# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

# <- Αξιολόγηση ποιοτικών χαρακτηριστικών και διερεύνηση εμπλουτισιμότητας του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Αγίου Αθανασίου (Καστοριά)>>

Γκουτζιούπα Κωνσταντίνα

<u>Εξεταστική επιτροπή</u> Γεώργιος Αλεβίζος, Επίκουρος Καθηγητής, Επιβλέπων Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής Μιχαήλ Γαλετάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής

> Χανιά Σεπτέμβριος, 2015

#### ПЕРІЛНΨН

Η παρούσα εργασία ερευνά την ορυκτολογία (με ιδιαίτερη έμφαση στα ορυκτά, που περιέχουν νικέλιο), τη γεωχημική συμπεριφορά, καθώς και την εφαρμογή δοκιμών εμπλουτισμού σε μετάλλευμα σιδηρονικελιούχου κοιτάσματος στην περιοχή Αγίου Αθανασίου Καστοριάς.

Το παρόν κοίτασμα αναπτύσσεται με στρωματοειδή μορφή πάνω σε οφιολίθους και καλύπτεται από οφιολιθικό κροκαλοπαγές πέτρωμα. Ως κύρια ορυκτολογικά συστατικά του μεταλλεύματος εμφανίζονται γκαιτίτης, αιματίτης και χαλαζίας, ενώ τα επιμέρους ορυκτολογικά συστατικά είναι γαρνιερίτης (νικελιούχος αντιγορίτης), λιζαρδίτης, σαπωνίτης, βιλεμζεϊτης (νικελιούχος τάλκης) και σεπιόλιθος. Σπανιότερα, απαντώνται χρωμίτης, ασβεστίτης και νεπουϊτης (νικελιούχος σερπεντίνης). Τα ορυκτά γαρνιερίτης, βιλεμζεϊτης και νεπουϊτης αποτελούν το σημαντικότερο φορέα νικελίου στο κοίτασμα.

Η γεωχημική μελέτη του μεταλλεύματος έδειξε πώς κατανέμονται τα στοιχεία  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO, CoO,  $SiO_2$ , NiO, CaO, MgO κατά μήκος της τομής, καθώς και τη συσχέτιση αυτών μεταξύ τους. Η κατανομή του νικελίου στο μετάλλευμα έδειξε τις υψηλότερες περιεκτικότητες στα στρώματα του αργιλικού, σαπρολιθικού και πυριτικού μεταλλεύματος με το μεγαλύτερο ποσοστό του να κυμαίνεται γύρω στο 4,1% κ.β. NiO στο πυριτικό μετάλλευμα.

Για τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος εφαρμόστηκαν η βαρυτομετρική και η μαγνητική μέθοδος, τα αποτελέσματα των οποίων πιστοποιηθήκαν μέσω χημικών-ορυκτολογικών αναλύσεων και μικροσκοπικής παρατήρησης.

Όσον αφορά στο βαρυτομετρικό διαχωρισμό, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των βαρέων υγρών στα κοκκομετρικά κλάσματα -8,00 +4,00 mm, -4,00 +1,00 mm, -1,00 +0,250 mm και -0,250 +0,063 mm. Τα αποτελέσματα, που έδωσαν οι δοκιμές, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα το νικέλιο εμπλουτίζεται και κατανέμεται ως επί το πλείστον στα ελαφριά προϊόντα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού. Ο καλύτερος εμπλουτισμός του νικελίου επετεύχθη στο κλάσμα -1 +0,25 mm, το οποίο έχει ποσοστιαίο βάρος 86,07%. Στα επιπλεύσαντα προϊόντα αυτού απαντάται η μεγαλύτερη, τόσο περιεκτικότητα, όσο και κατανομή Ni με τιμές 2,58% και 94,49% αντίστοιχα.

Στο μαγνητικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι, ανάλογα με την κοκκομετρία του δείγματος. Για τα μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα -8,00 +4,00 mm και -4,00 +1,00 mm χρησιμοποιήθηκε ο ταινιοφόρος μαγνητικός διαχωριστής (perm roll), ενώ για τα δυο μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα -1,00 +0,250 mm και -0,250 +0,063 mm χρησιμοποιήθηκε ο ξηρός επαγωγικός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης (high intensity induced magnetic separator). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών, οι καλύτεροι εμπλουτισμοί του νικελίου πραγματοποιήθηκαν στα κλάσματα -1 +0,25 mm και -0,25 +0,063 mm. Στα μαγνητικά προϊόντα του ενός, που έχουν ποσοστιαίο βάρος 7%, απαντάται η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni (4,32%), έχοντας κατανομή 10,87%, με απώλειες νικελίου στο απόρριμμα της μεθόδου (μη μαγνητικό προϊόν) 3,04. Στο άλλο κλάσμα η τιμή της ανάλυσης NiO είναι χαμηλότερη (4,21%) και η κατανομή έχει τιμή 8,85% στα μαγνητικά με ποσοστιαίο βάρος 5,41%. Όμως, εδώ η απώλεια στα μη μαγνητικά είναι μικρότερη της τάξης του 1,03%. Ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός αποτέλεσε μια απόλυτα ικανοποιητική μέθοδο εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος, καθώς δίνει πολύ καλά αποτελέσματα (το νικέλιο εμφανίζει σε όλα τα κλάσματα αυτού του διαχωρισμού υψηλές τιμές ανάλυσης και μεγάλη κατανομή στα ελαφριά προϊόντα), γεγονός που τον καθιστά την ενδεδειγμένη μέθοδο εμπλουτισμού για το συγκεκριμένο μετάλλευμα σε σχέση με το μαγνητικό διαχωρισμό.

#### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

EI2AI ΩI H
------------

KE	ΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΙΚΕΛΙΟ	.5
1.1	Γενικές πληροφορίες και ιδιότητες του νικελίου	.5
1.2	Εφαρμογές-Χρήσεις νικελίου	.5
1.3	Ελληνική βιομηχανία νικελίου	.7
1.4	Παγκόσμια βιομηχανία νικελίου	10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	12
2.1 Προέλευση νικελίου	12
2.2 Γένεση λατεριτικών και ιζηματογενών κοιτασμάτων	13
2.2.1 Λατεριτίωση	13
2.2.2 Λατεριτικά σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα	13
2.2.3 Ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα	15
2.3 Ελληνικά κοιτάσματα νικελίου	17
2.3.1 Κατηγορίες σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων	19
2.3.2 Μεταλλογένεση και ορυκτολογική σύσταση	20

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ

ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	
3.1 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου από λατερίτες	
3.2 Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετά	λλευση των ελληνικών νικελιούχων
λατεριτών	
3.3 Η πυρομεταλλουργική μέθοδος της ΛΑΡΚ	023

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΜΕΘΟΔΩΝ	25
4.1 Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων	25
4.1.1 Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο	25
4.1.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	27
4.1.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	
4.2 Χημική ανάλυση των δειγμάτων	29
4.2.1 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο της φασματομετρίας ακτίνων-Χ	29
4.3 Δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος	30
4.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του βαρυτομετρικού διαχωρισμού	30
4.3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του μαγνητικού διαχωρισμού	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥΧΟ	ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ
ΙΕΡΟΠΗΓΗΣ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ	
5.1 Γεωλογία της περιοχής	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΤΟΥ	
ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥΧΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ	39
6.1 Δειγματοληψία	.39
6.2 Ορυκτολογία-πετρογραφία των αρχικών δειγμάτων του σιδηρονικελιούχου	
μεταλλεύματος και χαρακτηρισμός στρωματογραφίας κοιτάσματος	40
6.3 Χημικές αναλύσεις δειγμάτων	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΓΗ	ΕΩΧΗΜΕΙΑ	
7.1 Συντελεστής Ρ	Pearson	48
7.2 Γεωχημική εξέ	έταση των δειγμάτων του μεταλλεύματος κα	τά μήκος της τομής…48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ	55
8.1 Κοκκομετρίες των εργαστηριακών δοκιμών εμπλουτισμού	55
8.2 Δοκιμή εμπλουτισμού με τη μέθοδο των βαρέων υγρών	58
8.2.1 Αποτελέσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού	59
8.2.1.1 Κατανομή βάρους στα βαριά και στα ελαφριά	63
8.2.1.2 Ανάλυση των κλασμάτων του βαρυτομετρικού διαχωρισμού	64
8.2.1.3 Κατανομή των κλασμάτων του βαρυτομετρικού διαχωρισμού	66
8.2.2 Μικροσκοπική εξέταση κλασμάτων βαρυτομετρικού διαχωρισμού	68
8.3 Δοκιμή εμπλουτισμού με τη μέθοδο του μαγνητικού διαχωρισμού	72
8.3.1 Αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού	75
8.3.1.1 Κατανομή βάρους στα μαγνητικά και στα μη μαγνητικά	81
8.3.1.2 Ανάλυση των κλασμάτων του μαγνητικού διαχωρισμού	83
8.3.1.3 Κατανομή των κλασμάτων του μαγνητικού διαχωρισμού	89
8.3.2 Μικροσκοπική εξέταση κλασμάτων μαγνητικού διαχωρισμού	91
8.4 Συμπεράσματα διαχωρισμών	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	102
9.1 Συμπεράσματα ορυκτολογικής εξέτασης	102
9.2 Συμπεράσματα γεωχημικής μελέτης	102
9.3 Συμπεράσματα μεθόδων εμπλουτισμού	103
9.3.1 Συμπεράσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού	
9.3.2 Συμπεράσματα μαγνητικού διαχωρισμού	103
9.4 Προτάσεις	

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

#### ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Μηγανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Γ. Αλεβίζου. Η συγκεκριμένη εργασία πραγματεύεται την ορυκτολογική μελέτη, τη γεωγημική δυνατότητες λατεριτικού εξέταση και τις εμπλουτισμού νικελιούγου σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος της περιοχής Αγίου Αθανασίου, που βρίσκεται στην Καστοριά. Οι λόγοι, που οδήγησαν στην επιλογή του συγκεκριμένου θέματος, είναι η ραγδαία αύξηση της τιμής του νικελίου τα τελευταία χρόνια, καθώς και το ότι η ελληνική βιομηγανία νικελίου αποτελεί έναν από τους βασικότερους τομείς της ελληνικής βαρείας βιομηγανίας, και συγγρόνως μία από τις πιο σημαντικές πλουτοπαραγωγικές μονάδες της εθνικής οικονομίας.

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά καταρχάς τον καθηγητή μου κ. Γεώργιο Αλεβίζο για την ουσιαστική συμβολή του και τη συνεχή καθοδήγησή του καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, παράγοντες που συνέβαλαν καθοριστικά στην επιτυχή ολοκλήρωση της προσπάθειας αυτής. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις ανεκτίμητες συμβουλές του και γενικότερα για όλα όσα με δίδαξε κατά τη διάρκεια της πολύμηνης συνεργασίας μας.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εξεταστική επιτροπή, η οποία απαρτίζεται (εκτός από τον κ. Γ. Αλεβίζο) από τον Καθηγητή κ. Κων/νο Κομνίτσα και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μιχάλη Γαλετάκη για την αποδοχή τους να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω προς τον Δρ. κ. Α. Στρατάκη, συνεργάτη του Εργαστηρίου Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας, για τις ορυκτολογικές αναλύσεις με τη χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD), αλλά και για τις εύστοχες παρατηρήσεις, συμβάλλοντας στην τελική διαμόρφωση της εργασίας.

Ευχαριστώ, ακόμη, θερμά τον Διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων κ. Ε. Πετράκη από το Εργαστήριο Εμπλουτισμού για την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών του εμπλουτισμού και για τη συνεισφορά του στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων, με σκοπό την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω, κλείνοντας, ένα ευχαριστώ προς τον Δρ. κ. Γ. Τριανταφύλλου, στη Διπλωματούχο Μηχανικό κ. Π. Ροτόντο για τη διεξαγωγή χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ (XRF) και στον κ. Γ. Αποστολάκη για την παρασκευή των στιλπνών τομών, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μικροσκοπική εξέταση.

#### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ορυκτολογική εξέταση, η γεωχημική έρευνα, αλλά και η διεξαγωγή και κατόπιν αξιολόγηση πειραματικών δοκιμών εμπλουτισμού, με στόχο την εκτενή και σε βάθος μελέτη του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος στην περιοχή Αγίου Αθανασίου Καστοριάς.

Στα πλαίσια διεξαγωγής της ορυκτολογικής μελέτης πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και παρατήρηση των διάφορων ορυκτολογικών συστατικών με μικροσκόπιο, ενώ η γεωχημική εξέταση διεξήχθη μέσω χημικών αναλύσεων με χρήση της μεθόδου της φασματομετρίας ακτίνων-X (XRF). Για τον εμπλουτισμό του μελετώμενου μεταλλεύματος πραγματοποιήθηκε αρχικά θραύση και κοσκίνιση των δειγμάτων, με σκοπό να γίνει επιλογή των αντίστοιχων κοκκομετρικών κλασμάτων, που θα εμπλουτίζονταν τελικά. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκαν δύο μέθοδοι εμπλουτισμού: ο βαρυτομετρικός, όπου τα ορυκτά διαχωρίζονται βάσει των ειδικών βαρών τους, και ο μαγνητικός διαχωρισμός, όπου τα ορυκτά διαχωρίζονται βάσει των μαγνητικών ιδιοτήτων τους.

Στα παρακάτω κεφάλαια γίνεται λόγος για το νικέλιο ως στοιχείο γενικότερα, για τα κοιτάσματα στα οποία αυτό απαντάται, για τις χρήσεις και τις εφαρμογές που έχει στην καθημερινότητά μας, αλλά και για το πώς επιτυγχάνεται η εκμετάλλευσή του σε βιομηχανικό επίπεδο στη χώρα μας. Επιπλέον, παρακάτω γίνεται λεπτομερής περιγραφή της γεωλογίας της περιοχής, από την οποία έγινε η δειγματοληψία του μελετώμενου σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος και εκτενής ανάλυση στην ορυκτολογία, το χημισμό και τον εμπλουτισμό του παρόντος μεταλλεύματος από την πειραματική διαδικασία μέχρι και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, σε συνδυασμό με μικροσκοπική εξέταση των προϊόντων των δύο διαχωρισμών.

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΙΚΕΛΙΟ

#### 1.1 Ιδιότητες νικελίου

Το νικέλιο αποτελεί το 5ο πιο κοινό στοιχείο της γης. Ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μεταπτώσεως του περιοδικού πίνακα και είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, το οποίο εμφανίζει τυπικές μεταλλικές ιδιότητες. Το στοιχείο νικέλιο με χημικό σύμβολο Ni έχει ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,69. Η πυκνότητά του είναι 8,9 g/cm<sup>3</sup> (στους 20°C), το σημείο τήξης του υψηλό στους 1453°C και η θερμοκρασία βρασμού του στους 2732°C. Συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών. Ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά (1751) από το Σουηδό Cronstedt.

Σημαντικές φυσικές ιδιότητες είναι η μαγνητική συμπεριφορά και η αντοχή του σε μεγάλες πιέσεις. Είναι ελατό και όλκιμο και σε θερμοκρασίες δωματίου έχει ιδιότητες όμοιες με αυτές του χάλυβα. Το νικέλιο δεν οξειδώνεται στον αέρα και σε άλλα αναγωγικά μέσα και είναι καλός καταλύτης. Διαλύεται δύσκολα στα οξέα (εκτός από το νιτρικό, στο οποίο διαλύεται εύκολα).

Στη φύση δε βρίσκεται σε αυτοφυή μορφή. Όμως, είναι γνωστά μεταλλικά ορυκτά του Ni-Fe σε μετεωρίτες (οκταεδρίτες). Σημαντικότερο ορυκτό για την παραγωγή νικελίου είναι ο πεντλαδίτης.

Χημικά, το νικέλιο εμφανίζει μεγάλη συγγένεια με το σίδηρο, το κοβάλτιο, αλλά και το χαλκό, και για το λόγο αυτό συνυπάρχουν σε πολλούς τύπους κοιτασμάτων και μπορούν να αντικαθιστούν το ένα το άλλο σε πολύ μεγάλο βαθμό. Μία από τις βασικές του ιδιότητες είναι η ικανότητά του να αντιδρά άμεσα με το μονοξείδιο του άνθρακα, ώστε να σχηματίζει ένα σύνθετο καρβονύλιο, που είναι ιδιαίτερα πτητικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε ορισμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι ανθεκτικό στη διάβρωση στον αέρα, στο θαλασσινό νερό και στα μη οξειδωτικά οξέα. Μία άλλη σημαντική ιδιότητα του νικελίου είναι η ανθεκτικότητά του όσον αφορά στη διάβρωση από τα αλκάλια.

Το νικέλιο είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαίνοντα ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη, παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα. Η μεγάλη σημασία του ως μέταλλο έγκειται στο γεγονός ότι αναμειγνύεται εύκολα με πολλά μέταλλα, σχηματίζοντας κράματα και αυξάνοντας, έτσι, την αντοχή, τη σκληρότητα, την αντίσταση στη διάβρωση, την ελαστικότητα, την καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα του κράματος σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (www.lenntech.com).

#### 1.2 Εφαρμογές-χρήσεις

Το νικέλιο είναι μέταλλο στρατηγικής σημασίας. Παλαιότερα, η εφαρμογή του νικελίου ήταν για την παραγωγή νομισμάτων. Σήμερα, το εύρος της χρήσης του νικελίου είναι μεγάλο. Περίπου το 65% καταναλώνεται στην παραγωγή ανοξείδωτου γάλυβα (οι ανοξείδωτοι γάλυβες με τη μεγαλύτερη εφαρμογή είναι οι ωστενιτικοί: είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν ποσοστό νικελίου μεταξύ 8,5-25%, ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση). Μάλιστα, σύμφωνα με τον Κομνίτσα (2005) η μεταλλουργία παραγωγής ανοξείδωτων γαλύβων απορροφά το 45% της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου. Το 20% του νικελίου καταναλώνεται στη βιομηγανία μη σιδηρούγων κραμάτων με βάση το νικέλιο, το χαλκό και το κοβάλτιο για την παραγωγή άλλων χαλύβων, κραμάτων χυτοσιδήρου και χάλυβα, χαλκού και ορειχάλκου. Ένα ποσοστό περίπου της τάξης του 10% απορροφάται στην παραγωγή γαμηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο, ενώ ακόμη ένα ποσοστό γαλύβων καταναλώνεται στην παραγωγή χυτών τεμαχίων χάλυβα. Η υπόλοιπη παραγωγή αξιοποιείται στη γημική βιομηγανία, όπου μέσω της επινικελίωσης, η ηλεκτρολυτική επικάλυψη του χάλυβα με νικέλιο καθιστά τις επιφάνειες ανθεκτικές στη διάβρωση. Καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται στην αεριοποίηση του άνθρακα, στην υδρογόνωση ακόρεστων οργανικών ενώσεων και σε άλλες χρήσεις, όπως οι μπαταρίες Ni-Cd, τα γρώματα και τα κεραμικά (Μούσουλος, 1973; Ζευγώλης, 1984).



Εικόνα 1.1: Χρήσεις νικελίου (www.roskill.com).

Συμπερασματικά, λοιπόν, εκτός της χρήσης του ως καταλύτη σε μικρές ποσότητες, το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα με τον χάλυβα (νικελιοχάλυβας) για την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Με τη σειρά τους από αυτά παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Χαρακτηριστική είναι η επινικέλωση διάφορων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση.

Άλλες χρήσεις του είναι στην κατασκευή διάφορων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτημάτων ραδιοφώνων, ασυρμάτων, σε βιομηχανίες χημικών προϊόντων, αυτοκινήτων και αεροπλάνων, σε βιομηχανίες ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών ειδών, πορσελάνης, οικιακών συσκευών και επίπλων, στην υαλουργία, στην κατασκευή τουρμπινών, σωλήνων ελαίου και φωταερίου, γεωργικών μηχανημάτων, καθώς και στη χημεία ως καταλύτης. Χρησιμοποιείται, τέλος, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου, καθώς αυτό διαλύεται στο νικέλιο, ιδιαίτερα σε οχήματα, που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο.



Εικόνα 1.2: Χρήσεις νικελίου (www.lme.com).

#### 1.3 Ελληνική βιομηχανία νικελίου

Αποθέματα στην Ελλάδα και προοπτική αυτών:

- Όλα τα αποθέματα ξεπερνούν τους 500 εκατομμύρια τόνους με πολλές πιθανότητες να προσεγγίζουν τον ένα δισεκατομμύριο τόνους.
- Τα υπό εκμετάλλευση κοιτάσματα υπολογίζονται γύρω στους 300 εκατομμύρια τόνους.
- Στην περιοχή της Καστοριάς τα αποθέματα αγγίζουν τα 6 εκατομμύρια τόνους και από αυτά ποσοστό 50% θεωρείται ως βέβαιο εκμεταλλεύσιμο απόθεμα.
- Η συνολική έκταση, κάτω από την οποία αναμένονται αποθέματα σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων, εκτιμάται σε 1400 km<sup>2</sup>, ενώ η ερευνημένη είναι μόλις το 10 με 15 % της συνολικής (www.larco.gr).

Η εκμετάλλευση σιδηρονικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα γίνεται από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ, η οποία αποτελεί μία από τις κυριότερες μεταλλουργικές βιομηχανίες παραγωγής FeNi στην Ευρώπη.

Συγκεκριμένα, κατά το 2013 η Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ παρήγαγε 16.892 τόνους νικελίου σε μορφή κράματος σιδηρονικελίου με περιεκτικότητα 18-20% νικέλιο και 80-82% πρωτογενή σίδηρο έναντι 18.632 τόνων το 2012, σημειώνοντας μείωση παραγωγής κατά 9,68%. Η μείωση αυτή της παραγωγής συνοδεύτηκε από σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής, λόγω της επίτευξης οικονομιών στο σύνολο των δραστηριοτήτων της εταιρίας.



Εικόνα 1.3: Διάγραμμα μείωσης εσόδων ΛΑΡΚΟ το διάστημα 2011 έως 2014 (www.metalprice.com).

Οι εξαγωγές ανήλθαν σε 17.054 τόνους με παράλληλη εξάντληση των αποθεμάτων έτοιμου προϊόντος. Η δραστηριότητα αυτή επετεύχθη σε μία παγκόσμια αγορά νικελίου, η οποία όλο το χρόνο ήταν πλεονασματική κατά περίπου 110.000 τόνους, εμφανίζοντας ιδιαίτερα χαμηλές τιμές μετάλλου. Εν τούτοις, η ειδική ζήτηση για το κράμα σιδηρονικελίου που παράγει η ΛΑΡΚΟ, παρέμεινε σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Οι ανάγκες της μεταλλουργικής μονάδας σε πρώτη ύλη καλύφθηκαν αποκλειστικά με μετάλλευμα, που προήλθε από τα μεταλλεία Ευβοίας, Αγίου Ιωάννη Βοιωτίας και Καστοριάς, η δε συνολική παραγωγή σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος ανήλθε σε 2.221.000 τόνους.



Εικόνα 1.4: Χάρτης με τις περιοχές μεταλλευτικής δραστηριότητας για εζόρυζη σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων στην Ελλάδα.

Το 2014 η εθνική παραγωγή λατερίτη ήταν 18.481 τόνοι νικελίου έναντι 16.829 του 2013, σημειώνοντας αύξηση παραγωγής κατά 9,8%. Οι εξαγωγές του έτους ανήλθαν σε 17.882 τόνους έναντι 17.054 το 2013, παρουσιάζοντας αύξηση 4,8%.



Εικόνα 1.5: Διάγραμμα ετήσιας παραγωγής για τη ΛΑΡΚΟ από το 2011 έως το 2014 (www.oryktosploutos.net).

Η «Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ» είναι η μεγαλύτερη παραγωγός σιδηρονικελίου στην Ευρώπη και ένας από τους πέντε μεγαλύτερους παραγωγούς παγκοσμίως. Η Εταιρία ερευνά, εξορύσσει, παράγει και εμπορεύεται το προϊόν της σε όλο τον κόσμο.

Η «ΛΑΡΚΟ» έχει μακρά παράδοση στην καινοτομία. Είναι η πρώτη σε όλο τον κόσμο εταιρία, που εισήγαγε στη διεθνή αγορά το κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο το 1976. Οι λοιποί ανταγωνιστές της ακολούθησαν δύο χρόνια αργότερα και σήμερα το 70-80% του παγκόσμια παραγόμενου σιδηρονικελίου είναι σε κοκκοποιημένη μορφή. Όλοι οι παραγωγοί ανοξείδωτου χάλυβα, όπως οι «Thyssen-Krupp», «Outokumpu OY & AB», «Acerinox», «Glencore», «Avesrapolarit» χρησιμοποιούν στα εργοστάσιά τους κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο της «ΛΑΡΚΟ».

Η ετήσια παραγωγή νικελίου της εταιρείας αντιστοιχεί στο 2-3% της παραγωγής του δυτικού κόσμου (www.larco.gr).



Nickel production concentration by country, 2013

Source: USGS (2014), Mineral Commodity Summaries



#### 1.2 Παγκόσμια βιομηχανία νικελίου

Η παραγωγή νικελίου γίνεται από ελάχιστες σε αριθμό χώρες, οι οποίες ελέγχουν και την αγορά. Το 1995 η Ρωσία, ο Καναδάς, η Νέα Καληδονία, η Αυστραλία και η Ινδονησία παρήγαγαν το 75% της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου (Canadian Mining Journal, Febr. 1996). Οι εταιρείες των χωρών αυτών δραστηριοποιούνται κυρίως σε χώρες του τρίτου κόσμου, οι οποίες διαθέτουν και τα πλουσιότερα κοιτάσματα νικελίου λατεριτικού τύπου φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 1.7: Χάρτης με τα σπουδαιότερα λατεριτικά κοιτάσματα νικελίου ανά τον κόσμο (www.elements.geoscienceworld.org).

Το 2014 η παγκόσμια παραγωγή νικελίου ανήλθε σε περίπου 2.000.000. τόνους, σημειώνοντας οριακή αύξηση 0,4% σε σχέση με το 2013, που είναι το υψηλότερο όλων των εποχών. Η Κίνα, η Ρωσία και η Ιαπωνία διεύρυναν την ηγεμονία τους στην παραγωγή νικελίου με ποσοστό που αντιστοιχεί σε πάνω από το 50% της παγκόσμιας συνολικής παραγωγής. Στην Ευρώπη η ζήτηση του νικελίου σημείωσε επίσης σημαντική αύξηση, ειδικά το πρώτο μισό του έτους και οδηγήθηκε κυρίως από την αύξηση της παραγωγής ανοξείδωτων χαλύβων, καθώς υπολογίζεται ότι το 65% του παραγώμενου νικελίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα.

