



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ, ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***«Ανίχνευση κατανομής χρυσού σε σιδηρούχες εμφανίσεις του Φυλλιτικού
Καλύμματος στην περιοχή Καλλικράτης της επαρχίας Σφακίων του νομού
Χανίων της Κρήτης»***

ΘΕΟΔΩΡΑΚΗΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΘΩΜΑΣ



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής (επιβλέπων)

Καλλίθρακας-Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής

Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρη Καθηγήτρια

ΧΑΝΙΑ, 2021

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT.....	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	9
1.1 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	16
2.1 Γενικά περί σιδηρομεταλλευμάτων	16
2.2 Σιδηρομεταλλεύματα και οικονομία.....	17
2.3 Συνθετικός σχηματισμός των οξειδίων του σιδήρου	18
2.4 Σύνθεση σωματιδίων οξειδίων και αιματίτη	18
2.5 Οξείδια του σιδήρου και οξυδροοξείδια από υδατικό σιδηρούχο διάλυμα	20
2.6 Γεωλογικές εμφανίσεις και η σχέση τους με τα οξείδια του σιδήρου.....	21
2.6.1 Ο στοιχειακός σίδηρος στη Γη	21
2.6.2 Ορυκτολογικές μορφές των οξειδίων του σιδήρου	23
2.6.3 Γεωλογική εμφάνιση και συνάφεια των οξειδίων του σιδήρου	24
2.6.4 Κρυσταλλοποίηση από τήξη	24
2.6.5 Χημική εξαλλοίωση και μετασχηματισμός	26
2.7 Οξείδια του σιδήρου σε ηπειρωτικές αποθέσεις σκόνης	29
2.8 Οξείδια του σιδήρου στη Δυτική Κρήτη	31
2.9 Περιγραφή της υπό μελέτη περιοχής	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	36
3.1 Ιστορικά στοιχεία	36
3.2 Η αγορά του χρυσού	37
3.2.1 Η σύγχρονη ιστορία της αγοράς του χρυσού	38
3.2.2 Σύγχρονα πεδία αξιοποίησης του χρυσού	40
3.3 Γενικά χημικά χαρακτηριστικά	41
3.4 Μορφές του χρυσού	41
3.4.1 Αυτοφυής χρυσός	42
3.4.2 Υπομικροσκοπικός χρυσός	43
3.5 Μεταλλεύματα χρυσού	44
3.6 Η κατανομή του χρυσού	46
3.6.1 Κατανομή χρυσού σε πυριγενή πετρώματα	46
3.6.2 Κατανομή χρυσού σε ιζηματογενή πετρώματα	47
3.6.3 Κατανομή χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα	48
3.7 Εμφανίσεις χρυσού στην Ελλάδα	48
3.7.1 Πορφυριτικά και επιθερμικά κοιτάσματα	48
3.7.2 Εμφανίσεις χρυσού συνδεδεμένες με διεισδύσεις	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	51
4.1 Περιγραφή της μεθοδολογίας εντοπισμού χρυσού	51
4.2 Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF).....	52
4.2.1 Γενικές πληροφορίες για τις εφαρμογές των ακτίνων-X	52
4.2.2 Αρχή λειτουργίας φασματόμετρου XRF	52

4.2.3 Προετοιμασία δειγμάτων	53
4.2.4 Εφαρμογές και πλεονεκτήματα της μεθόδου XRF	53
4.3 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)	55
4.3.1 Αρχή λειτουργίας μεθόδου	55
4.3.2 Πειραματική διαδικασία	56
4.4 Κυάνωση - Ανάκτηση χρυσού με ενεργό άνθρακα	56
4.4.1 Γενικές πληροφορίες και χημικά χαρακτηριστικά της μεθόδου	56
4.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της κυάνωσης	58
4.4.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου	58
4.4.4 Προσρόφηση	59
4.4.5 Προετοιμασία δειγμάτων	60
4.4.6 Εφαρμογή κυάνωσης - προσρόφησης	61
4.5 Πυρομεταλλουργικές Διεργασίες	62
4.5.1 Αναγωγική τήξη	62
4.5.2 Οξείδωση μολύβδου	63
4.5.3 Προετοιμασία δειγμάτων	63
4.5.4 Εφαρμογή αναγωγικής τήξης - οξείδωσης μολύβδου	64
4.6 Διαλυτοποίηση χαντρών Ag-Au	66
4.7 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης	66
4.7.1 Αρχή λειτουργίας μεθόδου	66
4.7.2 Φασματόμετρο	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	69
5.1 Αποτελέσματα εργαστηριακών μεθόδων	69
5.2 Αποτελέσματα φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF)	69
5.3 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)	71
5.4 Αποτελέσματα περιεκτικότητας χρυσού φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ)	72
5.5 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	76
6.1 Συμπεράσματα	76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	80
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	92
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ	106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV	113
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	
Εικόνα 1-1. Τμήμα του γεωλογικού χάρτη της Ελλάδος σε κλίμακα 1:500.000. με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς (IGME)	9
Εικόνα 1-2. Λιθολογική υποδιαίρεση του Φυλλιτικού καλύμματος κατά Dornsiepen και Manutsoglu (1994)	11
Εικόνα 1-3. Σχηματικές συγκριτικές λιθοστρωματογραφικές στήλες των μεταμορφωμένων ενοτήτων των εξωτερικών Ελληνίδων (Dornsiepen et al., 2001)	12
Εικόνα 1-4. Σχηματική απεικόνιση της λιθοστρωματογραφίας της Κρήτης, με τις μεγαλύτερες ομάδες σχηματισμών του Νεογενούς και το προνεογενές υπόβαθρο (αδιαίρετο). Παρουσιάζεται η μεταξύ τους σχέση όσο αναφορά τη κατακόρυφη και οριζόντια θέση αλλά και την αλληλοπαρεμβολή τους (Meulenkamp, 1979)	15
Εικόνα 2-1: Απεικόνιση των δύο κύριων μορφολογιών των σωματιδίων του αιματίτη που λαμβάνονται από υδατικό διάλυμα FeCl_3 τόσο σε όξινα όσο και βασικά μέσα με υδροθερμική επεξεργασία και καθίζηση ανθρακικού νατρίου, αντίστοιχα (Faivre and Frankel, 2016).	19
Εικόνα 2-2: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού σιδηρούχου υδροξειδίου (Faivre and Frankel, 2016)	20

Εικόνα 2-3: Διαγράμματα φάσεων του Fe: η κόκκινη καμπύλη από Tateno et al. και η πράσινη καμπύλη από τους Anzellini et al., και τα δύο βασίζονται σε πειράματα στατικής πίεσης με διαμάντι-άκμονα και περιθλασμετρίας ακτίνων-X γρήγορου συγχρονισμού. Anzellini et al. επαναδιατύπωσε τα όρια στερεού-υγρού των Tateno et al. ως αρχή της γρήγορης ανακρυστάλλωσης και όχι της τήξης. Η μαύρη καμπύλη είναι η γεωθερμία των Anzellini et al, ενώ η γκριζα περιοχή παρουσιάζει την αβεβαιότητα. Άνω μανδύας UM (Uppermantle), εσωτερικός πυρήνας IC (innercore), ο κυβικός κεντρικός (άλφα) σίδηρος bcc (body-centered cubic), κυβικό (gamma) σίδηρο fcc (face-centered cubic), εξαγωνική κλειστή δέσμη (έψιλον) σιδήρου hcp (hexagonal close-packed) (Faivre D., 2016).....	22
Εικόνα 2-4: Διάγραμμα φάσης θερμοκρασίας-σύστασης του συστήματος σιδήρου-οξυγόνου σε συνολική πίεση 1 atm (Faivre and Frankel, 2016).....	25
Εικόνα 2-5: Διάγραμμα φάσης Fe-Ti-O σε 1300° C. TH: ρομβοεδρικά στερεά διαλύματα (αιματίτη- Κλημεντίνη) TM: στερεά διαλύματα σπινελίου (μαγνητίτη- ulvospinel) wü: φάση Fe _{1-x} O βουσίτη, Fe: μεταλλική φάση Fe. Οι κατακόρυφες γραμμές αντιπροσωπεύουν Ti / (Ti + Fe) τεμαχίων μαγνητίτη, ουλβοσπινέλιο και ιλλιμενίτη (Senderon et al. 1993).....	26
Εικόνα 2-6: Σχέση Eh-PH για γκαϊτίτη και φερριδρίτη σε Fe ²⁺ , δραστηριότητας 10 ⁻⁴ M ⁻¹ και στα 100kPa και 25°C (Schwertmann, 2003)	27
Εικόνα 2-7: Κοινές δίοδοι σχηματισμού και μετασχηματισμού οξειδίου του σιδήρου (Schwertmann, 2003).....	29
Εικόνα 2-8: Α. Τεμαχίδια φυλλίτη, χαλαζία (qtz) και γκαϊτίτη (gt) ενσωματωμένα σε λεπτόκοκκη μάζα, αποτελούμενη κυρίως από γκαϊτίτη	32
Εικόνα 2-9: Εμφάνιση σιδηρομεταλλευμάτων θέσης Ξινό Νερό ΝΑ του οικισμού Καλλικράτης Σφακίων. Νοτιοανατολικά διακρίνεται το οροπέδιο Μανικά	34
Εικόνα 2-10: Λεπτομέρειες της εμφάνισης σιδηρομεταλλευμάτων θέσης Ξινό Νερό	35
Εικόνα 3-1: Χρυσά νομίσματα από την περίοδο της αυτοκρατορίας του Μεγάλου Αλεξάνδρου	37
Εικόνα 3-2: Διακύμανση της τιμής του χρυσού σε \$/ουγκιά.....	38
Εικόνα 3-3: Σβάβλος χρυσού	42
Εικόνα 3-4: (a) Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης των Ελληνίδων, (b) θέσεις χρυσοφόρου μεταλλοφορίας στην Ελλάδα (Voudouris et. al., 2018)	49
Εικόνα 4-1: Δείγμα “Καλλικράτης” νο.8 πριν εισέλθει στο σιαγονωτό σπαστήρα	61
Εικόνα 4-2: Δείγμα “Καλλικράτης” νο.8 μετά την είσοδό του στο σιαγονωτό σπαστήρα	62
Εικόνα 4-3: Χύτευση δειγμάτων σε μεταλλικά κωνικά καλούπια	66
Εικόνα 4-4: Η μεταλλική χελώνα (αποτελούμενη από Pb, Ag, Au) μετά την απομάκρυνση της σκωρίας	66
Εικόνα 4-5: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων ενός φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης.	69
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	
Πίνακας 2-1: Οι πέντε χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή σιδηρομεταλλεύματος ανά τον κόσμο	17
Πίνακας 2-2: Φυσικά ορυκτά οξειδίου του σιδήρου (Faivre and Frankel, 2016)	23
Πίνακας 3-1: Ορυκτά του χρυσού και κράματα (Γραμματικόπουλος, 2005).....	43
Πίνακας 3-2: Ορυκτά φορείς του χρυσού υπό μορφή στερεού διαλύματος (Γραμματικόπουλος, 2005)	44
Πίνακας 3-3: Ορυκτά φορείς κολλοειδούς χρυσού (Γραμματικόπουλος, 2005).....	45
Πίνακας 5-1: Χημική ανάλυση των υπό μελέτη δειγμάτων, όπως αυτή προέκυψε από τη μέθοδο XRF	70
Πίνακας 5-2: Συγκεντρώσεις χαλαζία και γκαϊτίτη στα υπό μελέτη δείγματα, όπως προέκυψαν από τη μέθοδο XRD	71
Πίνακας 5-3: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό (ppm) όπως προέκυψαν από το φασματόμετρο τύπου Analyst-100 στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας.....	72
Πίνακας 5-4: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό κατόπιν αναγωγής στην αρχική ποσότητα άνθρακα (50g), εκφρασμένα σε ppm και ppb.....	73
Σχήμα 5-1: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb και ποσοστού σιδήρου	74
Σχήμα 5-2: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb και ποσοστού αργιλίου (Al ₂ O ₃)	75
Σχήμα 5-3: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb και αρσενικού σε ppm (As)	75
Σχήμα 5-4: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb και θείου σε ppm (S)	76

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θέλω αρχικά να ευχαριστήσω τον καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ, ο οποίος ως επιβλέπων καθηγητής συνέβαλε τα μέγιστα από την αρχή της συνεργασίας μας, παρέχοντας πολύτιμη καθοδήγηση μέχρι και την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια κυρία Πεντάρη Δέσποινα τόσο για τη πολύτιμη συνεργασία στην πειραματική διαδικασία της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων όσο και για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω τον κύριο Καλλίθρακα-Κόντο Νικόλαο, καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την ουσιαστική συνδρομή του στο κομμάτι των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο XRF, όσο και για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Ακόμα, ευχαριστώ τον Δρ. Α. Στρατάκη για τη βοήθεια στην εκπόνηση της μεθόδου XRD και την ανάλυση των δειγμάτων.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την κυρία Παντελάκη Όλγα για την άψογη συνεργασία και την υπομονή της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο εμπλουτισμού, για τη συνεισφορά της στην ανάλυση των δειγμάτων, αλλά κυρίως για την υποστήριξη και την καθοδήγηση που μου έδωσε ώστε να καταφέρω να ολοκληρώσω την εργασία μου.

Κλείνοντας, ευχαριστώ θερμά τους φίλους μου και κυρίως την οικογένεια μου για την συμπαράσταση και την υποστήριξη τους, ηθική και οικονομική, καθ' όλη τη διάρκεια των ακαδημαϊκών σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Διαχρονικά η εκμετάλλευση κοιτασμάτων, ιδιαίτερα αυτών που περιέχουν πολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός, αποτελούσε σημείο αναφοράς για την οικονομία και την εξέλιξη των πολιτισμών. Ενδεικτικά είναι τα αρχαιολογικά ευρήματα σε χώρες όπως η Κίνα, η Αίγυπτος και η Ελλάδα, όπου παρατηρείται ήδη από την αρχαιότητα η ευρεία χρήση του χρυσού τόσο στην κατασκευή κοσμημάτων όσο και στην χρήση του ως μέσο συναλλαγών. Επίσης, σε μεταγενέστερες περιόδους η ανίχνευση και εκμετάλλευση κοιτασμάτων χρυσού αναδεικνύεται σε στρατηγικό στόχο από χώρες όπως η Αγγλία και η Ισπανία, ιδιαίτερα την περίοδο που ακολούθησε μετά την ανακάλυψη της Αμερικής. Ακόμα και σήμερα ο χρυσός παραμένει ένας από τους κύριους πυλώνες της παγκόσμιας οικονομίας. Τις τελευταίες δεκαετίες κυρίως λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης της τεχνολογίας έχει αναβαθμιστεί το στάδιο της ανίχνευσης δίνοντας έτσι νέες προοπτικές στον τομέα, καθώς είναι πλέον εφικτή η εκμετάλλευση κοιτασμάτων ακόμη και με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε χρυσό.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι μέσω της δειγματοληψίας σε εμφανίσεις σιδηρομεταλλευμάτων εντός του «Φυλλιτικού Καλύμματος» που εντοπίζονται στην περιοχή Καλλικράτης της επαρχίας Σφακίων του νομού Χανίων Κρήτης, να αναγνωριστεί η κατανομή των κύριων ορυκτών και των ιχνοστοιχείων εντός αυτών, καθώς και να ανιχνευθεί η κατανομή χρυσού στα υπό μελέτη δείγματα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα εργαστηριακά αποτελέσματα που προέκυψαν, παρατηρείται ότι πρόκειται για δείγματα με έντονη παρουσία οξειδίων του σιδήρου και συγκεκριμένα γκαιτίτη, ο οποίος συνοδεύεται από χαλαζία. Επίσης, εντός των υπό μελέτη σιδηρούχων εμφανίσεων ανιχνεύονται ιχνοστοιχεία, όπως ο χαλκός, το αρσενικό και το θείο, με μεγάλες συγκεντρώσεις. Στα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χημική ανάλυση των δειγμάτων, γίνεται αντιληπτή μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε χαλκό (Cu) καθώς σε όλα τα δείγματα εκτός του KAL6 (97,8 ppm) ξεπερνάει τα 100 ppm. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συγκέντρωση χαλκού στα δείγματα KAL3 και KAL4 όπου φτάνει τα 890,3 ppm και 893,6 ppm αντίστοιχα. Ένα ακόμη ιχνοστοιχείο, του οποίου οι συγκεντρώσεις στα υπό μελέτη δείγματα είναι υψηλές, είναι το αρσενικό (As) το οποίο κυμαίνεται από 172,8 ppm έως και 1046 ppm στο δείγμα KAL5. Επίσης, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις θείου (S) από 2781 ppm και πάνω σε όλα τα δείγματα, ενώ χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε ιχνοστοιχεία όπως το ζirkόνιο (Zr) με τιμές έως και 123,8 ppm, το βάριο (Ba) έως 110,9 ppm και ο μόλυβδος (Pb) έως και 83 ppm. Τέλος, από τα αποτελέσματα φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης προέκυψαν τουλάχιστον τρία δείγματα με μια αξιοπρόσεκτη συγκέντρωση χρυσού (Au) στα δείγματα KAL1 (46 ppb), KAL2 (58 ppb) και KAL6 (68 ppb).

Καταλήγοντας, η υπό μελέτη περιοχή Καλλικράτης αποτελεί μια θέση όχι μόνο γενικότερα ευρύτερου γεωλογικού ενδιαφέροντος αλλά ειδικότερα κοιτασματολογικού ενδιαφέροντος, καθώς τόσο οι υψηλές περιεκτικότητες σε χαλκό και αρσενικό, εντός των σιδηρομεταλλευμάτων στη θέση αυτήν, όσο και αυτές των συγκεντρώσεων χρυσού μπορούν να φανούν χρήσιμες στις συγκρίσεις που γίνονται για την κατανόηση, μέσω των γενετικών μοντέλων, της πολύπλοκης συμπεριφοράς και εν τέλει συγκέντρωσης του χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα.

Abstract

Longitudinal the exploitation of deposits, especially those that encompass precious metals such as gold, has been crucial both for the economy and the evolution of civilizations. For example, there have been various archaeological findings in countries like China, Egypt and Greece that reveal the wide use of gold in fields such as jewelry and currency exchange. Furthermore, in later historical periods, not long after the discovery of America, the detection and exploitation of gold deposits became the main focus of long expeditions and campaigns from empires like Great Britain and Spain. Nowadays, gold still remains a valuable and stable asset for the global economy. In addition, further development of technology has led to enhanced detection methods resulting in new greater opportunities, making finally possible the exploitation of deposits with low gold content.

The purpose of the present thesis is through sampling in places of occurrences of iron ores within the Phyllites – Quartz unit, located in the Kallikratis area of Chania's county, Crete, to identify the distribution of the main and trace elements within them, as well as to detect the distribution of gold in samples.

To begin with, the wider geological circumscription of Crete is described, emphasizing specifically to the tectonic Phyllites – Quartz unit, where the iron ores occurrences are located. In addition, the characteristics of gold and its active role in economy are mentioned, as well as the areas in Greece where gold occurrences have been detected throughout the history. Furthermore, an extensive report of the laboratory methods is stated in order to specify the distribution of gold traces within the 14 samples. Firstly, the XRF chemical analysis was carried out, followed by the XRD mineral analysis. Secondly, the cyanidation process took place in order to isolate the gold from the rest of the sample by using Pb Fire Assay. Finally, Atomic Absorption Spectrometry analysis was conducted so that the distribution of gold in each sample to be specified.

Considering the laboratory results, it is observed that the samples contain iron oxides, specifically goethite in abundance, accompanied by quartz. Moreover, highly concentrated traces of Cu, As and S within the occurrences of iron ores are detected. Lastly, the Atomic Absorption Spectrometry analysis resulted in three samples with sufficient gold concentration (50 – 100 ppb), leading to the conclusion that the Kallikratis area can be considered as an area of interest, regarding further research of occurrences of iron ores and gold traces within them.

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι μέσω της ανάλυσης των δειγμάτων σιδηρομεταλλεύματος που συλλέχθηκαν από την περιοχή Καλλικράτης της επαρχίας Σφακίων, η αναγνώριση της κατανομής των κυρίων ορυκτών και των ιχνοστοιχείων τους και τελικά η ανίχνευση ιχνοστοιχείων χρυσού εντός αυτών.

Στο **πρώτο κεφάλαιο**, περιγράφεται το ευρύτερο γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης με ιδιαίτερη αναφορά στην γεωλογική επισκόπηση του νομού Χανίων. Από τις διάφορες τεκτονικές ενότητες που δομούν την ευρύτερη περιοχή περιγράφεται αναλυτικότερα η τεκτονική ενότητα του «Φυλλιτικού καλύμματος», όπου εντοπίζονται και οι υπό μελέτη σιδηρούχες εμφανίσεις.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο**, γίνεται εκτενής αναφορά στα χαρακτηριστικά των σιδηρομεταλλευμάτων, τον ρόλο τους στην παγκόσμια οικονομία, καθώς και τις εμφανίσεις τους ευρύτερα στην Κρήτη αλλά και στην υπό μελέτη περιοχή.

Στο **τρίτο κεφάλαιο**, περιγράφονται τα χαρακτηριστικά του χρυσού, ο ρόλος του στην οικονομία, ενώ επιχειρείται και μια ιστορική αναφορά σχετικά με τις εμφανίσεις του σε περιοχές της Ελλάδας.

Στο **τέταρτο κεφάλαιο**, επιχειρείται μια εκτενής αναφορά στις εργαστηριακές μεθόδους όπου υποβλήθηκαν τα 14 δείγματα και οι οποίες εκπονήθηκαν με τελικό σκοπό τον προσδιορισμό της κατανομής ιχνών χρυσού. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτινών-X (XRF), αλλά και ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD). Ακολούθησε η διαδικασία της κυάνωσης με στόχο την προσρόφηση του ανακτώμενου χρυσού από τον ενεργό άνθρακα και σε επόμενο στάδιο εκπονήθηκαν πυρομεταλλουργικές διεργασίες δύο φάσεων, για να προκύψει σαν τελικό προϊόν για κάθε δείγμα μια μεταλλική χάντρα, η οποία αποτελεί ένα κράμα αργύρου και πιθανώς χρυσού. Εν συνεχεία, έγινε διαλυτοποίηση των μεταλλικών χαντρών με τη χρήση νιτρικού οξέος (HNO_3) και τελικά να ολοκληρωθούν οι εργαστηριακές μελέτες με την φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, προκειμένου να αναλυθεί η περιεκτικότητα του εκάστοτε δείγματος σε χρυσό.

Στο **πέμπτο κεφάλαιο**, παρατίθενται τα αποτελέσματα όπως αυτά προέκυψαν από τις εργαστηριακές μεθόδους, όπως επίσης και οι επί μέρους αναγωγές που πραγματοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία τους, ώστε να μπορούν εν τέλει να ερμηνευτούν και να συγκριθούν καταλλήλως.

Στο **έκτο κεφάλαιο**, αναφέρονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν στην παρούσα εργασία και τα οποία παρουσιάζουν όχι μόνο γεωλογικό ενδιαφέρον για την υπό μελέτη περιοχή, αλλά και κοιτασματολογικό, καθώς είναι χρήσιμα για την κατανόηση τόσο της συμπεριφοράς όσο και της συγκέντρωσης του χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Γεωλογικό περίγραμμα της Κρήτης

Κατά τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, οι γνώσεις μας για την γεωλογική δομή της Κρήτης έχουν αυξηθεί σημαντικά. Τα αποτελέσματα των ερευνών στα πλαίσια μεγάλου αριθμού προγραμμάτων ευρωπαϊκών και εθνικών ερευνητικών ινστιτούτων αλλά και μεμονωμένων ερευνητών, οδήγησε στην έκδοση του πρώτου συνοπτικού γεωλογικού χάρτη της Κρήτης το 1977 σε κλίμακα 1/200.000. Όπως φαίνεται στον χάρτη αυτόν αλλά και στους επόμενους που εκδόθηκαν από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας κλίμακας 1:500.000, Εικόνα 1-1), το μεγαλύτερο ποσοστό προνεογενούς ηλικίας πετρωμάτων που δομούν και εμφανίζονται στην Κρήτη, ανήκουν σε μια ακολουθία μεταμορφωμένων πετρωμάτων που για δεκαετίες ήταν γνωστή στη βιβλιογραφία σαν «Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι», η παλαιογεωγραφική τοποθέτηση των οποίων παραμένει ένα ανοικτό γεωλογικό κεφάλαιο. Παρόμοια είναι τα προβλήματα που σχετίζονται με τα καλύμματα της ενότητας του Τρυπαλίου και του Φυλλιτικού Καλύμματος.



Εικόνα 1-1. Τμήμα του γεωλογικού χάρτη της Ελλάδος σε κλίμακα 1:500.000. με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς (IGME)

Πιο ειδικά, η Κρήτη συγκροτείται από την κατώτερη τεκτονική ενότητα η οποία αποτελείται από ένα αυτόχθονο έως παραυτόχθονο σύστημα πετρωμάτων που περιλαμβάνει την μεταμορφωμένη Ομάδα των Πλακωδών Ασβεστόλιθων (Plattenkalk) με ηλικία από το Άνω Πέρμιο έως το Ολιγόκαινο.

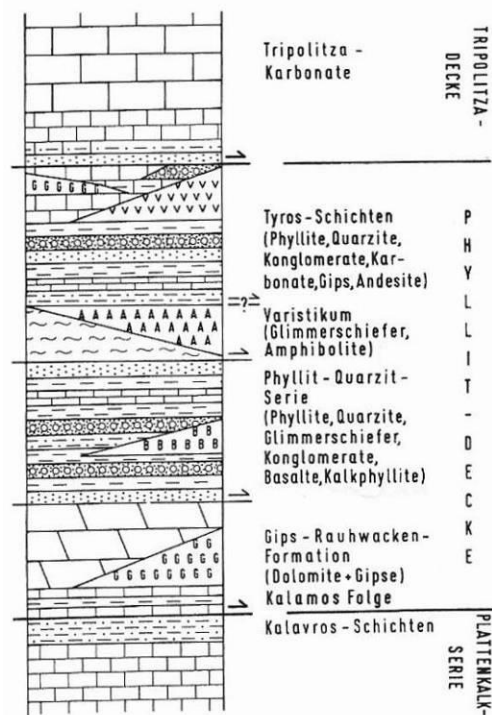
Με τεκτονική επαφή, ακολουθεί ένα αλλόχθονο σύστημα επωθημένο πάνω στο (παρα)αυτόχθονο, υπό τη μορφή αλληπαλλήλων τεκτονικών καλυμμάτων αλπικών ενοτήτων, και με χαρακτηριστική λεπιοειδή διάταξη. Τα αλληπάλληλα τεκτονικά καλύμματα επωθημένα το ένα πάνω στο άλλο τοποθετούνται με την ακόλουθη σειρά από το υποκείμενο προς το υπερκείμενο:

Ενότητα Τρυπαλίου αποτελούμενη από ημιμεταμορφωμένα έως μεταμορφωμένα κυρίως ανθρακικά πετρώματα ηλικίας Τριαδικό έως Λιάσιο.

Ο Φυτρολάκης (1980) προτείνει τον όρο "ενότητα Φυλλιτών - Χαλαζιτών" θέλοντας να τονίσει ιδιαίτερα τον ανεξάρτητο χαρακτήρα της εν λόγω σειράς. Με τον όρο αυτό δεν εννοεί πλέον το σύνολο των στρωμάτων φυλλιτών χαλαζιτών - αργιλικών σχιστολίθων που παρεμβάλλονται μεταξύ των "Πλακωδών Ασβεστόλιθων" της ενότητας Κρήτης-Μάνης και των ασβεστόλιθων της Τρίπολης, αλλά «την επωθημένη σειρά φυλλιτών - χαλαζιτών, η οποία κείται ή επί των Πλακωδών Ασβεστόλιθων ή επί του μεταφλύσχου αυτών ή επί της ενότητας Τρυπαλίου (επί των ασβεστόλιθων της ή των υπερκείμενων φυλλιτών). Καλύπτονται δε τεκτονικώς υπό της ενότητας Τριπόλεως, είτε διά των ασβεστόλιθων, είτε διά της αργιλοσχιστολιθικής - ανθρακικής σειράς».

Ανακεφαλαιώνοντας αυτά που είχαν συγγραφεί μέχρι το 1980 μπορούμε να καταλήξουμε στο ότι ως σειρά Φυλλιτών-Χαλαζιτών, νοείτο μία ακολουθία στρωμάτων Περμικής έως Ανωτριάδικης ηλικίας που βρίσκεται τεκτονικά μεταξύ της σχετικά αυτόχθονης/πααραυτόχθονης ενότητας/σειράς των Πλακωδών Ασβεστόλιθων και του καλύμματος της Ζώνης της Τρίπολης. Αποτελείται από μεταμορφωμένους πηλίτες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, ανθρακικά πετρώματα και γύψους με παρεμβολές αλκαλικών και θολεϊτικών βασαλτών (στη Δυτική Κρήτη) και ανδεσιτών (στην Ανατολική Κρήτη). Οι γύψοι και τα μεταμορφωμένα ανθρακικά αναπτύσσονται στα βαθύτερα τμήματα της σειράς. Η σειρά είναι μεταμορφωμένη κάτω από συνθήκες υψηλών πιέσεων-χαμηλών θερμοκρασιών. Από τη σειρά αυτή διαχωρίστηκαν τα Ανωτριάδικης ηλικίας αγκιμεταμορφωμένα πετρώματα στην περιοχή Ραβδούχα. Ανοικτό παρέμενε το θέμα της ένταξης των πετρωμάτων της Ενότητας Τρυπαλίου. Την ίδια χρονιά οι Wachendorf et al (1980) χαρακτηρίζουν τη φυλλιτική χαλαζιακή σειρά σαν "mélange" μια άποψη που δεν επιβίωσε από την παράθεση της πληθώρας των στρωματογραφικών στοιχείων που δημοσιεύτηκαν από άλλους ερευνητές στη συνέχεια.

Μια νέα προσέγγιση του θέματος τέθηκε με τις απόψεις των Dornsiepen και Manutsoglu (1994) και Dornsiepen et al (2001). Σύμφωνα με τους ανωτέρω ερευνητές το Φυλλιτικό Κάλυμμα που εμφανίζεται στη Νότιο Πελοπόννησο και Κρήτη αποτελείται από τις τέσσερις υποενότητες.



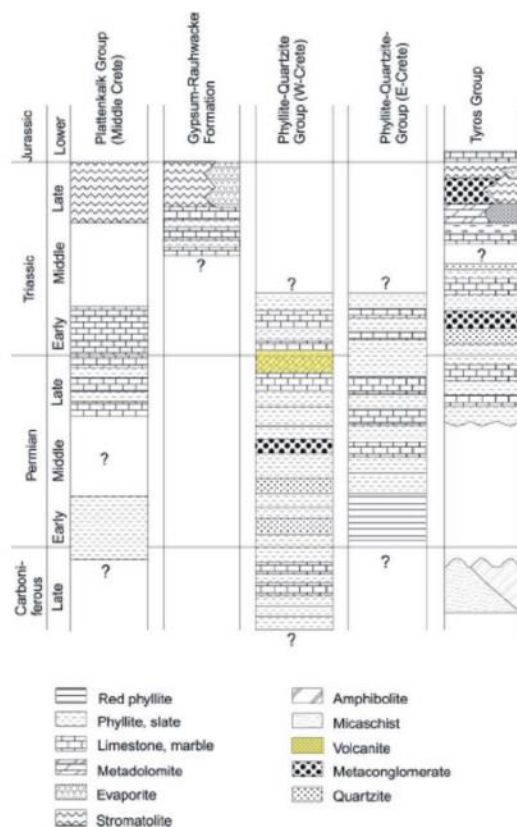
Εικόνα 1-2. Λιθολογική υποδιαίρεση του Φυλλιτικού καλύμματος κατά Dornsiepen και Manutsoglu (1994)

Η Ομάδα του Τυρού αποτελείται από ρηχής θάλασσας ασβεστόλιθους, δολομίτες, σχιστές αργίλλους, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, κατά θέσεις γύψους και ασβεσταλκαλικούς ηφαιστίτες. Έχει υποστεί μεταμόρφωση υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας, που κυμαίνεται από αγκιμεταμόρφωση έως την πρασινοσχιστολιθική φάση. Στην Κρήτη, παρατηρείται πάνω σε υπολείμματα του Βαρίσκειου υποβάθρου. Τα υπολείμματα του Βαρίσκειου υποβάθρου αποτελούνται κυρίως από μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους με γρανάτες και σταυρόλιθο και από αμφιβολίτες, ηλικίας Άνω Λιθανθρακοφόρο/Κάτω Πέρμιο. Αυτά τα πετρώματα αποτελούσαν κάποτε το κρυσταλλικό υπόβαθρο του Τυρού, και μαζί αυτές οι δύο υποενοότητες αποτελούν τα υποκείμενα της Ομάδας της Τρίπολης.

Η Φυλλιτική Χαλαζιτική Σειρά διαχωρίζεται στη ζώνη των φάσεων Ανατολικής Κρήτης και στη ζώνη των φάσεων Δυτικής Κρήτης-Πελοποννήσου. Η ανατολική ζώνη χαρακτηρίζεται από λεπτομερείς κόκκινους σχιστολίθους/φυλλίτες με ραδιολάρια που υπόκεινται μαύρων σχιστολίθων/φυλλιτών που παρεμβάλλονται με στρώματα μετα-ασβεστολίθων. Οι φάσεις αναπτύχθηκαν σε βαθύ θαλάσσιο πελαγικό περιβάλλον, κατά το Κάτω Πέρμιο ως Μέσο Τριαδικό. Η δυτική ζώνη χαρακτηρίζεται από εναλλαγές μετα-γραουβακών, μετα-ψαμμιτών, μετα-πηλιτών, από μετα-βασάλτες, μετα-κροκαλοπαγή και λεπτοπλακώδη μεταμορφωμένα ασβεστολιθικά στρώματα. Η ηλικία της Σειράς έχει καθοριστεί σε Άνω Λιθανθρακοφόρο-Κάτω Τριαδικό.

Η τεκτονικά κατώτατη ενότητα του Φυλλιτικού Καλύμματος είναι ο σχηματισμός Γύψου-Ραουβάκη, που αποτελείται από ελαφρώς μεταμορφωμένα λατυποπαγή διάλυσης, γύψους, δολομίτες, μαζώδεις ασβεστολίθους και ασβεστιτικές μάργες με λεπτές στρώσεις ασβεστολίθων. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε πάνω σε ανθρακική πλατφόρμα σε ρηχή θαλάσσια περιβάλλοντα. Συγκεκριμένα, η απόθεση έγινε σε περιορισμένες λιμνοθάλασσες με έντονα φαινόμενα εξάτμισης,

δολομιτώσης και απόπλυσης των εβαποριτικών στρωμάτων. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Κάρνιο ως Λιάσσιο (Εικόνα 1-3).



Εικόνα 1-3. Σχηματικές συγκριτικές λιθοστρωματογραφικές στήλες των μεταμορφωμένων ενοτήτων των εξωτερικών Ελληνίδων (Dornsiepen et al., 2001).

Έπεται η ενότητα Τρίπολης με το κατώτερο τμήμα να αποτελείται από την αργιλοσχιστολιθική – ανθρακική σειρά Ραβδούχα, το ανώτερο τμήμα από την ανθρακική σειρά της Τρίπολης και τέλος, στο ανώτατο τμήμα της σειράς παρουσιάζεται ο φλύσχος της ενότητας της Τρίπολης. Η ηλικία της ενότητας τοποθετείται στο Μέσο - Άνω Τριαδικό. Ακολουθεί η Ενότητα Ωλονού – Πίνδου, όπου στην Κρήτη εντοπίζεται με τρεις σειρές: Πίνδου στη Δυτική Κρήτη με την τυπική στρωματογραφική ακολουθία της ενότητας της Πίνδου, Εθιάς στην Κεντρική Κρήτη και Μαγκασσά στην Ανατολική Κρήτη (Φυτρολάκης, 1980). Η ηλικία της ενότητας τοποθετείται από το Άνω Τριαδικό έως και το Μέσο Παλαιόκαινο (από Μανούτσουλου 2008).

Πάνω από τις παραπάνω αναφερόμενες εξωτερικές ζώνες υπάρχουν σε ανώτερη τεκτονική θέση αλλόχθονα τεκτονικά λείπια των Εσωτερικών ζωνών που έχει ονομαστεί και "Ανώτατη ενότητα": ένα σύνθετο πολύμεικτο λιθοφασικά τεκτονικό σύμπλεγμα που αποτελείται από επαλληλία καλυμμάτων (Bonneau 1984). Τα διάφορα καλύμματα τα οποία είναι επωθημένα το ένα επάνω στο άλλο από το υπερκείμενο προς το υποκείμενο είναι τα εξής:

- Οφειολιθικό κάλυμμα με σερπεντινωμένους περιδοτίτες, γάββρους, διορίτες, δολερίτες και διαβάσεις, ηλικίας Κατώτατου Ιουρασικού – Ανώτατου Κρητιδικού. Οι περισσότερες από τις εμφανίσεις αυτών των οφειολίθων στην Κρήτη εντοπίζονται στο κεντρικό τμήμα της νήσου. Είναι

σχηματισμοί με διαστάσεις χιλιομέτρων έως εκατοντάδων μέτρων στην κορυφή της λεγόμενης "Ανώτατης ενότητας". Αποτελούνται κυρίως από πλαστικά τεκτονισμένους σερπεντινίτες. Οι επαφές τους με τις υπόλοιπες ακολουθίες της "Ανώτατης ενότητας" είναι παντού τεκτονικές. Υπολείμματα των αρχικών περιδοτιτών γενικά αντιστοιχούν σε σπινελιούχους lherzolites. Οι σερπεντινίτες συχνά περιέχουν χρυσοσίλη και αινιγορίτη και σε ορισμένες θέσεις μόνο αινιγορίτη. Στα υπερβασικά αυτά πετρώματα που εμφανίζονται και στην Κρήτη έχουν εντοπιστεί γαββροειδείς διεισδύσεις (gabbroic dikes) που ποικίλουν σε μέγεθος από 1-100 περίπου μέτρα. Η χημική σύνθεση αυτών των διεισδύσεων ποικίλει: από γαββρονορίτη σε γάββρο, διορίτη, τοναλίτη έως πλαγιογρανίτη (Koerke et al., 2002).

- Κάλυμμα Αστερούσιων με μετα-ιλυολιθικούς, διμαρμαρυγιακούς, χλωριτικούς, επιδοτιτικούς γενεσίους και σχιστολίθους, αμφιβολίτες και μάρμαρα ηλικίας Κατώτατου Ιουρασικού – Ανώτατου Κρητιδικού.

- Κάλυμμα Βάτου με εναλλαγές τεφρών ιλυολίθων και πάγκους από ψαμμιτικούς ασβεστολίθους και ψαμμίτες ηλικίας Ανωτέρου Ιουρασικού.

- Κάλυμμα Άρβης με βασάλτες σε «μαξιλαροειδείς λάβες» ηλικίας Ανωτέρου Κρητιδικού.

Τέλος, πάνω από τους αλπικούς σχηματισμούς βρίσκονται πετρώματα του Νεογενούς και Τεταρτογενούς τα οποία συνήθως έχουν κυμαινόμενο πάχος και εξάπλωση στις διάφορες περιοχές της Κρήτης. Τα πετρώματα αυτά σχετίζονται με τις μετεωρογενετικές διεργασίες που επέδρασαν στην περιοχή. Οι απόψεις για το είδος, την διαδοχή και εύρος αυτών των διεργασιών δίστανται στην βιβλιογραφία

Οι εφελκυστικές τάσεις που έλαβαν χώρα στην περιοχή της Κρήτης είχαν ως συνέπεια τη δημιουργία μεγάλων βυθισμάτων, ως αποτέλεσμα της δράσης μεγάλων ρηγμάτων με κύριες διευθύνσεις B-N και A-Δ. Οι κυριότερες λεκάνες που πληρώθηκαν με ιζήματα του Νεογενούς είναι οι λεκάνες Ηρακλείου, Μεσσαράς, Ιεράπετρας και του βορείου τμήματος Νομών Ρεθύμνου και Χανίων. Τα νεογενή αυτά ιζήματα επικάθονται ασύμφωνα στους αλπικούς σχηματισμούς και είναι χερσαίας, ποτάμιας, υφάλμυρης και θαλάσσιας προέλευσης. Παρουσιάζουν ανομοιομορφία ως προς την ηλικία τους και ως προς τη λιθολογία τους. Κατά Meulenkamp (1979) οι σχηματισμοί του Νεογενούς έχουν ομαδοποιηθεί σε λιθοφασικές ομάδες (Εικόνα 1-4):

Η Ομάδα Πρίνα αποτελείται από ασβεστολιθικά μαύρα χονδρόκοκκα λατυποπαγή και λατυποκροκαλοπαγή με ασβεστιτικό υλικό συγκόλλησης ενώ εμπεριέχει ολισθόλιθους προνεογενών ασβεστόλιθων. Αποτελεί τη βάση των Νεογενών ιζημάτων στις περιοχές της ανατολικής και δυτικής Κρήτης, ή μεταβαίνει πλευρικά ως προς την αμέσως Νεότερη. Η ηλικία της Ομάδας Πρίνα προσδιορίζεται στο Μέσο Μειόκαινο και το περιβάλλον απόθεσης χαρακτηρίζεται μη θαλάσσιο ως υφάλμυρο ή ρηχό θαλάσσιο.

