περιβάλλεται από λεπτόκοκκους κρυστάλλους υδροξειδίων του σιδήρου οι οποίοι κρυσταλλώνονται από το διάλυμα.



*Σχήμα 7-6. Μικροφωτογραφία από εξαλλοιωμένο βιοτίτη.*

Μικρή εξαλλοίωση του βιοτίτη διακρίνεται από την απώλεια του χρώματος και του πλεοχρισμού. Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή παρόμοιων κρυστάλλων υποδεικνύουν ελάττωση σε K, Fe και Mg ως αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης τους σε βερμικουλίτη, παρόμοια με άλλα αποτελέσματα (<sup>59</sup>). Αυτός ο κρύσταλλος περιβάλλεται επίσης, όπως και ο κρύσταλλος του πλαγιοκλάστου, από υδροξείδια του σιδήρου (Σχήμα 7-6).

Η αναγνώριση των δευτερογενών προϊόντων λόγω εξαλλοίωσης παίζει σπουδαίο ρόλο στην πρόβλεψη της ποιότητας του πορώδες νερού. Γεωχημικά μοντέλα της ισορροπίας των στοιχείων (Geochemical equilibrium speciation models), όπως το MINTQA2 (<sup>60</sup>), χρησιμοποιούνται συχνά για τέτοιες προβλέψεις. Η χημεία του πορώδες νερού εξαρτάται από την διαλυτότητα των ορυκτών μέσα από τα οποία μετακινείται το νερό. Κατά συνέπεια, τα ορυκτά τα οποία αναγνωρίζονται κατά την ορυκτολογική εξέταση και πιο συγκεκριμένα τα προϊόντα εξαλλοίωσης και τα ανθρακικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γεωχημικά μοντέλα βάζοντας όρια και ρυθμίσεις στην προβλέψιμη χημική σύσταση του νερού στους πόρους.

## **7.6. Basic ARD Kinetics**

Ενώ οι χημικές αντιδράσεις και οι συσχετιζόμενες θερμοδυναμικές πληροφορίες είναι χρήσιμες έννοιες στην κατανόηση της παραγωγής του ARD, αναφέρονται σε συνθήκες ισορροπίας (equilibrium conditions at infinite time) σε αόριστους χρόνους και δεν παρέχουν ενδείξεις των kinetics ή ταχύτητας με τις οποίες αυτές οι αντιδράσεις

συμβαίνουν ή θα συμβούν.

Η κινητική των χημικών αντιδράσεων θεωρούνται ότι ρυθμίζονται είτε ως χημικές ή μετακίνησης (transport). Μια αντίδραση που ρυθμίζεται χημικά σημαίνει ότι ρυθμίζεται από τις συγκεντρώσεις των χημικών συστατικών τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους, ενώ μια κινητική χημική αντίδραση κοντρολάρεται από τον ρυθμό της μεταφοράς των στοιχείων ή των προϊόντων ή από την περιοχή αντίδρασης. Επίσης είναι λογικό να θεωρείται ότι ρυθμοί αντιδράσεων επίσης ρυθμίζεται και από την βιολογική δραστηριότητα, το οποίο όμως αποτελεί ένα άλλο θέμα.

Η παραγωγή ARD είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει και τις 3 παραπάνω πιθανότητες. Έτσι λοιπόν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής οξείδωσης είναι πιθανόν η παραγωγή του ARD να κυριαρχείται από τη ρύθμιση της μετακίνησης των συστατικών σε μερικές περιόδους υψηλής υδατόπτωσης (high rainfall) and απορροή (runoff), να ρυθμίζεται βιολογικά σε χαμηλές βροχόπτωσης και ιδανικές συνθήκες ανάπτυξης βακτηρίων, καθώς και να κοντρολάρονται χημικά σε άλλες περιόδους. Οποιαδήποτε στιγμή μπορεί να περιέχει και τους 3 αυτούς παράγοντες.

Επιπλέον, η θερμοκρασία επιδρά σε αυτές τις διαδικασίες διαφορετικά, ενώ η T δεν κοντρολάρεται μόνο από ατμοσφαιρικές διακυμάνσεις αλλά και από την θερμότητα η οποία η οποία παράγεται από τις εξωθερμικές χημικές αντιδράσεις και τον ρυθμό έκλυσης της θερμότητας. Έτσι λοιπόν εποχιακές διακυμάνσεις μπορεί να επιδρούν την μετακίνηση της διαδικασία της ροής του νερού και η T να ρυθμίζει τη μεταφορά της θερμότητας.