Η τιμή του νικελίου στο LME (London Metal Exchange) σημείωσε σημαντική άνοδο το 1ο εξάμηνο του 2014, ενώ κινήθηκε πτωτικά στο 2ο εξάμηνο, επηρεαζόμενη από την ισοτιμία ευρώ/δολαρίου, τη συσχέτιση με τις τιμές του πετρελαίου, αλλά και το αρνητικό κλίμα στις επενδυτικές αγορές. Ο μέσος όρος του έτους ήταν 16.935\$/τόνο νικελίου με το υψηλό του έτους στα 19.499\$/τόνο τον Μάιο, και το χαμηλό στα 14.141\$/τόνο τον Ιανουάριο (www.sme.gr/proionta-sme-orykta/92-lateritis).



Εικόνα 1.8: Τιμές νικελίου στο LME (London Metal Exchange Market) για τη χρονική περίοδο Ιούνιος-Ιούλιος 2015 (www.lme.com).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

#### 2.1 Προέλευση νικελίου

Τα μεταλλεύματα του νικελίου με βάση τον τρόπο γένεσής τους ταξινομούνται σε:

α) θειούχα κοιτάσματα (πεντλαδίτες), όπως το κοίτασμα Sudbury στο Οντάριο του Καναδά, τα κοιτάσματα Voisey's Bay, Raglan και Thompson επίσης στον Καναδά, το κοίτασμα Norilsk της Ρωσίας, το κοίτασμα Schneeberg της Γερμανίας, κ.ά.,

β) λατεριτικά κοιτάσματα (γαρνιερίτες, λειμωνίτες), όπως στο Murrin Murrin και Ravensthorpe της Δυτικής Αυστραλίας, στο Goro και Coniabo της Νέας Καληδονίας, στο Nicaro, τα Moa May, Punta Gorda και Pinares de Mayari της Κούβας κ.ά., και

γ) ιζηματογενή κοιτάσματα, τα οποία δημιουργήθηκαν από προϊόντα αποσάθρωσης και μεταφοράς του λατεριτικού υλικού.

Σε κάθε περίπτωση, κοινή διαπίστωση είναι ότι τα λατεριτικά κοιτάσματα περιέχουν και το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου (πάνω από 72% παγκοσμίως), ενώ αντιθέτως σήμερα η παγκόσμια παραγωγή νικελίου στο μεγαλύτερο μέρος της προέρχεται από τα θειούχα, σε ποσοστό πάνω από 60%.

Αναλυτικότερα, τα θειούχα (υδροθερμικά κοιτάσματα σουλφιδίων) είναι μεταλλεύματα κυρίως με μαγνητοπυρίτη, πεντλανδίτη, χαλκοπυρίτη. Συχνά περιέχουν εκμεταλλεύσιμες περιεκτικότητες σε Co, Au, Ag, Se, Te. Συναντώνται, επίσης, μεταλλεύματα αρσενιδίων Ni-Co με φλεβική μορφή, παρουσία ορυκτών Ag, Bi και U.

Τα λατεριτικά (κοιτάσματα λατεριτικής αποσάθρωσης και οξειδωμένα-φτωχά σε νικέλιο) είναι προϊόντα είτε λατεριτίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (περιδοτίτες) σε συνθήκες τροπικού-υποτροπικού κλίματος με περιεκτικότητα σε ολιβίνη έως 0,3% Ni, που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό νικελιούχων πυριτικών ορυκτών, είτε σερπεντινίωση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σουλφιδίων και κραμάτων Ni. Στα ανώτερα επιφανειακά στρώματα νικελιούχα οξείδια σιδήρου επιφέρουν τη δημιουργία σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων σε Ελλάδα, Κούβα και Φιλιππίνες. Στα κατώτερα στρώματα της σιδηρούχου ζώνης έχουμε το σχηματισμό πυριτικών ορυκτών Ni-Mg και κυρίως γαρνιερίτη (Νέα Καληδονία, Βραζιλία, Ινδονησία).

Τα ιζηματογενή, τέλος, απαντώνται σε κλειστές λεκάνες πλούσιες σε οργανικές ύλες και με αναγωγικές συνθήκες, γεγονός που οδηγεί σε εμπλουτισμό νικελίου. Οι κόνδυλοι μαγγανίου (Mn) περιέχουν κατά μέσο όρο 0,99% Ni (www.orykta.gr)

Στον ελλαδικό χώρο δεν απαντώνται θειούχα κοιτάσματα.

#### 2.2 Γένεση λατεριτικών και ιζηματογενών κοιτασμάτων

#### 2.2.1 Λατεριτίωση

Λατεριτίωση καλείται η διαδικασία δημιουργίας κοιτασμάτων νικελίου, αλλά και βωξίτη, από αποσάθρωση πετρωμάτων: τα κοιτάσματα αυτά (σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα) έχουν ένα κοινό γεωλογικό χαρακτηριστικό: δημιουργήθηκαν ως αποτέλεσμα αποσάθρωσης πετρωμάτων σε διάφορες γεωλογικές περιόδους, ενώ στη συνέχεια τα προϊόντα της αποσάθρωσης με σύνθετες γεωλογικές διεργασίες σχημάτισαν τα τελικά κοιτάσματα «καρστικού βωξίτη» και «ιζηματογενούς σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος».

Όταν το πέτρωμα εκτίθεται στην επιφάνεια της γης, νερό κατεισδύει μέσα από ασυνέχειες και πόρους και πλημμυρίζει τον χώρο, περιβάλλοντας κόκκους ορυκτών. Σαν συνέπεια:

- Τα ορυκτά του πετρώματος αποσαθρώνονται.
- Στη θέση τους δημιουργούνται νέα ορυκτά, που είναι σταθερά στο συγκεκριμένο φυσικοχημικό περιβάλλον. Το μητρικό πέτρωμα μετασχηματίζεται βαθμιαία σε ένα σαθρό υλικό (π.χ. σαπρολίτης), που διατηρεί τα βασικά ιστολογικά χαρακτηριστικά του μητρικού.
- Το νερό τροποποιείται φυσικοχημικά, συγκρατώντας σε διάλυση στοιχεία, που αποδεσμεύονται από τις αντιδράσεις μετασχηματισμού των ορυκτών.
- Το όξινο και οξειδωτικό νερό, όχι μόνο διαλύει ορυκτά, αλλά διευρύνει ρωγμές του πετρώματος και σταδιακά προκαλεί αύξηση της περατότητάς του σε συνεχώς μεγαλύτερο βάθος, με συνέπεια η αποσάθρωση να επεκτείνεται.

Όταν η αποσάθρωση προχωρά γρήγορα, δημιουργώντας μεγαλύτερο πάχος υλικού από αυτό που απομακρύνεται με τη διάβρωση, τότε πάνω από το μητρικό πέτρωμα απομένει ένας «μανδύας αποσάθρωσης», που ονομάζεται και φλοιός αποσάθρωσης ή ρηγόλιθος (rhegolith: από την ελληνική λέξη «ρήγος» = κάλυμμα και λίθος).

 Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των υλικών στο μανδύα αποσάθρωσης καθορίζεται από το είδος του μητρικού πετρώματος, τις κλιματικές συνθήκες, το ανάγλυφο, την υδατοπερατότητα του πετρώματος και τη βλάστηση (www.orykta.gr).

#### 2.2.2 Λατεριτικά σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα

Όπως στην περίπτωση των βωξιτών, έτσι και για τα μεταλλεύματα νικελίου ή σιδηρονικελίου, ο ρόλος της αποσάθρωσης κατάλληλων πετρωμάτων είναι κρίσιμος. Τυπικά παραδείγματα ορυκτών με κρίσιμο ρόλο για το σχηματισμό λατεριτικού «σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος» ή «νικελιούχου λατερίτη» είναι κυρίως ο ολιβίνης και ο σερπεντίνης. Τα ορυκτά αυτά αποτελούν τυπικά συστατικά υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία συνιστούν συνήθως τα «μητρικά πετρώματα» των νικελιούχων φλοιών λατεριτικής αποσάθρωσης.

Όταν λαμβάνει χώρα αποσάθρωση ολιβίνη ακολουθείται η εξής διαδικασία: ο ολιβίνης  $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$  είναι ένα στερεό διάλυμα μεταξύ  $Mg_2SiO_4$  (φορστερίτη) και  $Fe_2SiO_4$ (φαϋαλίτη). Νικέλιο μετέχει στη σύσταση του ολιβίνη αντικαθιστώντας το στοιχείο Mg. Αυτή η δυνατότητα του ολιβίνη να φιλοξενεί μικρή έστω ποσότητα νικελίου, τον καθιστά κρίσιμο ορυκτό για τη δημιουργία μεταλλευμάτων νικελίου μέσα από διεργασίες αποσάθρωσής του. Ο ολιβίνης είναι κύριο ορυκτολογικό συστατικό πολλών πετρωμάτων, τα οποία δημιουργούνται στο μανδύα της γης ή σε μαγματικούς θαλάμους στον ωκεάνιο φλοιό. Τα πετρώματα αυτά (δουνίτες, περιδοτίτες) συνιστούν τμήματα των λεγόμενων οφιολιθικών συμπλεγμάτων, τα οποία είγαν εκτεθεί στην επιφάνεια της γης σε διάφορες γεωλογικές περιόδους και σήμερα αποτελούν σημαντικό στοιχείο της γεωλογικής δομής της Ελλάδος. Διεργασίες εξαλλοίωσης στο ωκεάνιο περιβάλλον ή κατά την τοποθέτηση των οφιολιθικών συμπλεγμάτων σε γειτονικά ηπειρωτικά περιθώρια μπορεί να οδηγήσουν σε αντικατάσταση του ολιβίνη από το ορυκτό σερπεντίνης  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ . Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ο ολιβίνης είναι εξαιρετικά ευάλωτος. Η αποσάθρωσή του οδηγεί στο σγηματισμό αργιλικών ορυκτών, γκαιτίτη (FeOOH) και οξειδίου του πυριτίου (συνήθως γαλαζία). Στη σύσταση του ολιβίνη μετέγει σαν ολιγοστοιγείο το νικέλιο. Με την αποσάθρωση το νικέλιο αποδεσμεύεται από το πλέγμα του ολιβίνη και ενδομείται στο πλέγμα των νεοσχηματισθέντων ορυκτών. Μπορεί όμως να υπάρξει ιοντική ανταλλαγή, με συνέπεια τη δημιουργία πλούσιων σε νικέλιο ποικιλιών του αργικού ορυκτού (π.γ. δημιουργία πλούσιου σε νικέλιο σερπεντίνη όταν στο υδατικό διάλυμα υπάρχει  $Ni^{2+}$ ).

Μία συνήθης πορεία αντικατάστασης και δημιουργίας ορυκτών πλούσιων σε νικέλιο από την αποσάθρωση του ολιβίνη φαίνεται στις αντιδράσεις και στο διάγραμμα, που ακολουθούν:

$$\begin{split} 4Mg_{2}SiO_{4} + 10H^{+} &\rightarrow Mg_{3}Si_{4}O_{10}(OH)_{2} (\sigma \alpha \pi ov(i \tau \eta \varsigma) + 5Mg^{++} + 4H_{2}O[\mathbf{1}] \\ 4Fe_{2}SiO_{4} + 4O_{2} + 8H^{+} &\rightarrow Fe_{2}Si_{4}O_{10}(OH)_{2} (vov\tau \rho ov(i \tau \eta \varsigma) + 6FeOOH[\mathbf{2}] \\ Mg_{2}SiO_{4} + 2H^{+} &\rightarrow SiO_{2} + 2Mg^{++} + H_{2}O[\mathbf{3}] \\ Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 3Ni^{++} &\rightarrow (Mg, Ni)_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} (Ni - \sigma \epsilon \rho \pi \epsilon v \tau i v \eta \varsigma) + 3Mg^{+}[\mathbf{4}] \end{split}$$



Εικόνα 2.1: Συνήθης πορεία αντικατάστασης και δημιουργίας ορυκτών πλούσιων σε νικέλιο από την αποσάθρωση του ολιβίνη (www.orykta.gr).

#### 2.2.2.1 Νικελιούχοι λατερίτες

Αναπτύσσονται σε βάρος πετρωμάτων πλούσιων κυρίως σε ολιβίνη. Το πυρίτιο, που αποδεσμεύεται από την αποσάθρωση ολιβίνη προκαλεί πυριτίωση και με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται συμπαγείς ψευδοστρώσεις ή ακόμη και πλέγμα φλεβιδίων (stockwork) χαλαζία. Το νικέλιο μετακινείται σε χαμηλότερα επίπεδα στον φλοιό αποσάθρωσης και με ιοντική ανταλλαγή εμπλουτίζει προϋπάρχοντα ορυκτά, δημιουργώντας συσσωματώματα νικελιοπυριτικών ορυκτών, όπως ο νικελιούχος σερπεντίνης, νικελιούχος τάλκης, νικελιούχος σμεκτίτης. Τα συσσωματώματα αυτών των νικελιούχων ορυκτών τα ονομάζουμε γαρνιερίτη, ο οποίος αναγνωρίζεται στα κοιτάσματα νικελίου από το χαρακτηριστικό του πράσινο χρώμα.

Συνήθη νικελιούχα πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά σε νικελιούχους λατερίτες
Νεπουϊτης: Νικελιούχος σερπεντίνης
Νιμμίτης: Νικελιούχος χλωρίτης
Βιλλεμζεϊτης: Νικελιούχος τάλκης
Πεκοραϊτης: Νικελιούχος χρυσοτίλης
Τακοβίτης: Χημικός τύπος Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> (CO <sub>3</sub> )4H <sub>2</sub> O

Η δομή του νικελιούχου λατερίτη σχηματικά φαίνεται παρακάτω:

SCHEMATIC LATERITE PROFILE	COMMON	APPROXIMATE ANALYSIS			
	NARE	Ni	Co	Fe	MgO
		<0.8	<0.1	>50	<0.5
 	YELLOW	0.8 to 1.5	0.1 bo 0.2	40 10 50	0.5 10 5
	TRANSITION	1.5 10 4		25 to 40	5 10 15
<u>EGOIS</u>	SAPROLITE/ GARNIERITE/ SERPENTINE	1.8 to J	0.02 0.1	10 50 25	15 10 35
	FRESH ROCK	0.3	0.01	5	35 10 45

Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση νικελιούχου λατερίτη, όπου φαίνεται η διαδοχή των διάφορων οριζόντων και η κατανομή κύριων στοιχείων μετά του βάθους (CSAGlobal).



Εικόνα 2.3: Σχηματική τομή νικελιούχου λατερίτη Κρητιδικής ηλικίας κεντρικής Ελλάδας. (1)μητρικό πέτρωμα, (2) σαπρολίτης, (3) πλέγμα φλεβιδίων ασβεστίτη, (4) αργιλική ζώνη, (5) ζώνη γκαιτίτη, (6) σιδηρούχος ορίζοντας, (7) ασβεστόλιθοι Ανωτ. Κρητιδικού, Gn: γαρνιερίτης, Si: silcretes, Ni-Lz: σερπεντινίτης εμπλουτισμένος σε νικέλιο (www.orykta.gr).

Στην κορυφή παρατηρείται εμπλουτισμός σε σιδηρούχα ορυκτά (αιματίτης και γκαιτίτης) και η συγκέντρωση νικελίου είναι χαμηλή. Παρατηρείται, επίσης, η αύξηση στη συγκέντρωση νικελίου στον ορίζοντα του σαπρολίτη και η μείωση μαγνησίου στην οροφή του λατερίτη. Το νικέλιο ενδομείται είτε σε πυριτικά ορυκτά (νικελιούχος τάλκης, νικελιούχος χλωρίτης, νικελιούχος μοντμοριλονίτης, νικελιούχος σερπεντίνης) είτε στον γκαιτίτη και τον αιματίτη (www.orykta.gr).

#### 2.2.3 Ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα

Τα ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα δημιουργούν κοιτάσματα καρστικού τύπου ή έχουν αποτεθεί επί υπερβασικών ή βασικών πετρωμάτων ή ακόμη και επί τμημάτων λατεριτιωμένων υπερβασικών.



Εικόνα 2.4: Κοίτασμα καρστικού νικελίου (Μαγούλα Βοιωτίας, ΓΜΜ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ). Το σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα αποτέθηκε εντός καρστικού εγκοίλου Τριαδικο-ιουρασικών ασβεστολίθων της Υποπελαγονικής και καλύπτεται από ασβεστολίθους Ανωκρητιδικής ηλικίας (www.orykta.gr).

Η ορυκτολογική και ιστολογική μελέτη των μεταλλευμάτων δείχνει ότι αποτελούνται από σιδηρούχα σφαιροειδή σωματίδια, σαπρολίτη και κλαστικούς κόκκους χλωρίτη, νικελιούχου χλωρίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, χρωμίτη, ιλμενίτη, οξειδίων Τi, μαγνητίτη, μαγκεμίτη, μαρτίτη και χαλαζία. Τα σιδηρούχα σφαιροειδή σωματίδια είναι κυρίως πελοειδή, σε μικρό βαθμό πισοειδή, ενώ τα ωοειδή σπανίζουν. Πολύ διαδεδομένα είναι τα σύνθετα σφαιροειδή, που αποτελούνται από πλήθος πελοειδών και πισοειδών. Αυτού του είδους τα σφαιροειδή προέρχονται από το ανώτερο τμήμα της σιδηρούχου ζώνης των φλοιών λατεριτικής αποσάθρωσης. Μακροσκοπικά η επιφάνεια των περισσότερων σιδηρούχων σφαιροειδών εμφανίζεται λεία, ένα χαρακτηριστικό που αποτελεί ένδειξη διαδικασίας απότριψης (abrasion), πιθανόν κατά τη διαδικασία της μεταφοράς.

Σε κοιτάσματα καρστικού τύπου, κοντά στην επαφή του μεταλλεύματος με τον υποκείμενο ασβεστόλιθο, παρατηρούνται μάζες σιδηροπυρίτη-μαρκασίτη, ασβολάνη και συγκεντρώσεις αυθιγενών ορυκτών των σπανίων γαιών.

Η ιστολογική περιγραφή του μεταλλεύματος διευκολύνεται αν λάβουμε υπόψη μας ότι κάθε δείγμα είναι άθροισμα τριών κλασμάτων σε διάφορες αναλογίες:

- σιδηρούχων σφαιροειδών σωματιδίων,
- λεπτομερών θραυσμάτων ορυκτών σιδήρου και
- αργιλικών ορυκτών

Έτσι, προκύπτουν τρεις ακραίοι τύποι μεταλλεύματος:

**α.** πισολιθικό μετάλλευμα, στου οποίου τη σύσταση κυριαρχούν πελοειδή, πισοειδή και σύνθετα σφαιροειδή,

**β.** συμπαγές σιδηρούχο μετάλλευμα, το οποίο περιέχει λεπτομερή τεμάχη σιδηρούχων ορυκτών και

γ. πηλιτικό μετάλλευμα, το οποίο αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά.

Σε δείγμα μεταλλεύματος μπορεί κανείς να διακρίνει ορυκτολογικά-ιστολογικά συστατικά, που συναντώνται σε διαφορετικές ζώνες λατεριτίωσης, όπως θραύσματα μαγνητίτη-μαρτίτη από την αργιλική ζώνη, να συνυπάρχουν με θραύσματα σερπεντίνη από τη ζώνη σαπρολίτη, ή με πελοειδή και πισοειδή από την γκαιτιτική και πισολιθική ζώνη. Μεμονωμένες πυριτικές (silcrete) λατύπες ή πυριτικά λατυποπαγή, και σπανιότερα λατυποκροκαλοπαγή, απαντούν σε πλήθος κοιτασμάτων και εμφανίσεων.

Τα ορυκτολογικά και ιστολογικά δεδομένα, σε συνδυασμό με τις παρατηρήσεις υπαίθρου, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα είναι εξ ολοκλήρου μηχανικά ιζήματα (Skarpelis, 1999).

Η διαδικασία δημιουργίας τους παριστάνεται σχηματικά:



Εικόνα 2.5: Απλοποιημένο σκίτσο, στο οποίο παριστάνεται η διαδικασία δημιουργίας των ιζηματογενών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων. 1. Τριαδικο- ιουρασικοί ασβεστόλιθοι, 2. Υπερβασικά πετρώματα 3. Νικελιούχος λατερίτης. Η διάβρωση του λατερίτη αρχίζει σε χερσαίο περιβάλλον, η μεταφορά του υλικού της διάβρωσης γίνεται μηχανικά εν μέρει με τη βοήθεια υδάτινων ρεμάτων, ενώ η απόθεση γίνεται σε θαλάσσιο περιβάλλον μικρού βάθους (Σκαρπέλης, αδημοσίευτο).

#### 2.3 Ελληνικά κοιτάσματα νικελίου

Τα ελληνικά κοιτάσματα νικελίου ονομάζονται σιδηρονικελιούχα (Fe, Ni±Cr) και προήλθαν από λατεριτίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Μεσοζωικού. Χαρακτηρίζονται ως «απολιθωμένα» και καλύπτονται από ασβεστολίθους Ανώτερου Κρητιδικού (Κενομάνιο-Σενώνιο) ή ιζήματα Μειόκαινου. Μεγάλα κέντρα εκμετάλλευσης αποτελούν η Κεντρική Εύβοια, η Βοιωτία, η Λοκρίδα, καθώς και η Καστοριά με περιοχές ιδιαίτερου ενδιαφέροντος την Κοζάνη, τα Γρεβενά, τη Σκύρο, την Έδεσσα, την Πάρνηθα, τη Μυτιλήνη. Συνολικά απαντώνται πάνω από 110 εμφανίσεις κοιτασμάτων νικελίου στον ελλαδικό γώρο με περιεκτικότητα σε νικέλιο από 0,4 έως 1,2% και σε σίδηρο από 20 μέχρι και 79%. Τα συνολικά αποθέματα ξεπερνούν τα 500 Mt, από τα οποία τα 200 Mt περίπου είναι εκμεταλλεύσιμα. Θεωρούνται στρατηγικής σημασίας για τη χώρα, καθώς η βιομηχανία νικελίου είναι σημαντική πλουτοπαραγωγική μονάδα για τη χώρα μας. Οι ορυκτοί πόροι λατεριτικών σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων, που υπάρχουν στη χώρα μας, υπερβαίνουν τους 240 εκατομμύρια τόνους και είναι εξαπλωμένοι κυρίως σε τρεις μεγάλες περιογές στους νομούς:

- 1. Εύβοιας
- 2. Βοιωτίας
- 3. Καστοριάς

(www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf\_theory/ni.pdf).

#### 2.3.1 Κατηγορίες σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων

Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας τους.

- Ο πρώτος τύπος είναι τα μάλλον σπάνια στην Ελλάδα αυτόχθονα κοιτάσματα, που σχηματίστηκαν από τη χημική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (οφιολίθων), κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Δηλαδή, τα κοιτάσματα, που δεν έχουν μετακινηθεί ή μετακινήθηκαν ελάχιστα από το μητρικό πέτρωμα (οφιόλιθος), πάνω στο οποίο έλαβε χώρα ο σχηματισμός του σιδηρονικελιούχου κοιτάσματος, μέσω της λατεριτικής αποσάθρωσης. Κοιτάσματα τέτοιου τύπου είναι αυτά που απαντούν στην περιοχή της Κεντρικής Εύβοιας, Λοκρίδας (Τσούκας, Λουτσίου, Ακραιφνίου), Καστοριάς.
- Ο δεύτερος τύπος είναι αλλόχθονα ή δευτερογενή κοιτάσματα: οι ιζηματογενείς (μεταφερμένοι) λατερίτες, που έχουν διαβρωθεί και το υλικό τους μεταφέρθηκε από το μητρικό πέτρωμα κατά την περίοδο της άνω κρητιδικής επίκλισης με τη βοήθεια της βαρύτητας ή του νερού και αποτέθηκε εκ νέου σε άλλη περιοχή. Τα κοιτάσματα αυτά είναι υπερκείμενα σε ιουρασικούς ή τριαδικούς ασβεστολίθους. Οι λατερίτες αυτού του τύπου είναι πιο ομοιόμορφοι και επομένως εξορύσσονται πιο εύκολα. Ωστόσο, έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο. Αυτού του τύπου είναι τα κοιτάσματα του Αγίου Ιωάννη, της Εύβοιας και της Λοκρίδας (Λάρυμνα, Μαρμέικο).
- Ο τρίτος τύπος είναι τα ψευδοαυτόχθονα κοιτάσματα, που συναντώνται στην Έδεσσα. Τα κοιτάσματα αυτά έχουν μεταφερθεί, αλλά βρίσκονται πάλι πάνω σε οφιολίθους και δίνουν την εντύπωση πρωτογενών κοιτασμάτων.
  Ο Augustithis (1962) εισήγαγε την τρίτη αυτή κατηγορία μεταλλευμάτων.

Για τα ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα Κρητιδικής ηλικίας κρίσιμη είναι η παρουσία των πυριτικών πετρωμάτων, που αναπτύσσονται με μορφή ψευδοστρώσεων, κυρίως μέσα στη ζώνη των αργιλικών. Ο σχηματισμός τους ελέγχεται από τη στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα. Χαρακτηριστικές μορφές νικελιούχου λατερίτη Κρητιδικής ηλικίας δεσπόζουν στην Κεντρική Ελλάδα και την Εύβοια.

Όσον αφορά στα κυριότερα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα στην Ελλάδα, βρίσκονται στην Εύβοια, την Καστοριά και τον Αγ. Ιωάννη Φθιώτιδας, με περιεκτικότητες σε νικέλιο, που κυμαίνονται από 0,8% έως 1,5% (www.larco.gr).

#### 2.3.2 Μεταλλογένεση και ορυκτολογική σύσταση

Στον ελλαδικό χώρο θεωρείται ότι οι ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό των λατεριτών υπήρξαν κατά τη διάρκεια του Κατώτερου Κρητιδικού. Αυτές οι συνθήκες αφορούσαν στα εξής: επικράτηση τροπικού ή υποτροπικού κλίματος και εκτεταμένη επιφανειακή εξάπλωση οφιολίθων.

Τα έντονα, όμως, φαινόμενα εκείνης της περιόδου, συμπεριλαμβανομένων και των διάφορων επικλίσεων, οδήγησαν στην καταστροφή του μεγαλύτερου τουλάχιστον μέρους της λατεριτικής κρούστας, όπου είχε σχηματιστεί το λατεριτικό υλικό. Επομένως, μεταφέρθηκε σε μικρό ή σε μεγάλο βαθμό, με διεργασίες είτε μηχανικές είτε χημικές, αναμορφώθηκε και αποτέθηκε σε θέσεις που σήμερα παρατηρείται σαν σιδηρονικελιούχο ή βωξιτικό μετάλλευμα.