Η Ομάδα Τεφελίου τοποθετείται ασύμφωνα είτε πάνω στην Ομάδα Πρίνα, είτε απευθείας πάνω στο προνεογενές υπόβαθρο. Αποτελείται από χαλαρά θαλάσσια και ποταμολιμναία κροκαλοπαγή, άμμους, αργίλους και ιλύ. Η ηλικία τους τοποθετείται από το Σερραβάλλιο έως το Άνω Τορτόνιο. Η Ομάδα Τεφελίου αποτελείται από τους σχηματισμούς Βιάννου, Σκινιά και Αμπελούζου.

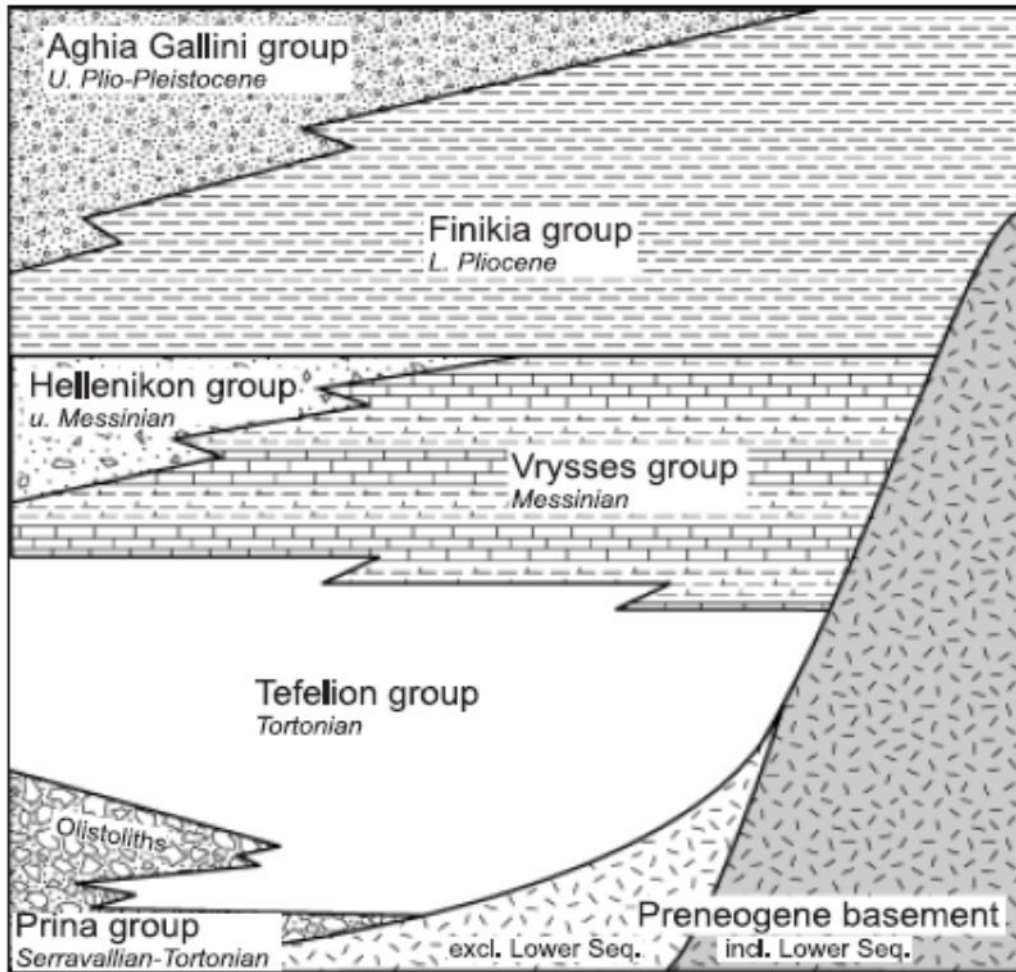
Η Ομάδα Βρυσών συντίθεται από το σχηματισμό της Αγίας Βαρβάρας και τοποθετείται υπερκείμενη είτε της Ομάδας Τεφελίου είτε του αλπικού υποβάθρου. Αποτελείται από θαλάσσιους βιοκλαστικούς ή υφαλογενής ασβεστόλιθους εναλλαγές φυλλωδών και ομογενών μαργών, οι οποίες κατά τύπους εμπεριέχουν παρεμβολές γύψων. Η ηλικία της Ομάδας των βρυσών τοποθετείται στο Άνω Τορτόνιο έως το Κάτω Μεσσήνιο.

Η Ομάδα Ελληνικού παρουσιάζεται τοποθετημένη ασύμφωνα σε παλαιότερους Νεογενής σχηματισμούς ή κατά θέσεις, απευθείας επάνω στο υπόβαθρο ή επάνω στην ομάδα Βρυσών στην

οποία όμως κατά τόπους παρεμβάλετε. Περιλαμβάνει ερυθρωπά χερσαίας προέλευσης κροκαλοπαγή, ποταμολιμναίες σχετικώς λεπτόκοκκες αποθέσεις και ενίοτε υφάλμυρες και λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις με εμπεριεχόμενα λεπτά στρώματα γύψου. Η Ομάδα Ελληνικού αποτέθηκε κατά τη διάρκεια της κρίσης αλατότητας του Μεσσηνίου με την ηλικία της να προσδιορίζεται στο Άνω Μεσσηνίο. Στις περιοχές της κεντρικής και ανατολικής Κρήτης δεν υπάρχουν εμφανίσεις της Ομάδας Ελληνικού.

Η Ομάδα Φοινικιάς συντίθεται από το σχηματισμό της Φοινικιάς και τοποθετείται επί των στρωμάτων της Ομάδας Ελληνικού, Βρυσών ή του προνεογενούς υποβάθρου. Αποτελείται από ανοιχτής θάλασσας αργίλους και μάργες οι οποίες ενίοτε παρουσιάζουν πυριτικές ενστρώσεις ενώ τμήμα της βάσης της Ομάδας Φοινικιάς, περιέχει ένα λατυποπαγές αποτελούμενο από ιζήματα του Μειόκαινου και του Κατώτερου Πλειόκαινου. Η ηλικία της Ομάδας της Φοινικιάς είναι Πλειοκαινική.

Η Ομάδα Αγίας Γαλήνης συντίθεται από το σχηματισμό της Αγίας Γαλήνης και βρίσκεται υπερκείμενη της Ομάδας της Φοινικιάς και κατά ένα μέρος αποτελεί πλευρική αντιστοιχία της. Εμπεριέχει χονδροκλαστικά υλικά, χερσαία ερυθρά κροκαλοπαγή και ποταμοδελταϊκές άμμους και αργίλους. Αποτελεί την τελευταία ενότητα του Νεογενούς στην Κρήτη η οποία ανήκει στο Άνω Πλειόκαινο ή πιθανά στο Άνω Πλειστόκαινο.



Εικόνα 1-4. Σχηματική απεικόνιση της λιθοστρωματογραφίας της Κρήτης, με τις μεγαλύτερες ομάδες σχηματισμών του Νεογενούς και το προνεογενές υπόβαθρο (αδιαίρετο). Παρουσιάζεται η μεταξύ τους σχέση όσο αναφορά τη κατακόρυφη και οριζόντια θέση αλλά και την αλληλοπαρεμβολή τους (Meulenkaamp, 1979)

Επάνω στους σχηματισμούς του Νεογενούς ή απευθείας στο προνεογενές υπόβαθρο υπέρκεινται ασύμφωνα τα ιζήματα του Τεταρτογενούς (Meulenkaamp, 1979; Φυτρολάκης, 1980). Πρόκειται για συγκολλημένους ή ασύνδετους χερσαίους σχηματισμούς η ηλικία των οποίων τοποθετείται στο Πλειστόκαινο και νεότερη, ενώ οι μορφές τους ποικίλουν σε πλευρικά κορήματα σε κλιτύες, σε αλλουβιακά ριπίδια στις εξόδους χειμάρρων και σε αλλουβιακές αποθέσεις (από Μανούτσογλου 2008 και βιβλιογραφικές αναφορές εντός αυτού).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Γενικά στοιχεία περί σιδηρομεταλλευμάτων

Ανατρέχοντας στην ιστορία του ανθρώπινου είδους, γίνεται αντιληπτό ότι η ανακάλυψη και η εκμετάλλευσή του σιδήρου αποτελεί σημείο αναφοράς για το σύγχρονο πολιτισμό. Η παραγωγή σιδήρου συμβαδίζει διαχρονικά με την τεχνολογική ανάπτυξη, αποδεικνύοντας έτσι ότι παρά την ανακάλυψη νέων πρώτων υλών ο σίδηρος παραμένει αναντικατάστατος στις περισσότερες εφαρμογές του.

Τα σιδηρομεταλλεύματα αποτελούν την κύρια πρώτη ύλη εξαγωγής του μεταλλικού σιδήρου. Δεν ταξινομούνται επισήμως, ωστόσο είναι κοινώς αποδεκτό ότι οποιοδήποτε μετάλλευμα περιέχει από 15% και πάνω Fe καλείται σιδηρομετάλλευμα. Τα πιο κοινά μεταλλεύματα σιδήρου είναι ο μαγνητίτης, ο γκαιτίτης και ο αιματίτης, καθώς αντιπροσωπεύουν από κοινού το 99% των ορυκτών σιδήρου που περιλαμβάνονται στο παγκόσμιο εμπόριο μεταλλεύματος σιδήρου δια θαλάσσης.

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) εντοπίζεται σε κοιτάσματα μεταιζηματογενής και μαγματικής προέλευσης, παρουσιάζει αντίστροφη του σπινελίου δομή και μεταβάλλεται μερικώς σε περιβάλλοντα πλησίον αιματίτη ή κενομαγνητίτη. Η άποψη που επικρατεί σχετικά με τον αιματίτη είναι ότι σχηματίζεται από την οξειδωση του μαγνητίτη σε κοντινά σημεία της επιφάνειας. Παρά την γενικευμένη αυτή πεποίθηση, ο Ohmoto (2003) απέδειξε ότι ο μετασχηματισμός του μαγνητίτη σε αιματίτη ή και αντίστροφα είναι επίσης εφικτός με τη μεταβολή του pH, χωρίς να συνοδεύεται από αντίδραση οξειδοαναγωγής. Ο γκαιτίτης είναι υδροξείδιο του σιδήρου ($\alpha\text{-FeOOH}$), και θεωρείται ως το πιο κοινό σιδηρομετάλλευμα σε εξαλλοιωμένα κοντά στην επιφάνεια ιζηματογενή και μεταιζηματογενή κοιτάσματα. Οι πιο κοινές μορφές στις οποίες απαντάται είναι καφέ, κίτρινη ώχρα, και σκούρο καφέ υαλοειδές. Η κίτρινη ώχρα στο γκαιτίτη πολλές φορές καλείται και ως λειμωνίτης. Περιέχει συνήθως άμορφα συστατικά και χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και SiO_2 (2-9%), ωστόσο αποτελεί αντικείμενο συζήτησης αν τα δύο τελευταία οξείδια είναι παρόντα ως εγκλείσματα τάξης μικρών επιμολυσματικών ορυκτών ή απλά υποκατεστημένα σαν στοιχεία Al και Si στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Σύμφωνα με τον Morris (1980), η ορυκτολογία των περισσότερων σιδηρομεταλλευμάτων είναι απλή. Δεν ισχύει, όμως, το ίδιο και για την υφή τους η οποία χαρακτηρίζεται από πολυπλοκότητα και συνδέεται άμεσα με την γένεση του μεταλλεύματος. Έτσι, οι διαφορές που εντοπίζονται στη χημεία, την υφή, την ορυκτολογία και τις φυσικές ιδιότητες του σιδηρομεταλλεύματος, σχετίζονται άμεσα με τους τύπους των αποθέσεων σιδήρου. (από Μανδυλάρη, 2017)

2.2 Σιδηρομεταλλεύματα και οικονομία

Όπως αναφέρεται και παραπάνω, τα σιδηρομεταλλεύματα είναι η πρώτη ύλη για την εξαγωγή μεταλλικού σιδήρου, ο οποίος με τη σειρά του είναι απαραίτητος για την παραγωγή χάλυβα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το 98% του εξορυγμένου σιδηρομεταλλεύματος παγκοσμίως χρησιμοποιείται για την παραγωγή χάλυβα, γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι για την παγκόσμια οικονομία. Επίσης, η χρήση χάλυβα στα περισσότερα κατασκευαστικά έργα αποτελεί δείκτη ανάπτυξης για την βαριά βιομηχανία των χωρών.

Η ποιότητα του σιδηρομεταλλεύματος συνδέεται άμεσα με το κόστος παραγωγής σιδήρου και κατ' επέκταση του χάλυβα. Οι διαφοροποιήσεις, δηλαδή, στη χημική σύνθεση του εκάστοτε μεταλλεύματος, στην υφή και τη δομή του, αλλά και στην περιεκτικότητά του σε ανεπιθύμητες ουσίες μεταβάλλουν τον ρυθμό παραγωγής, συνεπώς και το κόστος μετατροπής του μεταλλεύματος σε σίδηρο. Επομένως, δεν υπάρχει ενιαία τιμή σιδηρομεταλλεύματος, καθώς κυμαίνεται ανάλογα με την ποιότητά του.

Ραγδαία αύξηση στις τιμές σιδηρομεταλλευμάτων έχει παρατηρηθεί από το 2000, ειδικά την περίοδο 2009-2011, και οφείλεται σε δύο κύριους παράγοντες. Αφενός από τη ζήτηση σε σιδηρομετάλλευμα από χώρες με ταχεία οικονομική και βιομηχανική ανάπτυξη, όπως η Κίνα, αφετέρου από την προσφορά του προϊόντος, ιδιαίτερα από χώρες όπως η Αυστραλία (εκτιμάται ότι διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα σε μη επεξεργασμένο μετάλλευμα) και η Βραζιλία (δεύτερη σε αποθέματα αλλά με υψηλότερη ποιότητα σιδήρου). (από Βούλγαρη, 2017)

Λαμβάνοντας υπόψιν, τα τελευταία στοιχεία του United States Geological Survey (USGS) για τη χρονιά 2019, παρατηρεί κανείς ότι η Αυστραλία αποτελεί τη χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή σε σιδηρομετάλλευμα, η Βραζιλία βρίσκεται στη δεύτερη θέση, όμως με αυξανόμενη παραγωγή κάθε χρόνο, ενώ η Κίνα κατέχει την τρίτη θέση στην παραγωγή. Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά οι κυριότερες χώρες παραγωγής:

	Ωφέλιμο μετάλλευμα (m.t.)	Περιεκτικότητα σιδήρου (m.t.)
Αυστραλία	930,000	580,000
Βραζιλία	480,000	260,000
Κίνα	350,000	220,000
Ινδία	210,000	130,000
Ρωσία	99,000	59,000

Πίνακας 2-1: Οι πέντε χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή σιδηρομεταλλεύματος ανά τον κόσμο(<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-iron-ore.pdf>)

2.3 Συνθετικός σχηματισμός των οξειδίων του σιδήρου

Τα οξείδια του σιδήρου θεωρούνται κρίσιμα στοιχεία για την ανάπτυξη της τεχνολογίας. Η χημεία του σιδήρου είναι ευπροσάρμοστη, οι πολυάριθμες κρυσταλλικές φάσεις του παρουσιάζουν διάφορες και ασυνήθιστες μορφολογίες, που επικρατούν μέσω ποικίλων πειραματικών συνθηκών. Η ποικιλομορφία της δομής οφείλεται κυρίως στην ισχυρή δραστηριότητα των σιδηρούχων ιόντων και τα σιδηρικά ιόντα σε σχέση με τη χημική δραστηριότητα τους σε όξινο ή βασικό μέσο και στην ικανότητα δημιουργίας συμπλοκών στην επιφάνεια. Επιπλέον, φαινόμενα οξειδοαναγωγής μπορούν επίσης να παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ορισμένων οξειδίων και οξυ-υδροξειδίων όπως ο μαγνητίτης, ο μαγκαιμίτης και ο λεπιδοκροκίτης. Κατά την τελευταία δεκαετία, τα οξείδια του σιδήρου συνέχισαν να είναι το επίκεντρο για την ανάπτυξη των νανοεπιστημών και της νανοτεχνολογίας.

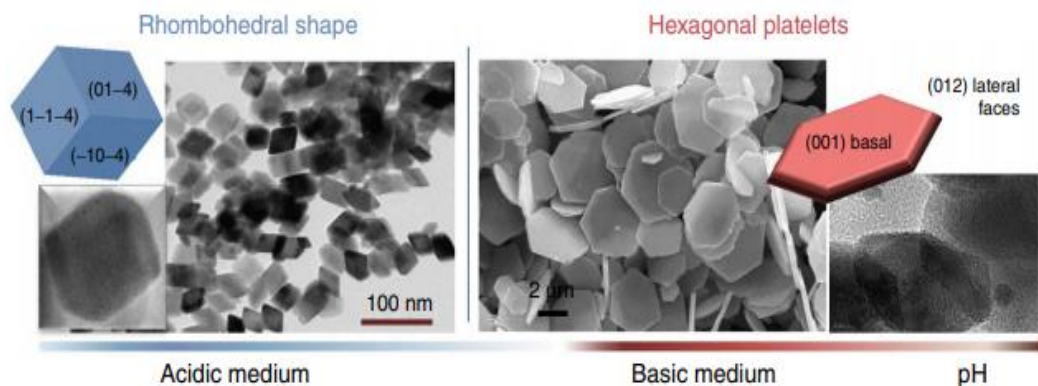
Ο αιματίτης είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα των εφαρμογών της διάσπασης του νερού και της κατάλυσης, ο νανομαγκαιμίτης στη νανοϊατρική και στη διάγνωση, ή ως φτηνό φίλτρο του νερού στο περιβάλλον.

Η συμπεριφορά των σιδηρικών ειδών σε διάλυμα δείχνει την πολυπλοκότητα της χημικής δομής του. Η υδροξυλίωση των σιδηρικών ιόντων σε διάλυμα με τη προσθήκη βάσης σε θερμοκρασία δωματίου (pH=3) οδηγεί στιγμιαία σε μια έντονα ενυδατωμένη φάση που ονομάζεται φερριδρίτης δύο γραμμών. Λόγω της κακής οργάνωσής της δομής του, ο φερριδρίτης είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Μετασχηματίζεται σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις μέσω διαφορετικών οδών ανάλογα με την οξύτητα του μέσου. Σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών, λαμβάνεται αιματίτης, ενώ ο σχηματισμός οξυ-υδροξειδίων, όπως ο γκαϊτίτης και ο ακαγανίτης, είναι πιο περιορισμένος από θερμοδυναμικής άποψης (Faivre and Frankel, 2016).

2.4 Σύνθεση σωματιδίων οξειδίων και αιματίτη

Λόγω της θερμοδυναμικής σταθερότητάς του ($-742,7 \text{ kJmol}^{-1}$ σε 298 K), ο αιματίτης κυρίως κρυσταλλώνεται σε υδατικό διάλυμα με καθίζηση του διαλύματος FeCl_3 . Σε κάθε περίπτωση, αρχικά σχηματίζεται ασταθής φερριδρίτης, ο οποίος στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε αιματίτη κατά τη διάρκεια ενός σταδίου θερμόλυσης. Τα σωματίδια ρομβοεδρικής μορφής σχηματίζονται σε όξινο μέσο, ενώ τα εξαγωνικά πλακοειδή φυλλάρια αποτελούν τη θερμοδυναμική μορφολογία σε βασικό μέσο (Εικόνα 2-1). Πράγματι, η θερμόλυση ενός όξινου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ($[\text{Fe}^{III}] = 0,5 \text{ mol}^{-1}$, τελικό pH= 2,0) στους 95°C για 7 ημέρες χωρίς ανάδευση και χωρίς άλλα πρόσθετα στοιχεία, οδηγεί σε μονοδιάσπαρτα ρομβοειδή σωματίδια αιματίτη, φανερώνοντας έτσι τις έδρες του. Η μορφολογία των σωματιδίων, προσδιορίζεται με το συνδυασμό της μελέτης μετάδοσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM: transmission electron microscopy) και της μελέτης μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM: atomic force microscopy), μπορεί να εξηγηθεί, εξαιτίας στις ενεργειακές και δομικές μελέτες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η στενή σύνδεση της ανάπτυξης των σωματιδίων, και συνεπώς του μεγέθους τους, με την οξύτητα του διαλύματος. Όσο υψηλότερη είναι η οξύτητα, μεταξύ pH

3 και 1,8, τόσο μεγαλύτερα είναι τα σωματίδια, τα οποία κυμαίνονται από 20 έως 100 nm. Σε πολύ όξινο περιβάλλον, η υδροξυλίωση και η δημιουργία πυρήνων καθίστανται δυσκολότερες και ευνοείται η διαδικασία διαλυτοποίησης-κρυστάλλωσης που οδηγεί στην αύξηση των σωματιδίων. Όταν το pH είναι μεγαλύτερο από 3, σχηματίζονται τόσο αιματίτης όσο και γκαιτίτης.



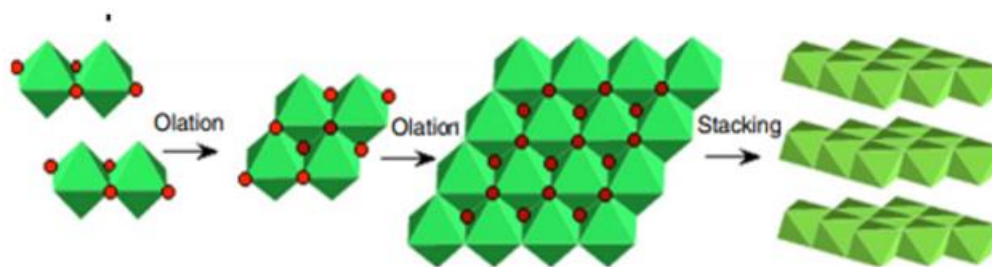
Εικόνα 2-1: Απεικόνιση των δύο κύριων μορφολογιών των σωματιδίων του αιματίτη που λαμβάνονται από υδατικό διάλυμα FeCl_3 τόσο σε όξινα όσο και βασικά μέσα με υδροθερμική επεξεργασία και καθίζηση ανθρακικού νατρίου, αντίστοιχα (Faivre and Frankel, 2016).

Αντιθέτως, η καθίζηση ενός διαλύματος FeCl_3 (1 mol^{-1}) σε βασικό διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό φερριδρίτη που εξελίχθηκε σε πλακοειδή φυλλάρια αιματίτη κατά τη διάρκεια θέρμανση, στους 150°C σε αυτόκλειστο. Παρατηρούνται ομοιόμορφα λεπτά εξαγωνικά πλακοειδή φυλλάρια αιματίτη όταν η αναλογία $\text{OH}^- / \text{Fe}^{\text{III}}$ είναι κοντά στα 8-10. Όπως απεικονίζεται στην εικόνα 2-5, τα εξαγωνικά σωματίδια 2D σχηματίζονται με (001) βασικό επίπεδο και (012) πλευρικά επίπεδα σύμφωνα με εξαγωνική κλειστή δομή (hcp). Για χαμηλή ποσότητα OH^- , οι ρυθμοί ανάπτυξης των επιπέδων (001) και (012) δεν ελέγχονται ικανοποιητικά, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ακανόνιστων σωματιδίων. Το πάχος από τα πλακοειδή φυλλάρια σχετίζεται με την ποσότητα OH^- . Όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα OH^- , οι έδρες {012} φαίνεται να σταθεροποιούνται σε σύγκριση με τις {001}, ενώ το μήκος από τα πλακοειδή φυλλάρια δεν αλλάζει, παρόλο που είναι παχύτερα.

Η παρουσία των διάφορων συμπλοκών μέσα στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης σωματιδίων οξειδίου και ιδιαίτερα του αιματίτη έχει σημαντική επίδραση στη μορφολογία, η μορφολογία ενός κρυστάλλου εξαρτάται από τους ρυθμούς ανάπτυξης των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Τα επίπεδα με μεγάλη ενέργεια αναπτύσσονται πολύ πιο γρήγορα, σε σχέση με τα επίπεδα που έχουν λιγότερη ενέργεια. Συνεπώς, η μορφολογία στη θερμοδυναμική ισορροπία είναι εκείνη που ελαχιστοποιεί την ολική ενέργεια στην ελεύθερη επιφάνεια του κρυστάλλου σε σταθερό όγκο και θερμοκρασία και κατά συνέπεια εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Faivre and Frankel, 2016).

2.5 Οξείδια του σιδηρού και οξυδροξείδια από υδατικό σιδηρούχο διάλυμα

Τα υδατικά σιδηρικά σύμπλοκα είναι πολύ πιο όξινα από τα σιδηρούχα σύμπλοκα. Συνεπώς, η υδροξυλίωση των κατιόντων συμβαίνει σε διαφορετικό εύρος pH: η υδροξυλίωση κατιόν Fe(II) συμβαίνει σε θερμοκρασία δωματίου μεταξύ τιμών pH 7-9, ενώ για το κατιόν του Fe(III) από pH 1 έως pH 4-5. Η υδροξυλίωση των σιδηρούχων ιόντων που οδηγεί σε $[\text{Fe(OH)}_2(\text{OH}_2)_4]^0$ υπό αναερόβιες συνθήκες έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση των σιδηρούχων υδροξειδίων, (Εικόνα 2-2) ένα συμπαγή μπλε-πράσινο χρώμα. Όπως πολλά υδροξείδια που σχηματίζονται από δισθενή κατιόντα, έτσι και το Fe(OH)_2 έχει μια δομή τύπου βρουσίτη, ελασματοειδής δομή που αποτελείται από στρώματα οκτάεδρων " Fe(OH)_6 " δεσμευμένα στα άκρα.



Εικόνα 2-2: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού σιδηρούχου υδροξειδίου (Faivre and Frankel, 2016)

Σε υδατικό αιώρημα καθώς και σε στερεά κατάσταση, τα σιδηρούχα ιόντα είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση. Έτσι, από το υδροξείδιο Fe(OH)_2 , είναι δυνατόν να σχηματιστούν μεικτά (Fe(II) , Fe(III)) ή πλήρως οξειδωμένα (Fe(III)) οξυδροξείδια όπως πράσινες σκουριές, γκαιτίτη, λεπιδοκροκίτη, feroxyhyte και μαγνητίτη ανάλογα με την οξείδωση της κινητικής αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, ο μόνος τρόπος λήψη του λεπιδοκροκίτη $\gamma\text{-FeOOH}$ είναι οξείδωση του Fe(OH)_2 στον αέρα σε pH 7. Η σύνθεση του λεπιδοκροκίτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφεται: υδρόλυση άλας σιδήρου (II) και στη συνέχεια οξείδωση του ιζήματος. Οι συνθήκες οξείδωσης (pH, ρυθμός οξείδωσης) πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για να ληφθεί λεπιδοκροκίτης. Η ταχεία οξείδωση μεταξύ 5 και 7,5 ευνοεί τον σχηματισμό λεπιδοκροκίτη από ότι του μαγνητίτη ή του γκαιτίτη. Χρησιμοποιώντας μια έντονη διαδικασία οξείδωσης με υπεροξείδια όπως το H_2O_2 σε υψηλό pH, λαμβάνεται feroxyhyte $\delta\text{-FeOOH}$, ενώ μειωμένος ρυθμός οξείδωσης οδηγεί σε μαγνητίτη.

Ο μαγνητίτης Fe_3O_4 , με δομή σπινελίου, αποκτάται εύκολα με συγκαθίζηση ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} με λόγο $\text{Fe}^{\text{III}} / (\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}})$ ίσο με 0,66. Η κρυστάλλωση είναι σχεδόν άμεση σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} που παίζει θεμελιώδη ρόλο στη διαδικασία. Η υδρόλυση των ιόντων Fe^{3+} και Fe^{2+} μπορεί να προκληθεί από διάλυμα NH_4OH ή NaOH . Χρησιμοποιώντας διάλυμα NH_4OH , ο έλεγχος του μεγέθους των

σωματιδίων είναι περιορισμένος λόγω των κινητικών παραγόντων που ελέγχουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Χρησιμοποιώντας NaOH, λαμβάνονται σωματίδια σφαιροειδούς μαγνητίτη και το μέσο μέγεθος μπορεί να ρυθμιστεί σε εύρος μεταξύ 2 και 12 nm χωρίς να προσφύγει στην προσθήκη επιφανειακά ενεργών ουσιών, ελέγχοντας απλώς το pH του μέσου καθίζησης και την ιοντική ισχύ.

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση και μετασχηματίζονται σε μαγκαιμίτη ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Td}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\text{V}_{1/3}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$). Οξείδωση με χρήση αερίου δεν είναι ο μόνος τρόπος για να ληφθεί ο μαγκαιμίτης, καθώς διαφορετικές μεταφορές ιοντικών διεπιφανειών και / ή ηλεκτρονίων ανάλογα με το pH του εναιωρήματος μπορούν επίσης να εμπλέκονται στο μετασχηματισμό. Στο βασικό μέσο, η οξείδωση του μαγνητίτη συνεχίζεται με τη μείωση του οξυγόνου στην επιφάνεια των σωματιδίων (μόνο μεταφορά ηλεκτρονίων) και τον συντονισμό των ιόντων οξειδίου, ενώ σε όξινο περιβάλλον και αναερόβιες συνθήκες, τα επιφανειακά ιόντα Fe^{2+} απορροφώνται ως έξι μόρια νερού που περιβάλλουν ένα άτομο μετάλλου σε ένα σύμπλοκο ιόν σε διάλυμα (μεταφορά ηλεκτρονίων και ιόντων) (Faivre and Frankel, 2016).

2.6 Γεωλογικές εμφανίσεις και η σχέση τους με τα οξείδια του σιδήρου

Τα ορυκτά οξείδια σιδήρου αποτέλεσαν το επίκεντρο πολλών ερευνών εξαιτίας της ευρείας εμφάνισής τους στη Γη σε ένα εκτεταμένο εύρος θερμοδυναμικών και βιογεωχημικών συνθηκών. Η περιβαλλοντική εξάρτηση του σχηματισμού οξειδίου του σιδήρου, από μόνη της, ενισχύει τη σημασία της μελέτης των οξειδίων του σιδήρου ως δείκτες των τωρινών και παρελθοντικών συνθηκών (π.χ. θερμοκρασία, υγρασία, pH και οξειδοαναγωγικές συνθήκες). Παρακάτω επιχειρείται να δοθούν συνοπτικά οι βασικές πτυχές για το σχηματισμό και τη μετατροπή των ορυκτών του οξειδίου σιδήρου, και τη σχέση τους με τις γεωλογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες.

2.6.1 Ο στοιχειακός σίδηρος στη Γη

Τα περισσότερα από τα στοιχεία του σιδήρου και τα σιδηρόφυλλα στοιχεία της Γης είναι ταξινομημένα στον πυρήνα, λόγω κάποιας ετερογενούς αρχικής συσσώρευσης, μαζί με μία ή περισσότερων αντιδράσεων πλανητικής χημικής διαφοροποίησης με βάση την πυκνότητα. Ο εσωτερικός πυρήνας αποτελείται κυρίως από σίδηρο, μαζί με Ni και μερικά ελαφρύτερα αλλά και βαρύτερα στοιχεία, σε μια αρκετά στερεή κατάσταση (Εικόνα 2-1) για να μεταδίδει εγκάρσια σεισμικά κύμα, αλλά ταυτόχρονα να είναι και σεισμικά ανισότροπα. Ο ρευστός εξωτερικός πυρήνας αποτελείται από κράμα σιδήρου με 10-20% ελαφρύτερα στοιχεία όπως S, O, K ή άλλα. Η κλασματική κρυσταλλοποίηση στην κορυφή του εσωτερικού πυρήνα καθώς παγώνει, παράγει επιπλέον υγρό πλούσιο σε ελαφρά στοιχεία, το οποίο βοηθά στη μεταφορά στον εξωτερικό πυρήνα και ενισχύει το γεωμαγνητικό δυναμικό.

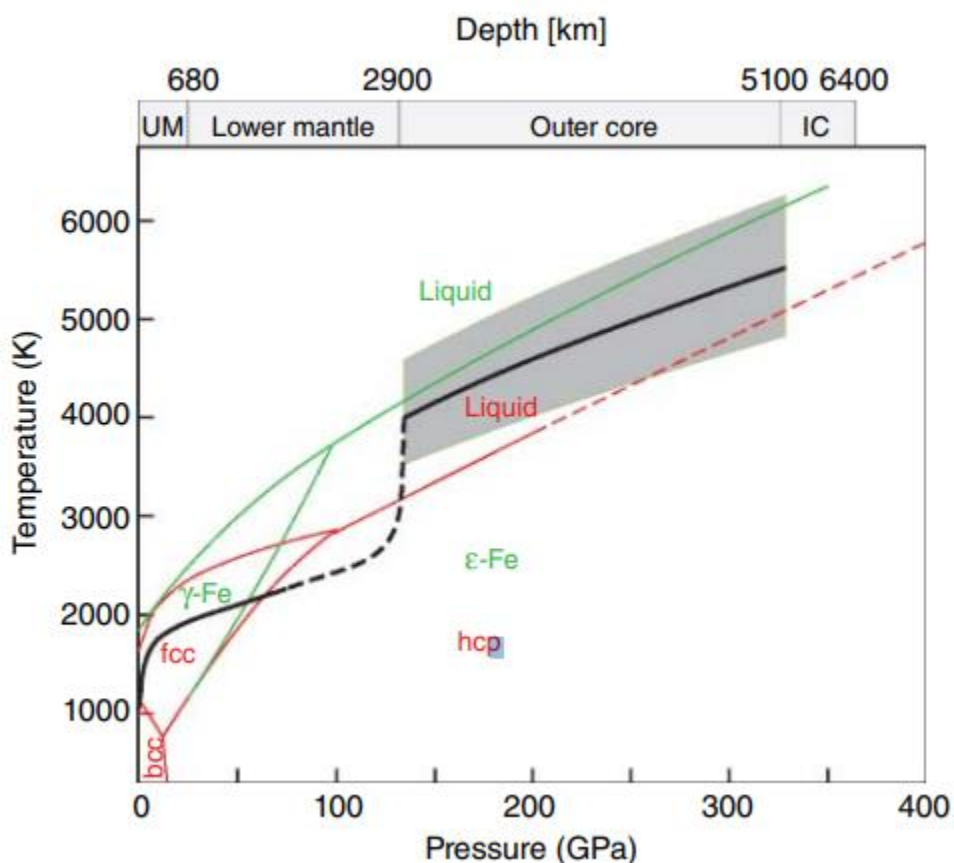
Ο πλούσιος σε σίδηρο πυρήνας της Γης αντιπροσωπεύει σχεδόν το ένα τρίτο της μάζας της και περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου. Ωστόσο, ο σίδηρος παραμένει ένα σημαντικό συστατικό τόσο του πυριτικού μανδύα όσο και του φλοιού. Μετά τον σχηματισμό πυρήνα, ο "αρχέγονος μανδύας" είχε ατομικές αναλογίες κατά προσέγγιση $\text{Mg} : \text{Fe} : \text{Si} \sim 8:1:8$. Περαιτέρω διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στον σχηματισμό του φλοιού, ο οποίος εμπλουτίστηκε έντονα με

λιθόφυλλα στοιχεία, όπως Si, Al, Ca, Na, και K. Ο Wedepohl τοποθετεί το σίδηρο τέταρτο μεταξύ των οκτώ βασικών στοιχείων του φλοιού, όπου το καθένα από αυτά αποτελεί τουλάχιστον το 1% της μάζας του. Τα οποία φαίνονται παρακάτω:

1. Οξυγόνο: O (47,2%)
2. Πυρίτιο: Si (28,8%)
3. Αλουμίνιο: Al (7,96%)
4. Σίδηρος: Fe (4,32%)
5. Ασβέστιο: Ca (3,85%)
6. Νάτριο: Na (2,36%)
7. Μαγνήσιο: Mg (2,20%) και
8. Κάλιο: K (2,14%).

Από ένα τέτοιο σύνολο συστατικών, γίνεται αντιληπτό ότι τα πυριτικά άλατα και τα οξείδια των Al, Fe και άλλων μετάλλων είναι τα πιο άφθονα και σημαντικά ορυκτά στο φλοιό.

Η κατανομή ηλεκτρονίων του σιδήρου είναι της μορφής: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ και σχηματίζει εύκολα κατιόντα χάνοντας είτε δύο ηλεκτρόνια από 4s (σιδηρούχο, Fe^{2+}) είτε μαζί με αυτά και ένα ηλεκτρόνιο από 3d (σιδηρικό, Fe^{3+}). Υπάρχουν και άλλες πιθανές καταστάσεις σθένους, αλλά είναι λιγότερο συχνές. Η αφθονία του σιδήρου και η μεταβλητή κατάσταση σθένους του εξασφαλίζουν την ενσωμάτωσή του σε μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών, συμπεριλαμβανομένων σουλφιδίων, θεικών και ανθρακικών ενώσεων, καθώς επίσης οξειδίων και πυριτικών ορυκτών (Faivre and Frankel, 2016).



Εικόνα 2-3: Διαγράμματα φάσεων του Fe: η κόκκινη καμπύλη από Tateno et al. και η πράσινη καμπύλη από τους Anzellini et al., και τα δύο βασίζονται σε πειράματα στατικής πίεσης με διαμάντι-άκμονα και περιθλασμομετρίας ακτίνων-X γρήγορου συγχρονισμού. Anzellini et al. επαναδιατύπωσε τα όρια στερεού-υγρού των Tateno et al. ως αρχή της γρήγορης ανακρυστάλλωσης και όχι της τήξης. Η μαύρη καμπύλη είναι η γεωθερμία των Anzellini et al, ενώ η γκρίζα περιοχή παρουσιάζει την αβεβαιότητα. Άνω μανδύας UM (Uppermantle), εσωτερικός πυρήνας IC (innercore), ο κυβικός κεντρικός (άλφα) σίδηρος bcc (body-centered cubic), κυβικό (gamma) σίδηρο fcc (face-centered cubic), εξαγωνική κλειστή δέσμη (έψιλον) σιδήρου hcp (hexagonal close-packed) (Faivre D., 2016)

2.6.2 Ορυκτολογικές μορφές των οξειδίων του σιδήρου

Είναι γνωστό ότι τα οξείδια του σιδήρου περιέχουν μόνο Fe και O, όπου το Fe υπάρχει σε δισθενή (σιδηρούχο) κατάσταση, τρισθενή (σιδηρικό) κατάσταση ή σε κατάσταση μικτού σθένους. Επί του παρόντος, υπάρχουν μόνο τέσσερα γνωστά φυσικά ορυκτά οξειδίου του σιδήρου (Πίνακας 2-2). Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) περιέχει τόσο Fe^{2+} όσο και Fe^{3+} , με στοιχειομετρική αναλογία 1: 2. Ο αιματίτης (α - Fe_2O_3) και ο λεπιδοκροκίτης (γ - Fe_2O_3) έχουν αμφότερα τρισθενή σίδηρο, ενώ ο βουσίτης (FeO) αποτελείται αποκλειστικά από δισθενή σίδηρο. Αξίζει να αναφερθεί η πρόσφατη ανακάλυψη μιας υψηλής πίεσης φάση Fe_4O_5 που πιθανόν να εγκαθίσταται στον ανώτερο μανδύα. Παρόλο που δεν έχει ακόμη εντοπιστεί στο φυσικό περιβάλλον, ο σχηματισμός του από τη διάσπαση του μαγνητίτη, που είναι γνωστό ότι υπάρχει στον ανώτερο μανδύα, και η γνωστή ανάκτησή του σε συνθήκες περιβάλλοντος οδηγούν στο συμπέρασμα ότι είναι μόνο θέμα χρόνου το Fe_4O_5 να αναγνωριστεί σε δείγμα φυσικού πετρώματος.

