



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ, ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ, ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη εκμετάλλευσης μαγγανιούχου κοιτάσματος στην περιοχή του
οικισμού Άνω Μέρους του νομού Ρεθύμνου**



ΛΙΝΟΞΥΛΑΚΗΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΜΑΝΟΥΤΣΟΓΛΟΥ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΠΕΤΡΑΚΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ, Μάρτιος 2023

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

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	8
Εισαγωγή	9
1. Γενικά για το μαγγάνιο	10
1.1. Παρουσία και συμπεριφορά του μαγγανίου στα εδάφη	12
1.2. Επίδραση μαγγανίου στον άνθρωπο	14
2. Τύποι μαγγανιούχων κοιτασμάτων	14
2.1. Κόνδυλοι και επιφλοιώσεις μαγγανίου	16
2.2. Κοιτάσματα μαγγανίου στον κόσμο	19
3. Εμφάνισεις μαγγανίου στον Ελλαδικό χώρο	19
3.1 Χρυσός και μαγγάνιο	23
4. Γεωλογικό περίγραμμα Κρήτης	25
4.1. Γεωλογικό περίγραμμα της ευρύτερης περιοχής μελέτης	28
4.2 Κοίτασμα μαγγανίου Άνω Μέρους	30
4.3 Δειγματοληψία	33
5. Εργαστηριακές αναλύσεις	34
5.1 Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (X.R.D)	35
5.2 Φθορισμός ακτίνων-Χ (X.R.F)	36
5.3 Κυάνωση-μέθοδος ανάκτησης χρυσού	38
5.4 Πυρανάλυση-δοκιμές κυπέλλωσης	40
5.5 Διαλυτοποίηση χαντρών	44
5.6 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης	45
6. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	50
6.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)	50
6.2 Αποτελέσματα φασματομετρίας ακτίνων-Χ (XRF)	51
6.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης	53
7 Γενικά συμπεράσματα	54
Βιβλιογραφία	56
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	59
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	65

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την συγκεκριμένη εργασία αλλά και για την καθοδήγηση, την επίβλεψη, την ηθική και πολύτιμη υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της. Τον καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο για την ουσιαστική συμβολή του στο κομμάτι των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο EDXRF. Τους συνεργάτες του εργαστηρίου εμπλουτισμού την κ. Όλγα Παντελάκη και επίκουρο καθηγητή κ. Ευάγγελο Πετράκη για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά την επεξεργασία των δειγμάτων στο εργαστήριο. Τον Δρ. Στρατάκη για την ολοκλήρωση των ακτινογραφημάτων των δειγμάτων και για τις ημιποσοτικές αναλύσεις των δειγμάτων καθώς και την κυρία Δέσποινα Πεντάρη για τη βοήθεια της στην διεργασία της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κουινάκη Γιάννη για την βοήθεια που μου παρείχε.

Σε μια πράξη ευγνωμοσύνης η εργασία αυτή αφιερώνεται στην οικογένεια μου την οποία και ευχαριστώ για την οικονομική, ανιδιοτελή και ανυπολόγιστη υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα δέκα πιο διαδεδομένα στοιχεία στο φλοιό της Γης και έχει συγκεντρώσεις συνήθως υψηλότερες από 0.1 wt% στο μέσο ηπειρωτικό φλοιό. Τα κοιτάσματα μαγγανίου διακρίνονται σε πρωτογενή που συνδέονται άμεσα ή έμμεσα με υδροθερμική δραστηριότητα μεσσωκεάνιας ράχης, είτε δευτερογενή ελεγχόμενα από εξωγενείς, αποθετικές και μεταμορφικές γεωλογικές διεργασίες. Στο Ελληνικό Ορογενές ενώ υπάρχουν πολλές δεκάδες εμφανίσεις μαγγανίου διαφόρων τύπων δεν υπάρχουν μεγάλα κοιτάσματα μαγγανίου. Αυτά πολύ έτυχαν συστηματικής εκμετάλλευσης ήταν τα κοιτάσματα κυρίως στην Βόρειο Ελλάδα. Η εκμετάλλευση μαγγανιούχων κοιτασμάτων στην Ελλάδα διακόπηκε στα μέσα της δεκαετίας του '90, αν και είναι η μοναδική χώρα στην ΕΕ που διαθέτει αποθέματα αυτού του μετάλλου. Στην Κρήτη έχουν καταγραφεί δύο μικρών διαστάσεων εμφανίσεις μαγγανίου στα Λευκά Όρη. Το μοναδικό κοιτάσμα μαγγανίου του έτυχε εκμετάλλευσης τις προηγούμενες δεκαετίες στην Κρήτη βρίσκεται στην ευρύτερη περιοχή του χωριού Άνω Μέρος της επαρχίας Αμαρίου του νομού Ρεθύμνης.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας αυτής είναι αρχικά η καταγραφή της σχετικά άγνωστης αυτής μεταλλευτικής δραστηριότητας στην Κρήτη. Επιπρόσθετα ο ορυκτολογικός και γεωχημικός προσδιορισμός του μεταλλεύματος που εξορύχτηκε και τελικός σκοπός, η μελέτη της κατανομής των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, με έμφαση την κατανομή του χρυσού εντός αυτών. Με βάση τα αποτελέσματα των γεωχημικών και ορυκτολογικών αναλύσεων σε μεταλλευτικά υπολείμματα της περιοχής μελέτης φάνηκε η έντονη παρουσία του μαγγανιούχου ορυκτού μπραουνίτη ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6[\text{O}_8|\text{SiO}_4]$) ο οποίος συνοδεύεται από χαλαζία (SiO_2). Επίσης εντός των δειγμάτων μαγγανιούχου μεταλλεύματος ανιχνεύθηκαν θείο (S), αρσενικό (As) και το στρόντιο (Sr) σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις. Η συγκέντρωση του θείου κυμαίνεται από 1633 ppm – 6126 ppm. Η συγκέντρωση του αρσενικού κυμαίνεται από 134,4 ppm - 241,5 ppm εκτός των δειγμάτων L6 και L9 που έχουν συγκέντρωση 58,8 ppm και 96,6 ppm αντίστοιχα. Επιπλέον η συγκέντρωση στρόντιου (Sr) είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται από 344,4 ppm - 1107 ppm ενώ χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε ιχνοστοιχεία όπως ο χαλκός (Cu) με τιμές που φθάνουν έως και 81,3 ppm, ο ψευδάργυρος (Zn) με τιμές που φθάνουν έως 69,8 ppm και το νικέλιο (Ni) με τιμές που φθάνουν έως 39,9 ppm εκτός του δείγματος L8 που έχει συγκέντρωση 121,1 ppm. Τέλος σε τέσσερα δείγματα ξεκινώντας με την μέθοδο της πυρανάλυσης (Fire assay) - δοκιμές κυτέλλωσης μετρήθηκαν οι περιεκτικότητες χρυσού Au οι οποίες κινήθηκαν σε μικρές τιμές από 34-41 ppb, καθιστώντας τα μεταλλευτικά υπόλειμμα του εξαντλημένου μαγγανιούχου κοιτάσματος στην θέση Ρημάμπελο του Άνω Μέρους μια θέση γεωλογικού, αλλά όχι κοιτασματολογικού ενδιαφέροντος.

ABSTRACT

Manganese is one of the ten most abundant elements in the Earth's crust and has concentrations typically higher than 0.1 wt% in the average continental crust. Manganese deposits are divided into primary ones directly or indirectly linked to mid-oceanic ridge hydrothermal activity, or secondary ones controlled by exogenous, depositional and metamorphic geological processes. In the Hellenic Orogen, while there are dozens of manganese occurrences of various types, there are no large manganese deposits. The most systematically mined were the deposits mainly in Northern Greece. The exploitation of manganese deposits in Greece was stopped in the mid-1990s, although it is the only country in the EU that has reserves of this metal. In Crete, two small-scale occurrences of manganese have been recorded in the Lefka Ori. The only manganese deposit that has been mined in the past decades in Crete is located in the wider area of the village of Ano Meros, in the province of Amario, in the prefecture of Rethymno.

The purpose of this thesis is initially to record the relatively unknown mining activity in Crete. In addition, the mineralogical and geochemical determination of the ore mined and final purpose, the study of the distribution of the main elements and trace elements, with an emphasis on the distribution of gold within them. Based on the results of the geochemical and mineralogical analyzes on mineral residues of the study area, the strong presence of the manganese mineral Brownite ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6[\text{O}_8|\text{SiO}_4]$) accompanied by Quartz (SiO_2) was shown. Sulfur (S), arsenic (As) and strontium (Sr) were also detected in the manganese ore samples in high concentrations. Sulfur concentration ranges from 1633 ppm - 6126 ppm. The concentration of arsenic ranges from 134.4 ppm - 241.5 ppm except for samples L6 and L9 which have a concentration of 58.8 ppm and 96.6 ppm respectively. In addition, the concentration of strontium (Sr) is quite high and ranges from 344.4 ppm – 1107 ppm, while lower concentrations are observed in trace elements such as copper (Cu) with values that reach up to 81.3 ppm, zinc (Zn) with values that reach up to 69.8 ppm and nickel (Ni) with values reaching up to 39.9 ppm except for sample L8 which has a concentration of 121.1 ppm. Finally, in four samples starting with the method of fire assay - cupping tests, gold contents of Au were measured which ranged from 34-41 ppb, making the ore residue of the exhausted manganese deposit at the Rimabelo site of the Ano Meros a place of geological, but not mining interest.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τύποι κοιτασμάτων Μαγγανίου (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/mn.pdf)	16
Εικόνα 2: Κόνδυλοι Μαγγανίου(http://mingeo.blogspot.com/2014/11/k.html)	18
Εικόνα 3: Επιφλοιώσεις και Κόνδυλοι Μαγγανίου (Από Cronan 1980)	19
Εικόνα 4: Εμφανίσεις μαγγανιούχου μεταλλεύματος (Mn) στην Εύβοια.....	21
Εικόνα 5: Κοίτασμα μαγγανίου στη ΒΑ Χαλκιδική (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo65y/pdf_theory/mn.pdf)	22
Εικόνα 6: Ορυκτά που σχετίζονται με το μαγγάνιο (https://www.mindat.org/min-52475.html)	24
Εικόνα 7: Απεικόνιση της Κρήτης στον γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας σε κλίμακα 1:500.000, όπου με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις απεικονίζονται οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς (Μπορνόβας και Ροντογιάννη -Τσιαμπάου κ.α., 1983).....	25
Εικόνα 8: Σχηματικές τομές που αναπαριστούν την ορογενετική εξέλιξη των Ελληνίδων (Κατά Jacobshagen et al., 1978). Πιο συγκεκριμένα: α) Περίοδος Μέσου Μειόκαινου. Επώθηση των κεντρικών Ελληνικών καλυμμάτων (ζώνες Πίνδου, Παρνασσού, Πελαγονικής) πάνω στη ζώνη Γαβρόβου. β) Περίοδος Μέσου - Ανω.Ηωκαίνου. Κλείσιμο του ωκεάνιου χώρου της ζώνης Αξιού. Επώθηση των οφειολίθων από τη ζώνη Αξιού πάνω στην Πελαγονική. Αρχή της ιζηματογένεσης του εξωτερικού φλύσχη. Απόθεση της μολάσσας στην Μεσοελληνική αύλακα και την "αύλακα Αξιού". γ)Περίοδος Ανωτέρου Ιουρασικού - Κατωτέρου Κρητιδικού. Βύθιση του ωκεανού της ζώνης Αξιού κάτω από την Περιροδοπική ζώνη και την Ελληνική Ενδοχώρα. Αρχική τεκτονική τοποθέτηση των οφειολίθων πάνω στην Πελαγονική και δ) Περίοδος Μέσου - Ανω Ιουρασικού. Αύλακες και υβώματα μετά την περιροδοπική ορογένεση. ΑΙ = Αλμωπίας, C.R.B. = Περιροδοπική, G.T. = Γαβρόβου-Τρίπολης, Η = Ενδοχώρα, Ιο = Ιόνιος, Ρ = Πελαγονική, Ρα = Πάικου, Ρε = Παιονίας, Ρh = λεκάνη φυλλιτών, Ρi = Πίνδου, Sb = Υποπελαγονική, T.O. = Σειρά Plattenkalk.	27
Εικόνα 9: Γεωλογικός χάρτης περιοχής μελέτης Άνω Μέρους	29
Εικόνα 10: Το μαγγάνιο ξεπροβάλλει μέσα από κερατολιθικούς και ερυθρούς ασβεστόλιθους	30
Εικόνα 11: Δείγματα που συλλέχθηκαν από το πεδίο	31
Εικόνα 12: Το σημείο εξόρυξης σε σχέση και απόσταση με το χωριό Άνω Μέρος	32
Εικόνα 13: Δείγματα που συλλέχθηκαν από τη περιοχή Άνω Μέρος Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
Εικόνα 14: Δείγματα έτοιμα για XRD	36
Εικόνα 15: Δείγματα για XRF	37
Εικόνα 16: Χύτευση δειγμάτων σε μεταλλικά κωνικά καλούπια	41
Εικόνα 17: Μεταλλική χελώνα και σκωρία.....	42
Εικόνα 18: Διαχωρισμός μεταλικής χελώνας από τη σκωρία	43
Εικόνα 19: Μεταλλικές χάντρες.....	44
Εικόνα 20: Διαλυτοποίηση χάντρας	45
Εικόνα 21: Η διάταξη της μεθόδου της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.....	47
Εικόνα 22: Φασματόμετρο εργαστηρίου Analyst-100	49

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Αποθέματα (πιθανά +ενδεικτικά) και ακαθάριστη αξία μεταλλικών ορυκτών πόρων Ελλάδας (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013)	21
Πίνακας 2: Δεδομένα αναλύσεων που δόθηκαν στον Παπασταματίου για την περιεκτικότητα του μεταλλεύματος στο Άνω Μέρος.....	28
Πίνακας 3: Τα δείγματα και η περιεκτικότητάς τους σε Μαγγάνιο (Mn)	38
Πίνακας 4: Ημιοσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων	50
Πίνακας 5: Χημική ανάλυση των υπό μελέτη δειγμάτων όπως προέκυψε από τη μέθοδο XRF (%).....	51
Πίνακας 6: Χημική ανάλυση των υπομελέτη δειγμάτων όπως προέκυψε από τη μέθοδο XRF και τη μετατροπή τους σε ppm	52
Πίνακας 7: Δεδομένα αναλύσεων που δόθηκαν στον Παπασταματίου για την περιεκτικότητα του μεταλλεύματος στο Άνω Μέρος.....	53
Πίνακας 8: Αποτελέσματα XRF για τα δείγματα L1, L2, L4, L10	53
Πίνακας 9: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό (ppm) όπως προέκυψαν από το φασματομέτρο τύπου Analyst-100 στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας	54
Πίνακας 10: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό κατόπιν αναγωγής στην αρχική ποσότητα άνθρακα (50g), εκφρασμένα σε ppm και ppb.	54

Εισαγωγή

Για να μπορέσει κάποιος να εκμεταλλευτεί ένα κοίτασμα πρέπει να προβεί σε μια σειρά ενεργειών για να αποκτήσει τις απαραίτητες άδειες για την εκπόνηση του έργου. Σύμφωνα με τα στοιχεία που παρέχονται από την ιστοσελίδα https://www.oryktosploutos.net/2017/07/blog-post_30-7/ για την απόκτηση μεταλλευτικού δικαιώματος (Παραχώρηση εκμετάλλευσης Μεταλλείου) θα πρέπει να έχουν προηγηθεί ερευνητικές εργασίες στον υπό εξέταση χώρο και άρα θα πρέπει να έχει εκδοθεί Άδεια Μεταλλευτικών Ερευνών (ΑΜΕ).

Παραχώρηση μεταλλευτικού δικαιώματος: Ο κάτοχος του δικαιώματος της ΑΜΕ αφού προσδιορίσει το τμήμα της έκτασης στο οποίο θα διενεργήσει τις ερευνητικές εργασίες και αποκτήσει την απαραίτητη έγκριση περιβαλλοντικών όρων και έγκριση τεχνικής μελέτης έρευνας για την εν λόγω έκταση, εκτελεί τις προβλεπόμενες εργασίες εντός του χρόνου ισχύος της ΑΜΕ που ορίζεται στα 3 έτη. Κάθε παραχώρηση μεταλλείου είναι συνδεδεμένη με ένα και μοναδικό τίτλο κυριότητας, που είναι το Προεδρικό Διάταγμα σύστασης της μεταλλειοκτησίας. Ο τίτλος αυτός έχει χρονική διάρκεια 50 ετών με δυνατότητα παράτασης για δύο επιπλέον 25ετίες.

Για την έκδοση του Π.Δ υποβάλλεται σχετικό αίτημα στον οικείο Περιφερειάρχη συνοδευόμενο από οικονομοτεχνική μελέτη με βάση τα αποτελέσματα των ερευνητικών εργασιών που πραγματοποιήθηκαν και τη περιγραφή του επενδυτικού σχεδίου.

Μετά την έκδοση του Π.Δ ο μεταλλειοκτήτης θα πρέπει να προσδιορίσει την έκταση εντός της οποίας πρόκειται να πραγματοποιήσει εξορυκτικές εργασίες και για την οποία θα πρέπει να εκδοθεί η απόφαση έγκρισης περιβαλλοντικών όρων (ΑΕΠΟ) και απόφαση έγκρισης τεχνικής μελέτης εκμετάλλευσης (ΤΜ). Μετά από το πέρας αυτών των διαδικασιών μπορεί να ξεκινήσει τις εργασίες εκμετάλλευσης του μεταλλευτικού χώρου στη συγκεκριμένη έκταση.

Ο βασικός νόμος ο οποίος ρυθμίζει την μεταλλευτική δραστηριότητα είναι το Ν.Δ. 210/73 όπως αυτός έχει συμπληρωθεί από επίκαιρες κείμενες διατάξεις όπου περιγράφεται κυρίως η διαδικασία απόκτησης του μεταλλευτικού δικαιώματος και όχι οι προϋποθέσεις και οι κανόνες άσκησης αυτού του δικαιώματος.

Θεωρητικά κάθε μορφή ερευνών που διενεργούνται στις διάφορες θέσεις αφού λείπει παντελώς κάθε έννοια της κλίμακας των ερευνών, θα πρέπει να συνοδεύονται από ΑΜΕ. Κάθε χρόνο όμως είτε για εκπαιδευτικούς σκοπούς είτε για ερευνητικούς διενεργούνται εκατοντάδες έρευνες που συνδέονται άμεσα ή έμμεσα πιθανά με την εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου της χώρας μας.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας θα ασχοληθούμε με ένα χώρο που έτυχε παλαιότερα εκμετάλλευσης μαγγανιούχου μεταλλεύματος και συγκεκριμένα στις αρχές της δεκαετίας του 1950. Ο χώρος αυτός βρίσκεται βορείως του οικισμού Άνω Μέρους

του νομού Ρεθύμνης. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής που τέθηκαν ως μιας δυνητικής μελέτης για μια πιθανή εκμετάλλευση υπολειμμάτων του μαγγανιούχου πάλοι κοιτάσματος στην εν λόγω θέση, έγινε προσπάθεια υπολογισμού του ανακτώμενου χρυσού από το μαγγανιούχο μέταλλευμα της περιοχής αυτής, ως αποτέλεσμα μιας διαδικασίας που περιέλαβε τον γεωλογικό, ορυκτολογικό και γεωχημικό χαρακτηρισμό του μαγγανιούχου μεταλλεύματος.

1. Γενικά για το μαγγάνιο

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα δέκα πιο διαδεδομένα στοιχεία στο φλοιό της Γης και έχει συγκεντρώσεις συνήθως υψηλότερες από 0.1 wt% στο μέσο ηπειρωτικό φλοιό. Σε φυσικά περιβάλλοντα η υδροθερμική δραστηριότητα, η ηπειρωτική αποσάθρωση και η χημική κατακρήμνιση σε αλκαλικά διαλύματα είναι οι κύριες διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για την κινητικότητα του μαγγανίου. Δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση, αλλά ενώνεται με άλλα στοιχεία (O, H, C, Si, Fe) και σχηματίζει διάφορα ορυκτά, όπως πυρολουσίτη, μαγγανίτη, ψιλομέλανα, χαουσμανίτη, ροδονίτη κ.ά. Ο πυρολουσίτης(διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2)είναι το πιο γνωστό και πιο διαδεδομένο ορυκτό του μαγγανίου. Τα ιόντα μαγγανίου έχουν ποικιλία χρωμάτων, που εξαρτώνται από τα στάδια οξείδωσης και έχουν βιομηχανική χρήση ως χρωστικές ουσίες. Το υπερμαγγανικό νάτριο, κάλιο και βάριο είναι πολύ δυνατά οξειδωτικά μέσα. Το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο σε τυποποιημένα υλικά και αλκαλικά αναλυσίμα, ξηρά στοιχεία και μπαταρίες. Η χρήση του μαγγανίου ξεκινά από την αρχαιότητα, καθώς περιλαμβάνεται στα περισσότερα σιδηρομεταλλεύματα που εξορύσσονταν τότε και χρησιμοποιήθηκε «εν αγνοία» αρχικά μαζί με το σίδηρο στη σιδηρομεταλλουργία. Αυτό φαίνεται καθαρά από τις αρχαίες πράσινες μαγγανιούχες σκωρίες (απορρίμματα καύσης σιδηρομεταλλεύματος) που βρίσκονται διάσπαρτες στην Αρχάμπολη Ευβοίας και στο Λαύριο(3000 π.Χ.). Επίσης χρησιμοποιήθηκε από την αρχαιότητα, μαζί με οξείδια του σιδήρου, ως χρωστική ύλη(ώχρα).

Οι κυριότερες εμφανίσεις μεταλλεύματος μαγγανίου απαντώνται στη Νοτιοδυτική Πελοπόννησο, τη Δυτική Στερεά Ελλάδα, την Ανατολική Μακεδονία, τη Χαλκιδική, την Άνδρο, την Πάρο, την Εύβοια και την Μήλο(Βάνι). Το μαγγάνιο, είτε ως στοιχείο, είτε ως οξείδιο (πυρολουσίτης), έχει πολλές χρήσεις. Σημαντική είναι η συμβολή του ως ιχνοστοιχείο στη διατροφική αλυσίδα φυτών και ζώων. Το μεγαλύτερο ποσοστό του παραγόμενου μαγγανίου διεθνώς, χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία σιδήρου, καθώς και στη χαλυβοβιομηχανία.

Τα οξείδια αποτελούν τη βασικότερη κατηγορία ορυκτών του μαγγανίου. Το διοξείδιο του μαγγανίου, γνωστό ως πυρολουσίτης, είναι στην κορυφή αυτής της κατηγορίας, ακολουθούμενο από άλλα ορυκτά όπως ο μαγγανίτης, ένα ένυδρο οξείδιο ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), ο κρυπτομέλανας που αντιπροσωπεύει ένα ένυδρο οξείδιο K-Mn με μεταβλητή σύσταση, ο ψιλομέλανας που αποτελεί επίσης μεικτό ένυδρο οξείδιο Ba-

Mn και ο χαουσμανίτης (Mn_3O_4). Το κυριότερο ανθρακικό ορυκτό του μαγγανίου είναι ο ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$). Τέλος, γνωστά πυριτικά ορυκτά είναι ο ροδονίτης ($MnSiO_3$) και ο μπραουνίτης ($Mn^{2+}Mn^{3+}_6[O_8|SiO_4]$). Στους διαφόρους τύπους πετρωμάτων (μαγματικά, μεταμορφωμένα, ιζηματογενή) η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο κυμαίνεται από 300-1500 ppm με εξαίρεση τους καρμπονατίτες, στους οποίους κυμαίνεται μεταξύ 6000 ppm και 44000 ppm. Στα ιζήματα, το μαγγάνιο εμφανίζεται υπό μορφή οξειδίων και υδροξειδίων ή ενδομημένο σε πυριτικά ορυκτά.

Συχνά, το μαγγάνιο απαντάται προσροφημένο σε αργιλικά ορυκτά και σε κολλοειδή οργανικά υλικά. Στους φυτικούς οργανισμούς, είναι απαραίτητη η παρουσία του καθώς είναι δραστικός παράγοντας στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα του στο χώμα είναι υψηλή το καθιστά τοξικό, παίζοντας επιβλαβή ρόλο σε όλη την τροφική αλυσίδα.

Τα Mn-ούχα κοιτάσματα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα υπολειμματικά. Τα πρωτογενή κοιτάσματα προήλθαν από τις διεργασίες ιζηματογένεσης σε υδάτινες λεκάνες όπου το μαγγάνιο υφίστατο εν διαλύσει.

Τα πρωτογενή κοιτάσματα ταξινομούνται σε χερσαία και θαλάσσια. Τα χερσαία προέλευσης είναι οι κόνδυλοι και οι ιζηματογενείς αποθέσεις ποταμών και λιμνών, καθώς και τα κοιτάσματα που προέρχονται από χημική αποσάθρωση, όπως π.χ. τα συνοδά λατεριτών. Τα θαλάσσια προέλευσης είναι, κατά κύριο λόγο, κόνδυλοι, επιφλοιώσεις και μεταλλοφόρα ιζήματα αβαθών και βαθέων θαλασσών των οποίων η παρουσία δεν συνδέεται απαραίτητα με την ηφαιστειακή δράση που εκδηλώνεται στις ωκεάνιες ράχες. Τα υπολειμματικά κοιτάσματα σχηματίστηκαν από μεταλλικά συστατικά υδροθερμικών διαλυμάτων. Διακρίνονται επίσης, σε χερσαία και θαλάσσια. Τα χερσαία κοιτάσματα έχουν προέλθει από αποθέσεις γύρω από θερμές πηγές και φλεβικά κοιτάσματα. Τα θαλάσσια ή ατμιδοϊζηματογενούς προέλευσης κοιτάσματα ή sedex έχουν δημιουργηθεί κοντά σε ωκεάνιες ράχες και συνοδεύουν συνήθως βασαλτικά πετρώματα. Αντίστοιχα, τα φλεβικά κοιτάσματα βρίσκονται κοντά σε όξινα μαγματογενή πετρώματα (γρανίτες, γρανοδιορίτες).

1.1. Παρουσία και συμπεριφορά του μαγγανίου στα εδάφη

Η συμπεριφορά του Mn στην επιφάνεια της γης είναι αρκετά πολύπλοκη και ελέγχεται από διαφορετικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, από τους οποίους οι πιο σημαντικοί είναι οι συνθήκες pH-Eh και το κλίμα (Σοφιάνσκα, 2013). Κατά την αποσάθρωση των πετρωμάτων και την ανάπτυξη του εδάφους το Mn, που υποκαθιστά το Fe στα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, απελευθερώνεται νωρίς ως διαλυτό Mn^{2+} από αυτά, με την οξείδωση του Fe^{2+} και τη διάσπαση του πλέγματος των ορυκτών αυτών. Σε δροσερά κλίματα το Mn^{2+} απομακρύνεται εύκολα από τη ζώνη της αποσάθρωσης και από τα εδάφη με όξινα διαλύματα ως διττανθρακικό ή ως σύμπλοκο με τα οργανικά οξέα (προϊόντα διάσπασης φυτών), για να οξειδωθεί προς Mn^{4+} βαθύτερα σε συνθήκες χαμηλού Eh αλλά πιο αλκαλικές. Σε τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, σε οξειδωτικό και όξινο περιβάλλον, δημιουργεί γρήγορα κολλοειδή υδροξείδια, που συγκεντρώνονται σε υπολειμματικές αποθέσεις με μορφή συγκριμάτων και κονδύλων. Οι οξειδωμένες μορφές του Mn, σε κάθε περίπτωση, εύκολα καταβυθίζονται και δημιουργούν μεγάλο αριθμό δευτερογενών ορυκτών (υδροξειδίων και οξειδίων), όπου αυτό βρίσκεται με διαφορετική κατάσταση οξείδωσης (Roy, 1988).

Η αναφορά στη σύσταση του εδάφους έχει ιδιαίτερη σημασία στην κατανόηση της παρουσίας, της κατανομής και της γεωχημικής συμπεριφοράς των ιχνοστοιχείων σε αυτό. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα ιχνοστοιχεία σε μεγάλο βαθμό κληρονομούνται στο έδαφος από το μητρικό πέτρωμα. Η κατανομή τους όμως στη εδαφική κατατομή και η συμμετοχή τους ανάμεσα στα συστατικά του εδάφους μπορεί να αντανakλά διάφορες εδαφικές διεργασίες, όπως επίσης και τις επιπτώσεις εξωγενών παραγόντων, π.χ. αγροτικές πρακτικές ή φαινόμενα ρύπανσης (Kabata-Pendias, 2007).

Στο έδαφος συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις της ύλης στερεή, υγρή και αέρια. Η στερεή φάση, αποτελείται από τεμαχίδια ανόργανης και οργανικής προέλευσης, τυχαία διαταγμένα στο χώρο, που αφήνουν κενούς χώρους, το πορώδες διάστημα (pore space), το οποίο καταλαμβάνεται από την υγρή και την αέρια φάση. Η στερεή φάση του εδάφους περιλαμβάνει ανόργανα συστατικά, οργανική ουσία, καθώς και διάφορους μικροοργανισμούς, ζωικούς και φυτικούς, που αποτελούν την εδαφική βιομάζα (soil biomass). Τα ανόργανα συστατικά των εδαφών αποτελούν συνήθως πάνω από το 90% της μάζας των εδαφών.

Το πορώδες διάστημα, που σχηματίζεται μεταξύ των στερεών τεμαχιδίων, καταλαμβάνεται κατά ένα μέρος από την υγρή φάση του εδάφους δηλαδή το εδαφικό νερό (soil water). Το εδαφικό νερό δεν είναι χημικώς καθαρό νερό αλλά ένα αραιό υδατικό διάλυμα ηλεκτρολυτών, που περιέχει και διαλυμένα 53 αέρια και για αυτό αναφέρεται και ως εδαφικό διάλυμα (soil solution). Τα ιόντα που υπάρχουν στο εδαφικό διάλυμα προέρχονται από τη χημική αποσάθρωση των ορυκτών του μητρικού υλικού και την αποσύνθεση/διάσπαση της οργανικής ουσίας, ενώ τα διαλυμένα αέρια αποτελούνται κυρίως από προϊόντα της βιολογικής δραστηριότητας

του εδάφους. Η ποσότητα νερού, ανά μονάδα ποσότητας ξηρού εδάφους, ονομάζεται εδαφική υγρασία (water content).

Το εδαφικό νερό παίζει επίσης ακόμη ένα σπουδαίο ρόλο καθώς με αυτό μεταφέρονται προς τις ρίζες τα απαραίτητα για τη θρέψη των φυτών στοιχεία. Η αέρια φάση δηλαδή ο εδαφικός αέρας(soil air)αποτελείται, όπως και ο ατμοσφαιρικός αέρας, κυρίως από άζωτο και οξυγόνο, ενώ σε μικρότερες αναλογίες απαντούν το διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμοί και άλλα αέρια όπως ενώσεις του αζώτου, του άνθρακα και του θείου (Παναγιωτόπουλος, 2010).

Τα οξειδία και τα υδροξειδία του Mn στα εδάφη είναι κυρίως άμορφα, ωστόσο υπάρχουν και κρυσταλλικές μορφές. Εμφανίζονται ως επιστρώματα επί άλλων σωματιδίων του εδάφους ή ως κόνδυλοι διαφορετικών διαμέτρων. Οι κόνδυλοι συχνά εμφανίζουν μια ομόκεντρη διαστρωμάτωση, πιθανώς λόγω εποχιακής ανάπτυξης. Από όλα τα οξειδία του Mn τα πιο σταθερά, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, είναι τα: πυρολουσίτης(MnO_2), μαγγανίτης($MnOOH$) και χαουσμανίτης (Mn_3O_4). Ο λιθιοφορίτης, που πιθανώς εμφανίζονται στα όξινα και ουδέτερα εδάφη και ο μπιρνεσίτης, που συνδέεται με αλκαλικά εδάφη, είναι οι πιο συνηθισμένες κρυσταλλικές μορφές, ενώ ο τοντοροκίτης και πυρολουσίτης λιγότερο συχνές (McKenzie, 1977).

Το Mn έχει επίσης σημαντική επίδραση σε ορισμένες ιδιότητες του εδάφους και ειδικότερα για την ισορροπία του συστήματος pH-Eh. Οι ενώσεις του Mn χαρακτηρίζονται από την ταχεία οξείδωση ή/και αναγωγή τους όταν μεταβάλλεται το περιβάλλον του εδάφους. Έτσι, οι οξειδωτικές συνθήκες μπορεί να μειώσουν σημαντικά τη διαθεσιμότητα του Mn και των συνδεδεμένων με αυτό μικροθρεπτικών ουσιών, ενώ αναγωγικές συνθήκες μπορεί να οδηγήσουν σε άμεση διαθεσιμότητα αυτών των στοιχείων, ακόμη και μέχρι το τοξικό επίπεδο.

Η αναγωγή των οξειδίων του Mn έχει διπλή επίδραση στην κινητικότητα των κατιόντων στο έδαφος. Εκτός του ότι εξαφανίζει την οξειδωτική επιφάνεια ανταλλαγής, βάζει τα νεοσχηματισμένα ιόντα του Mn^{2+} σε ανταγωνισμό ανταλλαγής με άλλα κατιόντα. Η ενεργότητα και ευαισθησία της έκπλυσης των Ca, Mn και αρκετών άλλων μετάλλων αυξάνονται με την αναγωγή του Mn (Bartlett, 1986).

Η διαλυτότητα του Mn στα εδάφη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH και Eh του εδάφους και έτσι οι πιο συχνές αντιδράσεις στα εδάφη είναι η οξείδωση, η αναγωγή και η υδρόλυση. Η γεωχημεία των υδροξειδίων του Mn συνδέεται στενά με τη συμπεριφορά των υδροξειδίων του Fe και μπορεί να αλληλεπιδρούν πολλαπλά μεταξύ τους στις αντιδράσεις οξειδο-αναγωγής (McKenzie, 1980). Η περιεκτικότητα του Mn στα επιφανειακά εδάφη εξαρτάται από την ταξινομική τους κατηγορία, συνδέεται θετικά με την περιεκτικότητά τους στο κλάσμα της αργίλου και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία τιμών. Υψηλές συγκεντρώσεις Mn βρέθηκαν σε εδάφη από βασικά μητρικά πετρώματα, πλούσια σε Fe και οργανική ουσία και στα εδάφη από ξηρές και ημίξηρες κλιματικές περιοχές .

1.2. Επίδραση μαγγανίου στον άνθρωπο

Το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο που απαιτείται για μια σειρά από ένζυμα που είναι σημαντικά για τις φυσιολογικές κυτταρικές λειτουργίες. Ωστόσο η υπερβολική συσσώρευση του μαγγανίου στον εγκέφαλο οδηγεί σε ένα νευρολογικό σύνδρομο με γνωστικές ψυχιατρικές και κινητικές ανωμαλίες. Με την υπερβολική έκθεση σε μαγγάνιο, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του μαγγανίου εμφανίζονται στα βασικά γάγγλια και συγκεκριμένα στην ωχρή σφαίρα (globus pallidus) η οποία είναι μέρος του εγκεφάλου. Αυτές οι ίδιες μελέτες έχουν δείξει ότι το μαγγάνιο συσσωρεύεται και σε άλλες δομές του εγκεφάλου εντός του εγκεφαλικού φλοιού.

Η συσσώρευση μαγγανίου στα βασικά γάγγλια είναι πιθανό να ευθύνεται για μια μορφή παρκινσονισμού με επικάλυψη αλλά με σαφή κλινικά χαρακτηριστικά με αυτά που παρατηρούνται στην ιδιοπαθή νόσο του Πάρκινσον. Πρόσφατα υπήρξε μια μεγάλη συζήτηση στην επιστημονική βιβλιογραφία σχετικά με τη πιθανότητα το μαγγάνιο να έχει αιτιολογικό ρόλο στην ιδιοπαθή νόσο του Πάρκινσον ή να βοηθάει στην επιτάχυνση της.

Από μια διαφορετική οπτική τη τελευταία δεκαετία υπάρχουν αυξανόμενες πειραματικές ενδείξεις ότι η έκθεση σε μαγγάνιο σε χαμηλότερες δόσεις από αυτές που απαιτούνται για να παράγουν κινητική ανεπάρκεια έχει σημαντική επίδραση στην εκτελεστική λειτουργία και στην νοητική λειτουργία.

Η πρώτη περιγραφή του παρκινσονισμού που προκαλείται από το μαγγάνιο ανάγεται το 1837 όταν η COUPER παρείχε τις επιπτώσεις των εργαζομένων που ασχολούνταν στην άλεση μεταλλεύματος μαγγανίου. Στις μέρες μας έχουν υπάρξει μια σειρά από αναφορές που περιγράφουν κλινικές περιπτώσεις παρκινσονισμού σε επαγγελματικά εκτεθειμένους εργαζόμενους με σαφή στοιχεία ότι η υπερβολική έκθεση σε μαγγάνιο δημιουργεί κινητική δυσλειτουργία σε ανθρώπους και θηλαστικά που μοιάζουν με την ιδιοπαθή νόσο του Πάρκινσον. Ωστόσο υπάρχουν σαφείς διαφορές μεταξύ του παρκινσονισμού που προκαλείται από το μαγγάνιο και της νόσου του Πάρκινσον από κλινική άποψη και στην υποκείμενη νευροπαθολογία (Guilarte, 2013).

2. Τύποι μαγγανιούχων κοιτάσμάτων

Τα κοιτάσματα μαγγανίου χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα πρωτογενή και τα υπολειμματικά. Τα πρωτογενή είναι υδροθερμικά κοιτάσματα που προήλθαν από υποθαλάσσια ηφαιστειότητα (π.χ: Oriente, Κούβα) ή από χημική ιζηματογένεση (π.χ: Nikorol, Ουκρανία και Chiaturi, Γεωργία). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν και οι κόνδυλοι μαγγανίου. Τα υπολειμματικά κοιτάσματα μαγγανίου προέρχονται από

αποσάθρωση πετρωμάτων που περιέχουν μαγγανιούχα ορυκτά (π.χ: Madras, Ινδία και Nsuta, Γκάνα) ή από αποσάθρωση πρωτογενών κοιτασμάτων μαγγανίου (π.χ: Minas Gerais, Βραζιλία). Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι στην Ελλάδα συναντούνται και οι δύο τύποι κοιτασμάτων μαγγανίου. Πρωτογενή κοιτάσματα μαγγανίου στην Ελλάδα συναντάμε στην ζώνη Ωλονού-Πίνδου, στις περιοχές της Κοζάνης, Τρικάλων, Εύβοιας, Άνδρου κλπ. Ενώ υπολειμματικά κοιτάσματα μαγγανίου συναντάμε στη περιοχή της Δράμας.

Αποθέσεις σιδηρομεταλλευμάτων και μαγγανιομεταλλευμάτων

Σύμφωνα με τον (Μελιδώνης, 1992) ο αποχωρισμός τους μπορεί να γίνει σε ελώδη κυρίως περιβάλλοντα όπου συνήθως επικρατούν συνθήκες τυρφώνας ($pH < 7, Eh < 0$) με συνέπεια τα μέταλλα σίδηρος και μαγγάνιο να βρίσκονται με τη μορφή των δισθενών ιόντων τους (προϊόντων διάστασης διαφόρων ευδιάλυτων αλάτων). Αν όμως επιτευχθεί κατά οποιοδήποτε τρόπο αερισμός του νερού, με άλλες λέξεις οξυγόνωση του τα δύο αυτά μεταλλοϊόντα οξειδώνονται, οπότε και κατακρημνίζονται ως οξειδία ή συνήθως ως υδροξείδια που επικαλύπτουν εκτός των άλλων και τα υδρόβια φυτά του πυθμένα. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται ένας ιδιαίτερος τύπος σιδηρο-μαγγανιομεταλλεύματος γνωστό ως χλοοσιδηρο(-μαγγάνιο)μετάλλευμα. Οι Αμερικάνοι για τις ίδιες αυτές συγκεντρώσεις μεταλλευμάτων και κυρίως για εκείνες που επικρατεί το μαγγάνιο, χρησιμοποιούν τον όρο κοιτάσμα τύπου Bog. Σε περίπτωση διακοπής της οξυγόνωσης μέσα στα ίδια περιβάλλοντα αποχωρίζεται μια λευκή μαλακή μάζα που αποτελείται από ανθρακικά άλατα του Fe^{2+} . Αν το εμπλουτισμένο (+μαγγάνιο) νερό ενός τυρφώνα οδηγηθεί με οποιοδήποτε τρόπο σε αβαθή ανοιχτή λίμνη, τα δισθενή μεταλλοϊόντα οξειδώνονται και πάλι οπότε όπως και τα προηγούμενα κατακρημνίζονται ως οξειδία και υδροξείδια και δίνουν γένεση σε μεταλλικά ορυκτά που είναι γνωστά σαν λιμναία μεταλλεύματα.

Οι ενώσεις του σιδήρου είναι γενικά λιγότεροι διαλυτές από τις αντίστοιχες του μαγγανίου και ότι κάτω από φυσικές συνθήκες ο Fe^{2+} οξειδώνεται πολύ πιο εύκολα από το Mn^{2+} . Αυτό βέβαια σημαίνει ότι στις συνήθεις φυσικές συνθήκες από ένα διάλυμα που περιέχει και τα δύο μέταλλα ο σίδηρος καθιζάνει πριν το μαγγάνιο. Έτσι ερμηνεύεται ότι και τα κοιτάσματα του σιδήρου βρίσκονται πολύ πιο κοντά στις ακτές από εκείνα του μαγγανίου και ότι μετά την αποσάθρωση η διασπορά του τελευταίου είναι πολύ πιο μεγάλη συγκριτικά με εκείνη του πρώτου.

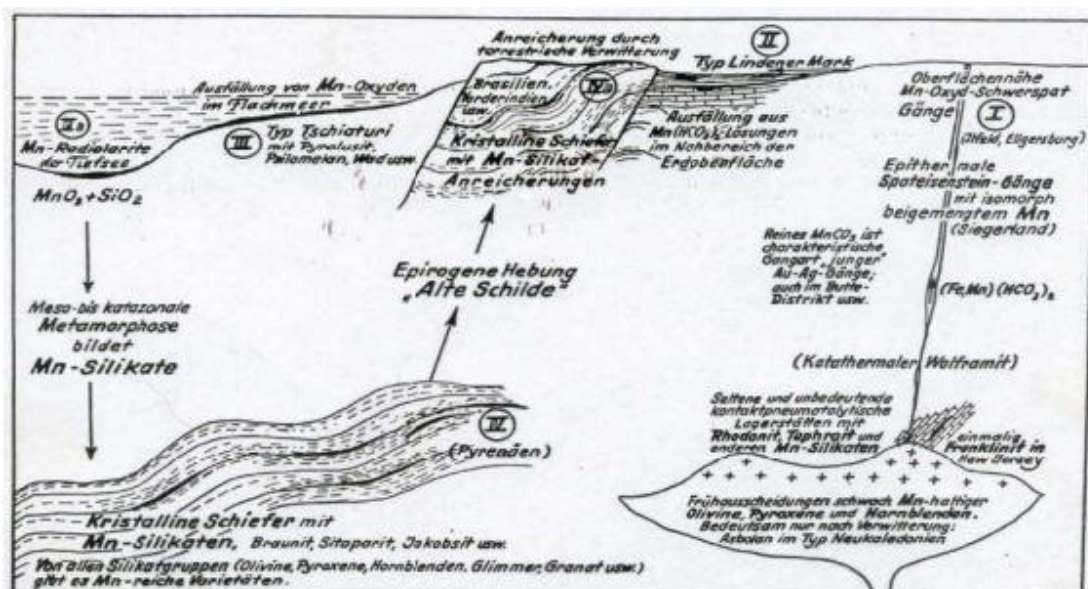
Εκτός από τα κοιτάσματα που τα συστατικά τους αποχωρίζονται μέσα σε θαλάσσια περιβάλλοντα ως χημικά ιζήματα από χερσαίας προέλευσης υδατικά διαλύματα-φορείς των προϊόντων της αποσάθρωσης έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη και κοιτασμάτων μαγγανίου, τα συστατικά των οποίων έχουν αποχωριστεί εν μέρει από χερσαία διαλύματα εν μέρει, δε από ρευστά που απορρέουν από υποθαλάσσιες μαγματικές εστίες (Μελιδώνης, 1992).

Από την ειδικότερη μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς του μαγγανίου προέκυψε ότι κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, σχηματίζεται κατά προτίμηση πυρολουσίτης (MnO_2) ή κάποια άλλη μορφή του MnO_2 σε ενδιάμεσες τιμές Eh και pH , χαουσμανίτης

ή ανθρακικές και πυριτικές ενώσεις, ενώ σε ισχυρώς αναγωγικά περιβάλλοντα αποχωρίζεται αλαβανδίνης ή μαγγανοσίτης.

Στα πιο πολλά από τα μη μεταμορφωμένα ιζηματογενή κοιτάσματα μαγγανίου δεν μετέχουν, τις περισσότερες τουλάχιστον φορές, πυριτικές ενώσεις του μετάλλου αυτού, παρά το ότι τα πετρώματα – φορείς τους περιέχουν όχι μόνο μαγγάνιο αλλά και άφθονο πυρίτιο. Η παρουσία τέτοιων ορυκτών, για τη γένεση των οποίων απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ερμηνεύεται από τους περισσότερους ερευνητές σαν αποτέλεσμα υδροθερμικής δράσης.

Τα μεγαλύτερα και περισσότερα κοιτάσματα της κατηγορίας αυτής βρίσκονται στην πρώην Ε.Σ.Σ.Δ. Μεταξύ αυτών συγκαταλέγονται τα παγκοσμίως γνωστά κοιτάσματα των περιοχών Νίκολοι (κοντά στο ποταμό Δνείπερο, Ουκρανία) και Chiatura (κοντά στη νότια πλαγιά του Καυκάσου, Γεωργία). Το μέταλλευμα αποτελείται κυρίως από πυρολουσίτη και είναι κονδυλώδους ή ωλιθικού ιστού.



Εικόνα 1: Τύποι κοιτασμάτων Μαγγανίου (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/mn.pdf)

2.1. Κόνδυλοι και επιφλοιώσεις μαγγανίου

Πρόκειται για δύο ποικιλίες ιζηματογενών μεταλλευμάτων, τα οποία αν εξαιρεθούν οι μορφολογικές και κάποιες άλλες διαφορές, έχουν τέτοιες ομοιότητες ώστε θα μπορούσαν να υπαχθούν στον ίδιο ακριβώς μεταλλογενετικό τύπο (Μελιδώνης, 1992).

Κόνδυλοι Μαγγανίου:

Οι κόνδυλοι μαγγανίου (manganese nodules) είναι μαύρου χρώματος σώματα κονδυλώδους, σφαιρικού ή σχεδόν σφαιρικού σχήματος, τα οποία σχεδόν στο σύνολο τους έχουν αποτεθεί στους πυθμένες βαθιών θαλασσών και κυρίως ωκεανών σε περιβάλλοντα δηλαδή όπου η ταχύτητα της ιζηματογένεσης και η συγκέντρωση CaCO_3 χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές τιμές. Τα εκεί ιζήματα πάχους που συνήθως περιορίζεται σε λίγα mm αντιπροσωπεύονται από πυριτική ύλη, ώχρα σιδήρου και σκελετούς πρωτόζωων μεταξύ των οποίων επικρατούν διάφορα είδη του γένους Radiolaria.

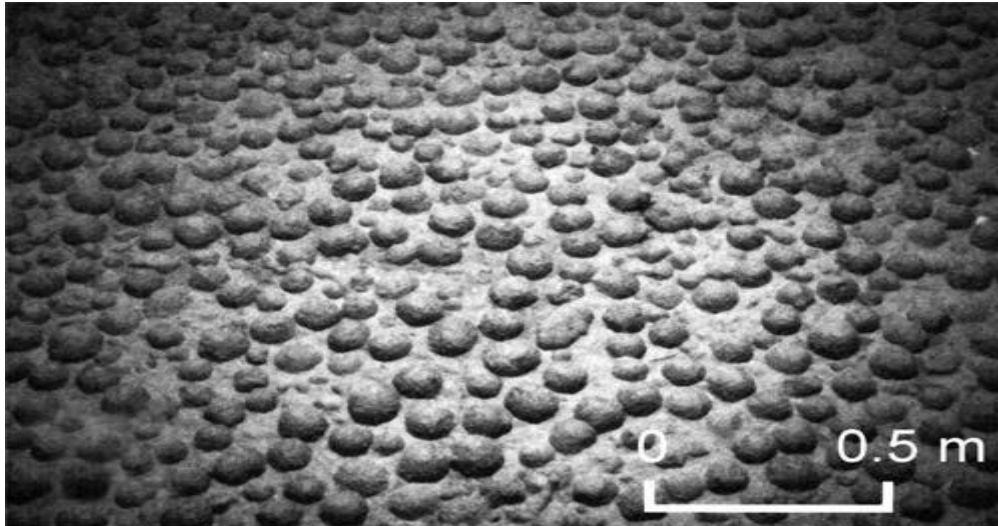
Σε ότι αφορά την προέλευση των μετάλλων και τις διεργασίες του σχηματισμού των κονδύλων του μαγγανίου, έχουν διατυπωθεί μέχρι σήμερα διάφορες απόψεις. Γενικότερης εντούτοις αποδοχής είναι εκείνα κατά την οποία ο αποχωρισμός των συστατικών τους μπορεί να γίνει κατά 3 τρόπους:

(α) από υποθαλάσσια ατμιδο-υδροθερμικά ρευστά

(β) ως συνέπεια της διαγενετικής μετακίνησης του εμπλουτισμού στο θαλάσσιο πυθμένα

(γ) Στα πλαίσια της αυθιγενούς καθίζησης από το θαλάσσιο νερό των προϊόντων της αποσάθρωσης χερσαίων πετρωμάτων.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κονδύλων μαγγανίου εντοπίστηκαν στον Ειρηνικό ωκεανό, έξω όμως από τα χωρικά ύδατα των κρατών που βρέχονται από αυτόν. Τα αποθέματα των συγκεντρώσεων τους που θα ήταν δυνατό να εξορυχθούν υπολογίζεται ότι πρέπει να είναι μεταξύ των 50 δισεκατομμυρίων μέχρι και πάνω από 1 τρισεκατομμύριο τόνους. Διευκρινίζεται πάντως ότι οι μεταλλουργικές μελέτες έχουν από την αρχή σχεδόν προσανατολιστεί προς την κατεύθυνση της απόληψης των Cu, Ni και Co και όχι του Mn το οποίο θα μπορούσε να ανακτηθεί στα πλαίσια της όλης μεταλλουργικής προσπάθειας. Για την εμφάνιση των κονδύλων μαγγανίου ευθύνονται οι μεταβολές του ρυθμού ιζηματογένεσης κατά τόπους στους ωκεανούς. Οι κόνδυλοι μαγγανίου εμφανίζονται σε περιοχές με μικρούς ρυθμούς ιζηματογένεσης συνήθως $<5 \text{ m/Ma}$ και σε περιβάλλοντα περίσσειας οξυγόνου, στον πυθμένα των ωκεανών. Η παρουσία κονδύλων μαγγανίου μειώνεται σε περιοχές εισαγωγής μεγάλων ποσοτήτων χερσογενών υλικών στους ωκεανούς λόγω αύξησης στους ρυθμούς ιζηματογένεσης, ενώ όπου υπάρχει μεγάλη παραγωγή οργανικού υλικού η παρουσία των κονδύλων μαγγανίου μειώνεται (Μελιδώνης, 1992).

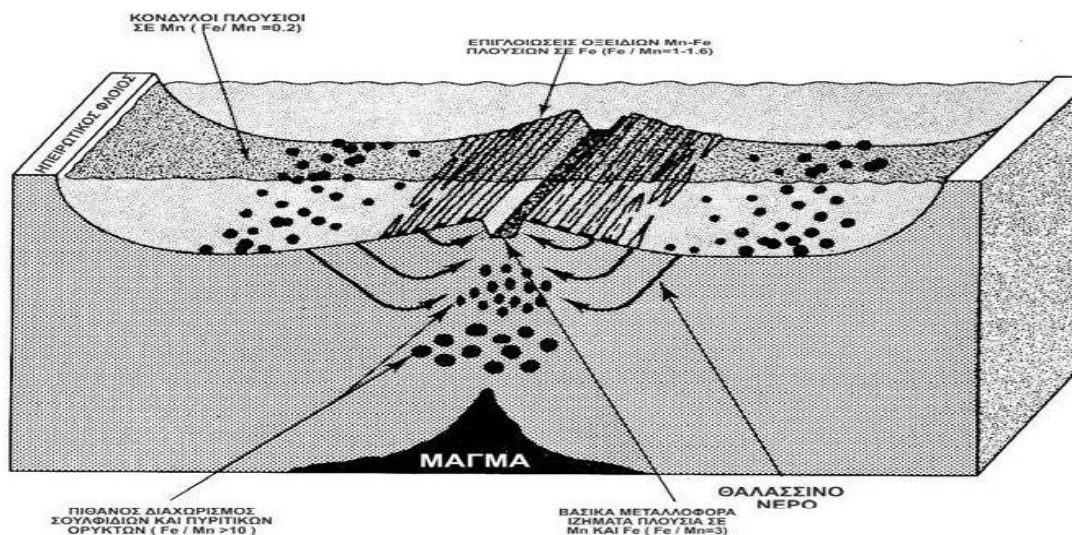


Εικόνα 2: Κόνδυλοι Μαγγανίου(<http://mingeo.blogspot.com/2014/11/k.html>)

Επιφλοιώσεις Μαγγανίου:

Οι επιφλοιώσεις μαγγανίου (manganese crusts) παρουσιάζουν το ίδιο όπως και οι κόνδυλοι μαγγανίου αυξημένο επιστημονικό και οικονομικό ενδιαφέρον. Πρόκειται για αποθέσεις οξειδίων των μαγγανίου και σιδήρου ακριβώς αντίστοιχων με εκείνα των κονδύλων επάνω στις επιφάνειες τόσο των μαγματικών, των πυθμένων των βαθιών θαλασσών και ωκεανών όσο και των ιζηματογενών πετρωμάτων. Οι διεργασίες σχηματισμού τους είναι ακριβώς όμοιες με εκείνες που οδηγούν στο σχηματισμό των κονδύλων, υδροθερμικές επιφλοιώσεις, διαγενετικές επιφλοιώσεις, υδρογενείς επιφλοιώσεις .

Επιφλοιώσεις οξειδίων που περιγράφονται έχουν εντοπιστεί στους πυθμένες τόσο των τριών ωκεανών όσο και διαφόρων θαλασσών όπως π.χ. της Μεσογείου (Μελιδώνης, 1992).



Εικόνα 3: Επιφλοιώσεις και Κόνδυλοι Μαγγανίου από (Παπαβασιλείου, 2004)

2.2. Κοιτάσματα μαγγανίου στον κόσμο

Νίκπολ (Ουκρανία): Πρόκειται για ιζηματογενές ωλιθικό κοιτάσμα, μέσου πάχους 3m και έκτασης 100 Km²

Chiaturi (Γεωργία): Επίσης ιζηματογενές ωλιθικό κοιτάσμα, οριζόντιων φακών. Χαρακτηριστικά ορυκτά του ο ψιλομέλανας, ο πυρολουσίτης με ανθρακικά ορυκτά. Βασικά ορυκτά του κοιτάσματος είναι ο πυρολουσίτης, ο πολιανίτης, ο μαγγανίτης, ο μαγγανιούχος ασβεσίτης και ο ροδοχρωσίτης. Μέσης περιεκτικότητας 28–33%, αυτό μεταφράζεται σε 42-52% Mn. Τα αποθέματα υπολογίζονται στα 3.000 εκ. τον.

Madhya Pradesh–Madraw(Ινδία): Υπολειμματικά κοιτάσματα τα οποία σχηματίστηκαν από αποσάθρωση σχιστόλιθων με σπεςσαρτίνη (καφεκόκκινος γρανάτης) και ροδονίτη και με απομάκρυνση SiO₂ και Al₂O₃.

Oriente Province (Κούβα): Πρόκειται για κοιτάσμα υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας, συνήθως στρωματοειδής μορφής. Χαρακτηριστικά ορυκτά των κοιτασμάτων είναι ψιλομέλανας, πυρολουσίτης και μαγγανίτης, ο ρανσιεΐτης, ο βραουνίτης, ο ασβεσίτης και κρυπτοκρυσταλλικός χαλαζίας. Τα αποθέματα υπολογίζονται στα 10 εκ. τόνους.

3.Εμφανίσεις μαγγανίου στον Ελλαδικό χώρο

Στην Ελλάδα τα μαγγανιούχα μεταλλεύματα εμφανίζονται σε ορισμένες περιοχές μαζί με κερατολιθικά πετρώματα δηλαδή στη ζώνη Ωλονού-Πίνδου (Δυτική Ελλάδα) και στη ζώνη Ανατολικής Ελλάδος (Υποπελαγονική). Το ιδιαίτερο γνώρισμα των ζωνών αυτών είναι ότι τα πετρώματα τους συνεπώς και τα μαγγανιούχα κοιτάσματα

έχουν σχηματισθεί στον πυθμένα βαθιάς θάλασσας όπου έχουν αποτεθεί σε μορφή ιζημάτων.

Εκτός τα μαγγανιούχα αυτά μεταλλεύματα υπάρχουν και άλλα μαγγανιούχα μεταλλεύματα τα οποία ανήκουν στα μεταμορφωσιγενή ή ιζηματογενή ή ακόμα στα υδροθερμικά κοιτάσματα μαγγανίου. Στην Ελλάδα έχουμε όμως λίγα μεταμορφωσιγενή μαγγανιούχα κοιτάσματα και ακόμα λιγότερα υδροθερμικά.

Πρωτογενή ηφαιστειοϊζηματογενή κοιτάσματα μαγγανίου συναντούμε στην ζώνη Ωλονού–Πίνδου, στις περιοχές Κοζάνης, Τρικάλων, Εύβοιας, Άνδρου, Πελοποννήσου κ.λ.π. Συνδέονται με σχιστοκερατόλιθους, χαλαζίτες και φυλλίτες μεσοζωικών οφιολίθων. Χαρακτηριστικά ορυκτά αυτών των κοιτασμάτων είναι ο πυρολουσίτης, ο μαγγανίτης, ο ψιλομέλανας και ο μπραουνίτης.

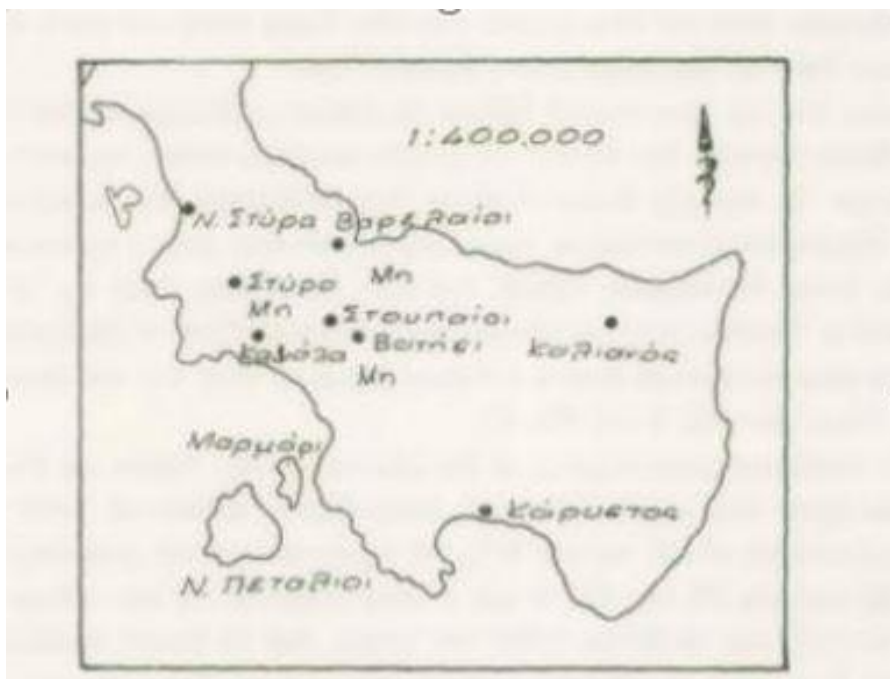
Η μάζα της Δυτικής Ροδόπης στη ΒΑ Ελλάδα περιέχει ένα σημαντικό αριθμό αποθέσεων οξειδίων του Μn τύπου «μπαταρίας». Αυτές αναπτύσσονται καλύτερα στις περιοχές Δράμας (Νευροκόπι, Γρανίτης, Περιθώριο κ.α.) και Χαλκιδικής (Βαρβάρα, Στρατονίκη κ.α.). Η παραγένεση των ορυκτών σχηματίστηκε με αποσάθρωση υδροθερμικών φλεβών οι οποίες γενετικά σχετίζονται με το μαγματισμό του Ολιγόκαινου. Το οικονομικά σημαντικό κοιτάσμα Γρανίτη Δράμας έχει μέγιστο πάχος 40m, μήκος 70-90m και περιεχόμενο σε Μn 22-29%. Εμφανίσεις αποθέσεων μαγγανίου υπάρχουν επίσης στη Θάσο, Σέρρες, Πετρωτό Κοζάνης, Όρος Όθρυς, Όρος Πίνδος, Ζάρκο Τρικάλων, Σέσκουλο Μαγνησίας, Ερέτρια Εύβοιας, Αργολίδα, κ.α.. Υποθαλάσσιες αποθέσεις μαγγανίου με μορφή κονδύλων έχουν αναφερθεί στην Ελλάδα. Κόνδυλοι μαγγανίου, σφαιροειδείς ή στηλοειδείς στο σχήμα, μέχρι 7 cm, έχουν βρεθεί σε πελαγικούς ασβεστόλιθους στον Πάνορμο Φωκίδας. Αυτοί οι κόνδυλοι χαρακτηρίζονται από υψηλό λόγο Μn/Fe και χαμηλές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων (π.χ. Ni, Co, Pb, Zn κ.ά.). Η μοναδική Ελληνική μεταλλευτική εταιρία φυσικού μαγγανίου εκμεταλλεύτηκε το κοιτάσμα στο Γρανίτη Δράμας μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Το παραγόμενο υλικό ήταν σε δύο κατηγορίες, Scalma 74 (ελάχιστο 72% ΜnO₂) και Scalma 72 (ελάχιστο 70% ΜnO₂). Και οι δύο βαθμοί διατέθηκαν κυρίως για ξηρές ηλεκτρικές μπαταρίες. Εκτός της φυσικής παραγωγής μία Ιαπωνική εταιρία παράγει 12.000 τόνους/χρόνο ηλεκτρολυτικού ΜnO₂ από το εργοστάσιο της στη Θεσσαλονίκη για χρήση σε μπαταρίες. Η εκμετάλλευση μαγγανιούχων κοιτασμάτων στην Ελλάδα διακόπηκε στα μέσα της δεκαετίας του '90, αν και είναι η μοναδική χώρα στην ΕΕ που διαθέτει φυσικά αποθέματα αυτού του μετάλλου. Τα ενδεικτικά αποθέματα μαγγανίου είναι περίπου 2,25 εκατ. τόνοι και η ακαθάριστη αξία τους 5,22 δισεκ. € (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013).

Ορυκτός πόρος	Αποθέματα (χιλ. τόνοι)	¹ Τιμή (€/τόνος)	Αξία (εκατ. €)
Αλουμίνιο (Al)	2.500	1.616	4.040
Μόλυβδος+Ψευδάργυρος (Pb+Zn)	3.125	1.659	5.184
Νικέλιο (Ni)	1.392	14.343	19.965
² Αργυρος (Ag)	131,60 ⁴	26,25/ουγκιά	3.454
² Χαλκός (Cu)	1.943	6.398	12.431
² Χρυσός (Au)	19,37 ⁴	1.371/ουγκιά	26.556
³ Μαγγάνιο (Mn)	2.250	2.320	5.220
³ Χρώμιο (Cr)	1.200	2.127	2.552
Σύνολο			79.402
¹ όπως εξορύσσεται (www.infomine.com) [372].			
² αναμενόμενη εκμετάλλευση το 2015.			
³ καλή προοπτική εκμετάλλευσης.			
⁴ εκατομμύρια ουγκιές, 1 ουγκιά troy = 31,1 g, 1€ = 1,293\$ (9 Οκτ.2012).			

Πίνακας 1: Αποθέματα (πιθανά +ενδεικτικά) και ακαθάριστη αξία μεταλλικών ορυκτών πόρων Ελλάδας (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013)

ΜΑΓΓΑΝΙΟΥΧΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΕΥΒΟΙΑΣ

Τα μαγγανιούχα κοιτάσματα που συναντώνται στη νότια Εύβοια, αποτελούνται από κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα (μάρμαρα και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους) στη περιοχή Καρυστίας και ιδιαίτερα στη περιοχή Στύρων και Ερέτριας. Ανάλογα μεταλλεύματα συναντώνται και στα νησιά του Αιγαίου Άνδρο, Πάρο, Τήνο. Στις περιπτώσεις αυτές πρόκειται για δευτερογενή μαγγανιούχα κοιτάσματα πυρολουσιτικού τύπου (Κισκύρας, 1990).



Εικόνα 4: Εμφανίσεις μαγγανιούχου μεταλλεύματος (Mn) στην Εύβοια (Κισκύρας, 1990)

ΜΑΓΓΑΝΙΟΥΧΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΑΝΔΡΟΥ, ΤΗΝΟΥ

Τα μεταλλεύματα των νήσων αυτών είναι του ίδιου τύπου με αυτά της Εύβοιας που από γεωλογική-κοιτασματολογική άποψη αποτελούν της συνέχιση της Εύβοιας προς

τον νότο. Το μέταλλευμα που παρουσιάζεται μέσα σε σχιστόλιθους σε μορφή φακών ή διαστρώσεων είναι πλούσιο σε χαλαζία και αποτελείται από μαγγανίτη, ψιλομέλανα και πυρολουσίτη (Κισκύρας, 1990).

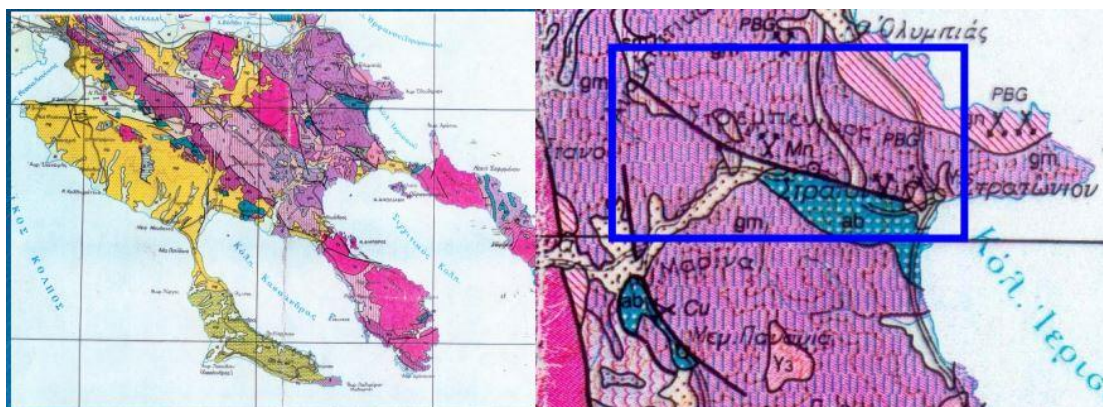
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΗ Β.Α ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Στη ΒΑ Χαλκιδική εντός των κοιτασμάτων εντοπίζεται μια σειρά από τα σημαντικότερα σήμερα κοιτάσματα μαγγανίου στη χώρα μας. Η σημασία τους οφείλεται από τη μία στη ποιότητα και από την άλλη στη παρουσία χρυσού σε αυτά. Οι λιθολογικοί σχηματισμοί στους οποίους εντοπίζονται τα μεταλλοφόρα στρώματα είναι η Σερβομακεδονική Μάζα και συγκεκριμένα στη σειρά Κερδυλλίων και Βερτίσκου. Η μεταλλοφορία αναπτύσσεται κυρίως κατά μήκος του ρήγματος Στρατωνίου-Βαρβάρας μήκους 15 χιλιομέτρων. Τα πετρώματα που φιλοξενεί η μεταλλοφορία είναι μάρμαρα που εναλλάσσονται με βιοτιτικούς δυμαρμαριγιακούς γνεύσιους των Κερδυλλίων.

Κοίτασμα Δ.Μ Βαρβάρας

Αποθέματα 1.517.100 τόνους με 29,3% MnO_2 , 20,3% Mn, 53,45% SiO_2 .

Η Μαγγανιούχος μεταλλοφορία Δ.Μ Βαρβάρας αναπτύσσεται κατά μήκος μια ζώνης 50.000 τ.μ. και έχει διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ. Φιλοξενείται στα ανώτερα τμήματα του μαρμάρου των Κερδυλλίων και ακολουθεί την επαφή του μαρμάρου με τον Αμφιβολίτη του Βερτίσκου. Έχει στρωματοειδή ή ψευδοστρωματοειδή μορφή στο κυρίως κοίτασμα καθώς επίσης καρστικών σωμάτων μέσα στο μάρμαρο. Το κοίτασμα κατατάσσεται στα πυρολουσιτικού τύπου μαγγανιούχα μεταλλεύματα και αποτελείται κυρίως από υπεροξείδια του μαγγανίου από (Δημητρίου, 2010).



Εικόνα 5: Κοίτασμα μαγγανίου στη ΒΑ Χαλκιδική
(http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo65y/pdf_theory/mn.pdf)

ΣΤΑ ΛΕΙΚΑ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ

Σχηματίστηκαν από πλήρωση εγκοίλων σε ασβεστόλιθους και κάλυψη από ιζήματα. Χαρακτηριστικά ορυκτά τους ο πυρολουσίτης και ο ψιλομέλανας. Έχουν περιεκτικότητα 38–40% Mn και 7–9% SiO₂ από (Δημητρίου, 2010).

ΧΑΝΙΑ

Στα Λευκά Όρη (Μαδάρες) και σε υψόμετρο περίπου 800 μέτρων υπάρχουν δύο μικρές εμφανίσεις μαγγανίου. Πρόκειται περί λεπτοστρωματώδους αργίλου εμποτισμένης από άμορφη ένωση μαγγανίου. Το παραπάνω αναφερθέν πέτρωμα βρίσκεται στη θέση 'Κοιμητές'. Άλλη μία εμφάνιση μαγγανίου βρίσκεται στην ίδια περιοχή και συγκεκριμένα 300 μέτρα νοτιοανατολικά της προηγούμενης στη θέση 'Μαύρα Λακούδια' (Παπασταματίου, 1952).

3.1 Χρυσός και μαγγάνιο

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. 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. Ο χρυσός συμβολίζεται ως Au 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. Ο χρυσός σε συνθήκες περιβάλλοντος (25 °C θερμοκρασία, υπό πίεση 1 atm) 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 προσχλωσιγενή 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.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια ανάκτησης χρυσού από δείγματα μαγγανιούχου μεταλλεύματος που συλλέχθηκαν από την περιοχή Ρημάμπελο ως μια πρώτη εναλλακτική στην προσπάθεια εκμετάλλευσης του κοιτάσματος λόγω των υψηλών τιμών χρυσού που παρατηρείται στα μαγγανιούχα

μεταλλεύματα. Σύμφωνα με την ιστοσελίδα <https://www.mindat.org/min-52475.html> το 5,84% των μαγγανιούχων κοιτασμάτων περιέχουν χρυσό.

Commodity	Associated Localities	Total Localities	% Association (commodity)	% Association (Manganese)
Silver	216	12,763	1.69% of all Silver deposits have Manganese.	8.46% of all Manganese deposits have Silver.
Iron	174	7,390	2.35% of all Iron deposits have Manganese.	6.82% of all Manganese deposits have Iron.
Lead	172	10,142	1.70% of all Lead deposits have Manganese.	6.74% of all Manganese deposits have Lead.
Copper	163	12,165	1.34% of all Copper deposits have Manganese.	6.38% of all Manganese deposits have Copper.
Gold	149	25,169	0.59% of all Gold deposits have Manganese.	5.84% of all Manganese deposits have Gold.
Zinc	127	6,471	1.96% of all Zinc deposits have Manganese.	4.97% of all Manganese deposits have Zinc.
Tungsten	65	1,990	3.27% of all Tungsten deposits have Manganese.	2.55% of all Manganese deposits have Tungsten.
Molybdenum	33	1,524	2.17% of all Molybdenum deposits have Manganese.	1.29% of all Manganese deposits have Molybdenum.

Εικόνα 6: Ορυκτά που σχετίζονται με το μαγγάνιο (<https://www.mindat.org/min-52475.html>)

Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα που είχαν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο και ήταν πιο πιθανό να βρεθεί χρυσός. Για την εξαγωγή το χρυσού από τα δείγματα μας εκτελέστηκε η μέθοδο της κυάνωσης. Η κυάνωση είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εξαγωγή χρυσού από όλα σχεδόν τα χρυσοφόρα μεταλλεύματα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν η μέθοδος τις πυρανάλυσης όπου μετατρέψαμε το προϊόν της κυάνωσης σε μεταλλική χάντρα την οποία μετά διαλυτοποιήσαμε. Στο τέλος μετά τη διαλυτοποίηση των χαντρών βρήκαμε τη περιεκτικότητα του κάθε δείγματος σε χρυσό με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

4. Γεωλογικό περίγραμμα Κρήτης

Κατά τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, οι γνώσεις μας για τη 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, που παρουσιάζεται παρακάτω. Όπως φαίνεται στο χάρτη αυτόν, αλλά και στους επόμενους, που εκδόθηκαν από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, 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 (Μανούτσογλου, 2008). Η εικόνα 7, παρουσιάζει τμήμα του γεωλογικού χάρτη της Ελλάδας σε κλίμακα 1:500.000, όπου με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις απεικονίζονται οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς. Πιο συγκεκριμένα, η Κρήτη συγκροτείται από την κατώτερη τεκτονική ενότητα η οποία αποτελείται από ένα αυτόχθονο έως παραυτόχθονο σύστημα πετρωμάτων που περιλαμβάνει τη 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.



Εικόνα 7: Απεικόνιση της Κρήτης στον γεωλογικό χάρτη της Ελλάδας σε κλίμακα 1:500.000, όπου με κίτρινες και πράσινες αποχρώσεις απεικονίζονται οι λεκάνες του Νεογενούς και του Τεταρτογενούς (Μπορνόβας και Ροντογιάννη -Τσιάμπλου, 1983)

Τα αλληπαλλήλα 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.

-Ακολούθως, η Ενότητα Φυλλιτών – Χαλαζιτών «Φυλλιτικό Κάλυμμα» κατά τους Dornsiepen και Μανούτσογλου, το 1994, με ηλικία Άνω Πέρμιο έως και το Κάρνιο όπου στα κατώτερα τμήματα παρουσιάζονται εντός δολομιτών και ραουβάκων εμφανίσεις γύψου και ανυδρίτου και στα ανώτερα εναλλαγές φυλλιτών με στρώσεις χαλαζιτών και στρώσεις μετα-ηφαιστίτων.

-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. Η ηλικία της ενότητας τοποθετείται από το Άνω Τριαδικό έως και το Μέσο Παλαιόκαινο (Φυτρολάκης, 1980).

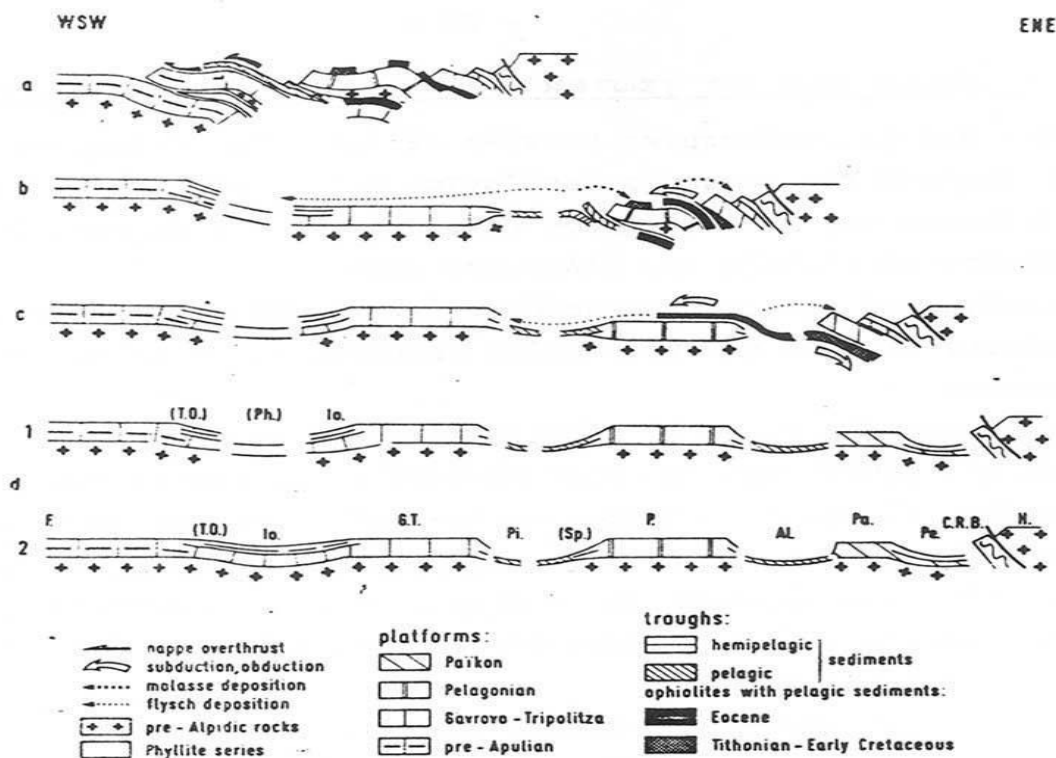
Πάνω από τις παραπάνω αναφερόμενες εξωτερικές ζώνες, υπάρχουν σε ανώτερη τεκτονική θέση αλλόχθονα τεκτονικά λείπια των Εσωτερικών ζωνών, ένα σύνθετο πολύμεικτο λιθοφασικά τεκτονικό σύμπλεγμα που αποτελείται από επαλληλικά καλυμμάτων. Τα διάφορα καλύμματα τα οποία είναι επωθημένα το ένα επάνω στο άλλο από το υπερκείμενο προς το υποκείμενο είναι τα εξής:

-Οφιολιθικό κάλυμμα με σερπεντινιωμένους περιδοτίτες, γάββρους, διορίτες, δολερίτες και διαβάσες, ηλικίας Κατώτατου Ιουρασικού – Ανώτατου Κρητιδικού.

-Κάλυμμα Αστερούσιων με μετα-ιλυολιθικούς, διμαρμαρυγιακούς, χλωριτικούς, επιδοτιτικούς γνεύσιους 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.



Εικόνα 8: Σχηματικές τομές που αναπαριστούν την ορογενετική εξέλιξη των Ελληνίδων (Κατά Jacobshagen et al., 1978). Πιο συγκεκριμένα: α) Περίοδος Μέσου Μειόκαινου. Επώθηση των κεντρικών Ελληνικών καλυμμάτων (ζώνες Πίνδου, Παρνασσού, Πελαγονικής) πάνω στη ζώνη Γαθρόβου. β) Περίοδος Μέσου - Ανω. Ηωκαίνου. Κλείσιμο του ωκεάνιου χώρου της ζώνης Αξιού. Επώθηση των οφειολίθων από τη ζώνη Αξιού πάνω στην Πελαγονική. Αρχή της ιζηματογένεσης του εξωτερικού φλύσχη. Απόθεση της μολάσσης στην Μεσοελληνική αύλακα και την "αύλακα Αξιού". γ) Περίοδος Ανωτέρου Ιουρασικού - Κατωτέρου Κρητιδικού. Βύθιση του ωκεανού της ζώνης Αξιού κάτω από την Περιφοδοπική ζώνη και την Ελληνική Ενδοχώρα. Αρχική τεκτονική τοποθέτηση των οφειολίθων πάνω στην Πελαγονική και δ) Περίοδος Μέσου - Ανω Ιουρασικού. Αύλακες και υβώματα μετά την περιφοδοπική ορογένεση. ΑΙ = Αλμωπία, C.R.B. = Περιφοδοπική, G.T. = Γαθρόβου-Τρίπολης, Η = Ενδοχώρα, Ιο = Ιόνιος, Ρ = Πελαγονική, Ρα = Πάικου, Ρε = Παιονίας, Ρη = λεκάνη φυλλιτών, Ρι = Πίνδου, Ρβ = Υποπελαγονική, Τ.Ο. = Σειρά Plattenkalk.

4.1. Γεωλογικό περίγραμμα της ευρύτερης περιοχής μελέτης

Σύμφωνα με τον Παπασταματίου (1952), στο νομό Ρεθύμνης αναπτύσσονται ορίζοντες της υποζώνης Τριπόλεως και της ζώνης Ολονού - Πίνδου. Εκτός όμως αυτού φαίνεται πολύ πιθανή η ύπαρξη αντιπροσώπων και τρίτης ζώνης, της ζώνης Παρνασσού – Γκιώνας. Υπολείμματα αυτού φαίνεται να υπάρχουν μεταξύ του όρους Κέδρους και Ψηλορείτη.

Στους κερατολιθικούς και ερυθρούς πυριτικούς ασβεστόλιθους της ζώνης Ολονού–Πίνδου στη περιοχή του Κέδρους στο χωριό Άνω Μέρος υπάρχει ιζηματογενές μαγγάνιο, το οποίο ήταν εκμεταλλεύσιμο. Η μόνη γνωστή εμφάνιση μαγγανίου στο νομό Ρεθύμνης βρίσκεται στο χωριό Άνω Μέρος της επαρχίας Αμαρίου. Το χωριό βρίσκεται επί των βορειοανατολικών κλιτύων του όρου Κέδρους σε υψόμετρο 560 μέτρα. Το όρος Κέδρος ασβεστολιθικό λέπιον της σειράς Ολονού-Πίνδου όπως φαίνεται και στην Εικόνα 9 παρακάτω. Στη βάση του λεπίου υπάρχουν κερατόλιθοι και ερυθροί πυριτικοί ασβεστόλιθοι, πεπιεσμένοι λόγω της επωθήσεως.

Στη περιοχή Άνω Μέρος βρίσκεται το μαγγάνιο και συγκεκριμένα στη θέση Ρημάμπελο. Τεμάχια κερατόλιθων και ερυθρών ασβεστόλιθων ξεπροβάλλουν μέσα από φλύσχη Ολονού- Πίνδου. Συνεπώς το μαγγάνιο έχει τη μορφή μικρών φακών (Παπασταματίου, 1952).

Δεδομένα που δόθηκαν από Παπασταματίου για τη περιεκτικότητα του μεταλλεύματος.

Πυριτικό οξύ (SiO_2)	15,18%
Μαγγάνιο (Mn)	45,30%
Οξειδία Μαγγανίου ($\text{MnO}_2 + \text{MnO}$)	64,60%
Σίδηρος	0,83%
Αδιάλυτα	29,00%

Πίνακας 2: Δεδομένα αναλύσεων που δόθηκαν στον Παπασταματίου για την περιεκτικότητα του μεταλλεύματος στο Άνω Μέρος.



Εικόνα 9: Γεωλογικός χάρτης περιοχής μελέτης Άνω Μέρους σε κλίμακα 1:50.000 (Γαλέος, 1985)

4.2 Κοίτασμα μαγγανίου Άνω Μέρους

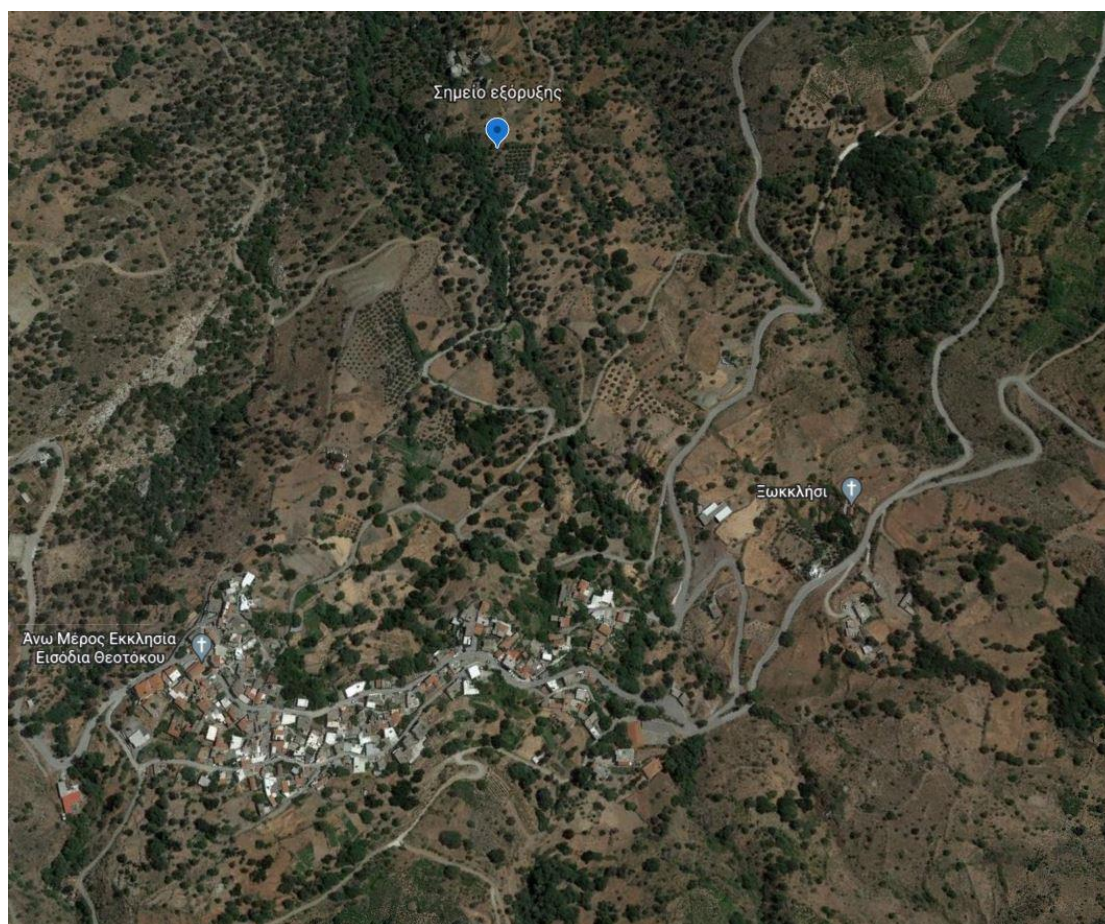
Το κοίτασμα όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως βρίσκεται στη τοποθεσία Ρημάμπελο που βρίσκεται σε απόσταση 1 km βόρεια του χωριού Άνω Μέρους. Σήμερα δεν είναι ορατή η σχέση του εξορυσσόμενου μεταλλεύματος με τα πετρώματα που το φιλοξενούσαν. Η πλειονότητα των υπολειμάτων σήμερα βρίσκεται διασκορπισμένη πάνω στον φλύσχη της Πίνδου που δομεί την ευρύτερη περιοχή. Σύμφωνα όμως με τον Παπασταματίου (1952) πρόκειται για κοίτασμα ιζηματογενούς μαγγανίου που ξεπροβάλλει από κερατολιθικούς και ερυθρούς ασβεστόλιθους του καλύμματος Άρβης ενώ στη περιοχή του σκάμματος υπάρχει και εμφάνιση φλύσχη της ζώνης Ολονού–Πίνδου. Το σημείο που γινόταν η εξόρυξη του μαγγανίου κατά τη δεκαετία του 50' δεν έχει καμιά σχέση με την σημερινή εικόνα της περιοχής αφού το μετάλλευμα έχει σχεδόν εξαντληθεί εκτός από ορισμένα σημεία της περιοχής εκμετάλλευσης στα οποία ξεπροβάλλει μέσα από ασβεστολίθους ιζηματογενές μαγγάνιο. Σύμφωνα επίσης με τον (Παπασταματίου, 1952) από το κοίτασμα εξορύχθησαν περίπου 200 τόνοι μεταλλεύματος.



Εικόνα 10: Μεταλλευτικά υπολείμματα συνδεδεμένα με κερατόλιθους και ερυθρούς ασβεστόλιθους



Εικόνα 11: Δείγματα που συλλέχθηκαν από το πεδίο



Εικόνα 12: Η θέση εξόρυξης σε σχέση με το χωριό Άνω Μέρος

4.3 Δειγματοληψία

Για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκαν 10 δείγματα από την περιοχή Άνω Μέρους και συγκεκριμένα από τη τοποθεσία Ρημάμπελο που βρισκόταν το κοίτασμα. Στα δείγματα που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκαν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Στην Εικόνα 13 παρουσιάζονται κάποια από τα δείγματα που συλλέχθηκαν.



Εικόνα 13: Δείγματα που συλλέχθηκαν από τη περιοχή Ρημάμπελο του Άνω Μέρους που βρισκόταν το κοίτασμα

5. Εργαστηριακές αναλύσεις

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.

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
- Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)
- Χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων-Χ (XRF)
- Κυάνωση των δειγμάτων με στόχο τη διαλυτοποίηση του χρυσού και στη συνέχεια την ανάκτηση του από το διάλυμα που επιτυγχάνεται μέσω της προσρόφησης από ενεργό άνθρακα.
- Πυρομεταλλουργικές διεργασίες δύο φάσεων, όπου κατά τη πρώτη φάση το υπο-δείγμα του ενεργού άνθρακα που συλλέχθηκε προηγουμένως τοποθετήθηκε μαζί με τα κατάλληλα πρόσθετα συστατικά σε κλίβανο στους 950°C, ώστε να δημιουργηθούν δύο φάσεις: η μεταλλική φάση (χελώνα) και η σκωρία. Κατά τη δεύτερη φάση, τοποθετήθηκε η κάθε χελώνα σε κλίβανο στους 950 °C και πάλι, αυτή τη φορά όμως με σκοπό την οξείδωση του περιεχόμενου μόλυβδου. Το τελικό προϊόν της πυρομεταλλουργίας συστατικά 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.

Οι παρακάτω διεργασίες πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια του Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

5.1 Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD)

Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X διέπεται από το νόμο του Bragg:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta$$

όπου: n = τάξη ανάκλασης, λ = μήκος κύματος, θ = γωνία πρόσπτωσης και d = πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου.

Από την μέτρηση των γωνιών και την εφαρμογή της Εξίσωσης του Bragg προσδιορίζουμε την πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου (d) η οποία είναι μονοσήμαντη για κάθε κρύσταλλο.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία των ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.

Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου, το οποίο τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X και έτσι ώστε το επίπεδο (επιφάνεια) του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα, ως προς τον ίδιον άξονα, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα ίση προς το μισή εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος, ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνιά ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς τη κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X των προερχόμενων από την λυχνία, ώστε η εξίσωση του BRAGG να ισχύει για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων h,k,l από (Δημητρίου, 2010).

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D8 Advance της Bruker, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προετοιμασία δειγμάτων

Τα προς ανάλυση δείγματα πρέπει να είναι υπό μορφή κόνεως ($<75\mu\text{m}$). Γι' αυτό το λόγο όλα τα δείγματα λειοτριβήθηκαν, πριν δοθούν για ανάλυση. Στην συνέχεια το

κάθε δείγμα τοποθετήθηκε εντός της κοιλότητας του πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα του πλακιδίου έχει βάθος περίπου 1 mm και έκταση μερικών cm έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα της τάξεως του 1 g.

Αφού τοποθετηθεί το δείγμα στη κοιλότητα, με προσοχή, πρέπει να κατανεμηθεί το δείγμα με τέτοιο τρόπο ώστε να διαμορφωθεί μια επίπεδη επιφάνεια.

Τα δείγματα στην συνέχεια παραδίδονται στον υπεύθυνο για να πραγματοποιηθεί η ορυκτολογική ανάλυση. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν, ακτινοβολία Cu (ka), φίλτρο Ni με καταμετρητή LyuxEye, τάση 35kV και ένταση 35mA. Γίνεται επεξεργασία των αποτελεσμάτων, μέσω ειδικού λογισμικού και βάση των δεδομένων της κοινής επιτροπής προτύπων για περιθλασιμετρία κόνεως .



Εικόνα 14: Δείγματα έτοιμα για XRD

Στο Παράρτημα Α παραθέτονται τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων που δόθηκαν για ανάλυση.

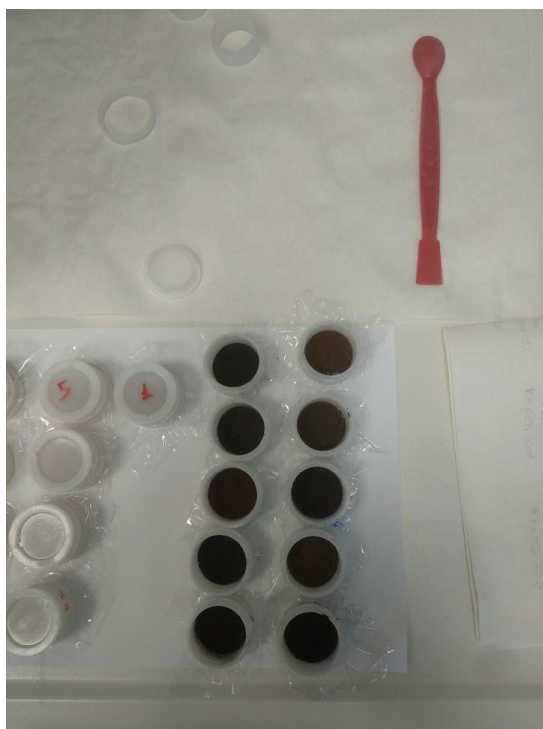
5.2 Φθορισμός ακτινών-Χ (XRF)

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός, ότι κατά την ακτινοβόληση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να απομακρύνουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Η ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα. Όταν ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το άτομο, ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας μεταφέρεται στην στοιβάδα του εκβαλλόμενου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό. Κατά την μετάβαση αυτή είναι πιθανή η εκπομπή

ενός φωτονίου από το άτομο. Αυτό το φθορίζων φως καλούμε χαρακτηριστική ακτίνα X του στοιχείου. Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι ίση με την διαφορά ενεργειών μεταξύ των δυο στοιβάδων, όπου έγινε η μετάβαση. Εξαιτίας του ότι αυτή η ενεργειακή διαφορά σε ένα δεδομένο στοιχείο, είναι πάντα ίδια (χαρακτηριστική του στοιχείου) το εκπεμπόμενο φωτόνιο θα έχει την ίδια ενέργεια. Γι' αυτό με καθορισμό της ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτίνας X από ένα άγνωστο στοιχείο, μπορούμε να βρούμε την ταυτότητα του. Στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X υψηλής ενέργειας φωτόνια εκπέμπονται από μια πηγή (Xray tube) και «χτυπάνε» τον στόχο-δείγμα υπό εξέταση. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Τα primary photons από την πηγή ακτίνων X (Xray tube) έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να καταφέρουν να απομακρύνουν ηλεκτρόνια από την εσωτερικές στοιβάδες K ή L εκτός ατόμου του στόχου-δείγματος. Όταν αυτό συμβεί τα άτομα του στόχου-δείγματος γίνονται ιόντα, τα οποία είναι ασταθή. Αυτό το φαινόμενο καλείται φωτοηλεκτρική απορρόφηση (Καλίθρακας-Κόντος, 2014).

Προετοιμασία δειγμάτων

Για την διαδικασία του XRF έπρεπε τα δείγματα μας να είναι υπό μορφή κόνεως όπως και στη μέθοδο XRD. Για τη συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν 10 κυπελάκια όπως φαίνεται και παρακάτω στην Εικόνα 15 και τοποθετήθηκαν περίπου 4 g από το κάθε δείγμα μας ξεχωριστά.



Εικόνα 15: Δείγματα για XRF

Παράρτημα Β παραθέτονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση XRF.

Για τις επόμενες αναλύσεις επιλέχθηκαν τα δείγματα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο από την ανάλυση XRF.

Κωδικός Δειγμάτων	Περιεκτικότητα σε Μαγγάνιο (Mn)
L1	53.79%
L2	46.02%
L3	10.96%
L4	37.68%
L5	38.24%
L6	19.37%
L7	34.83%
L8	36.30%
L9	7.59%
L10	49.42%

Πίνακας 3: Τα δείγματα και η περιεκτικότητάς τους σε Μαγγάνιο (Mn)

Από τα παραπάνω δείγματα διαλέξαμε τα δείγματα με κωδικό L1, L2, L4, L5, L10 για τις επόμενες αναλύσεις όμως το δείγμα L5 δε το χρησιμοποιήσαμε διότι δεν είχαμε αρκετό υλικό για να συνεχίσουμε στις επόμενες διεργασίες.

5.3 Κυάνωση-μέθοδος ανάκτησης χρυσού

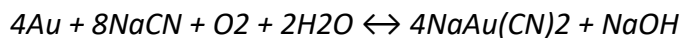
Διαφορετικές μέθοδοι ανάκτησης χρησιμοποιούνται για τον αυτοφυή και δυσκατέργαστο χρυσό. Για τον αυτοφυή χρυσό ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται για να προσυγκεντρώσει το μετάλλευμα και μετά ακολουθεί κυάνωση. Για το λεπτόκοκκο χρυσό που δε μπορεί να ανακτηθεί με τη μέθοδο του βαρυτομετρικού διαχωρισμού, η μόνη χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η κυάνωση.

Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος ανάκτησης χρυσού από κοιτάσματα ελεύθερου χρυσού ή φτωχά μεταλλεύματα είναι η συμπλοκοποίηση του με το ανιόν του κυανίου κατά την εκχύλιση του συνήθως με κυανιούχα διαλύματα KCN ή NaCN και στη συνέχεια η ανάκτηση του από το διάλυμα με κάποια από τις εξής μεθόδους: α) προσρόφηση από ενεργό άνθρακα, β) η ηλεκτροανάκτηση με ηλεκτρόλυση, γ) η καταβύθιση των κυανιόντων με ψευδάργυρο και δ) η ιοντοεναλλαγή.

Η διαλυτότητα του χρυσού σε υδατικά κυανιούχα διαλύματα είναι γνωστή από τον 18ο αιώνα. Ο Scheele το 1783 και ο Bagraton το 1843 παρατήρησαν ότι ο χρυσός μπορεί να διαλυθεί σε κυανιούχα διαλύματα. Ο Elsner το 1846 ήταν ο πρώτος που έλαβε υπόψιν την σημαντική σπουδαιότητα του οξυγόνου στην κυάνωση του χρυσού. Το 1887 οι McArthur και Forrest παρουσίασαν την πρώτη πατέντα εξαγωγής χρυσού και αργύρου με κυανιούχα διαλύματα από διάφορα ορυκτά. Από τότε, και παρ' όλο την σημαντική έρευνα στο πεδίο αυτό, η εκχύλιση χρυσού με κυανιούχα διαλύματα δεν έχει αλλάξει σημαντικά από (Δημητρίου, 2010).

Πώς λειτουργεί η κυάνωση:

Η κυάνωση θεωρείται ότι ακολουθεί την στοιχειομετρία της παρακάτω αντίδρασης, η οποία συχνά αποκαλείται και εξίσωση 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.

Στην πράξη όμως ο μηχανισμός της κυάνωσης είναι πιο πολύπλοκος και περιλαμβάνει τις ακόλουθες φυσικοχημικές διεργασίες:

- Προσρόφηση του οξυγόνου στο διάλυμα εκχέλισης
- Μεταφορά των διαλυμένων ιόντων κυανίου και οξυγόνου στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού
- Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια των στερεών
- Ηλεκτροχημική αντίδραση
- Εκρόφηση των διαλυτών συμπλόκων χρυσού-κυανίου και άλλων προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του στερεού
- Μεταφορά των εκροφημένων προϊόντων στο πολφό της εκχύλισης

Η διαδικασία της κυάνωσης επηρεάζεται από ένα πλήθος παραγόντων όπως:

- Οξυγόνο
- Συγκέντρωση κυανίου
- Προσθήκη αλκαλικών ουσιών
- pH

Ανάκτηση του χρυσού από το κυανιούχο διάλυμα με ενεργό άνθρακα:

Εμείς κάναμε κυάνωση με ενεργό άνθρακα στα 4 δείγματα που είχαμε επιλέξει από τις προηγούμενες διεργασίες. Σε κάθε δείγμα μας προστέθηκαν τα παρακάτω υλικά ώστε να επιτύχουμε τη κυάνωση:

- 1 kg Στερεά (Το δείγμα μας)
- 3 L νερό
- 7,5 g Ca (OH)₂ για pH 11
- 4,5 g NaCN
- 50 g ενεργού άνθρακα (C)

Τα υλικά αυτά τοποθετήθηκαν μέσα σε μεγάλες γυάλινες φιάλες και τα αφήσαμε να περιστρέφονται για 24 ώρες για να μπορέσει ο υπάρχοντας χρυσός να προσκολληθεί

στον ενεργό άνθρακα. Στη συνέχεια για τον διαχωρισμό του υγρού από τα στερεά χρησιμοποιήσαμε ένα σουρωτήρι και αφού συλλέχθηκε όλο το δείγμα μας τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο για την ξήρανση του.

Το γεγονός ότι ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά πολύτιμα μέταλλα από τα διαλύματά τους είχε αρχικά δημοσιευθεί από τον Lazowski το 1847. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ξυλάνθρακας σε κάποια μεταλλουργική διαδικασία με σκοπό την εξαγωγή χρυσού μετά από χλωρίωση. Συγκεκριμένα ο χρυσός διαλυτοποιήθηκε με αέριο χλώριο και στη συνέχεια περνούσε διαμέσου ξυλάνθρακα. Η χρήση του ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση του διαλυτοποιημένου χρυσού χρησιμοποιήθηκε από τον Johnston το 1897, αφού βρέθηκε ότι η διαδικασία της ενεργοποίησης του άνθρακα με θερμική επεξεργασία δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ικανότητα προσρόφησης. Η συγκεκριμένη διαδικασία περιελάμβανε διαλυτοποίηση του χρυσού και του αργύρου σε διάλυμα κυανιούχου καλίου και φιλτράρισμα του διαλύματος από μια σειρά από φίλτρα ξυλάνθρακα, ο οποίος στην συνέχεια έπρεπε να καεί για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από (Θεοδωράκης, 2021).

5.4 Πυρανάλυση-δοκιμές κυπέλλωσης

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις Au με την μέθοδο της πυρανάλυσης (Fire-assay)-δοκιμές κυπέλλωσης. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι έντονα αναγωγική τήξη σε θερμοκρασία 950°C. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο εμπλουτισμού με χρήση κλιβάνου και ειδικού εξοπλισμού.

Εκτός από τα δείγματά μας χρησιμοποιήθηκαν κάποια πρόσθετα συλλιπάσματα για να μπορέσουμε να πραγματοποιήσουμε το πείραμα μας. Τα υλικά αυτά ήταν τα εξής:

- Ανθρακικό νάτριο (NaCO_3)
- Λιθάργυρος (PbO)
- Βόρακας
- Διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2)
- Νιτρικό Κάλιο (KNO_3)
- Silver alloy

Οι λόγοι που χρησιμοποιήθηκαν τα παραπάνω βοηθητικά υλικά είναι οι εξής:

- Το ανθρακικό νάτριο για τη ρύθμιση της ευτυχτότητας της σκωρίας
- Ο λιθάργυρος για την αύξηση της ρευστότητας της σκωρίας αλλά και τη δημιουργία της απαραίτητης μεταλλικής φάσης
- Το διοξείδιο του πυριτίου για την εξουδετέρωση των οξειδίων που περιέχει το μέταλλευμα και τα προσθετικά
- Βόρακας για την αύξηση της ευτηκτότητας

- Το νιτρικό κάλιο ως οξειδωτικό μέσο λόγω του ότι ο άνθρακας είναι έντονα αναγωγικό μέσο
- Silver alloy με σκοπό τη δημιουργία σε ικανοποιητική ποσότητα μεταλλικής φάσης

Αφού φτιάξαμε το μίγμα μας από αυτά τα υλικά και των δειγμάτων τα τοποθετήσαμε σε ειδικά κύπελα τα οποία αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και τα τοποθετήσαμε στον ειδικό κλίβανο του εργαστηρίου. Στη συνέχεια ρυθμίσαμε τον κλίβανο στους 950 °C και χρόνο παραμονής 1 ώρας.

Μετά το πέρας της ώρας τα βγάλαμε και τα τοποθετήσαμε σε μεταλλικά κωνικά καλούπια και το αποτέλεσμα που πήραμε είναι αυτό το οποίο διακρίνεται στην Εικόνα 16.



Εικόνα 16: Χύτευση δειγμάτων σε μεταλλικά κωνικά καλούπια

Στην εικόνα 16 παρατηρούμε ότι τα 3 από τα 4 δείγματα που εμφάνισαν αυτή την υαλώδη υφή όπως και θα έπρεπε εμφανίζονται με διαφορετικά χρώματα και αυτό οφείλεται στα διαφορετικά χημικά και ορυκτολογικά συστατικά που περιέχονται στο

κάθε δείγμα μας. Στο δείγμα με κωδικό L4 δεν είχαμε κάποια εμφάνιση γυαλιού παρά μόνο την μεταλλική φάση.

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” όπως διακρίνεται στις Εικόνες 17 και 18. 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.



Εικόνα 17: Η μεταλλική χελώνα και η σκωρία



Εικόνα 18: Διαχωρισμός μεταλλικής χελώνας από τη σκωρία

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 όπως παρατηρείται στην Εικόνα 19 παρακάτω, η οποία αποτελείτο από τον προστιθέμενο κατά τη σύντηξη άργυρο και τον χρυσό που πιθανώς περιέχεται στο εκάστοτε δείγμα από (Δημόπουλος , 2012).



Εικόνα 19: Μεταλλικές χάντρες

5.5 Διαλυτοποίηση χαντρών

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

Αρχικά, τοποθετήθηκε η μεταλλική χάντρα για κάθε δείγμα σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL και στη συνέχεια προστέθηκε σε αυτήν 0,8 mL 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 περιεχόμενος άργυρος. Εν συνεχεία, και αφού οι φιάλες απομακρυνθούν από το υδατόλουτρο έγινε προσθήκη 1,2 mL 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.



Εικόνα 20: Διαλυτοποίηση χάντρας

5.6 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Σύμφωνα με τις σημειώσεις του εργαστηρίου Ανόργανης γεωχημείας, Οργανικής γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζουμε. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατμοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου

συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία. Έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατμοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{όπου}$$

A: είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

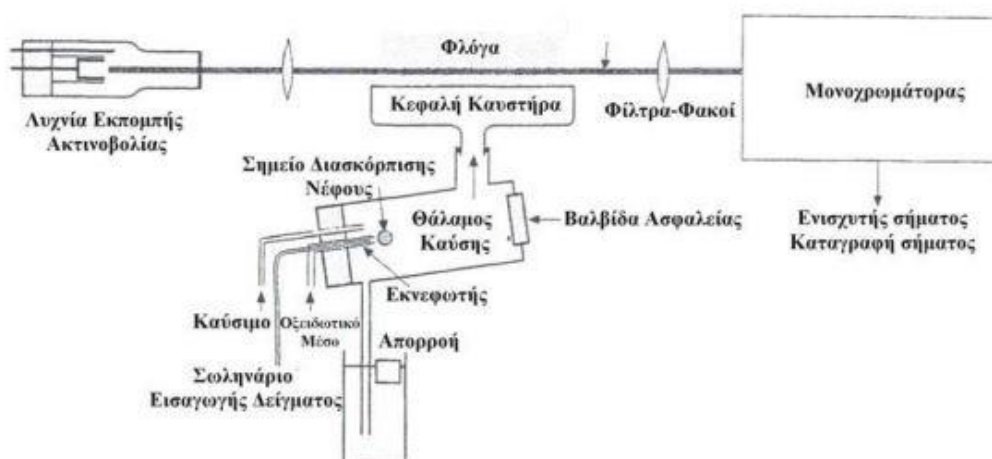
P₀: είναι η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T: είναι η διαπερατότητα

b: είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε: μοριακή απορροφητικότητα

c: συγκέντρωση



Εικόνα 21: Η διάταξη της μεθόδου της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης
(https://www.mred.tuc.gr/fileadmin/users_data/mred/yliko_labs/geochemistry/AAS_atomic_absorption.pdf)

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N₂O).

Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται όσο το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα το στοιχείο που ανιχνεύουμε.

Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση.

Για τα στοιχεία που χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία φλόγας (Si, Al, Sr, κ.α.) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το πρωτοξείδιο του αζώτου (N₂O). Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι το μίγμα ακετυλενίου παρουσιάζει μεγάλη ταχύτητα ανάφλεξης και ο μικρότερος καυστήρας εμποδίζει περιπτώσεις ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης.

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ιδιαίτερα όταν γίνεται χρήση του πρωτοξειδίου του αζώτου μπορεί να προκαλεί ιονισμό των ατόμων και τελικά μας οδηγεί σε υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράτε. Για τον έλεγχο του ιονισμού προσθέτουμε τον κατάλληλο ιονιστή (K⁺, Na⁺, Cs⁺ κ.α.). Ο ιονιστής πρέπει να

επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μικρότερο δυναμικό ιονισμού από το στοιχείο προς ανάλυση.

Επιπλέον τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση διαλύματα αλλά και στα πρότυπα διαλύματα.

Αρχή λειτουργίας μεθόδου:

- 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 απορροφάτε από ένα άτομο μετρείται με βάση την ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης
- 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.
- Το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάτε είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των απορροφούντων ατόμων στο δείγμα.
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.



Εικόνα 22: Φασματόμετρο Analyst-100 του εργαστηρίου Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας.

6. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

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 ακτίνων-Χ(XRF) και περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ(XRD) καθώς επίσης και τα τελικά αποτελέσματα της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης.

6.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη μέθοδο XRD για κάθε δείγμα προέκυψαν κατόπιν επεξεργασίας αυτών με το πρόγραμμα EVA της εταιρείας BRUCKER και παρουσίασης ενδεικτικών κορυφών για κάθε δείγμα οι οποίες θα παρουσιαστούν αναλυτικά στο παράρτημα Α της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μόνο οι ορυκτολογικές περιεκτικότητες του εκάστοτε δείγματος, όπως αυτές εκπονήθηκαν από το πρόγραμμα EVA. Παρακάτω παρουσιάζεται η ημιποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Τα δείγματα L1, L2, L4, L10 είναι αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις εντοπισμού χρυσού.

XRD	Κωδικός Δείγματος									
	L1	L2	L4	L10	L3	L5	L6	L7	L8	L9
Ορυκτά	Συγκέντρωση %									
Μπραουνίτης	68	55	34	67	4	31	9	32	33	3
Βαρύτης	8	4	1	2	3	1	1	3	3	0
Χαλαζίας	17	35	58	29	58	52	68	48	48	78
Μπιξμπαϊτης	6	2	0	0	2	5	5	2	2	2
Ασβεσίτης	1	3	6	2	11	8	4	4	16	16
Πυρολουσίτης	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Δολομίτης	0	0	1	0	0	0	13	13	1	1
Αιματίτης	0	0	0	0	22	0	0	0	0	0
Γύψος	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0

Πίνακας 4: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων

Στα δείγματα που εξετάστηκαν τα ορυκτά με την μεγαλύτερη ορυκτολογική συγκέντρωση είναι ο μπραουνίτης και ο χαλαζίας ενώ επίσης αναγνωρίστηκαν σε πολύ μικρότερες ποσότητες ορυκτά όπως ο βαρύτης, ο μπιξμπαϊτης, ο ασβεσίτης, ο πυρολουσίτης, ο δολομίτης, ο αιματίτης και ο γύψος. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα στο μεγαλύτερο τους ποσοστό αποτελούνται από μπραουνίτη ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6[\text{O}_8|\text{SiO}_4]$)

με περιεκτικότητα 3%-68% και χαλαζία με περιεκτικότητα (SiO₂) 17%-78% ενώ σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν ορυκτά όπως ο βαρίτης (BaSO₄) με περιεκτικότητα 0%-8%, μπιξμπαϊτης ((Mn,Fe)2O3) με περιεκτικότητα 0%-6% όπως επίσης και ασβεστίτης (CaCO₃) με περιεκτικότητα 1%-18%.

6.2 Αποτελέσματα φασματομετρίας ακτινών-Χ (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.

XRF Analyses %			Κωδικός Δείγματος									
z	Σύμβολο	Στοιχείο	L1	L2	L4	L10	L3	L5	L6	L7	L8	L9
Συγκέντρωση κύριων στοιχείων %												
11	Na	Νάτριο	0,63	0,51	0,29	0,45	0,34	0,25	0,21	0,53	0,48	0,32
12	Mg	Μαγνήσιο	0,61	0,06	0,38	0,23	0,23	0,48	0,35	0,43	0,39	0,21
13	Al	Αλουμίνιο	0,46	0,44	0,11	0,2	0,27	0,2	0,59	0,3	0,33	0,72
14	Si	Πυρίτιο	6,04	15,9	12,44	11,61	22,37	9,48	30,17	16,53	15,59	29,53
15	P	Φώσφορος	0,02	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,02	0,05	0,05	0,03
19	K	Κάλιο	0,24	0,01	0,1	0,04	0,03	0,15	0,01	0	0,02	0,13
20	Ca	Ασβέστιο	1,34	2,92	3,74	2,46	6,09	5,71	4,4	4,43	3,55	8,28
22	Ti	Τιτάνιο	0,01	0	0,02	0	0,07	0,02	0,02	0,01	0	0
25	Mn	Μαγγάνιο	53,79	46,02	37,68	49,42	10,26	38,24	19,37	34,83	36,3	7,6
26	Fe	Σίδηρος	0,43	0,19	2,89	0,22	17,19	1,93	4,2	1,19	0,3	2,17
56	Ba	Βάριο	4,37	2,03	1,44	1,32	2,44	1,6	0,9	2,01	1,76	1,41

Πίνακας 5: Χημική ανάλυση των υπό μελέτη δειγμάτων όπως προέκυψε από τη μέθοδο XRF (%)

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων βλέπουμε ότι η ποσότητα του μαγγανίου(Mn) στα δείγματα μας κυμαίνεται από 7,59- 53,79% ενώ παρατηρούνται και υψηλές συγκεντρώσεις πυριτίου (Si) το οποίο κυμαίνεται από 6,04- 30,17% , ασβεστίου (Ca) που κυμαίνονται από 1,34-2,28% και βαρίου (Ba) που κυμαίνονται από 1,32-4,37%.

Για την εύρεση χρυσού χρησιμοποιήσαμε μόνο τα δείγματα L1, L2, L4 και L10 διότι είχανε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο από τα υπόλοιπα δείγματα με εξαίρεση το δείγμα L5 από το οποίο δεν είχαμε αρκετή ποσότητα υλικού για τις υπόλοιπες διεργασίες και στη θέση του χρησιμοποιήσαμε το δείγμα L4.

XRF Analyses			Κωδικός Δείγματος									
ppm			L1	L2	L4	L10	L3	L5	L6	L7	L8	L9
z	Σύμβολο	Στοιχείο	Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (ppm)									
16	S	Θείο	5898	4485	1633	2452	4352	1726	2509	6126	4302	3340
17	Cl	Χλώριο	24,6	32,3	19,3	29,9	21,3	20,4	54,7	81,6	64,4	29,6
23	V	Βανάδιο	243,7	101	96,9	210	187,1	96,5	29,7	197,5	96,4	1
24	Cr	Χρώμιο	1	1	1	1	1	10	1	1	1	1
27	Co	Κοβάλτιο	3	3	3	3	13	3	13	21	23	3
28	Ni	Νικέλιο	34,4	22,1	20,4	51,2	27,5	24,8	32,4	39,9	121,1	36,2
29	Cu	Χαλκός	81,3	38,2	1,8	14	52	9,3	11,5	21,3	25,3	19,2
30	Zn	Ψευδάργυρος	69,1	36	37,9	69,8	27,5	43,7	30,8	64,2	57,8	16,5
31	Ga	Γάλλιο	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,4	0,3	0,5	1,7
32	Ge	Γερμάνιο	11,3	8,7	4,2	10,4	6,3	3	6,8	6,3	4,2	2,8
33	As	Αρσενικό	241,5	161,7	133,7	155,7	109,8	133,9	58,8	147	134,4	96,6
34	Se	Σελήνιο	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
35	Br	Βρώμιο	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
37	Rb	Ρουβίδιο	3,2	0,1	1,2	0,1	2,1	1,8	1,4	1,2	0,7	8,4
38	Sr	Στρόντιο	1107	344,4	746,5	856,8	805,4	708	484,1	669,1	717,1	659,9
39	Y	Ύτριο	5,9	4,5	7,4	5,6	11,5	8,5	3,6	6,4	5,4	13,8
40	Zr	Ζιρκόνιο	1	0,7	1	1	1	1	1	1	1	6,4
41	Nb	Νιόβιο	1	1	1	1	1	0,6	1	1	1	1
42	Mo	Μολυβδαίνιο	8,3	2,3	3,4	1	9,9	3,1	2,8	2,1	2,6	7,7
47	Ag	Άργυρος	24,8	2	9,4	2	2	2	2	12,8	2	2
48	Cd	Κάδμιο	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
50	Sn	Κασσίτερος	3	5,3	15,5	8	17,5	13,4	7,5	17,3	17,4	7,9
51	Sb	Αντιμόνιο	3	3	26,4	1,2	72,8	8,5	13,5	30,8	16,7	3
52	Te	Τελλούριο	3	3	3	3	3	3	3	3	3,5	3
53	I	Ιώδιο	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
55	Cs	Καίσιο	4	4	4	4	4	5,6	4	4	4	4
57	La	Λανθάνιο	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
58	Ce	Διμήτριο	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
72	Hf	Άφνιο	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,8
73	Ta	Ταντάλιο	1	1	1	1	4,8	1	1	1	1	1
74	W	Βολφράμιο	59,9	38,7	19,4	33,5	62,7	16,9	18,3	26	20,6	7,7
80	Hg	Υδράργυρος	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
81	Tl	Θάλλιο	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
82	Pb	Μόλυβδος	102	1	25,6	36,4	18,2	1	26,6	1	1	8,7
83	Bi	Βισμούθιο	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90	Th	Θόριο	1	1	1	1	1	1	1	1	1	8
92	U	Ουράνιο	1	1	1	1	3,1	1	1	1	1	1,3

Πίνακας 6: Χημική ανάλυση των υπο μελέτη δειγμάτων όπως προέκυψε από τη μέθοδο XRF και τη μετατροπή τους σε ppm

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF βλέπουμε υψηλή συγκέντρωση θείου(S) με τιμές που κυμαίνονται 1633-6126 ppm. Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η υψηλή συγκέντρωση στρόντιου(Sr) με τιμές που κυμαίνονται από 344,4-1107 ppm καθώς και η υψηλή συγκέντρωση αρσενικού(As) με τιμές που κυμαίνονται από 58,8-241,5 ppm.

Σύγκριση αποτελεσμάτων:

Στοιχεία	Συγκέντρωση
Διοξείδιο του πυριτίου (SiO ₂)	15,18%
Μαγγάνιο (Mn)	45,30%
Σίδηρος (Fe)	0,83%

Πίνακας 7: Δεδομένα αναλύσεων που δόθηκαν στον Παπασταματίου για την περιεκτικότητα του μεταλλεύματος στο Άνω Μέρος

Στοιχεία	Συγκέντρωση
Διοξείδιο του πυριτίου (SiO ₂)	6,1- 15%
Μαγγάνιο (Mn)	37,68- 53,79%
Σίδηρος (Fe)	0,43-2,9%

Πίνακας 8: Αποτελέσματα XRF για τα δείγματα L1, L2, L4, L10

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δόθηκαν στον Παπασταματίου όταν ακόμα γινόταν η εκμετάλλευση του μαγγανίου στο χωριό Άνω Μέρος παρατηρούμε ότι είναι παραπλήσια με τα αποτελέσματα που βρήκαμε εμείς όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των στοιχείων του μαγγανίου(Mn) 37,68 - 53,79%, του πυριτίου (Si) 6,1-15% και του σιδήρου (Fe) 0,43-2,9% .

6.3 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης για την περιεκτικότητα των δειγμάτων που επιλέχθηκαν 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 της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

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.

Τα δείγματα που επιλέχθηκαν για την συγκεκριμένη μέθοδο ήταν τα L1, L2, L4, και L10 διότι είχαν την περισσότερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο και ήταν πιο πιθανόν να βρούμε χρυσό.

Δείγματα	Περιεκτικότητα σε Au (ppm)
L1	0,298
L2	0,273
L4	0,255
L10	0,331

Πίνακας 9: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό (ppm) όπως προέκυψαν από το φασματόμετρο τύπου Analyst-100 στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας

Δείγματα	Περιεκτικότητα σε Au (ppm)	Περιεκτικότητα Au στα 50g	
		ppm	ppb
L1	0,298	0,0372	37,2
L2	0,273	0,0341	34,1
L4	0,255	0,0354	35,4
L10	0,331	0,0413	41,3

Πίνακας 10: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε χρυσό κατόπιν αναγωγής στην αρχική ποσότητα άνθρακα (50g), εκφρασμένα σε ppm και ppb.

7 Γενικά συμπεράσματα

Η ευρύτερη περιοχή στην θέση Ρημάμπελο του οικισμού Άνω Μέρος από την οποία έγινε η δειγματοληψία μαγγανιούχου μεταλλεύματος για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας που είχε ως σκοπό τον προσδιορισμό της κατανομής χρυσού

εντός του μαγγανιούχου μεταλλεύματος, δομείται κυρίως από ερυθρούς κερατολιθικούς και πελαγικούς ασβεστόλιθους της ζώνης Ολονού-Πίνδου που εμπεριέχουν τμήμα του καλύμματος της Άρβης που εμπεριείχε κατά τον Παπασταματίου(1952) και την μεταλλοφορία.

Τα δείγματα που ελήφθησαν χαρακτηρίζονται στην πλειονότητα τους ως μαγγανιομεταλλεύματα καθώς η συγκέντρωση το μαγγανίου(Mn) είναι κατά πολύ μεγαλύτερη του 15 wt% και συγκεκριμένα οι τιμές μαγγανίου για τα δείγματα κυμαίνονται από 19,37 wt% έως 53,79 wt% εκτός των δειγμάτων L3 και L9 που έχουν περιεκτικότητα σε μαγγάνιο 10,29 wt% και 7,59 wt% αντίστοιχα.

Από ορυκτολογικής άποψης στα δείγματα που εξετάστηκαν κυριαρχεί το μαγγανιούχο ορυκτό μπραουνίτης(Braunite) με τιμές περιεκτικότητας στα δείγματα από 34%-68% και ο χαλαζίας(Quartz) με τιμές περιεκτικότητας στα δείγματα από 17%-58%. Επίσης στα δείγματα παρουσιάζεται και αυξημένη περιεκτικότητα σε βαρίτη(Barite) με τιμές από 1%-8% καθώς και ο ασβεστίτης(Calcite) με τιμές από 1%-16%. Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζονται τα ορυκτά μπιξμπαίτης(Bixbyte) και δολομίτης(Dolomite)

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χημική ανάλυση των δειγμάτων μας γίνεται αντιληπτή μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση σε βάριο που φθάνει σε τιμές 1,3-4,4%. Επίσης σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων θείου(S) 1633-5898 ppm, στρόντιου(Sr) 344-1107 ppm, αρσενικού(As) 133-241 ppm και βαναδίου(V) 96-243 ppm.

Για τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα 4 από τα 10 δείγματα διότι είχαν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο και συγκεκριμένα ήταν τα δείγματα L1, L2, L4 και L10. Από τα εν λόγω δείγματα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαδικασία της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης παρατηρείται μια μικρή συγκέντρωση χρυσού(Au) στα δείγματα μας και πιο συγκεκριμένα στο L1 (37,2 ppb), L2 (34,1 ppb), L4 (35,4 ppb) και L10 (41,3 ppb).

Καταλήγοντας η περιοχή Άνω Μέρους και συγκεκριμένα στη θέση Ρημάμπελο αποτελεί μια θέση γεωλογικού ενδιαφέροντος αλλά όχι κοιτασματολογικού ενδιαφέροντος καθώς οι συγκεντρώσεις ανακτώμενου χρυσού είναι αρκετά μικρές.

Βιβλιογραφία

- Bartlett, R., 1986. *Soil redox behavior*. In: *Soil Physical Chemistry*, Sparks, D. J. ed. CRC Press, Boca Raton.
- Guilarte, R., 2013. *Manganese neurotoxicity: new perspectives from behavioral, neuroimaging and neuropathological studies in humans and non-humans primates*. Mailman school of Public, Columbia University.
- Kabata-Pendias, A., 2007. *Trace elements from soil to human*, Springer, Berlin.
- McKenzie, R., 1977. *Manganese oxides and hydroxides*. In: J. Dixon and S. Weed(eds.), *Minerals in soil environment*. Soil science society of America, Madison.
- McKenzie, R., 1980. *The adsorption of lead and other heavy metals on oxide of manganese and iron*. *Australian Journal of Soil Research*.
- Roy, S., 1988. *Manganese metallogenesis: A review*. *Ore geology reviews*.
- Γαλέος, Α., 1985. *Πρόγραμμα εκπόνησης Γεωλογικού Χάρτη της Ελλάδας σε κλίμακα 1:50.000*, Έκδοση ΙΓΜΕ.
- Δημητρίου, Μ., 2010. *Εμπλουτισμός χρυσοφόρου μεταλλεύματος μαγγανίου 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.*
- Θεοδωράκης, Φ., 2021. *Ανίχνευση κατανομής χρυσού σε σιδηρούχες εμφανίσεις του φυλλιτικού καλύμματος στην περιοχή Καλλικράτης της επαρχείας Σφακίων του νομού Χανίων της Κρήτης, διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.*
- Καλίθρακας-Κόντος, Ν., 2014. *Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-Χ σημειώσεις μαθήματος Αναλυτικής Χημείας σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά.*
- Κισκύρας, Α., 1990. *Μαγγανιούχα μεταλλεύματα στις μεταμορφωσιγενείς ζώνες της ανατολικής Ελλάδας*, <https://digitallibrary.academyofathens.gr/archive/item/11737?lang=el>.
- Μανούτσογλου, Ε., 2008. *Α δημοσίευτες Σημειώσεις Σεμιναρίου Γεωλογίας της Κρήτης, της Ερευνητικής Μονάδας Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.*
- Μελιδώνης, Ν., 1992. *Γενική κοιτασματολογία, Πανεπιστήμιο Πατρών, ΟΕΔΒ, Αθήνα.*
- Παναγιωτόπουλος, Α., 2010. *Εδαφολογία. Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκη Ελλάς Ε.Ε.*
- Παπαβασιλείου, Κ., 2004. *Σημειώσεις μαθήματος Υποθαλάσσιος Ορυκτός Πλούτος, Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα.*
- Παπασταματίου, Ι., 1952. *Ο ορυκτός πλούτος της Κρήτης, Δημοσίευτη έκθεση Νο256, ΙΓΕΥ, Αθήνα.*

Σοφιάνσκα, Ε., 2013. Γεωχημική μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε εδάφη, ύδατα και φυτά στο δυτικό τμήμα της λεκάνης της Δράμας, από τη παρουσία και εκμετάλλευση κοιτασμάτων μαγγανίου στην ευρύτερη περιοχή, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.

Τσιραμπίδης, Α. & Φιλίππιδης, Α., 2013. Ορυκτοί πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

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

Ηλεκτρονικές πηγές

http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/mn.pdf

<https://www.orykta.gr/>

https://www.politistiko-rethymno.org/6533-2/?fbclid=IwAR0ywc9PXoRwiGegA9owEbmX_6c4GQkL5D24f5r0Zjgz_-3YQQ6eaH3rT7A

http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Mn.htm

<http://www.mineralszone.com/minerals/manganese.html>

http://www.manganese.org/about_mn/production

https://www.oryktosploutos.net/2017/07/blog-post_30-7/

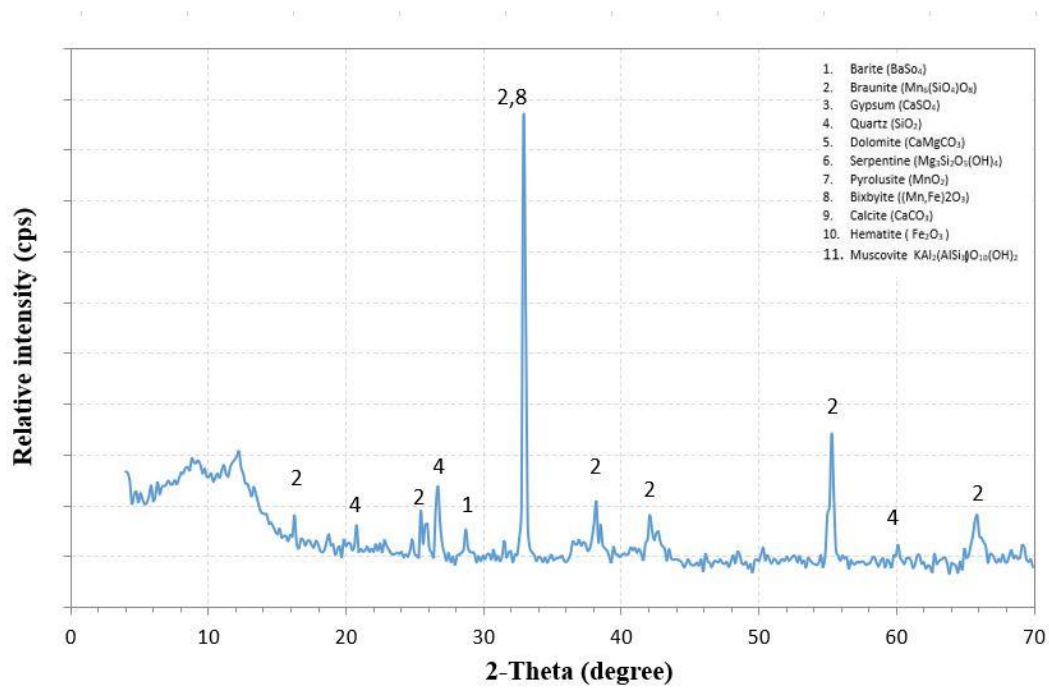
<http://mingeo.blogspot.com/2014/11/k.html>

<https://www.mindat.org/min-52475.html>

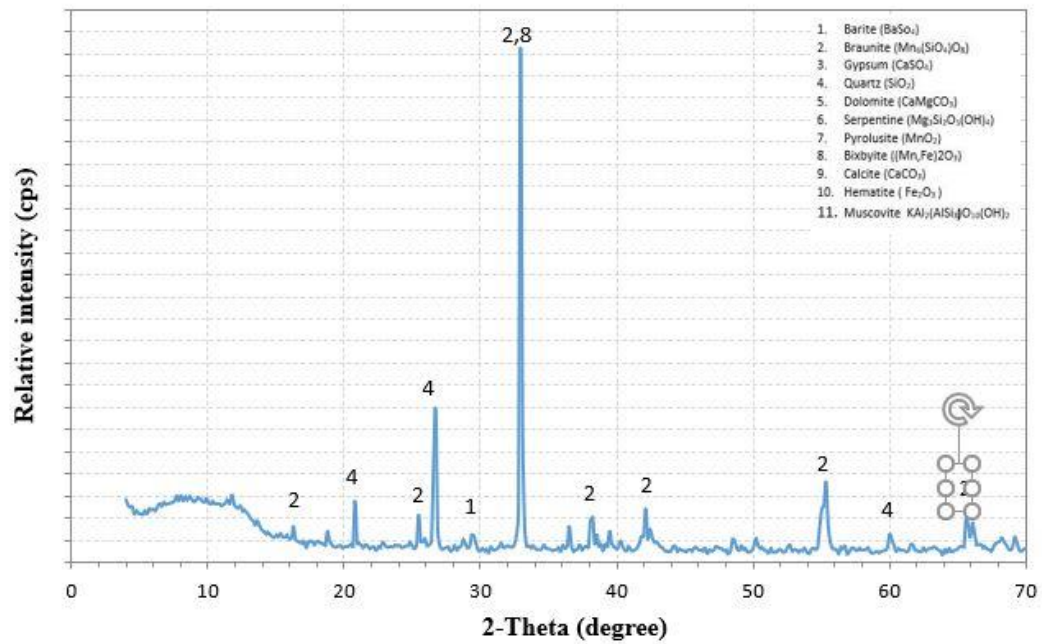
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Ορυκτολογικές αναλύσεις δειγμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων -Χ (XRD)

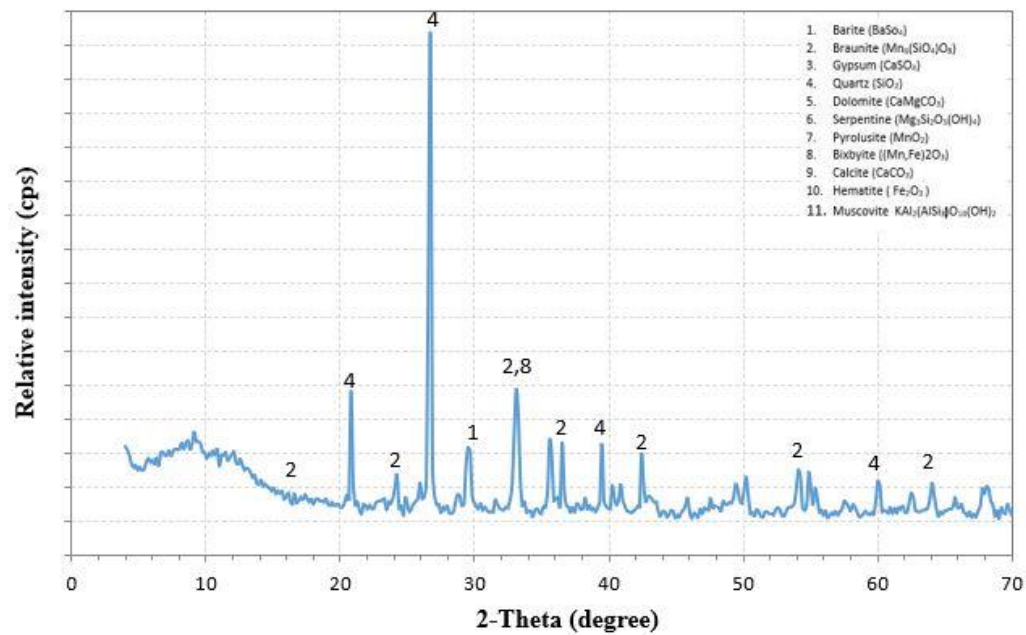
L1



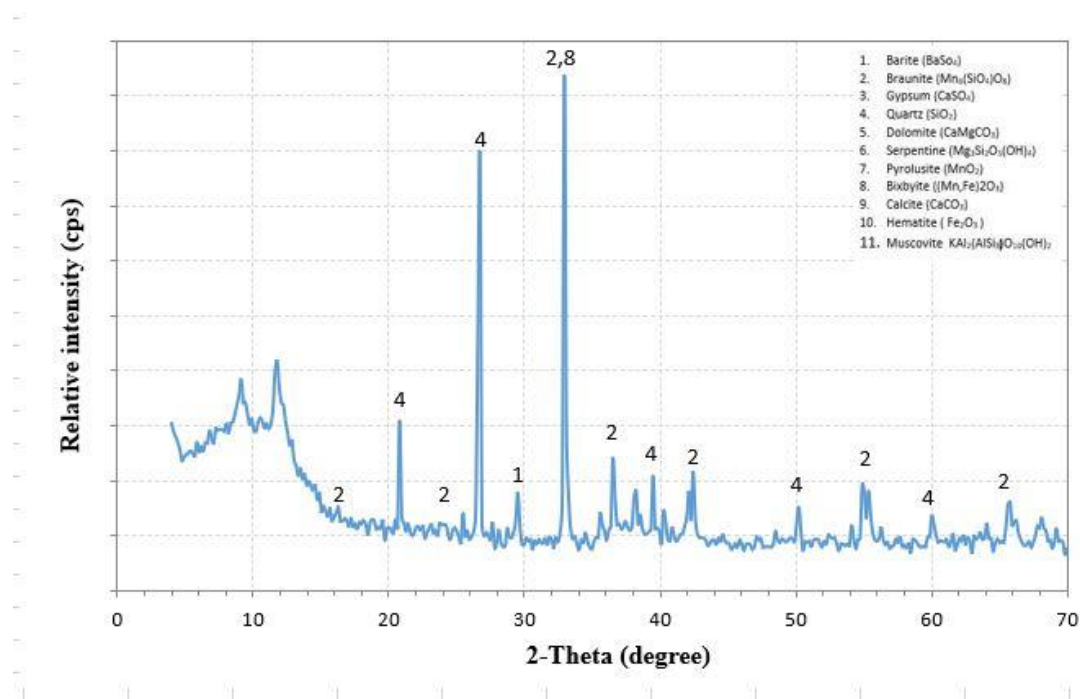
L2



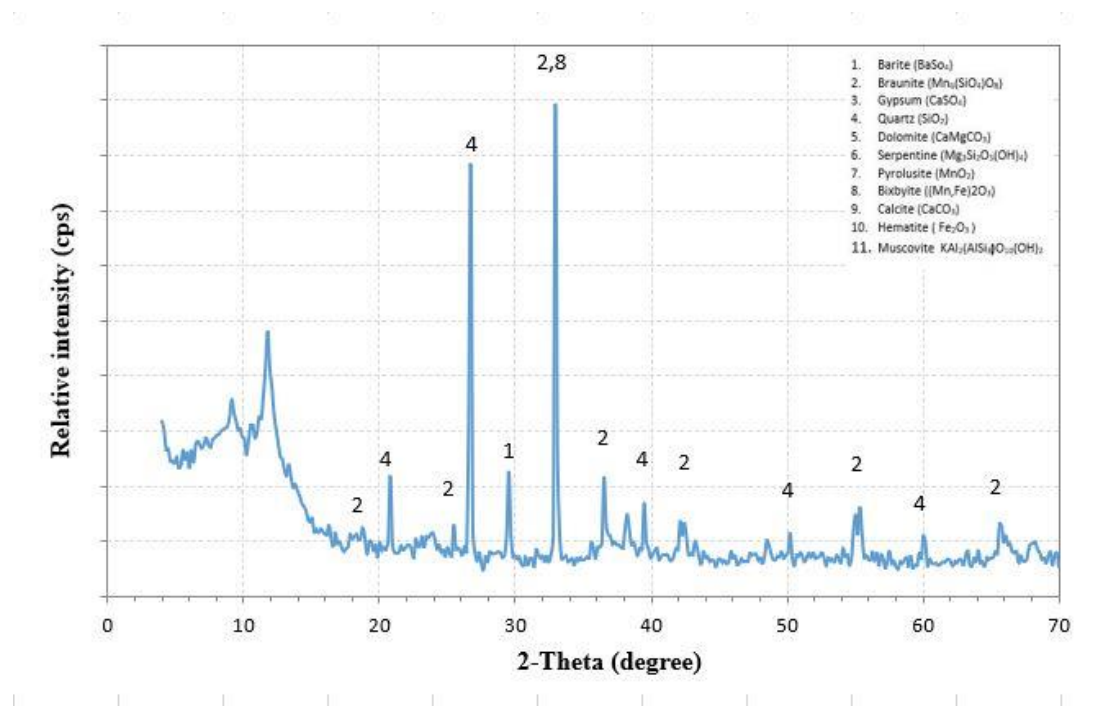
L3



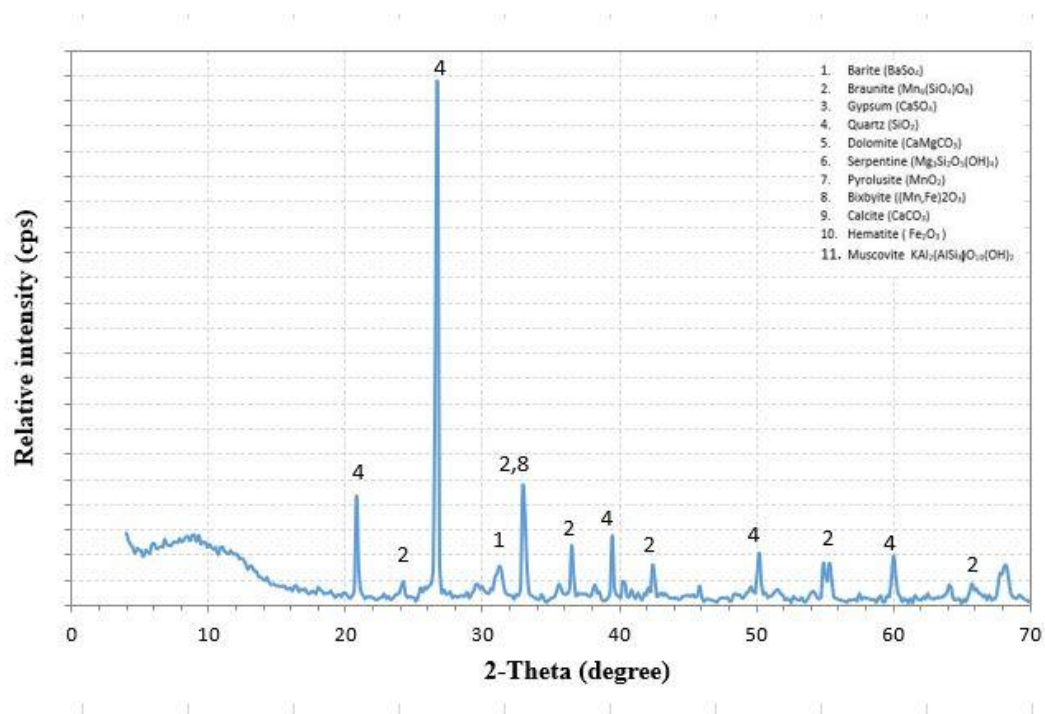
L4



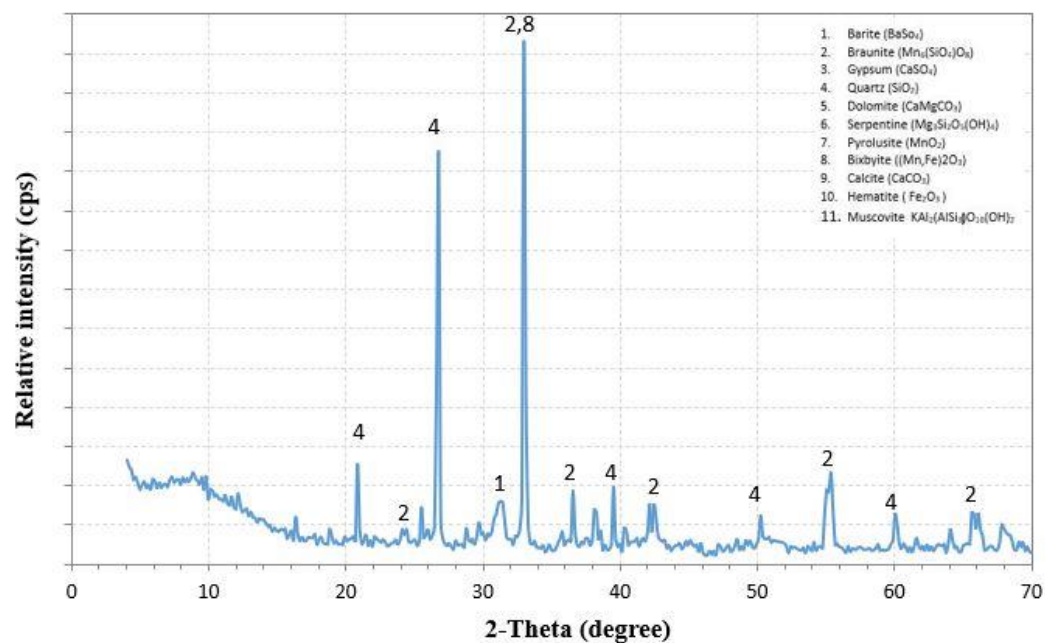
L5



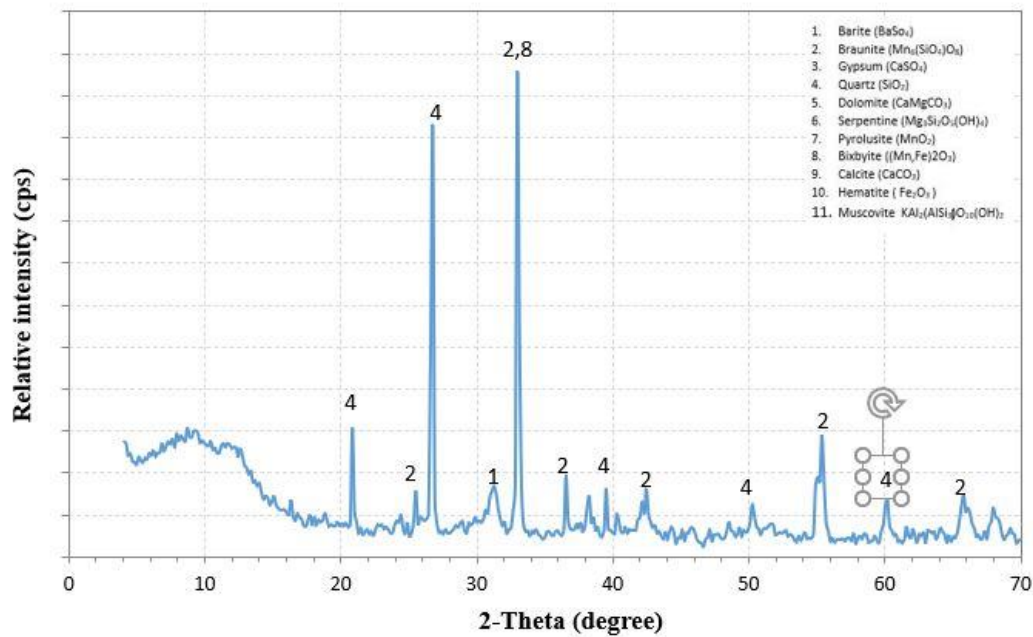
L6



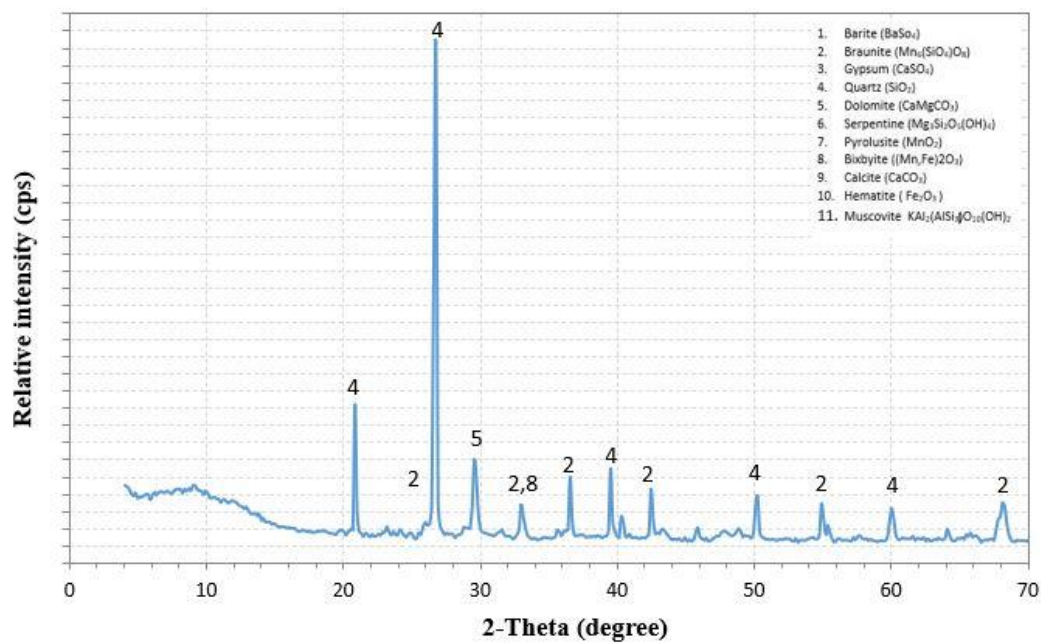
L7



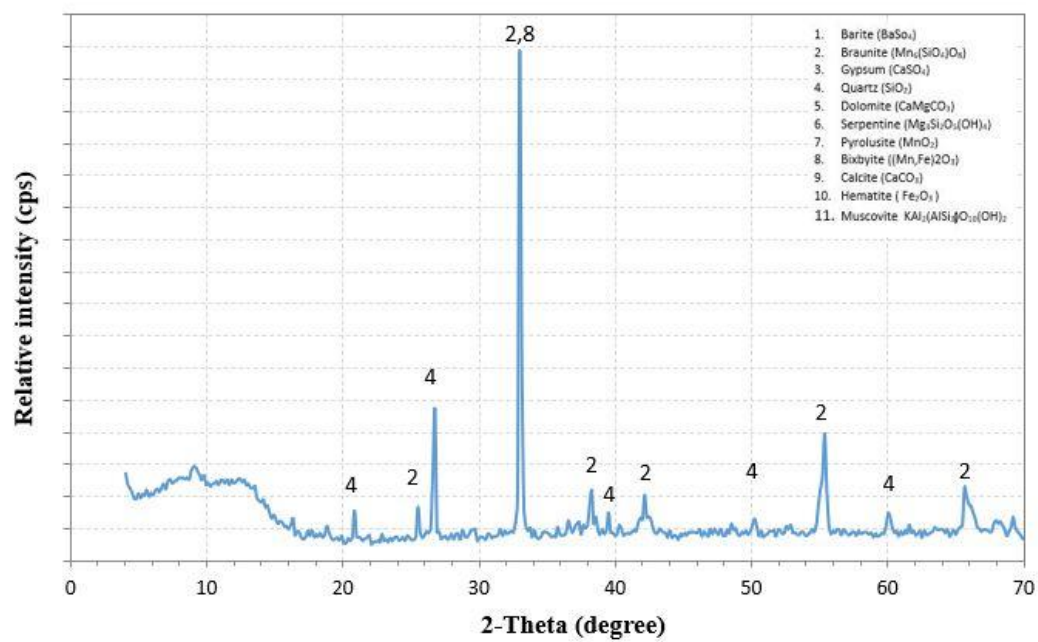
L8



L9



L10



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Χημικές αναλύσεις δειγμάτων φασματομετρίας ακτινών-Χ (XRF)

Sample Name **MANTS JUL21 L1** Date of Receipt 07/08/2021
 Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	17.3477	0.638 %	0.022 %
12	Mg	Magnesium	67.7267	0.6055 %	0.0060 %
13	Al	Aluminum	197.0039	0.4637 %	0.0024 %
14	Si	Silicon	6411.1422	6.047 %	0.005 %
15	P	Phosphorus	53.5195	0.02296 %	0.00033 %
16	S	Sulfur	2744.3978	0.5898 %	0.0006 %
17	Cl	Chlorine	73.3139	0.00246 %	0.00002 %
19	K	Potassium	79.3407	0.2490 %	0.0018 %
20	Ca	Calcium	602.1419	1.347 %	0.003 %
22	Ti	Titanium	7.9175	< 0.011 %	(0.011) %
23	V	Vanadium	144.4424	0.02437 %	0.00093 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	117680.0034	53.79 %	0.03 %
26	Fe	Iron	1506.1921	0.4301 %	0.0049 %
27	Co	Cobalt	0.4429	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	9.8222	0.00344 %	0.00022 %
29	Cu	Copper	25.2254	0.00813 %	0.00025 %
30	Zn	Zinc	28.4035	0.00691 %	0.00020 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	7.6850	0.00113 %	0.00012 %
33	As	Arsenic	212.4889	0.02415 %	0.00025 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	5.6585	0.00032 %	0.00004 %
38	Sr	Strontium	2152.6174	0.1107 %	0.0003 %
39	Y	Yttrium	11.8708	0.00059 %	0.00005 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	1.7915	0.00083 %	0.00012 %
47	Ag	Silver	2.6663	0.00248 %	0.00035 %
48	Cd	Cadmium	3.0225	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	17.2971	< 0.00030 %	(0.0) %
51	Sb	Antimony	11.0111	< 0.00030 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	7.5171	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	1.9382	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	2195.8234	4.373 %	0.007 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	0.0443	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta	Tantalum	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	12.2473	0.00599 %	0.00034 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	50.3179	0.01020 %	0.00054 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	7.3196	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample Name **MANTS JUL21 L2**
Description

Date of Receipt
Method

07/08/2021
TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	17.3678	0.510 %	0.024 %
12	Mg	Magnesium	19.3568	0.0690 %	0.0028 %
13	Al	Aluminum	228.7037	0.4446 %	0.0028 %
14	Si	Silicon	20096.5449	15.90 %	0.01 %
15	P	Phosphorus	75.2991	0.03362 %	0.00041 %
16	S	Sulfur	2005.7600	0.4485 %	0.0006 %
17	Cl	Chlorine	79.3465	0.00323 %	0.00003 %
19	K	Potassium	4.5008	0.0147 %	0.0018 %
20	Ca	Calcium	1259.3679	2.926 %	0.005 %
22	Ti	Titanium	4.5771	< 0.0072 %	(0.0071) %
23	V	Vanadium	72.8671	0.01010 %	0.00048 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	106352.0973	46.02 %	0.03 %
26	Fe	Iron	774.1622	0.1999 %	0.0040 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	7.6606	0.00221 %	0.00016 %
29	Cu	Copper	13.5771	0.00382 %	0.00018 %
30	Zn	Zinc	17.0075	0.00360 %	0.00014 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	6.7741	0.00087 %	0.00010 %
33	As	Arsenic	163.8305	0.01617 %	0.00015 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	0.1445	< 0.00001 %	(0.00001) %
38	Sr	Strontium	775.0487	0.03444 %	0.00013 %
39	Y	Yttrium	10.5706	0.00045 %	0.00004 %
40	Zr	Zirconium	0.0979	< 0.00007 %	(0.00007) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.9536	0.00023 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.2371	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	11.9381	0.00053 %	0.00002 %
51	Sb	Antimony	6.8608	< 0.00030 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	6.0206	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	2.3196	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	1187.0463	2.032 %	0.004 %
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	Ta	Tantalum	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	9.4240	0.00387 %	0.00024 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	0.9732	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample Name **MANTS JUL21 L3** Date of Receipt 07/08/2021
 Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	13.7472	0.340 %	0.022 %
12	Mg	Magnesium	37.4527	0.2370 %	0.0059 %
13	Al	Aluminum	138.7191	0.2705 %	0.0029 %
14	Si	Silicon	27126.3255	22.37 %	0.02 %
15	P	Phosphorus	39.4113	0.01936 %	0.00047 %
16	S	Sulfur	1769.4310	0.4352 %	0.0007 %
17	Cl	Chlorine	67.2468	0.00213 %	0.00002 %
19	K	Potassium	10.7322	0.0387 %	0.0024 %
20	Ca	Calcium	2376.0353	6.092 %	0.008 %
22	Ti	Titanium	39.0919	0.0700 %	0.0065 %
23	V	Vanadium	102.6885	0.01871 %	0.00053 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	22583.1585	10.26 %	0.01 %
26	Fe	Iron	56542.3998	17.19 %	0.01 %
27	Co	Cobalt	1.6316	< 0.0013 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	11.2486	0.00275 %	0.00014 %
29	Cu	Copper	2.3610	0.00052 %	0.00012 %
30	Zn	Zinc	16.8127	0.00275 %	0.00010 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	6.2935	0.00063 %	0.00007 %
33	As	Arsenic	143.1187	0.01098 %	0.00010 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	5.4213	0.00021 %	0.00004 %
38	Sr	Strontium	2334.2250	0.08054 %	0.00016 %
39	Y	Yttrium	34.5353	0.00115 %	0.00003 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	2.7521	0.00099 %	0.00009 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.3909	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	17.4332	0.00175 %	0.00004 %
51	Sb	Antimony	22.6235	0.00728 %	0.00014 %
52	Te	Tellurium	9.0638	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	3.5700	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	1619.9836	2.444 %	0.004 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	2.3309	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta	Tantalum	3.6844	0.00048 %	0.00007 %
74	W	Tungsten	19.3843	0.00627 %	0.00019 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	12.9254	0.00182 %	0.00025 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	10.6395	0.00031 %	0.00003 %

Sample Name **MANTS JUL21 L4** Date of Receipt 07/08/2021
 Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	12.7682	0.296 %	0.016 %
12	Mg	Magnesium	52.5806	0.3886 %	0.0054 %
13	Al	Aluminum	66.6819	0.1187 %	0.0018 %
14	Si	Silicon	15024.9727	12.44 %	0.01 %
15	P	Phosphorus	92.1146	0.03936 %	0.00034 %
16	S	Sulfur	789.5271	0.1633 %	0.0003 %
17	Cl	Chlorine	68.2609	0.00193 %	0.00002 %
19	K	Potassium	33.9023	0.1037 %	0.0017 %
20	Ca	Calcium	1713.5646	3.745 %	0.005 %
22	Ti	Titanium	18.6576	0.0277 %	0.0055 %
23	V	Vanadium	58.7302	0.00969 %	0.00051 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	94196.2239	37.68 %	0.02 %
26	Fe	Iron	11409.0276	2.891 %	0.005 %
27	Co	Cobalt	1.1721	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	7.8108	0.00204 %	0.00015 %
29	Cu	Copper	0.7109	< 0.00018 %	(0.00018) %
30	Zn	Zinc	19.7529	0.00379 %	0.00013 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	3.5932	0.00042 %	0.00008 %
33	As	Arsenic	149.8375	0.01337 %	0.00014 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	2.7765	0.00012 %	0.00003 %
38	Sr	Strontium	1856.6459	0.07465 %	0.00019 %
39	Y	Yttrium	19.0611	0.00074 %	0.00004 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	1.2117	0.00034 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	1.3144	0.00094 %	0.00028 %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	12.1790	0.00155 %	0.00005 %
51	Sb	Antimony	10.6438	0.00264 %	0.00009 %
52	Te	Tellurium	6.9213	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	3.0499	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	925.2514	1.440 %	0.003 %
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	Ta	Tantalum	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	6.1199	0.00194 %	0.00017 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	16.1981	0.00256 %	0.00032 %
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) %

Sample Name **MANTS JUL21 L5** Date of Receipt 07/08/2021
 Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	11.9431	0.250 %	0.013 %
12	Mg	Magnesium	61.9048	0.4806 %	0.0054 %
13	Al	Aluminum	104.9362	0.2040 %	0.0019 %
14	Si	Silicon	11453.7370	9.485 %	0.007 %
15	P	Phosphorus	89.9826	0.03642 %	0.00031 %
16	S	Sulfur	877.8172	0.1726 %	0.0003 %
17	Cl	Chlorine	70.5796	0.00204 %	0.00002 %
19	K	Potassium	52.8080	0.1560 %	0.0018 %
20	Ca	Calcium	2685.2031	5.711 %	0.007 %
22	Ti	Titanium	13.7590	0.0210 %	0.0057 %
23	V	Vanadium	63.2276	0.00965 %	0.00047 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	92317.2967	38.24 %	0.03 %
26	Fe	Iron	7375.3176	1.936 %	0.005 %
27	Co	Cobalt	0.6373	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	9.1383	0.00248 %	0.00016 %
29	Cu	Copper	3.6553	0.00093 %	0.00014 %
30	Zn	Zinc	22.7660	0.00437 %	0.00013 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	2.5681	0.00030 %	0.00008 %
33	As	Arsenic	150.2521	0.01339 %	0.00013 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	4.0115	0.00018 %	0.00003 %
38	Sr	Strontium	1762.8454	0.07080 %	0.00018 %
39	Y	Yttrium	21.8850	0.00085 %	0.00004 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.1183	< 0.00006 %	(0.00006) %
42	Mo	Molybdenum	1.1524	0.00031 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	12.3734	0.00134 %	0.00004 %
51	Sb	Antimony	8.0568	0.00085 %	0.00004 %
52	Te	Tellurium	7.1513	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	3.0406	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	2.8965	0.00056 %	0.00014 %
56	Ba	Barium	1015.6235	1.603 %	0.004 %
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	Ta	Tantalum	1.2466	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	5.4642	0.00169 %	0.00016 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	4.9581	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample Name **MANTS JUL21 L6** Date of Receipt 07/08/2021
 Description Method TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	11.6477	0.211 %	0.018 %
12	Mg	Magnesium	48.3376	0.3519 %	0.0078 %
13	Al	Aluminum	274.0997	0.5938 %	0.0040 %
14	Si	Silicon	34209.8564	30.17 %	0.02 %
15	P	Phosphorus	42.2192	0.02282 %	0.00052 %
16	S	Sulfur	944.2195	0.2509 %	0.0005 %
17	Cl	Chlorine	91.8730	0.00547 %	0.00005 %
19	K	Potassium	2.6245	0.0100 %	0.0027 %
20	Ca	Calcium	1634.3480	4.402 %	0.008 %
22	Ti	Titanium	15.3680	0.0268 %	0.0040 %
23	V	Vanadium	43.6337	0.00297 %	0.00013 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	46656.2814	19.37 %	0.01 %
26	Fe	Iron	15695.9507	4.207 %	0.004 %
27	Co	Cobalt	1.5954	< 0.0013 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	15.6777	0.00324 %	0.00011 %
29	Cu	Copper	6.5430	0.00115 %	0.00008 %
30	Zn	Zinc	23.3112	0.00308 %	0.00008 %
31	Ga	Gallium	1.2925	0.00014 %	0.00004 %
32	Ge	Germanium	8.5625	0.00068 %	0.00005 %
33	As	Arsenic	96.8193	0.00588 %	0.00007 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	4.7188	0.00014 %	0.00002 %
38	Sr	Strontium	1786.2400	0.04841 %	0.00010 %
39	Y	Yttrium	13.6448	0.00036 %	0.00003 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	1.3648	0.00028 %	0.00005 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.7661	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	10.4513	0.00075 %	0.00003 %
51	Sb	Antimony	8.8786	0.00135 %	0.00007 %
52	Te	Tellurium	1.5778	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	789.6401	0.9053 %	0.0024 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	2.5570	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	1.7771	< 0.00010 %	(0.0) %
73	Ta	Tantalum	0.0606	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	7.8489	0.00183 %	0.00011 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	24.2604	0.00266 %	0.00016 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	7.3777	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample Name **MANTS JUL21 L7**
Description

Date of Receipt
Method

07/08/2021
TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	16.9906	0.533 %	0.025 %
12	Mg	Magnesium	57.8103	0.4304 %	0.0065 %
13	Al	Aluminum	150.2510	0.3003 %	0.0026 %
14	Si	Silicon	19900.9909	16.53 %	0.01 %
15	P	Phosphorus	117.6913	0.05392 %	0.00047 %
16	S	Sulfur	2659.9599	0.6126 %	0.0007 %
17	Cl	Chlorine	124.0884	0.00816 %	0.00006 %
19	K	Potassium	2.3206	0.0077 %	0.0018 %
20	Ca	Calcium	1865.2626	4.434 %	0.006 %
22	Ti	Titanium	7.1730	< 0.012 %	(0.012) %
23	V	Vanadium	91.4387	0.01975 %	0.00066 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	80450.0403	34.83 %	0.02 %
26	Fe	Iron	4340.8696	1.194 %	0.004 %
27	Co	Cobalt	1.6469	< 0.0021 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	14.2836	0.00399 %	0.00015 %
29	Cu	Copper	8.8356	0.00213 %	0.00012 %
30	Zn	Zinc	35.2642	0.00642 %	0.00013 %
31	Ga	Gallium	0.2029	< 0.00003 %	(0.00003) %
32	Ge	Germanium	5.7759	0.00063 %	0.00007 %
33	As	Arsenic	174.0419	0.01470 %	0.00012 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	2.8411	0.00012 %	0.00003 %
38	Sr	Strontium	1761.2591	0.06691 %	0.00016 %
39	Y	Yttrium	17.2731	0.00064 %	0.00003 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	0.9699	0.00021 %	0.00005 %
47	Ag	Silver	1.8833	0.00128 %	0.00028 %
48	Cd	Cadmium	0.2822	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	15.4869	0.00173 %	0.00004 %
51	Sb	Antimony	13.5471	0.00308 %	0.00009 %
52	Te	Tellurium	8.1283	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	1359.0713	2.015 %	0.004 %
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	Ta	Tantalum	1.3191	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	7.7819	0.00260 %	0.00017 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	7.1262	< 0.00010 %	(0.0) %

Sample Name Description		MANTS JUL21 L8		Date of Receipt Method		07/08/2021 TurboQuant-Powders	
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration		Abs. Error	
11	Na	Sodium	17.7312	0.482	%	0.023	%
12	Mg	Magnesium	60.5936	0.3901	%	0.0057	%
13	Al	Aluminum	189.9531	0.3367	%	0.0025	%
14	Si	Silicon	21236.6379	15.59	%	0.01	%
15	P	Phosphorus	129.6717	0.05641	%	0.00044	%
16	S	Sulfur	1971.5373	0.4302	%	0.0006	%
17	Cl	Chlorine	111.0270	0.00644	%	0.00005	%
19	K	Potassium	7.8798	0.0252	%	0.0018	%
20	Ca	Calcium	1558.1008	3.551	%	0.006	%
22	Ti	Titanium	1.6697	< 0.0026	%	(0.0026)	%
23	V	Vanadium	74.3535	0.00964	%	0.00039	%
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
25	Mn	Manganese	87407.9333	36.30	%	0.02	%
26	Fe	Iron	1199.7250	0.3060	%	0.0034	%
27	Co	Cobalt	1.9202	< 0.0023	%	(0.0010)	%
28	Ni	Nickel	39.8734	0.01211	%	0.00023	%
29	Cu	Copper	10.4359	0.00253	%	0.00013	%
30	Zn	Zinc	31.6332	0.00578	%	0.00013	%
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
32	Ge	Germanium	3.7987	0.00042	%	0.00007	%
33	As	Arsenic	158.7672	0.01344	%	0.00012	%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005	%	(0.0)	%
37	Rb	Rubidium	1.7115	0.00007	%	0.00003	%
38	Sr	Strontium	1883.9678	0.07171	%	0.00017	%
39	Y	Yttrium	14.7772	0.00054	%	0.00004	%
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
42	Mo	Molybdenum	1.0853	0.00026	%	0.00006	%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
48	Cd	Cadmium	0.3909	< 0.00020	%	(0.0)	%
50	Sn	Tin	14.6692	0.00174	%	0.00005	%
51	Sb	Antimony	10.5184	0.00167	%	0.00006	%
52	Te	Tellurium	9.3405	0.00035	%	0.00002	%
53	I	Iodine	4.2639	< 0.00030	%	(0.0)	%
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	1222.6552	1.768	%	0.004	%
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020	%	(0.0)	%
72	Hf	Hafnium	1.1354	< 0.00010	%	(0.0)	%
73	Ta	Tantalum	1.4610	< 0.00010	%	(0.0)	%
74	W	Tungsten	6.4118	0.00206	%	0.00018	%
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
82	Pb	Lead	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010	%	(0.0)	%
92	U	Uranium	6.6122	< 0.00010	%	(0.0)	%

Sample Name **MANTS JUL21 L9**
Description

Date of Receipt
Method

07/08/2021
TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	14.7292	0.320 %	0.025 %
12	Mg	Magnesium	40.1513	0.2122 %	0.0062 %
13	Al	Aluminum	425.3592	0.7272 %	0.0038 %
14	Si	Silicon	42496.6292	29.53 %	0.02 %
15	P	Phosphorus	71.3666	0.03494 %	0.00057 %
16	S	Sulfur	1370.4142	0.3340 %	0.0006 %
17	Cl	Chlorine	74.4877	0.00296 %	0.00003 %
19	K	Potassium	37.6561	0.1349 %	0.0036 %
20	Ca	Calcium	3227.2153	8.280 %	0.011 %
22	Ti	Titanium	0.5966	< 0.0011 %	(0.0011) %
23	V	Vanadium	51.7184	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	17413.0391	7.599 %	0.006 %
26	Fe	Iron	7610.5082	2.175 %	0.003 %
27	Co	Cobalt	1.4750	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	22.3623	0.00362 %	0.00009 %
29	Cu	Copper	14.4847	0.00192 %	0.00006 %
30	Zn	Zinc	16.6613	0.00165 %	0.00005 %
31	Ga	Gallium	2.1545	0.00017 %	0.00003 %
32	Ge	Germanium	4.7233	0.00028 %	0.00003 %
33	As	Arsenic	212.7792	0.00966 %	0.00006 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	37.7364	0.00084 %	0.00002 %
38	Sr	Strontium	3276.9218	0.06599 %	0.00010 %
39	Y	Yttrium	71.1032	0.00138 %	0.00002 %
40	Zr	Zirconium	2.1276	0.00064 %	0.00019 %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
42	Mo	Molybdenum	3.4732	0.00077 %	0.00006 %
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
48	Cd	Cadmium	0.0508	< 0.00020 %	(0.0) %
50	Sn	Tin	15.0659	0.00079 %	0.00003 %
51	Sb	Antimony	6.8652	< 0.00030 %	(0.0) %
52	Te	Tellurium	3.9912	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	3.0162	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	3.0569	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	1406.2852	1.418 %	0.003 %
57	La	Lanthanum	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
58	Ce	Cerium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
72	Hf	Hafnium	2.0771	< 0.00018 %	(0.00006) %
73	Ta	Tantalum	0.8231	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	4.9829	0.00077 %	0.00007 %
80	Hg	Mercury	1.0662	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.7182	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	11.0541	0.00087 %	0.00014 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	1.3203	< 0.00008 %	(0.00007) %
92	U	Uranium	9.8664	0.00013 %	0.00001 %

Sample Name **MANTS JUL21 L10**
Description

Date of Receipt
Method

07/08/2021
TurboQuant-Powders

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	16.1144	0.458 %	0.021 %
12	Mg	Magnesium	37.1864	0.2325 %	0.0044 %
13	Al	Aluminum	110.8793	0.2087 %	0.0020 %
14	Si	Silicon	14378.8369	11.61 %	0.01 %
15	P	Phosphorus	98.3775	0.04175 %	0.00035 %
16	S	Sulfur	1172.0178	0.2452 %	0.0004 %
17	Cl	Chlorine	78.7506	0.00299 %	0.00003 %
19	K	Potassium	16.0142	0.0491 %	0.0015 %
20	Ca	Calcium	1129.3122	2.462 %	0.004 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	64.5496	0.0210 %	0.0011 %
24	Cr	Chromium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
25	Mn	Manganese	121577.3290	49.42 %	0.03 %
26	Fe	Iron	928.5430	0.2243 %	0.0043 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	15.0757	0.00512 %	0.00025 %
29	Cu	Copper	4.7806	0.00140 %	0.00017 %
30	Zn	Zinc	31.6300	0.00698 %	0.00019 %
31	Ga	Gallium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
32	Ge	Germanium	7.8047	0.00104 %	0.00011 %
33	As	Arsenic	151.8017	0.01557 %	0.00018 %
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
35	Br	Bromine	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
37	Rb	Rubidium	0.2335	< 0.00001 %	(0.00001) %
38	Sr	Strontium	1853.8174	0.08568 %	0.00023 %
39	Y	Yttrium	12.5186	0.00056 %	0.00005 %
40	Zr	Zirconium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
41	Nb	Niobium	0.0000	< 0.00010 %	(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	Sn	Tin	9.8315	0.00080 %	0.00003 %
51	Sb	Antimony	5.8793	0.00012 %	0.00001 %
52	Te	Tellurium	4.5551	< 0.00030 %	(0.0) %
53	I	Iodine	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
55	Cs	Cesium	0.0000	< 0.00040 %	(0.0) %
56	Ba	Barium	798.6638	1.320 %	0.003 %
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	Ta	Tantalum	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
74	W	Tungsten	8.1048	0.00335 %	0.00026 %
80	Hg	Mercury	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
82	Pb	Lead	20.0675	0.00364 %	0.00040 %
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
90	Th	Thorium	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
92	U	Uranium	2.5571	< 0.00010 %	(0.0) %