Τα ελληνικά σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα, άρα, είναι ιζηματογενούς προέλευσης αποτιθέμενα επί παλαιογεωγραφικών επιφανειών. Επικάθονται επάνω σε Ιουρασικούς ασβεστόλιθους ή οφιόλιθους ή και στους δύο κατά περίπτωση. Καλύπτονται, εκτός από τις περιπτώσεις που οφείλονται σε τεκτονικά αίτια, από παχύ στρώμα ασβεστολίθων ανωκρητιδικής ηλικίας.

Το μετάλλευμα, στιφρό ή πισσολιθικό συνήθως, συνίσταται από μίγμα αιματίτη, κλαστικών κόκκων χρωμίτη και ορυκτών βωξίτη, ενώ τα κοιτάσματα Ευβοίας, που είναι τα πιο ογκώδη, περιέχουν σε σημαντική αναλογία (>25%) τεμαχίδια με τη μορφή χαλαζία, χαλκηδόνιου και οπάλιου.

Η μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο των σιδερονικελιούχων μεταλλευμάτων κυμαίνεται από 0,8-1,5% κ.β. περίπου. Κύριο φορέα του νικελίου αποτελεί ο νικελιούχος χλωρίτης, ενώ έχουν εντοπιστεί μικρότερης σημασίας νικελιούχα ορυκτά, όπως οι νεπουϊτης, τάλκης, μοντμοριλλονίτης, τακοβίτης. Το νικέλιο είναι τυχαίως κατανεμημένο εν γένει κατά το πάχος των κοιτασμάτων και μόνο για το κοίτασμα του Αγ. Ιωάννη (Λοκρίδα) υφίσταται η νομοτέλεια της συγκεντρώσεώς του στη βάση του κοιτάσματος, που είναι σύνηθες φαινόμενο για τα μεγάλα κοιτάσματα οξειδωμένων μεταλλευμάτων της Ν. Καληδονίας, της Κούβας, κ.ά., επιτρέποντας την εκλεκτική εκμετάλλευσή τους (www.orykta.gr).

# <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΛΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ</u> <u>ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ</u>

#### 3.1 Εξαγωγή νικελίου

Η ανάκτηση του νικελίου είναι δύσκολη λόγω της περίπλοκης ορυκτολογικής σύστασης των κοιτασμάτων, όπου αυτό περιέχεται, και λόγω της περιορισμένης δυνατότητας εφαρμογής γνωστών τεχνολογιών. Τόσο η ποικιλία μεταλλευμάτων, οπότε και της χημικής σύστασής τους, όσο και η έλλειψη ενός συγκεκριμένου νικελιούχου ορυκτού, που να μπορεί να ανακτηθεί με συμβατικές φυσικές ή χημικές μεθόδους εμπλουτισμού, αντιπροσωπεύουν τις κύριες αιτίες της σχετικά περιορισμένης εκμετάλλευσης των λατεριτών. Περαιτέρω δυσκολίες παρουσιάζονται από το γεγονός ότι μέσα στο μετάλλευμα υπάρχουν και άλλα μέταλλα, τα οποία δεν μπορούν να εξαχθούν οικονομικά, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το χρώμιο. Γενικά, η πολυμορφία των μεταλλευμάτων οδήγησε στην ανάπτυξη μιας ποικιλίας μεθόδων εξαγωγής νικελίου, μερικές από τις οποίες βρίσκονται σε εμπορική λειτουργία και είναι πυρομεταλλουργικές, υδρομεταλλουργικές, ή συνδυασμοί πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας. Κάθε μία από τις μεθόδους εξαγωγής του νικελίου εφαρμόζεται και σε διαφορετικό τύπο λατερίτη, ανάλογα, δηλαδή, με τις ιδιαιτερότητες του μεταλλεύματος, που θα υποστεί επεξεργασία κάθε φορά (Τζουβελάκης,1981).

Η εξαγωγή σιδηρονικελίου με κατεργασία των ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο ΛΑΡΚΟ, η οποία αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου Μούσουλου για την παραγωγή Fe-Ni (LMProcess) (Μούσουλος, 1973).

# **3.2** Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετάλλευση των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών.

Η εκμετάλλευση των ελληνικών λατεριτικών κοιτασμάτων και η παραγωγή σιδηρονικελίου πραγματοποιείται από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε., η οποία διαθέτει ιδιόκτητα μεταλλεία στην Εύβοια, στον Άγιο Ιωάννη Λοκρίδος και την Καστοριά, ενώ, επιπλέον, έχει και ιδιόκτητο λιγνιτορυχείο στα Σέρβια του νομού Κοζάνης. Η εταιρεία διαθέτει επίσης ένα μεταλλουργικό εργοστάσιο στη Λάρυμνα Φθιώτιδας, που απασχολεί την πλειονότητα των εργαζομένων της επιχείρησης. Η Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Ανώνυμη Εταιρεία «ΛΑΡΚΟ» ιδρύθηκε το 1963 από τον Πρόδρομο Αθανασιάδη Μποδοσάκη. Το 1966 ολοκληρώνεται η κατασκευή του εργοστασίου στη Λάρυμνα. Τα μεταλλεία της Εύβοιας μπαίνουν σε πλήρη εκμετάλλευση το 1969 και το 1972 προστίθενται δύο νέες ηλεκτρικές κάμινοι. Το 1977 εγκαθίσταται η πρώτη σε μήκος μεταφορική ταινία στην Ευρώπη με μήκος 7,5 χλμ., ώστε να μειωθεί το κόστος μεταφοράς του μεταλλεύματος με φορτηγά αυτοκίνητα. Το μετάλλευμα, που γίνεται αντικείμενο εκμετάλλευσης από την εταιρεία, είναι ο νικελιούχος λειμωνίτης.

Οι δραστηριότητες της εταιρίας διακρίνονται ως ακολούθως:

ο Μεταλλεία Αγ. Ιωάννη στη Βοιωτία, όπου γίνεται εξόρυξη μεταλλεύματος από υπόγειες και επιφανειακές εκμεταλλεύσεις και με χρήση ιδιόκτητου εξοπλισμού.

ο Μεταλλεία Ευβοίας, όπου η εξόρυξη λατερίτη πραγματοποιείται μέσω επιφανειακής εκμετάλλευσης και με χρήση ιδιόκτητου εξοπλισμού.

ο Μεταλλεία Καστοριάς, όπου λαμβάνει χώρα επιφανειακή εξόρυξη μεταλλεύματος με μισθωμένο εξοπλισμό.

ο Μεταλλείο Αλβανίας, το οποίο βρίσκεται στην περιοχή Bitincka και απέχει περίπου 15 χλμ. από το μεταλλείο της Ιεροπηγής Καστοριάς. Πρόκειται για ένα μεγάλο σε μέγεθος κοίτασμα, τα συνολικά αποθέματα του οποίου υπερβαίνουν τα 100.000.000 τόνους με μέση περιεκτικότητα 1,2% Ni (Αποστολίκας κ.ά., 2000).

ο Λιγνιτωρυχείο Σερβίων στον Νομό Κοζάνης. Εδώ η εξόρυξη λιγνίτη γίνεται με επιφανειακή εκμετάλλευση και μισθωμένο εξοπλισμό.

ο Μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας στη Φθιώτιδα, όπου τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα επεξεργάζονται με πυρομεταλλουργική μέθοδο για παραγωγή σιδηρονικελίου (περιεκτικότητας περίπου 25% σε νικέλιο).

Το σύνολο των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού είναι ιδιοκτησία της ΛΑΡΚΟ.

Η ΛΑΡΚΟ διεξάγει εκτεταμένη και λεπτομερή έρευνα, που περιλαμβάνει γεωλογική αναγνώριση, χαρτογράφηση και ερευνητικές γεωτρήσεις δειγματοληψίας, χρησιμοποιώντας την πλέον σύγχρονη τεχνολογία. Η μελέτη και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της γεωλογικής έρευνας γίνεται με τα πλέον σύγχρονα και πιστοποιημένα προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών και, έτσι, υπολογίζεται ο όγκος και η ποιότητα των αποθεμάτων των νικελιούχων μεταλλευμάτων.

Τα κοιτάσματα που εκμεταλλεύεται η εταιρεία υφίστανται επιφανειακή εξόρυξη (μέθοδος ανοικτού φρέατος), ενώ μόνο το 2% εξορύσσεται υπόγεια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο υψηλής καθαρότητας, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, και διακινείται από το λιμάνι της Λάρυμνας (www.larco.gr).

#### 3.3 Η πυρομεταλλουργική μέθοδος της ΛΑΡΚΟ

Η παραγωγική διαδικασία, η οποία ακολουθείται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο, είναι καθαρά πυρομεταλλουργική και ανήκει στις μεθόδους, που συνδυάζουν προαναγωγική φρύξη σε περιστροφική κάμινο με αναγωγική τήξη σε ηλεκτρική κάμινο και εξευγενισμό του παραγόμενου μετάλλου σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου. Ειδικότερα, τα στάδια πυρομεταλλουργικής κατεργασίας του ελληνικού σιδηρονικελιούχου λατερίτη, όπως εφαρμόζονται σήμερα στη ΛΑΡΚΟ, είναι:

1) Θραύση και ομογενοποίηση των λατεριτικών νικελιούχων μεταλλευμάτων και ελεγχόμενη ανάμειξή τους με στερεά καύσιμα για τη δημιουργία μίγματος καθορισμένης σύστασης.

2) Θέρμανση μέχρι τους 870°C περίπου και μερική αναγωγή των μεταλλευμάτων του μεταλλουργικού μίγματος σε περιστροφική κάμινο.

3) Αναγωγική θέρμανση και τήξη μέχρι τους 1450°C του προϊόντος εξαγωγής των περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρική κάμινο εμβαπτισμένου τόξου ανοιχτού λουτρού για την παραγωγή τηγμένου κράματος Fe-Ni (12-16% Ni) και θαλάσσια απόρριψη της παραγόμενης σκωρίας στον Ευβοϊκό Κόλπο μετά από κοκκοποίησή της με θαλασσινό νερό.

4) Εξευγενισμός του τηγμένου κράματος Fe-Ni των ηλεκτρικών καμίνων σε μεταλλάκτες OBM με εμφύσηση οξυγόνου και προσθήκη ασβέστη σε θερμοκρασίες μέχρι 1700°C για την παραγωγή κοκκοποιημένου κράματος Fe-Ni (18-24% Ni) με χρήση θαλασσινού νερού.

Το βασικό προϊόν της παραγωγικής αυτής διαδικασίας είναι το κοκκοποιημένο FeNi 22%, ενώ παραπροϊόντα αποτελούν οι παραγόμενες σκωρίες από τις H/K και τους μεταλλάκτες OBM. Η καθαρότητα του κράματος του FeNi 22% (P=0,015%, S=0,04% και C=0,02%), η αυξημένη περιεκτικότητά του σε Fe (75-80%), η περιεκτικότητά του σε Co (περίπου 1,1%), που δεν κοστολογείται (αξίας ίσης με το 30-50% της αξίας του νικελίου), και η κοκκοποιημένη μορφή, στην οποία διατίθεται (διευκολύνοντας τη μηχανοποίηση της διακίνησής του ως υλικού προς χαλυβοποίηση) καθιστούν το ελληνικό σιδηρονικέλιο από τις πιο ελκυστικές πρώτες ύλες στη μεταλλουργία παραγωγής ανοξείδωτων χαλύβων (Κομνίτσας, 2005).

Το παραγόμενο προϊόν χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για: α) ανοξείδωτο χάλυβα (παραγωγή 16.000 τόνων/έτος κοκκοποιημένου Fe-Ni με περιεκτικότητα 18-20% ή 80.000 τόνων/έτος Fe-Ni περιεκτικότητας 20%), β) σκωρία ηλεκτροκαμίνων αναγωγής (παραγωγή 1.700.000 τόνων/έτος κοκκοποιημένης πρώτης ύλης για τσιμεντοβιομηχανία, αμμοβολή και επίστρωση δρόμων), γ) σκωρία μεταλλακτών (παραγωγή 70.000 τόνων/έτος θρυμματισμένης πρώτης ύλης για βαρύ σκυρόδεμα για προς πάκτωση αντλητικών νησίδων πετρελαίου χρήση του ως περίβλημα υποθαλάσσιων αγωγών).

Το παραγόμενο προϊόν Fe-Ni της ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε C, S, P, όπως προαναφέρθηκε, και υψηλή περιεκτικότητα σε Fe (έως και 80%), ώστε να θεωρείται άριστης ποιότητας. Οι ιδιότητες αυτές αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την παραγωγή ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα, που αξιολογείται ως προϊόν εξαιρετικής ποιότητας, και εξάγεται στο σύνολό του στις αντίστοιχες βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα της Ε.Ε. (Σ. Κουτσαυτάκη 2011).



Εικόνα 4.1: Παραγωγή σιδηρονικελίου από σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα, όπως γίνεται στο εργοστάσιο της Λάρκο (Λάρυμνα Φθιώτιδας).

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΛΩΝ

#### 4.1 Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων

Η ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση αυτοματοποιημένου περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ (XRD, X-Ray Diffraction Analysis), τύπου D8-Advance της εταιρείας Bruker AXS και χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού με τις ακόλουθες συνθήκες μέτρησης: U=35kV, I=35mA, καταμετρητή Lynx Eye με φίλτρο Ni. Η μελέτη των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος πραγματοποιήθηκε μέσω στιλπνών τομών με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου (μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός). Για την περιγραφή και τη φωτογράφηση των δειγμάτων του μεταλλεύματος έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου Jeol JSM 5400 σε συνδυασμό με EDS-μικροαναλύσεις. Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) με χρήση του φασματοσκοπίου S2 Ranger της εταιρείας Bruker AXS του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

#### 4.1.1 Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Υπάρχουν δύο τύποι μικροσκοπίων: το μεταλλογραφικό, το οποίο είναι μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός, και το πολωτικό, που χρησιμοποιείται στο διερχόμενο φως. Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (εικ. 4.1) διαφέρει από εκείνο του διερχόμενου φωτός σε τρία σημεία:

i) Ο ανακλαστήρας, που έχει τοποθετηθεί μεταξύ του αντικειμενικού και του προσοφθάλμιου φακού, κατευθύνει το προσπίπτον φως κάθετα στη στιλβωμένη επιφάνεια του μελετώμενου παρασκευάσματος.

ii) Χρησιμοποιούνται ειδικοί αντικειμενικοί φακοί για την παρατήρηση μη καλυμμένων παρασκευασμάτων.

iii) Η περιστρεφόμενη τράπεζα μετακινείται ελεύθερα προς τα πάνω ή προς τα κάτω, ώστε να είναι εφικτή η εστίαση σε διαφορετικά πάχη παρασκευασμάτων. Τα συνήθη μεταλλογραφικά μικροσκόπια διαθέτουν δυο τύπους ανακλαστήρων: τη γυάλινη πλάκα και το πρίσμα ολικής ανάκλασης, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιλεκτικά (Αλεβίζος, 2005).



Εικόνα 4.1: Μικροσκόπιο ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προετοιμασία δειγμάτων:

Για τη μελέτη ενός μεταλλεύματος είναι απαραίτητη η παρασκευή μιας καλά στιλβωμένης τομής, η επιφάνεια της οποίας θα πρέπει να στερείται χαραγών και ανωμαλιών. Το προς στίλβωση υλικό πρέπει αρχικά να εμποτιστεί σε ειδική τεχνητή ρητίνη, και στη συνέχεια τοποθετείται σε ειδικές φόρμες διαμέτρου 2-4 cm, στις οποίες προστίθεται ποσότητα του υγρού υλικού εγκλίσεως. Έπειτα, ακολουθεί η λείανση της επιφάνειας του δείγματος. Ως λειαντικό μέσο χρησιμοποιείται καρβίδιο πυριτίου ή βολφραμίου διάφορων κοκκομετριών. Η διαδικασία της λείανσης ολοκληρώνεται σε τρία στάδια με διαφορετικές κοκκομετρίες λειαντικών μέσων το καθένα. Το παρασκεύασμα λειαίνεται πάνω σε έναν περιστρεφόμενο μεταλλικό δίσκο ή με το χέρι πάνω σε γυάλινη πλάκα με τις κοκκομετρίες των λειαντικών μέσων του πρώτου σταδίου. Σημειώνεται ότι η λείανση του παρασκευάσματος γίνεται πάντα παρουσία νερού. Τέλος, ακολουθεί η διαδικασία της στίλβωσης.

Κατά τη μέθοδο Vanderwilt-Rehwald χρησιμοποιείται η συσκευή Rehwald και γίνεται επιλογή διάφορων μέσων στίλβωσης (π.χ. αλοιφές Rehwald, αδαμανταλοιφές, καρβίδιο του βορίου με εκχύλισμα πίσσας) διάφορων κοκκομετριών. Ως λιπαντικό μέσο χρησιμοποιείται ένα μίγμα από παραφινέλαιο, πετρέλαιο και εκχυλίσματα πίσσας. Η ποιότητα της στίλβωσης εξαρτάται τόσο από τη διάρκεια αυτής, όσο και από τη χρήση αλοιφής MgO κατά το τελικό στάδιο της στίλβωσης. Η μέθοδος Rehwald είναι η μοναδική μέθοδος στίλβωσης με την οποία παρασκευάζονται στιλπνές τομές ελεύθερες από ανάγλυφο και χαραγές (Αλεβίζος, 2005).

#### 4.1.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο, που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, ώστε να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης υπόκεινται σε εστίαση, όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες, που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-Χ, που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού (www.ntua.gr). Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού (www.ntua.gr).

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- σχηματισμός μιας δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού,
- χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης, ώστε να επιτευχθεί μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος,
- καταγραφή των αλληλεπιδράσεων της δέσμης του δείγματος από τους ανιχνευτές και μετατροπή τους σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων (www.ntua.gr).

#### 4.1.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ (εικ. 4.2) μετρώνται απευθείας τόσο οι γωνίες όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι μονάδες σύνθεσης του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ είναι: η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα μικροϋπολογιστή, μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων, που προκύπτουν από εξέταση του δείγματος. Το προς μελέτη

παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση, ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου, που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X, και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.



Εικόνα 4.2: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ.

Την ίδια στιγμή ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα (2θ/min) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min), τη μισή, δηλαδή, τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή, με τρόπο τέτοιο, ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος, ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων-Χ της λυχνίας. Τοιουτοτρόπως, είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-Χ, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg: n\* $\lambda = 2$ \*d\*sinθ (όπου n: η τάξη ανάκλασης,  $\lambda$ : το μήκος κύματος, θ: η γωνία πρόσπτωσης και d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου) (Κωστάκης, 1988).

#### Προετοιμασία δειγμάτων:

Το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Το βάθος της κοιλότητας αυτής είναι περίπου 1mm και έχει έκταση μερικών cm<sup>2</sup>, ώστε να μπορεί σε αυτό να φιλοξενηθεί μάζα ίση με 1g, η οποία κατανέμεται στο δειγματοφορέα, έτσι ώστε η επιφάνειά της να είναι επίπεδη (Κωστάκης, 1988).

#### 4.2 Χημική ανάλυση των δειγμάτων

#### 4.2.1 Φασματομετρία ακτίνων-Χ

Εάν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων, οι οποίες καλύπτονται από ηλεκτρόνια, που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-Χ ενέργειας ίσης με τη διαφορά ενέργειας της αντίστοιχής εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-Χ γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε. Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων-Χ είναι όμοια με αυτή του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ. Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg :  $n^*\lambda=2^*d^*\sin\theta$ , όπου θ: η γωνία περίθλασης και 2d: η ενδοκρυσταλλική απόσταση ενός μονοκρύσταλλου αναλυτή. Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέγεια εκπέμπει ακτίνες Χ των στοιχείων που το αποτελούν. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ με το γωνιόμετρο του φασματομέτρου, παρατηρούνται ανακλάσεις, εφόσον πληρούται η εξίσωση του Bragg. Στη συνέχεια, λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς λ, (2d: σταθερό, θ: μετράται) προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο (Περδικάτσης & Πεντάρη, 2003).



Εικόνα 4.3: Φασματοσκόπιο ακτίνων-Χ φθορισμού του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Προετοιμασία δειγμάτων:

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης. Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα με μορφή λεπτών κόκκων διαμορφώνονται συνήθως σε λεπτά δισκία με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη, εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται στο 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες-Χ δοχεία (πολυαιθυλενίου, Kapton, Mylar κ.λπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα (http://omega.physics.uoi.gr). Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια αυτοματοποιημένου φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ (εικ. 4.3) φθορισμού τύπου BruckerS2 με συνθήκες μέτρησης : U=15kV, Al φίλτρο (500μm) για τα βαριά στοιχεία και U=20kV για τα ελαφρά στοιχεία, I=100mA και λυχνία Pd.

## 4.3 Δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος

#### 4.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του βαρυτομετρικού διαχωρισμού

Με τον όρο βαρυτομετρικό διαχωρισμό χαρακτηρίζουμε μία σειρά μεθόδων εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, οι οποίες στηρίζονται στη διαφορά των πυκνοτήτων των προς διαχωρισμό ορυκτών. Το αποτέλεσμα του διαχωρισμού αυτού εξαρτάται τόσο από το μέγεθος όσο και από το σχήμα των τεμαχιδίων (Σταμπολιάδης, 2008).

Οι βαρυτομετρικές μέθοδοι εμπλουτισμού ήταν οι πρώτες μηχανικές διεργασίες, που χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων και εφαρμόζονται για μία μεγάλη ποικιλία ορυκτών, από τα βαρέα σουλφίδια μετάλλων, όπως ο γαληνίτης (πυκνότητα 7,5gr/cm<sup>3</sup>), μέχρι το γαιάνθρακα (πυκνότητα 1,3gr/cm<sup>3</sup>).

Το μέγεθος των τεμαχιδίων, που μπορούν να επεξεργασθούν, ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο που εφαρμόζεται, από τα 200mm έως τα 50μm (Σταμπολιάδης 2008).

	πυκνότητα	
βαρύ υγρό	$(g/cm^3)$	
Τετραβρωμιούχος ασετυλίνη (CHBr <sub>3</sub> )	2,90	
Διάλυμα Thoulet	3,20	
Ιωδιούχο μεθυλένιο (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	3,32	
Διάλυμα Clerici	4,50	
Τετραχλωράνθρακας	1,59	
Τετραβρωμοαιθάνιο	2,96	
Βρωμοαιθάνιο	2,89	

Πίνακας 4.1: Συνήθη βαρέα υγρά (Σταμπολιάδης, 2008).

Προϋπόθεση της μεθόδου είναι τα προς διαχωρισμό ορυκτά να έχουν μια διαφορά ειδικού βάρους τουλάχιστον 0,05g/cm<sup>3</sup>. Τα βαρέα υγρά (πίν. 4.1) μπορούν μεν να επαναχρησιμοποιηθούν, αλλά η παραγωγή τους έχει υψηλό κόστος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η χρήση τους να είναι περιορισμένη (Μαρτίνη, 2004).

Εργαστηριακή Μέθοδος των Βαρέων Υγρών:

Εάν σε ένα υγρό με πυκνότητα ρυ προσθέσουμε κόκκους δύο ορυκτών α και β με αντίστοιχες πυκνότητες  $\rho_{\alpha} < \rho_{\nu}$  και  $\rho_{\nu} < \rho_{\beta}$ , τότε οι κόκκοι του ορυκτού α θα επιπλεύσουν (float), ενώ αυτοί του ορυκτού β θα βυθισθούν (sink). Με τον τρόπο αυτό μπορεί κανείς να χωρίσει εύκολα τα ορυκτά α και β. Τα ορυκτά έχουν πυκνότητες αρκετά μεγαλύτερες από το νερό και, για το λόγο αυτό, ένα υγρό που έχει ενδιάμεση πυκνότητα μεταξύ δύο ορυκτών, ονομάζεται βαρύ υγρό. Τα προς χρήση στο εργαστήριο βαρέα υγρά είναι οργανικά υγρά ή ακόμη υδατικά διαλύματα ευδιάλυτων αλάτων βαρέων μετάλλων, όπως του βολφραμίου W. Η μέθοδος των βαρέων υγρών είναι μία καθαρά βαρυτομετρική μέθοδος. Επειδή τα οργανικά υγρά είναι αναμίζιμα, μπορεί κανείς, χρησιμοποιώντας δύο από αυτά, να φτιάξει οποιαδήποτε ενδιάμεση πυκνότητα. Η πυκνότητα των υδατικών διαλυμάτων ευδιάλυτων αλάτων μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα του άλατος στο διάλυμα, η οποία δεν μπορεί να υπερβεί τη συγκέντρωση κορεσμού. Τα βαρέα υγρά χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για να διαγωρίσουν όγι μόνο ελεύθερους κόκκους δύο ορυκτών, αλλά και σύμμεικτους κόκκους με διαφορετικά ποσοστά συμμετοχής της κάθε ορυκτολογικής φάσης. Ανεξαρτήτως του τρόπου παρασκευής τους, τα βαρέα υγρά είναι ομοιογενείς υγρές φάσεις και διατηρούν την πυκνότητά τους σταθερή για αρκετό χρόνο, πράγμα που επιτρέπει σγολαστική εργαστηριακή εργασία. Η πυκνότητα των βαρέων υγρών αλλάζει πολύ αργά, λόγω εξατμίσεως των φάσεων που τα απαρτίζουν. Εξαιτίας του μεγάλου κόστους, τα βαρέα υγρά δε χρησιμοποιούνται στη βιομηγανική παραγωγή για τον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων (Σταμπολιάδης 2008).

#### 4.3.2 Θεωρητικό υπόβαθρο της μεθόδου του μαγνητικού διαχωρισμού

Μαγνητικός διαχωρισμός είναι η μέθοδος εμπλουτισμού, η οποία εκμεταλλεύεται τη διαφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών. Εφαρμόζεται για την ανάκτηση χρήσιμων μαγνητικών ορυκτών από μη μαγνητικά στείρα ορυκτά, όπως π.χ. ο διαχωρισμός μαγνητίτη από χαλαζία, αλλά και για την απομάκρυνση βλαβερών μαγνητικών ορυκτών από χρήσιμα μη μαγνητικά ορυκτά, όπως π.χ. η απομάκρυνση σερπεντίνη από μαγνησίτη (λευκόλιθο).