Συνεπώς, η πρόβλεψη της παραγωγής του ρυθμού ARD είναι πολύπλοκη, εύκολη διεργασία που περιλαμβάνει την αλληλο-συσχέτιση και αλληλο-επίδραση (interaction) ενός μεγάλου αριθμού μεταβλητών. Η πρόβλεψη της κατακρήμνισης (precipitation) υδροξειδίων μετάλλων από ARD είναι εξίσου δύσκολη λόγω της πολυπλοκότητας της κινητικότητας των χημικών αντιδράσεων.

### **7.7. Συμπεράσματα**

Αυτό το κεφάλαιο υποδεικνύει μερικές από τις βασικές έννοιες της παραγωγής του Acid Rock Drainage και τα συσχετιζόμενα τεχνικά θέματα. Η κατανόηση του ARD, η πρόβλεψη και η επεξεργασία αποτελούν ένα θέμα σημαντικής έρευνας από την

κυβέρνηση, την εκμεταλλευτική βιομηχανία και ερευνητικά ινστιτούτα. Η έρευνα πρέπει να καλύπτεται από μια ποικιλία ερευνητών όπως γεωλόγους, γεωχημικούς, βιολόγους, χημικούς, ορυκτολόγους, χημικούς μηχανικούς και άλλους, καθώς είναι σίγουρο ότι είναι ένα νέο και περίπλοκο πεδίο έρευνας και υπάρχουν πολλά ακόμη να προσδιοριστούν .

**Βιβλιογραφικές Αναφορές**

- 1 Chen TT, Dutrizac JE, (1990). Practical mineralogical techniques for the characterization of hydrometallurgical products. *In Process Mineralogy IX*, eds. Petruk W, Hagni RD, Pignolet-Brandon S, Hausen DM, TMS, Warrendale, PA, pp. 289-309.
- 2 Craig JR, Najjar MS, Robin AM, (1990). Characterization of coke gasification slags. *In Process Mineralogy IX*, eds. Petruk W, Hagni RD, Pignolet-Brandon S, Hausen DM, TMS, Warrendale, PA, pp. 473-483.
- 3 Lastra, R, Carson D, Koren D, (1998). Mineralogical characterization of leachable elements in ten slags from Canadian nonferrous sulphide smelters. *IN Waste Characterization and Treatment*, ed. Petruk W, SME, Littleton, CO, pp. 79-90.
- 4 Stanley CJ, Laflamme JHG, (1998). Preparation of specimens for advanced ore-mineral and environmental studies. *In Modern approaches to ore and environmental mineralogy*, eds. Cabri LJ, Vaughan DJ, Mineralogical Association of Canada, Short Course Vol. 27, pp. 111-121.
- 5 Petruk W, Skinner HCW, (1997). Characterizing particles in airborne dust by Image Analysis. *JOM*, Vol. 49(4), pp. 58-61.
- 6 Petruk W, Wilson JM, (1993). Silver and gold in some Canadian volcanogenic ores. *Proceedings 8th IAGOD Meeting*, pp. 105-117.
- 7 Petruk W, (2000). *Applied Mineralogy in the Mining Industry*. Petruk (1st ed), Elsevier, pp. 268.
- 8 Chrissyoulis SL, Weisener C, Wong C, Kim J, (1995). Mineral surface study of the Brunswick Zinc Circuit by TOF-LIMS, AMTEL report 95/17(CR), 52p.
- 9 Cabri LJ, Campbell JL, Laflamme JHJ, Leigh RG, Maxwell JA, Scott JD (1985). Proton microprobe analysis of trace elements in sulphides from some massive – sulphide deposits. *Canadian Mineralogist*, Vol. 23(2), pp. 133-148.
- 10 Chrissyoulis SL, Cabri LJ, (1990). Significance of gold mineralogical balances in mineral processing. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, v. 99, pp: C1-C10.
- 11 Larocque ACL, Hodgson CJ, Cabri LJ, Jacman JA, (1995). Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite, and pyrrotite from the Moberly VMS deposit in Northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold. *Canadian Mineralogist*, Vol 33(1), pp. 361-372.
- 12 Cabri LJ, Campbell JL, Laflamme JHJ, Leigh RG, Maxwell JA, Scott JD (1985). Proton microprobe analysis of trace elements in sulphides from some massive – sulphide deposits. *Canadian Mineralogist*, Vol. 23(2), pp. 133-148
- 13 McLean DC, (1984). Upgrading of copper concentrates by chalcopyrite derimming of pyrite with cyanide. *In process Mineralogy III*, ed. Petruk W, AIME/SME, New York, N.Y., pp. 3-13.
- 14 Grammatikopoulos TA, Roth T, (2002). Mineralogical Characterization and Hg Department in Field Samples from the Polymetallic Eskay Creek Deposit, British Columbia, Canada. *International Journal of Surface Mining*, vol. 16, No. 3, pp. 1180-195.
- 15 Hausen DM, Ekburg C, Kula F, (1982). Geochemical and XRD-computer Logging