Ορυκτά	Χημικοί τύποι	Κρυσταλλική συμμετρία
Βουσίτης	FeO	Ισομετρική- Εξαοκταεδρική
Μαγνητίτης	Fe_3O_4	Κυβικό σπινέλιο
Χωρίς ονομασία φάση υψηλής πίεσης	Fe_4O_5	
Αιματίτης	α - Fe_2O_3	Ρομβοεδρική
Μαγκαιμίτης	γ - Fe_2O_3	Κυβικό σπινέλιο
Γκαιτίτης	α - $FeOOH$	Ορθορομβικό
Ακαγκαινίτης	β - $FeOOH$	Μονοκλινικό
Λεπιδοκροκίτης	γ - $FeOOH$	Ορθορομβικό
Feroxyhyte	δ' - $FeOOH$	Εξαγωνική
Φερριδρίτης	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ή $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$	Εξαγωνική
Schwertmannite	$Fe_8O_8(OH)_6(SO)_n \cdot nH_2O$	Τετραγωνική
Πράσινη σκουριά	$Fe^{III}_x Fe^{II}_y (OH)_{3x+2y-x} (A^-)_x$ Όπου A^- είναι Cl^- ή $0.5SO_4^{2-}$	Ρομβοεδρική Εξαγωνική
Μπερνάλίτης	$Fe(OH)_3$	Ορθορομβικό

Πίνακας 2-2: Φυσικά ορυκτά οξειδίου του σιδήρου (Faivre and Frankel, 2016)

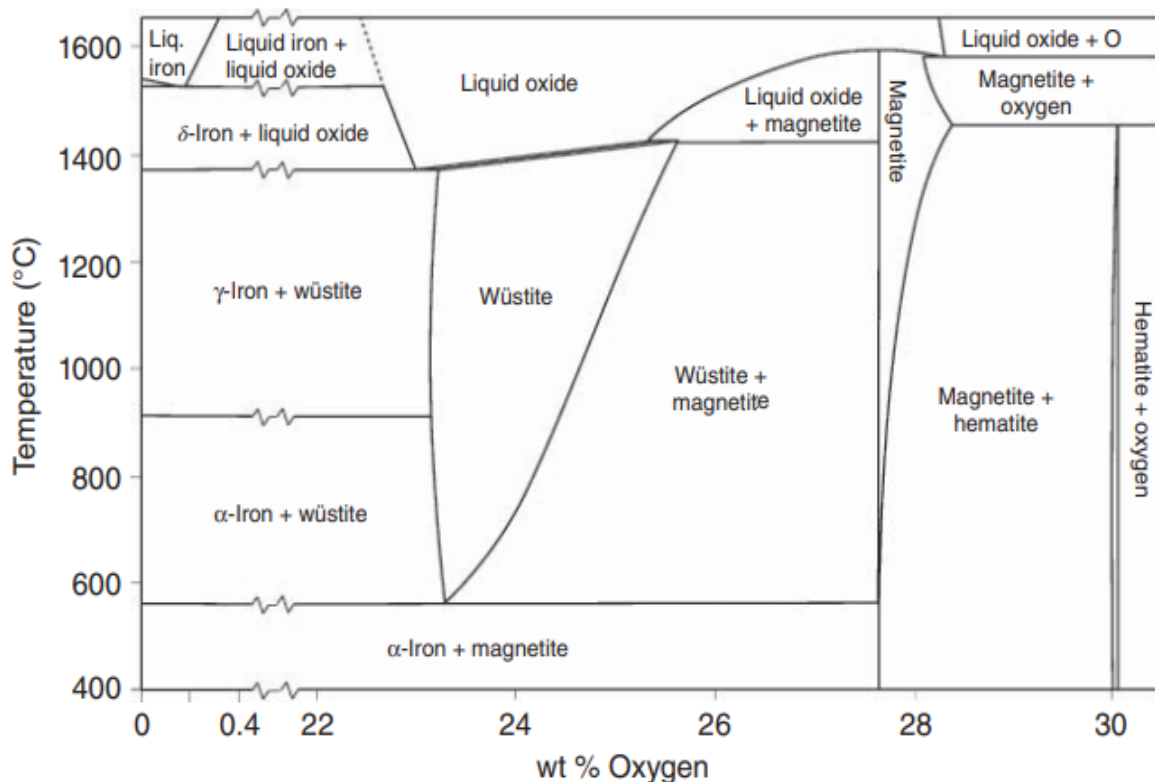
Τέλος, οι υποκαταστάσεις κατιόντων στα οξείδια του σιδήρου είναι συνηθισμένες και έχουν ως αποτέλεσμα μια σειρά στερεών διαλυμάτων όπως αυτών του μαγνητίτη-ulvöspinel ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ όπου το x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του ulvöspinel, $(0 \leq x \leq 1)$) και του αιματίτη-ιλιμενίτη ($\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ όπου το y είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του ιλιμενίτη, $0 \leq y \leq 1$), όπου το τιτάνιο υποκαθιστά τον τρισθενή σίδηρο ($\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$). Αυτοί είναι βασικοί γεωλογικοί δείκτες της πετρολογικής προέλευσης των πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Όλες οι παραπάνω συνθέσεις θα αναφέρονται ως οξείδια του σιδήρου.

2.6.3 Γεωλογική εμφάνιση και συνάφεια των οξειδίων του σιδήρου

Η γεωλογική εμφάνιση των οξειδίων του σιδήρου ξεκινά είτε με την κρυσταλλοποίηση ενός τήγματος, την καθίζηση από ένα διάλυμα, τη εξαλλοίωση μιας προϋπάρχουσας ορυκτής φάσης, ή με μεταφορά ως κλαστικά συστατικά. Οι πρώτες τρεις διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου διέπονται από τη θερμοδυναμική και τη βιογεωχημεία: η θέση του σχηματισμού των ορυκτών και εκείνη της συνθήκης είναι μια και είναι η ίδια, ως εκ τούτου η γεωλογική συνάφεια αυτών των οξειδίων του σιδήρου, σε πρώτη φάση, αποκαλύπτει τις «τοπικές» συνθήκες γένεσής τους. Η γεωλογική σχέση των οξειδίων του σιδήρου που εμφανίζονται ως κλαστικά συστατικά μπορεί, για παράδειγμα, να δώσει στοιχεία για τη δράση της διάβρωσης και της μεταφοράς από τοπικές σε παγκόσμιες μεταβλητές κλίμακες (Faivre D., 2016).

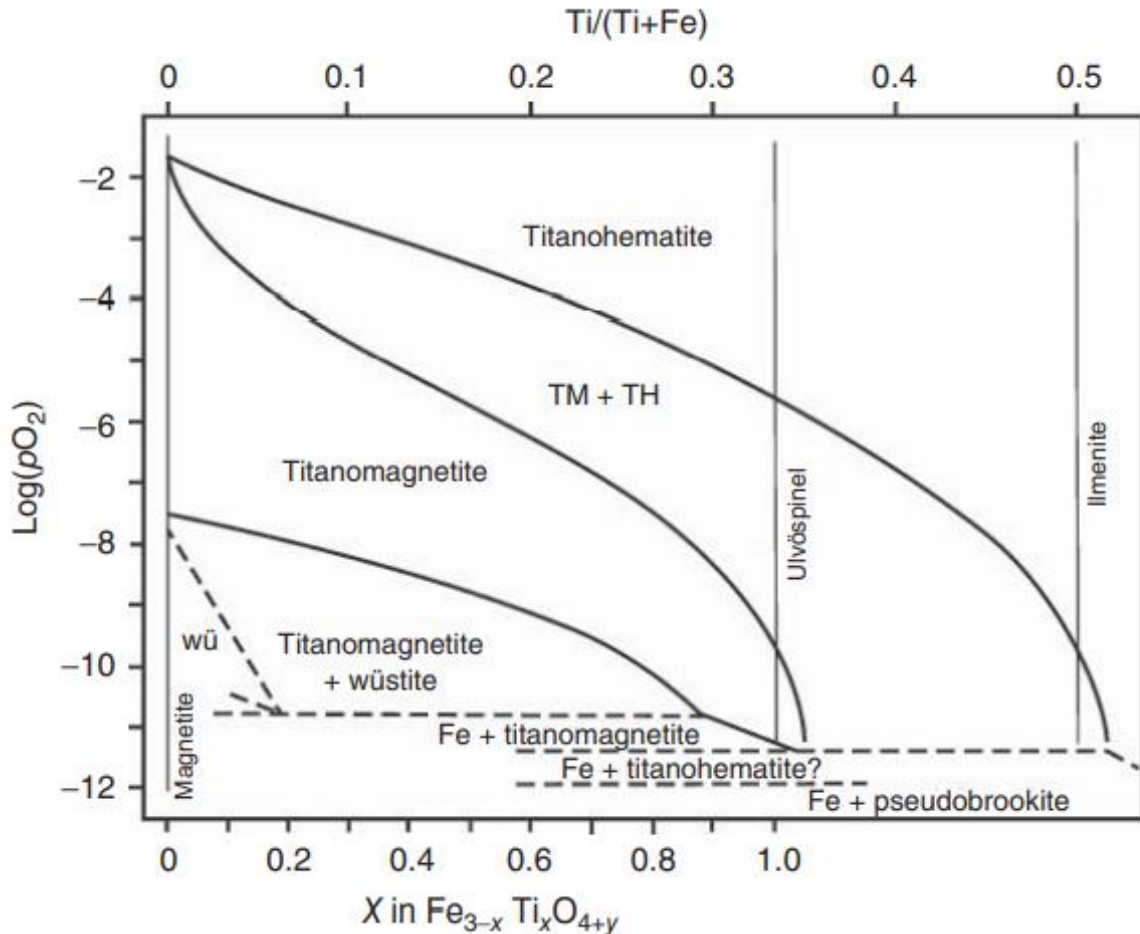
2.6.4 Κρυσταλλοποίηση από τήξη

Η θερμοκρασία, η πίεση αλλά κυρίως η πτητικότητα του οξυγόνου, όπως και η σύνθεση του τήγματος καθορίζουν τη φάση ή τις φάσεις των οξειδίων του σιδήρου που πρόκειται να κρυσταλλωθούν. Οι συνθήκες της ανάπτυξης των κρυστάλλων των οξειδίων του σιδήρου από ένα τήγμα μπορούν να προβλεφθούν από πειραματικά διαγράμματα που καθορίζουν τις περιοχές σταθερότητας των φάσεων. Το διάγραμμα φάσης, θερμοκρασίας-σύστασης, του συστήματος FeO σε 1 atm (Εικόνα 2-4) δείχνει το ευρύ φάσμα των συνθηκών υπό τις οποίες μπορεί να κρυσταλλωθεί ο μαγνητίτης και εξηγεί την παρουσία του μαγνητίτη στις γεωλογικές έρευνες. Επιπλέον, όταν εξετάζονται υψηλότερες πιέσεις, είναι γνωστό ότι ο μαγνητίτης είναι ανθεκτικός έως τα ~25 GPa, σε θερμοκρασία δωματίου, πριν μετασχηματιστεί σε πυκνότερη πολυμορφική φάση. Σε αυξημένες θερμοκρασίες ο μετασχηματισμός επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες πιέσεις, συγκεκριμένα στους 1000 K το όριο είναι περίπου 15 GPa. Από τη θεμελιώδη θεωρία πυκνότητας, προκύπτει ότι η μετάβαση του μαγνητίτη, σε υψηλές πιέσεις, γίνεται σταδιακά μέχρι τα ~60 GPa, παρατείνοντας έτσι την πιθανή εμφάνιση μαγνητίτη σε υψηλής πίεσης μορφή στον κατώτερο μανδύα. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, ο μαγνητίτης μπορεί επίσης να αποσυντεθεί και σε ~9,5-11 GPa (95-110 kbar) και 973-1673 K (700-1400 °C) σε αιματίτη και Fe_4O_5 .



Εικόνα 2-4: Διάγραμμα φάσης θερμοκρασίας-σύνστασης του συστήματος σιδήρου-οξυγόνου σε συνολική πίεση 1 atm (Faivre and Frankel, 2016)

Είναι γνωστό ότι από τους συνυπάρχοντες ρομβοεδρικούς και κυβικούς φαινοκρυστάλλους των οξειδίων τιτανίου και σιδήρου (Εικόνα 13), μπορούν να εκτιμηθούν η πτητικότητα του οξυγόνου και η θερμοκρασία του τήγματος κρυστάλλωσης εάν θεωρηθεί ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Επομένως, τα οξείδια του σιδήρου πέρα από το ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταγραφείς του γεωμαγνητικού πεδίου, δρουν και σαν γεωθερμο-οξυβαρόμετρα. Η παρουσία του μαγνητίτη στο γήινο φλοιό σε σχέση με τα άλλα οξείδια του σιδήρου, προκύπτει από την πτητικότητα του οξυγόνου στο τήγμα, η οποία σπανίως εμφανίζει χαμηλές τιμές ώστε να σχηματιστεί βουστίτης (παραδείγματα εξαιρέσεων: ζώνες υποβύθισης όπου η ανάμιξη ανθρακικών ιζημάτων με τήγμα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αναγωγικών συνθηκών (σερπεντινίωση περιδοτιτών), ούτε είναι αρκετά υψηλή, ώστε να ευνοηθεί ο σχηματισμός αιματίτη (παραδείγματα εξαιρέσεων: φουμαρόλες, λίμνες ψυχρής λάβας, δηλαδή κοντά σε επιφανειακές συνθήκες). Ωστόσο, στο μανδύα, η πτητικότητα του οξυγόνου είναι κατά πέντε λογαριθμικές μονάδες μικρότερη από την αντίστοιχη πτητικότητα φαιαλίτη-μαγνητίτη-χαλαζία (FMQ), καθιστώντας έτσι δυνατή τη δημιουργία του βουστίτη (Faivre D., 2016).



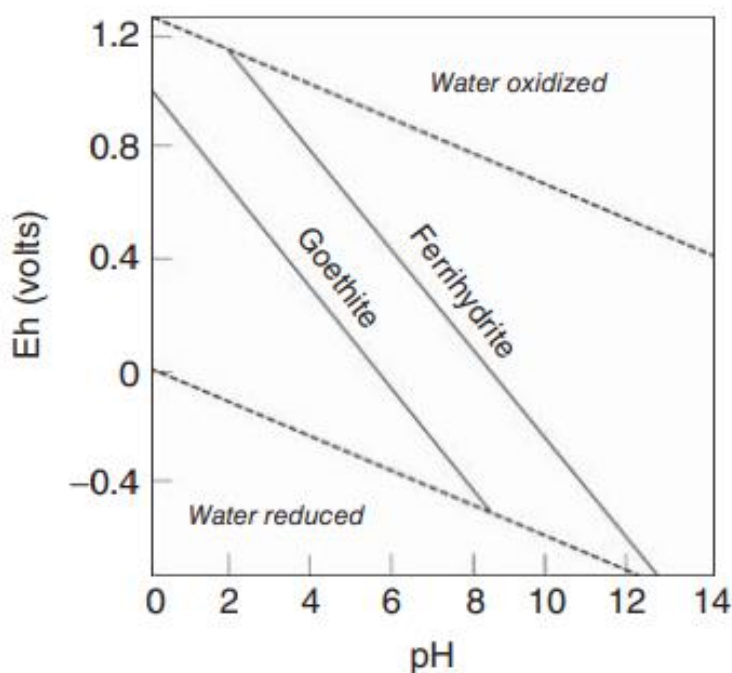
Εικόνα 2-5: Διάγραμμα φάσης Fe-Ti-O σε 1300° C. TH: ρομβοεδρικά στερεά διαλύματα (αιματίτη-Κλημεντίνη) TM: στερεά διαλύματα σπινελίου (μαγνητίτη- ulvöspinel) wü: φάση $Fe_{1-x}O$ βουσίτη, Fe: μεταλλική φάση Fe. Οι κατακόρυφες γραμμές αντιπροσωπεύουν $Ti / (Ti + Fe)$ τεμαχίων μαγνητίτη, ουλβοσπινέλιο και ιλλιμενίτη (Senderov et al. 1993)

2.6.5 Χημική εξαλλοίωση και μετασχηματισμός

Σε περιβάλλον κοντά στην επιφάνεια, τα οξείδια σιδήρου μπορούν να σχηματιστούν από την καθίζηση από διάλυμα που περιέχει δισθενές ή τρισθενές σίδηρο ή με την εξαλλοίωση μιας πρόδρομης ορυκτής φάσης μέσω διάλυσης και επανακαθίζησης, είτε μέσω τοποτακτικού ή ψευδομορφικού μετασχηματισμού στερεάς κατάστασης. Η χαμηλή έως πολύ χαμηλή διαλυτότητα των οξειδίων του σιδήρου σε συνδυασμό με ότι ο περισσότερος σίδηρος απαντάται ως τρισθενή οξείδια του σιδήρου, θα πρέπει να οδηγήσει σε έλλειψη της κινητικότητας του σιδήρου στη φύση. Ωστόσο, γεωλογικές εμφανίσεις, όπως αυτές του συμπαγούς σιδήρου στα εδάφη και της ανάπτυξης εναποθέσεων σιδηρομεταλλεύματος είναι δύο παραδείγματα που δείχνουν ότι στην πραγματικότητα ο σίδηρος είναι διαλυτός και 'εύελικτος'. Σε θερμοκρασίες και πιέσεις περιβάλλοντος, το pH και το Eh είναι οι κύριοι δείκτες οι οποίοι υποδεικνύουν θερμοδυναμική σταθερότητα και συνεπώς την ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου. Από εργαστηριακά πειράματα παρατηρήθηκε ότι παράγοντες όπως η σχετική υγρασία, ο ρυθμός οξείδωσης του Fe^{2+} , η συγκέντρωση άλλων ανιόντων (π.χ. χλωρίου, φωσφορικών), κατιόντων (αργίλιο, διοξείδιο του πυριτίου) ή οργανικά σύμπλοκα, καθώς επίσης και

το μέγεθος των σωματιδίων (ή της επιφάνειας) ελέγχουν την ορυκτολογία του κατακρημνίσματος ή το τελικό προϊόν της εξαλλοίωσης. Ο τρόπος με τον οποίο οι εργαστηριακές παρατηρήσεις μεταφράζονται στη φύση δεν είναι απλή. Η εικόνα 2-6 παρουσιάζει την υψηλή σταθερότητα του γκαιτίτη σε σχέση με τον φερριδρίτη σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH, ωστόσο ο φερριδρίτης βρίσκεται συνήθως στη φύση, παρέχοντας ενδείξεις για αντιδράσεις που δεν έχουν έλθει σε ισορροπία.

Ο φερριδρίτης είναι μια κρυσταλλική, αμετάβλητη, εξαγωνική σιδηρική ένωση με τάξη μεγέθους το νανόμετρο, ενώ είναι συνήθως το πρώτο προϊόν της διαγένεσης του σιδήρου στα ιζήματα. Όντας δομικά ασταθής κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος, μπορεί να θεωρηθεί ως η πρόδρομος ορισμένων από τα πιο σταθερά οξείδια σιδήρου, στα εδάφη. Η δομή αποτελείται από ανιόντα εξαγωνικής κλειστής δέσμης hcp (hexagonal close packing) (O και OH). Έχει επίσης υποστηριχθεί ότι υπάρχει μια διατεταγμένη έκδοση φερριδρίτης δύο γραμμών, αλλά, μέχρι στιγμής δεν έχει επιβεβαιωθεί από άλλες πηγές. Ο φερριδρίτης αποβάλλει τα προσκολλημένα σε αυτόν μόρια νερού για να μετατραπεί (εντός διαλύματος) είτε σε γκαιτίτη είτε σε αιματίτη. Και οι δύο παραπάνω περιπτώσεις φερριδριτών και υδρομαγκαιτίτη έχουν προταθεί ως πιθανές αιτίες του μαγνητικού κόκκινου εδάφους στην Ανδαλουσία της Ισπανίας. Μια άλλη πηγή μπορεί να είναι τα νανοσωματίδια του μαγκαιμίτη όταν παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα (Εικόνα 2-7).



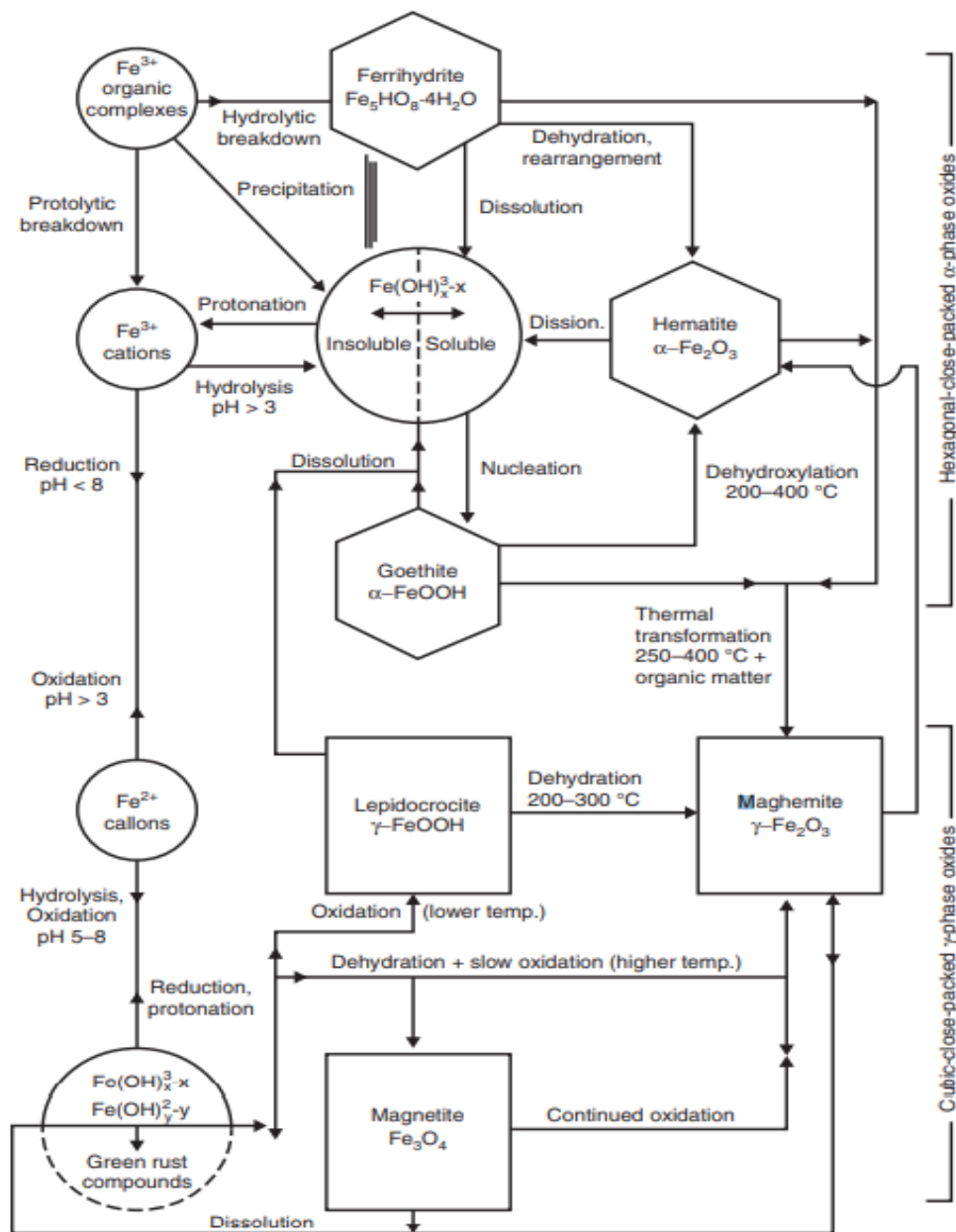
Εικόνα 2-6: Σχέση Eh-PH για γκαιτίτη και φερριδρίτη σε Fe^{2+} , δραστικότητας $10^{-4}M^{-1}$ και στα 100kPa και $25^{\circ}C$ (Schwertmann, 2003)

Όπως έδειξε ο Navrotsky, ο νανοφασικός μαγκαιμίτης μπορεί να είναι πιο σταθερός από τον αιματίτη και θεωρείται ότι μπορεί να είναι η πηγή των κόκκινων μαγνητικών εδαφών, το χρώμα των οποίων αντικατοπτρίζει την παρουσία αιματίτη μαζί με μαγκαιμίτη νανοφάσης.

Ένα ολοκληρωμένο διάγραμμα σχηματισμού και μετατροπής των οξειδίων του σιδήρου δίνεται από τον Schwertmann (2003) (Εικόνα 2-7). Οι μηχανισμοί αυτών των διόδων περιλαμβάνουν:

- (i) υδρόλυση διαλυμάτων αλάτων με τρισθενή σίδηρο ή οξειδωμένα διαλύματα αλάτων με δισθενή σίδηρο
- (ii) θερμική αποσύνθεση της στερεής φάσης σε ξηρή κατάσταση ή μέσω διαλύματος (π.χ. υδροθερμική ρύθμιση)
- (iii) πλήρη διάλυση και επανακατακρήμνιση.

Γενικά, οι αντιδράσεις αφυδάτωσης και αφυδροξυλίωσης εμφανίζονται μεταξύ δύο ορυκτών της ίδιας κρυσταλλικής συμμετρίας (φερριδρίτης προς αιματίτη ή γκαιτίτης προς αιματίτη), ενώ απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία ή διάλυση και επανακατακρήμνιση για να επέλθει η εξαλλοίωση μιας εξαγωνικής ένωσης σε κυβική (π.χ. γκαιτίτης σε μαγκαιμίτη) και αντίστροφα (μαγκαιμίτης σε αιματίτη). Ο ρόλος των βακτηρίων που ανάγουν το σίδηρο κατά το σχηματισμό οξειδίου του σιδήρου σε υδατικά και εδαφικά περιβάλλοντα δεν είναι αμελητέος, παρόλο που στη φύση η διάβρωση αβιοτικών στοιχείων από βιολογικές ενδιάμεσες διόδους μπορεί να είναι δύσκολη αλλά ενδεχομένως δυνατή. Οι ανόργανοι παραγόμενοι νανοκρύσταλλοι του μαγνητίτη παρουσίασαν μια πορώδη νανοδομή, ενώ οι βιογενώς επαγόμενοι κρύσταλλοι ήταν εξαιρετικά κρυσταλλικοί και εύεδροι/ιδιόμορφοι, λειτουργώντας έτσι σαν ένα μέσο αναγνώρισης των διόδων αβιοτικού έναντι βιοτικού σχηματισμού στη φύση. Μια διαφορά που αντιμετωπίζει ο μαγνητίτης σε νανοφάση στη φύση είναι η σταθερότητα σε ένα ανοιχτό σύστημα, όπως το έδαφος, όπου η μετατόπιση, η οξείδωση και η αναγωγή μπορεί να ποικίλουν σε αντίστοιχα μικροσκοπικά περιβάλλοντα.



Εικόνα 2-7: Κοινές δίοδοι σχηματισμού και μετασχηματισμού οξειδίου του σιδήρου (Schwertmann, 2003)

2.7 Οξείδια του σιδήρου σε ηπειρωτικές αποθέσεις σκόνης

Κλαστικά οξείδια του σιδήρου σε ιζήματα έχουν χαρακτηριστικά που προκαλούνται από τις συνθήκες της αρχικής τους κρυστάλλωσης ή καθίζησης, καθώς και χαρακτηριστικά που λόγω των επακόλουθων διεργασιών αποσάθρωσης, διάβρωσης, μεταφοράς, εναπόθεσης και την πιθανή αποθετική χημική εξαλλοίωση. Έτσι, περιέχουν πολύπλοκες πληροφορίες σχετικά με το μητρικό

πέτρωμα και το περιβάλλον εναπόθεσης, ενώ παρέχουν μια βάση για την ανακατασκευή τοπικών, περιφερειακών και μερικές φορές παγκόσμιων φαινομένων.

Οι πηγές της ηπειρωτικής σκόνης είναι ευρέως διαδεδομένες όχι μόνο σε ερήμους όπως η Σαχάρα αλλά και στις επίπεδες, ευρείες λεκάνες που έχουν χαραχθεί από παγετώνες του Τεταρτογενούς, οι οποίες περιέχουν πλέον αμμώδη και λασπώδη κατάλοιπα παγετώνων γνωστά ως “moraines”. Εδώ δίνεται έμφαση στην τελευταία περίπτωση, επειδή περιέχουν μια ποικιλία από οξείδια του σιδήρου που όταν ενσωματώνονται σε αιολικές αποθέσεις σκόνης και παρέχουν πληροφορίες για τις περιβαλλοντικές και κλιματικές αλλαγές στις ηπείρους κατά το Τεταρτογενές. Πρόσθετες πηγές σκόνης είναι οι λίμνες παγεωτινικών στρωμάτων, καθώς όλο το νερό εξατμίστηκε κατά τη διάρκεια ζεστού και ξηρού κλίματος και έτσι συνεισφέρουν σκόνη μέσω του αέρα. Εάν αυτές οι περιοχές βρίσκονται σε διόδους εποχιακών ανέμων που ελέγχονται από αεροχείμαρρους υψηλών επιπέδων, η σκόνη ανυψώνεται και μεταφέρεται σε αποστάσεις εκατοντάδων χιλιομέτρων ή και περισσότερο. Οι μεγάλες λίμνες ή οι λεκάνες απορροής ποταμών μπορούν να βυθίσουν μέρος της σκόνης, αλλά οι λεπτότερες σκόνες (υπομικρόμετρο έως δεκάδες μικρόμετρα) μπορούν να διασχίσουν αποστάσεις τόσο μεγάλες όσο ο Ειρηνικός ή ο Ατλαντικός ωκεανός. Η εναπόθεση σκόνης λαμβάνει χώρα όταν οι ταχύτητες του ανέμου μειώνονται αργά ή ξαφνικά όταν ο άνεμος που περιέχει σκόνη συναντά λόφους ή βουνά. Οι επαναλαμβανόμενες εναποθέσεις μπορούν να οδηγήσουν σε αποθέσεις σκόνης πάχους εκατοντάδων μέτρων όπως έχει παρατηρηθεί στην Κίνα και την κεντρική Ευρασία ή δεκάδες μέτρα όπως στην Αλάσκα, τις Κεντρικές Ηνωμένες Πολιτείες, τη Νότια Αμερική και τη Δυτική Ευρώπη. Οι πρώτοι γερμανόφωνοι γεωλόγοι χαρακτήρισαν την εναποτιθέμενη σκόνη σαν loess ή loose αποθέσεις. Οι επαναλαμβανόμενες κλιματικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της τελευταίας περίπου χιλιετίας βοήθησαν στην ανάπτυξη εδαφών πάνω από τις χαλαρές αυτές αποθέσεις, όπως στην Κίνα, με τη βοήθεια αυξημένης θερμοκρασίας και βροχοπτώσεων. Όταν τέτοια στρώματα εδάφους καλύπτονται από νέες χαλαρές αποθέσεις κατά τη διάρκεια ψυχρότερων και ξηρότερων κλιμάτων, τότε τα θαμμένα αυτά στρώματα ορίζονται ως paleosols. Οι ογκώδεις loess αποθέσεις (με παρεμβαλλόμενα paleosols στρώματα) σχηματίστηκαν ακόμα και αρκετά εκατομμύρια χρόνια πριν, όπως αυτά στην Κίνα, και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές και κλιματικές μεταβολές για μεγάλα χρονικά διαστήματα, τα όρια αυτών των περιόδων μπορεί να οριστούν με ακρίβεια. Το πρώτο πρόβλημα με την ακρίβεια προκύπτει από τη δυσκολία απόλυτης χρονολόγησης της ηλικίας των loess/paleosols στρωμάτων επειδή δεν είναι φυσικοχημικά “κλειστά” συστήματα. Η φυσική απώλεια υλικού, η διαγένεση και η εδαφογένεση, καθώς και η έλλειψη άνθρακα στα στρώματα loess, εντείνουν το πρόβλημα της χρονολόγησης ακόμα περισσότερο.

Αν και είναι απίθανο τα μεμονωμένα σωματίδια αιματίτη ή γκαιτίτη να υπάρχουν στις περιοχές, θεωρείται πιθανό τα ορυκτά αυτά να είναι παρόντα ως μικρά τμήματα ή “κηλίδες” σε πυριτικά ορυκτά φτωχά σε σίδηρο κατά τη διάρκεια της αναπήδησης τους και εφόσον έχουν υποστεί περιστασιακές βροχοπτώσεις, όπως συμβαίνει σε ξηρά εδάφη. Η εξαλλοίωση τέτοιου φτωχού κρυσταλλικού αιματίτη ή γκαιτίτη (κατά τη διάρκεια της ξηρής φάσης μετά από τις βροχοπτώσεις μουσώνων) στο Κινέζικο οροπέδιο Loess, Chinese Loess Plateau (CLP) για την παραγωγή μαγνητίτη με τάξη μεγέθους από υπομικρόμετρο έως νανόμετρο ή οξειδωμένου μαγνητίτη στα παλαιοεδαφικά στρώματα δεν έχει ακόμη μελετηθεί διεξοδικά. Οι ογκώδεις χαλαρές αποθέσεις (χωρίς μαγνητικό διαχωρισμό) που σχηματίστηκαν από ωκεάνια ιζήματα κοντά στα όρια της Βόρειας και Νότιας

Αμερικής παρουσιάζουν μια διτροπική κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων με ανώτατο όριο μεγέθους κοντά στα 30 μm και με κατώτατο, ασύμμετρα κοντά στα 10 μm , καθώς έχουν εντοπιστεί και μικροί κόκκοι μεγέθους σημαντικά μικρότερου από 2 μm . Τα μαγνητικά οξείδια σιδήρου όπως μαγνητίτης, οξειδωμένος μαγνητίτης (δηλαδή συνθέσεις που αντιστοιχούν σε ένα στερεό διάλυμα μεταξύ μαγνητίτη και μαγκαιμίτη), γκαιτίτης και αιματίτης –έχουν μέγεθος κόκκου κοντά στα ~ 10 μm .

Παρόλο που είναι δυνατόν να αποδειχθεί ότι η μετατροπή του φερριδρίτη σε αιματίτη μπορεί να συμβεί μέσω αφυδροξυλίωσης της στερεής φάσης, οι Schwertmann et al έχουν υποστηρίξει ότι στη φύση πρέπει να υπάρχει νερό κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας αντίδρασης και ανακρυστάλλωσης σε αιματίτη. Αν αληθεύει η παραπάνω απαίτηση ύπαρξης νερού στο έδαφος κατά την ανακρυστάλλωση του αιματίτη, τότε αποδυναμώνεται η άποψη ότι η αναλογία του γκαιτίτη προς τον αιματίτη στον ορίζοντα B οποιουδήποτε δεδομένου εδάφους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της καθίζησης (ή της καθίζησης εκτός της εξάτμισης). Οι Kampf και Schwertmann έχουν υποστηρίξει στο παρελθόν ότι η αναλογία του γκαιτίτη προς τον αιματίτη στις εύκρατες περιοχές της Ευρώπης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για θερμές, υγρές συνθήκες. Εντούτοις, από το 1990, ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων θεωρούσε έντονα το σιδηρομαγνητικό μαγνητίτη ή / και τον μαγκαιμίτη, ή ένα στερεό διάλυμα αυτών των δύο, ως κύριο δείκτη για τις βροχοπτώσεις της σύγχρονης και Τεταρτογενούς περιόδου. Η παραδοχή αυτή πλέον αλλάζει, καθώς κάποιες παλαιότερες και κάποιες νέες παρατηρήσεις σχετικά με τη σχέση μεταξύ καθίζησης και παραγωγής αντι-σιδηρομαγνητικού αιματίτη και γκαιτίτη έχουν έρθει στο προσκήνιο.

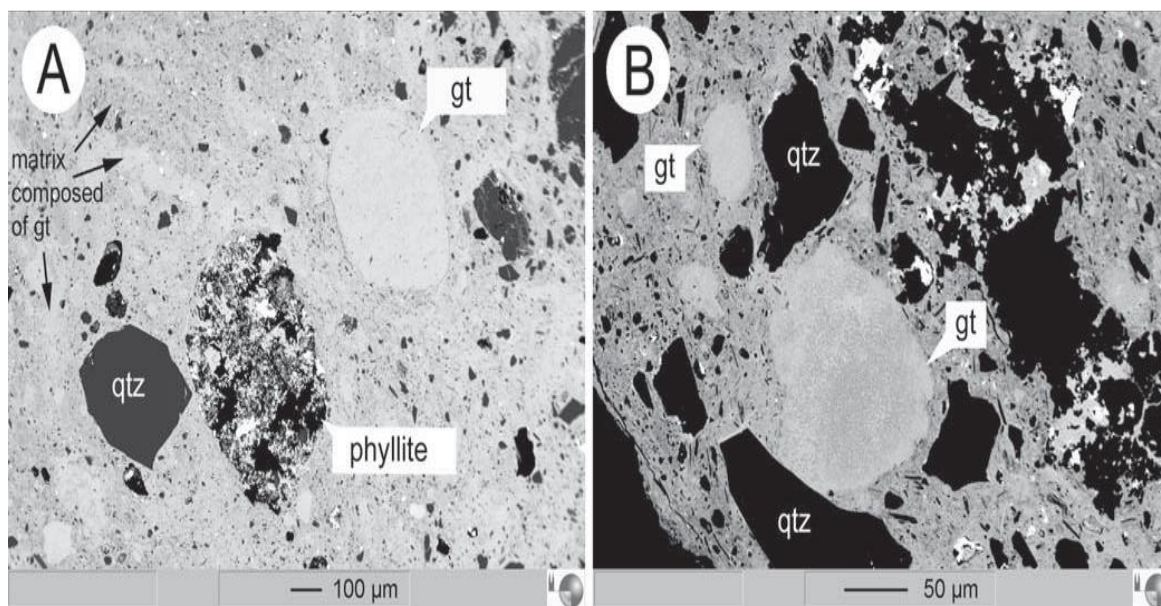
Από πολλούς παρατηρήθηκε ότι ο νέο διαμορφωμένος μαγνητίτης υπήρχε στους εδαφικούς ορίζοντες A και B κατακρίθηκε αρχικά, λόγω της έλλειψης διαδρομής για τον σχηματισμό κυβικού μαγνητίτη από φερριδρίτη hcp (hexagonal close packing), αλλά επανειλημμένες παρατηρήσεις στο μαγνητίτη και στο μαγκαιμίτη νανοφάσης σε επιφανειακά εδάφη στο Ηνωμένο Βασίλειο και τις Ηνωμένες Πολιτείες έγειραν το ερώτημα της προέλευσης του νέου διαμορφωμένου μαγνητίτη. Η οργανική παραγωγή νανοφασικού μαγνητίτη και αργότερα η παρατήρηση των βιογενών σωματιδίων μαγνητίτη στα βακτήρια του ελώδους εδάφους, οδήγησε σε μια γενική υπόθεση ότι μαζί με τον φερριδρίτη, τον γκαιτίτη και τον αιματίτη, το μαγνητίτη (και ο οξειδωμένος μαγνητίτης ή ο μαγκαιμίτης) φέρνουν και αυτά σιδηρούχα ορυκτά στη επιφάνεια του έδαφος. Επιπροσθέτως, οι Lovley και Sparks et al. έχουν αποδείξει διεξοδικά την παραγωγή νανοφασικού έξω κυτταρικού μαγνητίτη σε καθαρές καλλιέργειες βακτηρίων που ανάγουν το σίδηρο. Ωστόσο, η διατήρηση αυτού του έξω κυτταρικού μαγνητίτη είναι ένα ζήτημα που δεν έχει ακόμη απαντηθεί ικανοποιητικά.

2.8 Οξείδια του σιδήρου στη Δυτική Κρήτη

Οι συγκεντρώσεις οξειδίων του σιδήρου στις περιοχές Κακόπετρος και Ραβδούχα εμφανίζονται στο ανώτερο κομμάτι της ενότητας Φυλλιτών-Χαλαζιτών εντός μιας λατυποπαγούς ζώνης, η οποία σε τοπικό επίπεδο έχει μέχρι και δεκάδες μέτρα πάχος. Οι συγκεντρώσεις βρίσκονται κάτω από τα ασθενώς έως μη μεταμορφωμένα πετρώματα της ανώτερης τεκτονικής πλάκας του ρήγματος αποκόλλησης (Τάταρης και Χριστοδούλου, 1969). Αποτελούνται από πολλά φακοειδή σώματα ποικίλου μεγέθους, από μερικά εκατοστά έως ένα μέτρο. Σε ορισμένες θέσεις εντοπίζονται σε περιορισμένη έκταση φλέβες, οι οποίες έχουν πάχος μερικά εκατοστά και

έχουν πληρωθεί κυρίως με γκαιτίτη. Οι συγκεντρώσεις οξειδίων του σιδήρου στην περιοχή Κακόπετρος επικαλύπτονται είτε από στρώματα της ενότητας της Πίνδου είτε από λατυποπαγή – κροκαλοπαγή του κατώτερου και μέσου Μειόκαινου (Τάταρης και Χριστοδούλου, 1969), ενώ οι εμφανίσεις στην περιοχή Ραβδούχα εντοπίζονται κάτω από τα Στρώματα των Ραβδούχων που θεωρούνται ως το κατώτερο τμήμα της ενότητας της Τρίπολης. Τα οξείδια του σιδήρου ελαττώνονται στο κάτω τεκτονικό τέμαχος του ρήγματος αποκόλλησης, το οποίο αποτελείται από την ενότητα Φυλλιτών – Χαλαζιτών (Seidel et al., 2005).

Τα πετρώματα – ξενιστές αποτελούνται από λατυποπαγή φυλλίτη, χαλαζίτη και μάρμαρο από την HP/LT μεταμορφωμένη ενότητα Φυλλιτών – Χαλαζιτών. Το μάρμαρο έχει υποστεί ισχυρή εξαλλοίωση, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής του με το ρευστό πέτρωμα κατά μήκος της ζώνης αποκόλλησης, και χαρακτηρίζεται ως εύθρυπτο και ιδιαίτερα πορώδες. Τα πετρώματα αυτά είναι εμποτισμένα με λειμωνίτη, με αποτέλεσμα μια εμφανή στο πεδίο κίτρινη προς ερυθρωπή απόχρωση. Ο φυλλίτης και ο χαλαζίτης είναι έντονα λατυποπαγείς με ρωγμώσεις, οι οποίες έχουν πληρωθεί από γκαιτίτη. Ο γκαιτίτης, καθαυτός, είναι λατυποπαγής με ρωγμές από γκαιτίτη ενσωματωμένες μέσα σε μια κύρια μάζα αποτελούμενη από λεπτόκοκκο γκαιτίτη. Αυτό σημαίνει ότι η παραμόρφωση και η δημιουργία λατυπών ήταν σε εξέλιξη κατά την ορυκτογένεση. Εν κατακλείδι, ο γκαιτίτης εμφανίζεται με τη μορφή σκόνης, είναι εύθρυπτος και πορώδης, αλλά μερικές φορές εμφανίζεται σαν σκληρή κρούστα. Ο υφιστάμενος αιματίτης έχει ευρεία εμφάνιση στην ενότητα Φυλλιτών – Χαλαζιτών (Seidel et al., 2005).



Εικόνα 2-8: Α. Τεμαχίδια φυλλίτη, χαλαζία (qtz) και γκαιτίτη (gt) ενσωματωμένα σε λεπτόκοκκη μάζα, αποτελούμενη κυρίως από γκαιτίτη

Β. Λεπτά τεμαχίδια γκαιτίτη και χαλαζία μέσα σε μια μάζα αποτελούμενη από γκαιτίτη και μικρούς κόκκους χαλαζία και φυλλίτη (από Seidel et al., 2005).

Συμπερασματικά, τα κοιτάσματα οξειδίων του σιδήρου στη δυτική Κρήτη σχετίζονται με την μεγάλης κλίμακας, προεκτεταμένη ζώνη διάτμησης, η οποία εντοπίζεται στην κορυφή της HP/LT μεταμορφωμένης ενότητας Φυλλιτών – Χαλαζιτών. Η έκταση των κοιτασμάτων οξειδίων του σιδήρου υποδεικνύει ροή ρευστών σε τοπική κλίμακα. Το ρήγμα αποκόλλησης της δυτικής Κρήτης ξεχωρίζει από αυτά των άλλων μεταμορφωμένων βασικών συμπλεγμάτων, λόγω των χαμηλών συνθηκών θερμοκρασίας και της ψαθυρής παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της τεκτονικής εκταφής. Οι παρατηρήσεις για τον γκαϊτίτη υποδεικνύουν ότι τα οξείδια του σιδήρου υπέστησαν ιζηματοποίηση σε θερμοκρασίες μεταξύ 31° και 40°C, σε βάθος 1 έως 1.5 km εντός της ζώνης διείσδυσης, η οποία έδρασε ως αγωγός για μετακινήσεις διαλυμάτων που φέρουν σίδηρο κατά τα τελευταία στάδια της εκτεταμένης ψαθυρής παραμόρφωσης. Οι παρατηρήσεις αυτές καταδεικνύουν ότι οι εκτεταμένες και συνήθεις σιδηρογενείς μεταποιήσεις στα ρήγματα αποκόλλησης, μπορούν να σχηματιστούν τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες και βαθιά φλοιακά επίπεδα όσο και σε αβαθή φλοιακά επίπεδα, όπως αυτά που συναντώνται στην Κρήτη (Seidel et al., 2005)

2.9 Περιγραφή της υπό μελέτη περιοχής

Για την παρούσα διπλωματική εργασία αντλήθηκαν στοιχεία από την αδημοσίευτη έκθεση του ΙΓΕΥ «Ο ορυκτός πλούτος της Κρήτης», του καθηγητή Παπασταματίου Ι.Ν. (1952). Στην έκθεση αυτή περιγράφονται αναλυτικά τα κοιτάσματα και οι εμφανίσεις μεταλλευμάτων που απαντώνται στην Κρήτη. Με βάση αυτά τα στοιχεία, επιχειρείται παρακάτω η περιγραφή της υπό μελέτης περιοχής.

«Στα πλαίσια εκπόνησης της εργασίας συλλέχθηκαν δείγματα από το κοίτασμα της ομάδας Καλλικράτης, το οποίο βρίσκεται στην επαρχία Σφακίων του νομού Χανίων. Η ομάδα εμφανίσεων σιδηρομεταλλεύματος “Καλλικράτης” περιλαμβάνει τις εμφανίσεις του Ξινού Νερού, Μανικά και Σπήλιου Λάκκου. Η μετάβαση από Μυριοκέφαλα προς Μανικά, γίνεται μέσω του οροπεδίου Σπήλιου Λάκκου. Το οροπέδιο αυτό αποτελείται από δολομίτες και φυλλίτες. Εντός των φυλλιτών παρατηρούνται εμποτίσματα λειμωνίτη. Πέρα από τις τρεις αυτές περιοχές είναι πιθανόν να υπάρχουν αντίστοιχες εμφανίσεις και αλλού. Το υψόμετρο κυμαίνεται στα 900 με 1000 μέτρα. Οι εμφανίσεις δεν παρουσιάζουν κάποιο οικονομικό ενδιαφέρον.

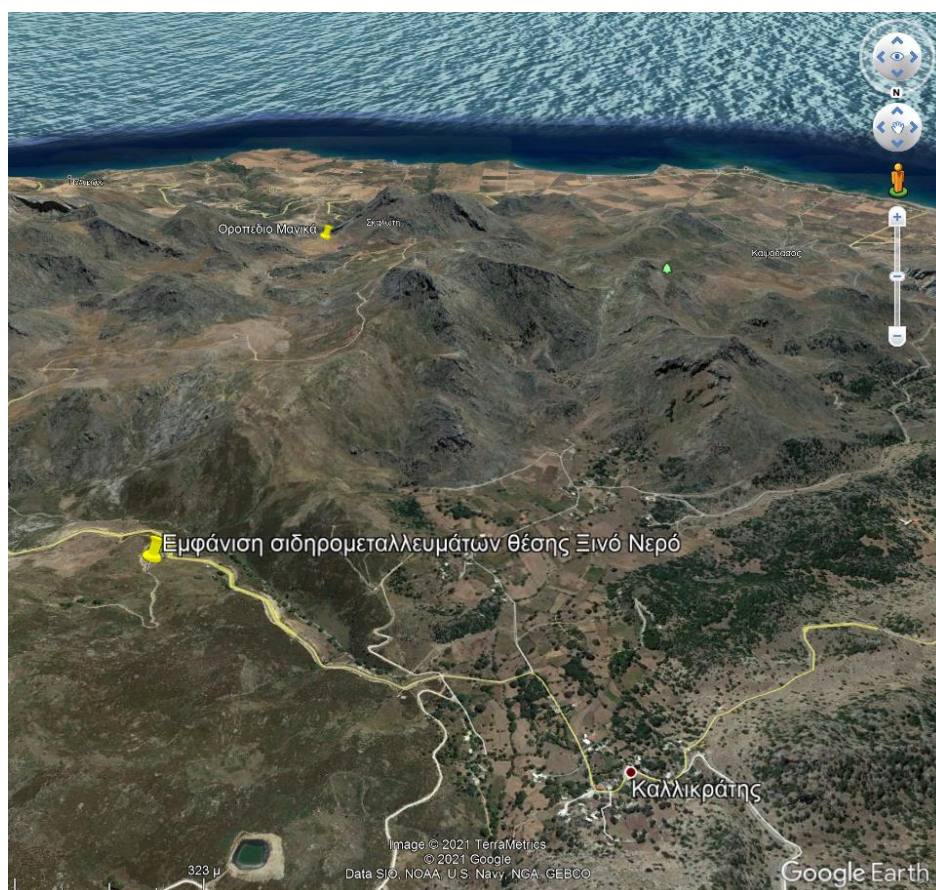
Ο Μανικάς είναι ένας μικρός συνοικισμός γύρω στα 4 χιλιόμετρα Νότια - Νοτιοανατολικά του Καλλικράτη. Σιδηρομεταλλεύματα εντοπίζονται στη θέση “Πηγάδια”. Το κοίτασμα βρίσκεται στην επαφή φυλλιτών και δολομιτών. Ερευνητικό φρέαρ βάθους 15 μέτρων έχει διανοιχθεί εντός του σιδηρομεταλλεύματος. Φλεβοειδής συγκεντρώσεις μεταλλεύματος παρατηρούνται και στα υπερκείμενα στρώματα των φυλλιτών και δολομιτών. Το κοίτασμα θεωρείται ποσοτικά αξιόλογο, ενώ και η ποιότητα του μεταλλεύματος μπορεί να χαρακτηριστεί ως αρκετά καλή. Οι εμφανίσεις σιδηρομεταλλευμάτων στην προκειμένη περίπτωση παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον. Η συγκεκριμένη εμφάνιση βρίσκεται σε ύψος 900 μέτρων και σε περιοχή η οποία χαρακτηρίζεται από έντονο μορφολογικό ανάγλυφο. Θα μπορούσε να θεωρηθεί εκμεταλλεύσιμη, μόνο αν μετά από την εκπόνηση ερευνητικών έργων διαπιστωνόταν η παρουσία μεγάλης ποσότητας

μεταλλεύματος και αυτό διότι θα ήταν πολύ δαπανηρή η μεταφορά του μεταλλεύματος στην πλησιέστερη ακτή για φόρτωση.

Τρεις εμφανίσεις σιδηρομεταλλεύματος βρίσκονται περίπου 2,5 χιλιόμετρα Νοτιοδυτικά του χωριού Καλλικράτη, κοντά στο παρεκκλήσι Άγιος Γεώργιος. Η πιο αξιόλογη θέση είναι αυτή του Ξινού Νερού σε υψόμετρο περίπου 740 μέτρα. Στο κοίτασμα αυτό έχει γίνει μικρή ερευνητική εργασία και ανακαλύφθηκε πως πρόκειται περί φακού μεταλλεύματος εντός των στρωμάτων της κατώτερης σειράς φυλλιτών και χαλαζιτών. Το μέταλλευμα είναι λειμωνίτης καλής ποιότητας, όπως φαίνεται και μακροσκοπικά. Τα ορατά αποθέματα υπολογίζονται περίπου στους 400 τόνους.

Από όλες τις εμφανίσεις σιδηρομεταλλευμάτων του Καλλικράτη αυτή που συγκεντρώνει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι εκείνη του Μανικά. Όμως, για να θεωρηθεί εκμεταλλεύσιμη, θα πρέπει να αποδειχθεί ότι περιέχει σημαντικό ποσοστό αποθεμάτων σε βαθμό που να υπερκαλύπτουν τα έξοδα μεταφοράς του μεταλλεύματος. Επίσης, πρέπει να ερευνηθούν περαιτέρω και οι εμφανίσεις του Ξινού Νερού και να γίνει εξακρίβωση των αποθεμάτων του»

Για τον σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας το σύνολο των δειγμάτων πάρθηκαν από τη θέση Ξινού Νερού.



*Εικόνα 2-9: Εμφάνιση σιδηρομεταλλευμάτων θέσης Ξινό Νερό ΝΑ του οικισμού Καλλικράτης Σφακίων.
Νοτιοανατολικά διακρίνεται το οροπέδιο Μανικά*



Εικόνα 2-10: Λεπτομέρειες της εμφάνισης σιδηρομεταλλευμάτων θέσης Ξινό Νερό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Ιστορικά στοιχεία

Η αξία και η πολυτιμότητα του χρυσού είχε γίνει αντιληπτή από την ανθρωπότητα ήδη από προϊστορικούς χρόνους. Υπάρχουν πληθώρα αρχαιολογικών ευρημάτων από χρυσό, τα οποία χρονολογούνται μεταξύ 1000-2000 π.Χ. και υποδηλώνουν την εξοικείωση στην επεξεργασία και την χρήση του χρυσού από αρχαίους πολιτισμούς που άκμασαν. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τόσο οι αρχαίοι Αιγύπτιοι και Έλληνες οι οποίοι χρησιμοποιούσαν τον χρυσό για την κατασκευή κοσμημάτων και θρησκευτικών συμβόλων όσο και οι Κινέζοι που θεωρούνται ως ο πρώτος πολιτισμός που χρησιμοποιούσε τον χρυσό σαν οικονομικό συνάλλαγμα. Τέλος, οι Ρωμαίοι ήταν η πρώτη αυτοκρατορία η οποία εφάρμοσε ως οικονομικό συνάλλαγμα χρυσά νομίσματα για πάνω από τρεις αιώνες. Με την πάροδο των χρόνων αποδείχθηκε ότι η αξία του χρυσού οδήγησε σε ιστορικά γεγονότα, όπως πολεμικές εκστρατείες, επεκτατικές πολιτικές, αποικισμούς, ανάπτυξη της τεχνολογίας και ανακαλύψεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα θεωρείται η ανακάλυψη της Αμερικής, γεγονός που οδήγησε τις μεγαλύτερες τότε αυτοκρατορίες όπως η Μεγάλη Βρετανία, η Ισπανία και η Γαλλία να οργανώσουν μεγάλες αποστολές προκειμένου να εκμεταλλευτούν τις πηγές χρυσού του «Νέου Κόσμου».



*Εικόνα 3-1: Χρυσά νομίσματα από την περίοδο της αυτοκρατορίας του Μεγάλου Αλεξάνδρου
(www.xrysoselladas.gr)*

Στην πιο σύγχρονη ιστορία ο χρυσός είχε καταλυτικό ρόλο στην δημιουργία του τραπεζικού συστήματος, όπως αυτό διαρθρώνεται μέχρι και σήμερα, αλλά και γενικότερα στην πορεία της παγκόσμιας οικονομίας. Παρόλο που ο χρυσός σταμάτησε να χρησιμοποιείται ως αντίκρισμα για την έκδοση νομισματικού συναλλάγματος το 1914, η αξία του δεν επηρεάστηκε, διότι ιστορικά οι διεθνείς διακυμάνσεις που παρατηρούνται στην τιμή του οφείλονται σε μεταβολές της νομισματικής αξίας. Η παραπάνω πεποίθηση τεκμηριώνεται αν παρατηρήσει κανείς ότι σε περιόδους πολιτικής ή οικονομικής κρίσης η τιμή του αυξανόταν, καθώς εθεωρείτο

ασφαλής επενδυτική λύση δεδομένου της περιορισμένης προσφοράς του μετάλλου. Έτσι, γίνεται αντιληπτό ότι οποιαδήποτε μικρή μεταβολή στη ζήτησή του επηρεάζει έντονα τη διεθνή αγορά.



Εικόνα 3-2: Διακύμανση της τιμής του χρυσού σε \$/ονγκιά (www.goldprice.org)

Από την παραπάνω εικόνα, παρατηρείται μεγάλη αύξηση της τιμής του χρυσού την περίοδο 2009-2013, δηλαδή την πρώτη τετραετία της πρόσφατης διεθνούς οικονομικής κρίσης γεγονός που επικυρώνει τον παραπάνω ισχυρισμό.

3.2 Η αγορά του χρυσού

Στη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας παρατηρείται ότι η διεθνής οικονομική κοινότητα αναγνωρίζει τον χρυσό ως μια κατηγορία περιουσιακών στοιχείων, η οποία προσελκύει πολλούς επενδυτές. Το ενδιαφέρον αυτό προκύπτει, κυρίως, από την άνοδο των τιμών του χρυσού τα τελευταία χρόνια. Παρακάτω επιχειρείται μια προσπάθεια για την κατανόηση των χαρακτηριστικών της αγοράς του χρυσού.

Η τιμή του χρυσού καθορίζεται δύο φορές την ημέρα (στις 10:30 και 15:00 – ώρα Λονδίνου) για κάθε εργάσιμη ημέρα και πιο συγκεκριμένα στην αγορά του Λονδίνου από τα πέντε μέλη του London Gold Market Fixing Ltd.. Ο κύριος στόχος της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι να επιτευχθεί μια τιμή για τον χρυσό για τη ρύθμιση των συμβάσεων μεταξύ των μελών της αγοράς πολυτίμων μετάλλων του Λονδίνου. Ο καθορισμός στην τιμή του χρυσού παρέχει επίσης ένα σημείο αναφοράς για την τιμολόγηση προϊόντων χρυσού και των παραγώγων του στις παγκόσμιες αγορές (από Ναλμπάντη Δ., 2016).

3.2.1 Η σύγχρονη ιστορία της αγοράς του χρυσού

Παρατηρώντας κανείς την αγορά του χρυσού, συνειδητοποιεί ότι πρόκειται για μία εκ των πιο ελεγχόμενων και περιορισμένων αγορών στο κόσμο διαχρονικά. Για παράδειγμα έως το 1971 επικρατούσαν αυστηροί περιορισμοί και όρια για τους ιδιοκτήτες χρυσού, τόσο στην φορολογία όσο και σε περιπτώσεις εισαγωγών του προϊόντος σε ορισμένες χώρες, καθώς η τιμή του χρυσού σε τοπικό επίπεδο διέφερε από την τιμή του στη διεθνή αγορά. Το 1975 έλαβε χώρα μια σημαντική απορρύθμιση των αγορών χρυσού παγκοσμίως, καθώς η αγορά χρυσού των ΗΠΑ απελευθερώθηκε με αποτέλεσμα οι πολίτες να μπορούν να επενδύουν στο χρυσό. Ακολούθησε η απελευθέρωση της αγοράς χρυσού της Ινδίας το 1990, ενώ σημείο αναφοράς αποτελεί και η απελευθέρωση της αγοράς χρυσού της Κίνας το 2005. Στην περίοδο που διανύουμε οι περισσότεροι κανονιστικοί φραγμοί έχουν πλέον εξαλειφθεί, αφού έχει γίνει άρση των περιορισμών εισαγωγής ενώ παράλληλα έχουν μειωθεί σημαντικά και τα αυστηρά φορολογικά καθεστώτα.

Ουσιαστικά, πριν τις παραπάνω απορρυθμίσεις της αγοράς χρυσού οι επενδυτές περιορίζονταν μόνο σε επενδύσεις μετοχών των εταιριών εξόρυξης χρυσού, ωστόσο το πεδίο των επενδύσεων άρχισε να μεταβάλλεται με μια σειρά πρωτοβουλιών. Η πρώτη αφορούσε την εισαγωγή χρυσών νομισμάτων, όπου διατίθενται στο εμπόριο ως μια καθαρή επένδυση σε νομίσματα. Σαν αποτέλεσμα, η πρωτοβουλία αυτή τόνωσε την επενδυτική ζήτηση, διευρύνοντας τους τρόπους με τους οποίους ένας επενδυτής μπορούσε να επενδύσει στο χρυσό. Το πρώτο χρυσό νόμισμα διατίθεται στην αγορά της Νοτίου Αφρικής το 1967 με την ονομασία Krugerrand, για να ακολουθήσουν την κοπή χρυσών νομισμάτων ο Καναδάς το 1979 (Maple Leaf) και η Αμερική το 1986 (American Eagle).

Η δεύτερη σημαντική πρωτοβουλία αναπτύχθηκε πρόσφατα και διαχωρίζει τις επενδύσεις σε χρυσό που υποστηρίζεται από Διαπραγματεύσιμα Αμοιβαία Κεφάλαια (ETFS) και Διαπραγματεύσιμα Εμπορεύματα (ETCs). Πολλά από τα σημερινά διαθέσιμα χρηματοοικονομικά προϊόντα συνοδεύονται με αποθέματα χρυσού σε ασφαλή θησαυροφυλάκια για λογαριασμό των επενδυτών. Πρόκειται για μια σημαντική διάκριση μεταξύ της αγοράς φυσικού χρυσού και άλλων επενδύσεων που συμβάλλουν στη μεταβολή των τιμών του χρυσού. Με την εισαγωγή των ETFS ουσιαστικά εξαλείφθηκαν ή τουλάχιστον μειώθηκαν οι φραγμοί (π.χ. το κόστος πρόσβασης, η επιμέλεια, η συναλλαγή) που εμποδίζαν τους επενδυτές να επενδύσουν στο χρυσό από τη στιγμή που έχει αποκλειστεί από την κατηγορία των περιουσιακών στοιχείων. Η κατηγορία των ETCs ρυθμίζει χρηματοοικονομικά προϊόντα που έχουν σχεδιαστεί για να παρέχουν πρόσβαση σε χρυσό από ατομικούς επενδυτές ή χρηματοοικονομικά ιδρύματα. Στο παρελθόν μια πρωτοβουλία σαν αυτή είτε δεν ήταν υλοποιήσιμη, λόγω νομικών ζητημάτων, είτε υλοποιούνταν μέσω περιορισμών στην αγορά φυσικών εμπορευμάτων. Σαν επακόλουθο, οι επενδυτές εμφανίζονταν απρόθυμοι να αντιμετωπίσουν την ταλαιπωρία και τα έξοδα επένδυσης σε αποθήκευση φυσικών προϊόντων αντί απλών συμβολαίων που διατίθενται στην αγορά χρυσού (από Ναλμπάντη Δ., 2016).

Η πρώτη προσπάθεια που έγινε ώστε να παρέχεται στους επενδυτές ένα χρηματιστηριακό προϊόν σαν αντικείμενο διαπραγμάτευσης για την ιδιοκτησία χρυσού πιστώνεται στην Benchmark Asset Management Company Private Ltd με έδρα την Ινδία το 2002. Ωστόσο, η προσπάθεια αυτή δεν έλαβε την έγκριση των ρυθμιστικών αρχών με αποτέλεσμα να καρποφορήσει σαν διαδικασία αργότερα, το 2007. Ο Graham Tuckwell θεωρείται ο ιδρυτής και βασικός μέτοχος της πραγματικής πρώτης εμφάνισης του χρυσού ως διαπραγματεύσιμου αμοιβαίου κεφαλαίου.

Επομένως, πέραν των παραδοσιακών τρόπων ιδιοκτησίας χρυσού (χρυσά νομίσματα, ράβδοι χρυσού), υπάρχουν μια σειρά άλλων μεθόδων που δίνουν τη δυνατότητα στους επενδυτές είτε να αγοράσουν χρυσό είτε να αποκτήσουν έκθεση σε διακυμάνσεις των τιμών του χρυσού. Παρακάτω επιχειρείται μια σύντομη αναφορά στις εναλλακτικές αυτές μεθόδους.

- 1) Παράγωγα: στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα συμβόλαια μελλοντικής εκπλήρωσης, τα προθεσμιακά συμβόλαια και τα δικαιώματα προαίρεσης πάνω στο χρυσό. Τα συμβόλαια μελλοντικής εκπλήρωσης αποτελούν δεσμεύσεις για να παραδώσει ή να λάβει κάποιος χρυσό συγκεκριμένης καθαρότητας και ποσότητας, σε συγκεκριμένη ημερομηνία και ήδη συμφωνημένη τιμή. Τα συμβόλαια αυτά διαπραγματεύονται κυρίως στο CME Globex, το Chicago Board of Trade, το Χρηματιστήριο Εμπορευμάτων του Τόκιο, το Εθνικό Χρηματιστήριο της Ινδίας και στο Χρηματιστήριο Εμπορευμάτων του Ντουμπάι. Τα προθεσμιακά συμβόλαια είναι παρόμοια με τα προαναφερθέντα συμβόλαια με μόνη διαφορά τη μη τυποποιημένη σύμβαση που προσφέρουν στον επενδυτή. Τα δικαιώματα προαίρεσης δίνουν τη δυνατότητα στον κάτοχο, όχι όμως και την υποχρέωση, να αγοράσει ή να πουλήσει συγκεκριμένο ποσό χρυσού σε προκαθορισμένη τιμή και ημερομηνία.
- 2) Λογαριασμοί χρυσού: χαρακτηρίζεται ως ο πλέον ασφαλής τρόπος επένδυσης σε φυσικό χρυσό. Ουσιαστικά, ο χρυσός βρίσκεται αποθηκευμένος σε θησαυροφυλάκιο που ανήκει σε αναγνωρισμένο έμπορο πολύτιμων μετάλλων ή θεματοφύλακα. Οι επενδυτές από τη μεριά τους πληρώνουν ένα ασφάλιστρο για την αποθήκευση και την ασφάλιση της επένδυσής τους. Η επένδυση αυτή δεν μπορεί να μισθωθεί ή να διαπραγματευτεί από τον θεματοφύλακα, εκτός και αν έχει δοθεί η αντίστοιχη οδηγία από τον ιδιοκτήτη του λογαριασμού. Γενικά, οι τράπεζες χρυσού ασχολούνται με επενδυτές που διαπραγματεύονται μεγάλες ποσότητες χρυσού (τουλάχιστον 100 ουγγιές που ισοδυναμούν σε αξία με 1,3 δις δολάρια σύμφωνα με την τρέχουσα τιμή του χρυσού). Υπάρχουν, όμως, και οι Gold Pool λογαριασμοί που προσφέρουν τη δυνατότητα επένδυσης σε μόλις μια ουγγιά.
- 3) Gold Accumulation Plans (GAPs): τα GAPs παρέχουν τη δυνατότητα συμμετοχής σε ένα σχέδιο εξοικονόμησης που αποτελείται από ένα σταθερό χρηματικό ποσό κάθε μήνα και με το οποίο πραγματοποιείται αγορά χρυσού κάθε μέρα διαπραγμάτευσης στη διάρκεια αυτού του μήνα. Κατά τη σύμβαση αυτή ή όταν κλείσει ο λογαριασμός, ο επενδυτής έχει τη δυνατότητα ανά πάσα στιγμή να αναλάβει την παραλαβή του χρυσού σε ράβδους ή νομίσματα ή ακόμα και να πουλήσει τον χρυσό έναντι μετρητών.
- 4) Πιστοποιητικά χρυσού: αποτελούν ακόμη ένα τρόπο για αγορά χρυσού χωρίς να απαιτείται φυσική παράδοση. Στην περίπτωση αυτή, ο χρυσός βρίσκεται ασφαλισμένος σε μια τράπεζα για λογαριασμό του επενδυτή. Έτσι, ο πελάτης εξοικονομεί χρήματα που σε άλλη περίπτωση θα διέθετε για την επιμέλεια και την

ασφάλιση της επένδυσης του, ενώ παράλληλα έχει τη δυνατότητα να πουλήσει εύκολα και γρήγορα τον χρυσό που διαθέτει.

- 5) Δομημένα προϊόντα: πρόκειται για ομόλογα που συνδέονται με το χρυσό και επιτρέπουν στους επενδυτές να έχουν έκθεση στις διακυμάνσεις των τιμών του χρυσού, ενώ ταυτόχρονα παρέχουν και μια απόδοση και μια κύρια προστασία.
- 6) Gold Oriented Funds: αφορούν ένα σύνολο «συλλογικών επενδύσεων» στις μετοχές των εταιριών εξόρυξης χρυσού, διατίθενται παγκοσμίως και έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Πρόκειται για ρυθμιζόμενα χρηματοοικονομικά προϊόντα και ακολουθούν διαφορετικές στρατηγικές.
- 7) Μετοχές εταιριών εξόρυξης χρυσού: είναι ο πιο άμεσος τρόπος έκθεσης στις διακυμάνσεις των τιμών του χρυσού. Για να χαρακτηριστεί μια τέτοια επένδυση επιτυχής, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη μια σειρά παραγόντων, όπως τα μελλοντικά κέρδη της εταιρίας, η ανάπτυξή της και η κεφαλαιακή διάρθρωση. Κοινό χαρακτηριστικό των εταιριών εξόρυξης και των μετοχών τους είναι η τάση τους να είναι πιο ευμετάβλητες από την ίδια την τιμή του χρυσού (από Ναλμπάντη Δ., 2016).

3.2.2 Σύγχρονα πεδία αξιοποίησης του χρυσού

Εκτός από την προαναφερθείσα σύνδεση του χρυσού με την οικονομία, καθίσταται αξιοποιήσιμος και σε άλλα πεδία, όπως στην κοσμηματοποιία, την ιατρική, την κατασκευή ηλεκτρικών κυκλωμάτων και την ηλεκτρονική μικροσκοπία. Τα ευρύτερα διαδεδομένα πεδία είναι :

- 1) Κοσμηματοποιία: στον τομέα αυτό συνήθως ο χρυσός χρησιμοποιείται σε προσμίξεις και πιο σπάνια σαν καθαρός. Η καθαρότητά του μετριέται σε καράτια (ο καθαρός χρυσός είναι 24 καράτια) με πιο συχνή χρήση στα κοσμήματα την ποιότητα των 14 και των 18 καρατιών. Τέλος, η αξία ενός κοσμήματος καθορίζεται από το βάρος του καθαρού χρυσού, την αξία των πολύτιμων λίθων που μπορεί να περιέχει αλλά και την εργασία που χρειάστηκε για να κατασκευαστεί.
- 2) Ιατρική: η χρησιμότητα του χρυσού στο πεδίο της ιατρικής είναι ευρεία καθώς εφαρμόζεται σε εμφυτευμένες ιατρικές συσκευές όπως βηματοδότες και αντλίες ινσουλίνης, στα λεγόμενα stents για την απόφραξη αρτηριών, στην «βίο-βαλλιστική», αλλά και την οδοντιατρική.

3.3 Γενικά χημικά χαρακτηριστικά

Ο χρυσός συμβολίζεται ως Au (aurum) και ανήκει στην ομάδα IB του περιοδικού συστήματος των στοιχείων. Έχει ατομικό αριθμό 79, ατομικό βάρος 196,967, πυκνότητα 19,32 g/cm³ και σημείο τήξης στους 1064 °C. Το μόνο γνωστό σταθερό ισότοπο του χρυσού στη φύση είναι το ¹⁹⁷Au. Η ατομική ακτίνα του ιόντος αυτού του ισότοπου είναι 0,144 nm και το σθένος του

1 και 3. Τα ισότοπα του χρυσού με μαζικό αριθμό από 177 έως 183 παρουσιάζουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από ένα λεπτό. Μόνο το ισότοπο ^{195}Au έχει χρόνο ημιζωής 183 ημερών. Αναφορά πρέπει να γίνει στο ισότοπο ^{198}Au το οποίο χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε θεραπείες με ακτίνες-X και σε ανιχνευτικές μελέτες στην φαρμακευτική (από Δημόπουλο Ν., 2012).

Ο χρυσός σε συνθήκες περιβάλλοντος (25°C θερμοκρασία, υπό πίεση 1atm) χαρακτηρίζεται ως πυκνό, μαλακό, αστραφτερό, ελατό και όλκιμο στερεό μέταλλο. Οι ιδιότητες αυτές δεν επηρεάζονται ακόμα και όταν ο χρυσός εκτεθεί σε ατμοσφαιρικό αέρα ή σε νερό. Σαν χημικό στοιχείο ανήκει στα λιγότερο δραστικά, δικαιολογώντας έτσι την συχνή εμφάνισή του σε ελεύθερη στοιχειακή μορφή (συνήθως με την μορφή κόκκων ή σβόλων) ανάμεσα σε πετρώματα και σε προσχωσιγενή κοιτάσματα. Επίσης, χαρακτηρίζεται και ως χημικά αδρανής, εφόσον δεν οξειδώνεται και αντιστέκεται στην προσβολή από ισχυρά οξέα, ενώ ταυτόχρονα αξιολογείται και ως εξαιρετικός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Μαζί με το χαλκό είναι τα δύο μοναδικά «έγχρωμα μέταλλα». Τέλος, θεωρείται ως ένα από τα σπανιότερα και πολυτιμότερα μέταλλα.



Εικόνα 3-3: Σβόλος χρυσού (www.orykta.gr)

3.4 Μορφές του χρυσού

Για να περιγράψει κανείς τις διαφορετικές χημικές καταστάσεις στις οποίες απαντάται ο χρυσός σε διάφορα μεταλλεύματα, χρησιμοποιείται ο όρος «μορφές χρυσού». Ο χρυσός απαντάται στην φύση αυτοφυής, υπό μορφή φυσικών κραμάτων και σε μια πληθώρα ορυκτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1-1. Μερικά από τα κράματα του χρυσού, όπως το ήλεκτρο, περιέχουν υψηλά ποσοστά αργύρου (15-35% Ag). Τα τελουρίδια του χρυσού απαντώνται πιο συχνά, ενώ ορυκτά όπως ο χρυσοκυπρίτης (Cu_3Au), ο χρυσοστιβίτης (AuSb_2), αλλά και τα φυσικά κράματα του χρυσού με Bi, Pd και Hg αποτελούν σπανιότερες μορφές του. Άλλες μορφές περιλαμβάνουν χρυσό υπό μορφή στερεού διαλύματος, μοριακό χρυσό κολλοειδούς

μορφής/μεγέθους και χρυσό προσροφημένο στην επιφάνεια διάφορων ορυκτών (Γραμματικόπουλος, 2005).

Μεταλλικός χρυσός (αυτοφυής και κράματα)		Τελουρίδια του χρυσού	
Αυτοφυής χρυσός	Au	Συλβανίτης	(Au,Ag) ₂ Te ₄
Ήλεκτρο	(Au,Ag)	Κοστοβίτης	CuAuTe ₄
Κράμα	(Au,Ag,Hg)	Καλαβερίτης	AuTe ₂
γ-Αμάγαλμα χρυσού	(Au,Ag)Hg	Μοντμπραγίτης	(Au,Sb) ₂ Te ₃
Γεισανίτης	(Au,Ag) ₃ Hg ₂	Κρενερίτης	(Au,Ag)Te ₂
Χρυσοκυπρίτης	Cu ₃ Au	Πετζίτης	Ag ₃ AuTe ₂
Τέτρα-χρυσοκυπρίτης	CuAu	Μπιλμπινσκήτης	Au ₃ Cu ₂ PbTe ₂
Χρυσοσιβίτης	Sb ₂	Μουθμανίτης	(Au,Ag)Te
Ανυϊνίτης	Au(Pb,Sb) ₂	Μπεζμερντανοβίτης	Au ₄ Cu(Te, Pb)
Μαλδονίτης	Au ₂ Bi	Μπογκντανοβίτης	(Au,Te,Pb) ₃ (Cu,Fe)
Σβουαγκινσεβίτης	(Pb,Pt,Au) ₃ (P,Sn)	Μπακχορνίτης	AuPb ₂ Bi Te ₂ S ₃
Χουντσουνίτης	Au ₂ Pb		
Γουαντζιανγκίτης	AuSn		
Σουλφίδια του χρυσού		Σεληνίδια του χρυσού	
Ναγκιακίτης	Pb ₅ Au(Sb,Bi)Te ₂ S ₆	Φισεσερίτης	Ag ₃ AuSe ₂
Ουτενμπογκαρντίτης	Ag ₃ AuS ₂	Πετροβσκαίτης	AuAg(S,Se)
Κριντλείτης	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀	Πενζινίτης	(Ag,Cu) ₄ Au(S,Se) ₄
Μπακχορνίτης	AuPb ₂ BiTe ₂ S ₃		
Δευτερογενής χρυσός			
Χρυσαντιμονίτης AuSbO ₃			

Πίνακας 3-1: Ορυκτά του χρυσού και κράματα (Γραμματικόπουλος, 2005)

3.4.1 Αυτοφυής χρυσός

Οι σχηματισμοί του Au συνδέονται γενετικά συνήθως με πλουτώνιες μαγματικές εστίες, ενώ οι σχηματισμοί των Au-Ag με υποηφαιστειακές. Στην πλουτώνια ακολουθία υπάγονται οι παγκόσμιας εξάπλωσης και ενδιαφέρουσες από οικονομική άποψη, χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες. Γενικά, θεωρούνται σαν υποθερμικές κυρίως για το λόγο ότι, αρκετά συχνά, δείχνουν μεταβάσεις προς τουρμαλινικές χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες, οι οποίες σχηματίζονται κατά το πνευματολυτικό στάδιο. Αποκαλύπτονται, εξαιτίας της βαθιάς διάβρωσης, είτε σε περιοχές ορογενέσεων είτε σε περιοχές υποβάθρων με μεταμορφώτες. Το πάχος τους κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,5 - 3 m, το μήκος τους φτάνει κάποτε σε αρκετά Km, ενώ το πλάτος τους είναι γενικά

σημαντικό. Έχουν αποκαλυφθεί φλέβες, το μήκος των οποίων μετριέται σε δεκάδες ή ακόμη και σε εκατοντάδες Km, πράγμα όμως που οφείλεται, κατά πάσα πιθανότητα, σε τεκτονικά αίτια (συστοιχίες φλεβών). Μια τέτοια περίπτωση αντιπροσωπεύει η παγκόσμια γνωστή «συστοιχία φλεβών» του Mother Lode στην Καλιφόρνια, το μήκος της οποίας ξεπερνάει τα 250 Km. Η ορυκτολογική σύσταση των χρυσοφόρων χαλαζιακών φλεβών είναι γενικά απλή. Εκτός από το χαλαζία, το ποσοστό του οποίου φτάνει μέχρι και 98%, περιέχουν σουλφίδια διαφόρων μετάλλων και κυρίως σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, χαλκοπυρίτη και, κάποτε, λίγο αντιμονίτη. Ο Au παρουσιάζεται συνήθως με τη μορφή μικρών κόκκων, που είτε είναι ελεύθεροι είτε βρίσκονται σαν εγκλείσματα στους κρυστάλλους του χαλαζία, σιδηροπυρίτη ή αρσеноπυρίτη. Οι κόκκοι αυτοί δεν αποτελούνται από εντελώς καθαρό Au αλλά από κράμα, στη σύνθεση του οποίου μετέχει Ag σε ποσοστό 10-20%. Συνήθως, το ποσοστό του Au των εκμεταλλεύσιμων χαλαζιακών φλεβών κυμαίνεται μεταξύ 10-30 ppm (από Μελιδώνη, 1992).

3.4.2 Υπομικροσκοπικός χρυσός

Χρυσός υπό μορφή στερεού διαλύματος: Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για χρυσό που εντοπίστηκε σε αρσеноπυρίτες και αναφέρεται σε χρυσό μη ορατό με το οπτικό μικροσκόπιο. Αυτή η μορφή είναι δυσκατέργαστη, επειδή ο χρυσός δεν ανακτάται εύκολα με κυάνωση από τα ορυκτά ξενιστές του, όπως είναι ο σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, εναργίτης και ο χαλκοπυρίτης (Πίνακας 3-2). Ο χρυσός εμφανίζεται κατά προτίμηση σε σημαντικές συγκεντρώσεις στον αρσеноπυρίτη, όμως ο πιο κοινός ξενιστής είναι ο σιδηροπυρίτης. Αρκετές θεωρίες έχουν προταθεί για την παρουσία του χρυσού στην κρυσταλλική δομή του αρσеноπυρίτη, αλλά έχει γίνει γενικά αποδεκτό ότι βρίσκεται ως Au^+ . Επίσης παρατηρείται ότι, όταν ο σιδηροπυρίτης είναι πλούσιος σε αρσενικό, περιέχει αρκετό χρυσό (>1 ppm). Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι στα διάφορα μεταλλεύματα, τα οποία περιέχουν παραπάνω από έναν μορφολογικό τύπο σιδηροπυρίτη, ο χρυσός γενικά περιορίζεται στις λεπτόκοκκες ποικιλίες των θειούχων ορυκτών (από Δημόπουλο Ν., 2012).

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

Πίνακας 3-2: Ορυκτά φορείς του χρυσού υπό μορφή στερεού διαλύματος (Γραμματικόπουλος, 2005)

Κολλοειδής χρυσός: Με τον όρο αυτό ορίζεται ο υπομικροσκοπικός μοριακός χρυσός με μέγεθος 100-5000Å. Οι κύριοι ορυκτολογικοί φορείς του τύπου αυτού δίνονται στον Πίνακα 1-3.

Ορυκτό		Μέγιστη συγκέντρωση Au (ppm)
Σιδηροπυρίτης	FeS ₂	2.800
Οξειδία του Fe		1.200
Αρσενοπυρίτης	FeAsS	20

Πίνακας 3-3: Ορυκτά φορείς κολλοειδούς χρυσού (Γραμματικόπουλος, 2005)

Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών: Χρυσός προσροφημένος στην επιφάνεια ορυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτη, γραφίτη) ανιχνεύθηκε και εκφράστηκε ποσοτικά για πρώτη φορά με την μέθοδο φασματομετρίας μάζας. Μικροκρύσταλλοι σιδηροπυρίτη από έναν αριθμό μεταλλευμάτων διαφορετικών γεωλογικών περιβαλλόντων περιέχουν χρυσό στην επιφάνεια τους προφανώς προσροφημένο από γενετικά διαλύματα (υδροθερμικά ρευστά). Αυτή η μορφή του χρυσού μπορεί να αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό (>10%) της συνολικής περιεκτικότητας του χρυσού σε μερικά μεταλλεύματα (από Δημόπουλο, 2012).

3.5 Μεταλλεύματα χρυσού

Από γενετική άποψη, τα κοιτάσματα χρυσού κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- *Προσχωματικά*, τα οποία διαφέρουν ως προς τη σύσταση ανάλογα με τον χαρακτήρα του αρχικού υλικού και την απόσταση από την πηγή. Με αύξηση της απόστασης από την αρχική πηγή, η καθαρότητα του Au αυξάνεται επειδή ο Ag και ο Cu που συνήθως τον συνοδεύουν οξειδώνονται και καθίστανται πιο ευδιάλυτα από το χρυσό. Παράλληλα, η συνεχής μεταφορά οδηγεί σε μείωση του μεγέθους κόκκων του χρυσού. Η μικρή σκληρότητα του χρυσού δημιουργεί μικρές νιφάδες οι οποίες αποκολλώνται από τους αρχικούς κόκκους και επιπλέουν. Επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματίζονται βόλαιο καθαρού χρυσού γνωστοί ως nuggets, οι οποίοι μπορεί να έχουν βάρος ως 6kg και η δημιουργία των οποίων είναι προβληματική. Θεωρείται πιθανό, ότι η δημιουργία των nuggets λαμβάνει χώρα από απόθεση διαλελυμένου στο νερό χρυσού πάνω σε κόκκους χρυσού που βρίσκονται μέσα σε αποθέσεις.
- *Μεσοθερμικά*, τα οποία συνδέονται με θειούχα ορυκτά, τελουρίδια και χαρακτηρίζονται από πολύπλοκους ιστούς.

- *Επιθερμικά*, τα οποία δημιουργούνται σε μικρά βάθη και χαμηλές θερμοκρασίες από υδροθερμική δραστηριότητα (μετεωρικά ρευστά) που σχετίζεται με ηφαιστειότητα, ενώ χαρακτηρίζονται από χαμηλή μέχρι υψηλή θείωση.
- *Πορφυριτικά κοιτάσματα Au-Cu*, τα οποία εμφανίζουν χαμηλή περιεκτικότητα ($\text{Au} < 2 \text{ ppm}$) και χαρακτηρίζονται από διάσπαρτη μεταλλοφορία. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου τύπου κοιτάσματος είναι ότι ο χρυσός λαμβάνεται ως παραπροϊόν.

Από άποψη επεξεργασίας και ανάκτησης του μετάλλου, τα πρωτογενή μεταλλεύματα χρυσού κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- *Προσχωματικά μεταλλεύματα*: η ανάκτηση χρυσού από τα μεταλλεύματα αυτά αποτελεί ναι μεν απλή διαδικασία, αλλά είναι δυνατόν να δημιουργηθούν προβλήματα η φύση των οποίων οφείλεται σε πολλούς λόγους, όπως στη μεγάλη κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού, την ανομοιόμορφη κατανομή του χρυσού στο υλικό ή σε δυσκολίες που προέκυψαν κατά τη δειγματοληψία.
- *Μεταλλεύματα ελεύθερα λειοτρίβησης*: εμφανίζονται κυρίως σε προσχωματικά κοιτάσματα ή χαλαζιακές επιθερμικές φλέβες και από αυτά είναι δυνατή η ανάκτηση του μεγαλύτερου μέρους του χρυσού (μέχρι και 95% της ποσότητάς του) με τη διαδικασία της κυάνωσης, ενώ δεν λειοτριβείται πάνω από το 80% των $74\mu\text{m}$.
- *Οξειδωμένα μεταλλεύματα*: έχουν προέλευση από ζώνες διάβρωσης θειούχων κοιτασμάτων και η κατάλληλη διεργασία για αυτά είναι η εκχύλιση σε σωρούς, λόγω της πορώδους δομής των πετρωμάτων-ξενιστών. Αν και η μέθοδος αυτή εκχύλισης καθιστά δυνατή την οικονομική επεξεργασία μεταλλευμάτων χαμηλότερης περιεκτικότητας, συνοδεύεται συνήθως και από κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων κυανίου.
- *Μεταλλεύματα πλούσια σε άργυρο ($\text{Ag} > 10 \text{ ppm}$)*: ο άργυρος έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζει χαμηλή διαλυτότητα στο ήλεκτρο, το οποίο ως γνωστόν περιβάλλεται από ιόντα σουλφιδίων ή οξειδίων του σιδήρου που εμποδίζουν τη διαδικασία ανάκτησης χρυσού. Έτσι, ο άργυρος έχει την ικανότητα να μεταβάλει το μηχανισμό διάλυσης και συνεπώς και την μέθοδο με την οποία θα ανακτηθεί ο χρυσός ανάλογα την περίπτωση.
- *Μεταλλεύματα θειούχου σιδήρου*: στα μεταλλεύματα αυτά ο χρυσός εντοπίζεται σαν δυσδιάλυτο συστατικό στον σιδηροπυρίτη και επομένως θεωρείται απαραίτητη μια επεξεργασία για την απομάκρυνση του κρυσταλλικού πλέγματος του θειούχου ορυκτού. Αποτελούνται, επίσης, από μαρκασίτη και μαγνητοπυρίτη που καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες κυανίου και οξυγόνου, λόγω έλλειψης σταθερότητας κατά την κυάνωση. Τέλος,

ο αρσενοπυρίτης περιέχει χρυσό μέσα στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Το ορυκτό ανακτάται με διαδικασία επίπλευσης, αλλά για να απελευθερωθεί ο χρυσός είναι απαραίτητη μια καταστροφική διαδικασία, όπως η οξειδωτική εκχύλιση.

- *Μεταλλεύματα θειούχων ορυκτών του χαλκού:* χαρακτηρίζονται από μικρή περιεκτικότητα χρυσού, αλλά έχουν μεγάλα αποθέματα όπως επίσης κατέχουν και το 5-10% της παγκόσμιας παραγωγής. Όσα μεταλλεύματα χρυσού έχουν μικρότερη συγκέντρωση Cu κατά βάρος από 0,3% υφίστανται πρώτα εμπλουτισμό με επίπλευση. Τα περισσότερα ορυκτά του χαλκού είναι ευδιάλυτα σε αλκαλικά διαλύματα κυανίου.
- *Ανθρακικά μεταλλεύματα:* τα μεταλλεύματα αυτά περιέχουν οργανικό άνθρακα, υδρογονάνθρακες και χουμικά οξέα. Για να απορροφηθούν τα κυανιούχα σύμπλοκα του χρυσού από το διάλυμα, θα πρέπει πρώτα να ενεργοποιηθεί ο κρυσταλλικός γραφίτης με θέρμανση. (από Δημόπουλο Ν., 2008)

3.6 Η κατανομή του χρυσού

Η κατανομή του χρυσού στη λιθόσφαιρα συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με τα μοντέλα αποθέσεων του χρυσού. Μια ομάδα επιστημόνων υποστηρίζει την προέλευση του χρυσού από μεγάλες μάζες πετρωμάτων οι οποίες αλληλοεπιδρούν με ρευστά και άλλα πετρώματα στο βάθος του φλοιού της Γης (Kerrick, 1983; Groves and Phillips, 1987; Colvine *et al.*, 1988), ενώ άλλοι τονίζουν τη σημασία των σχετικά περιορισμένων σε αριθμό πετρογενετικών ομάδων, στις οποίες η συγκέντρωση χρυσού είναι πάνω από τα κανονικά επίπεδα (Viljoen *et al.*, 1970; Keays, 1984). Επομένως, είναι σημαντική η γνώση της μέσης περιεκτικότητας χρυσού στους διάφορους τύπους πετρωμάτων της λιθόσφαιρας, καθώς και τις πιθανές ενδεικτικές τιμές των συγκεντρώσεων για την ύπαρξη κοιτάσματος. Σύμφωνα με τους Tilling *et al.* (1973), τα μη εξαλλοιωμένα πυριγενή πετρώματα παρουσιάζουν συνήθως συγκέντρωση σε χρυσό χαμηλότερη των 5 ppb, ενώ σημειώνουν ότι σπανίως υπερβαίνουν τα 10 ppb. **Τα κοιτάσματα χρυσού μπορεί να παρουσιάζουν συγκέντρωση σε χρυσό μεγαλύτερη κατά 10^4 φορές από το μητρικό πέτρωμα, ωστόσο συγκεντρώσεις μερικών δεκάδων ppb υποδεικνύουν πιθανές διαδικασίες σχηματισμού αποθέσεων χρυσού** (R. P. Foster, 1993).

3.6.1 Κατανομή χρυσού σε πυριγενή πετρώματα

Τα πυριγενή πετρώματα ταξινομούνται σε ορογενετικά, μη ορογενετικά και πρασινωπά πυριγενή του Προκάμβριου. Τα ορογενετικά περιβάλλοντα είναι αυτά που σχετίζονται με τη σύγκλιση πλακών και συνθήκες συμπίεσης. Περιλαμβάνουν νησιωτικά τόξα και ενεργά ηπειρωτικά όρια, συμπεριλαμβάνοντας και την προσαγόμενη βάση των οφιολίθων. Τα μη ορογενετικά περιβάλλοντα περιλαμβάνουν σταθερές κρατονικές μάζες και αποκλίνοντα περιθώρια πλακών, όπου επικρατούν εκτεταμένες συνθήκες τάσεων. Η ρηγμάτωση και τα πρώιμα

στάδια ηπειρωτικής διάρρηξης συμπεριλαμβάνονται επίσης στα μη ορογενετικά περιβάλλοντα. Η συγκέντρωση χρυσού στα πυριγενή πετρώματα είναι από 0,5 ppb έως 5 ppb. Η μέση τιμή για τα φανεροζωϊκά ηφαιστειακά πετρώματα κυμαίνεται από 1,2 ppb έως 3,5 ppb (σε βασάλτες), ενώ στα πλουτώνια πετρώματα η μέση τιμή μειώνεται στα 0,5 ppb. Τα ηφαιστειακά πετρώματα του Προκάμβριου εμφανίζουν υψηλότερους μέσους όρους (4,2 ppb – 12,4 ppb) σε σχέση με τα φανεροζωϊκά ηφαιστειακά πετρώματα, ενώ σε τοπικό επίπεδο παρατηρούνται και σε μεγαλύτερες διακυμάνσεις (0,5 ppb – 37 ppb) (R. P. Foster, 1993).

3.6.2 Κατανομή χρυσού σε ιζηματογενή πετρώματα

Τα κλαστικά ιζηματογενή πετρώματα του Προκάμβριου έχουν διαχρονικά παράγει την μεγαλύτερη ποσότητα χρυσού παγκοσμίως. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η λεκάνη Witwatersrand, στη Νότια Αφρική, όπου η μέση συγκέντρωση σε χρυσό είναι στα 8 ppb. Άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η οροσειρά Jacobina, της Βραζιλίας, και τα κοιτάσματα χρυσού Tarkwa, στη Γκάνα, με μέσες τιμές 8 – 15 ppm και 1,5 – 9 ppm αντίστοιχα (Boyle, 1979). Για τα ιζηματογενή πετρώματα έχουν γίνει οι παρακάτω γενικοί ισχυρισμοί:

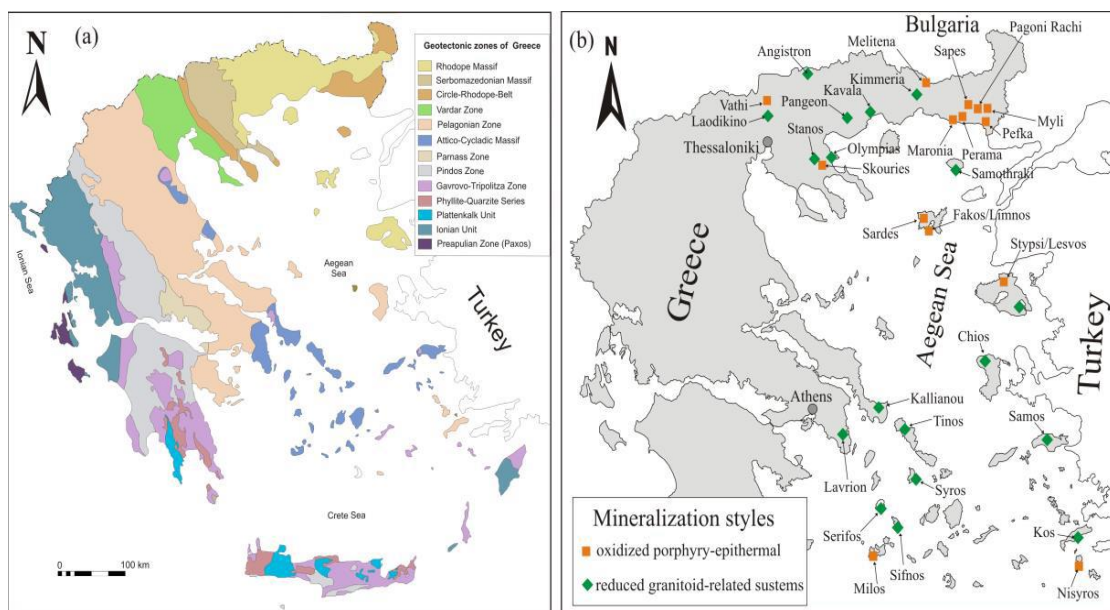
- Τα σημαντικότερα ιζηματογενή πετρώματα (κροκαλοπαγή/ψαμμίτες, αργιλικόι σχιστόλιθοι και ασβεστόλιθοι) εμφανίζουν στα χονδρόκοκκα έως μέσης κοκκομετρίας πετρώματα τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε χρυσό.
- Οι αργιλικόι σχιστοπηλόι εμφανίζουν μέση συγκέντρωση χρυσού συγκρίσιμη με αυτή των ενδιάμεσης σύστασης πυριγενών πετρωμάτων, ενώ είναι πιθανό να αντιπροσωπεύουν καλύτερα τον περιεχόμενο χρυσό των μητρικών πετρωμάτων του ανωτέρου φλοιού σε σχέση με τις άλλες κύριες τάξεις ιζηματογενών πετρωμάτων. Όπως φαίνεται στους ανθρακικούς αργιλικούς σχιστόλιθους, η υψηλή συγκέντρωση σε χρυσό μπορεί να επηρεάζεται από την φύση του περιβάλλοντος απόθεσης.
- Τα ανθρακικά ιζήματα εμφανίζουν τη χαμηλότερη συγκέντρωση χρυσού σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα ιζηματογενή πετρώματα.
- Οι προκάμβριοι σχηματισμοί σιδήρου και τα σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζουν υψηλές μεταβολές στη συγκέντρωση χρυσού. Ορισμένοι σχηματισμοί οι οποίοι είναι πλούσιοι σε σουλφίδια υπερβαίνουν τα 100 ppb σε συγκέντρωση χρυσού. Αντιθέτως, τα πετρώματα που είναι πλούσια σε οξείδια παρουσιάζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρυσού ενώ αντικατοπτρίζουν διαφορετικά περιβάλλοντα απόθεσης (R. P. Foster, 1993).

3.6.3 Κατανομή χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει στα μεταμορφωμένα πετρώματα η κινητικότητα του χρυσού σε σχέση με τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την μεταμόρφωση. Σε πολλά πετρώματα οι μέσες τιμές συγκέντρωσης 2 έως 10 ppb υποδεικνύουν ότι ο χρυσός δεν χάνεται κατά τη μεταμόρφωση. Αντιθέτως, άλλα μεταμορφωμένα πετρώματα εμφανίζουν συγκεντρώσεις σε χρυσό μεταξύ 1,5 – 3,7 ppb. Έτσι, τα πετρώματα αυτά είναι πιθανό να εμφανίζουν μειωμένη συγκέντρωση σε χρυσό συγκριτικά με τα χαμηλότερης τάξης πετρώματα κατά τις διαδικασίες μεταμόρφωσης. (R. P. Foster, 1993)

3.7 Εμφανίσεις χρυσού στην Ελλάδα

Στους ορεινούς όγκους της Ροδόπης – Σερβομακεδονικής μάζας αλλά και αυτοί της Αττικοκυκλαδικής Ζώνης αποτελούνται από πορφυριτικό χαλκό – μόλυβδο – χρυσό (Cu – Mo – Au) και από υψηλής – μέσης θείωσης επιθερμικά κοιτάσματα χρυσού – αργύρου (Au – Ag), καθώς και διάφορα άλλα πολυμεταλλικά, εμπλουτισμένα σε χρυσό εγγύτερα έως απώτερα συστήματα που σχετίζονται με διεισδύσεις (π.χ. φιλοξενούμενα σε διεισδύσεις, skarn, Pb – Zn – Ag – Au ανθρακικής αντικατάστασης, και μεταλλοφορία Carlin-type), τα οποία εν μέρει σχετίζονται με μαγματικά πετρώματα τόξου και ελέγχονται από ρήγματα αποκόλλησης και την εκταφή μεταμορφικών συμπλεγμάτων πυρήνα (Voudouris et. al., 2018).



Εικόνα 3-4:(α) Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης των Ελληνίδων, (b) θέσεις χρυσοφόρου μεταλλοφορίας στην Ελλάδα (Voudouris et. al., 2018)

3.7.1 Πορφυριτικά και επιθερμικά κοιτάσματα

Τα πορφυριτικού τύπου κοιτάσματα της βορείου Ελλάδας, τα οποία είναι εμπλουτισμένα με χαλκό (Cu), χρυσό (Au), μόλυβδο (Mo) και ρήνιο (Re), περιλαμβάνουν τις θέσεις Παγώνη Ράχη (Κίρκη), Κασσιτερά – Κώνος (Σάπες), Μύλοι στην Αισύμη, Μαρώνεια και Μελίταινα (στη Ροδόπη), Σκουριές (Χαλκιδική), Βάθη και Γερακαριό (Κιλκίς, Σερβομακεδονική μάζα), καθώς και πέντε θέσεις στα νησιά Λήμνος και Λέσβος του νοτιοανατολικού Αιγαίου (Φακός, Σαρδές, Κάσπακας, Στύνη, Πτερούντα) (Εικόνα 3-4, α). Στην Αττικοκυκλαδική ζώνη το μόνο κοιτάσμα πορφυριτικού τύπου το οποίο έχει μελετηθεί επαρκώς είναι το σύστημα μόλυβδου – βολφραμίου

(Mo – W) Πλάκα/Λαύριο. Ο χαλαζίας με τη μορφή πλέγματος φλεβιδίων φιλοξενείται από καλιούχες και/ή σερικιτικές διεισδύσεις. (Voudouris et. al., 2018)

Ο εγχώριος χρυσός σχετίζεται με τελλουρίδια χρυσού – άργυρου και θειοάλατα βισμούθιου (Bi) τα οποία απαντώνται σε α) ορυκτά βορνίτη, χαλκοπυρίτη και μαγνητίτη εντός των καλιούχων πυρήνων των συστημάτων και σε β) ορυκτά χαλκοπυρίτη και πυρίτη σε φλέβες που σχετίζονται με σερικιτική εξαλλοίωση. Σε ορισμένα πορφυριτικά κοιτάσματα της ανατολικής Ελλάδας ο μολυβδαινίτης είναι εμπλουτισμένος με ρήνιο (Re) σε μεγάλο βαθμό, ενώ και ο ρηνίτης εμφανίζεται μαζί με υψηλής ποιότητας ορυκτά. Στις Σκουριές εμφανίζονται ορυκτά της ομάδας του λευκόχρυσου σε υψηλής ποιότητας μεταλλεύματα χρυσού. Τα κοιτάσματα στις θέσεις Φακός, Σαρδές και Στύψη της Λήμνου και της Λέσβου αντίστοιχα, παρουσιάζουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με κοιτάσματα πορφυρικού χρυσού. Κατά μήκος τους του ενεργού ηφαιστειακού τόξου του νότιου Αιγαίου, τα νησιά Μήλος και Νίσυρος περιλαμβάνουν μεσαία προς υψηλή θείωση επιθερμικής μεταλλοφορίας Au – Ag, η οποία σχηματίζεται σε αβαθές υποθαλάσσιο περιβάλλον. Σε όλα τα επιθερμικά κοιτάσματα που αναφέρονται παραπάνω και τα οποία σχετίζονται με σημαντικά, κεκλιμένα κατακορύφως, κανονικά ρήγματα, ο χρυσός απαντάται μαζί με εναργίτη και Bi – χαλκογεννίτη σε υψηλής θείωσης μεταλλεύματα, ενώ εμφανίζεται μαζί με τελλουρίδια Au – Ag, Bi – θειοάλατα, Bi – χαλκογεννίτη και τεναντίτη – τετραεδρίτη σε μεσαίας θείωσης μεταλλεύματα. Ωστόσο, είναι πιθανή και η εμφάνιση βορνίτη σε επιθερμικές φλέβες στις θέσεις Κασσιτερά (Σάπες) και Παγώνη Ράχη (Voudouris et. al., 2018).

3.7.2 Εμφανίσεις χρυσού συνδεόμενες με διεισδύσεις

Η μεταλλοφορία που σχετίζεται με εμπλουτισμένα σε χρυσό πολυμεταλλικά και συνδεόμενα με διεισδύσεις συστήματα στην Ελλάδα (πέραν των αποθέσεων πορφυριτικού τύπου), περιλαμβάνει χαλαζιακές φλέβες εντός των διεισδύσεων, εγγύτερες αποθέσεις τύπου αντικατάστασης ανθρακικών σε υψηλή θερμοκρασία (τόσο σε τύπου skarn όσο και σε μη τύπου skarn συμπαγείς μάζες αντικατάστασης θειούχων), χαλαζιακές φλέβες εντός μεταμορφωμένων πετρωμάτων και Carlin type.

Το κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω παραδειγμάτων μεταλλοφορίας είναι η παρουσία ενός «πιο συμπυκνωμένου» μεταλλεύματος αποτελούμενο από πυρίτη, αρσеноπυρίτη και πυρροτίτη μαζί με χρυσό ο οποίος έχει εναποτεθεί μέσω ρευστών που φέρουν διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Σε ορισμένες περιπτώσεις, η παρουσία μαγνητίτη σε συνδυασμό με τα παραπάνω μεταλλικά ορυκτά υποδηλώνει υψηλότερες συνθήκες ρευστής θείωσης και οξειδωσης. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα χρυσοφόρων φλεβών εντός διείσδυσης υπάρχει στην Παλαιά Καβάλα. Το σύστημα επιστρωμένων χαλαζιακών φλεβών αποτελείται από χαλαζία και από μικρότερες ποσότητες αστρίου και μοσχοβίτη. Σε αυτή την περιοχή ο χρυσός είναι συνδεδεμένος με πυρίτη, θειοάλατα βισμούθιου και θειούχα τελλουρίδια βισμούθιου. Παρόμοιες εμφανίσεις

χαλαζιακών φλεβών εντοπίζονται και στα Κιμμέρια Ξάνθης. Εκεί τα θειοάλατα βισμούθιου, τα οποία είναι πλούσια σε σελήνιο (Se), σχετίζονται με τη μεταλλοφορία χρυσού σε φλέβες.

Σημαντικά κοιτάσματα τύπου αντικατάστασης ανθρακικών (skarn και μη) Fe-As-Cu-Au και Pb-Zn-Ag εντοπίζονται στην Παλαιά Καβάλα, το Παγγαίο της Καβάλας, τη Θάσο, τις Θέρμες και τα Κιμμέρια Ξάνθης, το Άγκιστρο Σερρών και τη Βροντού Δράμας, το Επτάδενδρο Ροδόπης, την Ολυμπία και το Στρατώνι Χαλκιδικής, το Λαύριο, τη Σέριφο, τη Σίφνο, τη Σύρο, την Τήνο και την Κω. Ο χρυσός σε αυτές τις περιοχές εμφανίζεται είτε ως μη ορατός μακροσκοπικά είτε ως τελουρίδια Au-Ag.

Οι χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων αποτέλεσαν την αφετηρία εκτεταμένων εκμεταλλεύσεων κοιτασμάτων χρυσού από την αρχαιότητα. Η μεταλλοφορία στις περιοχές Στανός, Κορωνούδα και Λαοδικηνό εμφανίζεται είτε κατά μήκος των επιπέδων φύλλωσης εντός της παραμορφωμένης χαλαζιακής δομής είτε μέσα στις χαλαζιακές φλέβες που κόβουν εγκάρσια τη φύλλωση σχιστόλιθων, γνέυσιων και αμφιβολιτών. Παρόμοιες φλέβες στην Αττικοκυκλαδική Ζώνη εμφανίζονται στην Καλλιανού Ευβοίας, στην περιοχή Πάνορμος στην Τήνο και στη Σίφνο, όπου οι χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες κόβουν εγκάρσια σχιστόλιθους και μάρμαρα της ενότητας του μπλε σχιστόλιθου. Στην εν λόγω περιοχή ο χρυσός σχετίζεται με ποικίλους συνδυασμούς πυρίτη, αρσеноπυρίτη, πυρροτίτη, γαληνίτη και τελλουρίδια Au-Ag και/ή θειοαλάτων του βισμούθιου (Bi) εντός των μεταλλευμάτων. Στο Στανό και τη Σύρο ο μολυβδαινίτης που εντοπίζεται δεν έχει κάποια εμφανή γενετική σχέση με γρανιτοειδή πετρώματα.

Τέλος, οι φλέβες χαλαζία – αντιμονίτη – αρσеноπυρίτη – κόκκινης σανδαράχης που εντοπίζονται στη Σάμο, τη Λέσβο, τη Χίο και την Κω στην περιοχή του ανατολικού Αιγαίου, αλλά και στην περιοχή Καλλιντέρη βορειοδυτικά της Κομοτηνής, βρίσκονται εντός μεταμορφωμένων πετρωμάτων τα οποία παρουσιάζουν χημική συγγένεια με τα κοιτάσματα τύπου Καρλήν (Voudouris et. al., 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Περιγραφή της μεθοδολογίας εντοπισμού χρυσού

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι η αναλυτική περιγραφή της εργαστηριακής διαδικασίας που εκπονήθηκε για την ανάλυση πιθανών χρυσοφόρων δειγμάτων, καθώς και την ανάκτηση του περιεχόμενου στο εκάστοτε δείγμα χρυσού. Παράλληλα με την θεωρητική ανάλυση των μεθόδων που εφαρμόστηκαν, θα παρατίθενται και τα σχετικά αποτελέσματα.

Συνοπτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν, ώστε να πραγματοποιηθούν η ανάλυση και η επεξεργασία των δειγμάτων είναι τα εξής:

- ❖ Αρχικά πάρθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα, το οποίο και προετοιμάστηκε καταλλήλως, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στις παρακάτω διεργασίες και αναλύσεις.

- ❖ Χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF)

- ❖ Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

- ❖ Κυάνωση του κάθε δείγματος με στόχο την προσρόφηση του ανακτώμενου χρυσού από τον ενεργό άνθρακα που προστίθεται κατά τη διαδικασία αυτή. Με την περάτωση της κυάνωσης το αρχικό δείγμα διαχωρίζεται σε δύο υπό-δείγματα, αυτό του ενεργού άνθρακα και αυτό του απορρίμματος.

- ❖ Πυρομεταλλουργικές διεργασίες δύο φάσεων, όπου κατά την πρώτη φάση το υπό-δείγμα ενεργού άνθρακα που συλλέχθηκε προηγουμένως τοποθετήθηκε μαζί με τα κατάλληλα πρόσθετα συστατικά σε φούρνο σύντηξης, ώστε να δημιουργηθεί μεταλλική φάση (χελώνα). Κατά τη δεύτερη φάση, τοποθετήθηκε η κάθε χελώνα σε φούρνο σύντηξης και πάλι, αυτή τη φορά, όμως, με σκοπό την απομάκρυνση του περιεχόμενου μόλυβδου. Το τελικό προϊόν της πυρομεταλλουργίας ουσιαστικά είναι ένα κράμα αργύρου και ενδεχομένως χρυσού και καλείται μεταλλική χάντρα.

- ❖ Διαλυτοποίηση των μεταλλικών χαντρών χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ (HNO_3) έως ότου σχηματιστεί ίζημα χλωριούχου αργύρου (AgCl).

- ❖ Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης για να αναλυθεί η περιεκτικότητα του εκάστοτε δείγματος σε χρυσό, αλλά και για να αναχθούν τα τελικά αποτελέσματα στην αρχική ποσότητα του κάθε δείγματος.

Στις παραγράφους που ακολουθούν, γίνεται εκτενής περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων, των μεθόδων εμπλουτισμού αλλά και των μεθόδων ανάκτησης που αναφέρθηκαν παραπάνω (από Δημόπουλο, 2008).

4.2 Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF)

4.2.1 Γενικές πληροφορίες για τις εφαρμογές των ακτίνων-X

Οι εφαρμογές ακτίνων-X είναι ευρέως διαδεδομένες στο πεδίο της χημικής ανάλυσης, καθώς χρησιμοποιούνται για την ανάλυση χημικών στοιχείων (μετάλλων και αμέταλλων) σε στερεά και υγρά δείγματα, συχνά με πολύ μικρή προκατεργασία του δείγματος. Μπορούν να διακριθούν σε δύο κύριες κατευθύνσεις:

- i. στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, όπου μελετάται κυρίως η δομή κρυσταλλικών υλικών και
- ii. στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα και η οποία είναι περισσότερο γνωστή ως XRF (X-Ray Fluorescence).

Μια σημαντική διάκριση που γίνεται συχνά με βάση τον τρόπο ανίχνευσης είναι ότι στην κρυσταλλογραφία η ανίχνευση γίνεται αφού πρώτα οι παραγόμενες από το δείγμα ακτίνες-X διαχωρισθούν με βάση το μήκος κύματος (Wavelength Dispersive, WDXRF), ενώ στην XRF ο διαχωρισμός των ακτίνων γίνεται συνήθως μέσα στον ανιχνευτή με βάση την ενέργεια που έχουν (Energy Dispersive, EDXRF) (Καλλίθρακας Ν., 2014).

4.2.2 Αρχή λειτουργίας φασματόμετρου XRF

Ένα φασματόμετρο αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

1. το τμήμα παραγωγής των ακτίνων-X (πηγή)
2. τον ανιχνευτή
3. το τμήμα καταγραφής δεδομένων

Η πηγή εκπέμπει πρωτογενείς ακτίνες, οι οποίες με τη σειρά τους προξενούν την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων από το δείγμα (φθορισμός) των οποίων η ενέργεια είναι μικρότερη από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων και είναι σε άμεση εξάρτηση με τα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ενισχύεται στον προενισχυτή και στον ενισχυτή του συστήματος. Εν συνεχεία το σήμα αυτό μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ADC (Analog to Digital Converter) και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από την ενέργεια των ακτίνων προσδιορίζεται εν τέλει το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους η σύσταση του δείγματος (ποσοτική ανάλυση) (Καλλίθρακας Ν., 2014).



Σχήμα 4.1: Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

4.2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα 14 υπό μελέτη δείγματα αναλύθηκαν σε στερεή κατάσταση υπό την μορφή λεπτής σκόνης (λειοτριβήθηκαν σε σφαιρόμυλο ώστε να προκύψει η λεπτόκοκκη σκόνη), προκειμένου να επιτευχθεί η σωστή ομογενοποίηση και να μην προκύψουν μακροσκοπικές ανομοιογένειες και σφάλματα που οφείλονται στην ανώμαλη επιφάνεια του πρωταρχικού δείγματος. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε ποσότητα (2-4g) από το κάθε δείγμα σε ειδικούς πλαστικούς κυλινδρικούς δειγματοφορείς με πυθμένα από λεπτό film. Τέλος, οι δειγματοφορείς τοποθετήθηκαν στον αυτόματο δειγματολήπτη της συσκευής.

4.2.4 Εφαρμογές και πλεονεκτήματα της μεθόδου XRF

Ορισμένες από τις εφαρμογές της XRF επιγραμματικά είναι :

- η απευθείας ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων χωρίς ειδική προκατεργασία (όπως στην παρούσα διπλωματική),
- οι απευθείας αναλύσεις στη γραμμή παραγωγής (on stream analysis),
- η ιχνοστοιχειακή ανάλυση (trace element analysis) σε υγρά δείγματα, στερεά αιωρούμενα σωματίδια ή βιολογικά δείγματα,
- η στοιχειακή μικροανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Η μέθοδος XRF είναι ευρέως διαδεδομένη και βρίσκει εφαρμογές σε πληθώρα πεδίων ακριβώς γιατί συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα με τα σημαντικότερα από αυτά να είναι:

- ♦ δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία των δειγμάτων, είτε για υγρά είτε για στερεά δείγματα,
- ♦ η ανάλυση που γίνεται στα δείγματα είναι ποιοτική και ποσοτική,
- ♦ η ποιοτική ανάλυση χαρακτηρίζεται ως γρήγορη και ακριβής διαδικασία,
- ♦ η μέθοδος διακρίνεται για την πολυστοιχειακότητά της, δηλαδή την ταυτόχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων στο ίδιο φάσμα,
- ♦ η ανάλυση που υπόκειται το δείγμα κατά την εκτέλεση της μεθόδου δε θεωρείται καταστροφική για το υπό μελέτη δείγμα.

4.3 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)

Για την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων, εφαρμόσθηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X .

4.3.1 Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X μετρούνται απευθείας τόσο οι γωνίες όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Το περιθλασίμετρο αποτελείται από τις εξής μονάδες:

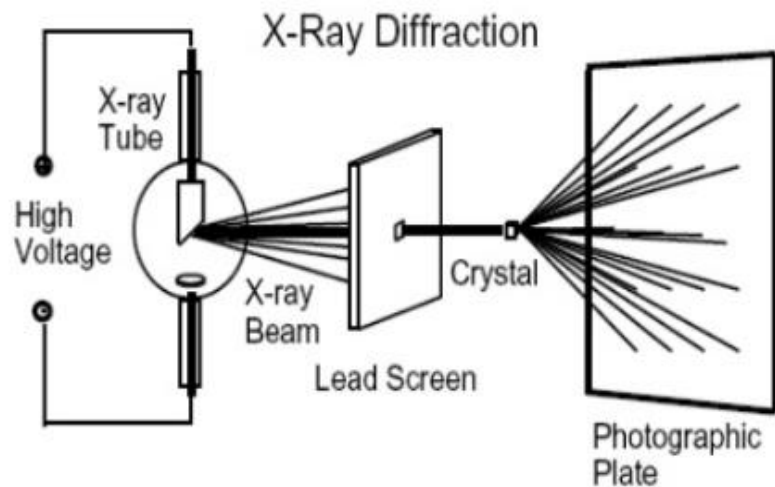
1. τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης,
2. τη λυχνία ακτίνων-X,
3. το γωνιόμετρο,
4. τον απαριθμητή των ακτίνων-X,
5. την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων,
6. τη μονάδα μικροϋπολογιστή .

Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου, ο οποίος έχει τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο αυτού του κύκλου.

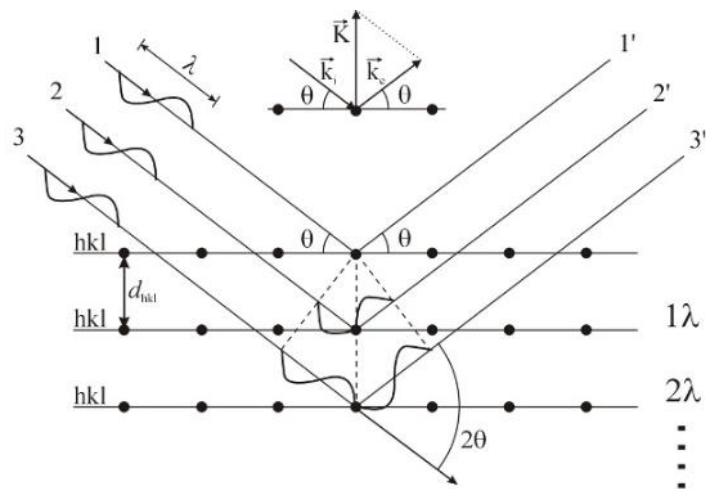
Ταυτόχρονα, ο απαριθμητής περιστρέφεται υπό σταθερή γωνιακή ταχύτητα ($\omega = 2\theta/\text{min}$) ως προς τον ίδιο άξονα και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα ίση με τη μισή της

γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, έτσι ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος, ο απαριθμητής σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Έτσι πραγματοποιείται η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, οι οποίοι βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X της λυχνίας, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg: $n \times \lambda = 2 \times d \times \sin\theta$, όπου n : η τάξη ανάκλασης, λ : το μήκος κύματος, d : η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου, θ : η γωνία πρόσπτωσης.

Τέλος, με τη μονάδα μικροϋπολογιστή γίνεται η εξ' ολοκλήρου η διαχείριση του συστήματος, όπως επίσης και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του εκάστοτε δείγματος (Μανδυλάρης Θ., 2017).



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση της περίθλασης των ακτίνων-X



4.3.2 Πειραματική διαδικασία

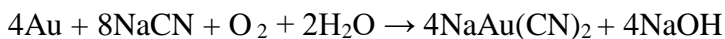
Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD), τύπου D8 της εταιρείας Brucker με λυχνία χαλκού. Τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις των 14 υπό μελέτη δειγμάτων παρατίθενται στο Παράρτημα II.

4.4 Κυάνωση - Ανάκτηση χρυσού με ενεργό άνθρακα

Κατά το στάδιο της εφαρμογής των μεθόδων στο εργαστήριο για λόγους διευκόλυνσης πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα τόσο η πλήρης εκχύλιση του περιεχόμενου στο δείγμα ελεύθερου χρυσού όσο και η πλήρης προσρόφιση του εκχυλισθέντος στο διάλυμα χρυσού από τον ενεργό άνθρακα. Παρακάτω παρατίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο των μεθόδων της κυάνωσης και της προσρόφισης, καθώς επίσης και η εφαρμογή τους κατά το εργαστηριακό στάδιο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

4.4.1 Γενικές πληροφορίες και χημικά χαρακτηριστικά της μεθόδου

Η κυάνωση είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εξαγωγή χρυσού από όλα σχεδόν τα χρυσοφόρα μεταλλεύματα. Κατά καιρούς, έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό της διαλυτοποίησης του χρυσού στο κυανιούχο διάλυμα. Γενικά, η κυάνωση περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση, η οποία είναι ευρύτερα αποδεκτή:



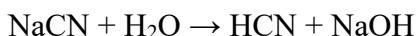
Η παραπάνω αντίδραση είναι γνωστή και ως αντίδραση του Elsner.

Η ύπαρξη του οξυγόνου στο σύστημα είναι αναγκαία γιατί αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη διαλυτοποίηση του χρυσού. Συνήθως, ως πηγή οξυγόνου χρησιμοποιείται ο ατμοσφαιρικός αέρας. Η αναγκαία ποσότητα του διαλυμένου στο κυανιούχο διάλυμα οξυγόνου εξαρτάται από τη συγκέντρωση κυανίου. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις κυανίου, η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου δεν επηρεάζει το ρυθμό διάλυσης του Au. Αντίθετα, σε υψηλές συγκεντρώσεις κυανίου, όπου ο

ρυθμός διάλυσης γίνεται ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του κυανίου, ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του O_2 . (από Ταξιάρχου, 1991)

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Au αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης κυανίου στο διάλυμα μέχρι μια ορισμένη συγκέντρωση, πάνω από την οποία γίνεται ανεξάρτητος. Σε ατμοσφαιρική πίεση, η βέλτιστη συγκέντρωση κυανίου είναι περίπου 0.05g NaCN/l.

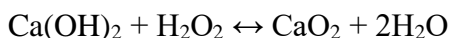
Κατά την προσθήκη του NaCN σε νερό, το NaCN υδρολύεται, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το παραγόμενο HCN είναι πολύ ασθενές οξύ και διίσταται μόνο μερικώς, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των κυανιόντων στο διάλυμα να μειώνεται σημαντικά. Επίσης, το HCN είναι ιδιαίτερα τοξικό και επικίνδυνο δηλητήριο. Η υδρόλυση αυτή μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη βάσης. Έτσι, πριν από την προσθήκη του NaCN στο σύστημα είναι απαραίτητη η προσθήκη βάσης, ώστε το pH του συστήματος να γίνει 10.5-11.5. Με την προσθήκη βάσης :

- i. Αποτρέπεται η απώλεια των κυανιόντων λόγω υδρόλυσης.
- ii. Αποτρέπεται η απώλεια κυανιόντων λόγω της αντίδρασης με το CO_2 της ατμόσφαιρας.
- iii. Εξουδετερώνονται όξινα συστατικά του νερού, όπως άλατα του δισθενή και τρισθενή σιδήρου, πριν χρησιμοποιηθεί στο κύκλωμα της κυάνωσης.
- iv. Εξουδετερώνονται όξινα συστατικά του μεταλλεύματος, όπως FeS_2 .
- v. Εξουδετερώνονται όξινα συστατικά που προκύπτουν από τη διαλυτοποίηση, μέσω του κυανίου, διαφόρων ορυκτών του μεταλλεύματος.
- vi. Υποβοηθάται η καταβύθιση λεπτομερέστατων κόκκων του μεταλλεύματος, έτσι ώστε να διευκολύνεται ο διαχωρισμός του κυοφορούντος διαλύματος από το στερεό υπόλειμμα της κυάνωσης.
- vii. Αποτρέπεται ο σχηματισμός αδιάλυτου AuCN: $2Au + 2HCN + O_2 \leftrightarrow 2AuCN + H_2O_2$

Η βάση που χρησιμοποιείται συνήθως κατά την κυάνωση του Au είναι $Ca(OH)_2$. Έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη $Ca(OH)_2$ στο κυανιούχο διάλυμα μειώνει το ρυθμό διαλυτοποίησης του χρυσού. Δοκιμές έδειξαν ότι η μείωση αυτή δεν οφείλεται ούτε σε μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου ούτε στην παρουσία των ιόντων ασβεστίου. Ο Habashi αποδίδει την επίδραση του $Ca(OH)_2$ στο σχηματισμό υπεροξειδίου του ασβεστίου, σύμφωνα με την αντίδραση:



4.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της κυάνωσης

Η απόδοση της κυάνωσης επηρεάζεται σημαντικά από διάφορα ορυκτά που ενυπάρχουν στο χρυσοφόρο μετάλλευμα. Ο πυρροτίνης (και, σε μικρότερο βαθμό, ο σιδηροπυρίτης), τα ορυκτά του Cu, Zn, As και Sb αντιδρούν με τα κυανιούχα διαλύματα και σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα, με αποτέλεσμα την κατανάλωση κυανίου, τη μείωση της ενεργότητας του κυανίου και τη μείωση της διαλυτοποίησης του Au.

Τέλος, η απόδοση της κυάνωσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Η θέρμανση του συστήματος κατά τη διάρκεια της κυάνωσης, επιδρά στο ρυθμό διάλυσης του χρυσού με δύο τρόπους. Πρώτον, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ενεργότητα του διαλύματος και, επομένως, το ρυθμό διαλυτοποίησης. Δεύτερον, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μειώνεται, καθώς η διαλυτότητα των αερίων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά τη διάλυση του χρυσού σε διάλυμα με 0.25% NaCN η βέλτιστη θερμοκρασία είναι περίπου 85°C, παρά το γεγονός ότι στη θερμοκρασία αυτή η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα είναι περίπου μισή έναντι της αντίστοιχης συγκέντρωσης στους 25°C (από Ταξιάρχου, 1991)

4.4.3 Πλεονεκτήματα(+) και μειονεκτήματα(-) της μεθόδου

+ Το NaCN είναι το σημαντικότερο αντιδραστήριο για την εκχύλιση του χρυσού, λόγω των πολύ υψηλών ανακτήσεων που επιτυγχάνονται με αυτό σε μια μεγάλη ποικιλία μεταλλευμάτων και του χαμηλού κόστους.

+ Παρά το γεγονός ότι το NaCN είναι δηλητηριώδες, η μέχρι τώρα χρησιμοποίηση του στις υψηλές τιμές pH που απαιτούνται κατά την κυάνωση έχει αποδειχθεί ασφαλής από βιομηχανική και περιβαλλοντική άποψη.

+ Μπορούν να επιτευχθούν υψηλές ανακτήσεις χρυσού με αραιά κυανιούχα διαλύματα.

- Παρά το γεγονός ότι τα ιόντα CN^- αποτελούν ένα ισχυρό διαλυτικό μέσο για τον Au και τον Ag, δεν προκαλούν εκλεκτική διαλυτοποίηση και σχηματίζουν σύμπλοκα με τα περισσότερα μεταλλικά ιόντα.

- Οι ρυθμοί διάλυσης του χρυσού που επιτυγχάνονται κατά την κυάνωση είναι σχετικά χαμηλοί. Για αυτό το λόγο, η βιομηχανία μελετά εναλλακτικές αντιδράσεις εκχύλισης χρυσού, ώστε να εξασφαλίζονται υψηλοί ρυθμοί εκχύλισης και υψηλές ανακτήσεις χρυσού.

- Ο αριθμός των αντιδραστηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί για το κυάνιο στην εκχύλιση του χρυσού είναι πολύ μικρός. Τα περισσότερα από αυτά είναι κατάλληλα για την κατεργασία μόνο των δυσκατέργαστων χρυσοφόρων μεταλλευμάτων.

4.4.4 Προσρόφηση

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα υλικό που παρουσιάζει πολύ υψηλό πορώδες. Για να ενεργοποιηθεί ο άνθρακας θα πρέπει να θερμανθεί σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται στους 800-1000 °C, σε μέτρια ατμόσφαιρα οξειδωτικών αερίων, όπως το CO₂, ο ατμός ή το μίγμα αέρα-ατμού και αέρα CO₂. Με την ελεγχόμενη καύση καίγονται τα πιο ενεργά συστατικά της δομής του άνθρακα και κατά συνέπεια αναπτύσσονται πόροι και αυξάνεται σημαντικά η επιφάνεια του ενεργού προϊόντος.

Τα σύμπλοκα χρυσού-χλωρίου ή χρυσού-κυανίου παρουσιάζουν μεγάλη τάση προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα. Η προσρόφηση πραγματοποιείται με διάχυση στους πόρους και τα ενεργά σημεία του άνθρακα.

Το γεγονός ότι ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά πολύτιμα μέταλλα από τα διαλύματα τους είχε δημοσιευθεί από τον Lazowski το 1847. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ξυλάνθρακας σε κάποια μεταλλουργική διαδικασία με σκοπό την εξαγωγή χρυσού μετά από χλωρίωση. Συγκεκριμένα, ο χρυσός διαλυτοποιούταν με αέριο χλώριο και στη συνέχεια φιλτράρονταν διαμέσου ξυλάνθρακα. Η χρήση του ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση του διαλυτοποιημένου χρυσού χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Johnston το 1897, αφού βρέθηκε ότι η διαδικασία της ενεργοποίησης του άνθρακα με θερμική επεξεργασία δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ικανότητα προσρόφησης.

Το 1934, στο πανεπιστήμιο της Αριζόνα, ο Chapman ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον άνθρακα κατευθείαν μέσα στον πολφό εκχύλισης, σαν πρώτο στάδιο για την ανάπτυξη της διαδικασίας CIP “carbon in pulp”. Το 1973 ένα πιλοτικό πρόγραμμα με δυναμικότητα λειτουργίας πάνω από 2000 τόνους την ημέρα άλλαξε ριζικά την εικόνα της διαδικασίας CIP από μια μικρής κλίμακας πειραματική διαδικασία σε μια βιώσιμη υψηλής δυναμικότητας διαδικασία. Η διαδικασία CIP γενικά χρησιμοποιείται σε κοιτάσματα χαμηλής περιεκτικότητας, αν και μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί σε εμπλουτισμένα συμπυκνώματα. Δημιουργείται πολφός στον οποίο προστίθεται το λειοτριβημένο μετάλλευμα καθώς και υδροξείδιο του ασβεστίου, κυανιούχο νάτριο ή κάλιο για την εκχύλιση του χρυσού, η οποία πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Μετά το στάδιο της εκχύλισης, ο πολφός οδηγείται στο στάδιο της προσρόφησης. Κατά το στάδιο αυτό προστίθεται και ο χονδρόκοκκος σε σχέση με την κοκκομετρία του μεταλλεύματος ενεργός άνθρακας για την προσρόφηση σε αυτόν του εκχυλισθέντος χρυσού. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαχωρισμός του χονδρόκοκκου άνθρακα από τον πολφό, ο οποίος οδηγείται σε ειδικές συσκευές όπου χρησιμοποιείται ένα ζεστό διάλυμα από NaCN και NaOH με σκοπό την εκχύλιση των ευγενών μετάλλων που περιέχει. Τέλος ο άνθρακας, αφού έχει απαλλαγεί από το φορτίο των πολύτιμων μετάλλων που περιείχε, αναγεννάται σε ειδικούς κλιβάνους, ενεργοποιείται ξανά οπότε και επαναχρησιμοποιείται.

Η διαδικασία CIP αντιπροσωπεύει την πιο πρόσφατη αποδεδειγμένη τεχνολογία για την ανάκτηση χρυσού που χρησιμοποιήθηκε σε αρκετά μεγάλη κλίμακα, αν και τα τελευταία χρόνια εμφανίζονται αντιδράσεις για την εμφάνιση περιβαλλοντικών προβλημάτων από την χρήση του κυανίου (από Παντελάκη, 2001).

4.4.5 Προετοιμασία δειγμάτων

Για κάθε ένα από τα 14 δείγματα που μελετήθηκαν, εκπονήθηκε η ακόλουθη διαδικασία προετοιμασίας:

Αρχικά, επιλέχθηκαν δείγματα της τάξης του 1kg. Το κάθε δείγμα πέρασε από τον σιαγονωτό σπαστήρα δύο φορές , πρώτα στο μέγιστο άνοιγμά του και εν συνεχεία στο ελάχιστο δυνατό άνοιγμα του. Επειδή, όμως, έπρεπε κάθε δείγμα να έχει μέγιστο μέγεθος 560μm, κρίθηκε αναγκαία η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των κόκκων. Έτσι, αμέσως μετά έγινε χρήση του σπαστήρα περιστρεφόμενων δίσκων για το κάθε ένα από τα δείγματα και στη συνέχεια απλή κοσκίνιση με κόσκινο οπών 560μm. Το συγκρατούμενο κλάσμα του εκάστοτε δείγματος συλλέχθηκε και απομονώθηκε, ώστε να μειωθεί περεταίρω η κοκκομετρία του. Για το σκοπό αυτό, εφαρμόστηκε η μέθοδος λειοτρίβισης με τη χρήση του πλανητικού μύλου αφενός γιατί το συγκρατούμενο κλάσμα κάθε δείγματος δεν ξεπερνούσε τα 150-200g και αφετέρου διότι είναι μια ταχύτατη μέθοδος λειοτρίβισης. Το τελικό προϊόν ελεγχόταν στο κόσκινο οπών 560μm, ώστε να επιβεβαιωθεί η κοκκομετρία του και κατόπιν τούτου επιστρεφόταν στο υπόλοιπο δείγμα.



Εικόνα 4-1: Δείγμα “Καλλιμράνης” νο.8 πριν εισέλθει στο σιαγονωτό σπαστήρα



Εικόνα 4-2: Δείγμα “Καλλιμάρας” νο.8 μετά την είσοδό του στο σιαγονωτό σπαστήρα (μέγιστο δυνατό άνοιγμα)

4.4.6 Εφαρμογή κυάνωσης - προσρόφησης

Τα 14 δείγματα που επιλέχθηκαν για μελέτη, υποβλήθηκαν στην παρακάτω διαδικασία:

Κάθε δείγμα βάρους 1kg προστέθηκε σε 3lt νερό, σχηματίζοντας πολφό πυκνότητας ίσης με 33%. Στον πολφό αυτό έγινε προσθήκη 7,5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ώστε να ρυθμιστεί το pH σε επιθυμητό επίπεδο, δηλαδή να είναι περίπου ίσο με 11. Αφού ρυθμίστηκε το pH, προστέθηκε στον πολφό 4,5g NaCN, το οποίο αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 1500ppm NaCN στο διάλυμα εκχύλισης και σε 4,5kg NaCN ανά τόνο μεταλλεύματος. Η αυξημένη αρχική συγκέντρωση του κυανιούχου νατρίου (NaCN) στον πολφό κυάνωσης αποσκοπεί στην αποφυγή ελλείματος κυανίου, ώστε να μην τίθεται θέμα προσθήκης απαιτούμενης ποσότητας. Έπειτα, έγινε προσθήκη 50g ενεργού άνθρακα (κοκκομετρίας+1mm) στον πολφό, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση του εκχυλισθέντος χρυσού. Τέλος, ο πολφός τοποθετήθηκε σε κυλινδρική φιάλη, η οποία δεν αναδεύθηκε για 24 ώρες και στη συνέχεια περιστρεφόταν για ένα 24ωρο.

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία της κυάνωσης, οι φιάλες με τον πολφό ανοίγονταν προσεχτικά και γινόταν προσθήκη 500ml υποχλωριώδους νατρίου, ώστε να εξουδετερωθούν τυχόν ιόντα κυανίου αλλά και να αποφευχθεί η δημιουργία υδροκυανίου. Μετά χρησιμοποιώντας κόσκινο 800μm, κοσκινίστηκε ο πολφός με αποτέλεσμα το διαχωρισμό του σε δύο κλάσματα. Το ένα ήταν το συκρατούμενο κλάσμα το οποίο αποτελούταν από τον ενεργό άνθρακα με αρχική

κοκκομετρία +1mm και το άλλο ήταν το διερχόμενο κλάσμα, δηλαδή το απόρριμμα της κυάνωσης που είχε κοκκομετρία 560μm. Έτσι, γίνεται αντιληπτός και ο λόγος προετοιμασίας των δειγμάτων, δηλαδή ο έλεγχος της κοκκομετρίας τους.

Ουσιαστικά, με το πέρας της κυάνωσης το κάθε δείγμα χωριζόταν σε δύο υποδείγματα, αυτό του ενεργού άνθρακα όπου και βρισκόταν ο ανακτώμενος χρυσός και αυτό του απορρίμματος της κυάνωσης στο οποίο παρέμενε ο υπόλοιπος χρυσός.

4.5 Πυρομεταλλουργικές Διεργασίες

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές πυρομεταλλουργικές διεργασίες, με σκοπό την αφαίρεση όσο το δυνατόν περισσότερων χημικών στοιχείων από το εκάστοτε δείγμα, ώστε να απομείνει ο πιθανός περιεχόμενος χρυσός τελικά. Η πρώτη διεργασία που εφαρμόστηκε είναι η αναγωγική τήξη κατά την οποία πραγματοποιείται απομάκρυνση όλων των στοιχείων εκτός του μόλυβδου και των ευγενών μετάλλων. Αφού γίνει ο διαχωρισμός αυτός, λόγω βαρύτητας στο τήγμα, το βαρύτερο τμήμα σχηματίζει τη λεγόμενη μεταλλική “χελώνα”, η οποία αποτελείται κυρίως από μόλυβδο. Ακολούθως, εφαρμόστηκε οξείδωση με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του μόλυβδου και τη δημιουργία “χάντρας”, η οποία αποτελείται από τα ευγενή μέταλλα.

4.5.1 Αναγωγική τήξη

Κατά την αναγωγική τήξη το μέταλλευμα ανάγεται και τήκεται μέσα σε κατάλληλο κλίβανο, όπου εν τέλει διαχωρίζεται η μεταλλική φάση από τη σκωρία. Τα κυριότερα μέσα αναγωγής που χρησιμοποιούνται είναι ο στερεός άνθρακας (C) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), ενώ κάποιες φορές χρησιμοποιούνται και ορισμένα μέταλλα (π.χ. Al, Mg, Fe) ή αμέταλλα (π.χ. Si, P, S, H₂) ή σύμπλοκα (π.χ. CN).

Ανάλογα με το πόσο έντονες είναι οι αναγωγικές συνθήκες, η αναγωγική τήξη κατηγοριοποιείται σε:

- i. Ελαφρώς αναγωγική τήξη, όπου η θερμοκρασία φτάνει μέχρι και τους 300°C, εμφανίζει χαμηλή περιεκτικότητα CO στα καυσαέρια (10-20%) και υψηλή περιεκτικότητα FeO στη σκωρία (30-40%).
- ii. Μετρίως αναγωγική τήξη, με την θερμοκρασία να κυμαίνεται μεταξύ 300-350°C, την περιεκτικότητα CO στα καυσαέρια να φτάνει 15-25% και την περιεκτικότητα FeO στη σκωρία να φτάνει 10-20%.
- iii. Λίαν αναγωγική τήξη, η οποία επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες 700-900°C, παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα CO στα καυσαέρια (20-35%) και μικρότερη περιεκτικότητα FeO στη σκωρία (1-2%).

iv. Έντονα αναγωγική τήξη, κατά την οποία η θερμοκρασία ξεπερνά τους 900°C, τα καυσάεργια αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από CO και στη σκωρία συναντώνται μόνο ίχνη από FeO.

Για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκε έντονα αναγωγική τήξη σε θερμοκρασία 950°C. Προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης τήξη όλων των συστατικών, τα δοχεία που είχαν τοποθετηθεί τα δείγματα παρέμεναν μέσα στο κλίβανο υπό την θερμοκρασία αυτή για παραπάνω από μια ώρα.

4.5.2 Οξείδωση μολύβδου

Με την περάτωση της αναγωγικής τήξης το προϊόν που προκύπτει από κάθε δείγμα καλείται μεταλλική “χελώνα” και περιέχει πολύ υψηλό ποσοστό μολύβδου, ο οποίος είχε προστεθεί προηγουμένως ώστε να επιτευχθεί ο βαρυτικός διαχωρισμός της μεταλλικής φάσης.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του δείγματος σε χρυσό καθίσταται εφικτός αφού πρώτα απομακρυνθεί ο μολύβδος από αυτό. Η διαδικασία της οξείδωσης σε θερμοκρασία 950°C είναι αυτή που πετυχαίνει τον παραπάνω διαχωρισμό. Οι μεταλλικές “χελώνες” τοποθετούνται σε ειδικά δοχεία κατασκευασμένα από προσροφητικό υλικό, έτσι ώστε ο μολύβδος είτε να ρευστοποιείται και εν συνεχεία να απορροφάται από αυτά είτε να ατμοποιείται και μετά να διαφεύγει στην ατμόσφαιρα.

Το τελικό προϊόν που προκύπτει μετά το πέρας της διαδικασίας της οξείδωσης είναι μια μεταλλική “χάντρα”, η οποία αποτελείται από τον προστιθέμενο κατά την αναγωγική τήξη άργυρο και τον χρυσό που ενδεχομένως να περιέχεται στο αρχικό δείγμα.

4.5.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση των δειγμάτων του ενεργού άνθρακα αλλά και για να υπολογιστεί η περιεκτικότητά τους σε χρυσό, καθίσταται απαραίτητη η απομόνωση της μεταλλικής φάσης κάθε δείγματος μέσω της διαδικασίας της αναγωγικής τήξης. Για την σωστή εκτέλεση της διαδικασίας αυτής, είναι αναγκαία η χρήση ορισμένων συλλιπασμάτων. Ο ρόλος τους καθώς και ο υπολογισμός του επιθυμητού βάρους για κάθε ένα από αυτά επεξηγείται ακολούθως:

- i. Σόδα (Na_2CO_3), ώστε να ρυθμιστεί η ευτηκτότητα της σκωρίας και βάρος ίσο με αυτό του δείγματος του μεταλλεύματος.
- ii. Λιθάργυρος (PbO), για να αυξηθεί η ρευστότητα της σκωρίας καθώς και για να δημιουργηθεί η απαραίτητη μεταλλική φάση.

iii. Πυρίτιο (SiO_2) λειοτριβημένο, προκειμένου να εξουδετερωθούν τα όξινα οξείδια που περιέχονται στο μέταλλευμα και στα προσθετικά.

iv. Βόρακας ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), ώστε να αυξηθεί η ευτηκτότητα και σε ίση αναλογία με το απαιτούμενο πυρίτιο.

v. Νιτρικό κάλιο (KNO_3), το οποίο προστίθεται σαν οξειδωτικό μέσο επειδή ο άνθρακας είναι έντονα αναγωγικός.

vi. Silver alloy, το οποίο αποτελείται από 10% w/w νιτρικό άργυρο (AgNO_3) σε σόδα (Na_2CO_3) και είναι απαραίτητο για να δημιουργηθεί επαρκής ποσότητα μεταλλικής φάσης ευγενών μετάλλων χρυσού και αργύρου (χάντρα), αφού προηγηθεί η οξείδωση του περιεχόμενου μόλυβδου στη “χελώνα”.

Γνωρίζοντας τα παραπάνω στοιχεία για τα συλλιπάσματα, αρχικά παρασκευάστηκε το βασικό φορτίο το οποίο αποτελείτο από 440g λιθάργυρο (PbO), 150g σόδα (Na_2CO_3), 70g βόρακα και 70g πυρίτιο λειοτριβημένο. Έπειτα, από κάθε δείγμα επιλέχθηκαν 4g άνθρακα τα οποία λειοτριβήθηκαν σε πλανητικό μύλο και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με 120g βασικό φορτίο, 14,5g πυρίτιο λειοτριβημένο, 13,5g νιτρικό κάλιο (KNO_3) και 1g silver alloy.

4.5.4 Εφαρμογή αναγωγικής τήξης - οξείδωσης μόλυβδου

Σε πρώτο στάδιο εφαρμόστηκε η διαδικασία της αναγωγικής τήξης κατά την οποία τα πληρωμένα με τα δείγματα κύπελλα τοποθετήθηκαν σε φούρνο σύντηξης, ο οποίος είχε προθερμαθεί για περίπου δύο ώρες και είχε θερμοκρασία 950°C . Τα δείγματα παρέμειναν για περίπου μιάμιση ώρα στον φούρνο, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η πλήρης τήξη του υλικού. Με την περάτωση του χρονικού αυτού διαστήματος, άνοιξε ο φούρνος και με τη χρήση ειδικής μονωτικής λαβίδας μεγάλου μήκους κάθε δείγμα χυτεύονταν σε ειδικά μεταλλικά καλούπια κωνικού σχήματος. Μετά από λίγη ώρα το μίγμα στο κάθε καλούπι έπηξε και στην κορυφή του κώνου συγκεντρωνόταν η μεταλλική “χελώνα” που αποτελείτο από μόλυβδο (Pb), χρυσό (Au) και άργυρο (Ag), ενώ πάνω από την μεταλλική φάση συγκεντρωνόταν και τελικά στερεοποιούνταν η σκωρία.

Για να διαχωριστούν οι δύο αυτές φάσεις, δηλαδή η σκωρία (υαλώδης μορφή) από την μεταλλική “χελώνα”, χρησιμοποιήθηκε σφυρί για την θραύση της σκωρίας και εν τέλει την απομάκρυνση της “χελώνας”. Η μεταλλική φάση, η οποία απομακρύνθηκε και συλλέχθηκε προηγουμένως, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναλυτικές μετρήσεις, διότι η μεγάλη συγκέντρωση μόλυβδου που περιέχεται στη “χελώνα” το καθιστά αδύνατο. Για να απομακρυνθεί ο μόλυβδος από την μεταλλική φάση, οι “χελώνες” που συλλέχθηκαν πριν τοποθετούνται αυτή τη φορά σε πυρίμαχα προσροφητικά δοχεία τα οποία εισάγονται ξανά στον φούρνο σύντηξης (950°C) για ακόμα μία ώρα. Έτσι, με την διαδικασία αυτή οξειδώθηκε ο μόλυβδος και τελικά απομακρύνθηκε από τη μεταλλική φάση είτε σαν ατμός μέσω του απαγωγού του φούρνου είτε σαν ρευστό το οποίο προσροφάται από το δοχείο.

Το αποτέλεσμα της οξείδωσης του μόλυβδου ήταν μια μεταλλική χάντρα, η οποία αποτελείτο από τον προστιθέμενο κατά τη σύντηξη άργυρο και τον χρυσό που πιθανώς περιέχεται στο εκάστοτε δείγμα. (από Δημόπουλο, 2008)



Εικόνα 4-3: Χύτευση δειγμάτων σε μεταλλικά κωνικά καλούπια



4.6 Διαλυτοποίηση χαντρών Ag-Au

Για να επιτευχθεί ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, δηλαδή η ανάλυση των δειγμάτων ως προς την περιεκτικότητά τους σε χρυσό, είναι απαραίτητη η μετατροπή της μορφής των δειγμάτων σε διαλύματα. Επομένως, οι χάντρες που προέκυψαν από τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες έπρεπε να υποστούν διαλυτοποίηση. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε πυκνό νιτρικό οξύ για την διαλυτοποίηση.

Αρχικά, τοποθετήθηκε η μεταλλική χάντρα για κάθε δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 10ml και στη συνέχεια προστέθηκε σε αυτήν 0,8ml νιτρικού οξέος (50% HNO_3). Έπειτα, οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο στους 100°C για περίπου 25 λεπτά, όπου κατά το χρονικό αυτό διάστημα οι χάντρες οξειδώνονται μέχρις ότου διαλυτοποιηθούν τελείως. Ουσιαστικά, με τη διαλυτοποίηση της χάντρας διαλύεται και ο προστιθέμενος άργυρος. Εν συνεχεία, και αφού οι φιάλες απομακρυνθούν από το υδατόλουτρο γίνεται προσθήκη 1,2ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (37% HCl). Έτσι, δημιουργείται ένα χαρακτηριστικό λευκό ίζημα στον πυθμένα της εκάστοτε φιάλης, το οποίο αφού καθιζάνει γίνεται μεταφορά των διαλυμάτων σε πλαστικές φιάλες με τη χρήση διηθητικού χαρτιού, ώστε να απομακρυνθεί επιτυχώς το ίζημα.

4.7 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Αν και το φαινόμενο της ατομικής απορρόφησης παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Wollaston και Fraunhofer οι οποίοι παρατήρησαν σκοτεινές γραμμές στο ηλιακό φάσμα και εξηγήθηκε από τους Kirchhoff και Bunsen τον 19ο αιώνα, μόνο το 1955 ο Walsh στην Αυστραλία και ο Alkemade Milatz στην Ολλανδία πρότειναν τη χρήση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης για την ανάλυση μετάλλων. Είχε προηγηθεί, από τον Malinowski το 1912, η μέτρηση της απορρόφησης των ατμών του υδραργύρου σε συνάρτηση με την συγκέντρωσή του, ενώ το 1914 κατασκευάστηκε η λάμπα κοίλης καθόδου, βασική πηγή ακτινοβολίας για τις αναλύσεις με την μέθοδο ατομικής απορρόφησης. Το πρώτο εμπορικό όργανο έκανε την εμφάνισή του το 1959 και μέχρι το 1960 η συγκεκριμένη μέθοδος είχε ήδη γίνει αποδεκτή σαν μία ιδιαίτερα αξιόπιστη μέθοδος ανάλυσης.

4.7.1 Αρχή λειτουργίας μεθόδου

Οι βασικές αρχές στις οποίες βασίζεται η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης μπορούν να διατυπωθούν ως εξής:

i. Όλα τα άτομα μπορούν να απορροφούν ή να εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στη φασματοσκοπία απορρόφησης τα άτομα που απορροφούν ακτινοβολία βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Όταν ένα άτομο συγκεκριμένου στοιχείου βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση και κατόπιν απορροφήσει ακτινοβολία, τότε λέγεται ότι μεταπίπτει σε μία διεγερμένη κατάσταση. Εξακολουθεί, βέβαια, να είναι ένα άτομο, αλλά σε αυτήν τη νέα κατάσταση περικλείει περισσότερη ενέργεια από πριν. Συνήθως το ποσόν της ενέργειας που απορροφάται από ένα άτομο μετρείται με βάση την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης.

ii. Τα μήκη κύματος στα οποία απορροφάτε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο. Δηλαδή, εάν ένα δείγμα που περιέχει χαλκό, μόλυβδο και μαγγάνιο εκτεθεί σε χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται από πηγή χαλκού, τότε μόνο τα άτομα του χαλκού θα απορροφήσουν αυτή την ακτινοβολία. Συνήθως το ποσόν της απορροφούμενης ενέργειας από ένα άτομο μετρείται με βάση την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Κάθε μετάπτωση από τις διάφορες ηλεκτρονιακές στάθμες χαρακτηρίζεται από διαφορετική ενέργεια η οποία αντιστοιχεί σε διαφορετικό μήκος κύματος. Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ενδιαφέρουν οι μεταπτώσεις εκείνες που ξεκινούν από την θεμελιώδη κατάσταση και καταλήγουν σε μία διεγερμένη. Στο ατομικό φάσμα ενός στοιχείου οι μεταπτώσεις αυτές αντιστοιχούν στις ονομαζόμενες γραμμές συντονισμού.

iii. Το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των απορροφούντων ατόμων στο δείγμα. Δηλαδή και για την περίπτωση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης ισχύει ο θεμελιώδης νόμος της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των Beer και Lambert: $-\log I/I_0 = \epsilon bc = A$, όπου I/I_0 η διαπερατότητα (transmission) και A η απορρόφηση. Για την ποσοτική ανάλυση με τις μεθόδους φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, μετρείται πρώτα η απορρόφηση μιας σειράς προτύπων διαλυμάτων των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή, κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς και κατόπιν μετρούνται οι απορροφήσεις των αγνώστων δειγμάτων και συγκρίνονται με εκείνες των προτύπων (από Δημόπουλο, 2008.)

4.7.2 Φασματόμετρο

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα:

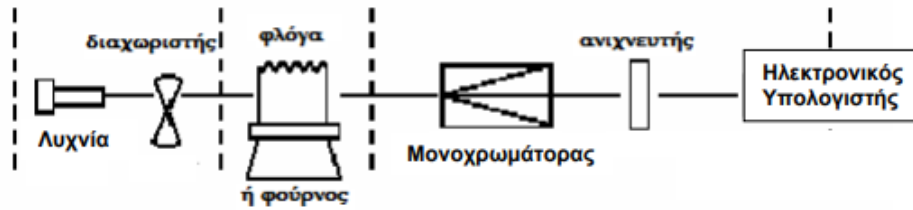
1. Μία πηγή ακτινοβολίας, η οποία εκπέμπει σε μήκη κύματος χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο που πρόκειται να αναλυθεί. Συνήθως η πηγή αυτή είναι μία λυχνία κοίλης καθόδου.

2. Ένα ατομοποιητή για την δημιουργία ελεύθερων ατόμων. Η ατομοποίηση μπορεί να γίνει είτε σε υψηλές θερμοκρασίες (φλόγα, φούρνος γραφίτη) ή με ψυχρό ατμό (τεχνική ψυχρού ατμού συνεχούς ροής).

3. Ένα μονοχρωμάτορα για την επιλογή και απομόνωση μιας στενής περιοχής από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία.

4. Έναν ανιχνευτή για τη μέτρηση του ποσοστού της ακτινοβολίας, την μετατροπή της ακτινοβολίας σε σήμα, αλλά και την ενίσχυση του σήματος αυτού.

5. Ηλεκτρονικό όργανο (ηλεκτρονικός υπολογιστής) που περιλαμβάνει πρόγραμμα καταγραφής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 4-5: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων ενός φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Αποτελέσματα εργαστηριακών μεθόδων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μεθόδων που εκπονήθηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία. Αναλυτικότερα, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μεθόδους φασματομετρίας (XRF) και περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD), καθώς επίσης και τα τελικά αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

5.2 Αποτελέσματα φασματομετρίας ακτινών-X (XRF)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις που προέκυψαν με τη μέθοδο XRF, όπου στον πρώτο πίνακα είναι καταχωρημένα τα αποτελέσματα όπως αυτά προέκυψαν από την εργαστηριακή μελέτη, ενώ στον δεύτερο πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα κατόπιν επεξεργασίας. Ουσιαστικά, πραγματοποιήθηκε μετατροπή της συγκέντρωσης κατά βάρος (% wt) του εκάστοτε δείγματος σε συγκέντρωση ιχνών (ppm), η οποία ισοδυναμεί με τη συγκέντρωσή τους εκφρασμένη σε mg/ L.

Geothermal Analyses (%)			Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample
			Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name
			KAL1	KAL2	KAL3	KAL4	KAL5	KAL6	KAL7	KAL8	KAL9	KAL10	KAL11	KAL12	KAL13
			Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of
			Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt
			12/10/2018	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	6/3/2019
			12/10/2018	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/10/2018
z	Symbol	Element	Concentration												
			Major (%wt)												
11	Na2O	Sodium	1.24	1.62	1.48	1.27	2.53	3.31	1.86	1.60	1.38	1.86	1.96	1.77	1.28
12	MgO	Magnesium	0.10	0.16	0.40	0.43	0.38	0.28	0.26	0.22	0.12	0.28	0.20	0.27	0.25
13	Al2O3	Aluminum	3.60	2.49	4.69	4.59	2.72	3.24	2.97	5.10	3.93	4.31	3.89	3.13	3.88
14	SiO2	Silicon	37.48	5.89	7.77	7.87	3.11	6.25	4.85	14.23	19.51	8.67	5.09	5.47	6.89
15	P2O6	Phosphorus	1.85	2.02	1.12	1.08	2.92	3.56	2.08	1.59	1.41	2.00	2.26	2.16	1.79
19	K2O	Potassium	0.22	0.16	0.28	0.27	0.18	0.23	0.16	0.36	0.30	0.27	0.26	0.21	0.28
20	CaO	Calcium	0	0.10	0.21	0.12	0.12	0.07	0.11	0.08	0.14	0.12	0.13	0.07	0.16
22	TiO2	Titanium	0.20	0.18	0.32	0.34	0.16	0.20	0.16	0.27	0.28	0.24	0.23	0.20	0.19
25	MnO	Manganese	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01
26	Fe2O3	Iron	47.31	74.03	77.01	75.69	70.42	74.18	78.77	68.76	65.90	74.38	77.41	74.36	77.84
Geothermal Analyses (ppm)			Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample	Sample
			Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name	Name
			KAL1	KAL2	KAL3	KAL4	KAL5	KAL6	KAL7	KAL8	KAL9	KAL10	KAL11	KAL12	KAL13
			Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of	Date of
			Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt	Receipt
			12/10/2018	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	6/3/2019
			12/10/2018	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/2/2019	12/10/2018
z	Symbol	Element	Concentration												
			Trace (ppm)												
16	S	Sulfur	2941	4859	4851	4651	4443	5242	5983	4761	3826	5187	4541	3752	4766
17	Cl	Chlorine	57.2	43.3	68.2	70	72.6	90.8	70.8	81.7	64.8	49.6	54	65.7	18.1
23	V	Vanadium	21	23	98	27	21	21	24	22	21	23	53	22.0	25.0
24	Cr	Chromium	106	231	232	192	216	216	212	196	206	224	247	226	211
27	Co	Cobalt	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
28	Ni	Nickel	5.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	9.0	0.6	0.6	0.6
29	Cu	Copper	130.7	124.9	890.3	893.6	122.3	97.8	173.5	141.2	133.8	161.9	116.4	117.9	134.3
30	Zn	Zinc	6.9	9.6	15.0	14.0	6.2	6.5	5.5	14.0	7.3	14.4	14.1	5.2	25.9
31	Ga	Gallium	4.2	6.4	24.2	23.4	8.4	7.9	8.7	9.6	5.5	12.3	7.9	8.7	11.5
33	As	Arsenic	251.9	662.9	378.3	340.9	1046	1034	321.7	400.8	304.6	353.3	731.3	591.9	496.9
37	Rb	Rubidium	0.6	22.5	0.6	27.4	22.7	23.8	23	23.7	20.9	0.6	0.6	0.6	0.6
38	Sr	Strontium	12.9	0.6	0.6	0.6	0.6	7.5	0.6	20.3	20.9	8.4	6.1	0.6	4.8
39	Y	Yttrium	5.6	0.5	6.5	2.7	3.7	3.3	0.5	4.0	3.4	5.3	7.7	6.3	5.1
40	Zr	Zirconium	123.8	24.5	35.6	33.5	13.2	13.3	17.4	58.3	92.1	26.7	21.8	34.6	55.6
41	Nb	Niobium	2.2	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5	2.5	1.4	1.4	1.4	1.4
42	Mo	Molybdenum	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0
47	Ag	Silver	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.1	1.6	5.5	2.0	2.0	2.0	2.0
50	Sn	Tin	13.8	10.5	12.0	10.4	13.0	8.1	8.6	10.7	16.4	12.8	16.9	8.7	10.4
53	I	Iodine	10.7	29.4	10.3	14.8	19.1	17.4	34.1	30.8	20.1	31.0	17.2	23.8	28.8
55	Cs	Cesium	15.8	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
56	Ba	Barium	75.7	44.2	5.0	2.0	46.9	110.9	57.3	78.5	82.8	70.9	101.1	68.8	56.7
57	La	Lanthanum	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
58	Ce	Cerium	2.0	2.0	6.7	2.0	2.0	2.0	8.2	2.0	2.0	2.0	11.5	2.0	2.0
82	Pb	Lead	56.6	83	1.1	1.1	39	36	1.1	1.1	1.1	65.7	1.1	1.1	1.1
90	Th	Thorium	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
92	U	Uranium	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

5.3 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη μέθοδο XRD για κάθε δείγμα προέκυψαν κατόπιν επεξεργασίας αυτών με το πρόγραμμα EVA της εταιρείας BRUKER, και παρουσίασης ενδεικτικών κορυφών για κάθε δείγμα οι οποίες θα παρουσιαστούν αναλυτικά στο παράρτημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται μόνο οι ορυκτολογικές συγκεντρώσεις του εκάστοτε δείγματος, όπως αυτές εκπονήθηκαν από το πρόγραμμα EVA. Στα εν λόγω, λοιπόν δείγματα αναγνωρίστηκαν μόνο χαλαζίας και γκαιίτης, με τον γκαιίτη να απαντάται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις στα περισσότερα από αυτά.

Samples	Χαλαζίας(%)	Γκαιίτης (%)
KAL1	46	54
KAL2	7	93
KAL3	8	92
KAL4	6	94
KAL5	12	88
KAL6	8	92
KAL7	26	74
KAL8	40	60
KAL9	14	86
KAL10	7	93
KAL11	9	91
KAL12	10	90
KAL13	15	85
KAL14	13	87

Πίνακας 5-2: Συγκεντρώσεις χαλαζία και γκαϊτίτη στα υπό μελέτη δείγματα, όπως προέκυψαν από τη μέθοδο XRD.

5.4 Αποτελέσματα περιεκτικότητας χρυσού φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (ΦΑΑ)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου ΦΑΑ για την περιεκτικότητα κάθε δείγματος σε χρυσό εκφρασμένη σε μονάδες ppm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (GF-AAS) στο φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης, τύπου Analyst-100 της εταιρίας Perkin Elmer, του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτη.

Τα εν λόγω αποτελέσματα αφορούν ποσότητα άνθρακα (C) της τάξεως των 4 g, δηλαδή της ποσότητας άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή της μεταλλικής χελώνας. Για τον λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε αναγωγή της ποσότητας αυτής στα 50 g άνθρακα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο της κυάνωσης – προσρόφησης.

Samples	Results(ppm)
KAL1	0.364
KAL2	0.461
KAL3	0.184
KAL4	<DL
KAL5	<DL
KAL6	0.541
KAL7	0.277
KAL8	<DL
KAL9	<DL
KAL10	0.067
KAL11	<DL
KAL12	0.117
KAL13	0.085
KAL14	<DL

Πίνακας 5-3: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό (ppm) όπως προέκυψαν από το φασματόμετρο τύπου Analyst-100 στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας.

Samples	Results(ppm)	Au in samples	
		ppm	ppb
KAL1	0.364	0,046	46
KAL2	0.461	0,058	58
KAL3	0.184	0,023	23
KAL4	<DL	<DL	<DL
KAL5	<DL	<DL	<DL
KAL6	0.541	0,068	68
KAL7	0.277	0,035	35
KAL8	<DL	<DL	<DL
KAL9	<DL	<DL	<DL
KAL10	0.067	<DL	<DL
KAL11	<DL	<DL	<DL
KAL12	0.117	0.015	15
KAL13	0.085	0.011	11
KAL14	<DL	<DL	<DL

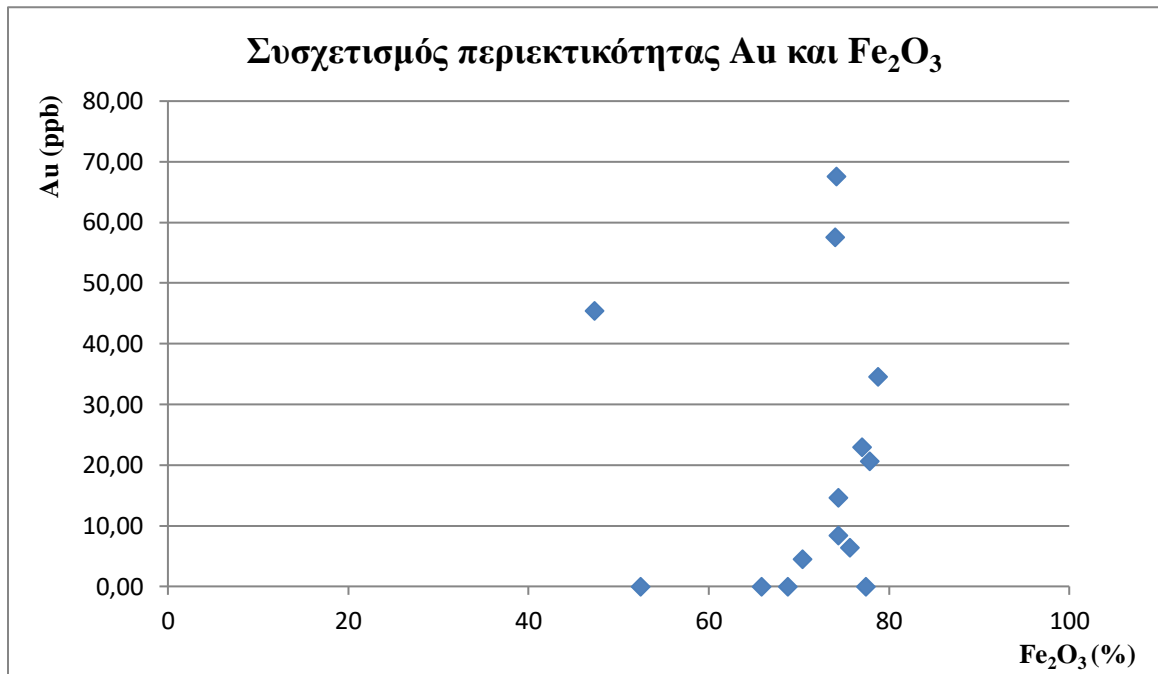
Πίνακας 5-4: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό κατόπιν αναγωγής στην αρχική ποσότητα άνθρακα (50g), εκφρασμένα σε ppm και ppb.

5.5 Ερμηνεία και συγκρίσεις αποτελεσμάτων

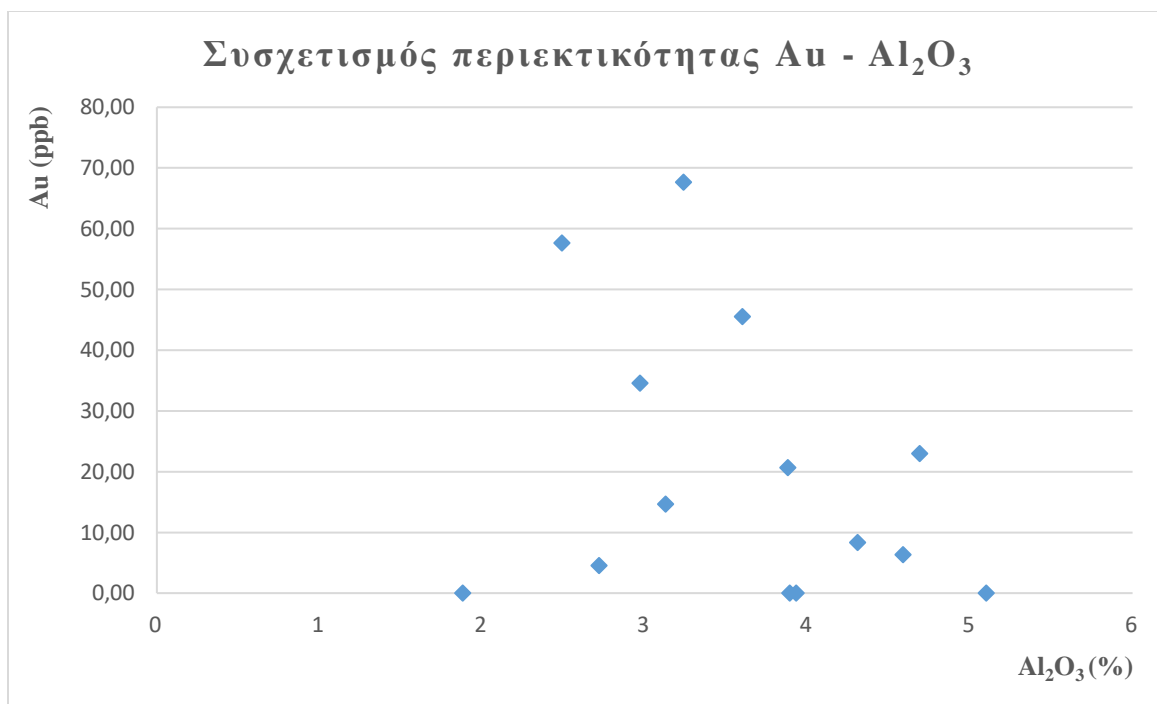
Αφού παρατέθηκαν αναλυτικά τα αποτελέσματα των εργαστηριακών διαδικασιών, καταβλήθηκε προσπάθεια ώστε να ερμηνευτούν οι αναλύσεις που προέκυψαν και να συγκριθούν με αντίστοιχα αποτελέσματα από προηγούμενες εργασίες.

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι σιδηρούχοι σχηματισμοί συνδέονται συνήθως με σχετικά υψηλές περιεκτικότητες χρυσού, κατασκευάστηκε το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 5-1), όπου απεικονίζεται για τα υπό μελέτη δείγματα η περιεκτικότητα (ppb) σε χρυσό σε σχέση με το ποσοστό σιδήρου (% Fe_2O_3). Παρατηρώντας, λοιπόν, το διάγραμμα δεν προκύπτει κάποιος συσχετισμός μεταξύ χρυσού και σιδήρου. Σε ανάλογη παρατήρηση κατέληξε και η εργασία του Δημόπουλου (2012), προχωρώντας μάλιστα στην κατασκευή ενός ακόμη διαγράμματος με το οποίο προσπάθησε να συσχετίσει την περιεκτικότητα χρυσού με το ποσοστό Al_2O_3 , καθώς τα στοιχεία Fe και Al αποτελούν φορείς του Au. Έτσι για λόγους διερεύνησης, αλλά και σύγκρισης των αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκε αντίστοιχο διάγραμμα (Σχήμα 5-2). Όπως φαίνεται παρακάτω, και στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν παρατηρείται κάποιος συσχετισμός μεταξύ των στοιχείων. Τέλος, επιχειρείται η συσχέτιση του περιεχόμενου στα δείγματα χρυσού με την περιεκτικότητα σε αρσενικό (As) εκφρασμένη σε ppm (Σχήμα 5-3), αλλά και σε θείο (S) σε ppm (Σχήμα 5-4). Πέραν της γενικής παρατήρησης ότι το αρσενικό και το θείο σε όλα τα

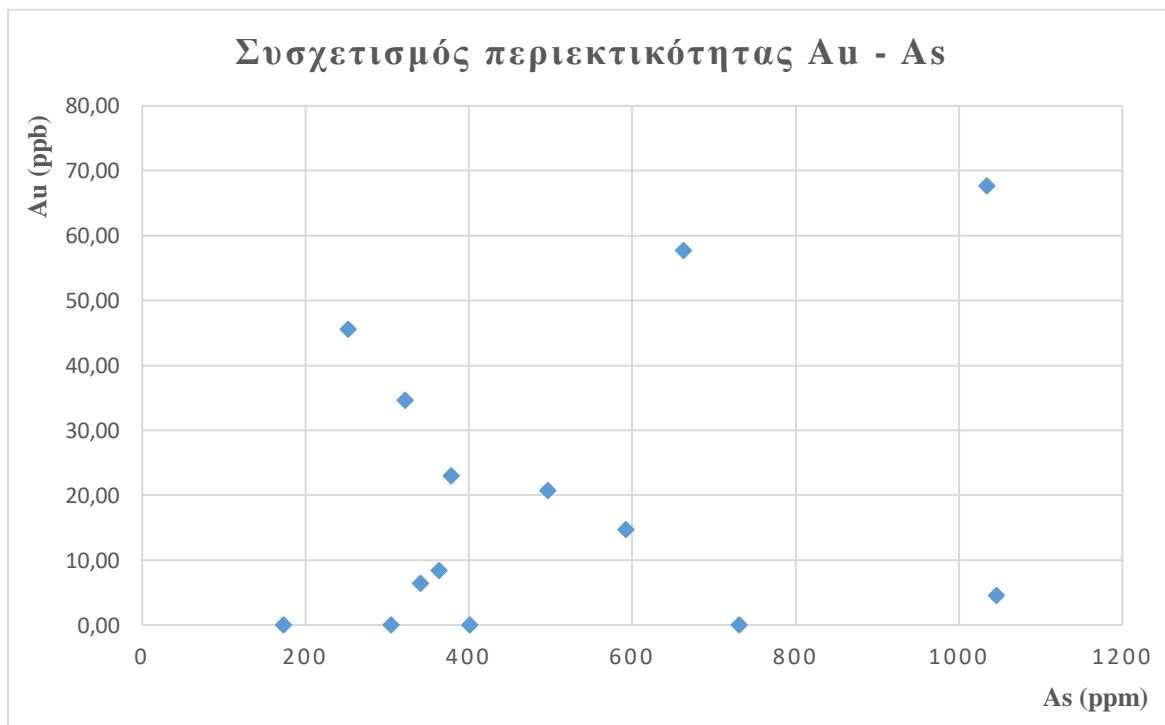
δείγματα εμφανίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (>172,8 ppm και >2781 ppm αντίστοιχα), δεν προκύπτει κάποιος περαιτέρω συσχετισμός μεταξύ Au – As και Au – S.



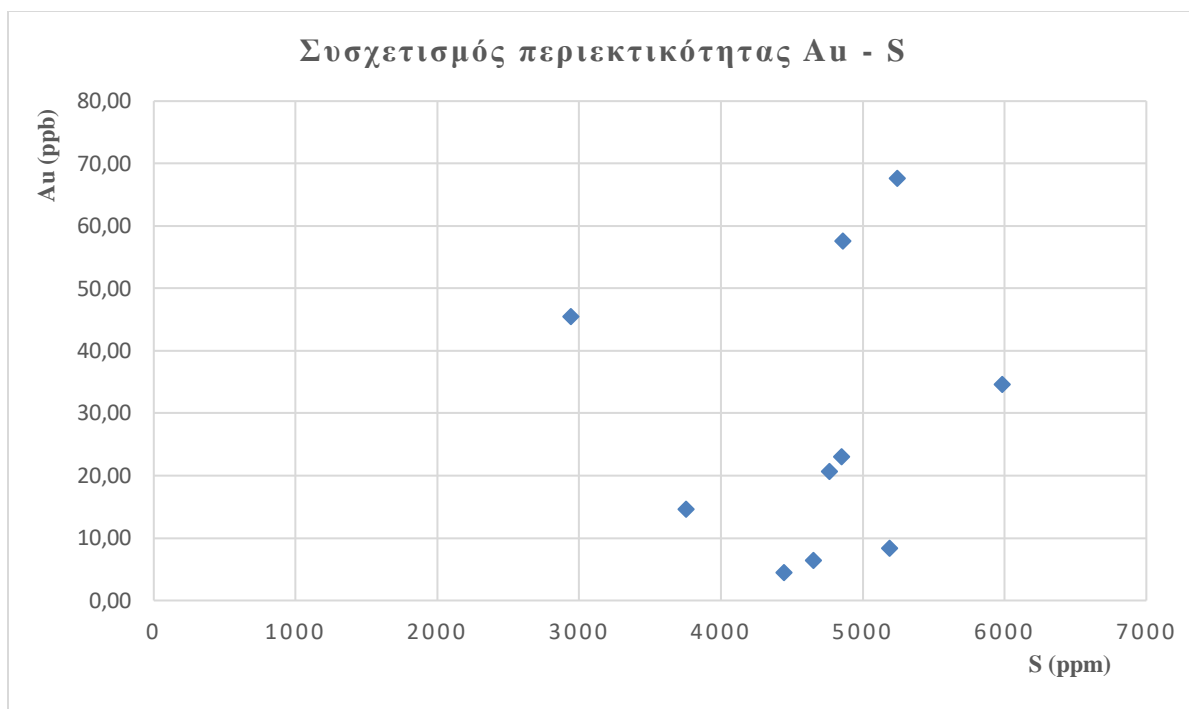
Σχήμα 5-1: Συσχετισμός περιεκτικότητα χρυσού εκφρασμένη σε ppb (άξονας-Y) και ποσοστού σιδήρου (άξονας-X)



Σχήμα 5-2: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb (άξονα-Y) και ποσοστού αργιλίου (Al₂O₃) (άξονας-X)



Σχήμα 5-3: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb (άξονας-Y) και αρσενικού σε ppm (As) (άξονας-X)



Σχήμα 5-4: Συσχετισμός περιεκτικότητας χρυσού εκφρασμένη σε ppb (άξονας-Y) και θείου σε ppm (S) (άξονας-X)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Συμπεράσματα

Η ευρύτερη περιοχή στην θέση Ξινό Νερό του οικισμού Καλλικράτης η οποία επιλέχθηκε για την δειγματοληψία της παρούσας διπλωματικής εργασίας με σκοπό την αξιολόγηση των δειγμάτων σε περιεκτικότητα χρυσού, δομείται κυρίως από πετρώματα που ανήκουν στην ομάδα των Φυλλιτών-Χαλαζιτών, μιας τεκτονικής ενότητας η οποία περιέχει και μεταμορφωμένα πετρώματα και η οποία επίσης περιέχει και μεταμφαιστειακά πετρώματα που επηρεάστηκαν από συνθήκες υψηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Τα δείγματα που παραχωρήθηκαν για εξέταση από την συλλογή της Ερευνητικής Μονάδας Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, συλλέχθηκαν από την εν λόγω θέση που βρίσκεται εντός του Φυλλιτικού καλύμματος, αν και νοτιότερα της θέσης αυτής είναι εμφανής η επαφή των σχιστόλιθων με μετα ανθρακικούς σχηματισμούς. Τα εν λόγω δείγματα χαρακτηρίζονται ως σιδηρομεταλλεύματα, καθώς η συγκέντρωση σιδήρου (Fe_2O_3) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη του 15% wt, και συγκεκριμένα οι τιμές Fe_2O_3 για τα δείγματα κυμαίνονται από 47,31% έως 78,77% wt.

Από ορυκτολογική άποψη, στα δείγματα που επεξεργάστηκαν κυριαρχεί ο γκαιτίτης με τιμές πάνω από 54%, ενώ το σύνοδο ορυκτό είναι ο χαλαζίας. Συγκεκριμένα, ο γκαιτίτης προσδίδει το ωχρό-καφέ χρώμα αλλά και τη πορώδη υφή στο μέταλλευμα. Επίσης, τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδια Al_2O_3 και SiO_2 (πάνω από 2%), το οποίο ήταν αναμενόμενο αφού η υψηλή περιεκτικότητα των συγκεκριμένων οξειδίων χαρακτηρίζει τα σιδηρομεταλλεύματα γκαιτίτη.

Παρατηρώντας διεξοδικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χημική ανάλυση των δειγμάτων, γίνεται αντιληπτή μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε χαλκό (Cu) καθώς σε όλα τα δείγματα εκτός του KAL6 (97,8 ppm) ξεπερνάει τα 100 ppm. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συγκέντρωση χαλκού στα δείγματα KAL3 και KAL4 όπου φτάνει τα 890,3 ppm και 893,6 ppm αντίστοιχα. Ένα ακόμη ιχνοστοιχείο, του οποίου οι συγκεντρώσεις στα υπό μελέτη δείγματα είναι υψηλές, είναι το αρσενικό (As) το οποίο κυμαίνεται από 172,8 ppm έως και 1046 ppm στο δείγμα KAL5. Επίσης, παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις θείου (S) από 2781 ppm και πάνω σε όλα τα δείγματα, ενώ χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε ιχνοστοιχεία όπως το ζirkόνιο (Zr) με τιμές έως και 123,8 ppm, το βάριο (Ba) έως 110,9 ppm και ο μόλυβδος (Pb) έως και 83 ppm.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, παρατηρείται μια αξιοπρόσεκτη συγκέντρωση χρυσού (Au) στα δείγματα KAL1 (46 ppb), KAL2 (58 ppb) και KAL6 (68 ppb). Καταλήγοντας, η υπό μελέτη περιοχή Καλλικράτης αποτελεί μια θέση όχι μόνο γενικότερα ευρύτερου γεωλογικού ενδιαφέροντος αλλά ειδικότερα κοιτασματολογικού ενδιαφέροντος, καθώς τόσο οι υψηλές περιεκτικότητες σε χαλκό και αρσενικό, εντός των σιδηρομεταλλευμάτων στη θέση αυτήν, όσο και αυτές των συγκεντρώσεων χρυσού μπορούν να φανούν χρήσιμες στις συγκρίσεις που γίνονται για την κατανόηση, μέσω των γενετικών μοντέλων, της πολύπλοκης συμπεριφοράς και εν τέλει συγκέντρωσης του χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα.

Βιβλιογραφία

Βούλγαρης Χ., (2017). Η μεταφορά σιδηρομεταλλεύματος από την Αυστραλία στην Κίνα, σε σύγκριση με την μεταφορά σιδηρομεταλλεύματος από τη Βραζιλία στην Κίνα, διπλωματική εργασία, τμήμα Ναυτιλίας και Επιχειρηματικών Υπηρεσιών, διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Γραμματικόπουλος Α., (2005): Συμβολή της εφαρμοσμένης ορυκτολογίας στις μεταλλουργικές διεργασίες χρυσού, Μεταλλειολογικά και Μεταλλουργικά χρονικά, σελ. 5

Δημόπουλος Ν. (2008): Κατανομή ανακτώμενου και ολικού χρυσού σε ιζήματα από κυκλοστοματογραφικές ακολουθίες του νεογενούς της Δυτικής Κρήτης, διπλωματική εργασία, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Δημόπουλος Ν. (2012): Κατανομή χρυσού σε πετρώματα νεογενούς και προ-νεογενούς ηλικίας της Δυτικής Κρήτης, μεταπτυχιακή εργασία Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Καλλίθρακας-Κόντος Ν., (2014). Φασματοσκοπία Φθορισμού ακτίνων-Χ, σημειώσεις μαθήματος Αναλυτικής Χημείας, σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης

Μανούτσογλου Ε. (2008): Αδημοσίευτες Σημειώσεις Σεμιναρίου Γεωλογίας της Κρήτης, της Ερευνητικής Μονάδας Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, σελ. 55

Μανδυλάρης Θ. (2017): Μελέτη κατανομής ιχνοστοιχείων σε λειμωνίτες του Φυλλιτικού Καλύμματος της Δυτικής Κρήτης, διπλωματική εργασία, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Μαργαρίτης Γ. (2009): Γεωλογική μελέτη για την ανίχνευση και τον εντοπισμό ιχνών χρυσού σε ιλυόλιθους του Νεογενούς στη Δυτική Κρήτη, διπλωματική εργασία, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Μελιδώνης Ν. (1992): Γενική Κοιτασματολογία, Πανεπιστήμιο Πατρών, ΟΕΔΒ, Αθήνα

Μουντράκης Μ.Δ. (2010): Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη

Μπορνόβας Ι. και Ροντογιάννη-Τσιάμπλου Θ. (1983): Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας 1:500.000, Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Αθήνα

Ναλμπάντη Δ. (2016): Η αγορά του χρυσού και η συσχέτισή του με άλλους δείκτες, διπλωματική εργασία, τμήμα Λογιστικής και Χρηματοοικονομικής, Πανεπιστήμιο Μακεδονίας

Παντελάκη Ο. (2001): Ανάκτηση χρυσού από τον φλύσχη της Ιονίου ζώνης με φιλικές προς το περιβάλλον βαρυτομετρικές μεθόδους, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Παπασταματίου, Ι. (1952): Ο ορυκτός πλούτος της Κρήτης, Αδημοσίευτη έκθεση Νο 256, ΙΓΕΥ, Αθήνα

Ταξιάρχου Μ.Γ. (1991): Εφαρμογή της βακτηριακής οξείδωσης στην κατεργασία των χρυσοφόρων πυριτών Ολυμπιάδας, διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ, Αθήνα

Τρίχος Δ. (2011): Ορυκτολογική μελέτη και δοκιμές εμπλουτισμού σιδηρομεταλλεύματος από την περιοχή Σκινέ Ν.Χανίων, διπλωματική εργασία, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

Φυτρολάκης Ν. (1980): Η γεωλογική δομή της Κρήτης- προβλήματα, παρατηρήσεις και συμπεράσματα – Διατριβή επί υφηγεσία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Faivre D., Frankel R. B., (2016).Iron Oxides from Nature to Applications. Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Boschstr. 12 , 69469 Weinheim, Germany.

R. P. Foster, (1993). Gold Metallogeny and Exploration. – Chapman & Hall, London

Seidel et. al., (2005). The Kakopetros and Ravdoucha iron-oxide deposits, Western Crete, Greece: Fluid transport and mineralization within a detachment zone. Institut für Mineralogie and Geochemie, Universität zu Köln, 50674 Köln, Germany

Voudouris et. al., (2018). Gold deposits in Greece: Hypogene ore mineralogy as a guide for precious and critical metal exploration. – IECMS 2018 Conference Paper, National and Kapodistrian University of Athens, Athens, Greece

[1] <https://www.goldprice.org>

[2] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-iron-ore.pdf>

[3] <https://www.xrystoselladas.gr/ellinikos-chrysos-chrysa-nomismata-archaiotita.html>

[4] <https://www.orykta.gr/component/content/category/2-uncategorised>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Χημικές αναλύσεις δειγμάτων φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF)

Sample Name **Manouts Kallikratis 01** Date of Receipt **02/12/2019**
 Description Method **TurboQuant-Powders**

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	27.2331	1.625 %	0.035 %
12	MgO	Magnesium	20.9016	0.1636 %	0.0047 %
13	Al2O3	Aluminum	558.2781	2.498 %	0.007 %
14	SiO2	Silicon	2950.3282	5.886 %	0.007 %
15	P2O5	Phosphorus	2151.2886	2.022 %	0.002 %
16	SO3	Sulfur	948.3571	0.4859 %	0.0009 %
17	Cl	Chlorine	92.4667	0.00433 %	0.00003 %
19	K2O	Potassium	46.1486	0.1634 %	0.0017 %
20	CaO	Calcium	45.5863	0.1079 %	0.0011 %
22	TiO2	Titanium	82.8136	0.1855 %	0.0078 %
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0023 %	(0.0023) %
24	Cr2O3	Chromium	45.9265	0.0231 %	0.0019 %
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
26	Fe2O3	Iron	232345.6526	74.03 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	0.6333	< 0.00006 %	(0.0) %
29	CuO	Copper	29.9012	0.01249 %	0.00046 %
30	ZnO	Zinc	3.0323	0.00096 %	0.00021 %
31	Ga	Gallium	3.1475	0.00064 %	0.00017 %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	424.1439	0.06629 %	0.00055 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.7869	< 0.00008 %	(0.00008) %
37	Rb2O	Rubidium	34.6416	0.00225 %	0.00027 %
38	SrO	Strontium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
39	Y	Yttrium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
40	ZrO2	Zirconium	2.2645	0.00245 %	0.00026 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.6947	0.00010 %	0.00003 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.5397	0.00105 %	0.00007 %
51	Sb2O5	Antimony	2.2433	0.00003 %	0.00001 %
52	Te	Tellurium	3.5002	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	5.0594	0.00294 %	0.00031 %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	5.0064	0.00442 %	0.00057 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	1.9960	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0384	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	34.1042	0.0083 %	0.0011 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
Sum of concentration				87.30 %	

Sample Name **Manouts Kallikratis 02** Date of Receipt 02/12/2019
 Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na2O	Sodium	22.3170	1.487 %	0.038 %
12	MgO	Magnesium	32.0512	0.4096 %	0.0075 %
13	Al2O3	Aluminum	910.7575	4.690 %	0.009 %
14	SiO2	Silicon	3418.1060	7.773 %	0.008 %
15	P2O5	Phosphorus	1060.9962	1.125 %	0.002 %
16	SO3	Sulfur	855.0027	0.4851 %	0.0009 %
17	Cl	Chlorine	111.0614	0.00682 %	0.00004 %
19	K2O	Potassium	73.4358	0.2825 %	0.0021 %
20	CaO	Calcium	77.4920	0.2187 %	0.0016 %
22	TiO2	Titanium	136.5530	0.3269 %	0.0087 %
23	V2O5	Vanadium	4.4543	< 0.0098 %	(0.0097) %
24	Cr2O3	Chromium	43.7398	0.0232 %	0.0020 %
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
26	Fe2O3	Iron	231092.7363	77.01 %	0.05 %
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039 %	(0.0) %
28	NiO	Nickel	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
29	CuO	Copper	219.5973	0.08903 %	0.00097 %
30	ZnO	Zinc	4.8940	0.00150 %	0.00022 %
31	Ga	Gallium	12.2923	0.00242 %	0.00019 %
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
33	As2O3	Arsenic	249.4964	0.03783 %	0.00039 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
38	SrO	Strontium	0.0000	< 0.00006 %	(0.0) %
39	Y	Yttrium	12.8849	0.00065 %	0.00007 %
40	ZrO2	Zirconium	3.3954	0.00356 %	0.00027 %
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.0688	< 0.00010 %	(0.0) %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	SnO2	Tin	4.7282	0.00120 %	0.00008 %
51	Sb2O5	Antimony	1.5496	< 0.00040 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	3.0887	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	2.2530	0.00103 %	0.00024 %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	2.9247	0.00050 %	0.00011 %
57	La	Lanthanum	1.4439	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	2.7290	0.00067 %	0.00017 %
72	Hf	Hafnium	2.0646	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012 %	(0.0) %
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013 %	(0.0) %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
Sum of concentration				93.99 %	

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 03		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	20.6810	1.272	%	0.035	%
12	MgO	Magnesium	34.4024	0.4362	%	0.0076	%
13	Al2O3	Aluminum	932.4911	4.590	%	0.009	%
14	SiO2	Silicon	3620.1959	7.877	%	0.008	%
15	P2O5	Phosphorus	1062.7993	1.083	%	0.002	%
16	SO3	Sulfur	853.3741	0.4651	%	0.0009	%
17	Cl	Chlorine	115.2847	0.00700	%	0.00004	%
19	K2O	Potassium	75.3802	0.2792	%	0.0021	%
20	CaO	Calcium	49.6321	0.1251	%	0.0012	%
22	TiO2	Titanium	148.5364	0.3433	%	0.0085	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0027	%	(0.0027)	%
24	Cr2O3	Chromium	37.9574	0.0192	%	0.0019	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	233858.4575	75.69	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	222.1788	0.08936	%	0.00097	%
30	ZnO	Zinc	4.6219	0.00140	%	0.00022	%
31	Ga	Gallium	11.9592	0.00234	%	0.00019	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	226.5311	0.03409	%	0.00037	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
37	Rb2O	Rubidium	43.7155	0.00274	%	0.00027	%
38	SrO	Strontium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
39	Y	Yttrium	5.3537	0.00027	%	0.00007	%
40	ZrO2	Zirconium	3.2205	0.00335	%	0.00027	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.1854	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.5341	0.00104	%	0.00007	%
51	Sb2O5	Antimony	1.6526	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	2.9768	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	2.8444	0.00148	%	0.00028	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	0.9481	< 0.00020	%	(0.0)	%
57	La	Lanthanum	1.4831	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				92.32	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 04		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	38.0126	2.536	%	0.042	%
12	MgO	Magnesium	34.4370	0.3821	%	0.0071	%
13	Al2O3	Aluminum	630.7711	2.720	%	0.007	%
14	SiO2	Silicon	1626.7272	3.116	%	0.005	%
15	P2O5	Phosphorus	3325.4017	2.920	%	0.003	%
16	SO3	Sulfur	922.4707	0.4443	%	0.0008	%
17	Cl	Chlorine	126.4221	0.00726	%	0.00004	%
19	K2O	Potassium	54.8210	0.1820	%	0.0017	%
20	CaO	Calcium	55.3716	0.1281	%	0.0012	%
22	TiO2	Titanium	77.6138	0.1637	%	0.0074	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0021	%	(0.0021)	%
24	Cr2O3	Chromium	45.6030	0.0216	%	0.0018	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	234291.7752	70.42	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.1931	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	30.7173	0.01223	%	0.00046	%
30	ZnO	Zinc	2.0465	0.00062	%	0.00021	%
31	Ga	Gallium	4.3441	0.00084	%	0.00017	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	701.8646	0.1046	%	0.0006	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
37	Rb2O	Rubidium	36.5094	0.00227	%	0.00026	%
38	SrO	Strontium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
39	Y	Yttrium	7.4332	0.00037	%	0.00007	%
40	ZrO2	Zirconium	1.2784	0.00132	%	0.00023	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.4880	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.8804	0.00130	%	0.00009	%
51	Sb2O5	Antimony	2.2598	0.00004	%	0.00001	%
52	Te	Tellurium	3.0874	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	3.7239	0.00191	%	0.00028	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	5.2782	0.00469	%	0.00057	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.2703	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.5792	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	18.1099	0.0039	%	0.0013	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				83.18	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 05		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	41.3369	3.316	%	0.052	%
12	MgO	Magnesium	25.8112	0.2882	%	0.0075	%
13	Al2O3	Aluminum	626.2683	3.243	%	0.008	%
14	SiO2	Silicon	2743.6719	6.259	%	0.008	%
15	P2O5	Phosphorus	3385.5290	3.565	%	0.004	%
16	SO3	Sulfur	913.6973	0.5242	%	0.0010	%
17	Cl	Chlorine	131.0712	0.00908	%	0.00005	%
19	K2O	Potassium	59.4884	0.2324	%	0.0020	%
20	CaO	Calcium	31.7222	0.0740	%	0.0011	%
22	TiO2	Titanium	84.3974	0.2011	%	0.0082	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0021	%	(0.0021)	%
24	Cr2O3	Chromium	41.4232	0.0216	%	0.0019	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	226399.1039	74.18	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	25.4970	0.00978	%	0.00041	%
30	ZnO	Zinc	2.2508	0.00065	%	0.00020	%
31	Ga	Gallium	4.2558	0.00079	%	0.00016	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	722.7117	0.1034	%	0.0006	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
37	Rb2O	Rubidium	39.9100	0.00238	%	0.00024	%
38	SrO	Strontium	12.8809	0.00075	%	0.00012	%
39	Y	Yttrium	6.9606	0.00033	%	0.00007	%
40	ZrO2	Zirconium	1.3442	0.00133	%	0.00024	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.0212	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.3661	0.00081	%	0.00006	%
51	Sb2O5	Antimony	2.1698	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	3.0536	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	3.7152	0.00174	%	0.00026	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	8.8434	0.01109	%	0.00082	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	17.3826	0.0036	%	0.0012	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				92.06	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 06		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	25.4254	1.869	%	0.042	%
12	MgO	Magnesium	23.9687	0.2604	%	0.0061	%
13	Al2O3	Aluminum	557.2438	2.974	%	0.008	%
14	SiO2	Silicon	2065.6346	4.850	%	0.007	%
15	P2O5	Phosphorus	1941.5975	2.082	%	0.003	%
16	SO3	Sulfur	1028.5802	0.5983	%	0.0010	%
17	Cl	Chlorine	112.4309	0.00708	%	0.00004	%
19	K2O	Potassium	41.0824	0.1617	%	0.0018	%
20	CaO	Calcium	44.1499	0.1148	%	0.0012	%
22	TiO2	Titanium	67.0839	0.1612	%	0.0085	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0024	%	(0.0023)	%
24	Cr2O3	Chromium	40.5149	0.0212	%	0.0020	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	237820.0274	78.77	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	43.6658	0.01735	%	0.00050	%
30	ZnO	Zinc	1.8478	0.00055	%	0.00020	%
31	Ga	Gallium	4.5319	0.00087	%	0.00016	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	216.8313	0.03217	%	0.00036	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
37	Rb2O	Rubidium	37.3834	0.00230	%	0.00027	%
38	SrO	Strontium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
39	Y	Yttrium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
40	ZrO2	Zirconium	1.6992	0.00174	%	0.00025	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.1168	< 0.00011	%	(0.00010)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.3702	0.00086	%	0.00006	%
51	Sb2O5	Antimony	1.5027	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	3.1064	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	6.0003	0.00341	%	0.00032	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	5.8039	0.00573	%	0.00063	%
57	La	Lanthanum	2.3205	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	2.7825	0.00082	%	0.00020	%
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				91.93	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 07		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	24.4740	1.602	%	0.041	%
12	MgO	Magnesium	23.6483	0.2266	%	0.0061	%
13	Al2O3	Aluminum	1060.6350	5.109	%	0.010	%
14	SiO2	Silicon	6646.8745	14.23	%	0.01	%
15	P2O5	Phosphorus	1518.6782	1.594	%	0.002	%
16	SO3	Sulfur	845.7244	0.4761	%	0.0009	%
17	Cl	Chlorine	123.8811	0.00817	%	0.00005	%
19	K2O	Potassium	95.0733	0.3654	%	0.0025	%
20	CaO	Calcium	34.9248	0.0832	%	0.0012	%
22	TiO2	Titanium	115.4404	0.2712	%	0.0080	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0022	%	(0.0021)	%
24	Cr2O3	Chromium	38.4740	0.0196	%	0.0018	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	213356.5719	68.76	%	0.04	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.6589	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	38.1629	0.01412	%	0.00045	%
30	ZnO	Zinc	5.0152	0.00140	%	0.00020	%
31	Ga	Gallium	5.3446	0.00096	%	0.00015	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	290.3673	0.04008	%	0.00037	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	1.9219	< 0.00017	%	(0.00017)	%
37	Rb2O	Rubidium	41.2745	0.00237	%	0.00022	%
38	SrO	Strontium	36.2044	0.00203	%	0.00012	%
39	Y	Yttrium	8.6759	0.00040	%	0.00006	%
40	ZrO2	Zirconium	6.1040	0.00583	%	0.00027	%
41	Nb2O5	Niobium	0.1950	< 0.00015	%	(0.00015)	%
42	Mo	Molybdenum	0.6484	0.00006	%	0.00002	%
47	Ag	Silver	0.1898	< 0.00016	%	(0.00016)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.7283	0.00107	%	0.00007	%
51	Sb2O5	Antimony	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	3.1153	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	5.8827	0.00308	%	0.00030	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	7.4008	0.00785	%	0.00072	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				92.83	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 08		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	22.6279	1.388	%	0.040	%
12	MgO	Magnesium	18.3191	0.1246	%	0.0044	%
13	Al2O3	Aluminum	839.8868	3.933	%	0.009	%
14	SiO2	Silicon	9380.5467	19.51	%	0.02	%
15	P2O5	Phosphorus	1334.0814	1.419	%	0.002	%
16	SO3	Sulfur	679.0808	0.3826	%	0.0008	%
17	Cl	Chlorine	107.6242	0.00648	%	0.00004	%
19	K2O	Potassium	78.5076	0.3054	%	0.0024	%
20	CaO	Calcium	54.9724	0.1487	%	0.0015	%
22	TiO2	Titanium	120.8987	0.2867	%	0.0079	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0021	%	(0.0021)	%
24	Cr2O3	Chromium	39.9963	0.0206	%	0.0017	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	203629.9793	65.90	%	0.04	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.6779	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	37.1063	0.01338	%	0.00041	%
30	ZnO	Zinc	2.6938	0.00073	%	0.00018	%
31	Ga	Gallium	3.1219	0.00055	%	0.00014	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	226.5445	0.03046	%	0.00032	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	2.3191	0.00020	%	0.00010	%
37	Rb2O	Rubidium	37.3917	0.00209	%	0.00020	%
38	SrO	Strontium	38.3550	0.00209	%	0.00011	%
39	Y	Yttrium	7.5461	0.00034	%	0.00006	%
40	ZrO2	Zirconium	9.9083	0.00921	%	0.00029	%
41	Nb2O5	Niobium	0.3254	< 0.00025	%	(0.00025)	%
42	Mo	Molybdenum	0.5878	0.00002	%	0.00001	%
47	Ag	Silver	0.6718	< 0.00055	%	(0.00055)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	5.5000	0.00164	%	0.00010	%
51	Sb2O5	Antimony	1.2333	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	2.0677	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	4.2824	0.00201	%	0.00027	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	7.8826	0.00828	%	0.00072	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	1.7109	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.1427	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	2.4975	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				93.50	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 09		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	26.1385	1.866	%	0.043	%
12	MgO	Magnesium	26.0098	0.2873	%	0.0067	%
13	Al2O3	Aluminum	845.0521	4.318	%	0.009	%
14	SiO2	Silicon	3849.4542	8.672	%	0.009	%
15	P2O5	Phosphorus	1897.6167	2.002	%	0.003	%
16	SO3	Sulfur	911.2643	0.5187	%	0.0009	%
17	Cl	Chlorine	94.1688	0.00496	%	0.00003	%
19	K2O	Potassium	71.1604	0.2739	%	0.0021	%
20	CaO	Calcium	48.9439	0.1278	%	0.0013	%
22	TiO2	Titanium	103.5118	0.2454	%	0.0083	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0023	%	(0.0022)	%
24	Cr2O3	Chromium	43.0731	0.0224	%	0.0019	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	227725.9345	74.38	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	2.1992	< 0.00090	%	(0.00027)	%
29	CuO	Copper	42.1820	0.01619	%	0.00045	%
30	ZnO	Zinc	4.9860	0.00144	%	0.00019	%
31	Ga	Gallium	6.5785	0.00123	%	0.00015	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	246.5136	0.03533	%	0.00040	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	4.1518	0.00038	%	0.00011	%
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
38	SrO	Strontium	14.4462	0.00084	%	0.00012	%
39	Y	Yttrium	11.0337	0.00053	%	0.00006	%
40	ZrO2	Zirconium	2.6918	0.00267	%	0.00025	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.9130	0.00128	%	0.00008	%
51	Sb2O5	Antimony	2.1048	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	4.7332	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	5.7168	0.00310	%	0.00030	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	6.6582	0.00709	%	0.00070	%
57	La	Lanthanum	1.7981	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	1.5548	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.5119	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.7773	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	29.1198	0.00657	%	0.00081	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				92.80	%		

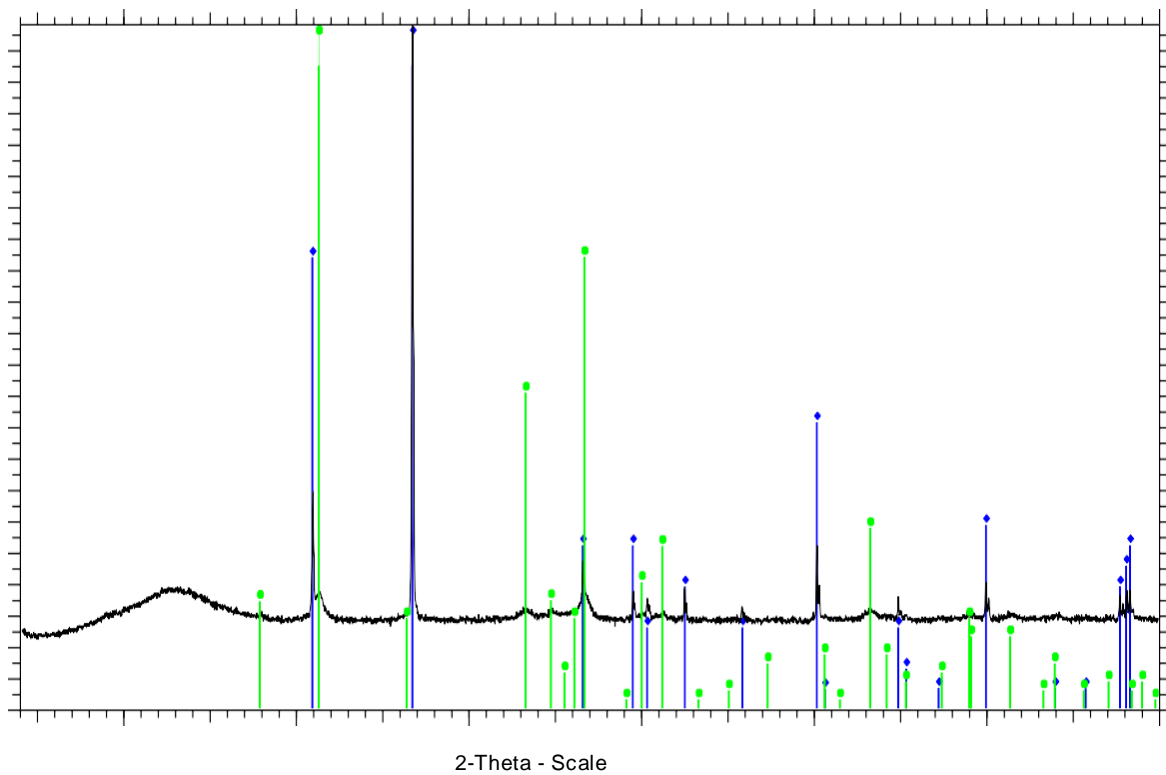
Sample Name Description		Manouts Kallikratis 10		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	30.8164	1.967	%	0.038	%
12	MgO	Magnesium	23.3702	0.2091	%	0.0056	%
13	Al2O3	Aluminum	844.3588	3.890	%	0.008	%
14	SiO2	Silicon	2464.7217	5.098	%	0.006	%
15	P2O5	Phosphorus	2343.3360	2.266	%	0.003	%
16	SO3	Sulfur	862.1513	0.4541	%	0.0008	%
17	Cl	Chlorine	101.3778	0.00540	%	0.00003	%
19	K2O	Potassium	71.8551	0.2661	%	0.0020	%
20	CaO	Calcium	53.8878	0.1392	%	0.0013	%
22	TiO2	Titanium	101.1834	0.2366	%	0.0083	%
23	V2O5	Vanadium	1.9949	< 0.0053	%	(0.0053)	%
24	Cr2O3	Chromium	46.7841	0.0247	%	0.0020	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	232277.3498	77.41	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.3261	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	26.8352	0.01164	%	0.00050	%
30	ZnO	Zinc	4.2967	0.00141	%	0.00023	%
31	Ga	Gallium	3.7404	0.00079	%	0.00018	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	450.6738	0.07313	%	0.00054	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	4.4885	0.00046	%	0.00014	%
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
38	SrO	Strontium	9.2839	0.00061	%	0.00014	%
39	Y	Yttrium	14.1753	0.00077	%	0.00007	%
40	ZrO2	Zirconium	1.9386	0.00218	%	0.00028	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.5403	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	5.1961	0.00169	%	0.00010	%
51	Sb2O5	Antimony	2.1293	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	4.1314	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	3.3528	0.00172	%	0.00028	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	7.8339	0.01011	%	0.00083	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	2.8602	0.00115	%	0.00028	%
72	Hf	Hafnium	1.4770	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	2.5512	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				92.08	%		

Sample Name Description		Manouts Kallikratis 11		Date of Receipt Method		02/12/2019 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na2O	Sodium	29.0920	1.770	%	0.037	%
12	MgO	Magnesium	27.5203	0.2766	%	0.0060	%
13	Al2O3	Aluminum	700.2555	3.138	%	0.007	%
14	SiO2	Silicon	2734.7896	5.470	%	0.007	%
15	P2O5	Phosphorus	2311.4046	2.168	%	0.003	%
16	SO3	Sulfur	741.8285	0.3752	%	0.0007	%
17	Cl	Chlorine	115.0536	0.00657	%	0.00004	%
19	K2O	Potassium	61.1580	0.2175	%	0.0019	%
20	CaO	Calcium	35.4837	0.07890	%	0.00100	%
22	TiO2	Titanium	91.8537	0.2054	%	0.0079	%
23	V2O5	Vanadium	0.0000	< 0.0022	%	(0.0021)	%
24	Cr2O3	Chromium	45.0505	0.0226	%	0.0019	%
25	MnO	Manganese	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
26	Fe2O3	Iron	233675.1421	74.36	%	0.05	%
27	CoO	Cobalt	0.0000	< 0.00039	%	(0.0)	%
28	NiO	Nickel	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
29	CuO	Copper	28.3130	0.01179	%	0.00045	%
30	ZnO	Zinc	1.6371	0.00052	%	0.00022	%
31	Ga	Gallium	4.3144	0.00087	%	0.00018	%
32	Ge	Germanium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
33	As2O3	Arsenic	379.9340	0.05919	%	0.00049	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	1.2134	< 0.00012	%	(0.00012)	%
37	Rb2O	Rubidium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
38	SrO	Strontium	0.0000	< 0.00006	%	(0.0)	%
39	Y	Yttrium	12.2112	0.00063	%	0.00007	%
40	ZrO2	Zirconium	3.2110	0.00346	%	0.00027	%
41	Nb2O5	Niobium	0.0000	< 0.00014	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.7089	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	SnO2	Tin	4.3431	0.00087	%	0.00006	%
51	Sb2O5	Antimony	1.5817	< 0.00040	%	(0.0)	%
52	Te	Tellurium	4.0680	< 0.00030	%	(0.0)	%
53	I	Iodine	4.3219	0.00238	%	0.00030	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	6.3321	0.00688	%	0.00069	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta2O5	Tantalum	0.0000	< 0.00012	%	(0.0)	%
74	WO3	Tungsten	0.0000	< 0.00013	%	(0.0)	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	PbO	Lead	0.0000	< 0.00011	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
Sum of concentration				88.17	%		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

Ορυκτολογικές αναλύσεις δειγμάτων περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD) – Ακτινοδιαγράμματα

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 1

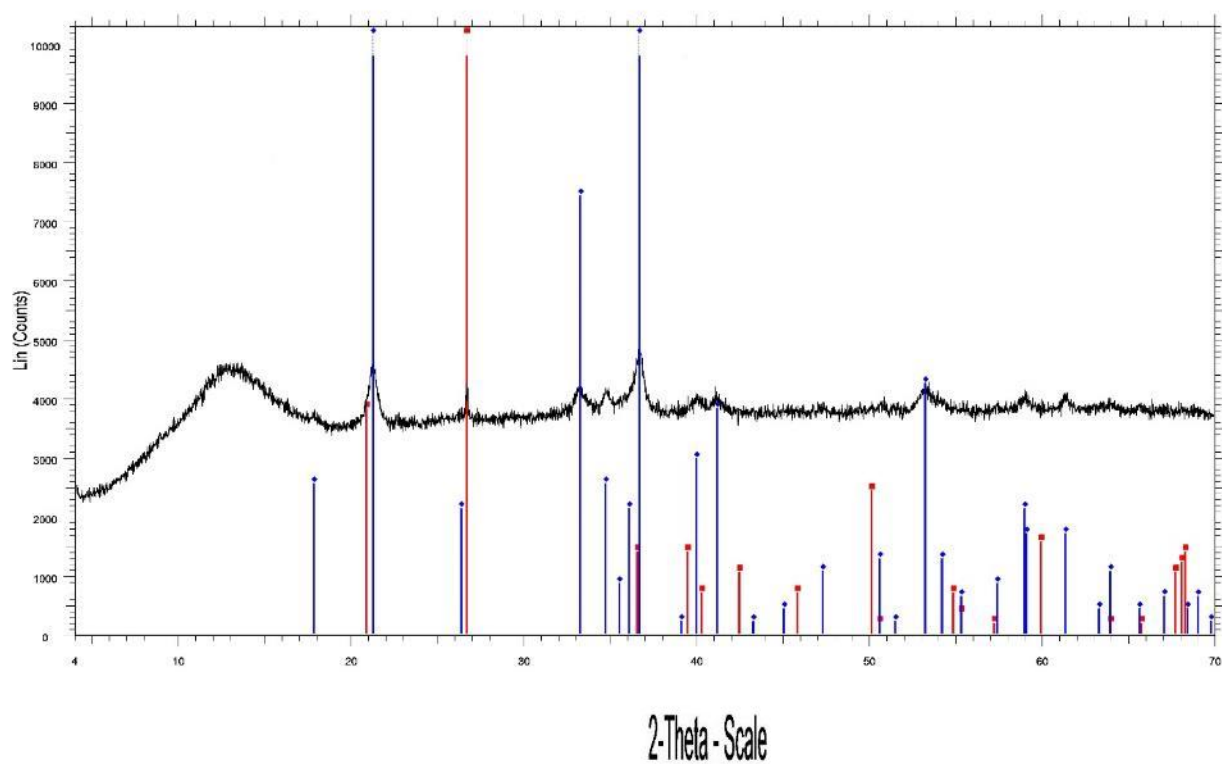


KAL 1 - File: d8180371.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time
Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2 Operations: Import

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 300.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000
- beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P

00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 132.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 -
alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitiv

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 2

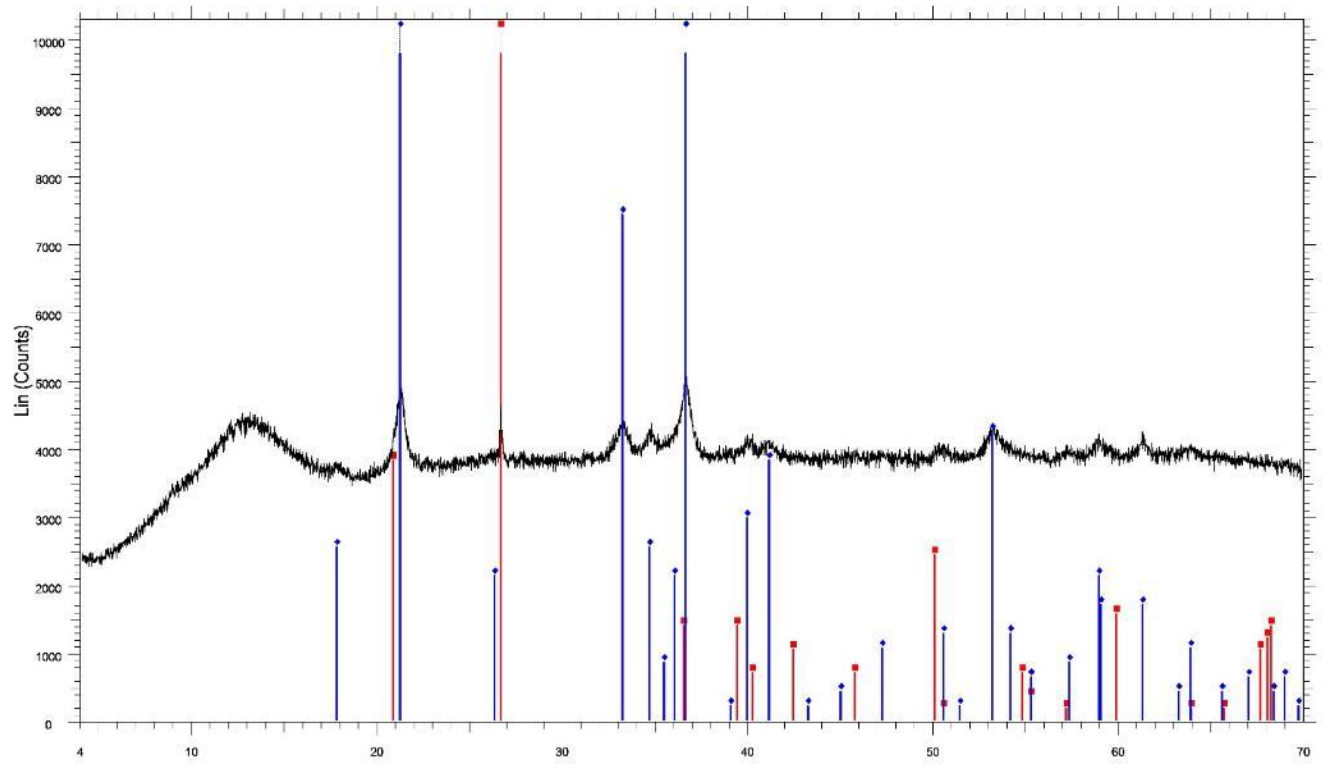


KALLIKRATIS 2 - File: d8190157.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 21 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 168.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/Ic PDF 3.6 - F30=

00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pnmm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 3



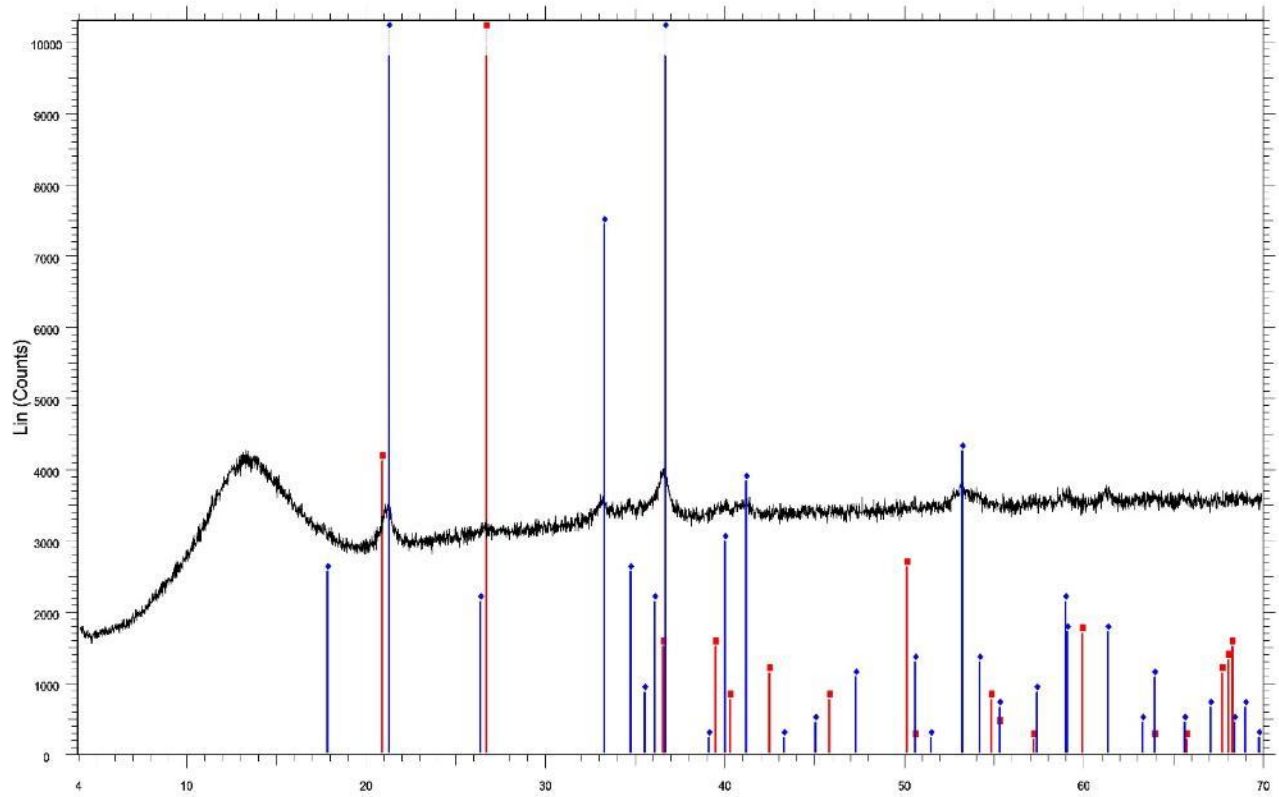
2-Theta - Scale

KALLIKRATIS 3 - File: d8190156.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 21 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 168.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/Ic PDF 3.6 - F30=

00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 4



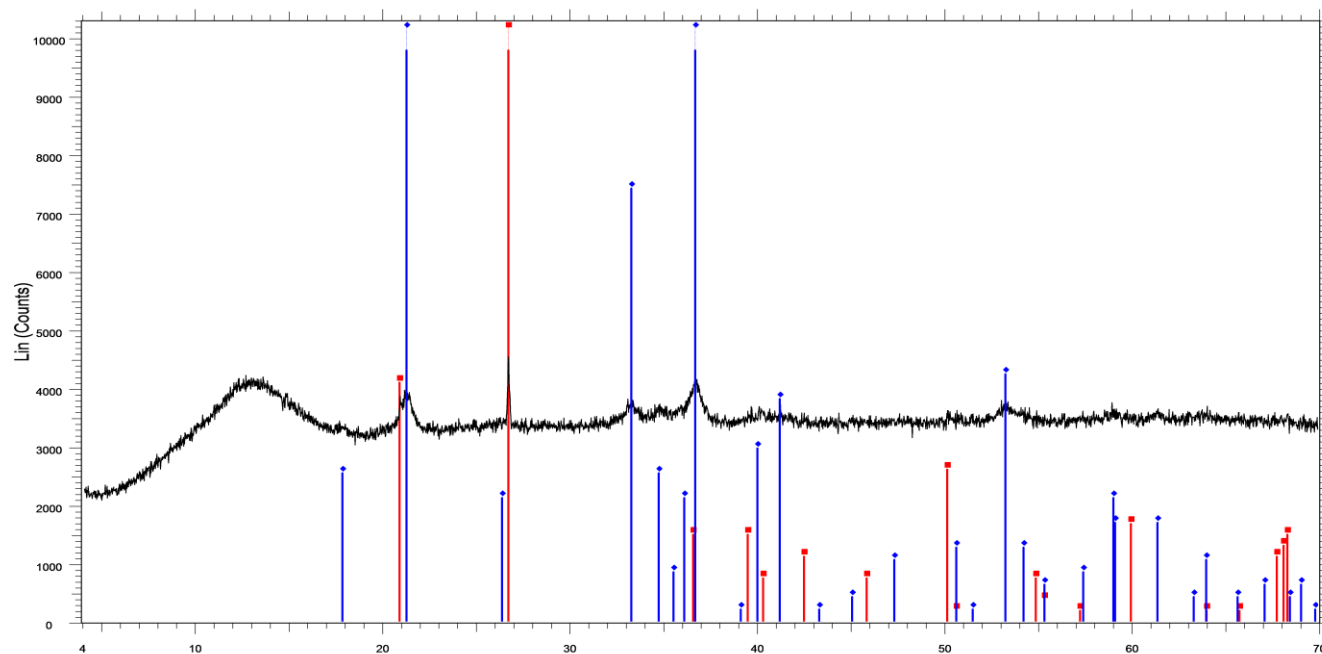
2-Theta - Scale

■ KALLIKRATIS 4 - File: d8190125.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 181.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - V/c PDF 3.6 - F30=

■ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 5



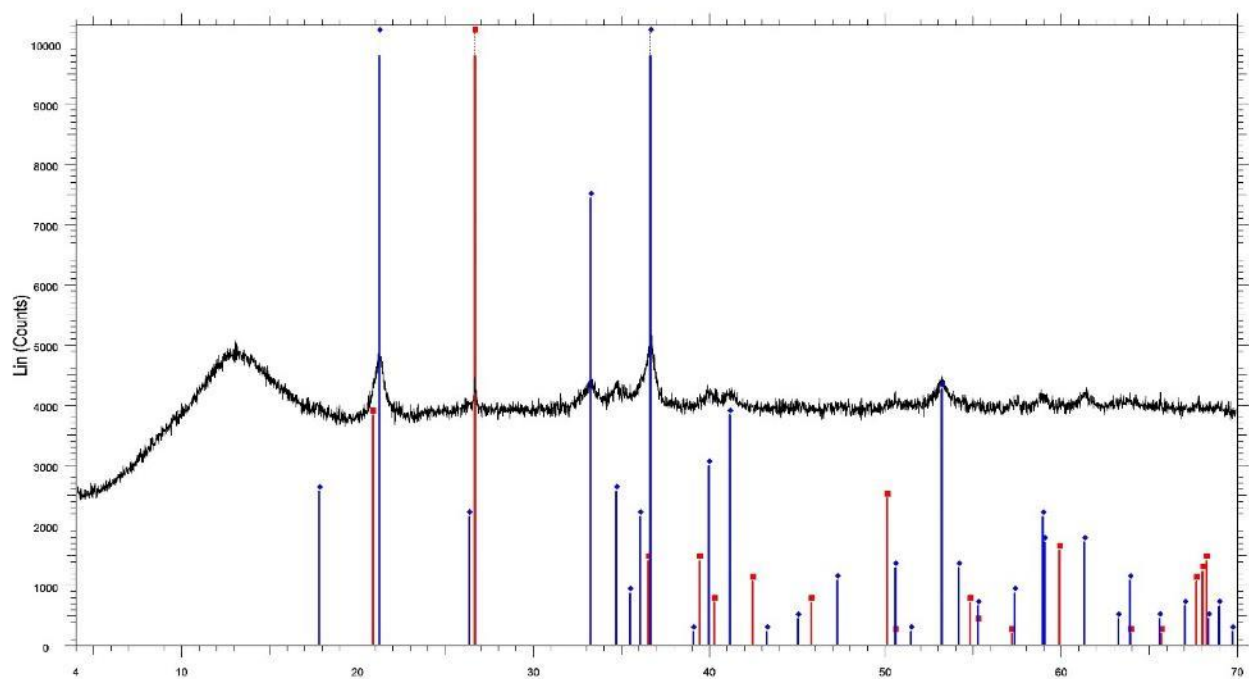
2-Theta - Scale

K KALLIKRATIS 5 - File: d8190123.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 181.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/Ic PDF 3.6 - F30=

◆ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Ponn (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

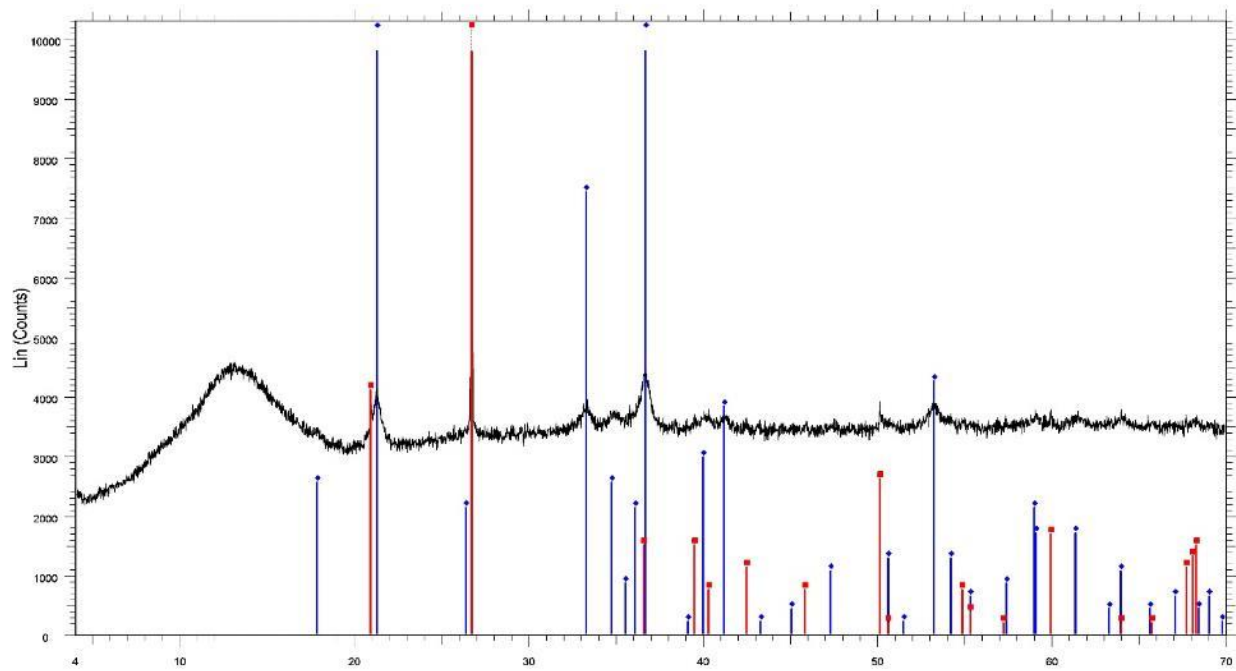
ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 6



2-Theta - Scale

■ KALLIKRATIS 6 - File: d8190154.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 21 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:
■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 168.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/c PDF 3.6 - F30=
■ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 7



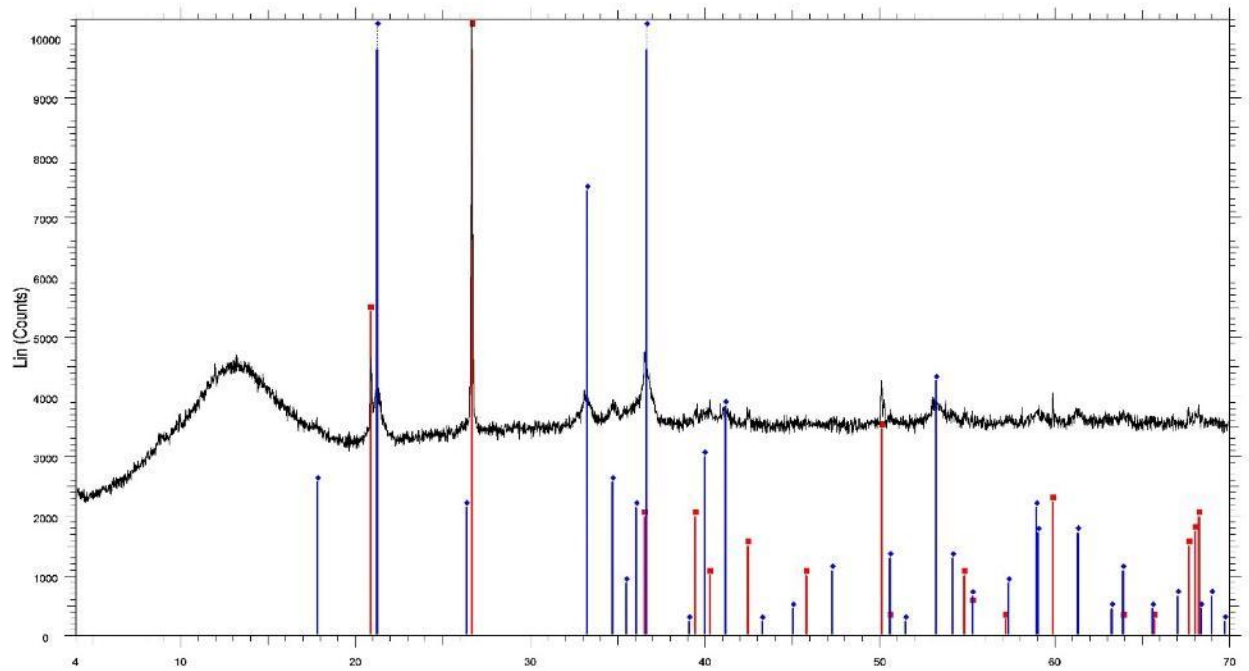
2-Theta - Scale

A KALLIKRATIS 7 - File: d8190127.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 181.34 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - Ilc PDF 3.6 - F30=

◆ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47/0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 8



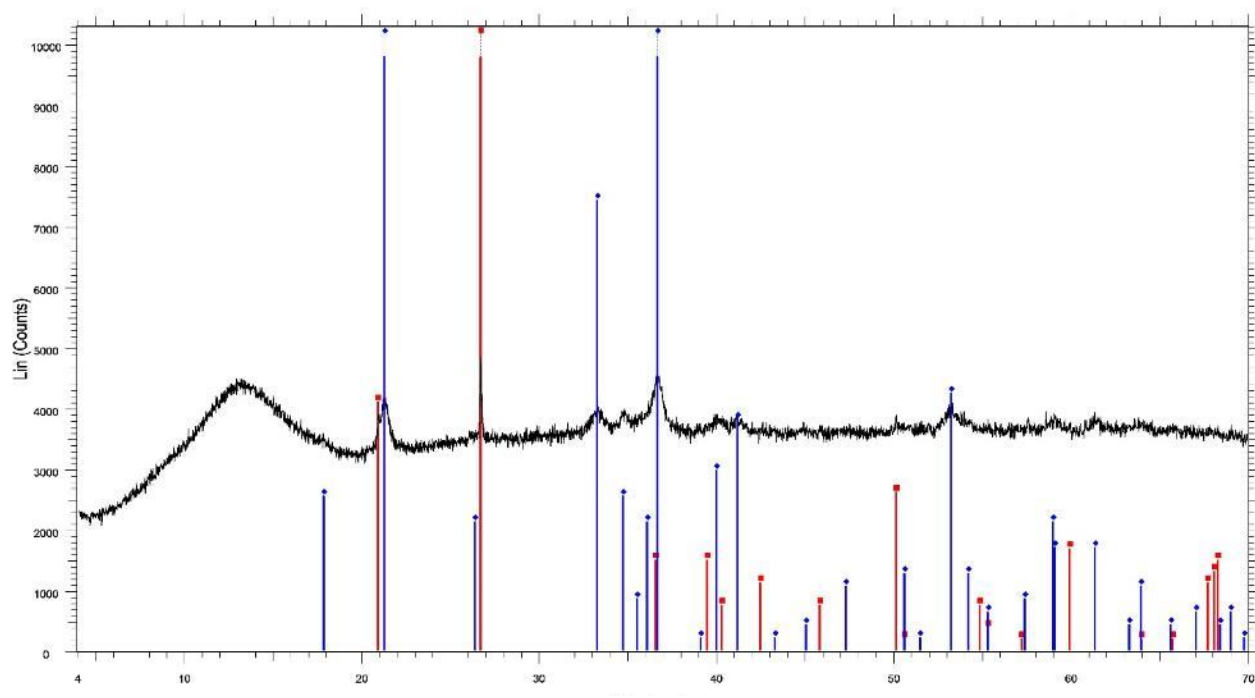
2-Theta - Scale

■ KALLIKRATIS 8 - File: d8190152.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 25 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 239.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/c PDF 3.6 - F30=

■ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 9



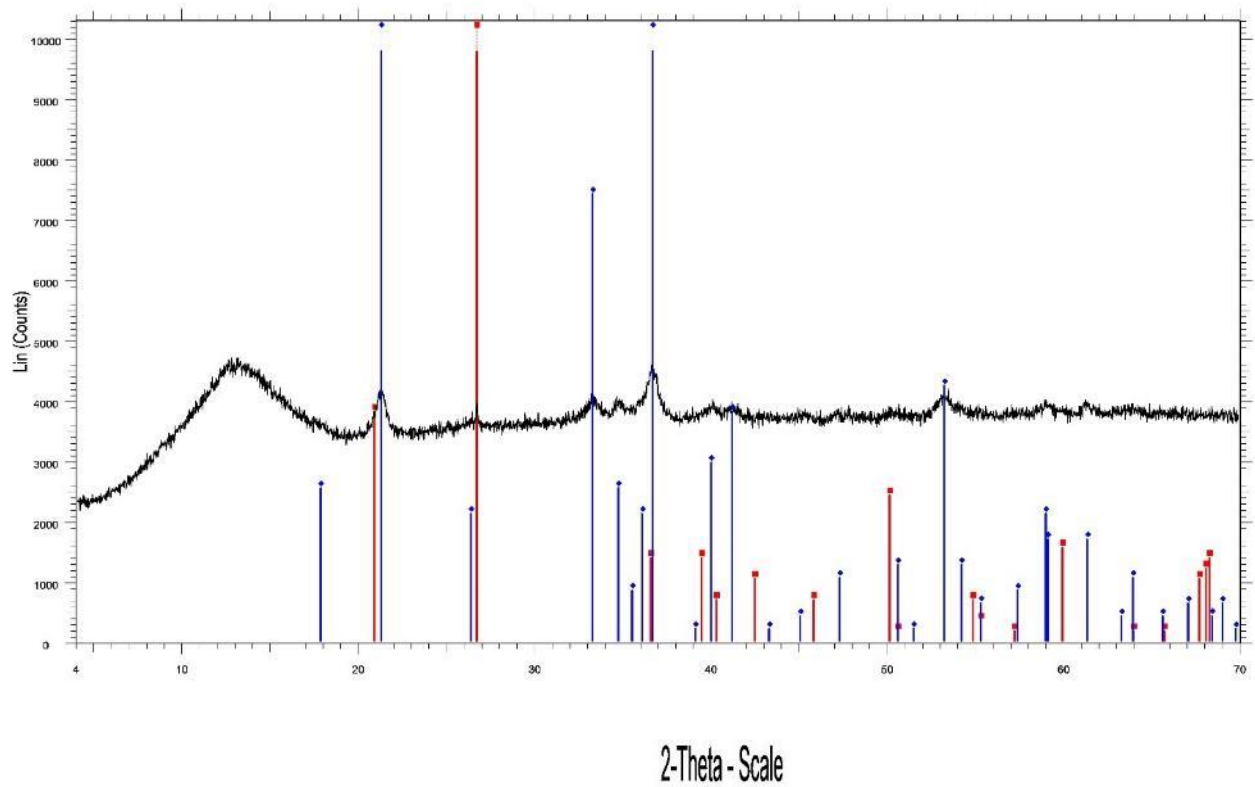
2-Theta - Scale

■ KALLIKRATIS 9 - File: d8190122.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 24 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 181.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/Ic PDF 3.6 - F30=

■ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 10

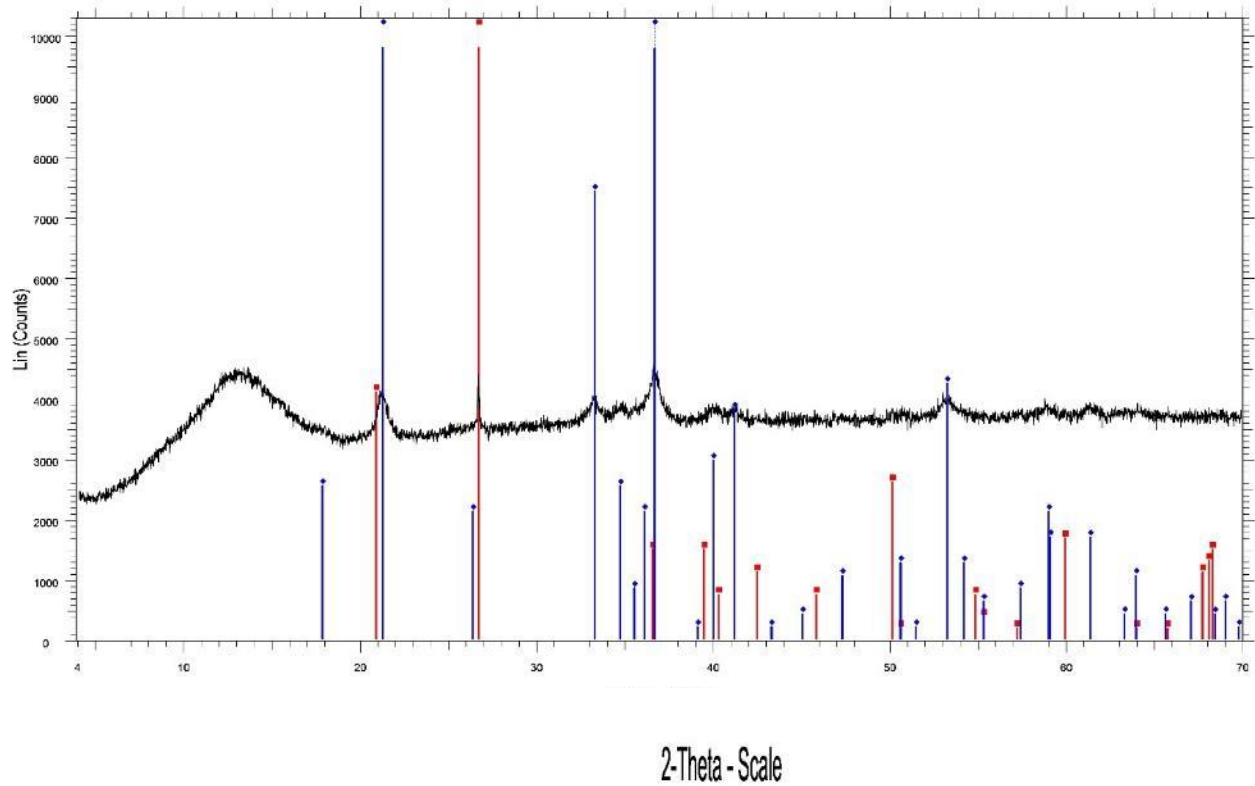


KALLIKRATIS 10 - File: d8190153.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 168.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/c PDF 3.6 - F30=

00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 11

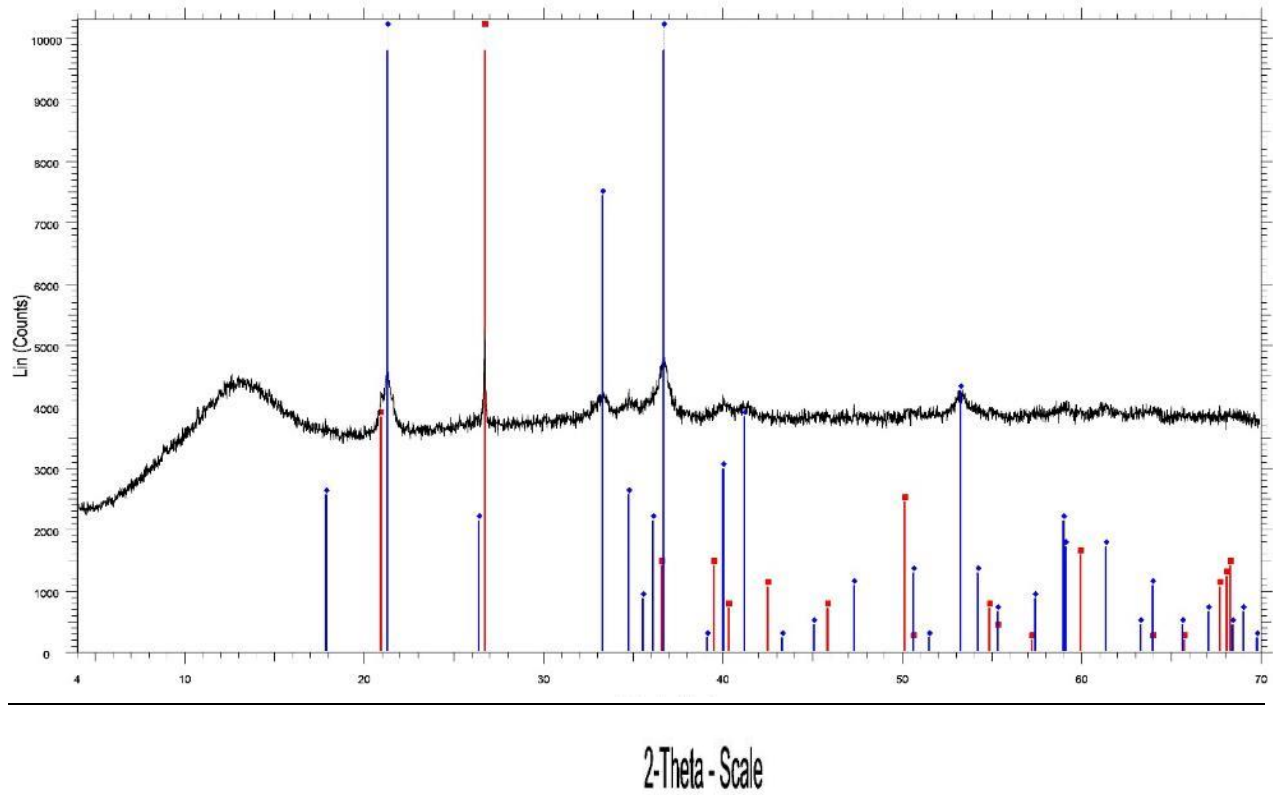


■ KALLIKRATIS 11 - File: d8190124.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 181.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/c PDF 3.6 - F30=

■ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 12

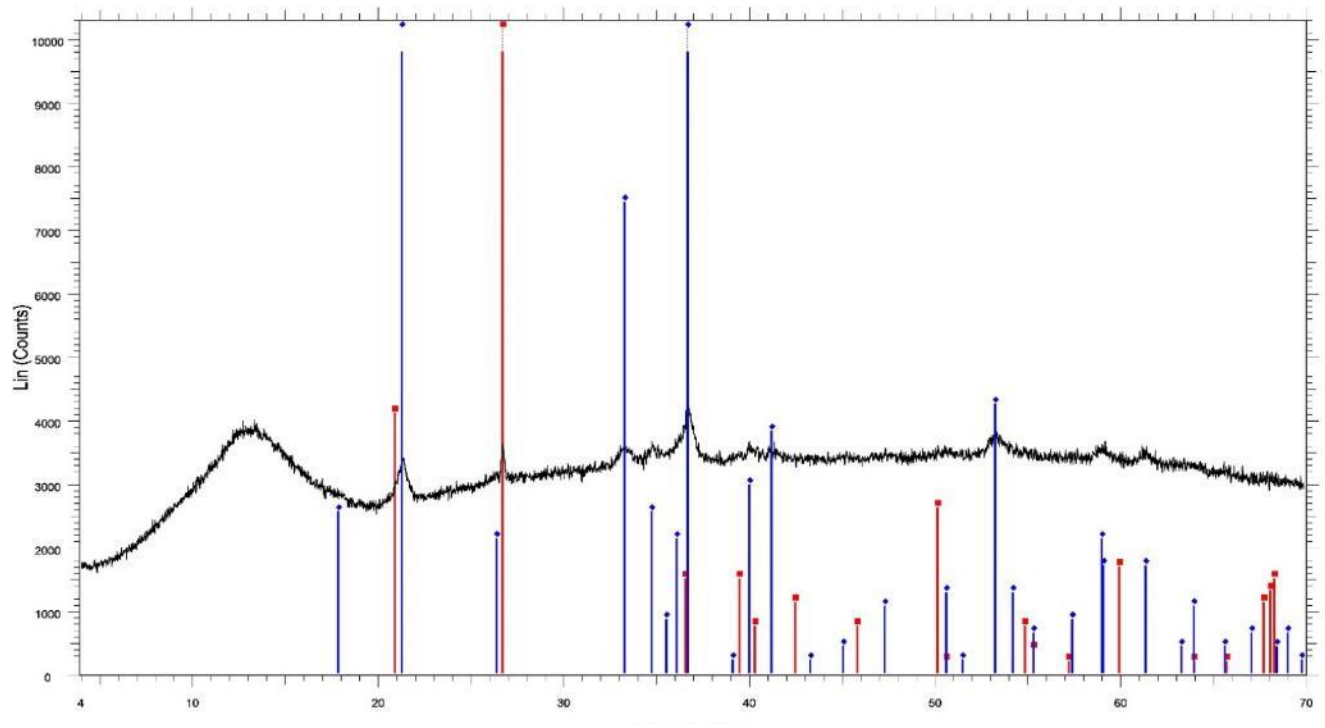


■ KALLIKRATIS 12 - File: d8190155.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 21 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 168.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/Ic PDF 3.6 - F30=

■ 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 13



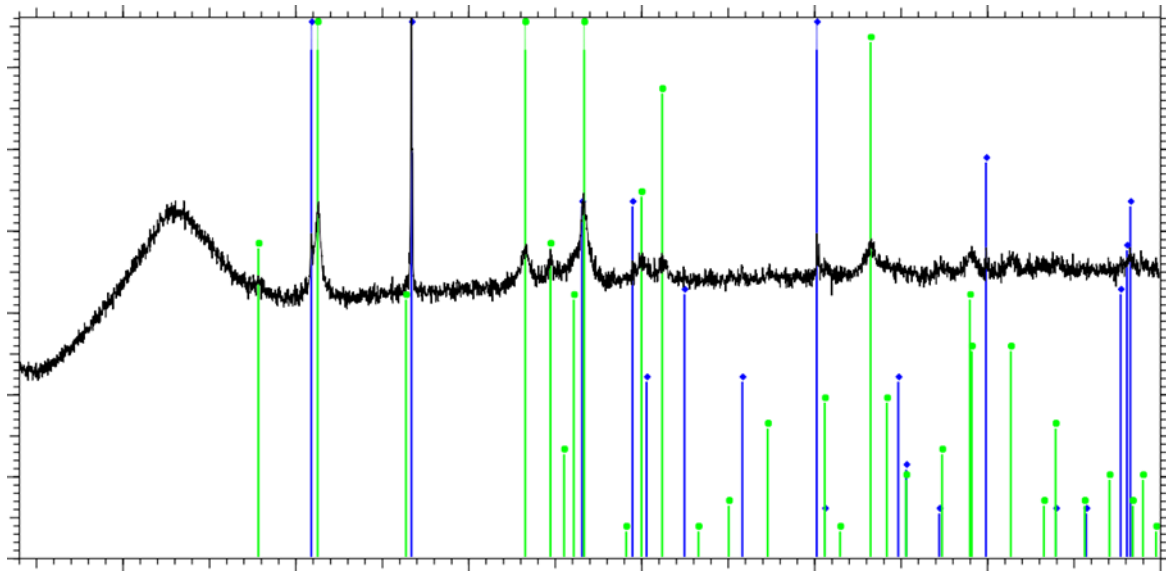
2-Theta - Scale

KALLIKRATIS 13 - File: d8190126.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.914 ° - End: 69.928 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 3.914 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 181.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.009 - I/Ic PDF 3.6 - F30=

00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 206.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.618 - F30= 47(0.0156,

ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 14



2-Theta – Scale

KAL 2 - File: d8180372.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 69.998 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s -
 Temp.: 25°C(Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2 Operations: Import

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 814.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 -
 alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive – P
- 00-029-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 478.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60800 - b 9.95600 - c
 3.02150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 – Primitiv

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

Φωτογραφίες δειγμάτων (μακροσκοπικά)



ΚΑΛΙΚΡΑΤΗΣ 2



ΚΑΛΙΚΡΑΤΗΣ 3



ΚΑΛΙΚΡΑΤΗΣ 4



ΚΑΛΙΚΡΑΤΗΣ 5



ΚΑΛΙΚΡΑΤΗΣ 6



ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 7



ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 8



ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 9



ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 10



ΚΑΛΛΙΜΑΡΜΑ 11



ΚΑΛΛΙΜΑΡΜΑ 12



ΚΑΛΛΙΚΡΑΤΗΣ 13

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

Παράθεση μεταφρασμένων λέξεων

iron oxide = οξείδιο του σιδήρου

nucleosynthetic = νουκλεοσυνθετική

stellar interiors = αστρικές εσωτερικές δομές

presolar nebula = προηλιακό νεφέλωμα

accretion = προσαύξηση

terrestrial = χερσαίο

fractional crystallization = κλασματική κρυστάλλωση

silicate mantle = πυριτικός μανδύας

valence = σθένος

igneous rocks = πυριγενή πετρώματα

detrital component = κλαστικό συστατικό

erosional = διαβρωσιγενές

oxygen fugacity = πτητικότητα του οξυγόνου

carbonaceous sediment = ανθρακικό ίζημα

solubility = διαλυτότητα

iron hardpans = συμπαγής σίδηρος

organic ligands = οργανικά σύμπλοκα

reprecipitation = επανακατακρήμνιση

euhedral = ιδιόμορφο

Quaternary period = Τεταρτογενής περίοδος

paleosols = παλαιοεδαφικά

pedogenesis = εδαφογένεση

coarse-grained = χονδρόκοκκος

saltation = αναπήδηση

intercalated = παρεμβαλλόμενο

dehydroxylation = αφυδροξυλίωση

bifurcation = διακλάδωση

extracellular = εξωκυτταρικό

crosscutting = εγκάρσια κοπή