Όλα τα υλικά αντιδρούν με κάποιο τρόπο όταν βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο, μόνο που σε μερικά η αντίδραση αυτή είναι τόσο μικρή, που δεν μπορεί πρακτικά να προσδιορισθεί. Τα υλικά χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με το εάν έλκονται ή απωθούνται από το μαγνητικό πεδίο:

διαμαγνητικά: ονομάζονται τα υλικά, που απωθούνται από τις γραμμές ενός μαγνητικού πεδίου και οδεύουν προς τα σημεία, όπου η ένταση του πεδίου εξασθενεί.

Οι ασκούμενες δυνάμεις είναι, κατά κανόνα, πολύ μικρές και τα διαμαγνητικά υλικά, πρακτικά, δεν επηρεάζονται από τον μαγνητικό διαχωρισμό.

Παραμαγνητικά: ονομάζονται τα υλικά, που έλκονται από τις γραμμές ενός μαγνητικού πεδίου και οδεύουν προς τα σημεία, όπου η ένταση του πεδίου αυξάνει. Πολλά παραμαγνητικά υλικά μπορούν να εμπλουτισθούν με μαγνητικούς διαχωριστές υψηλής έντασης.

Παραδείγματα παραμαγνητικών ορυκτών, που εμπλουτίζονται βιομηχανικά με μαγνητικό διαχωρισμό είναι ο ιλμενίτης (FeTiO<sub>3</sub>), το ρουτίλιο (TiO<sub>2</sub>), ο αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο σιδηρίτης (FeCO<sub>3</sub>), ο χρωμίτης (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) κ.ά.. Πολλά ορυκτά, που στην καθαρή τους μορφή δεν έλκονται από τον μαγνήτη, γίνονται πιο μαγνητικά, όταν κάποιο στοιχείο τους αντικαθίσταται με σίδηρο Fe. Παράδειγμα αποτελεί ο σφαλερίτης (ZnS), στον οποίο ένα μέρος του Zn αντικαθίσταται από Fe, με αποτέλεσμα να γίνεται όλο και περισσότερο μαγνητικός.

Σιδηρομαγνητικά: είναι μία κατηγορία παραμαγνητικών υλικών, που η δύναμη έλξης τους από τα μαγνητικά πεδία είναι πολύ μεγάλη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα παραμαγνητικά υλικά.

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά είναι πολύ επιδεκτικά στις μαγνητικές δυνάμεις και πολλά απ' αυτά παραμένουν μαγνητισμένα, όταν απομακρύνονται από το μαγνητικό πεδίο. Τα υλικά αυτά μπορούν να εμπλουτισθούν εύκολα με μαγνητικούς διαχωριστές χαμηλής έντασης. Το κυριότερο σιδηρομαγνητικά ορυκτό είναι ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Πολλές φορές είναι δυνατόν ορυκτά μη μαγνητικά ή ελάχιστα μαγνητικά να μετατραπούν σε ισχυρώς μαγνητικά μέσω κάποιας διαδικασίας, όπως είναι η φρύξη. Έτσι, τα παραμαγνητικά ορυκτά σιδηρίτης και αιματίτης μπορούν να μετατραπούν σε μαγνητίτη μετά από οξειδωτική και αναγωγική φρύξη αντίστοιχα, ενώ ο σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>) ενδέχεται να μετατραπεί σε μαγνητικό πυρροτίτη (FeS) μετά από οξειδωτική φρύξη (Σταμπολιάδης 2008).

Όσον αφορά στο μελετώμενο μετάλλευμα, ο σίδηρος και το νικέλιο ανήκουν στα σιδηρομαγνητικά υλικά. Επομένως, μαγνητική συμπεριφορά στο μετάλλευμα εμφανίζουν τα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο, δηλαδή ο αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ο γκαιτίτης (FeO-OH), καθώς και ο χρωμίτης [(Fe,Mg)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. Στα μη μαγνητικά ανήκουν ο χαλαζίας (SiO<sub>2</sub>), ο σερπεντίνης [Mg<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] και ο ασβεστίτης (CaCO<sub>3</sub>). Κατά τη διαδικασία εμπλουτισμού με τη χρήση του μαγνητικού διαχωρισμού το ποσοστό του μαγνητικού συστατικού καθορίζει τη μαγνητική ιδιότητα κάθε ενδιάμεσου κλάσματος. Ακόμη, η ένταση του μαγνητικού πεδίου καθορίζει την καθαρότητα του συμπυκνώματος ή την ανάκτηση σε χρήσιμο μέταλλο. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για το μαγνητικό διαχωρισμό καλούνται μαγνητικοί διαχωριστές και υπάρχουν διάφοροι τύποι αυτών.

#### <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥΧΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ</u> <u>ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ</u>

#### 5.1 Γεωλογία της περιοχής

Το κοίτασμα του Αγίου Αθανασίου απαντάται στο νότιο τμήμα της πόλης, απέχει 25 χιλιόμετρα από την πόλη της Καστοριάς και υπάγεται στην ευρύτερη περιοχή της Ιεροπηγής, η οποία βρίσκεται κοντά στα ελληνοαλβανικά σύνορα.

Τα νικελιούχα λατεριτικά σιδηρομεταλλεύματα της ευρύτερης περιοχής της Καστοριάς θεωρούνται λιθοστρωματογραφικώς αντίστοιγα των σιδηρομεταλλευμάτων της Ηπειρωτικής Ελλάδας, Εύβοιας και Αλβανίας (Μουντράκης, 1983). Η υπό εξέταση περιοχή θεωρείται ότι ανήκει κυρίως στη ζώνη της Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική) και μερικώς στην Πελαγονική ζώνη. Τα κοιτάσματα αυτά συνδέονται άμεσα με σερπεντινιωμένα υπερβασικά πετρώματα και έχουν επικαλυφθεί από κροκαλοπαγή μολάσσα. Σύμφωνα με την εμφάνιση, αλλά και την ορυκτολογική και γεωχημική σύστασή τους, τα κοιτάσματα αυτά γαρακτηρίζονται σαν νικελιούγοι λατερίτες (Skarpelis et al., 1993). Τα υπερβασικά πετρώματα ορίζονται από οφιολιθικές εμφανίσεις με κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ από Αλβανία προς τη νότια περιογή της Καστοριάς. Σερπεντινιωμένοι περιδοτίτες και δουνίτες, σπιλίτες και πυριτικά ιζήματα περιγράφονται ως η κύρια λιθολογία της περιοχής (Μουντράκης, 1982). Το χαρακτηριστικό των σιδηρονικελιούχων πετρωμάτων και των υποκείμενων οφιολίθων της περιοχής της Καστοριάς, είναι το ότι καλύπτονται από κροκαλοπαγή μολάσσα ηλικίας Ανώτερου Μειόκαινου, σε αντίθεση με αυτά της Ηπειρωτικής Ελλάδας και Ευβοίας που επικαλύφθηκαν από ανθρακικά πετρώματα και κροκαλοπαγή μολάσσα (Μουντράκης 1983).

Τα κύρια πετρώματα στην Καστοριά εμφανίζουν φακούς από κατακερματισμένο σκούρο καφέ έως μαύρο υλικό. Παρατηρούνται δύο τύποι μεταλλεύματος: το συμπαγές και το πισσολιθικό. Εμφανίζονται λεπτά κοκκινωπά στρώματα σε διάφορα επίπεδα μέσα στο κύριο πέτρωμα. Οι ψαμμίτες στα ανώτερα τμήματα ορισμένων πετρωμάτων υποδηλώνουν τα τελικά τμήματα του κοιτάσματος και περιέχουν γωνιώδη τεμάχια από σερπεντίνη, ολιβίνη, σιδηρούχα και ανθρακικά ορυκτά (Μουντράκης, 1983). Οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, χρωμίτες, χαλαζίας, σερπεντίνης, και χλωρίτες είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του πισσολιθικού και συμπαγούς μεταλλεύματος. Νικελιούχα πυριτικά ορυκτά, χαλαζίας και οξείδια του μαγνησίου εμφανίζονται ως επίστρωση μέσα σε ρωγμές του πετρώματος (Skarpelis et al., 1993). Παρατηρείται, ακόμη, μία αύξηση της περιεκτικότητας Νi προς τη βάση των κοιτασμάτων, που αποδίδεται σε διακίνηση του Ni κατά το διαγενετικό και μεταδιαγενετικό στάδιο (Skarpelis et al., 1993).

Η γεωλογική δομή της περιοχής αντιπροσωπεύεται από σχηματισμούς της Υποπελαγονικής ζώνης.

Το κοίτασμα αποτελεί λατεριτική κατάθεση, που διαμορφώθηκε σε σερπεντινιωμένους χαρτζβουργίτες κατά την περίοδο του Ηωκαίνου. Το μετάλλευμα εμφανίζεται ως ασυνεχές στρώμα ιζήματος, που αποτίθεται και αναπτύσσεται επί
σερπεντινιτών και γενικότερα επί σερπεντινιωμένων υπερβασικών πετρωμάτων. Καλύπτεται, επιπλέον, από Μειοκαινικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας, τα οποία αποτελούνται από ασβεστολιθικά-οφιολιθικά κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και μάργες.

Η μεταλλοφορία κατανέμεται σε τρία επιμέρους κοιτάσματα και είναι συνέχεια της αντίστοιχης του Devolli Αλβανίας. Χαρακτηρίζεται σαν κλασικός λατεριτικός φλοιός αποσάθρωσης και είναι η μεγαλύτερη παρόμοιου τύπου γνωστή μεταλλοφορία στην Ελλάδα.

Εμφανίζονται όλες οι ζώνες που έχουν οι λατεριτικοί φλοιοί αποσάθρωσης (σιδηρούχο κάλυμμα-γκαιτιτική-νοντρονιτική-σαπρολιτική ζώνη). Το μεταλλοφόρο σώμα αναπτύσσεται υπό μορφή μεγάλου μεγέθους φακών, με κυμαινόμενο πάχος της συνολικής μεταλλοφορίας, αλλά και των επιμέρους ζωνών, και εναλλαγές της κατανομής του νικελίου τόσο κατά την κατακόρυφη όσο και κατά την οριζόντια εξέλιξη της μεταλλοφορίας.



Εικόνα 5.1: Σχηματική λιθοστρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος Ιεροπηγής (Αποστολίκας, 2009).

Τα πρωτογενή λατεριτικά κοιτάσματα Ιεροπηγής και Παλαιοχωρίου σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της δεύτερης περιόδου λατεριτίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων του ελλαδικού χώρου. Γεωλογικές προϋποθέσεις ύπαρξης αντίστοιχης μεταλλοφορίας υπάρχουν επίσης στο ανατολικό και δυτικό περιθώριο της Μεσοελληνικής αύλακας (Αποστολίκας, 2009).

Από πλευράς λιθολογίας στην κολώνα της ενότητας Καστοριάς μπορούμε να διακρίνουμε δύο ομάδες:

- μία υποκείμενη από γρανίτες, γνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους κ.λπ.
- II. και μία ανώτερη από σχετικά μικρού βαθμού μεταμόρφωσης μετακλαστικά πετρώματα (πρασινοσχιστολιθική φάση, αλλά όχι έντονη), από φυλλίτες, χαλαζίτες, σερικιτικούς-χλωριτικούς σχιστόλιθους και μετα-τόφφους.

Αυτή η ανώτερη ομάδα, που έχει μικρό βαθμό μεταμόρφωσης, συνεχίζεται μέσα στη Γιουγκοσλαβία, όπου εκεί αναπτύσσονται και ασβεστόλιθοι, που μάλιστα είναι χρονολογημένοι με πολλά απολιθώματα και δίνουν ηλικίες από ανώτερο Κάμβριο μέχρι και Δεβόνιο. Στον ελληνικό χώρο δεν έχουμε εμφανίσεις από κρυσταλλικούς ασβεστολίθους και, επομένως, τα ελληνικά μέλη της ομάδας έμμεσα χρονολογούνται ως Κατώτερο Παλαιοζωϊκό.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό στην ενότητα της Καστοριάς είναι ότι έχει πάρα πολλούς γρανίτες και όχι μίας φάσης (Kilias, 1980; Κατερινόπουλος, 1983). Έχουμε, δηλαδή, διαδοχικές φάσεις γρανιτικών διεισδύσεων, που δημιουργούν αντίστοιχες μεταμορφώσεις επαφής με κερατίτες κ.λπ. (Kilias, 1980). Έτσι, διακρίνουμε γρανίτες παλιούς και νεότερους σχιστοποιημένους και μη, που με βάση ραδιοχρονολογικά δεδομένα ανήκουν εν μέρει στο Παλαιοζωϊκό (Μαράκης, 1968; Κιλίας, 1980; Mountrakis, 1984).

Στον ελληνικό χώρο αυτό το φαινόμενο της μεταμόρφωσης επαφής είναι πολύ έντονο και είναι πολύ λίγες οι θέσεις, που η παρατηρούμενη μεταμόρφωση είναι η καθολική και όχι η μεταμόρφωση επαφής από τους γρανίτες που έχουν προστεθεί στην καθολική.

Σε ορισμένα κομμάτια της Καστοριάς, από άποψη μεταμόρφωσης, φαίνεται να έχουμε μια πιθανή παλιά προαλπική μεταμόρφωση (ερκύνια), μια σίγουρη ηωαλπική (Κάτω Κρητιδική), που επικαλύπτει την προηγούμενη και μία τρίτη. Η τρίτη αυτή μεταμόρφωση οφείλεται στον τελευταίο αναηωκαινικό τεκτονισμό των ήδη μεταμορφωμένων πετρωμάτων, όταν αυτά ήρθαν μαζί με άλλες εσωτερικές ενότητες να επωθηθούν στις εξωτερικότερες. Και όλα αυτά δεδομένου ότι η ενότητα Καστοριάς μαζί με άλλες (Φλάμπουρου, Αλμωπείας, ανατολικής Ελλάδας) είναι ένα γιγαντιαίο κάλυμμα της σχετικά αυτόχθονης ενότητας του Ολύμπου. (Παπανικολάου, 1986).

Η Πελαγονική ζώνη με διεύθυνση BBΔ-NNA εκτείνεται από τη Γιουγκοσλαβία προς τους ελληνικούς ορεινούς όγκους του Βόρα (Καϊμακτσαλάν 2524m), του Βέρνου (Bίτσι 2128m), των Πιερίων, του Ολύμπου, του Πηλίου και της Βόρειας Εύβοιας. Στη συνέχεια, κάμπτεται προς τις Σποράδες και περιλαμβάνει τα νησιά Σκιάθο, Σκόπελο, Σκύρο. Πιθανή προέκτασή της είναι τα νησιά Οινούσες (βόρεια της Χίου), από όπου η ζώνη περνά στη βόρεια Μικρά Ασία. Στο χώρο της βόρειας Πελαγονικής ο Μουντράκης (1983,1984) διακρίνει αντίστοιχα τις ενότητες Βέρνου και Βόρα. Το μελετώμενο κοίτασμα της περιοχής της Καστοριάς υπάγεται στην πρώτη ενότητα του Βέρνου.

Η μάζα του Βέρνου συνίσταται από μία κατώτερη τεκτονικά γνευσιακή-αμφιβολιτική σειρά, τη σειρά Βίτσι-Νυμφαίου και μία ανώτερη σχιστολιθική σειρά, που χαρακτηρίζεται από συνεχείς παρεμβολές σχετικά νεότερων μεταβασικών πετρωμάτων (σειρά Κλεισούρας) (Κίλιας και Μουντράκης, 1989). Όσον αφορά στην κρυσταλλοσχιστώδη μάζα του Βέρνου, διακρίνεται μία εκτεταμένη πλουτώνεια μάζα, ο πλουτωνίτης του Βαρνούντα-Καστοριάς, που, σύμφωνα με λεπτομερή λιθολογική και τεκτονική μελέτη, διακρίνονται σε τρεις κύριες ομάδες πετρογραφικών τύπων (ανωπαλαιοζωικής ηλικίας οφθαλμοειδείς γρανίτες, νεότεροι αλπικής ηλικίας, πιθανόν

ιουρασικής-κατωκριτιδικής, γρανίτες, γρανοδιορίτες, χαλαζιακοί μονζοδιορίτες και ακόμα νεότεροι λευκογρανίτες) (Κατσικάτσος, 1992).



Εικόνα 5.2: Σχηματική γεωλογική τομή, που δείχνει την ανεστραμμένη διάταζη των σχηματισμών στο δυτικό περιθώριο της Πελαγονικής στην περιοχή Βέρνου-Καστοριάς. (1): σχηματισμοί Υποπελαγονικής ζώνης, (2): δυτικό ανθρακικό κάλυμμα Πελαγονικής, (3): μετακλαστική σειρά Περμοτριαδικού, (4): υπόβαθρο. 1: οφιόλιθοι, 2: αργιλικά ιζήματα, 3: κερατόλιθοι, 4: ασβεστόλιθοι Τριαδικού – Ιουρασικού της Πελαγονικής, 5: ασβεστόλιθοι νηριτικοί Τριαδικού – Ιουρασικού της Πελαγονικής, 6: φυλλίτες – σχιστόλιθοι, 7: μεταψαμμίτες, μετα-αρκόζες, μετα-κροκαλοπαγή, 8: ηφαιστειακά, 9: γρανίτης, 10: κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα του υποβάθρου, 11: εφιππεύσεις – επωθήσεις, 12: τεκτονική τοποθέτηση των οφιολίθων στο Ανώτερο Ιουρασικό – Κάτω Κρητιδικό (Μουντράκης, 1985).

Αναλυτικότερα, οι κρυσταλλοσχιστώδεις σειρές του Βέρνου και τα πλουτώνεια πετρώματα της Καστοριάς (και Βαρνούντα) χαρακτηρίζονται από μία έντονη μυλονιτίωση και λεπίωση, με ελάττωση των συνθηκών μεταμόρφωσής τους προς τα δυτικά, καθώς και από την τεκτονική τοποθέτησή τους, με φορά κίνησης προς τα ΝΔ/κά, πάνω στα αλπικά ελαφρά μεταμορφωμένα ιζήματα του δυτικού περιθωρίου της Πελαγονικής ζώνης. Τα τελευταία με τη σειρά τους εφιππεύουν προς τα ΝΔ/κά πάνω στους οφιολίθους του δυτικού πελαγονικού περιθωρίου με σύγχρονη δημιουργία τεκτονικών οφιολιθικών μιγμάτων (melange). Η οφιολιθική μάζα, δηλαδή, της Καστοριάς βρίσκεται στο δυτικό περιθώριο του 'διαύλου της Κοζάνης' με προέλευση από την Υποπελαγονικής (που προέρχονται από τις δύο ωκεάνιες περιοχές των ζωνών Αξιού και Υποπελαγονικής εκατέρωθεν της Πελαγονικής) και των ιζημάτων τους (βαθιάς θάλασσας), που επωθήθηκαν πάνω στα Τριαδικοϊουρασικά ανθρακικά καλύμματα των δύο πελαγονικών περιθωρίον. (Μουντράκης, 1985).

Στην εικόνα 5.3 απεικονίζεται ο γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής της Καστοριάς, όπως και η περιοχή μελέτης, ενώ στην εικόνα 5.4 παρουσιάζεται η λιθοστρωματική στήλη του σιδηρονικελιούχου κοιτάσματος του Αγίου Αθανασίου.



Εικόνα 5.3: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Καστοριάς.

## ΤΟΜΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΑΓΙΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ



Εικόνα 5.4: Λιθοστρωματογραφική στήλη του σιδηρονικελιούχου κοιτάσματος της μελετώμενης περιοχής.

### <u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΤΟΥ</u> ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥΧΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

## 6.1: Δειγματοληψία

Τα δείγματα προέρχονται από το κοίτασμα αυτόχθονου λατερίτη της Καστοριάς και στάλθηκαν από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ.

Η διαδικασία της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του Αγίου Αθανασίου Καστοριάς σε αντιπροσωπευτικό τμήμα του κοιτάσματος κατά μήκος τομής μεταλλοφόρου σώματος, κάθετης προς την οροφή του, από όπου ελήφθησαν συνολικά 5 αρχικά δείγματα.

Το υποκείμενο πέτρωμα αποτελούν οφιόλιθοι και εν συνεχεία, απαντάται πυριτικό μετάλλευμα. Αυτών υπέρκειται σαπρολιθικό μετάλλευμα, από όπου συλλέχθηκαν δύο παράλληλα διατεταγμένα δείγματα. Καθώς η στρωματογραφική στήλη προχωρά ανοδικά, συναντάται αργιλικό μετάλλευμα, που ακολουθείται από σιδηρούχο με οξείδια μαγγανίου μετάλλευμα. Ακολουθεί σιδηρούχο λειμωνιτικό μετάλλευμα, το οποίο οδηγεί στο υπερκείμενο οφιολιθικό κροκαλοπαγές. Σημειώνεται ότι από το υπερκείμενο και το υποκείμενο πέτρωμα, που βρίσκονται στην οροφή και στη βάση του κοιτάσματος αντίστοιχα, δεν ελήφθησαν δείγματα προς μελέτη, και ότι από κάθε τμήμα συλλέχθηκε ένα μόνο δείγμα, με εξαίρεση τα τρία δείγματα του σαπρολιθικού μεταλλεύματος, όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω.

## **6.2:** Ορυκτολογία-πετρογραφία των αρχικών δειγμάτων του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος και χαρακτηρισμός στρωματογραφίας κοιτάσματος

Η ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων του μελετώμενου μεταλλεύματος πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της τομής, αρχίζοντας από τη βάση (πυριτικό μετάλλευμα) προς την οροφή (σιδηρούχο λειμωνιτικό μετάλλευμα) του κοιτάσματος.

Το δείγμα Δ1 πάρθηκε από στρώμα πυριτικού μεταλλεύματος στην επαφή του με τον οφιόλιθο, ο οποίος αποτελεί το υποκείμενο πέτρωμα. Η ακτινοσκοπική εξέταση του δείγματος αυτού έδειξε την παρουσία χαλαζία, λιζαρδίτη, γαρνιερίτη, σεπιόλιθου και νεπουϊτη και σε μικρότερο ποσοστό αιματίτη. Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος αποτελείται από συμπαγείς μάζες χαλαζία. Σε διάκενα μεταξύ των χαλαζιακών αυτών μαζών απαντάται νικελιούχος μεταλλοφορία με τη μορφή γαρνιερίτη. Σαν επιμέρους συστατικό στο συνδετικό υλικό παρατηρείται, σύμφωνα πάντα με την ακτινοσκοπική εξέταση, λιζαρδίτης, ενώ σποραδικά, σε διάκενα μεταξύ του χαλαζιακού υλικού και του γαρνιερίτη, απαντάται σιδηρούχος μεταλλοφορία με τη μορφή αιματίτη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ένα στρώμα σαπρολιθικού μεταλλεύματος, από όπου ελήφθησαν 3 δείγματα, τα Δ2, Δ2i και Δ2ii, τα οποία βρίσκονται σε παράλληλη διάταξη μεταξύ τους. Το στρώμα αυτό παρουσίασε ανομοιογένεια σε μεγάλο βαθμό και για το λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητο να ληφθούν τρία, και όχι ένα, δείγματα, ώστε να είναι η μελέτη του συγκεκριμένου μεταλλεύματος όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική.

Η ακτινογραφική εξέταση του δείγματος Δ2 ανέδειξε την παρουσία σεπιόλιθου και λιζαρδίτη, ενώ σε μικρότερο πσοσοστό καταγράφηκε η παρουσία αιματίτη και γκαιτίτη. Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος αποτελείται από σεπιόλιθο, ενώ σε μικρότερο ποσοστό καταγράφηκε λιζαρδίτης, σύμφωνα με την ακτινοσκοπική εξέταση. Σιδηρούχος μεταλλοφορία απαντάται σε πολύ μικρό βαθμό υπό μορφή μεμονωμένων κόκκων αποτελούμενων από γκαιτίτη, ο οποίος μεταβαίνει σταδιακά σε αιματίτη, μέσω αφυδάτωσης.

Τα δείγματα Δ2i και Δ2ii απαντώνται, όπως προαναφέρθηκε, σε παράλληλη διάταξη με το δείγμα Δ2 εντός του σαπρολιθικού μεταλλεύματος και βρίσκονται μετατοπισμένα πιο δεξιά στη δοθείσα τομή. Η ακτινοσκοπική εξέτασή τους έδειξε την παρουσία λιζαρδίτη, χαλαζία, σαπωνίτη, γαρνιερίτη, βιλεμζεϊτη, καθώς επίσης γκαιτίτη, αιματίτη και χρωμίτη. Το συνδετικό υλικό των δειγμάτων (matrix) αποτελείται κυρίως από λιζαρδίτη και μερικώς από σαπωνίτη και γαρνιερίτη (εικ. 6.1). Μικροαναλύσεις στο συνδετικό υλικό πιστοποίησαν την παρουσία λιζαρδίτη και γαρνιερίτη, που υπόκεινται μερικώς σε αντικατάσταση από σιδηρούχα διαλύματα (εικ. 6.2).



Εικόνα 6.1: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) νικελιούχου συνδετικού υλικού (γαρνιερίτης). Δείγμα 2i.



Εικόνα 6.2: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) νικελιούχου συνδετικού υλικού, το οποίο υπόκειται σε αντικατάσταση από σιδηρούχα διαλύματα. Δείγμα 2i.

Εντός του συνδετικού υλικού καταγράφηκαν μεμονωμένοι κλαστικοί κόκκοι χρωμιτών (εικ. 6.3).



1mm



Εικόνα 6.3: Μικροφωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS) χρωμίτη. Δείγμα 2i.

Επιπλέον, οι κρύσταλλοι χρωμιτών είναι συνήθως κατακερματισμένοι, δείχνοντας ένα χαρακτηριστικό κατακλαστικό ιστό. Σιδηρούχος μεταλλοφορία απαντάται σποραδικά με μορφή γκαιτίτη και αιματίτη, αντικαθιστώντας σταδιακά το συνδετικό υλικό.

Ακολουθεί το δείγμα Δ3, που προέρχεται από το αργιλικό μετάλλευμα, το οποίο υπέρκειται του σαπρολιθικού μεταλλεύματος.

Η ακτινογραφική εξέταση έδειξε την παρουσία ασβεστίτη, λιζαρδίτη και σε μικρότερο βαθμό σαπωνίτη και βιλεμζεϊτη. Σαν μεταλλικά ορυκτά καταγράφονται γκαιτίτης και αιματίτης. Η κύρια μάζα του συνδετικού υλικού του μεταλλεύματος αποτελείται από λιζαρδίτη και μερικώς από σαπωνίτη και βιλεμζεϊτη, ενώ ο ασβεστίτης απαντάται υπό μορφή φλεβών μέσα στο συνδετικό υλικό και είναι δευτερογενούς προέλευσης. Μικρής έκτασης μεταλλοφορία σιδήρου υπό μορφή λεπτών φλεβιδίων παρατηρείται διάσπαρτη στο συνδετικό υλικό. Η σιδηρούχος μεταλλοφορία απαντάται με τη μορφή γκαιτίτη και αιματίτη.