- Method for lithologic ore type classification of Carlin-type gold ores. In process Mineralogy II, ed. Hagni RD, TMS, Warrendale, PA, pp. 421-450.
- 16 Lin GL, Miller JD, Herbst JA, (1987). An evaluation of the multicomponent-multisize grinding liberation model using volumetric grade distribution. In Process Mineralogy VII, eds Vassiliou AH, Hausen DM, Carson DJT, TMS, Warrendale, PA, pp. 589-601.
  - 17 Kim JY, Chryssoulis SL, Stowe KG, (1995). Effects of lead ions in sulphide flotation. In proceedings, 27th Annual Meeting, Canadian Mineral Processors, compiled by Duval L and Laplante S, CIM, Mineral Processors Division, Ottawa, Canada, pp. 136-154.
  - 18 Grammatikopoulos TA, Ounpuu M, (2002). Textural Evaluations of Ore Minerals in Metallurgical Processes. In Proceedings of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Vancouver, 2002, 8 p., (in CD-ROM), paper # 298.
  - 19 Boyle RW, (1979). The geochemistry of gold and its deposits. Geological Survey of Canada Bulletin, p. 280.
  - 20 Gasparrini C, (1983). The mineralogy of gold and its significance in metal extraction. CIM Bulletin, v. 75, pp. 144-153.
  - 21 Chryssoulis SL, Cabri LJ, (1990). Significance of gold mineralogical balances in mineral processing. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, v. 99, pp: C1-C10.
  - 22 Chryssoulis SL, Grammatikopoulos TA, (2003). Forms of Gold. Proceedings of the 7th SGA Biennial Meeting, International Meeting, Athens, Greece, pp. 961-964.
  - 23 Burg GH, (1935). Natur des in den Pyriten nicht sichtbar enthaltenen Goldes. Z. Prakt. Geol., v. 43, pt. 2, pp.17-26.
  - 24 Chryssoulis SL, (1997). Gold "preg-robbing" by pyrite: natural and process induced. 29th Canadian Mineral Processors Conference, pp. 1-12.
  - 25 Willemse J, (1969). The vanadiferous magnetic iron ore of the Bushveld igneous complex. Economic Geology Monograph 4, p. 187-208.
  - 26 Von Gruenewaldt G, Klemm DD, Henckel J, Dehm RM, (1985a). Exsolution features in titanomagnetites from massive magnetite layers and their host rocks of the upper zone, eastern Bushveld Complex. Economic Geology, 80, p. 1049-1061.
  - 27 Von Gruenewaldt, G., Sharpe MR, Hatton CJ, (1985b). The Bushveld Complex: Introduction and review. Economic Geology, 80, pp. 803-812
  - 28 Reynolds IM, 1985β. Contrasted mineralogy and textural relationships in the uppermost titaniferous magnetite layers of the Bushveld Complex in the Bierkraal area north of Rustenburg. Economic Geology, 80, pp. 1027-1048.
  - 29 Wager RL, Brown GM, Wadsworth WJ, (1960). Types of igneous cumulates. Journal of Petrology, Vol. 1, pp. 73-85.
  - 30 Wager RL, Brown GM, (1968). Layered Igneous Rocks. Oliver and Boyd, Edinburgh and London, 558 p.
  - 31 Irvine TN, (1982). Terminology of layered intrusions. Journal of Petrology, Vol. 23, p. 127-162.
  - 32 Guilbert JM, Park JR, (1986). The Geology of Ore Deposits. W. Freeman and Company, New York, 985 p.
  - 33 Lister GF, (1966). The composition and origin of selected iron-titanium deposits.