Όσον αφορά στο δείγμα Δ4, προέρχεται από το στρώμα του σιδηρούχου μεταλλεύματος με οξείδια μαγγανίου, που υπέρκειται του στρώματος με το αργιλικό μετάλλευμα. Η ακτινοσκοπική εξέταση ανέδειξε την παρουσία χαλαζία και σε μικρότερο βαθμό σαπωνίτη και γαρνιερίτη. Σαν μεταλλικά ορυκτά καταγράφησαν αιματίτης, γκαιτίτης και χρωμίτης. Ο χαλαζίας αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος, ο οποίος εμφανίζεται υπό τη μορφή συμπαγών συσσωματωμάτων, αλλά και μεμονωμένων κόκκων. Το συνδετικό υλικό μεταξύ των κόκκων αποτελείται κυρίως από σαπωνίτη παρατηρήθηκαν διάσπαρτοι στο συνδετικό υλικό μεταξύ των κόκκων (matrix), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πληθώρα ρωγματώσεων. Η σιδηρούχος μεταλλοφορία απαντάται σποραδικά μέσα στο συνδετικό υλικό με μορφή φλεβιδίων. Η σύστασή τους είναι κυρίως γκαιτιτική και μερικώς αιματιτική. Η μεταλλοφορία αυτή είναι επιγενετικής προέλευσης.

Τέλος, το δείγμα Δ5 προέρχεται από στρώμα σιδηρούχου λειμωνιτικού μεταλλεύματος, που υπέρκειται του σιδηρούχου στρώματος με οξείδια Mn και έρχεται σε επαφή με το οφιολιθικό κροκαλοπαγές της οροφής. Η ακτινοσκοπική εξέταση έδειξε την παρουσία χαλαζία και σαν μεταλλικά ορυκτά καταγράφονται γκαιτίτης, αιματίτης και χρωμίτης. Ο χαλαζίας αποτελεί την κύρια μάζα του δείγματος, σχηματίζοντας συμπαγείς μάζες, αλλά και μεμονωμένους κόκκους διάφορων μεγεθών. Μεμονωμένοι κρύσταλλοι χρωμίτη παρατηρήθηκαν στο συνδετικό υλικό μεταξύ των κόκκων. Η επιφάνειά τους είναι σε μεγάλο βαθμό κατακερματισμένη, υποδηλώνοντας έναν κατακλαστικό ιστό.

Σιδηρούχα διαλύματα δευτερογενούς προέλευσης απαντώνται σποραδικά υπό μορφή φλεβιδίων (εικ. 6.4). Τα διαλύματα αυτά έχουν εναποτεθεί κυρίως με τη μορφή γκαιτίτη, ο οποίος μεταβαίνει σταδιακά σε αιματίτη μέσω αφυδάτωσης (εικ. 6.5).



Εικόνα 6.4: Γκαιτιτικό υλικό (Goe) υπό μορφή φλεβιδίων αντικαθιστά σταδιακά το συνδετικό υλικό (matrix: Mt) μεταξύ των κόκκων. Δείγμα Δ5, Ανακλώμενο φως, //Nicols.



Εικόνα 6.5: Σιδηρούχος μεταλλοφορία με τη μορφή γκαιτίτη (Goe), ο οποίος μεταβαίνει σταδιακά σε αιματίτη (Hem) μέσω αφυδάτωσης. Κλαστικός κόκκος χρωμίτη (Chr) και υνδετικό υλικό (Mt) μεταξύ των κόκκων. Δείγμα Δ5, Ανακλώμενο φως, //Nicols.

### 6.3: Χημικές αναλύσεις δειγμάτων

Στα δείγματα Δ πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της χημικής σύστασης με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας, αλλά και απώλειας πύρωσης LOI (Loss Of Ignition). Η απώλεια πύρωσης πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό του ποσοστού του κρυσταλλικού νερού, αλλά και του διοξειδίου του άνθρακα, που περιέχεται στα δείγματα.

Sample	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	NiO %	MnO %	CoO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	K <sub>2</sub> O %	LOI %	SUM
Δ1	3,29	65,51	0,15	4,06	0,02	0,05	0,85	0,84	18,75	0,05	6,40	99,98
Δ2	11,66	42,59	0,54	0,98	0,05	0,03	0,90	0,92	22,28	0,05	19,80	99,79
Δ2i	34,77	26,80	1,22	3,63	0,28	0,02	0,58	0,85	17,18	0,06	14,30	99,69
Δ2ii	16,31	38,29	0,58	1,98	0,11	0,03	0,71	0,77	25,51	0,15	15,40	99,84
Δ3	18,18	28,09	0,80	2,10	0,15	0,03	0,54	8,21	20,41	0,04	21,60	100,16
Δ4	58,50	18,53	2,38	1,17	2,00	0,05	2,03	0,82	2,89	0,06	10,80	99,24
Δ5	58,68	25,04	2,22	0,30	0,55	0,03	1,68	1,15	0,34	0,05	9,10	99,15

Πίνακας 6.1: Χημικές αναλύσεις αρχικών δειγμάτων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

## 7.1 Συντελεστής Pearson

Υπάρχει πληθώρα αριθμητικών μέτρων, που προσδιορίζουν το μέγεθος της στατιστικής εξάρτησης μεταξύ των ζευγών των παρατηρήσεων, που προκύπτουν στις διάφορες μελέτες. Το συντριπτικά πιο κοινό από τα μέτρα αυτά είναι ο συντελεστής συσχέτισης Pearson (r). Ο συντελεστής συσχέτισης Pearson είναι ένα αριθμητικό μέτρο ή δείκτης του μεγέθους της συσχέτισης μεταξύ δύο συνόλων τιμών. Κυμαίνεται σε μέγεθος από +1,00 μέχρι -1,00 περνώντας και από το 0,00. Το θετικό πρόσημο σημαίνει θετική συσχέτιση (οι τιμές μιας μεταβλητής αυξάνονται όταν αυξάνονται και της άλλης), ενώ ένα πρόσημο αρνητικό σημαίνει αρνητική συσχέτιση (οι τιμές μιας μεταβλητής αυξάνονται της άλλης). Συντελεστής συσχέτισης 1,00 σημαίνει μια τέλεια συσχέτιση μεταξύ των δύο μεταβλητών. Με άλλα λόγια, ένα γράφημα διασποράς των δύο μεταβλητών θα δείξει ότι όλα τα σημεία προσαρμόζονται απόλυτα σε μια ευθεία γραμμή.

# 7.1.1: Γεωχημική εξέταση των δειγμάτων του μεταλλεύματος κατά μήκος της τομής

Η γεωχημική εξέταση του κοιτάσματος της Καστοριάς έγινε σε μια σειρά αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από όλους τους ορίζοντες του μεταλλεύματος, εκτός της βάσης (πέτρωμα οφιόλιθου) και της οροφής (οφιολιθικό κροκαλοπαγές). Οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων των δειγμάτων του μεταλλεύματος έγιναν με φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού και παρουσιάστηκαν στον πίνακα 6.1 του προηγούμενου κεφαλαίου. Η κατανομή των χημικών στοιχείων κατά μήκος της τομής του κοιτάσματος απεικονίζεται παρακάτω στο σχήμα 7.1:

#### ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΤΟΜΗΣ



Σχήμα 7.1: Κατανομή των προς μελέτη στοιχείων κατά μήκος της τομής του κοιτάσματος.

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρείται ότι τα στοιχεία  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO, CoO παρουσιάζουν σχεδόν πλήρη αντιστοιχία στην κατανομή κατά μήκος της τομής με ελάχιστες διαφορές.

Επιπλέον, τα στοιχεία SiO<sub>2</sub> και NiO εμφανίζουν περίπου όμοια κατανομή κατά μήκος της τομής. Όσον αφορά στην κατανομή του CaO, δεν έχει ικανοποιητική αντιστοιχία με την κατανομή του SiO<sub>2</sub>, καθώς η κατανομή τους διαφέρει σε όλα τα στρώματα με εξαίρεση το στρώμα του σιδηρούχου λειμωνιτικού μεταλλεύματος. Το στοιχείο MgO κατανέμεται αντίθετα από το SiO<sub>2</sub> σε όλα τα στρώματα κατά μήκος της τομής.

Η τελευταία ομάδα των στοιχείων δεν εμφανίζει αντιστοιχία στην κατανομή κατά μήκος της τομής με τα υπόλοιπα στοιχεία.

Τα μελετώμενα χημικά στοιχεία είναι τα εξής: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MnO, CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO.

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	$Cr_2O_3$	NiO	MnO	CoO	$AI_2O_3$	CaO	MgO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1								
SiO <sub>2</sub>	-0,80	1							
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	-0,82	1						
NiO	-0,89	0,90	-0,87	1					
MnO	0,77	-0,64	0,81	-0,50	1				
CoO	0,01	-0,27	0,03	-0,44	0,54	1			
$AI_2O_3$	0,91	-0,54	0,91	-0,63	0,87	0,37	1		
CaO	-0,30	0,23	-0,21	0,04	-0,28	-0,38	-0,51	1	
MgO	-0,92	0,55	-0,92	0,68	-0,71	-0,17	-0,93	0,31	1

Πίνακας 7.1: Συντελεστές συσχέτισης (r) επιλεγμένων στοιχείων των αρχικών δειγμάτων.

Aπό τον πίνακα 7.1 διαπιστώνεται ότι γενικά τα στοιχεία  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO και CoO έχουν θετική συσχέτιση με μεγαλύτερες τιμές μεταξύ  $Fe_2O_3$  και  $Al_2O_3(0,91)$ ,  $Cr_2O_3$  και  $Al_2O_3(0,91)$ ,  $Al_2O_3$  και MnO(0,87). Ιδιαίτερα αξιοσημείωτη είναι η τέλεια συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων  $Fe_2O_3$  και  $Cr_2O_3$ , τα οποία έχουν συντελεστή συσχέτισης 1.

Επίσης γενικά θετική συσχέτιση παρατηρείται μεταξύ των στοιχείων SiO<sub>2</sub>, NiO, CaO, MgO. Εξ αυτών την ισχυρότερη θετική συσχέτιση παρουσιάζουν τα στοιχεία SiO<sub>2</sub> και NiO με συντελεστή συσχέτισης 0,9.

Ta στοιχεία  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO και CoO εμφανίζουν αρνητική συσχέτιση με τα υπόλοιπα στοιχεία. Οι υψηλότεροι αρνητικοί συντελεστές συσχέτισης παρατηρούνται μεταξύ των  $Fe_2O_3$  και SiO<sub>2</sub> με τιμή -0,8, των στοιχείων  $Fe_2O_3$  και NiO (-0,89), αλλά και των  $Fe_2O_3$  και  $Cr_2O_3$  με το MgO (-0,92). Τέλος, το MgO έχει υψηλή αρνητική συσχέτιση και με τα  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  με τιμές -0,92 και -0,93 αντίστοιχα.

Ακολουθεί επεξήγηση της συμπεριφοράς των πιο αξιοσημείωτων από τα παραπάνω στοιχείων.

Τα στοιχεία σίδηρος και χρώμιο παρουσιάζουν πλήρη αντιστοιχία στην κατανομή κατά μήκος της τομής (σχ. 7.1), δείχνοντας ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ τους (πίν. 7.1). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, επειδή το μέγεθος των δειγμάτων είναι μικρό (πέντε μόνο μετρήσεις), το αποτέλεσμα δεν είναι πλήρως αξιόπιστο. Δηλαδή, η τέλεια συσχέτιση μεταξύ αυτών των δύο στοιχείων (συντελεστής συσχέτισης 1) δεν είναι απόλυτη ακριβής.

Ο σίδηρος συνδέεται κατά κύριο λόγο με τα σιδηρούχα ορυκτά αιματίτη και γκαιτίτη.

Η ισχυρή θετική συσχέτιση του σιδήρου με το χρώμιο παρίσταται στο σχήμα 7.2. Όπως γίνεται αντιληπτό από την κατανομή των στοιχείων κατά μήκος της τομής (σχ. 7.1), ο σίδηρος έχει έντονη παρουσία στα στρώματα του σιδηρούχου μεταλλεύματος με οξείδια του μαγγανίου και του σιδηρούχου λειμωνιτικού μεταλλεύματος, όπου απαντάται με ποσοστό περίπου 58,5% κ.β.  $Fe_2O_3$ , ενώ στο σαπρολιθικό και στο αργιλικό μετάλλευμα τα ποσοστά του σιδήρου είναι χαμηλά, από 16,3% έως 18,2% κ.β.  $Fe_2O_3$  αντίστοιχα, με χαμηλότερο το ποσοστό 3,3% κ.β.  $Fe_2O_3$  στο πυριτικό μετάλλευμα.



Σχήμα 7.2: Συσχέτιση μεταξύ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ως στοιχείο το χρώμιο απαντάται κυρίως στους χρωμίτες, ενώ σε μικρό ποσοστό μπορεί να ενσωματωθεί στο πλέγμα των ορυκτών του σιδήρου. Αυτό οφείλεται στην αναλογία της ιοντικής ακτίνας του  $Fe^{3+}$  και του  $Cr^{3+}$ . Επιπλέον, οι Friedrich et al. (1980) πιθανολογούν την προσρόφηση του χρωμίου σε σιδηρούχα ορυκτά.

Η παρουσία του χρωμίου είναι πιο έντονη στα στρώματα του σιδηρούχου μεταλλεύματος με οξείδια του μαγγανίου και του σιδηρούχου λειμωνιτικού μεταλλεύματος, όπου το βρίσκουμε σε ποσοστό περίπου 2,3% κ.β. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στα δύο υποκείμενα στρώματα, του αργιλικού μεταλλεύματος και της σαπρολιτικής ζώνης, το χρώμιο κυμαίνεται σε ποσοστό 0,6-0,7% κ.β. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Αντίθετα, τα στοιχεία σίδηρος και πυρίτιο παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση μεταξύ τους, όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1. Για την ακρίβεια, το πυρίτιο εμφανίζει μία ακριβώς αντίθετη κατανομή κατά μήκος της τομής σε σχέση με το σίδηρο (σχ. 7.1), η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα συσχέτισης (σχ. 7.3).

Το πυρίτιο συνδέεται κυρίως με την παρουσία του χαλαζία και κατά δεύτερο λόγο με τα ορυκτά αιματίτη και γκαιτίτη (οξείδια Fe). Μάλιστα, σε μικροαναλύσεις αιματίτη από το σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα Κομνηνών Βερμίου οι Αλεβίζος και Σταθογιάννη (2008) αναφέρουν συγκεντρώσεις SiO<sub>2</sub> μέχρι και 6,75% κ.β.. Αντίστοιχα ποσοστά SiO<sub>2</sub> μέχρι και 5,74% κ.β. σε αιματίτη από σιδηρονικελιούχους λατερίτες της Κεντρικής Εύβοιας αναφέρονται από τους Μπόσκος κ.ά. (1996), οι οποίοι αποδίδουν την παρουσία του πυριτίου σε υπομικροσκοπικά εγκλείσματα χαλαζία ή σε μερική αντικατάσταση του Fe<sup>3+</sup> από Si<sup>4+</sup> με ταυτόχρονη ύπαρξη κενών θέσεων Fe<sup>3+</sup> στο πλέγμα του αιματίτη.

Το πυρίτιο έχει έντονη παρουσία στο αργιλικό, στο σαπρολιθικό και στο πυριτικό μετάλλευμα, όπου απαντάται με ποσοστά από 26,8% έως και 65,6% κ.β. SiO<sub>2</sub>, ενώ στο σιδηρούχο μετάλλευμα (με οξείδια Mn) τα ποσοστό του είναι το χαμηλότερο στο 18,5% κ.β. SiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 7.3: Συσχέτιση μεταξύ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Όσον αφορά στο νικέλιο, εμφανίζει μία επίσης αντίθετη κατανομή κατά μήκος της τομής σε σχέση με το σίδηρο, παρουσιάζοντας αρνητική συσχέτιση με αυτόν, όπως αυτό συνεπάγεται από τον πίνακα συσχέτισης των στοιχείων (πίν. 7.1). Η συμπεριφορά αυτή των στοιχείων μεταξύ τους αποτυπώνεται στο διάγραμμα συσχέτισης (σχ. 7.4).

Γενικότερα, το νικέλιο απαντάται σε μικρό βαθμό σε ορυκτά του σιδήρου, με αποτέλεσμα τα οξείδια του Fe να συμβάλλουν σε πολύ μικρό ποσοστό στη μεταλλοφορία του νικελίου. Μάλιστα, τα οξείδια του σιδήρου έχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε νικέλιο σύμφωνα με διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές (Nath et al., 1997).



Σχήμα 7.4: Συσχέτιση μεταξύ NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Το στοιχείο, με το οποίο το νικέλιο παρουσιάζει σχεδόν πλήρη αντιστοιχία στην κατανομή κατά μήκος της τομής (σχ. 7.1), είναι το πυρίτιο Si. Ο πίνακας 7.1 επιβεβαιώνει αυτή την παρατήρηση, δείχνοντας ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ τους, η οποία και απεικονίζεται στο σχήμα 7.5.

Το νικέλιο απαντάται κυρίως στα ορυκτά γαρνιερίτης (νικελιούχος αντιγορίτης), βιλεμζεϊτης (νικελιούχος τάλκης) και νεπουϊτης (νικελιούχος σερπεντίνης)

Νικελιούχα πυριτικά ορυκτά, χαλαζίας και οξείδια του μαγνησίου εμφανίζονται ως επίστρωση μέσα σε ρωγμές των πετρωμάτων της Καστοριάς (Skarpelis et al., 1993).

Σύμφωνα με την κατανομή των στοιχείων κατά μήκος της τομής του σχήματος 7.1, εντονότερη είναι η παρουσία του Νί στα στρώματα του αργιλικού, σαπρολιθικού και πυριτικού μεταλλεύματος, με μεγαλύτερο ποσοστό του Νί στο πυριτικό μετάλλευμα 4,1% κ.β. NiO. Ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά νικελίου παρατηρούνται στο σιδηρούχο λειμωνιτικό μετάλλευμα με τιμή 0,3% κ.β. NiO.



Σχήμα 7.5: Συσχέτιση μεταξύ NiO-SiO2

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

#### 8.1 Κοκκομετρίες των εργαστηριακών δοκιμών εμπλουτισμού

Στα προηγούμενα κεφάλαια αναφέρθηκε ότι τα αρχικά δείγματα του μεταλλεύματος εξετάστηκαν ως προς την ορυκτολογική-πετρογραφική και χημική τους σύσταση, τα ιστολογικά χαρακτηριστικά τους και την κατανομή των χημικών στοιχείων κατά μήκος της τομής. Μετά από τη διαδικασία αυτή, τα αρχικά δείγματα ανακατευθήκαν όλα μαζί για να περάσουν από διαδικασία θραύσης σε σιαγονωτό σπαστήρα. Από τη θραύση στο σιαγονωτό σπαστήρα προέκυψε υλικό αρκετά μικρότερης κοκκομετρίας από τα αρχικά δείγματα, και συγκεκριμένα η θραύση έδωσε υλικό κοκκομετρίας -8.00 mm. Το υλικό έπειτα κοσκινίστηκε και διαχωρίστηκε σε 5 κοκκομετρικά κλάσματα:

- $\alpha$ ) -8,00 +4,00 mm
- $\beta$ ) -4,00 +1,00 mm
- γ) -1,00 +0,250 mm
- δ) -0,250 +0,063 mm
- ε) -0,063 mm

Όλα τα παραπάνω κοκκομετρικά κλάσματα χρησιμοποιήθηκαν σε δοκιμές εμπλουτισμού (βαρυτομετρικές και μαγνητικές) εκτός από το τελευταίο (-0.063 mm). Τα βάρη των κοκκομετρικών κλασμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Κοκκομετρικά κλάσματα	d (mm)	βάρος (g)	βάρος %
K1	-8,00 + 4,00	3253,6	46,9
К2	-4,00 + 1,00	2077,3	29,9
К3	-1,00 + 0,250	763,9	11,0
К4	-0,250 + 0,063	539,5	7,8
K5	-0,063	306,7	4,4
ΣΥΝΟΛΟ		6941,0	100,0

Πίνακας 8.1: Βάρος και κατανομή βάρους κοκκομετρικών κλασμάτων.

Στα 5 κοκκομετρικά κλάσματα πραγματοποιήθηκε απώλεια πύρωσης, χημική ανάλυση με φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF), προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD), αλλά και μικροσκοπική εξέταση. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για τα αρχικά κλάσματα πριν από κάθε διαχωρισμό παρατίθενται παρακάτω στον πίνακα 8.2

коккоµ. кλ.	d(mm)		βάρος (g)	βάρος %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	$Cr_2O_3$ %	NiO %	MnO %	CoO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	K <sub>2</sub> O %	LOI %	SUM
K1	-8,00 +4,00	5,66	3253,6	46,88	22,76	52,02	0,99	1,20	0,48	0,03	1,29	0,85	9,16	0,04	10,64	99,44
K2	-4,00 +1,00	2,00	2077,3	29,93	26,11	43,43	0,87	1,64	0,54	0,029	1,90	1,34	14,90	0,06	9,00	99,83
K3	-1,00 +0,250	0,50	763,9	11,01	22,61	48,44	0,81	2,88	0,45	0,03	0,81	1,56	20,50	0,08	1,39	99,52
K4	-0,250 +0,063	0,13	539,5	7,78	20,20	48,13	0,92	2,60	0,38	0,03	0,56	1,35	22,14	0,09	3,50	99,90
K5	0,063	0,06	306,7	4,42	19,21	44,13	1,00	1,87	0,34	0,03	1,24	1,13	16,95	0,05	13,76	99,68

Πίνακας 8.2: Χημικές αναλύσεις αρχικών κοκκομετρικών κλασμάτων.



Σχήμα 8.1: Χημική ανάλυση NiO στα κοκκομετρικά κλάσματα.

#### 8.2 Δοκιμή εμπλουτισμού με τη μέθοδο των βαρέων υγρών

Σε αυτή τη δοκιμή εμπλουτισμού έγινε διαχωρισμός στα τέσσερα από τα πέντε κοκκομετρικά κλάσματα:

#### $\alpha$ ) -8,00 +4,00 mm

- $\beta$ ) -4,00 +1,00 mm
- γ) -1,00 +0,250 mm
- δ) -0,250 +0,063 mm

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε το οργανικά βαρύ υγρό τετραβρωμοαιθάνιο (tetrabromoethane), το οποίο έχει πυκνότητα 2,96 g/cm<sup>3</sup>.

Πιο συγκεκριμένα, επειδή το μελετώμενο μετάλλευμα είναι έντονα σιδηρούχο, χρησιμοποιήθηκε η μέγιστη δυνατή πυκνότητα  $(2.96 \text{ g/cm}^3)$ , ώστε να έγουμε αρκετό ποσοστό σιδήρου στα βαριά (sink), και κατ' επέκταση όσο το δυνατόν καλύτερο διαχωρισμό των βαρέων (αιματίτης, γκαιτίτης, σιδηρούχος χρωμίτης κ.ά.) από τα ελαφριά-επιπλεύσαντα (γαλαζίας, ασβεστίτης, γαρνιερίτης κ.ά.). Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής: αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ένα ποτήρι ζέσεως των 1000ml, στο όποιο τοποθετήθηκαν 650 ml βαρέως υγρού πυκνότητας 2,96 g/cm<sup>3</sup>. Σε αυτό το δογείο προστέθηκε προοδευτικά το κάθε κοκκομετρικό κλάσμα ξεγωριστά και αυτή η διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα να προκύψουν δυο νέα κλάσματα, ένα ελαφρύ (FLOAT), το όποιο αποτελείται από κόκκους που έχουν πυκνότητα μικρότερη από εκείνη του βαρέως υγρού, και ένα βαρύ (SINK), το όποιο αποτελείται από κόκκους που έγουν μεγαλύτερη πυκνότητα από εκείνη του βαρέως υγρού. Τα ελαφριά επιπλέουν στην επιφάνεια του βαρέως υγρού και τα βαριά καταβυθίζονται στον πάτο του ποτηριού ζέσεως. Έτσι, τα ελαφριά συλλέγονται και απομακρύνονται από το βαρύ υγρό. Στη συνέγεια, τα νέα κλάσματα, αφού είγαν συλλεγθεί, πλύθηκαν συνεγόμενες φορές με ακετόνη, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος βαρέως υγρού από την επιφάνεια των κόκκων. Εν τέλει, ξηράνθηκαν στον φούρνο και ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας.

Στα δύο πρώτα κλάσματα (-8 +4 mm και -4 +1 mm) χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως, όπως προαναφέρθηκε, ενώ για τα δύο επόμενα (-1 +0,250 mm και -0,250 +0,063 mm) έγινε χρήση διαφορετικού πειραματικού οργάνου, και συγκεκριμένα φιάλης διαχωρισμού, λόγω της μικρής κοκκομετρίας των δύο τελευταίων κλασμάτων. Η πειραματική διαδικασία, όμως, ήταν η ίδια και για τα τέσσερα κλάσματα. Στον πίνακα αναγράφονται οι ποσότητες των κοκκομετρικών κλασμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν στις βαρυτομετρικές δοκιμές με βαρέα υγρά.

Κοκκομετρικά		
κλάσματα	d (mm)	βάρος (g)
1	-8,00 + 4,00	1363,6
2	-4,00 + 1,00	944,4
3	-1,00 + 0,250	384,9
4	-0,250 + 0,063	273,3

Πίνακας 8.3: Βάρη κοκκομετρικών κλασμάτων των βαρυτομετρικών δοκιμών.

#### 8.2.1 Αποτελέσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού

Στους πίνακες, που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την πειραματική διαδικασία του βαρυτομετρικού διαχωρισμού, καθώς και η κατανομή βάρους στα βαριά (SINK) και στα ελαφριά (FLOAT) για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα, στους πίνακες 8.4 και 8.5 αντίστοιχα.

			ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ								
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm)	κλάσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού	βάρος (g)	βάρος %	βάρος επί του αρχικού	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	$Cr_2O_3\%$	NiO %	$AI_2O_3\%$	CaO %	MgO %
	float (E1)	1007,8	88,23	35,76	13,57	69,24	0,54	1,45	1,26	0,87	7,23
-8 +4	sink (B1)	134,4	11,77	4,77	51,97	25,25	2,04	0,68	1,01	0,10	2,97
	sum	1142,2	100	40,53	18,09	64,06	0,72	1,36	1,23	CaO % 0,87 0,10 0,89 1,01 0,94 0,99 1,47 1,01 1,40 1,22 0,97 1,18 1,13	6,73
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm) -8 +4 -4 +1 -1 +0,25 -0,250 +0,063 -0.063	float (E2)	686,8	84,24	24,37	15,82	50,21	0,53	1,34	0,90	1,01	6,49
	sink (B2)	128,5	15,76	4,56	54,99	23,34	2,25	0,69	1,02	0,94	1,36
	sum	815,3	100	28,93	21,99	45,97	0,80	1,24	0,92	CaO % 0,87 0,10 0,89 1,01 0,94 0,99 1,47 1,01 1,40 1,22 0,97 1,18 1,13	5,68
	float (E3)	315,7	86,07	11,20	13,93	48,47	0,43	2,58	1,32	1,47	16,72
-1 +0,25	sink (B3)	51,1	13,93	1,81	56,43	19,32	2,68	0,93	0,99	1,01	3,20
	sum	366,8	100	13,01	19,85	44,41	0,74	2,35	1,28	1,40	14,84
	float (E4)	163,4	87,15	5,80	12,79	44,40	0,42	2,19	1,53	1,22	16,40
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm) -8 +4 -4 +1 -1 +0,25 -0,250 +0,063 -0,063 ΣΥΝΟΛΟ	sink (B4)	24,1	12,85	0,86	39,64	25,48	3,35	1,27	0,79	0,97	8,07
	sum	187,5	100	6,65	16,24	41,96	0,80	2,07	1,44	1,18	15,33
-0,063	sum	306,7	100	10,88	19,21	44,13	0,99	1,87	1,24	1,13	16,95
ΣΥΝΟΛΟ		2818,5		100							

Πίνακας 8.4: Χημικές αναλύσεις των κλασμάτων του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.

		KATANOMH										
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm)	κλάσματα βαρυτομετρικού διαχωρισμού	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	NiO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %				
	float (E1)	66,2	95,36	66,47	94,01	90,37	86,79	94,80				
-8 +4	sink (B1)	33,8	4,64	33,53	6,00	9,63	13,21	5,20				
	sum	100	100	100	100	100	100	100				
	float (E2)	60,6	92,00	55,65	91,38	82,63	85,07	96,22				
-4 +1	sink (B2)	39,41	8,00	44,35	8,62	17,37	14,93	3,78				
	sum	100	100	100	100	100	CaO % MgC   86,79 94,8   13,21 5,2   100 10   85,07 96,   14,93 3,7   100 10   90,01 97,   10,00 3,0   100 10   99,50 93,   10,50 6,7   100 10   100 10	100				
	float (E3)	60,39	93,94	49,89	94,49	89,16	90,01	97,00				
d (mm) -8 +4 -4 +1 -1 +0,25 -0,250 +0,063	sink (B3)	39,61	6,06	50,11	5,51	10,84	10,00	3,00				
	sum	100	100	100	100	100	100	100				
	float (E4)	68,64	92,2	46,02	92,15	92,90	89,50	93,23				
-0,250 +0,063	sink (B4)	31,36	7,8	54,00	7,85	7,1	10,50	6,77				
	sum	100	100	100	100	100	100	100				
-0,063	sum	100	100	100	100	100	100	100				

Πίνακας 8.5: Κατανομή των κλασμάτων του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.

#### Σχολιασμός πινάκων:

Τα κύρια οξείδια, που βρέθηκαν, είναι τα Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub> και σχολιάζονται παρακάτω. Σχολιάζεται, επίσης, το NiO, καθώς η συμπεριφορά του αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας.

- Από τις γημικές αναλύσεις όλων των κοκκομετρικών κλασμάτων του πίνακα 8.4 παρατηρείται ότι το οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμπλουτίζεται στα βαριά προϊόντα του διαχωρισμού (sink), ενώ το οξείδιο του πυριτίου SiO2 στα ελαφριά προϊόντα του διαχωρισμού (float). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε  $Fe_2O_3$  παρατηρείται στο κοκκομετρικό κλάσμα μεγέθους -1 +0,25 mm (56,43%), ενώ το υψηλότερο περιεχόμενο σε SiO<sub>2</sub> βρίσκεται στο μεγαλύτερο κλάσμα -8 +4 mm (69,24%) του βαρυτομετρικού διαχωρισμού. Από τις κατανομές των κοκκομετοικών κλασμάτων του πίνακα 8.5 διαπιστώνεται ότι ο σίδηρος κατανέμεται σε μεγαλύτερο βαθμό στα επιπλεύσαντα προϊόντα με μεγαλύτερη τιμή κατανομής 68,64% στο κλάσμα -0,25 +0,063 mm, γεγονός που προκαλεί έκπληξη, καθώς ο σίδηρος αναμενόταν να κατανέμεται στα βαριά προϊόντα του πειράματος. Η συμπεριφορά αυτή του σιδήρου αιτιολογείται από το γεγονός ότι σε όλα τα κλάσματα το βάρος των FLOAT προϊόντων είναι συντριπτικά μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των SINK προϊόντων. Το πυρίτιο κατανέμεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα επιπλεύσαντα προϊόντα με μεγαλύτερη τιμή 95,36% στο πιο γονδρομερές κλάσμα.
- Όσον αφορά στο οξείδιο του νικελίου, εμπλουτίζεται στα ελαφριά προϊόντα \* του διαγωρισμού με υψηλότερη τιμή 2,58% στο κλάσμα -1 +0,25 mm. Διαπιστώνεται, επίσης, ότι στα προϊόντα που καθιζάνουν (SINK), η περιεκτικότητα σε νικέλιο αυξάνεται καθώς προγωρούμε σε μικρότερες κοκκομετρίες. Όσο μικρότερη είναι, δηλαδή, η κοκκομετρία, τόσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα έχει το δείγμα σε Νί (ανάλυση νικελίου 0,68% στο κλάσμα -8 +4 mm, 0,69% στο -4 +1 mm, 0,93% στο -1 +0,25 mm και η υψηλότερη όλων των βαρέων προϊόντων με τιμή 1,27% στο κλάσμα 0,25 +0,063 mm). Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι το ψιλό κλάσμα (-0,063 mm) του δείγματος έχει περιεκτικότητα σε νικέλιο 1,87%, που είναι σχετικά υψηλή σε σχέση με τα προϊόντα του διαχωρισμού. Από τον πίνακα κατανομών 8.5 διαπιστώνεται ότι το Νί κατανέμεται στο μέγιστο βαθμό στα επιπλεύσαντα προϊόντα, έχοντας τη μεγαλύτερη κατανομή στο κλάσμα -1 +0,25 με τιμή 94,49%. Στα βαριά το νικέλιο έχει τη μεγαλύτερη κατανομή στο κλάμα -4 +1 mm με τιμή 8,62%.

Από τους παραπάνω πίνακες και τα δοθέντα σχόλια προκύπτουν τα σχήματα, τα οποία ακολουθούν.

## 8.2.1.1: Κατανομή βάρους στα βαριά και στα ελαφριά

Στον πίνακα 8.5, όπως προαναφέρθηκε, φαίνεται η κατανομή βάρους στα βαριά (SINK) και στα ελαφριά (FLOAT) για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα. Στο σχήμα 8.2 δίδονται οι παραπάνω κατανομές.



Σχήμα 8.2: Κατανομή βάρους % στα SINK και στα FLOAT σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.

## 8.2.1.2: Ανάλυση των κλασμάτων του βαρυτομετρικού διαχωρισμού σε SiO2, Fe2O3 και NiO

Στα σχήματα 8.3 έως 8.5 απεικονίζονται οι αναλύσεις σε  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  και NiO των κλασμάτων που προέκυψαν από το βαρυτομετρικό διαχωρισμό.



Σχήμα 8.3: Ανάλυση σε SiO2 στα κλάσματα του βαρομετρικού διαχωρισμού.



Σχήμα 8.4: Ανάλυση σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα κλάσματα του βαρομετρικού διαχωρισμού.



Σχήμα 8.5: Ανάλυση σε NiO στα κλάσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.

### 8.2.1.3: Κατανομή των SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiO

Στα σχήματα 8.6 έως και 8.8 απεικονίζονται οι κατανομές των  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  και NiO στα κοκκομετρικά κλάσματα που πρόεκυψαν από το βαρυτομετρικό διαχωρισμό.



Σχήμα 8.6: Κατανομή του SiO2 στα κλάσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.



Σχήμα 8.7: Κατανομή του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα κλάσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.



Σχήμα 8.8: Κατανομή του NiO στα κλάσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού.

## Σχολιασμός διαγραμμάτων NiO:

Από τα διαγράμματα της ανάλυσης της κατανομής του νικελίου διαπιστώνεται μία τάση του Ni να εμπλουτίζεται καλύτερα στο κλάσμα -1 +0,250 mm, καθιστώντας την κοκκομετρία αυτή καταλληλότερη για βαρυτομετρικό διαχωρισμό του Ni.

#### 8.2.2: Μικροσκοπική εξέταση κλασμάτων βαρυτομετρικού διαχωρισμού

#### Κοκκομετρικό κλάσμα -8 +4 mm:

- Στην τομή Ε1 (FLOAT) παρατηρούνται κυρίως κόκκοι γκαιτίτη σε πολύ μεγάλο ποσοστό με συνδετικό υλικό (εικ. 8.1).
- Στην τομή B1 (SINK) απαντώνται επίσης κόκκοι γκαιτίτη, αλλά και χαλαζία με μεγάλη ποσότητα συνδετικού υλικού (εικ. 8.2).



Εικόνα 8.1: Κόκκος συνδετικού υλικού. Δείγμα Ε1, float (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, //Nicols.



Εικόνα 8.2: Κόκκοι συνδετικού υλικού με μη αποδεσμευμένους κόκκους χαλαζία. Δείγμα B1, sink (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

#### Κοκκομετρικό κλάσμα -4 +1 mm:

- Στην τομή Ε2 (FLOAT) παρατηρούνται κυρίως κόκκοι συνδετικού υλικού και αρκετοί κόκκοι χαλαζία. Ακόμη, διακρίνονται κάποια θραύσματα κόκκων από αιματίτη (εικ. 8.3).
- Στην τομή B2 (SINK) απαντώνται κόκκοι συνδετικού υλικού με μη αποδεσμευμένους κόκκους χρωμίτη (εικ. 8.4).



Εικόνα 8.3: Κρύσταλλοι χαλαζία και θραύσματα αιματίτη με συνδετικό υλικό. Δείγμα Ε2, float (-4 +1 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.



Εικόνα 8.4: Κρύσταλλοι συνδετικού υλικού με μη αποδεσμευμένους κόκκους χρωμίτη. Δείγμα B2, sink (-4 +1 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.
#### Κοκκομετρικό κλάσμα -1 +0,25 mm:

- Στην τομή Ε3 (FLOAT) διακρίνονται κόκκοι χαλαζία, στους οποίους εντοπίζονται ίχνη μη αποδεσμευμένου γκαιτίτη και αιματίτη (εικ. 8.5).
- Στην τομή B3 (SINK) παρατηρούμε κόκκους συνδετικού υλικού και χαλαζία. Διακρίνονται, επίσης, μεμονωμένοι κρύσταλλοι χρωμιτών και ίχνη από αιματίτη (εικ. 8.6).



Εικόνα 8.5: Κόκκοι χαλαζία με ίχνη γκαιτίτη και αιματίτη. Δείγμα E3, float (-1 +0,25 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.



Εικόνα 8.6: Κόκκοι συνδετικού υλικού, χαλαζία, μεμονωμένοι κρύσταλλοι χρωμιτών και ίχνη αιματίτη. Δείγμα B3, sink (-1 +0,25 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

#### Κοκκομετρικό κλάσμα -0,25 +0,063 mm:

- Στην τομή Ε4 (FLOAT) απαντώνται κυρίως κόκκοι συνδετικού υλικού και αρκετοί κόκκοι χαλαζία. Διακρίνονται ακόμη κάποια θραύσματα κόκκων από γκαιτίτη και αιματίτη. (εικ. 8.7).
- Στην τομή B4 (SINK) διακρίνει κανείς κόκκους κυρίως συνδετικού υλικού και σε πολύ μικρότερο βαθμό γκαιτίτη και αιματίτη (εικ. 8.8).



Εικόνα 8.7: Κόκκοι συνδετικού υλικού με κόκκους χαλαζία και μερικά θραύσματα κόκκων γκαιτίτη και αιματίτη. Δείγμα E1, float (-0,25 +,063 mm). Ανακλώμενο φως, //Nicols.



Εικόνα 8.8: Κρύσταλλοι συνδετικού υλικού με γκαιτίτη και αιματίτη. Δείγμα B1, sink (-0,25 +0,063 mm). Ανακλώμενο φως, //Nicols.

## 8.3: Δοκιμή εμπλουτισμού με τη μέθοδο του μαγνητικού διαχωρισμού

Σε αυτή τη δοκιμή εμπλουτισμού χρησιμοποιήθηκαν και πάλι τα τέσσερα από τα πέντε κοκκομετρικά κλάσματα:

- α) -8,00 +4,00 mm
- β) -4,00 +1,00 mm
- γ) -1,00 +0,250 mm
- δ) -0,250 +0,063 mm

Σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικές μέθοδοι μαγνητικού διαχωρισμού ανάλογα με την κοκκομετρία του δείγματος. Για τα μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα -8,00 +4,00 mm και -4,00 +1,00 mm χρησιμοποιήθηκε ο ταινιοφόρος μαγνητικός διαχωριστής (perm roll), που φαίνεται στην εικόνα 8.9. Για τα δύο μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα -1,00 +0,250 mm και -0,250 +0,063 mm χρησιμοποιήθηκε ο ξηρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης (high intensity induced magnetic separator Carpco MIH 111-5), που φαίνεται στην εικόνα 8.10.



Εικόνα 8.9: Ο ταινιοφόρος μαγνητικός διαχωριστής (PermRoll).

Η πειραματική πορεία κάθε κλάσματος είναι η ακόλουθη:

• Κλάσμα -8 +4 mm: αρχικά, ο ταινιοφόρος μαγνητικός διαχωριστής ρυθμίστηκε για το πρώτο πέρασμα στα 160rpm (στροφές ανά λεπτό). Όμως, το προϊόν αυτής της ρύθμισης ήταν κατά το μέγιστο μαγνητικό, οπότε ήταν απαραίτητο να ρυθμίσουμε εκ νέου το διαχωριστή στα 180rpm. Δηλαδή, αυξήθηκε η συχνότητα των στροφών ανά λεπτό (ανέβασμα στροφών), ώστε να συλλέξουμε μικρότερη ποσότητα, αλλά καλύτερη ποιότητα μαγνητικό προϊόν, το οποίο ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε. Το μη μαγνητικό κλάσμα χρησιμοποιήθηκε σαν

τροφοδοσία του επόμενου περάσματος, το οποίο έγινε στα 140rpm. Από το δεύτερο πέρασμα προέκυψαν το δεύτερο μαγνητικό, και το μη μαγνητικό προϊόν, το οποίο και πάλι χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία για το τρίτο πέρασμα. Το τρίτο πέρασμα έγινε στα 100rpm. Από το τρίτο και τελευταίο πέρασμα προέκυψαν το τρίτο μαγνητικό και μη μαγνητικό προϊόν.

Κλάσμα -4 +1 mm: ο ταινιοφόρος μαγνητικός διαχωριστής ρυθμίστηκε στα 180rpm. Από το πρώτο πέρασμα συλλέχθηκε το πρώτο μαγνητικό προϊόν, το οποίο ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε. Το μη μαγνητικό κλάσμα χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία του επόμενου περάσματος, το οποίο έγινε στα 140rpm. Από το δεύτερο πέρασμα προέκυψαν το δεύτερο μαγνητικό και μη μαγνητικό προϊόν. Στην κοκκομετρία αυτή επιγειρήθηκε και τρίτο πέρασμα στα 100rpm, αλλά το αποτέλεσμα δεν ήταν ικανοποιητικό, καθώς τα δύο προϊόντα ήταν Έτσι. παραπλήσια σε ποιότητα. πέρασμα στα 100rpm δεν το πραγματοποιήθηκε τελικά.



Εικόνα 8.10: Ο ζηρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης (high intensity induced magnetic separator Carpco MIH 111-5).

Κλάσμα -1 +0,250 mm: αρχικά, ο μαγνητικός διαχωριστής ρυθμίστηκε για το πρώτο πέρασμα στα 120rpm με ένταση μαγνήτη στα 3,18A και με τη λεπίδα στη θέση 4. Παρουσιάστηκε, όμως, το ίδιο πρόβλημα που υπήρξε στο πρώτο πέρασμα του πρώτου κλάσματος, με αποτέλεσμα να ρυθμιστεί τελικά ο διαχωριστής στα 140rpm με ένταση μαγνήτη στα 2,83A και με τη λεπίδα στο 4. Από το πέρασμα αυτό προέκυψαν το πρώτο μαγνητικό προϊόν (εικ. 8.11) καθώς και το μη μαγνητικό, το οποίο αποτέλεσε την τροφοδοσία του επόμενου περάσματος. Στο δεύτερο πέρασμα ο μαγνητικός διαχωριστής ρυθμίστηκε στα 120rpm με την ένταση του μαγνητικό και μη μαγνητικό προϊόν. Το μη μαγνητικό χρησιμοποιήθηκε με τη σειρά του στο τρίτο και τελευταίο πέρασμα με ρύθμιση στα 100rpm, ένταση στα 2,64A και λεπίδα στη θέση 4.

 Σε ότι αφορά στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ιδία με εκείνη που πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα -1,00 +0,250 mm με μόνη διάφορα την ένταση του μαγνήτη στα περάσματα. Στο πρώτο, αλλά και στο δεύτερο πέρασμα η ένταση του μαγνήτη ήταν 2,57Α. Δεν υπήρξε τρίτο πέρασμα για τον ίδιο λόγο, που αναλύεται παραπάνω στην παράγραφο του κλάσματος -4 +1 mm.



Εικόνα 8.11: Προϊόν εμπλουτισμού του κλάσματος -1 +0,250 mm.

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι ποσότητες των κοκκομετρικών κλασμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές του μαγνητικού διαχωρισμού.

Κοκκομετρικά		
κλάσματα	d (mm)	βάρος (g)
1	-8,00 + 4,00	1890,0
2	-4,00 + 1,00	1132,9
3	-1,00 + 0,250	379,0
4	-0,250 + 0,063	266,2

Πίνακας 8.6: Βάρη κοκκομετρικών κλασμάτων των μαγνητικών δοκιμών.

#### 8.3.1 Αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού

Στους πίνακες, που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής δοκιμής του μαγνητικού διαχωρισμού, καθώς και η κατανομή βάρους στα μαγνητικά και μη μαγνητικά για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα, στους πίνακες 8.7 και 8.8 αντίστοιχα. Επιπλέον, στους πίνακες 8.9 και 8.10 παρουσιάζονται οι αναλύσεις αθροιστικώς μαγνητικών και αθροιστικώς μη μαγνητικών αντίστοιχα.

$\Pi'$ $0 \neg V$ $'$ $1'$	1 /	/ C /
- Πινακας 8. / : Χημικες αναλησει	ς των κλασματων του	μαννητικού διαγωρισμού.
110,00000000000000000000000000000000000		

			ΒΑΡΟΣ		ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ						
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm)	κλάσματα μαγνητικού διαχωρισμού	βάρος (g)	βάρος %	βάρος επί του αρχικού	Fe₂O₃ %	SiO₂ %	$Cr_2O_3$ %	NiO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %
	μαγνητικό K1M1 (140rpm)	845,4	50,62	23,94	31,70	42,77	1,21	0,96	1,50	1,03	11,30
	μαγνητικό K1M2 (120rpm)	265,6	15,90	7,52	24,24	49,70	0,97	1,17	1,61	1,26	13,89
-8 +4	μαγνητικό K1M3 (100rpm)	318,4	19,07	9,02	16,04	60,74	0,61	1,52	1,36	1,40	9,36
	μη μαγνητικό Κ1ΜΜ3 (100rpm)	240,6	14,41	6,81	2,12	74,97	0,07	2,35	1,06	1,45	10,86
	sum	1670	100	47,29	23,26	51,94	0,89	1,30	1,43	1,20	11,28
	μαγνητικό K2M1 (140rpm)	752,3	74,35	21,30	32,91	31,89	1,25	1,38	1,30	1,11	11,85
-4 +1	μαγνητικό K2M2 (120rpm)	137,1	13,60	3,89	14,54	47,38	0,53	2,76	1,57	1,67	15,32
	μη μαγνητικό K2MM2 (100rpm)	122,5	12,11	3,47	2,48	73,57	0,09	2,17	1,03	1,38	10,42
	sum	1011,9	100	28,65	26,74	39,03	1,02	1,66	1,31	1,22	12,15
-4 +1 -1 +0,25	μαγνητικό K3M1 (140rpm)	212,3	59,01	6,01	28,34	34,84	0,95	2,27	1,42	1,01	16,81
	μαγνητικό K3M2 (120rpm)	50,4	14,01	1,43	17,67	42,44	0,58	3,84	0,82	1,27	19,94
-1 +0,25	μαγνητικό K3M3 (100rpm)	25,2	7,00	0,71	14,63	45,36	0,43	4,32	1,23	1,65	19,00
	μη μαγνητικό K3MM3 (100rpm)	71,9	19,98	2,04	4,96	64,09	0,15	3,04	1,06	2,24	16,43
	sum	359,8	100	10,19	21,21	42,49	0,70	2,79	1,25	1,34	17,32
	μαγνητικό K4M1 (140rpm)	158,1	86,39	4,48	22,77	38,17	1,00	2,61	1,08	1,05	18,08
	μαγνητικό K4M2 (120rpm)	9,9	5,41	0,28	8,60	50,35	0,25	4,21	0,48	1,47	21,52
-0,25 +0,063	μη μαγνητικό K4MM2 (100rpm)	15	8,20	0,43	2,44	67,19	0,05	1,03	1,08	2,55	11,99
	sum	183	100	5,18	20,34	41,21	0,88	2,57	1,05	1,19	17,77
-0,063	sum	306,7	100	8,69	19,21	44,13	0,99	1,87	1,24	1,13	16,95
ΣΥΝΟΛΟ		3531,4		100							

		KATANOMH						
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm)	κλάσματα μαγνητικού διαχωρισμού	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	$Cr_2O_3$ %	NiO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %
	μαγνητικό K1M1 (140rpm)	68,97	41,69	68,47	37,49	53,26	43,52	50,72
	μαγνητικό K1M2 (120rpm)	16,57	15,22	17,31	14,25	17,93	16,68	19,58
-8 +4	μαγνητικό K1M3 (100rpm)	13,14	22,30	13,10	22,27	18,17	22,32	15,82
	μη μαγνητικό K1MM3 (100rpm)	1,31	20,80	1,11	25,98	10,65	17,48	13,87
	sum	100	100	100	100	100	100	100
	μαγνητικό K2M1 (140rpm)	91,51	60,74	91,86	61,67	74,26	67,82	72,53
-4 +1	μαγνητικό K2M2 (120rpm)	7,37	16,44	7,06	22,52	16,24	18,48	17,08
-8 +4 -4 +1 -1 +0,25 -0,25 +0,063	μη μαγνητικό K2MM2 (100rpm)	1,12	22,82	1,08	15,81	9,51	13,7	10,39
	sum	100	100	100	100	100	100	100
	μαγνητικό K3M1 (140rpm)	78,83	48,39	79,87	48,03	66,95	44,69	57,24
	μαγνητικό K3M2 (120rpm)	11,67	14,00	11,53	19,3	9,16	13,24	16,13
-1 +0,25	μαγνητικό K3M3 (100rpm)	4,83	7,48	4,30	10,87	6,89	8,66	7,68
	μη μαγνητικό K3MM3 (100rpm)	4,67	30,15	4,30	21,81	17,01	33,43	18,95
	sum	100	100	100	100	100	100	100
	μαγνητικό K4M1 (140rpm)	96,73	80,03	98,04	87,87	89,06	75,87	87,92
-0 25 +0 063	μαγνητικό K4M2 (120rpm)	2,29	6,61	1,51	8,85	2,49	6,65	6,55
0,2010,000	μη μαγνητικό K4MM2 (100rpm)	0,98	13,37	0,46	3,27	8,46	17,48	5,53
	sum	100	100	100	100	100	100	100
-0,063	sum	100	100	100	100	100	100	100

Πίνακας 8.8: Κατανομή των κλασμάτων του μαγνητικού διαχωρισμού.

		ΑΝΑΛΥΣΗ							
κοκκομετρικά κλάσματα d (mm)	κλάσματα μαγνητικού διαχωρισμού	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	NiO %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	
	μαγνητικό 1	31,70	42,77	1,21	0,96	1,50	1,03	11,30	
-8 +4	μαγνητικό 2	29,91	44,43	1,15	1,01	1,53	1,08	11,92	
••••	μαγνητικό 3	26,82	48,06	1,03	1,12	1,50	1,15	11,35	
4 . 4	μαγνητικό 1	32,91	31,89	1,25	1,38	1,30	1,11	11,85	
-4 +1	μαγνητικό 2	30,08	34,28	1,14	1,59	1,34	$AI_2O_3$ %CaO %1,501,031,531,081,501,151,301,111,341,201,421,011,301,061,301,111,101,051,101,071,201,13	12,39	
	μαγνητικό 1	28,34	34,84	0,95	2,27	1,42	1,01	16,80	
-1 +0.25	μαγνητικό 2	26,29	36,30	0,88	2,57	1,30	1,06	17,41	
	μαγνητικό 3	25,27	37,09	0,84	2,72	1,30	1,11	17,55	
	μαγνητικό 1	22,77	38,17	1,00	2,61	1,10	1,05	18,08	
-0,25 +0,063	μαγνητικό 2	21,93	38,89	0,96	2,71	1,10	1,07	18,28	
-0,063	sum	19,21	44,13	0,99	1,87	1,20	1,13	16,95	

Πίνακας 8.9: Αναλύσεις αθροιστικώς μαγνητικών.

		ΑΝΑΛΥΣΗ						
κοκκομετρικ κλάσματα d (mm)	κλάσματα μαγνητικού διαχωρισμού	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	NiO %	Al₂O₃ %	CaO %	MgO %
	μη μαγνητικό 1	14,62	61,34	0,57	1,65	1,35	1,37	11,26
-8 +4	μη μαγνητικό 2	10,05	66,87	0,38	1,87	1,23	1,42	10,01
0.1	μη μαγνητικό 3	2,12	74,97	0,07	2,34	1,05	1,45	10,86
4.4	μη μαγνητικό 1	8,85	59,74	0,32	2,48	1,31	1,53	13,01
-4 +1	μη μαγνητικό 2	2,48	73,58	0,09	2,17	1,03	1,17	10,42
	μη μαγνητικό 1	11,00	53,49	0,35	3,53	1,01	1,81	18,07
-1 +0 25	μη μαγνητικό 2	7,48	59,23	0,22	3,37	1,11	2,09	17,09
-1 +0,23	μη μαγνητικό 3	4,97	64,09	0,15	3,04	1,06	2,24	16,43
-0,25 +0,063	μη μαγνητικό 1	4,89	60,49	0,13	2,29	0,84	2,12	15,78
	μη μαγνητικό 2	2,44	67,19	0,05	1,03	1,08	2,55	11,99
-0,063	sum	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 8.10: Αναλύσεις αθροιστικώς μη μαγνητικών.

Γίνεται σχολιασμός των Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και SiO<sub>2</sub>, διότι αποτελούν κύρια οξείδια, καθώς και του NiO, διότι η συμπεριφορά του αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας.

- Από τις χημικές αναλύσεις όλων των κοκκομετρικών κλασμάτων του πίνακα 8.7 παρατηρείται ότι το οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμπλουτίζεται στα μαγνητικά προϊόντα του διαγωρισμού, ενώ το οξείδιο του πυριτίου SiO<sub>2</sub> στα μη μαγνητικά προϊόντα του διαγωρισμού. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρατηρείται στο πρώτο μαγνητικό προϊόν του κοκκομετρικού κλάσματος μεγέθους -4 +1 mm (32,91%), ενώ το υψηλότερο περιεγόμενο σε SiO<sub>2</sub> βρίσκεται στο μη μαγνητικό προϊόν του μεγαλύτερου κλάσματος -8 +4 mm (74,97%) του μαγνητικού διαχωρισμού. Από τις κατανομές των κοκκομετρικών κλασμάτων του πίνακα 8.8, αλλά και από τις αναλύσεις των αθροιστικώς μαγνητικών και μη μαγνητικών προϊόντων (πίν. 8.9 και 8.10), διαπιστώνεται ότι ο σίδηρος κατανέμεται σε μεγαλύτερο βαθμό στα μαγνητικά προϊόντα, με μεγαλύτερη τιμή κατανομής 96,73% στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm, ενώ το πυρίτιο κατανέμεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα μη μαγνητικά με μεγαλύτερη τιμή 80,03% επίσης στο κλάσμα 0,250 +0,063 mm. Από τον πίνακα 8.9 παρατηρείται ότι ο σίδηρος εμπλουτίζεται κυρίως στο πρώτο μαγνητικό προϊόν κάθε περάσματος με υψηλότερη τιμή αυτή του 32.91% στο κλάσμα -4 +1 mm. Ενδιαφέρουσα παρατήρηση προκύπτει από τον πίνακα 8.8 για το πυρίτιο, καθώς διαπιστώνεται ότι κατανέμεται στα μαγνητικά προϊόντα με μεγαλύτερη κατανομή στο κλάσμα -0,25 +0,063 mm (80,03%), γεγονός που προκαλεί έκπληξη, καθώς το πυρίτιο αναμενόταν να κατανέμεται στα μη μαγνητικά του πειράματος. Η συμπεριφορά αυτή του πυριτίου αιτιολογείται από το γεγονός ότι σε όλα τα κλάσματα το βάρος των μαγνητικών προϊόντων είναι συντριπτικά μεγαλύτερο από αυτό των μη μαγνητικών.
- Όσον αφορά στο οξείδιο του νικελίου, εμπλουτίζεται κυρίως στα μαγνητικά προϊόντα κάθε περάσματος με μεγαλύτερη τιμή αυτή του κλάσματος -1 +0,25 mm (4,32%). Εξαίρεση αποτελεί το κλάσμα -8 +4 mm, όπου το Ni εμπλουτίζεται στο μη μαγνητικό προϊόν με τιμή 2,35%. Ο πίνακας 8.8 μας πληροφορεί ότι το νικέλιο κατανέμεται στο μέγιστο βαθμό στα μαγνητικά προϊόντα, έχοντας τη μεγαλύτερη κατανομή στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm με τιμή 87,87%. Στον πίνακα 8.9 παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα σε νικέλιο είναι υψηλότερη κυρίως όσο μικραίνει η κοκκομετρία των δειγμάτων. Τέλος, από τον πίνακα 8.9 διαπιστώνεται ότι τα τελευταία μαγνητικά προϊόντα κάθε περάσματος εμφανίζουν την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni, σε σχέση με τα υπόλοιπα μαγνητικά του εκάστοτε κλάσματος, με μεγαλύτερη τιμή στο 4,32% του κοκκομετρικού κλάσματος -1 +0,250 mm (προϊόν μαγνητικό 3).

Από τα παραπάνω (πίνακες και σχόλια) προκύπτουν τα σχήματα, που ακολουθούν.

## 8.3.1.1: Κατανομή βάρους στα μαγνητικά και στα μη μαγνητικά

Στον πίνακα 8.8, όπως προαναφέρθηκε, φαίνεται η κατανομή βάρους στα μαγνητικά και στα μη μαγνητικά για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα. Στα σχήματα 8.9 έως 8.12 δίδονται οι παραπάνω κατανομές.



Σχήμα 8.9: Κατανομή βάρους % στα μαγνητικά και μη μαγνητικά στο κλάσμα -8,00 +4,00 mm.



Σχήμα 8.10: Κατανομή βάρους % στα μαγνητικά και μη μαγνητικά στο κλάσμα -4,00 +1,00 mm.



Σχήμα 8.11: Κατανομή βάρους % στα μαγνητικά και μη μαγνητικά στο κλάσμα -1,00 +0,250 mm.



Σχήμα 8.12: Κατανομή βάρους % στα μαγνητικά και μη μαγνητικά στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm.

# 8.3.1.2: Ανάλυση των κλασμάτων του μαγνητικού διαχωρισμού σε SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiO

Στα σχήματα 8.13 έως 8.21 απεικονίζονται οι αναλύσεις σε SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiO των κλασμάτων που προέκυψαν από το μαγνητικό διαχωρισμό, και συγκεκριμένα των μαγνητικών, μη μαγνητικών, αθροιστικώς μαγνητικών και αθροιστικώς μη μαγνητικών κλασμάτων, που προέκυψαν από αυτόν.



Σχήμα 8.13: Ανάλυση SiO<sub>2</sub> % σε όλα τα κλάσματα.



Σχήμα 8.14: Ανάλυση SiO<sub>2</sub> % των αθροιστικώς μαγνητικών κλασμάτων.



Σχήμα 8.15: Ανάλυση SiO<sub>2</sub> % των αθροιστικώς μημαγνητικών κλασμάτων.



Σχήμα 8.16: Ανάλυση Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % σε όλα τα κλάσματα.



Σχήμα 8.17: Ανάλυση Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % των αθροιστικώς μαγνητικών κλασμάτων.



Σχήμα 8.18: Ανάλυση  $Fe_2O_3$ % των αθροιστικώς μημαγνητικών κλασμάτων.



Σχήμα 8.19: Ανάλυση NiO% σε όλα τα κλάσματα



Σχήμα 8.20: Ανάλυση NiO % των αθροιστικώς μαγνητικών κλασμάτων



Σχήμα 8.21: Ανάλυση NiO % των αθροιστικώς μη μαγνητικών κλασμάτων.

## Σχολιασμός διαγραμμάτων NiO

Από τα διαγράμματα της ανάλυσης του νικελίου παρατηρείται υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni στο τελευταίο μαγνητικό προϊόν κάθε κοκκομετρικού κλάσματος. Συμπερασματικά, όσο χαμηλότερη είναι η ταχύτητα των περασμάτων, τόσο καλύτερος ο εμπλουτισμός του Ni.

#### 8.3.1.3: Κατανομή των SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiO

Στα σχήματα 8.22 έως και 8.24 απεικονίζονται οι κατανομές των SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiO στα μαγνητικά και μη μαγνητικά κοκκομετρικά κλάσματα, που πρόεκυψαν από το διαχωρισμό.



Σχήμα 8.22: Κατανομή του SiO2 στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού.



Σχήμα 8.23: Κατανομή του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού.



Σχήμα 8.24: Κατανομή του NiO στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού.

## Σχολιασμός διαγραμμάτων NiO:

Από τα διαγράμματα της κατανομής του νικελίου παρατηρείται ότι εμπλουτίζεται καλύτερα στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm, καθιστώντας την κοκκομετρία αυτή καταλληλότερη για μαγνητικό διαχωρισμό του Ni.

## 8.3.2: Μικροσκοπική εξέταση κλασμάτων μαγνητικού διαχωρισμού

### Κοκκομετρικό κλάσμα -8 +4 mm:

Στην τομή K1M1 (μαγνητικό 1) κυριαρχεί συνδετικό υλικό, το οποίο περιέχει εγκλείσματα κόκκων χαλαζία (εικ. 8.12).



Εικόνα 8.12: Κόκκοι συνδετικού υλικού με εγκλείσματα χαλαζία. Δείγμα ΚΙΜΙ, μαγνητικό 1 (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K1M2 (μαγνητικό 2) παρατηρούνται κυρίως κόκκοι συνδετικού υλικού (εικ. 8.13).



Εικόνα 8.13: Κόκκος συνδετικού υλικού. Δείγμα Κ1Μ2, μαγνητικό 2 (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K1M3 (μαγνητικό 3) παρατηρούνται κυρίως κρύσταλλοι συνδετικού υλικού (εικ. 8.14).



Εικόνα 8.14: Κρύσταλλος συνδετικού υλικού. Δείγμα K1M3, μαγνητικό 3 (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K1MM1 (μη μαγνητικό) κυριαρχούν κόκκοι χαλαζία σε σύμφυση με συνδετικοό υλικό (εικ. 8.15).



Εικόνα 8.15: Κόκκοι χαλαζία σε σύμφυση με συνδετικό υλικό. Δείγμα K1MM3, μη μαγνητικό (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

#### Κοκκομετρικό κλάσμα -4 +1 mm:

Στην τομή K2M1 (μαγνητικό 1) απαντάμε κρυστάλλους χαλαζία, οι οποίοι στην επιφάνειά τους έχουν ίχνη γκαιτίτη και αιματίτη (εικ. 8.16).



Εικόνα 8.16: Κρύσταλλοι χαλαζία με ίχνη γκαιτίτη και αιματίτη. Δείγμα K2M1, μαγνητικό 1 (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K2M2 (μαγνητικό 2) παρατηρούνται στο μεγαλύτερο βαθμό κρύσταλλοι συνδετικού υλικού (εικ. 8.17).



Εικόνα 8.17: Κρύσταλλοι συνδετικού υλικού. Δείγμα K2M2, μαγνητικό 2 (-8 +4 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K2MM2 (μη μαγνητικό) παρατηρούνται κυρίως κόκκοι χαλαζία, που έχουν υποστεί κατακερματισμό (εικ. 8.18).



Εικόνα 8.18: Κατακερματισμένοι κόκκοι χαλαζία Δείγμα K2MM2, μη μαγνητικό (-4 +1 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

#### Κοκκομετρικό κλάσμα -1 +0,25 mm:

Στην τομή K3M1 (μαγνητικό 1) παρατηρούνται κρύσταλλοι συνδετικού υλικού με μη αποδεσμευμένους κόκκους αιματίτη (εικ. 8.19).



Εικόνα 8.19: Κρύσταλλοι συνδετικού υλικού με μη αποδεσμευμένους κόκκους αιματίτη. Δείγμα K3M1, μαγνητικό 1 (-1 +0,25 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K3M2 (μαγνητικό 2) κυριαρχούν κρύσταλλοι χαλαζία και κόκκοι συνδετικού υλικού (εικ. 8.20).



Εικόνα 8.20: Κρύσταλλοι χαλαζία και συνδετικού υλικού. Δείγμα K3M2, μαγνητικό 2 (-1 +0,25 mm). Ανακλώμενο φως, //Nicols.

Στην τομή K3M3 (μαγνητικό 3) παρατηρούνται κρύσταλλοι χαλαζία και συνδετικού υλικού με εγκλείσματα από αιματίτη (εικ. 8.21).



Εικόνα 8.21.: Κρύσταλλοι χαλαζία και συνδετικού υλικού με εγκλείσματα αιματίτη. Δείγμα K3M3, μαγνητικό 3 (-1 +0,25 mm). Ανακλάμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K3MM3 (μη μαγνητικό) κυριαρχούν οι κόκκοι χαλαζία και κάποιοι κόκκοι συνδετικού υλικού (γαρνιερίτης) (εικ. 8.22).



Εικόνα 8.22: Οι κόκκοι χαλαζία και γαρνιερίτη είναι η κυρίαρχη φάση του μη μαγνητικού προϊόντος. Δείγμα K3MM3, μη μαγνητικό (-1 +0,25 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

#### Κοκκομετρικό κλάσμα -0,25 +0,063 mm:

Στην τομή K4M1 (μαγνητικό 1) παρατηρούνται κρύσταλλοι κυρίως συνδετικού υλικού, χαλαζία και μεμονωμένοι κόκκοι αιματίτη σε σύμφυση με το συνδετικό υλικό (εικ. 8.23).



Εικόνα 8.23: Κόκκοι χαλαζία και συνδετικού υλικού, που βρίσκονται σε σύμφυση με μεμονωμένους κρυστάλλους αιματίτη. Δείγμα Κ4ΜΙ, μαγνητικό Ι (-0,25 +0,063 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K4M2 (μαγνητικό 2) απαντώνται κυρίως κόκκοι χαλαζία και συνδετικού υλικού, αλλά και μεμονωμένοι κρύσταλλοι αιματίτη (εικ. 8.24).



Εικόνα 8.24: Κόκκοι συνδετικού υλικού, χαλαζία και μεμονωμένοι κρύσταλλοι αιματίτη. Δείγμα K4M2, μαγνητικό 2 (-0,25 +0,063 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

Στην τομή K4MM2 (μη μαγνητικό) παρατηρούνται κυρίως κόκκοι χαλαζία, μεταξύ των οποίων εντοπίζονται κόκκοι συνδετικού υλικού και ελάχιστοι κόκκοι ασβεστίτη (εικ. 8.25).



Εικόνα 8.25: Κόκκοι χαλαζία με συνδετικό υλικό και ίχνη ασβεστίτη. Δείγμα Κ4ΜΜ2, μη μαγνητικό (-0,25 +0,063 mm). Ανακλώμενο φως, // Nicols.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΩΝ

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

- Στο κλάσμα -8,00 +4,00 mm το ποσοστιαίο βάρος του ελαφρού προϊόντος είναι 88,23%, έχοντας πολύ μεγάλη διαφορά από αυτό του βαρέως, που είναι 11,77% αντίστοιχα. Η ανάλυση του NiO έχει τιμές 1,45% και 0,68% στα ελαφριά (FLOAT) και στα βαριά (SINK) αντίστοιχα. Ακόμη, η κατανομή του Ni στο κλάσμα αυτό είναι 94,01% στα ελαφριά και 5,99% στα βαριά. Συμπερασματικά, το νικέλιο εμπλουτίζεται στο ελαφρύ κλάσμα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού και κατανέμεται ως επί το πλείστον στο float προϊόν. Στα ελαφριά προϊόντα εμπλουτίζεται και ο χαλαζίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί στον σχολιασμό των πινάκων 8.4 και 8.5. Το νικέλιο ως στοιχείο στο μελετώμενο μετάλλευμα απαντάται στα ορυκτά γαρνιερίτης (νικελιούχος αντιγορίτης), βιλεμζεϊτης (νικελιούχος τάλκης), νεπουϊτης (νικελιούχος σερπεντίνης). Η τάση, λοιπόν, του νικελίου να εμπλουτίζεται, αλλά και να κατανέμεται κυρίως στα επιπλεύσαντα, στηρίζεται στο ότι τα παραπάνω ορυκτά έχουν παραπλήσιο ειδικό βάρος με το διοξείδιο του πυριτίου, που επιπλέει. Έτσι, επιπλέουν και αυτά. Ο διαχωρισμός είναι αρκετά καλός.
- Στο κλάσμα -4.00 +1.00 mm τα ποσοστιαία βάρη του ελαφρού και του βαρέως προϊόντος είναι 84.24% και 15,76% αντίστοιγα. Η ανάλυση του νικελίου κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα με παραπάνω, έχοντας τιμές 1,34% και 0,69% στα ελαφριά και στα βαριά αντίστοιχα, με πιο χαμηλή εδώ την τιμή των ελαφρών προϊόντων. Η κατανομή του Νί στο κλάσμα αυτό είναι 91,38% και στα ελαφριά και στα βαριά αντίστοιχα. Παρατηρείται 8.62% μία διαφοροποιημένη κατανομή σε σχέση με αυτή του προηγούμενου κλάσματος, καθώς αυξάνεται η ποσότητα Νί, που κατέληξε στα βαριά προϊόντα. Η τιμή αυτή, μάλιστα, είναι η μεγαλύτερη των κατανομών του Νί στα βαριά προϊόντα όλου του πειράματος (8,62%). Αυτό αιτιολογείται από τη μικροσκοπική εξέταση, εφόσον στο βαρύ προϊόν αυτού του κλάσματος υπάρχει μεγάλο ποσοστό γκαιτίτη και αιματίτη. Το νικέλιο εμπλουτίζεται και στο κλάσμα αυτό στο ελαφρύ προϊόν του βαρυτομετρικού διαγωρισμού και κατανέμεται στο επιπλεύσαν προϊόν (FLOAT). Ο διαγωρισμός κρίνεται ικανοποιητικός.
- Στο κλάσμα -1,00 +0,250 mm το ελαφρύ προϊόν έχει ποσοστιαίο βάρος 86,07% και 13,93% το βαρύ. Το νικέλιο απαντάται με ποσοστά ανάλυσης 2,58% και 0,93% στα FLOAT και στα SINK αντίστοιχα, ενώ η κατανομή του Ni στο κλάσμα αυτό είναι 94,49% και 5,51% στα επιπλεύσαντα και στα βαριά αντίστοιχα. Στο κλάσμα αυτό παρατηρείται η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νικέλιο στα επιπλεύσαντα προϊόντα (2,58%) σε σχέση με τις αναλύσεις του στα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα, ενώ και η κατανομή κρίνεται εξαιρετικά καλή, καθώς η τιμή της στο επιπλεύσαν προϊόν (94,49%) είναι η μεγαλύτερη που απαντάται σε όλο το πείραμα. Επομένως, η συγκεκριμένη κοκκομετρία καθίσταται καταλληλότερη για το βαρυτομετρικό διαχωρισμό του νικελίου. Ο διαχωρισμός κρίνεται πολύ ικανοποιητικός.

- Στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm το ποσοστιαίο βάρος του ελαφρού προϊόντος είναι 87,15%, ενώ του βαρέως 12,85%. Η περιεκτικότητα σε Ni είναι 2,19% και 1,27% στα FLOAT και στα SINK αντίστοιχα. Η κατανομή είναι 92,15% στα ελαφριά και αυξημένη στο 7,85% στα βαριά (δεύτερη μεγαλύτερη τιμή κατανομής Ni βαρέων προϊόντων). Παρατηρείται στο κλάσμα αυτό η δεύτερη υψηλότερη έως τώρα τιμή ανάλυσης του νικελίου στα βαριά προϊόντα σε σχέση με τις αναλύσεις του στοιχείου στα προαναφερθέντα κλάσματα. Το γεγονός αυτό αιτιολογείται από την παρουσία στο δείγμα μεγάλης ποσότητας γκαιτίτη, που παρατηρήθηκε στις ορυκτολογικές αναλύσεις (μικροσκοπία και ακτινοσκοπική εξέταση). Διαπιστώνεται ότι η περιεκτικότητα σε Ni στα βαριά προϊόντα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού αυξάνεται καθώς προχωρούμε σε μικρότερες κοκκομετρίες. Δηλαδή, όσο μικρότερο είναι το κοκκομετρικό κλάσμα, τόσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ni έχει το βαρύ προϊόν του. Ο διαχωρισμός είναι πολύ ικανοποιητικός.
- Αξιοσημείωτη είναι η περιεκτικότητα του ψιλού κλάσματος (-0,063 mm) του δείγματος σε νικέλιο (1,87%), που είναι σχετικά υψηλή σε σχέση με τα προϊόντα του διαχωρισμού. Η εξήγηση στη συμπεριφορά αυτή του νικελίου οφείλεται στο εξής: το νικέλιο βρίσκεται σε ορυκτά, που υπάρχουν στο συνδετικό υλικό και μέσω της θραύσης και κοσκίνισης οι κόκκοι του συνδετικού υλικού οδηγούνται στο ψιλό αυτό κλάσμα. Αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από την ακτινοσκοπική όσο και από τη μικροσκοπική εξέταση του συγκεκριμένου κλάσματος, αφού εντοπίστηκε μεγάλο ποσοστό κόκκων συνδετικού υλικού, το οποίο είναι πλούσιο σε γαρνιερίτη (κύριος φορέας του Νί στο μετάλλευμα).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Στο κλάσμα -8,00 +4,00 mm τα ποσοστιαία βάρη των προϊόντων είναι 50,62%, 15,9% και 19,07% των μαγνητικών 1,2,3 αντίστοιγα και 14,41% του μη μαγνητικού. Η ανάλυση του νικελίου έχει τιμές 0,96% στο πρώτο μαγνητικό προϊόν, 1,17% στο δεύτερο μαγνητικό προϊόν, 1,52% στο τρίτο μαγνητικό προϊόν και 2,35% στο μη μαγνητικό προϊόν. Η κατανομή του Νί είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό 1 (37,49%) με δεύτερη μεγαλύτερη κατανομή στο μη μαγνητικό προϊόν (25,98%). Στο κλάσμα αυτό η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Νι παρατηρείται στο μη μαγνητικό προϊόν, γεγονός που καθιστά τον διαχωρισμό μη ικανοποιητικό, καθώς η μεγαλύτερη τιμή ανάλυσης του NiO απαντάται στο απόρριμμα της μεθόδου αυτής. Αυτό το ποσοστό απώλειας του νικελίου στο μη μαγνητικό κλάσμα οφείλεται πιθανώς στο χαμηλό βαθμό της αποδέσμευσης των ορυκτών. Δηλαδή, οι κόκκοι των κλασμάτων, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, συγκρατούν συνδεδεμένα τα ορυκτά, με αποτέλεσμα να μη διαγωρίζονται ικανοποιητικά. Η μικροσκοπική εξέταση πιστοποιεί την έντονη παρουσία συνδετικού υλικού, το οποίο είναι πλούσιο σε γαρνιερίτη, που αποτελεί τον κύριο φορέα του νικελίου στο μετάλλευμα, στο μη μαγνητικό προϊόν. Ο διαγωρισμός δεν είναι καθόλου ικανοποιητικός, καθώς, παρά το ότι η ανάλυση Νι είναι καλή, η κατανομή αυτού είναι χαμηλή.

- Στο κλάσμα -4,00 +1,00 mm τα ποσοστιαία βάρη των προϊόντων είναι 74,35%, 13,55% των μαγνητικών 1 και 2 αντίστοιχα και 12,11% του μη μαγνητικού με πολύ μεγαλύτερο το βάρος του πρώτου μαγνητικού, όπως παρατηρούμε. Ο διαχωρισμός είναι καλύτερος σε σχέση με το μαγνητικό διαχωρισμό στο αμέσως μεγαλύτερο κοκκομετρικό κλάσμα, καθώς το νικέλιο εμπλουτίζεται κυρίως στα μαγνητικά κλάσματα του διαχωρισμού. Η ανάλυση του Νί έχει σχετικά καλή τιμή (1,38%) στο πρώτο μαγνητικό προϊόν και 2,76% στο δεύτερο μαγνητικό. Εμφανίζεται και πάλι υψηλή στο μη μαγνητικό προϊόν, βέβαια, έχει χαμηλή κατανομή ΝiO. Η κατανομή του Ni γενικά είναι και σε αυτό το κλάσμα μεγαλύτερη στο μαγνητικό 1 (61,67%) με μεγάλη μάλιστα διαφορά σε σχέση με τις υπόλοιπες κατανομές (22,52%) στο μαγνητικό 2 και 15,81% στο μη μαγνητικό). Ο διαχωρισμός κρίνεται ικανοποιητικός.
- Στο κλάσμα -1.00 +0.250 mm τα τρία μαγνητικά προϊόντα έγουν ποσοστιαία βάρη 59,01%, 14,01% και 7% αντίστοιχα, ενώ 19,98% το μη μαγνητικό. Τα αποτελέσματα της μεθόδου έδειξαν ακόμη πιο ικανοποιητικό διαγωρισμό, καθώς παρατηρείται περιεκτικότητα σε νικέλιο 2,27%, 3,84%, 4,32% στα 1, 2 και 3 μαγνητικό αντίστοιγα. Η κατανομή του Νι είναι μεγαλύτερη στο προϊόν μαγνητικό 1 (48,03%) και ακολουθεί το μη μαγνητικό με τιμή 21,81% κ.β. ΝΙΟ. Στο κλάσμα αυτό έχουμε και την υψηλότερη τιμή ανάλυσης ΝΙ στο τελευταίο μαγνητικό προϊόν του διαχωρισμού (4,32%), το οποίο όμως έχει γαμηλή κατανομή Νί στο 10,87%. Βέβαια, ακόμη παραμένει μεγάλη η περιεκτικότητα του μη μαγνητικού προϊόντος (3,04%) σε Νί, γεγονός, που αιτιολογείται από το μεγάλο ποσοστό χαλαζία στο μη μαγνητικό προϊόν αυτού του κλάσματος. Διαπιστώνεται, όμως γενικότερα ότι με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων τα αποτελέσματα της δοκιμής είναι καλύτερα. Αυτό συμβαίνει διότι με την περαιτέρω θραύση του υλικού επιτυγχάνεται υψηλότερος βαθμός αποδέσμευσης, γεγονός που σημαίνει ότι τα ορυκτά κατανέμονται αποτελεσματικότερα βάσει των μαγνητικών ιδιοτήτων τους στα προϊόντα του διαχωρισμού. Ο διαχωρισμός κρίνεται πολύ ικανοποιητικός.
- Στο κλάσμα -0,250 +0,063 mm το πρώτο μαγνητικό έχει ποσοστιαίο βάρος 86,39%, το δεύτερο 5,41% και το μη μαγνητικό προϊόν 8,2%. Ο διαχωρισμός είναι ακόμα καλύτερος σε σχέση με αυτόν που έδωσε το αμέσως μεγαλύτερο κοκκομετρικό κλάσμα. Εδώ το νικέλιο απαντάται σε περιεκτικότητα 2,61% στο πρώτο μαγνητικό προϊόν, που αντιστοιχεί μάλιστα σε κατανομή υψηλή τιμής 87,87%, 4,21% στο δεύτερο μαγνητικό προϊόν και 1,03% στο μη μαγνητικό προϊόν. Όσον αφορά στην κατανομή, το πρώτο μαγνητικό προϊόν του περάσματος συγκεντρώνει τη μεγαλύτερη ποσότητα νικελίου από όλα τα μαγνητικά προϊόντα του πειράματος με τιμή 87,87%, το δεύτερο μαγνητικό προϊόν έχει κατανομή 8,85% και το μη μαγνητικό 3,27%, που είναι η μικρότερη τιμή κατανομής στα μη μαγνητικά του διαχωρισμού. Οι τιμές της ανάλυσης κρίνονται πολύ ικανοποιητικές, εφόσον μεν η περιεκτικότητα σε νικέλιο των μαγνητικών είναι υψηλή, η τιμή της ανάλυσης δε του μη μαγνητικό προϊόντος είναι η χαμηλότερη όλης της πειραματικής διαδικασίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

## 9.1 Συμπεράσματα ορυκτολογικής εξέτασης

Το νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα της περιοχής Αγίου Αθανασίου Καστοριάς αναπτύσσεται υπό μορφή στρωμάτων επάνω σε οφιολίθους. Στο ανώτερο τμήμα των οφιολίθων απαντάται στρώμα πυριτικού μεταλλεύματος. Στη συνέχεια, αναπτύσσεται στρώμα σαπρολιθικού μεταλλεύματος, από όπου συλλέχθηκαν τρία παράλληλα διατεταγμένα δείγματα. Κατόπιν, απαντάται αργιλικό μετάλλευμα, που ακολουθείται από στρώμα σιδηρούχου μεταλλεύματος με οξείδια μαγγανίου. Τα παραπάνω διαδέχεται στρώμα σιδηρούχου λειμωνιτικού μεταλλεύματος, το οποίο καλύπτεται από το οφιολιθικό κροκαλοπαγές της οροφής.

Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του μεταλλεύματος είναι αιματίτης, γκαιτίτης, χαλαζίας και δευτερευόντως γαρνιερίτης (νικελιούχος αντιγορίτης), λιζαρδίτης, σαπωνίτης, βιλεμζεϊτης (νικελιούχος τάλκης) και σεπιόλιθος, ενώ σπανιότερα απαντώνται χρωμίτης, ασβεστίτης και νεπουίτης (νικελιούχος σερπεντίνης).

Στο παρόν μετάλλευμα ο αιματίτης και ο γκαιτίτης παρατηρούνται κυρίως υπό μορφή φλεβιδίων, καθώς και μεμονωμένων κρυστάλλων μέσα σε ένα συνδετικό υλικό, το οποίο αποτελείται κυρίως από συμπαγείς μάζες χαλαζία, καθώς και γαρνιερίτη, λιζαρδίτη, σαπωνίτη, βιλεμζεϊτη, σεπιόλιθου και νεπουϊτη. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν μεμονωμένοι κλαστικοί κόκκοι χρωμιτών και φλεβίδια ασβεστίτη δευτερογενούς προέλευσης. Συχνά διακρίνεται μία σταδιακή μετάβαση του γκαιτίτη σε αιματίτη, λόγω αφυδάτωσης.

Όσον αφορά στο νικέλιο, απαντάται κυρίως στα ορυκτά γαρνιερίτης, βιλεμζεϊτης και νεπουϊτης, που εντοπίζονται, όπως προαναφέρθηκε, μαζί με χαλαζία κυρίως στο συνδετικό υλικό του μεταλλεύματος.

## 9.2 Συμπεράσματα γεωχημικής εξέτασης

Μέσω της γεωχημικής μελέτης, που πραγματοποιήθηκε στο παρόν μετάλλευμα, διαπιστώθηκε ότι υπάρχει αντιστοιχία στην κατανομή των στοιχείων  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CoO μεταξύ τους, καθώς και των SiO<sub>2</sub>, NiO, CaO, MgO κατά μήκος της τομής. Οι δύο αυτές ομάδες στοιχείων δεν εμφανίζουν αντιστοιχία στην κατανομή κατά μήκος της τομής. Τα στοιχεία  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO, CoO παρουσιάζουν θετική συσχέτιση μεταξύ τους. Επίσης θετική συσχέτιση μεταξύ τους εμφανίζουν τα στοιχεία SiO<sub>2</sub>, NiO, CaO και MgO. Τα στοιχεία Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CoO έχουν αρνητική συσχέτιση με τα στοιχεία SiO<sub>2</sub>, NiO, CaO, MgO. Η κατανομή του σιδήρου είναι ακριβώς αντίθετη με αυτή του πυριτίου, γεγονός που καταγράφεται στα περισσότερα προφίλ νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων. Το νικέλιο έχει μία εντελώς αντίθετη κατανομή σε σχέση με το σίδηρο, ενώ κατανέμεται σχεδόν όμοια με το πυρίτιο. Επίσης, παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με το σίδηρο (-0,89) και ισχυρή θετική συσχέτιση με το Si (0,90). Το νικέλιο στο παρόν κοίτασμα απαντάται κυρίως στα στρώματα του αργιλικού, σαπρολιθικού και πυριτικού μεταλλεύματος με το μεγαλύτερο ποσοστό του να κυμαίνεται γύρω στο 4,1% κ.β. σε NiO στο πυριτικό μετάλλευμα.

#### 9.3 Συμπεράσματα μεθόδων εμπλουτισμού

9.3.1 Βαρυτομετρικός διαγωρισμός: Τα αποτελέσματα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού οδηγούν στο συμπέρασμα ότι σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα το νικέλιο εμπλουτίζεται στο ελαφρύ κλάσμα του βαρυτομετρικού διαγωρισμού και κατανέμεται ως επί το πλείστον στο επιπλεύσαν προϊόν. Στα επιπλεύσαντα προϊόντα εμπλουτίζεται επίσης ο χαλαζίας. Το γεγονός ότι τα νικελιούχα ορυκτά και ο γαλαζίας ακολουθούν όμοια συμπεριφορά αιτιολογείται ως εξής: τα ορυκτά που εμπεριέχουν Νί έχουν παραπλήσιο ειδικό βάρος με το χαλαζία, ο οποίος καταλήγει στα επιπλεύσαντα. Έτσι, επιπλέουν και τα νικελιούχα ορυκτά. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών του βαρυτομετρικού διαγωρισμού προέκυψε ότι σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα ο διαγωρισμός υπήρξε απόλυτα ικανοποιητικός, καθώς στο εκάστοτε κλάσμα το επιπλεύσαν προϊόν είχε αφενός υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο και αφετέρου πολύ καλή κατανομή Νί με τιμές της τάξης του 91% και άνω. Ο καλύτερος εμπλουτισμός του νικελίου επετεύχθη στο κλάσμα -1 +0,25 mm, το οποίο έχει ποσοστιαίο βάρος 86,07%. Στα επιπλεύσαντα προϊόντα του κλάσματος αυτού απαντώνται, τόσο η υψηλότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο (2,58%), όσο και η μεγαλύτερη κατανομή Νί με τιμή 94,49%. Η δεύτερη υψηλότερη τιμή ανάλυσης Νί απαντάται στο επιπλεύσαν προϊόν του κλάσματος -0,25 +0,063 mm με τιμή 2,19%, ενώ η δεύτερη καλύτερη τιμή κατανομής του νικελίου είναι στο πιο χονδρομερές κλάσμα -8 +4 mm (94,01%). Στα βαριά προϊόντα η περιεκτικότητα σε νικέλιο αυξάνεται καθώς μειώνεται η κοκκομετρία του εκάστοτε κλάσματος, καταλήγοντας να εμφανίζει την υψηλότερη τιμή ανάλυσης στο κλάσμα -0,25 +0,063 mm (1,27%) με κατανομή 7,85% κ.β. NiO. Η μεγαλύτερη κατανομή NiO στα SINK απαντάται στο κλάσμα -4 +1 mm (8,62%). Αξίζει να σημειωθεί η σχετικά υψηλή σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα περιεκτικότητα σε νικέλιο (1,87%) του ψιλού κλάσματος (-0,063 mm) του δείγματος. Η εξήγηση στη συμπεριφορά αυτή του νικελίου οφείλεται στο ότι το Νι απαντάται σε ορυκτά του συνδετικό υλικό και, άρα, μέσω της θραύσης και κοσκίνισης οι κόκκοι του συνδετικού υλικού οδηγούνται στο ψιλό αυτό κλάσμα. Η μικροσκοπική εξέταση, μάλιστα, του κλάσματος αυτού επιβεβαιώνει την παρουσία μεγάλου ποσοστού κόκκων συνδετικού υλικού, το οποίο είναι πλούσιο σε χαλαζία, γαρνιερίτη (νικελιούχος αντιγορίτης και κύριος φορέας Νί στο μετάλλευμα), βιλεμζεϊτη (νικελιούχος τάλκης), νεπουϊτη (νικελιούχος σερπεντίνης). Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο βαρυτομετρικός διαγωρισμός αποτελεί ιδιαίτερα ικανοποιητική μέθοδος εμπλουτισμού για το μετάλλευμα αυτό.

9.3.2 Μαγνητικός διαχωρισμός: Τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το νικέλιο εμπλουτίζεται κυρίως στα μαγνητικά προϊόντα, παρουσιάζοντας μικρές συγκεντρώσεις στο απόρριμμα (μη μαγνητικό προϊόν). Για την ακρίβεια, το νικέλιο εμπλουτίζεται σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα στο μαγνητικό προϊόν, με εξαίρεση το πιο χονδρομερές κλάσμα -8 +4 mm, όπου η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni παρατηρείται στο μη μαγνητικό (2,35%), που οφείλεται στο χαμηλό βαθμό της αποδέσμευσης των ορυκτών. Πρακτικά, οι κόκκοι των κλασμάτων, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, συγκρατούν συνδεδεμένα τα ορυκτά, με αποτέλεσμα να μη διαχωρίζονται ικανοποιητικά. Αυτό πιστοποιείται από την ακτινοσκοπική και τη μικροσκοπική εξέταση με την έντονη παρουσία συνδετικού υλικού από χαλαζία και άλλων συνοδών ορυκτών, όπως γαρνιερίτη, λιζαρδίτη,

σεπιόλιθου, βιλεμζεϊτη, σαπωνίτη, ασβεστίτη, νεπουϊτη, στο συγκεκριμένο προϊόν. Οι καλύτεροι εμπλουτισμοί του νικελίου πραγματοποιήθηκαν στα κλάσματα -1 +0.25 mm και -0,25 +0,063 mm. Στα μαγνητικά προϊόντα του ενός, που έχουν ποσοστιαίο βάρος 7%, απαντάται η υψηλότερη τιμή ανάλυσης Ni (4,32%), έγοντας κατανομή 10,87%, με απώλειες νικελίου στο απόρριμμα της μεθόδου (μη μαγνητικό προϊόν) 3,04%, όπου η κατανομή είναι 21,81% σε ποσοστιαίο βάρος 19,98%. Στο άλλο κλάσμα η περιεκτικότητα σε NiO είναι 4,21% και η κατανομή 8,85% στα μαγνητικά με ποσοστιαίο βάρος 5,41%, και απώλειες της τάξης του 1,03% με κατανομή 3,27% στα μη μαγνητικά, που έχουν ποσοστιαίο βάρος 8,2%. Όσον αφορά στην τιμή ανάλυσης Νί, διαπιστώνουμε ότι στα μαγνητικά προϊόντα κάθε κλάσματος αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέγεθος του κοκκομετρικού κλάσματος. Παρατηρείται, μάλιστα, ότι τα τελευταία μαγνητικά προϊόντα κάθε κλάσματος εμφανίζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νικέλιο, γεγονός, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, όσο χαμηλότερη είναι η ταχύτητα των περασμάτων (μείωση της τιμής των rpm), τόσο καλύτερος εμπλουτισμός του Νι επιτυγγάνεται. Η μεγαλύτερη κατανομή του νικελίου παρατηρήθηκε στο μαγνητικό προϊόν 1 του κοκκομετρικού κλάσματος -0,25 +0,063 mm σε ποσοστό 87,87%. Στα μη μαγνητικά αυτού του κλάσματος απαντάται και η μικρότερη κατανομή Νί όλου του πειράματος (1.03%). Γενικότερα, το νικέλιο τείνει να κατανέμεται στα πρώτα μαγνητικά προϊόντα κάθε περάσματος με δεύτερη μεγαλύτερη κατανομή στο κλάσμα -4 +1 mm (61,67%). Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο μαγνητικός είναι μία ικανοποιητική μέθοδος εμπλουτισμού.

Συνοψίζοντας, στο βαρυτομετρικό διαχωρισμό η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Ni, που απαντάται, είναι της τάξης του 2,58% και αντιστοιχεί σε ποσοστιαίο βάρος 86,07% και κατανομή 94,49% στα επιπλεύσαντα προϊόντα, ενώ στο μαγνητικό διαχωρισμό η υψηλότερη τιμή ανάλυσης Ni ανέρχεται στο 4,32% και αντιστοιχεί σε ποσοστιαίο βάρος 7% και κατανομή 10,87% στα μαγνητικά προϊόντα. Η μεγαλύτερη κατανομή NiO της μεθόδου απαντάται στα μαγνητικά και φθάνει το 87,87%.

Η σύγκριση των δύο μεθόδων οδηγεί στις εξής παρατηρήσεις: στη μέθοδο των βαρέων υγρών η περιεκτικότητα σε νικέλιο κρίνεται καλή, αλλά οι τιμές ανάλυσης Νi, που απαντώνται στο μαγνητικό διαχωρισμό, είναι υψηλότερες. Όσον αφορά στην κατανομή του νικελίου, στο βαρυτομετρικό διαχωρισμό είναι εξαιρετικά καλή σε όλα τα κλάσματα, και συνεπώς καλύτερη απ' ότι στο μαγνητικό διαχωρισμό. Συμπερασματικά, η ικανοποιητική περιεκτικότητα σε νικέλιο σε συνδυασμό με τη σχεδόν άριστη κατανομή % σε NiO στο βαρυτομετρικό διαχωρισμό είναι συνεπώς την ενδεδειγμένη μέθοδο εμπλουτισμού για το συγκεκριμένο μετάλλευμα σε σχέση με το μαγνητικό.

#### 9.4 Προτάσεις

Πραγματοποίηση και άλλων μεθόδων εμπλουτισμού, ώστε να βελτιστοποιηθεί η ανάκτηση του νικελίου στο συμπύκνωμα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. Αλεβίζος, Γ. (1997). Ορυκτολογία, γεωχημεία και γένεση ιζηματογενών νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (Κεντρική Ελλάδα), Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 247.

2. Αλεβίζος, Γ. (2005). Μικροσκοπία ορυκτών πρώτων υλών και τεχνητών προϊόντων, τεύχος Β΄, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 101.

3. Αλεβίζος, Γ., Σταθογιάννη, Φ. (2008). Ορυκτολογική-Πετρογραφική και γεωχημική μελέτη του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου, Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά, τεύχος 1-2, σελ. 61-79.

4. Αλεβίζος, Γ., Αποστολίκας, Α., Ρεπούσκου, Ε. (2011). Ορυκτολογική-πετρογραφική και γεωχημική εξέταση του νικελιούχου λατεριτικού κοιτάσματος του Nome (B.A. Αλβανία), Ορυκτός Πλούτος/Mineral Wealth τεύχος 161, σελ. 7-21.

5. Αποστολίκας, Α. (2009). Κοιτασματολογία νικελίου, σελ. 143.

6. Αρβανιτάκη, Χ. Α. (2015). Ανάκτηση Νι από φτωχό λατεριτικό μετάλλευμα με τη μέθοδο της εκχύλισης, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 132.

7. Γεωργίου, Μ. (2014). Αναγωγική φρύζη αδρομερών μεταλλευμάτων λατερίτη με αεριοαναγωγικά μέσα, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ. 120.

8. Δρακάκης Ε. Δημήτριος (2000). Εμπλουτισμός αυτόχθονου λατερίτη της περιοχής Καστοριάς, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 161.

9. Ζευγώλης, Μ. & Γ. Γαιτάνος (1984). Νικέλιο μια γενική θεώρηση, Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά 59, σελ. 21-27.

10. Κατερινόπουλος, Α. Ε. (1983). Συμβολή στη μελέτη των πλουτώνιων πετρωμάτων του Δυτικού Βαρνούντα, Διαδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 182.

 Κατζαγιαννάκης, Ν. (2013). Ορυκτολογική-Πετρογραφική μελέτη και δυνατότητες εμπλουτισμού του νικελιούχου λατεριτικού σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Nome (Αλβανία), Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 131.

12. Κατσικάτσος, Γ. (1992). Γεωλογία της Ελλάδας, Αθήνα, σελ. 451.

13. Κομνίτσας, Κ. (2005). Μεταλλουργικές διεργασίες, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 265.
14. Κουτσαυτάκη, Σ. (2011). Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών για την ποσοτική ανάκτηση σιδήρου (Fe) από σκωρία βιομηχανίας σιδηρονικελίου, Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, σελ. 128.

15. Κωστάκης, Γ. (1988). Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 33.

16. Κωστάκης, Γ. (2005). Οπτική κρυσταλλογραφία, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 100.

17. Μαράτος, Γ. (1972). Γεωλογία της Ελλάδος, Αθήνα, σελ. 189.

18. Μαρτίνη, Σ. (2004). Έρευνα αποδέσμευσης και εμπλουτισμού νικελιούχου λατερίτη Ευβοίας, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 158.

19. Μουντράκης, Δ. (1985). Γεωλογία της Ελλάδας, Θεσσαλονίκη, σελ. 207.

20. Μούσουλος, Λ. (1973). Μεταλλουργία του Νικελίου, Μεταλλειολογικά- Μεταλλουργικά Χρονικά, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα, τόμος 3, τεύχος 4 Οκτωβρίου-Δεκεμβρίου, σελ. 5-7.

21. Παπανικολάου, Δ. (1986). Γεωλογία της Ελλάδας, Αθήνα, σελ. 240.

22. Περδικάτσης, Β. και Πεντάρη, Δ. (2003). Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας, Εργαστηριακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 71.

23. Σακκάς, Κ. Π., Γαϊτάνος. Ι. Φ. (1986). Η ΛΑΡΚΟ στη δεκαετία 1979-1988, Ορυκτός Πλούτος, σελ. 53-68.

24. Σταθογιάννη, Φ. (2007). Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 108.

25. Σταμπολιάδης, Η. (2001). Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 246.

26. Τζουβελάκης, Κ.Ε. (1981). Κατεργασία των νικελούχων λατεριτών και η θέση του νικελίου στη παγκόσμια αγορά, Τεχνικά Χρονικά, τεύχος Ιανουαρίου- Φεβρουαρίου, σελ. 171-185.

27. Τρίχος, Δ. (2011). Ορυκτολογική μελέτη και δοκιμές εμπλουτισμού σιδηρομεταλλεύματος από την περιοχή Σκινέ Ν. Χανίων, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 113.

28. Χαλίκια, Η. (1987). Κινητική της εξαγωγής του νικελίου από αιματιτικό λατερίτη κατά την εκχύλισή του με θειϊκό οξύ σε ατμοσφαιρική ρύπανση, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, σελ. 211.

#### ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

29. Athanasiaou, E. (2007). *Mineralogiacal characteristics of Ieropigi-Kastoria laterits, northern Greece,* 2<sup>nd</sup> International Conference 'Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology', pp. 1-41.

30. Augustithis, S. (1962). *Mineralogical and Geochemical Changes in the Diagenetic and Post-Diagenetic Phases of the Ni-Cr-Iron Oolitic Deposit of Larymna/Locris, Greece*, Chem. Erde. 22, pp. 5-17.

31. Economou-Eliopoulos, M. (2003). *Apatite and Mn, Zn, Co-enriched chromite in Ni-laterites of northern Greece a their genetic significance*, Journal of Geolochemical Exploration, pp. 41-54.

32. Eliopoulos, D.G. and Economou-Eliopoulos, M. (2000). *Geochemical and mineralogical characteristics of Fe-Ni and bauxitic-laterite deposits of Greece*, Ore Geology Reviews 16, pp. 41-58.

33. Katzagiannakis, N., Alevizos, G., Stamboliadis, E., Stratakis, A., Petrakis E. (2014). *Mineralogical Investigation and Washability Treatment of the Nickeliferous Lateritic Deposit of Nome (Albania)*, Geomaterials, 4, pp. 105-115.

34. Kilias, A. (1980). *Geological and tectonic study of the Eastern Varnous area* (*NW Macedonia*), (in Greek with Englishand Germany abstracts), PHD Thesis, Aristotle University Thessaloniki, pp. 16, 19, 300.

35. Koukis, G. (2010). Faulting Deformation of the Mesohellenic through in the Kastoria-Nestorion region (western Macedonia, Greece), 12<sup>th</sup> International Congress of the Geological Society of Greece (GSG), pp. 1-10.

36. Leonardou, S. A., Zafiratos, G., Spathis, D. (2004). *Beneficiation of a Greek serpentinic nickeliferous ore Part I*. Mineral processing, Hydrometallurgy 74, pp. 259-265.

37. Leonardou, S. A., Zafiratos, G. (2004). *Beneficiation of a Greek serpentinic nickeliferous ore Part II*. Sulphuric acid heap and agitation leaching, Hydrometallurgy 74, pp. 267-275.

38. Mountrakis, D. (1982). *Emplacement of the Kastoria ophiolite on the western edge of the internal Hellenides (Greece)*, Ofioliti, 2/3, 7, 213, pp. 397-406.

39. Skarpelis N., Laskou M., Alevisos G. (1993). *Mineralogy and Geochemistry of the Nickeliferous Lateritic Iron-ores of Kastoria, N.W. Greece*, Chem. Erde 53, pp. 331-339.

40. Stamboliadis, E., Alevizos, G., Zafiratos, J. (2003). *Leaching residue of nickeliferous laterites as a source of iron concentrate*, Minerals Engineering 17, pp. 245-252.

## ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

41. <u>http://www.canadianminingjournal.com</u> (Canadian Mining Journal, Febr. 1996, 04/06/2015)

- 42. <u>http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf\_theory/ni.pdf</u> (20/04/2015)
- 43. <u>http://www.elements.geoscienceworld.org</u> (20/06/2015)
- 44. <u>http://www.gsaglobalsupply.gsa.gov</u> (GSA Global, 02/04/2015)
- 45. <u>http://www.larco.gr</u> (27/02/2015)
- 46. <u>http://www.lenntech.com</u> (10/03/2015)
- 47. http://www.lme.com (London Metal Exchange, 21/08/2015)
- 48. <u>http://www.metalprice.com</u> (30/07/2015)
- 49. <u>http://www.nickelinstitute.org</u> (05/05/2015)
- 50. <u>http://www.ntua.gr</u> (10/03/2015)
- 51. <u>http://www.orykta.gr</u> (20/05/2015)
- 52. <u>http://www.oryktosploutos.net</u> (25/05/2015)
- 53. <u>http://www.omega.physics.uoi.gr</u> (04/04/2015)
- 54. <u>http://www.roskill.com/reports/steel-alloys/nickel (12/05/2015)</u>
- 55. http://www.sme.gr/proionta-sme-orykta/92-lateritis (12/05/2015)
- 56. <u>http://www.usgs.gov</u> (USGS, Mineral Commodity Summaries, 30/06/2015)

# ПАРАРТНМА

#### ΑΡΧΙΚΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του πυριτικού μεταλλεύματος (Δ1): χαλαζίας, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του σαπρολιθικού μεταλλεύματος (Δ2): χαλαζίας, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του σαπρολιθικού μεταλλεύματος (Δ2i): χαλαζίας, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του σαπρολιθικού μεταλλεύματος (Δ2ii): αιματίτης, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του αργιλικού μεταλλεύματος (Δ3): αιματίτης, λιζαρδίτης, ασβεστίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του σιδηρούχου μεταλλεύματος με οζείδια μαγγανίου (Δ4): χαλαζίας, γκαιτίτης, αιματίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος από το στρώμα του σιδηρούχου λειμωνιτικού μεταλλεύματος (Δ5): χαλαζίας, γκαιτίτης, αιματίτης.

## ΑΡΧΙΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΠΡΙΝ ΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος κοκκομετρίας -8 +4 mm (K1): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.,



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος κοκκομετρίας -4 +1 mm (K2): χαλαζίας, γκαιτίτης, αιματίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.,



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος κοκκομετρίας -1 +0,250 mm (K3): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.,



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος κοκκομετρίας -0,250 +0,063 mm (K4): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.,



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος κοκκομετρίας -0,063 mm (K5): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.,

# ΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος E1, float (-8 +4 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος B1, sink (-8 +4 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος E2, float (-4 +1 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος B2, sink (-4 +1 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, αιματίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος E3, float (-1 +0,250 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος..



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος B3, sink (-1 +0,250 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος E4, float (-0,250 +0,063 mm): χαλαζίας, λιζαρδίτης..



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος B4, sink (-0,250 +0,063 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης.

# ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος Κ1Μ1, μαγνητικό 1 (-8 +4 mm): χαλαζίας, αιματίτης, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K1M2, μαγνητικό 2 (-8 +4 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, αιματίτης, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K1M3, μαγνητικό 3 (-8 +4 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K1MM3, μη μαγνητικό (-8 +4 mm): χαλαζίας.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K2M1, μαγνητικό 1 (-4 +1 mm): γκαιτίτης, σεπιόλιθος, λιζαρδίτης.,



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K2M1, μαγνητικό 1 (-4 +1 mm): γκαιτίτης, σεπιόλιθος, λιζαρδίτης.,



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K2MM2, μη μαγνητικό (-4 +1 mm): χαμαζίας.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K3M1, μαγνητικό 1 (-1 +0,250 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, αιματίτης, σεπιόλιθος, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K3M2, μαγνητικό 2 (-1 +0,250 mm): χαλαζίας, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K3M3, μαγνητικό 3 (-1 +0,250 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K3MM3, μη μαγνητικό (-1 +0,250 mm): χαλαζίας, λιζαρδίτης.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K4M1, μαγνητικό 1 (-0,250, +0,063 mm): χαλαζίας, γκαιτίτης, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K4M2, μαγνητικό 2 (-0,250, +0,063 mm): χαλαζίας, λιζαρδίτης, σεπιόλιθος.



Ακτινογράφημα (XRD) δείγματος K4MM2, μη μαγνητικό (-0,250, +0,063 mm): χαλαζίας, σεπιόλιθος, ασβεστίτης.