- Economic Geology, 61, p. 275-310.
- 34 Lindsley DH, (1991). Experimental studies of oxide minerals. In *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Edited by D.H. Lindsley. *Reviews in Mineralogy*, 25, p. 69-106.
- 35 Myers JS, (1975). Igneous stratigraphy of Archaean anorthosite at Majorqap Qâva, near Fiskenæsset, southwest Greenland. The Geological Survey of Greenland, Report No. 74, 27 p.
- 36 Myers JS, (1985). Stratigraphy and structure of the Fiskenæsset Complex, southern West Greenland. *Grønlands Geologiske Undersøgelse, Bulletin No. 150*, 72 p.
- 37 Ramdohr P, (1969). *The Ore Minerals and their Intergrowths*. Pergamon Press, London, 1174 p.
- 38 Haggerty SE, (1991). Oxide Textures - A Mini Atlas. In *Oxide Minerals: Petrologic and Magmatic Significance*. Edited by D.H. Lindsley. *Reviews in Mineralogy*, 25, p. 129-219.
- 39 Jobin-Bevans LS, Halden NM, Peck DC, Cameron HDM, (1997). Geology and oxide mineralization of the Pipestone Lake anorthosite complex, Manitoba. *Exploration and Mining Geology*, 6, p. 35-61
- 40 Shannon RD, (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, p. 751-767.
- 41 Force ER, (1991). Geology of titanium-mineral deposits. The Geological Society of America, Special Paper 259, 112 p.
- 42 Buddington AF, Lindsley DH, (1964). Iron titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, 5, p. 310-357.
- 43 Taner MF, Ercit TS, Gault RA, (1998). Vanadium-bearing magnetite from the Matagami and Chibougamau mining districts, Abitibi, Quebec, Canada. *Exploration and Mining Geology*, Vol. 7, p. 299-311.
- 44 Grammatikopoulos TA, Clark AH, (2001). Geology, Process Mineralogy and Beneficiation of the Hawley Wollastonite Prospect, SE Ontario, Canada. *CIM Bulletin*, vol. 94, No. 1049, pp. 43-49.
- 45 Grammatikopoulos TA, (1999). Wollastonite skarn mineralization and associated plutonic rocks in the Grenvillian Central Metasedimentary Belt, SE Ontario, Canada. Ph.D. thesis, Queen's University, Kingston, On, Canada, pp. 775.
- 46 Ritchie AIM, (1994). *The Waste-rock Environment*, in *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*, Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook (J.L. Jambor and D.W. Blowes, eds.), vol. 22, pp. 133-161
- 47 McCrone WC, McCrone LB, Delly JG, (1979). *Polarized Light Microscopy*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 251p.
- 48 Cross W, Iddings JP, Pirsson LV, Washington HS, (1902). *A Quantitative Chemicomineralogical Classification and Nomenclature of Igneous Rocks*, *Journal of Geology*, v10, p555-690.
- 49 Clarke D, (1993). *NewPet for DOS*, Dept. of Earth Sciences, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NF.
- 50 Lawrence RW, Sheske M, (1997). *A Method to Calculate the Neutralization*

- Potential of Mining Wastes*, Environmental Geology, v32, p100-106.
- 51 Paktunc AD, (1998c). Discussion of *A Method to Calculate the Neutralization Potential of Mining Wastes*, Lawrence, R.W. and Sheske, M., Environmental Geology (in print)
- 52 Paktunc AD (1998b). *MODAN: An Interactive Computer Program for Estimating Mineral Quantities based on Bulk Composition*, Computers & Geosciences, v24, n5, p425-431.
- 53 Paktunc AD, (1998a). *Characterization of Mine Wastes for the Prediction of Acid Mine Drainage*, in Environmental Impacts of Mining Activities - Emphasis on Mitigation and Remedial Measures (Azcue, J.M., Ed.), Springer-Verlag, Berlin (in print)
- 54 Jones MP, Fleming MG, (1965). *Identification of Mineral Grains*, Elsevier, London, 102p.
- 55 Mills C, (1978). *Mineralogy and Heavy Liquid Analysis in Gravity Separation*, Short Course on Gravity Concentration Technology, University of Nevada, Reno, October, 25p.
- 56 Mills C, (1985). *Specific Gravity Fractionation and Testing with Heavy Liquids*, in SME Mineral Processing Handbook, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, **30**:44-52.
- 57 Jambor JL, Blowes DW, (1998). *Theory and Application of Mineralogy in Environmental Studies of Sulfide-Bearing Mine Wastes*, in Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy (Cabri, L.J. and Vaughan, D.J., Eds.), Mineralogical Association of Canada Short Course Vol. 27, p367-402.
- 58 Blowes DW, Jambor JL, (1990). The Pore-water Geochemistry and the Mineralogy of the Vadose Zone of Sulfide Tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada., Applied Geochemistry, vol. 5, pp. 327-346.
- 59 Jambor JL, (1994). *Mineralogy of Sulfide-rich Tailings and Their Oxidation Products.*, in Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes, Mineralogical Association of Canada Short Course Vol. 22., pp. 59-102.
- 60 Allison JD, Brown DS, Novo-Grada KJ, (1991). *MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems*, version 3.0, EPA/600/3-91/021, 1991, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA.