



Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας

**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:
Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία**

Διδακτορική Διατριβή:

**Έρευνα των πηγών ευγενών και άλλων μετάλλων σε κοιτάσματα
πορφυρικού τύπου Cu-Au-Pd-Pt – Βιώσιμη ανάπτυξη.**

Κιούσης Σ. Γεώργιος

Γεωλόγος MSc – Εκπαιδευτικός, υπότροφος Ι. Κ. Υ.

Συμβουλευτική επιτροπή:

Οικονόμου Μαρία, καθηγ. ΕΚΠΑ (επιβλέπουσα)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, καθηγ. ΕΜΠ

Σκαρπέλης Νικόλαος, καθηγ. ΕΚΠΑ

Αθήνα, Ιούλιος 2012

Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:
Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία

Διδακτορική Διατριβή:

**Έρευνα των πηγών ευγενών και άλλων μετάλλων σε κοιτάσματα
πορφυρικού τύπου Cu-Au-Pd-Pt – Βιώσιμη ανάπτυξη.**

Κιούσης Σ. Γεώργιος, Α.Μ. 83

Γεωλόγος MSc – Εκπαιδευτικός, υπότροφος Ι. Κ. Υ.

Επταμελής Επιτροπή:

Συμβουλευτική επιτροπή:

Οικονόμου Μαρία, καθηγ. ΕΚΠΑ (επιβλέπουσα)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, καθηγ. ΕΜΠ

Σκαρπέλης Νικόλαος, καθηγ. ΕΚΠΑ

Εξεταστική επιτροπή:

Μητρόπουλος Παναγιώτης, καθηγ. ΕΚΠΑ

Παπαβασιλείου Κωνσταντίνος, αν. καθηγ. ΕΚΠΑ

Γκοντελίτσας Αθανάσιος, επικ. Καθηγ. ΕΚΠΑ

Μήτσης Ιωάννης, λέκτορας ΕΚΠΑ

Αθήνα, Ιούλιος 2012

*Στους γονείς μου
& στην Ειρήνη*

Περιεχόμενα:

Περίληψη.....	9
Abstract.....	10
Ευχαριστίες.....	11
Κατάλογος δημοσιεύσεων.....	12
Εισαγωγή.....	13
 Κεφάλαιο 1^ο: Πηγές Pd & Pt	15
1.1 Ευγενή μέταλλα και γεωστρατηγική σημασία Pd και Pt.....	15
1.1.1 Ευγενή μέταλλα.....	15
1.1.2 Γεωστρατηγική σημασία Pd και Pt.....	15
1.2 Μεταλλοφορίες Pd και Pt.....	22
1.2.1 Γενικά.....	22
1.2.2 Εστρωμένες διεισδύσεις – το παράδειγμα του Bushveld.....	22
1.2.3 Μεταλλοφορίες πορφυρικού τύπου.....	25
1.2.3.1 Γενικά – Γεωτεκτονικό περιβάλλον.....	25
1.2.3.2 Υδροθερμικά ρευστά – Μεταλλογένεση – Εξαλλοιώσεις.....	31
 Κεφάλαιο 2^ο: Μεθοδολογία έρευνας.....	35
2.1 Γενικά.....	35
2.1.1 Εργασία υπαίθρου.....	35
2.1.2 Εργαστηριακή έρευνα.....	35
2.1.3 Κατασκευή διαγραμμάτων με χρήση λογισμικού σε H/Y.....	35
2.2 Μεταλλογραφικά παρασκευάσματα.....	36

2.2.1 Προέλευση μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων.....	36
2.2.2 Μέθοδοι ανάλυσης μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων.....	36
2.3 Συμπυκνώματα.....	38
2.3.1 Προέλευση συμπυκνωμάτων.....	38
2.3.2 Μέθοδοι ανάλυσης συμπυκνωμάτων.....	39
2.4 Κριτήρια αξιοπιστίας μετρήσεων.....	42
 Κεφάλαιο 3^ο: Χαρακτηριστικά επιλεγμένων κοιτασμάτων.....	44
3.1 Σκουριές.....	44
3.1.1 Γεωγραφική θέση.....	44
3.1.2 Γεωλογία ευρύτερης περιοχής Σκουριών.....	45
3.1.3 Ηλικία πορφυρικής διείσδυσης	48
3.1.4 Ορυκτολογία διαδοχικών διεισδύσεων.....	48
3.1.5 Εξαλλοιώσεις.....	52
3.1.6 Μεταλλοφορία.....	56
3.2 Elatsite.....	58
3.2.1 Γεωγραφική θέση και γεωλογία ευρύτερης περιοχής.....	58
3.2.2 Εξαλλοιώσεις.....	59
3.2.3 Μεταλλοφορία.....	60
3.3 Mamut.....	63
3.3.1 Γεωγραφική θέση και γεωλογία ευρύτερης περιοχής.....	63
3.3.2 Εξαλλοιώσεις.....	63
3.3.3 Μεταλλοφορία.....	64
3.4 Ok Tedi.....	66
3.4.1 Γεωγραφική θέση και γεωλογία ευρύτερης περιοχής.....	66
3.4.2 Εξαλλοιώσεις.....	66
3.4.3 Μεταλλοφορία.....	68

Κεφάλαιο 4^ο: Προέλευση μετάλλων στα πορφυρικά συστήματα.....	70
4.1 Η χρήση των εγκλεισμάτων τήγματος (melt inclusions) στη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων.....	70
4.2 Η χρήση των ρευστών εγκλεισμάτων (fluid inclusions) στη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων.....	71
4.3 Μηχανισμοί μεταφοράς και απόθεσης μετάλλων.....	73
4.4 Η χρήση γεωχημικών κριτηρίων στη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων.....	75
4.5 Έρευνα της προέλευσης των μετάλλων στο κοίτασμα των Σκουριών.....	77
4.5.1 Ορυκτολογική περιγραφή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στο S.E.M.....	77
4.5.2 Αξιολόγηση δεδομένων.....	92
4.6 Σύγκριση έρευνας.....	97
4.6.1 Γενικά.....	97
4.6.2 Κοίτασμα Σκουριών.....	97
4.6.3 Κοίτασμα Elatsite.....	99
4.6.4 Κοίτασμα Mamut.....	101
4.6.5 Κοίτασμα Ok Tedi.....	102
4.7 Συμπεράσματα ως προς την προέλευση των μετάλλων – συζήτηση	103
 Κεφάλαιο 5^ο: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα ανάκτησης Au, Pd και Pt.....	107
5.1 Ανάκτηση P.G E.....	107
5.1.1 Μέθοδοι ανάκτησης – Γενικά.....	107
5.1.2 Μέθοδος ανάκτησης στην παρούσα διατριβή.....	113
5.2 Πειραματική διαδικασία ανάκτησης.....	114
5.2.1 Φρύξη των συμπυκνωμάτων παρουσία ατμοσφαιρικού O ₂ (1 ^ο στάδιο).....	114
5.2.1.1 Πρώτες ύλες.....	114
5.2.1.2 Αντιδραστήρια.....	121
5.2.1.3 Πειραματική διαδικασία.....	121
5.2.1.4 Αποτελέσματα.....	121

5.2.2 Οξειδωτική εκχύλιση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων (2 ^ο στάδιο).....	125
5.2.2.1 Πρώτες ύλες.....	125
5.2.2.2 Αντιδραστήρια.....	133
5.2.2.3 Πειραματική διαδικασία.....	133
5.2.2.4 Αποτελέσματα ανάκτησης.....	137
5.2.2.5 Ισοζύγιο μάζας.....	138

Κεφάλαιο 6^ο: Εκτίμηση της βιωσιμότητας της εξόρυξης και του εμπλουτισμού στο κοίτασμα των Σκουριών.....140

6.1 Η έννοια της «Βιώσιμης Ανάπτυξης»	140
6.1.1 Γενικά.....	140
6.1.2 Εξόρυξη μεταλλευμάτων και Βιώσιμη Ανάπτυξη.....	141
6.2 Προσέγγιση της βιώσιμης ανάπτυξης μέσα από την τεχνικοοικονομική μελέτη του κοιτάσματος των Σκουριών.....	143
6.2.1 Εκτίμηση της αξίας των συμπυκνωμάτων Cu-Au.....	143
6.2.1.1 Γενικά.....	143
6.2.1.2 Εκτίμηση της αξίας των συμπυκνωμάτων.....	144
6.3. Εφαρμογή στην εκτίμηση της αύξησης της οικονομικής ελκυστικότητας του κοιτάσματος των Σκουριών, λόγω της ανάκτησης των P.G.E.....	152
6.3.1 Εκτίμηση της αξίας του μεταλλεύματος στις Σκουριές – σύνδεση με τα εξορύξιμα αποθέματα	152
6.3.2 Αρχικό κόστος ανάπτυξης μεταλλείου Σκουριών και λειτουργικό κόστος.....	154
6.3.3 Υπολογισμός Καθαρής Παρούσας Αξίας (ΚΠΑ) / Net Present Value (NPV).....	160
6.3.4 Ευαισθησία της Καθαρής Παρούσας Αξίας (Κ.Π.Α.) ως προς τις τιμές των μετάλλων: Cu και Au.....	174

Κεφάλαιο 7^ο: Συμπεράσματα – Προτάσεις.....182

7.1 Συμπεράσματα.....	182
7.1.1 Προέλευση μετάλλων.....	182

7.1.2 Ανάκτηση μετάλλων.....	183
7.1.3 Βιώσιμη ανάπτυξη.....	184
7.2 Προτάσεις.....	185
Βιβλιογραφία.....	186
Α΄ Παράρτημα.....	210
Β΄ Παράρτημα.....	217
Γ΄ Παράρτημα.....	226

Περίληψη:

Λέξεις κλειδιά: πορφυρικά κοιτάσματα, ευγενή μέταλλα, βιώσιμη ανάπτυξη

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται μια μελέτη της προέλευσης των μετάλλων στα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου Cu-Au. Παρατίθενται πρωτότυπα στοιχεία από το κοίτασμα των Σκουριών, σε συνδυασμό με υπάρχοντα δεδομένα από τις Σκουριές και άλλα κοιτάσματα (Elatzite, Mamut, Ok Tedi) αντίστοιχου τύπου. Τα πολύτιμα μέταλλα (Au, Pd, Pt) απαντώνται σε υπερβασικά έως βασικά μαγματικά πετρώματα και προέρχονται από τη μερική τήξη της ανώτερης ασθenoσφαιρικής μανδυακής σφήνας ή του κατώτερου φλοιού, που δίνει μάγμα βασαλτικής σύστασης. Τα πολύτιμα μέταλλα ενσωματώνονται στο θειούχο τήγμα και αποδεσμεύονται από αυτό, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, για να μεταφερθούν από τα υδροθερμικά ρευστά. Ο εμπλουτισμός των μεταλλοφόρων πετρωμάτων σε μη ανταγωνιστικά στοιχεία (Ba, Sr, Pb, U, Th, LREE: La, Ce, Nd) είναι αποτέλεσμα κλασματικής κρυστάλλωσης (κυρίως), αλλά και ενσωμάτωσης υλικού όξινης σύστασης από το φλοιό.

Παράλληλα, εφαρμόζεται μια μέθοδος ανάκτησης, για τα πολύτιμα μέταλλα Au, Pd και Pt, από συμπυκνώματα επίπλευσης χαλκοπυρίτη. Τα τελευταία είναι αντιπροσωπευτικά της μεταλλοφορίας και προέρχονται από τα κοιτάσματα των Σκουριών, Elatzite, Mamut και Ok Tedi. Η ανάκτηση περιλαμβάνει δύο στάδια: α) οξειδωτική φρύξη των συμπυκνωμάτων επίπλευσης στους 915 °C για 2 h και β) οξειδωτική εκχύλιση των φρυγμένων και κονιοποιημένων συμπυκνωμάτων στους 70 °C για 24 h. Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε σφαιρικό αντιδραστήρα, που περιέχει υδατικό διάλυμα HCl 6 M και H₂O₂ 0,03 M, όγκου 500 ml, υπό συνεχή ανάδευση. Τα ποσοστά ανάκτησης κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα (>85%).

Η βιωσιμότητα της εξόρυξης και του εμπλουτισμού στις Σκουριές διερευνάται μέσα από μια τεχνοοικονομική ανάλυση βασισμένη σε δεδομένα από σχετικές μελέτες βιωσιμότητας των Behre Dolbear και Kvaerner Metals. Αυτά τα δεδομένα, σε συνδυασμό με τα ποσοστά ανάκτησης και τις αξίες των μετάλλων, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της Καθαρής Παρούσας Αξίας (Κ.Π.Α.). Η ταυτόχρονη ανάκτηση του Pd και του Pt, ως παραπροϊόντα, πέρα από το Cu και το Au που παραμένουν τα κύρια προϊόντα, συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της Κ.Π.Α. (περίπου έως + 31 εκ. δολάρια Η.Π.Α.) και άρα στην ουσιαστική βελτίωση της οικονομικής ελκυστικότητας του κοιτάσματος.

Abstract:

Keywords: porphyry deposits, precious metals, sustainable development

This PhD thesis presents a study about the origin of the metals in porphyry Cu-Au deposits. New data is given from Skouries deposit and is coupled with existing one from Skouries, Elatsite, Mamut and Ok Tedi deposits. The precious metals (Au, Pd, Pt) are found in ultramafic to mafic magmatic rocks and come from the partial melt of the asthenospheric mantle wedge or the lower crust, that gives basaltic magma. Precious metals are incorporated into the sulfur fragment of this magma and under oxidizing conditions are liberated, to be carried by hydrothermal solutions. The enrichment of metalliferous rocks in incompatible elements (Ba, Sr, Pb, U, Th, LREE: La, Ce, Nd) is a result of fractional crystallization (mainly), but also of crustal material incorporation.

Moreover a recovery method for Au, Pd and Pt is implemented on chalcopyrite concentrates. These concentrates are representative of the whole metalliferous rocks in the porphyry Cu-Au deposits: Skouries, Elatsite, Mamut and Ok Tedi. The recovery method includes two stages: a) oxidizing roasting of the concentrates in 915 °C for 2 h and b) oxidizing leaching of the roasted and grained concentrates in 70 °C for 24 h. The leaching is carried out in a spherical reactor, that contains an aquatic solution of 500 ml HCl 6 M and H₂O₂ 0,03 M, under continuous stirring. The recovery percentages are greater than 85%.

The sustainability of mining and processing in Skouries deposit is being researched through a techno-economical analysis, based on data from Behre Dolbear and Kvaerner Metals feasibility studies. These data in combination with the recovery percentages and the metal prices, are being used for the Net Present Value (N.P.V.) calculation. The simultaneous recovery of Pd and Pt, as by-products, besides Cu and Au that remain the main products, contributes importantly in an N.P.V. increase (about 31 mil. U.S. \$). This improves Skouries deposit's economic attractiveness.

Ευχαριστίες:

Ευχαριστώ θερμά και ιδιαιτέρως την Καθηγήτρια κα. Οικονόμου Μαρία για την ανάθεση του θέματος, την αμέριστη βοήθειά της, σ' όλα τα στάδια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής, τις εύστοχες παρατηρήσεις της και τη διαρκή ενθάρρυνσή της. Η συμβολή της ήταν καθοριστική στην επιτυχή έκβαση αυτής της προσπάθειας.

Τον Καθηγητή κ. Πασπαλιάρη Ιωάννη, τον ευχαριστώ θερμά για τη συνεργασία του και τη βοήθειά του, σε ότι αφορά τη μελέτη της ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων, καθώς και τις παρατηρήσεις του σχετικά με την έννοια της βιωσιμότητας.

Ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή κ. Σκαρπέλη Νικόλαο για τις σημαντικές παρατηρήσεις του σχετικά με τα χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου, τη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων σ' αυτά και την έννοια της βιωσιμότητας.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή κ. Μητρόπουλο Παναγιώτη για την κριτική ανάγνωση του τελικού κειμένου και τις εύστοχες υποδείξεις του.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς τον αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παπαβασιλείου Κωνσταντίνο για την καθοδήγησή του και τις καίριες παρατηρήσεις του αναφορικά με την τεχνοοικονομική μελέτη του κοιτάσματος των Σκουριών.

Ευχαριστώ πολύ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γκοντελίτσα Αθανάσιο για τη διάθεση δειγμάτων από τις Σκουριές, την κριτική ανάγνωση του κειμένου και τις χρήσιμες παρατηρήσεις του.

Ευχαριστώ πολύ τον Λέκτορα κ. Μήτση Ιωάννη για την κριτική ανάγνωση του τελικού κειμένου και τη βοήθειά του, κατά τη χρήση των μεθόδων Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.) και Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (X.R.D.).

Επιπλέον ευχαριστώ την κα. Μήτση Ελένη για τη βοήθειά της στη χρήση του αναλυτή S – C και τον κ. Μιχαηλίδη Ευάγγελο για τις συμβουλές του κατά τη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (S.E.M.). Τους κκ. Βασίλειο Σκουνάκη και Μπίτσικα Ιωάννα ευχαριστώ για την άμεση ανταπόκρισή τους στην παρασκευή μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Καθηγητή Mahmud Tarkian, του Πανεπιστημίου του Αμβούργου στη Γερμανία, για τη διάθεση συμπυκνωμάτων από τα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου Elatsite, Mamut και Ok Tedi, καθώς και το Δρ κ. Περαντώνη Γεώργιο για τη διάθεση δειγμάτων από τις Σκουριές.

Ευχαριστώ το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) για τη χορήγηση υποτροφίας κατά τα έτη 2004 – 2007.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου: τους γονείς μου, την αδελφή μου και τη γυναίκα της ζωής μου, Ειρήνη, για την υπομονή τους, την αμέριστη συμπαράστασή τους και τη συνεχή υποστήριξή τους. Τέλος, ευχαριστώ τους συνάδελφους και φίλους: Δρ. Μπαζιώτη Ιωάννη, Πενθερουδάκη Αλέξανδρο, Τσουκαλά Νικόλαο, Χανδρινό Ανδρέα και Λεοντακιανάκο Γεώργιο, για την ανταλλαγή επιστημονικών απόψεων και τη στήριξή τους.

Κατάλογος δημοσιεύσεων:

Kiousis, G., Economou-Eliopoulos, M., Paspaliaris, J. & Mitsis, J., 2005, Gold, palladium and platinum recovery, as by-product, from the Skouries porphyry Cu-Au deposit at Chalkidiki area, N. Greece – preliminary results. *in*: Mao, J. & F.P. Bierlein (eds), 8th SGA meeting, “Mineral deposits research meeting the global challenge”, Beijing, August 18-21, 2005, p. 991 – 994.

Κιούσης, Γ. και Παπαβασιλείου, Κ., 2005, Η βιώσιμη ανάπτυξη του κοιτάσματος πορφυρικού Cu-Au Σκουριών Χαλκιδικής. Μια νέα προκαταρκτική ολοκληρωμένη οικονομοτεχνική προσέγγιση και η περίπτωση παραγωγής συμπυκνωμάτων με χρυσό και πλατινοειδή, 2ο Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας & γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Οκτώβριος 2005, σελ. 163 – 171.

Maria Economou-Eliopoulos, George Tsoupas and George Kioussis, 2012, Geology of Greece: Exploration for Platinum-group elements (PGE) in various geotectonic settings, *Journal of the Virtual Explorer*, Vol. 42, υπό δημοσίευση.

Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες η ανθρωπότητα αναζητά συνεχώς νέες πηγές πρώτων υλών, σε μια προσπάθεια να ικανοποιήσει τις διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες της, ως απόρροια της αύξησης του πληθυσμού και των τεχνολογικών εφαρμογών. Ειδικά στην περίπτωση των πολύτιμων μετάλλων, η σπανιότητά τους, σε συνδυασμό με τις μοναδικές ιδιότητές τους και τις τεράστιες εφαρμογές τους στην ηλεκτρονική, στη χημική βιομηχανία, στην ιατρική, στους καταλύτες και αλλού, έχει σαν αποτέλεσμα την εκτίναξη των τιμών πώλησής τους στα ύψη (συνδυασμός μικρής προσφοράς και μεγάλης ζήτησης). Αυτό το γεγονός οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση νέων κοιτασμάτων πλούσιων σε πολύτιμα μέταλλα, πέρα από τα γνωστά κοιτάσματα εστρωμένων διεισδύσεων βασικών – υπερβασικών πετρωμάτων. Από την άλλη μεριά, οι επιπτώσεις στο περιβάλλον από την εξόρυξη μεταλλευμάτων, όσο και αν αυτή γίνεται κάτω από όρους και προϋποθέσεις, δεν παύει να υφίσταται. Γίνεται μια προσπάθεια για την όσο το δυνατόν καλύτερη αξιοποίηση των μεταλλευμάτων μέσω της ταυτόχρονης ανάκτησης πέρα από τα κύρια μέταλλα και των δευτερευόντων μετάλλων, ως παραπροϊόντων. Μ' αυτό τον τρόπο καθίσταται πιο ολοκληρωμένη η εκμετάλλευση του μεταλλεύματος, αυξάνεται το περιθώριο κέρδους, με σκοπό τη μεγαλύτερη επένδυση μέρους του στην προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος, στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης.

Αντικείμενο της εργασίας υπαίθρου αποτέλεσε η γεωλογική και κοιτασματολογική αναγνώριση της ευρύτερης περιοχής των Σκουριών – Μεγάλης Παναγιάς, Χαλκιδικής – δειγματοληψία. Η εργαστηριακή εργασία περιέλαβε τη μικροσκοπική μελέτη μεταλλοφόρων δειγμάτων από το κοίτασμα των Σκουριών τόσο στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επίσης, μελετήθηκε η ορυκτολογική και η χημική σύσταση των συμπυκνωμάτων επίπλευσης, που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της ανάκτησης των μετάλλων Au, Pd και Pt. Τα συμπυκνώματα, είναι αντιπροσωπευτικά της μεταλλοφορίας και προέρχονται από τα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου Cu-Au: Σκουριές (Ελλάδα), Elatsite (Βουλγαρία), Mamut (Μαλαισία) και Ok Tedi (Παπούα – Νέα Γουινέα). Οι δοκιμές ανάκτησης πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα και περιελάμβαναν ένα πρώτο στάδιο φρύξης των συμπυκνωμάτων και ένα δεύτερο στάδιο εκχύλισης αυτών. Στα πλαίσια αυτών των δοκιμών μελετήθηκε η ορυκτολογική και η χημική σύσταση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων, καθώς και η χημική σύσταση των στερεών υπολειμμάτων των εκχυλίσεων.

Στους στόχους της παρούσας διατριβής ανήκουν η μελέτη της προέλευσης των μετάλλων σε κοιτάσματα πορφυρικού τύπου, προκειμένου να καθοριστούν τα κριτήρια εκείνα, που ελέγχουν τον εμπλουτισμό τους στα πολύτιμα μέταλλα Au, Pd και Pt. Παράλληλα μελετάται η ανάκτηση του Au, του Pd και του Pt, ως παραπροϊόντων της ανάκτησης του Cu (κύριο προϊόν), από αντιπροσωπευτικά συμπυκνώματα μεταλλεύματος, τεσσάρων κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου: Σκουριές Χαλκιδικής, Elatsite Βουλγαρίας, Mamut Μαλαισίας και Ok Tedi Παπούα – Νέας Γουινέας. Στην περίπτωση του κοιτάσματος των Σκουριών, τα αποτελέσματα της ανάκτησης συνδυάζονται με οικονομοτεχνικά δεδομένα, αποδεικνύοντας τη θετική συμβολή του Pd και του Pt στην αύξηση της οικονομικής ελκυστικότητας του εν λόγω κοιτάσματος. Στο ίδιο κεφάλαιο εξετάζονται διάφορα σενάρια ως προς τη βιωσιμότητα μιας επένδυσης στις Σκουριές βασισμένα στον υπολογισμό της Καθαρής Παρούσας Αξίας. Ταυτόχρονα θίγεται η περιβαλλοντική διάσταση του θέματος, καθώς στο παράρτημα παρουσιάζεται εκτενώς το πρόβλημα της όξινης απορροής, οι τρόποι αντιμετώπισής του και οι μέθοδοι αποκατάστασης και εκτίμησης του σχετικού κόστους.

Κεφάλαιο 1^ο: Πηγές Pd και Pt

1.1 Ευγενή μέταλλα και γεωστρατηγική σημασία Pd και Pt

1.1.1 Ευγενή μέταλλα

Στα ευγενή ή αλλιώς πολύτιμα μέταλλα (Precious Metals ή P.M.) ανήκουν ο χρυσός (Au), ο άργυρος (Ag) και τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (Platinum Group Elements ή P.G.E.). Στην προαναφερθείσα ομάδα ανήκουν τα μέταλλα: ρουθίνιο (Ru), ρόδιο (Rh), παλλάδιο (Pd), όσμιο (Os), ιρίδιο (Ir) και λευκόχρυσος (Pt) κατά σειρά αυξανόμενου ατομικού αριθμού και βάρους. Τα πολύτιμα μέταλλα ανήκουν στα στοιχεία μεταπτώσεως του περιοδικού πίνακα και εμφανίζουν εξαιρετική αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση ακόμη και κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

1.1.2 Γεωστρατηγική σημασία Pd και Pt

Οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις τους στο γήινο φλοιό (βλέπε πίνακα 1.1), η εξαιρετικά πολύπλοκη και δύσκολη ανάκτησή τους (ιδιαίτερα στην περίπτωση των P.G.E.), καθώς και οι τεράστιες ετήσιες ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών και χημικών σ' αυτά, τα καθιστούν πολύτιμα, αλλά και γεωστρατηγικής σημασίας.

Γεωστρατηγικής σημασίας, γιατί το 96 – 99% της παγκόσμιας παραγωγής P.G.E. προέρχεται από μόλις πέντε κοιτάσματα, εστρωμένων διεισδύσεων, υπερβασικών πετρωμάτων: Bushveld Νότιας Αφρικής (43% - κυρίως Pt), Noril'sk Ρωσίας (Σιβηρία) (49% - κυρίως Pd), Sudbury Καναδά (6%), Stillwater Η.Π.Α. και Great Dyke Ζιμπάμπουε. Είναι δε χαρακτηριστικό, ότι μόνο στο σύμπλεγμα του Bushveld (Νότια Αφρική) περιέχεται το 70% των γνωστών, σήμερα, παγκοσμίως, αποθεμάτων P.G.E. με περιεκτικότητες της τάξης των 8,9 g P.G.E./ t μεταλλεύματος (κύριο προϊόν) (Johnson Matthey, 2010). Το γεγονός ότι τα P.G.E. εξορύσσονται σχεδόν αποκλειστικά (92 % της παγκόσμιας παραγωγής σε ετήσια βάση) στη Νότια Αφρική και στη Ρωσία, σε συνδυασμό με το ότι καταναλώνονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε Η.Π.Α., Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) και Ιαπωνία είναι, επίσης, γεωστρατηγικής σημασίας.

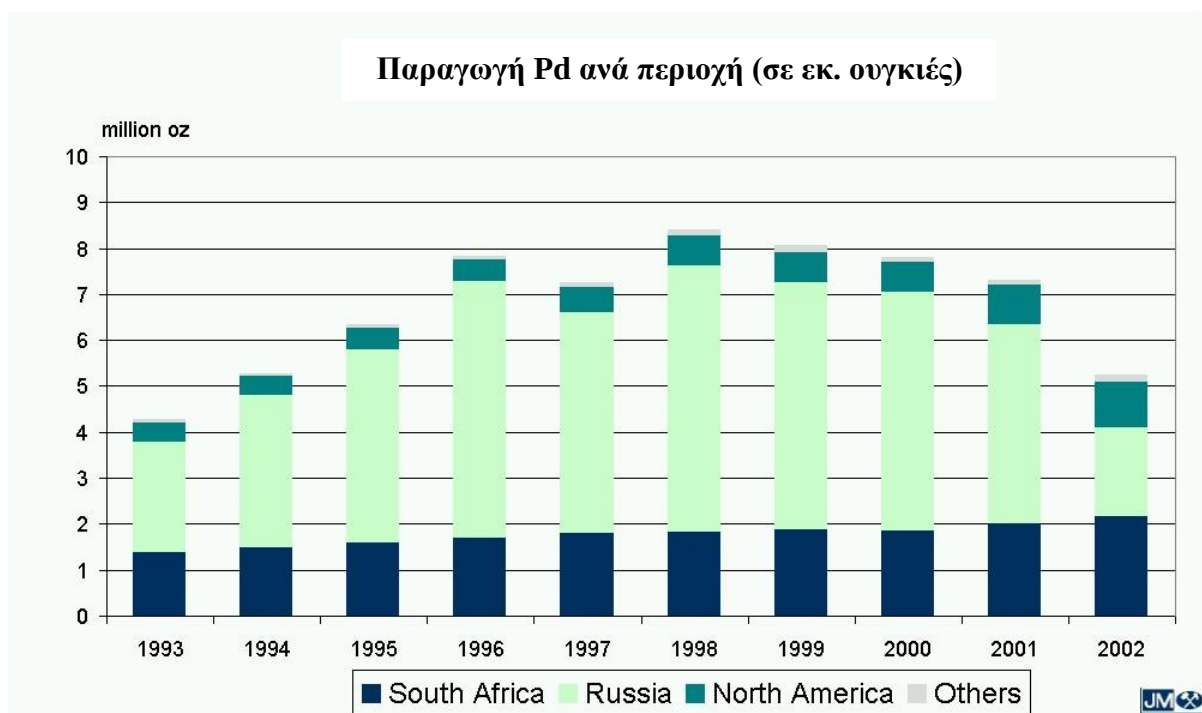
Επιπλέον, τα P.G.E. είναι, προς το παρόν, αναντικατάστατα στις σημαντικές εφαρμογές και χρήσεις τους στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων, στη βιομηχανία χημικών και ηλεκτρονικών, στην ιατρική και στην κοσμηματοποιεία. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην περίπτωση της αυτοκινητοβιομηχανίας, η νομοθεσία σε Η.Π.Α., Καναδά, Ε.Ε., Ιαπωνία, Αυστραλία και Ν. Ζηλανδία έχει επιβάλλει τη χρήση των καταλυτικών μετατροπών για τον

περιορισμό των εκπεμπόμενων ρύπων. Σε κάθε καταλυτικό μετατροπέα χρησιμοποιούνται κατά μέσο όρο 1 έως 3 g P.G.E. (κυρίως Pt, Pd και Rh) και σε ετήσια βάση στις πιο πάνω χώρες παράγονται πάνω από 50 εκατομμύρια οχήματα. Δηλαδή, ετησίως, μόνο για τον κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας απαιτούνται 150 εκ. g P.G.E. ή 4,8 εκ oz P.G.E. (1 oz= 31,1 g), όσο ήταν περίπου η ετήσια παραγωγή Pd, παγκοσμίως, το 2002 (Johnson Matthey, 2010).

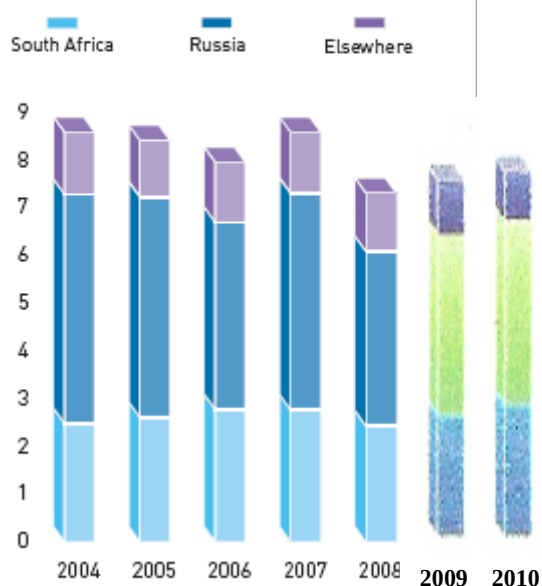
Οι τιμές των εν λόγω μετάλλων επηρεάζονται και από την προσφορά – ζήτηση. Πολλές φορές, η τελευταία ξεπερνά την πρώτη, ωθώντας τις τιμές των μετάλλων στα ύψη (βλέπε διαγράμματα 1.1 έως 1.8). Από τους πιο κάτω πίνακες και διαγράμματα, φαίνεται η συνεχώς αυξανόμενη, σε παγκόσμιο επίπεδο, ετήσια ζήτηση σε Pd και Pt, η οποία τις περισσότερες φορές ξεπερνά την αντίστοιχη προσφορά – παραγωγή. Οι τιμές των εν λόγω μετάλλων (αλλά και των άλλων πλατινοειδών) διαμορφώνονται σε υψηλά επίπεδα και γι αυτό το λόγο.

Πίνακας 1.1: Οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις των P. G. E. στο γήινο φλοιό.

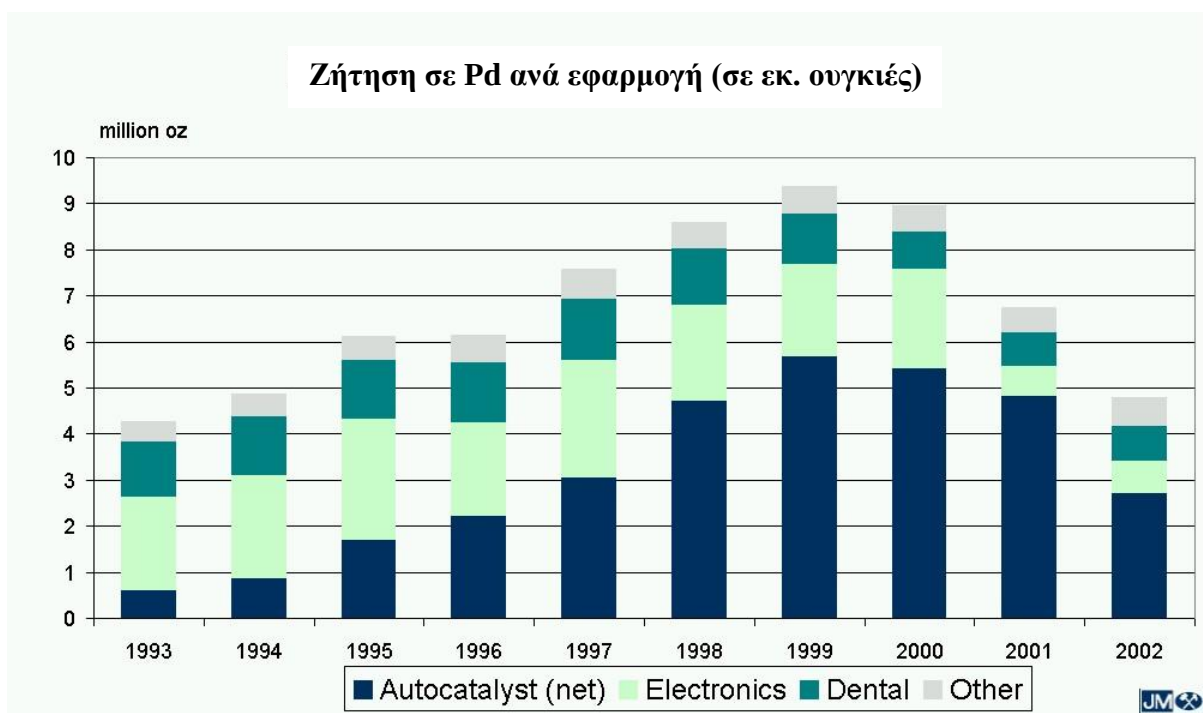
ΜΕΣΕΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΣΕ ΟΡΙΣΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ – σε ppm					
	Fe	Ni	Pt	Ir	Pd
<i>Χονδρίτες μετεωρίτες</i>	270.000	16.000	0,545	0,54	1,02
<i>Γήινος φλοιός</i>	50.000	75	0,001	0,001	0,005
<i>Γήινος Μανδύας (Αλπικοί Περιδοτίτες)</i>	60.000	2.500	0,018	0,006	0,003
<i>Γήινος Πυρήνας</i>	907.000	88.000	3,82	3,53	8,45



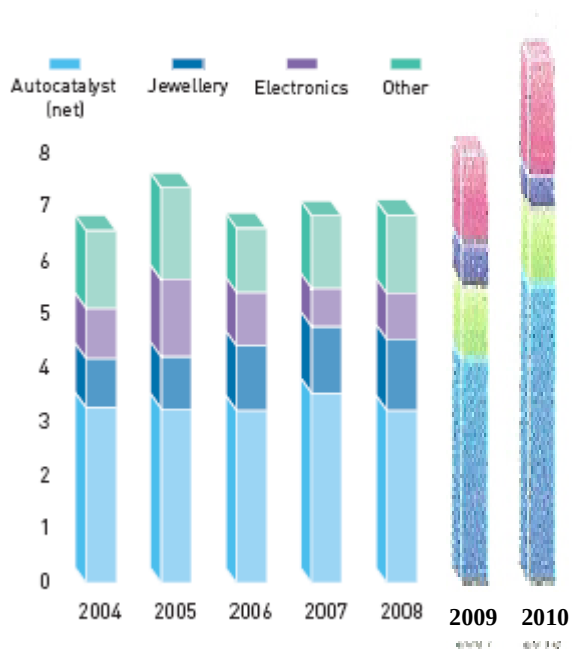
Παραγωγή Pd ανά περιοχή (σε εκ. ουγκιές)



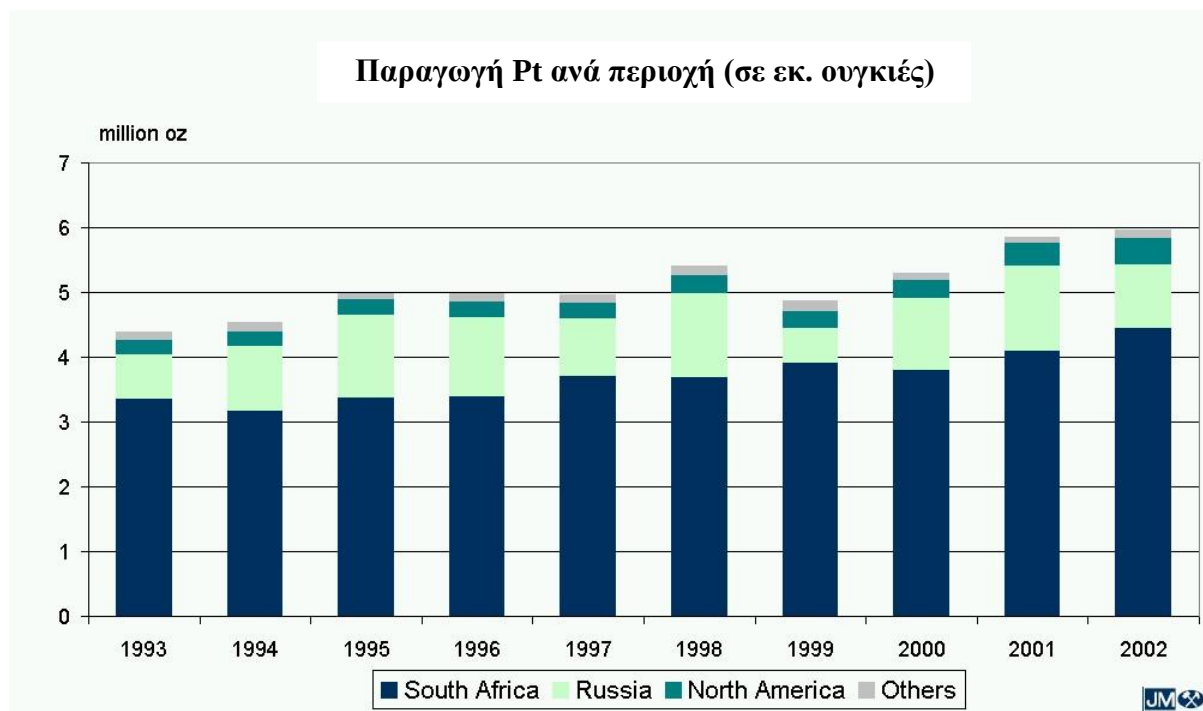
Διαγράμματα 1.1 & 1.2: Παγκόσμια παραγωγή Pd ανά περιοχή από το 1993 – 2010 σε εκατομμύρια ουγκιές (Johnson Matthey, 2011).



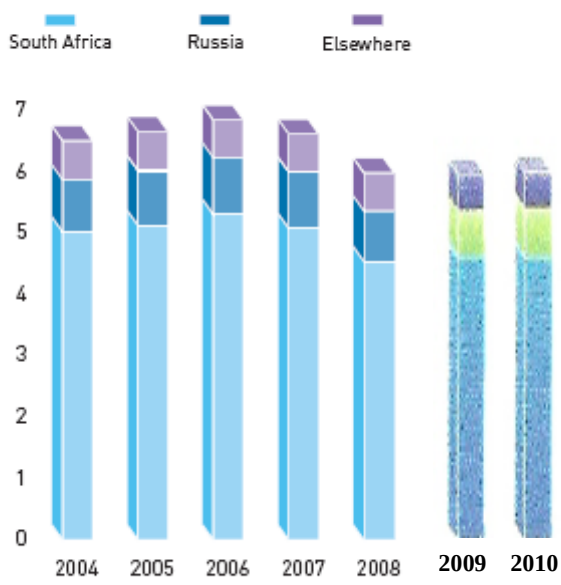
Ζήτηση σε Pd ανά εφαρμογή (σε εκ. ουγκιές)



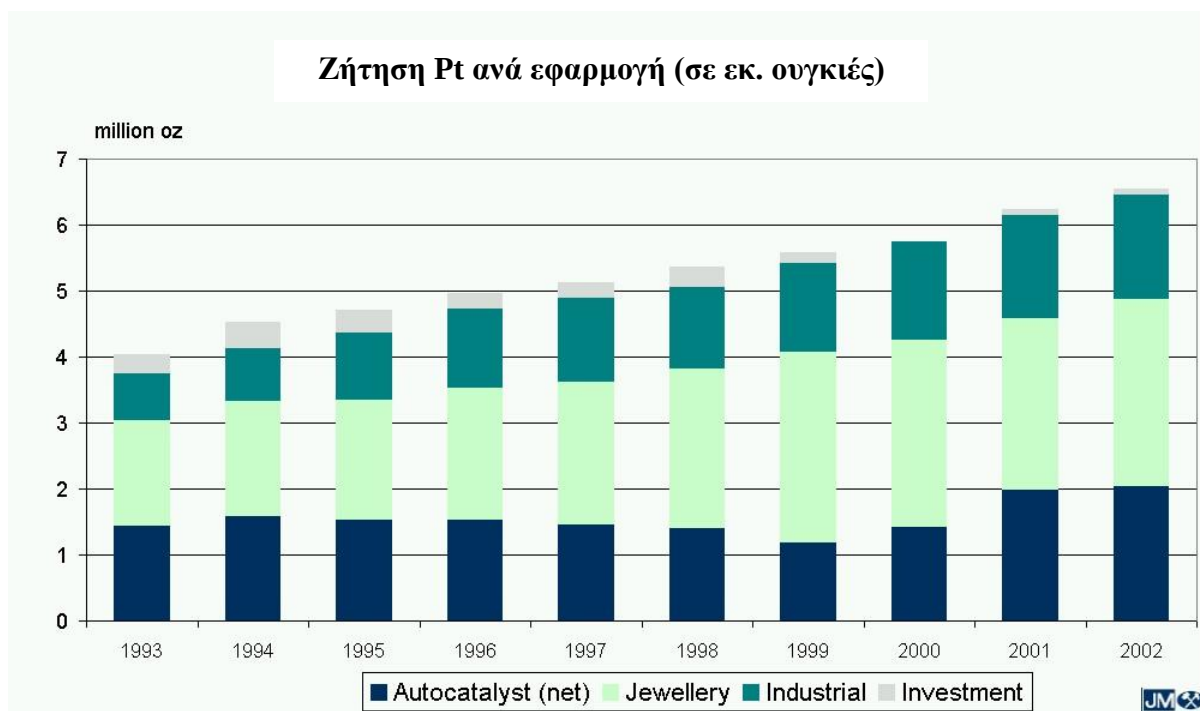
Διαγράμματα 1.3 & 1.4: Παγκόσμια ζήτηση σε Pd ανά εφαρμογή από το 1993 – 2010 σε εκατομμύρια ουγκιές (Johnson Matthey, 2011).



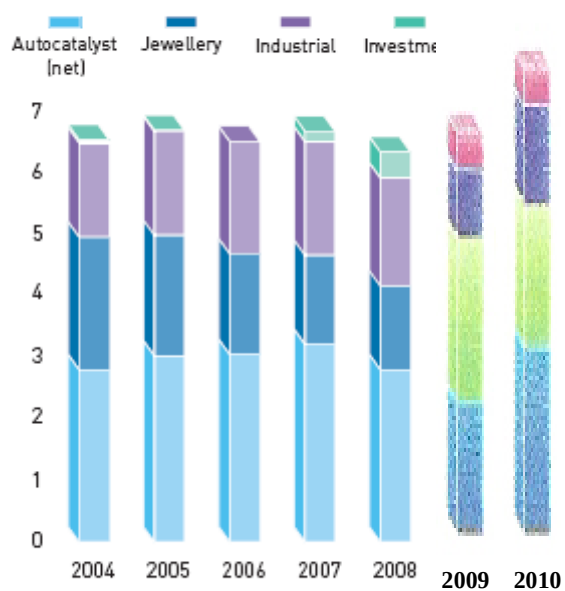
Παραγωγή Pt ανά περιοχή (σε εκ. ουγκιές)



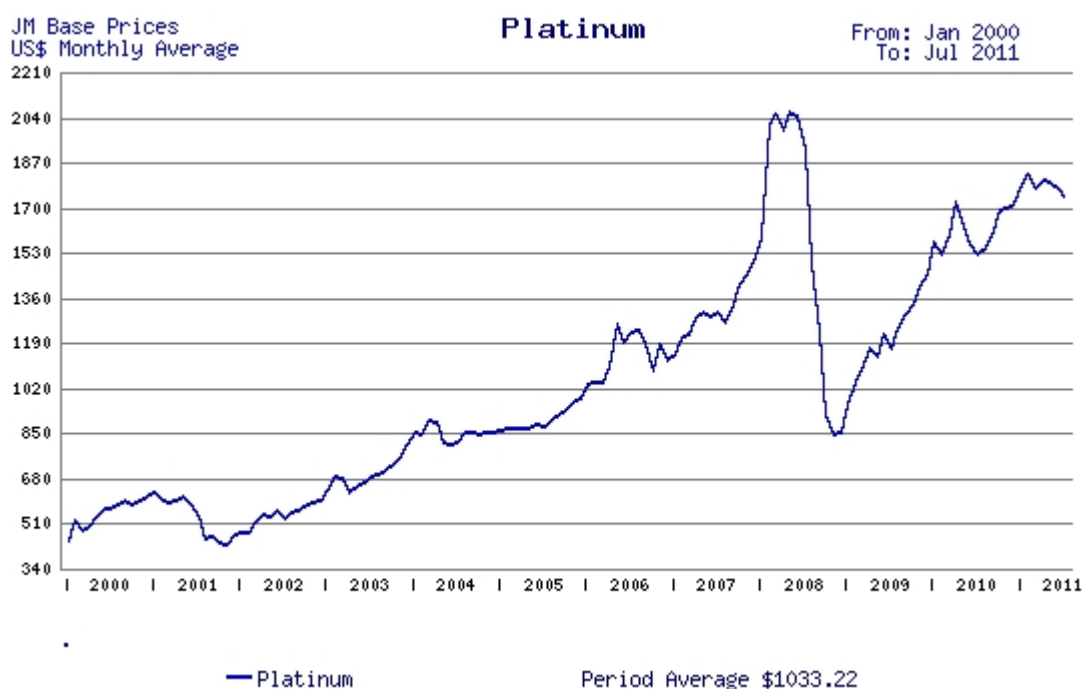
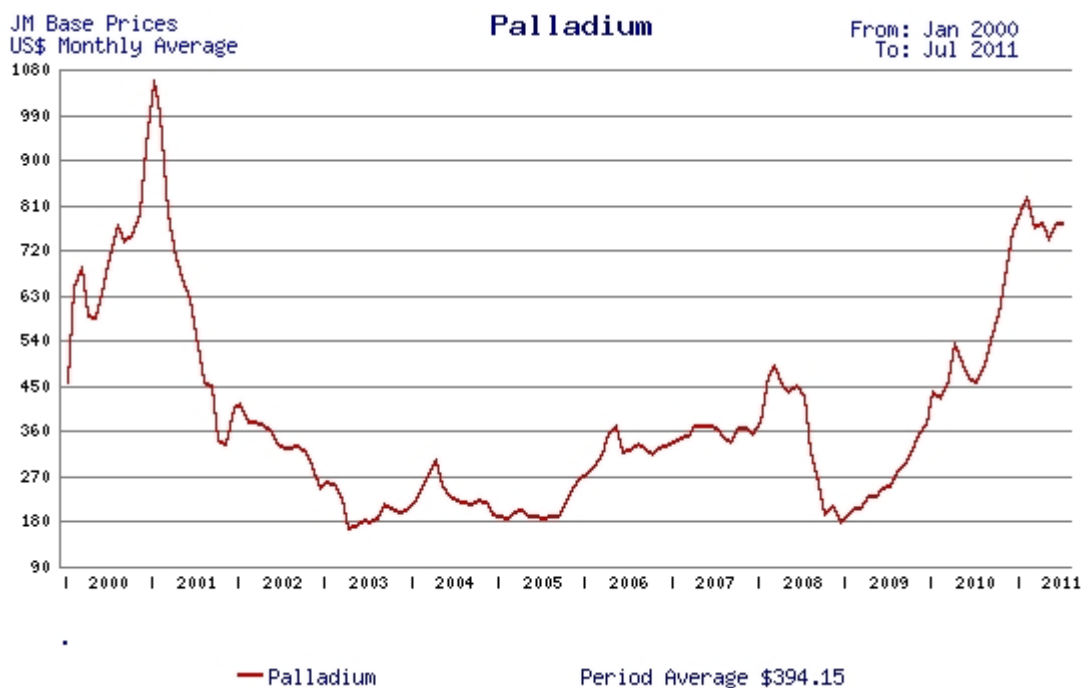
Διαγράμματα 1.5 & 1.6: Παγκόσμια παραγωγή σε Pt ανά περιοχή από το 1993 – 2010 σε εκατομμύρια ουγκιές (Johnson Matthey, 2011).



Ζήτηση Pt ανά εφαρμογή (σε εκ. ουγκιές)



Διαγράμματα 1.7 & 1.8: Παγκόσμια ζήτηση σε Pt ανά εφαρμογή από το 1993 – 2010 σε εκατομμύρια ουγκιές (Johnson Matthey, 2011).



Διαγράμματα 1.9 & 1.10: Μέση μηνιαία μεταβολή της τιμής του Pd και του Pt από 1/ 2000 – 7/ 2011. Μέση τιμή του Pd για την εν λόγω περίοδο 394,15 US \$/oz. Μέση τιμή Pt για την εν λόγω περίοδο: 1033,22 US \$/oz (Johnson Matthey, 2011).

1.2 Μεταλλοφορίες Pd και Pt

1.2.1 Γενικά

Στο γήινο φλοιό, ως κύρια πηγή των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου (P. G. E.) θεωρούνται τα υπερβασικά πετρώματα (δουνίτες, περιδοτίτες, χρωμιτίτες), σπάνια περιέχονται σε βασικά πετρώματα (γάββροι) και δεν συναντώνται σε όξινα πετρώματα. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον McDonald (1988), τα P.G.E. εντοπίζονται σε τρία βασικά περιβάλλοντα: (α) σε υπερβασικά πετρώματα εστρωμένων διεισδύσεων (π. χ. σύμπλεγμα Bushveld Νότιας Αφρικής), (2) σε προσχώσεις και (3) σε μεταλλοφορίες Cu πορφυρικού τύπου (μεταφορά και απόθεση των PGE μέσω υδροθερμικών ρευστών).

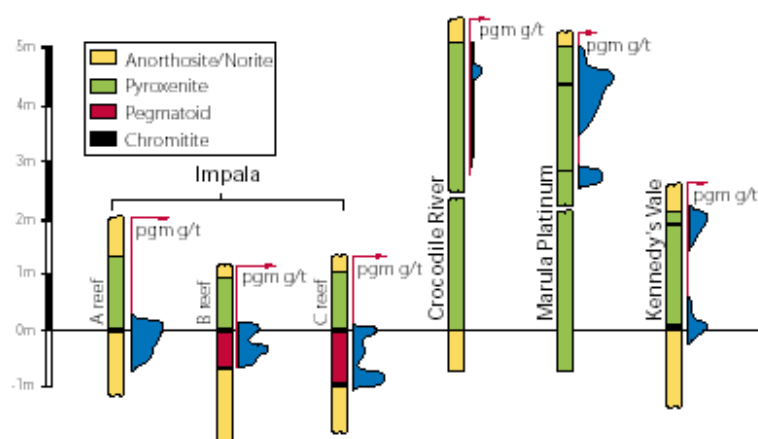
1.2.2 Εστρωμένες διεισδύσεις – το παράδειγμα του Bushveld

Πιο συγκεκριμένα, αν πάρουμε για παράδειγμα την περίπτωση του συμπλέγματος Bushveld, στη Νότια Αφρική, έχουμε μια ακολουθία από υπερβασικά πετρώματα (βρονζιτίτες, χαρτσβουργίτες, δουνίτες) στη βάση, έως βασικά στην επιφάνεια (γάββροι και νορίτες πλούσιοι σε Fe). Μεταξύ αυτών, παρεμβάλλονται χρωμιτικοί ορίζοντες (UG-2) και σε μικρότερο βάθος ο ορίζοντας Merensky. Αυτός συνίσταται από αδροκοκκώδη, πηγματιτικό, αστριούχο πυροξενίτη, ο οποίος περιέχει χρωμιτικά σώματα και θειούχα ορυκτά του Fe, Ni και Cu (μαγνητοπυρίτης, πετλανδίτης, χαλκοπυρίτης), πλούσια σε P.G.E. Σε κάθε περίπτωση τα P.G.E. συγκεντρώνονται μέσα ή κοντά στα χρωμιτικά σώματα (εικ. 1.1).

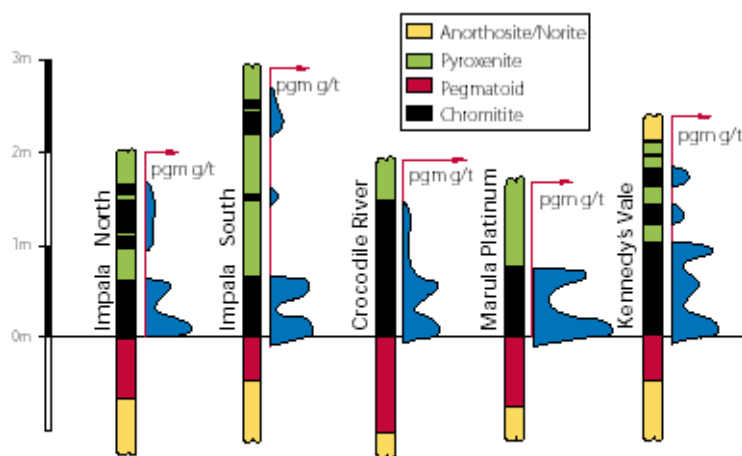
Η εξήγηση που δίνεται είναι η εξής: Με βάση πειραματικά δεδομένα έχει υπολογισθεί η μεταβολή της διαλυτότητας του θείου (S) κατά τη διάρκεια της κλασματικής κρυστάλλωσης στο σύμπλεγμα του Bushveld (Naldrett, 1989). Η κρυστάλλωση ενός μάγματος που αρχικά δεν ήταν κορεσμένο σε S, όπως στο σημείο A (βλέπε διάγραμμα 1.11), θ' ακολουθήσει τη διαδρομή AB και θα φτάσει σε κατάσταση κορεσμού στο σημείο B. Καθώς η κρυστάλλωση προχωρεί, συνεχίζεται και η απόθεση των θειούχων. Τα πρώτα θειούχα είναι πλουσιότερα σε P. G. E. σε σχέση με τα μεταγενέστερα, διότι λόγω της υψηλής τιμής του συντελεστή κατανομής των P. G. E. στα θειούχα, η εκχύμωση του μάγματος σε P. G. E. θα είναι πολύ μεγάλη. Ο κορεσμός σε S επιτυγχάνεται σαν αποτέλεσμα της συνεχιζόμενης κλασματικής κρυστάλλωσης (Naldrett, 1989).

Αν κατά την αρχική φάση κρυστάλλωσης του μάγματος, που βρίσκεται ακόμη στο πεδίο του ορθοπυρόξενου, διεισδύσει νέο πρωτογενές μάγμα, η απόθεση των θειούχων θα σταματήσει (δεν δημιουργείται κορεσμός σε S). Αν η κρυστάλλωση του μάγματος έχει προχωρήσει περισσότερο και έχει φτάσει στο στάδιο κρυστάλλωσης του πλαγιокλάστου, τότε η διείσδυση νέου πρωτογενούς μάγματος, θα δημιουργήσει ένα υβριδικό μάγμα και θ' αποτεθούν θειούχα

ορυκτά σε μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με τα πυριτικά. Επομένως, μ' αυτόν τον τρόπο θα σχηματιστούν στρώματα εμπλουτισμένα σε θειούχα ορυκτά Fe, Cu, Ni και φυσικά σε P, G, E (Naldrett, 1989).



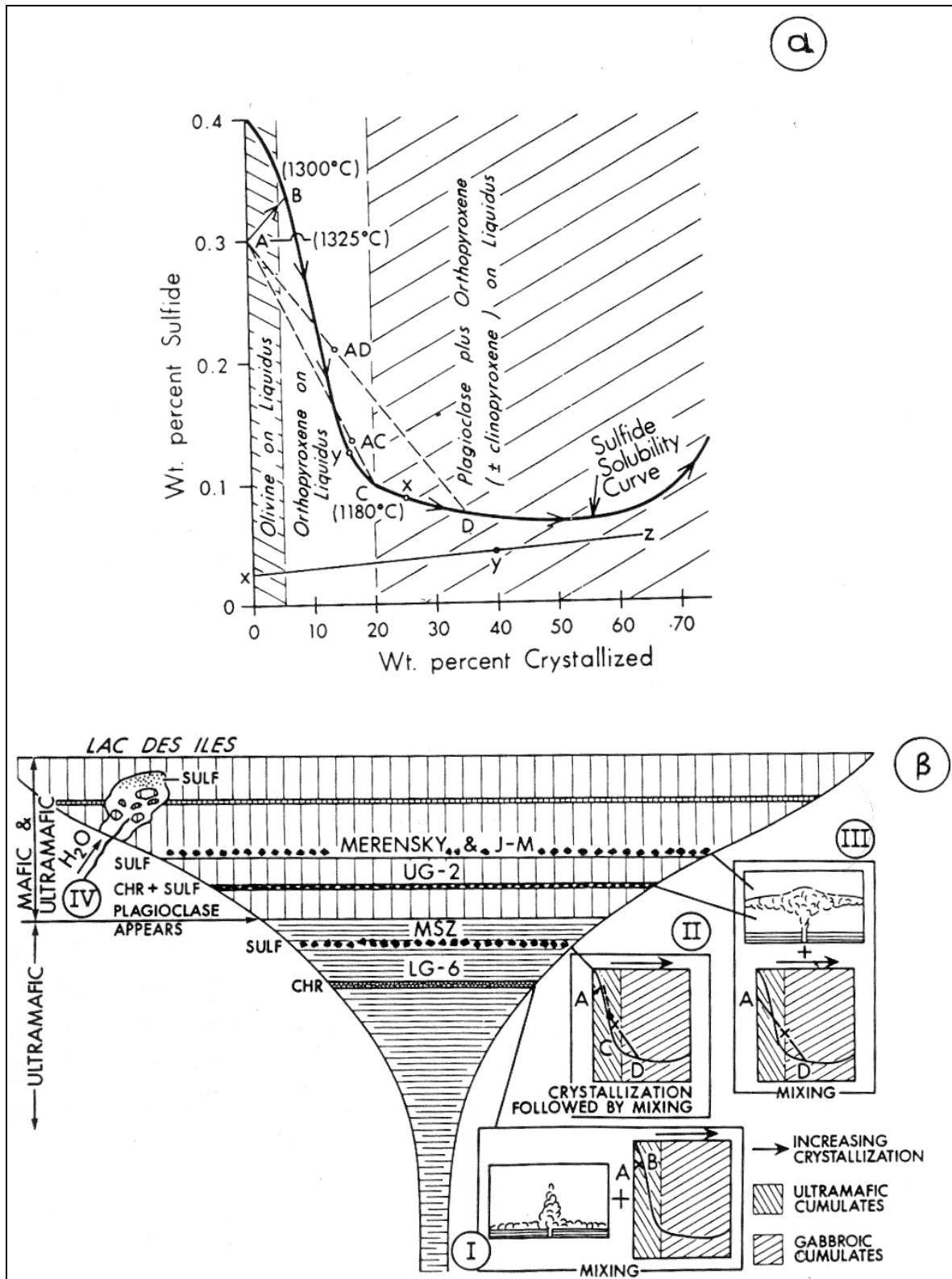
Typical Merensky Reef grade profiles
for different Implats areas



Typical UG2 Chromitite Layer grade profiles for
different Implats areas

Εικόνα 1.1: Η θέση των οριζόντων Merensky και UG-2 μέσα στις εστρωμένες διεισδύσεις υπερβασικών πετρωμάτων του συμπλέγματος Bushveld. Επίσης φαίνεται η υψηλή συγκέντρωση των P, G, E. σε g / t μεταλλεύματος κοντά και μέσα στα χρωμιτικά σώματα (πηγή:

www.implats.co.za)



Διάγραμμα 1.11: α) Η μεταβολή της διαλυτότητας του θείου (S) σε σχέση με την κλασματική κρυστάλλωση του μάγματος και β) ο ρόλος της σύστασης των μαγμάτων κατά την ανάμιξη στο σχηματισμό οριζόντων πλούσιων σε πλατινοειδή (Naldrett, 1989).

1.2.3 Μεταλλοφορίες πορφυρικού τύπου

1.2.3.1 Γενικά – Γεωτεκτονικό περιβάλλον

Οι μεταλλοφορίες πορφυρικού τύπου οφείλουν το όνομά τους στη χωρική και γενετική τους σχέση με πορφυρικές διεισδύσεις. Αυτές χαρακτηρίζονται από συγκεντρώσεις φαινοκρυστάλλων, αποτελούμενες από ένα ή περισσότερα ορυκτά, όπως είναι ο χαλαζίας, οι καλιούχοι άστριοι, τα πλαγιόκλαστα, η κεροσίλβη και ο βιοτίτης (σπανιότερα ως φαινοκρύσταλλοι απαντώνται πυρόξενοι και ολιβίνης), μέσα σε μια λεπτόκοκκη κύρια μάζα (πορφυρικός ιστός).

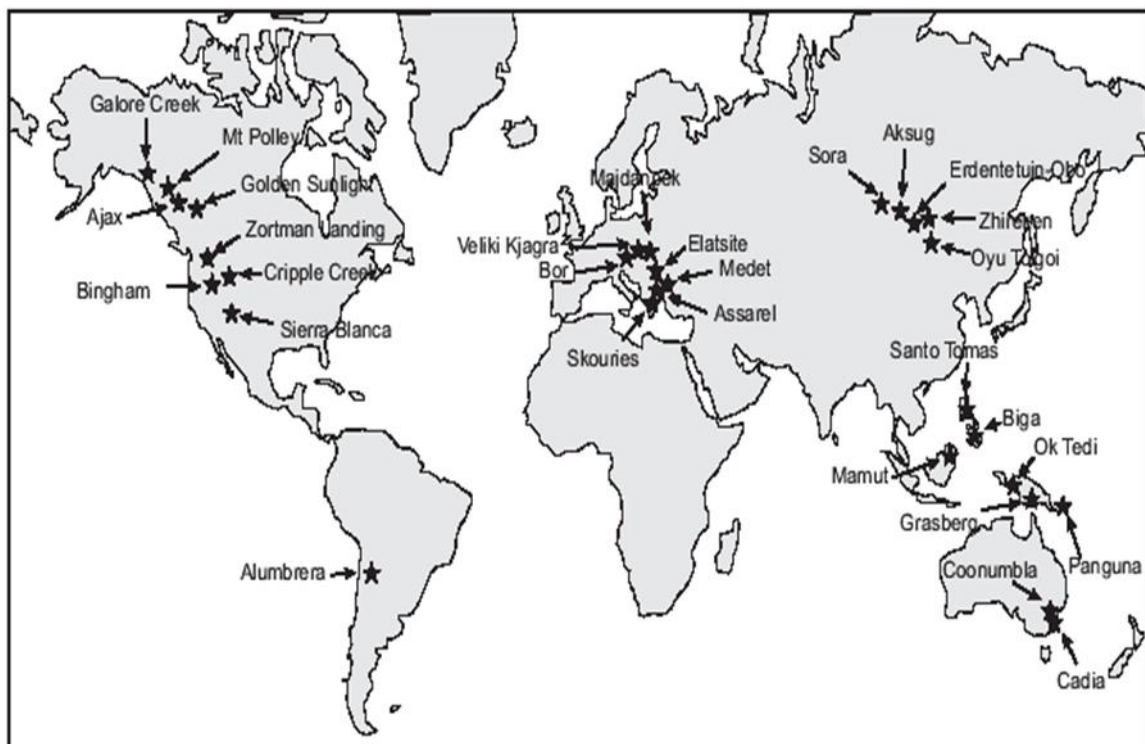
Τα πορφυρικά συστήματα (Porphyry-type systems) φιλοξενούνται μέσα σε μαγματικές διεισδύσεις σε βάθη μεγαλύτερα ή ίσα του 1 km. Έχει αναφερθεί μέσο βάθος 3,6 km για πορφυρικά κοιτάσματα Cu-Mo, κυρίως στον ανατολικό Ειρηνικό, και μέσο βάθος 1 km για πορφυρικά κοιτάσματα Cu-Au στο νοτιοδυτικό Ειρηνικό. Οι πορφυρικές διεισδύσεις και οι συνδεόμενες μεταλλοφορίες, τοποθετούνται στο φλοιό κατά τη διάρκεια μαγματικής δραστηριότητας, που συνδέεται με τη δημιουργία μαγματικών τόξων (magmatic arcs) σε ζώνες υποβύθισης – συγκλίνοντα περιθώρια πλακών (subduction zones – convergent plate margins) (εικ. 1.3 και 1.4).

Πάντως, τα τελευταία χρόνια, η άποψη ότι τα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου σχηματίζονται αποκλειστικά σε νησιωτικά τόξα – ζώνες υποβύθισης, αρχίζει να εγκαταλείπεται (Richards, 2003). Μεγάλα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου, όπως τα Bingham (Utah, Η.Π.Α.) και Grasberg (Νέα Γουινέα: Ινδονησία), παρόλο που συνδέονται με σύγκλιση πλακών, δεν βρίσκονται σε περιοχές σταθερής υποβύθισης και ηφαιστειότητας τόξου (Sinclair, 2007). Επίσης το κοιτάσμα Climax (Βρετανική Κολομβία, Καναδάς) αναπτύσσεται σε γεωτεκτονικό καθεστώς μεταξύ συμπίεσης και εφελκυσμού (Keith et al., 1993). Στο κεφάλαιο 4 (προέλευση μετάλλων) και στο τμήμα εκείνο που γίνεται αναφορά στο ρόλο της υποβυθιζόμενης ωκεάνιας λιθοσφαιρικής πλάκας, καταδεικνύεται ότι ένα πορφυρικό σύστημα μπορεί ν' αναπτυχθεί, και μετά την ολοκλήρωση της υποβύθισης, κατά το στάδιο της σύγκρουσης.

Η σύσταση των πετρωμάτων, που συνιστούν τις πορφυρικές διεισδύσεις, ποικίλει από γρανιτική σε διοριτική και σπάνια γαββρική, και προέρχονται από την κρυστάλλωση ασβεσταλκαλικού έως αλκαλικού μάγματος. Τα μάγματα που δίνουν γένεση στους πορφύρες, πιστεύεται ότι είναι σχετικά πλούσια σε νερό, όπως αυτό φαίνεται από την παρουσία ένυδρων ορυκτών φάσεων. Τέτοιες είναι για παράδειγμα οι αμφίβολοι και ο βιοτίτης, των οποίων η σταθερότητα απαιτεί, τουλάχιστον, μια περιεκτικότητα του τήγματος σε νερό, της τάξης του 3% κατά βάρος (Holland 1972, Burnham 1979). Παρόλα ταύτα αυτή η περιεκτικότητα σε νερό δεν

ξεπερνάει το 5% κατά βάρος, εξαιτίας της ταυτόχρονης παρουσίας φαινοκρυστάλλων πλαγιокλάστων (Gill 1981). Η απελευθέρωση ρευστής φάσης όταν το τήγμα φτάνει σε κατάσταση κορεσμού, συμβάλλει στη μεταφορά και απόθεση των μετάλλων.

Τις τρεις τελευταίες δεκαετίες διαπιστώθηκε, ότι κοιτάσματα πορφυρικού Cu φιλοξενούνται σε αλκαλικής σύστασης μαγματικά πλουτώνια πετρώματα (βλέπε μονζονίτες, συηνίτες κτλ), όπως συμβαίνει και στις Σκουριές, παρουσιάζονται εμπλουτισμένα σε Au, Pd και Pt (Finch et al., 1983, Werle et al., 1984). Τα εν λόγω κοιτάσματα θεωρείται ότι σχηματίστηκαν σε περιβάλλον σύγκλισης λιθοσφαιρικών πλακών, σε μια περιοχή πίσω από το τόξο (νησιωτικό – ηφαιστειακό), όπου επικρατούσαν εφελκυστικές τάσεις. Τότε ή αμέσως μετά υπήρξε άνοδος βασαλτικού μάγματος, ασβεσταλκαλικής σύστασης, πλούσιου σε Fe, Ni, Cu και P. G. E., από μια εστία μερικής τήξης του ανώτερου μανδύα. Η οξειδωτική φύση αυτών των μαγμάτων δεν επιτρέπει την κλασματική κρυστάλλωση των θειούχων και έτσι τα μέταλλα αυτών, είναι διαθέσιμα για μεταφορά μέσω μαγματικών – υδροθερμικών ρευστών στο περιβάλλον του πορφύρη (Thompson, 2001).

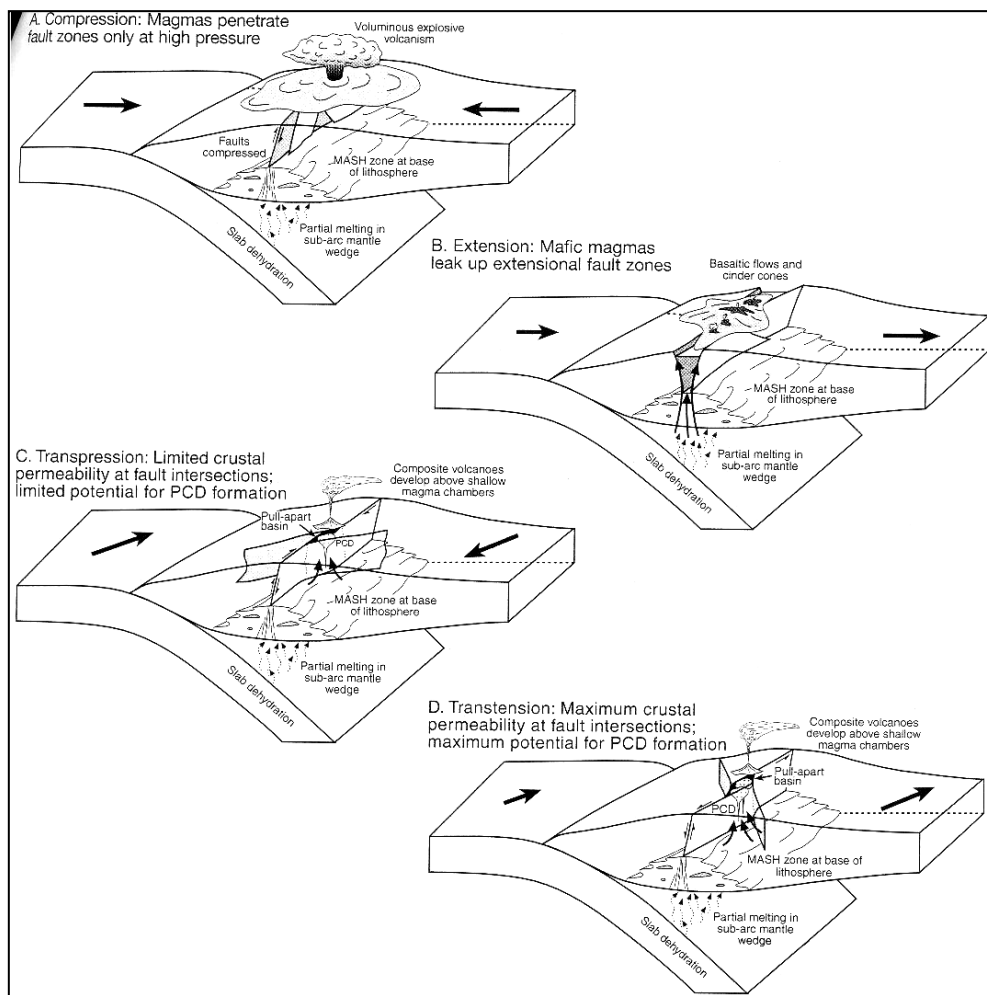


Εικόνα 1.2: Παγκόσμιος χάρτης με σημειωμένες τις γεωγραφικές θέσεις εμφάνισης των μεγαλύτερων κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου Cu-Au/Mo (Economou-Eliopoulos, 2005).

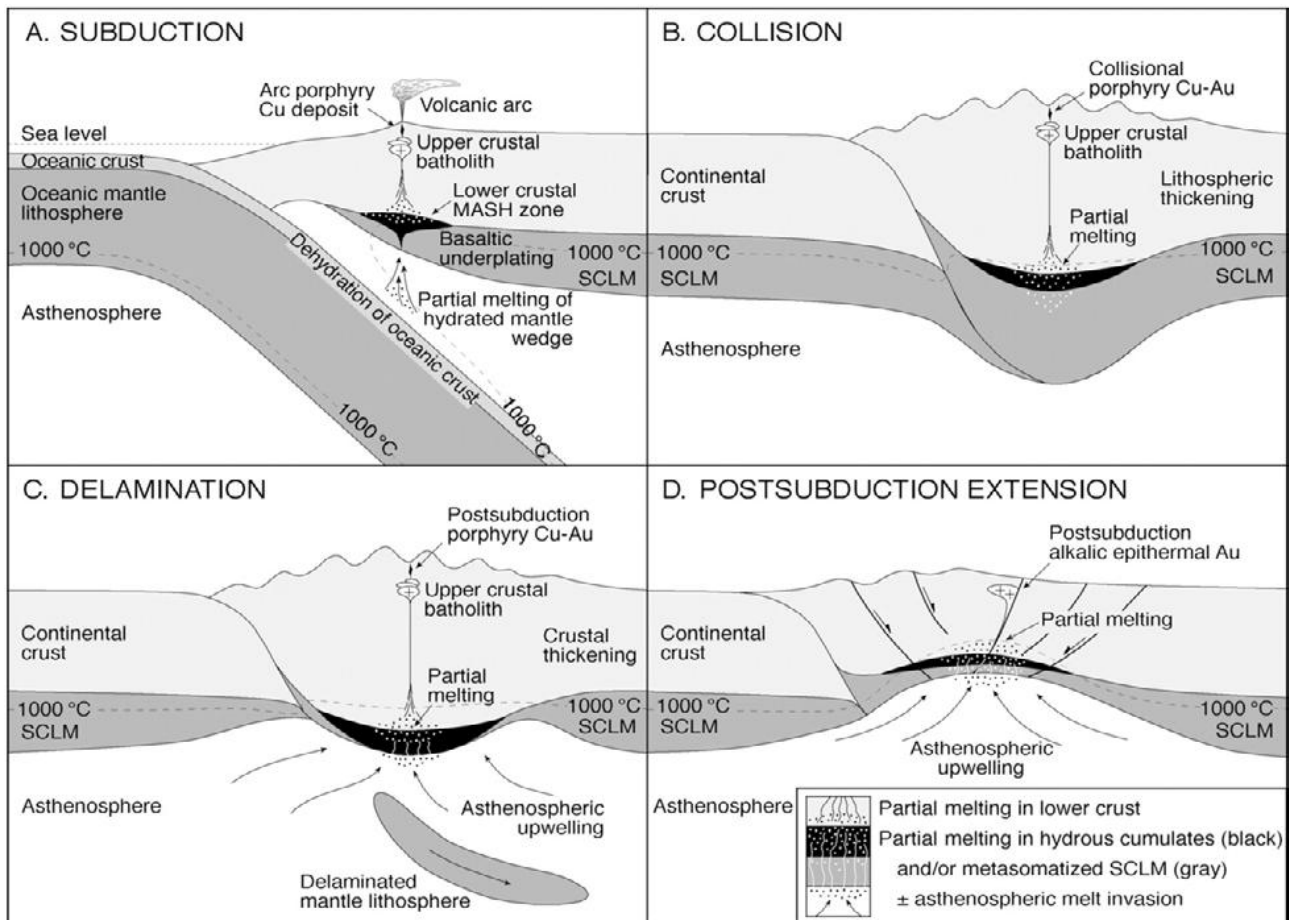
Πίνακας 1.2: Συγκριτικός πίνακας κοιτασμάτων πορφυρικού Cu ανά τον κόσμο (¹ Sotnikov et al., 2001, ² Cabri, 1981, ³ Economou – Eliopoulos & Eliopoulos, 2000, ^{4,5} Tarkian & Stribrny, 1999 και ⁶ Mutschler et al., 1985).

Περιοχή	Τύπος Διείσδυσης	Ηλικία	Δείγμα	Pd (ppb)	Pt (ppb)	Au (ppb)	Se (ppm)	Te (ppm)	Cu wt%	Mo wt%	Pd/Pt
Ρωσία											
Sora ¹	Καλιούχος - ασβεσταλκαλική	Δεβόνιο	C-3	48	94	120	20,9	0,1	1,15	29	0,51
Sora ¹			C-4	52	110	110	16	<0,1	14,4	0,08	0,05
Aksug ¹	ασβεσταλκαλική	Δεβόνιο	4T/2	62	96	5450	109	<0,1	19,65	0,1	0,65
Aksug ¹			4T/3	83	76	2740	97	0,2	10,2	1,4	1,09
Zhireken ¹	Καλιούχος - ασβεσταλκαλική	Ιουρασικό	S-0508g	684	299	139	108	0,6	2,7	24	2,29
Ryabinovoje ²				32	88	720	b.d.l.		58,8		0,36
Μογγολία											
Erdenetuin – Obo ¹	ασβεσταλκαλική	Τριαδικό	S-0572	20	33	74	16	<0,1	0,06	0,03	0,61
Αρμενία											
Kadzharan ²				24	84	3400			31,7		0,29
Ελλάδα											
Σκουριές ³		Μειόκαινο	C.Sk.Po.F	2400	40	22000	190	18,5	21	b.d.l.	60
Βουλγαρία											
Elacite ⁴		Κρητιδικό	n = 1	1900	72	27000			26,4		26,4
Elacite ⁴			n = 1	760	170	7600			19		4,5
Μαλαισία											
Mamut ⁵				13190	470	15250			20,35		3
Βρετανική Κολομβία (Καναδάς)											
Allard, La plana ⁶	Ισχυρά αλκαλική		n = 3	2320	3935	1740		0,4	27		0,6
Copper King Mine ⁶	Ισχυρά αλκαλική		n = 2	2660	912	440		7	31,5		0,7

b.d.l. = below detection limit = κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.



Εικόνα 1.3: Παραλλαγές του βασικού μοντέλου (περίπτωση A) σύγκλισης λιθοσφαιρικών πλακών. Στην περίπτωση A αναπτύσσονται ρηξιγενείς ζώνες συμπίεσης (ανάστροφα ρήγματα) παράλληλα προς το τόξο. Τα μάγματα που δημιουργούνται στη μανδυακή σφήνα, κοντά στη βάση της λιθόσφαιρας, αλληλεπιδρούν μ' αυτήν, μέσα από τις διαδικασίες της τήξης, της αφομοίωσης και της ομογενοποίησης. Επιτρέπεται η άνοδος στην επιφάνεια μόνο των μαγμάτων, που βρίσκονται κάτω από καθεστώς υπερπίεσης. Στην περίπτωση B, πίσω από το τόξο επικρατεί ένα εφελκυστικό καθεστώς (διαστολή του φλοιού), που επιτρέπει την εύκολη άνοδο βασαλτικών μαγμάτων στην επιφάνεια. Αυτή η περίπτωση είναι συμβατή με την ανάπτυξη πορφυρικού κοιτάσματος πλούσιου σε P. G. E. Οι περιπτώσεις C και D χαρακτηρίζονται από περιοχές του φλοιού στις οποίες επικρατεί κατά θέσεις εφελκυσμός και συμπίεση. Ο πρώτος βοηθά τα μάγματα ν' ανέλθουν σε μικρά βάθη του φλοιού, όπου παραμένουν σε μια κατάσταση ουδέτερης πλευστότητας έως ότου λόγω συμπίεσης (αλλαγή στο τεκτονικό καθεστώς) εξέλθουν στην επιφάνεια (Richards & Tosdal, 2001).



Εικόνα 1.4: Απεικόνιση διαδικασιών ανάπτυξης κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου, ανάλογα με το γεωτεκτονικό καθεστώς (Richards, 2009). Παράλληλα με την προηγούμενη εικόνα (1.3), εδώ καταδεικνύεται ότι είναι δυνατόν ν' αναπτυχθούν κοιτάσματα πορφυρικού τύπου και σε γεωτεκτονικά καθεστώτα, όπου δεν έχουμε ενεργή υποβύθιση (περιπτώσεις B: Collision = Σύγκρουση, C: Delamination = Απολέπτυνση λιθοσφαιρικού μανδύα και D: Postsubduction extension = εφελκυστικό καθεστώς μετά την υποβύθιση).

Επεξηγήσεις χρησιμοποιούμενων όρων στ' αγγλικά:

MASH zone: Ζώνη Τήξης (Melting) – Αφομοίωσης (Assimilation) και Ομογενοποίησης (Homogenisation)

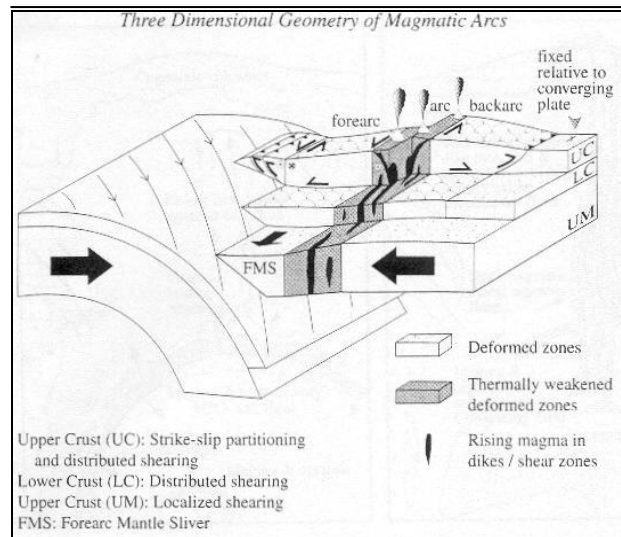
SCLM: SubContinental Lithospheric Mantle = Υποηπειρωτικός λιθοσφαιρικός μανδύας

Partial melting = Μερική τήξη

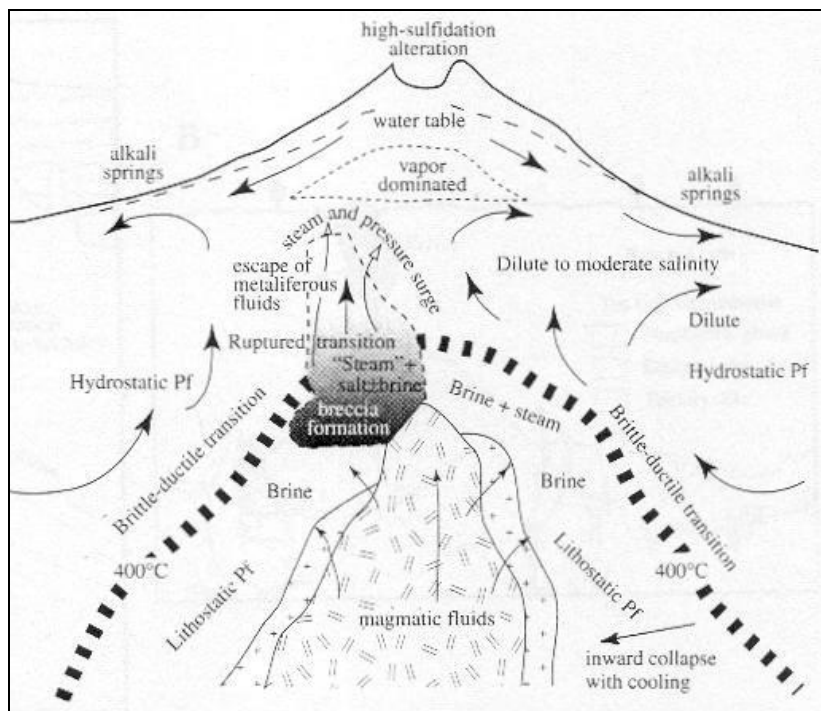
Asthenospheric upwelling = άνοδος ασθenoσφαιρικού υλικού

Asthenospheric melt invasion = εισβολή ασθenoσφαιρικού υλικού

Delaminated mantle lithosphere = Απολεπτυσμένη και αποκομμένη μανδρακή λιθόσφαιρα



Εικόνα 1.5: Τρισδιάστατη γεωμετρία ενός μαγματικού τόξου που σχηματίζεται σε πλαγίως συγκλίνοντα περιθώρια λιθοσφαιρικών πλακών. Ένδρα μάγματα σχηματίζονται στη μανδυακή σφήνα και διεισδύουν στην υπερκείμενη λιθόσφαιρα κατά μήκος ευρέων ζωνών τεκτονικής παραμόρφωσης (Blanquat et al., 1998).



Εικόνα 1.6: Μοντέλο πορφυρικού κοιτάσματος (Fournier, 1999). Η αλλαγή των φυσικοχημικών συνθηκών (μεταβολή πίεσης, σταδιακή ψύξη των υδροθερμικών ρευστών, αυξομειώσεις στην τιμή του pH, μεταβολές στη διάχυση του οξυγόνου και του θείου) είναι βασικής σημασίας για την απόθεση του μεταλλικού φορτίου των υδροθερμικών ρευστών (Richards & Tosdal, 2001).

1.2.3.2 Υδροθερμικά ρευστά – Μεταλλογένεση – Εξαλλοιώσεις

Η ένυδρη φύση του τήγματος προέρχεται από τη μαγματογένεση σε περιβάλλον τόξου, όπου το νερό μεταφέρεται στον ανώτερο μανδύα μέσω της υποβύθισης του ωκεάνιου φλοιού. Ο ωκεάνιος φλοιός κατέρχεται έως ένα βάθος περίπου 100 Km και υφίσταται αφυδάτωση, επιδρώντας στην υπερκείμενη μανδυακή σφήνα, που υφίσταται μετασωμάτωση μέσω ενυδάτωσης. Μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες για την απελευθέρωση ένυδρων βασαλτικών μαγμάτων μέσω αποσυμπίεσης τήγματος (Hamilton 1981, Arculus 1994).

Καθώς αυτά τα μάγματα ανεβαίνουν προς την επιφάνεια, ένας συνδυασμός από διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της αποσυμπίεσης και της κρυστάλλωσης των άνυδρων ορυκτών φάσεων, οδηγεί σε μια μείωση της διαλυτότητας των πτητικών ενώσεων και σε μια αύξηση της ποσότητας αυτών στο υπολειμματικό πυριτικό τήγμα, που τελικά οδηγεί σε κορεσμό (Burnham 1967, 1979, Whitney 1975). Σ' αυτό το σημείο μια ξεχωριστή πτητική φάση απελευθερώνεται, η οποία συγκεντρώνεται στην οροφή του μαγματικού θαλάμου. Σε ασβεσταλκαλικά έως αλκαλικά μάγματα τόξου, αυτή η πλούσια σε νερό πτητική φάση θα περιέχει, επίσης, άλλα υδατοδιαλυτά πτητικά συστατικά όπως είναι ενώσεις του Cl και του S. Ανάλογα με το βάθος (πίεση) της τοποθέτησης του μάγματος, αυτή η αρχική πτητική φάση, μπορεί να είναι είτε (1) ένα υψηλής πίεσης, ομογενές, υπερκρίσιμο ενυδατωμένο ρευστό με αλατότητα 2 – 10 % κ. β. ισοδ. NaCl ή σε μικρότερα βάθη (περίπου πάνω από τα 5 Km) (2) δυο χωριστές (μη αναμειγνυόμενες) ρευστές φάσεις, εκ των οποίων η μια έχει χαμηλή αλατότητα και η άλλη υψηλή (>30% κ. β. ισοδύναμο NaCl) (Burnham 1979, Cline and Bodnar 1991, Shinohara 1994, Gustafson and Quiroga 1995, Hedenquist and Richards 1998, Hedenquist et al 1998). Αυτές οι ρευστές φάσεις μπορούν να μεταφέρουν βασικά και πολύτιμα μέταλλα ως σύμπλοκες ενώσεις με Cl ή S (Candela and Holland 1984, 1986, Williams et al. 1995, Gammons and Williams-Jones 1997, Loucks and Mavrogenes 1999).

Η απελευθέρωση της ρευστής φάσης από το μάγμα, απαραίτητα, συνεπάγεται μια μεγάλη μεταβολή του όγκου (Phillips, 1973, Burnham, 1979, Burnham & Ohmoto, 1980). Ανάλογα με το καθεστώς των τάσεων, τη δομή και την περατότητα των υπό παραμόρφωση περιβαλλόντων πετρωμάτων, αυτή η αλλαγή στον όγκο του μάγματος, μπορεί να οδηγήσει σε μια εκτεταμένη λατυποποίηση – διάρρηξη της οροφής του μαγματικού θαλάμου. Ακόμη μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη διαρρήξεων, προς την επιφάνεια, κατά μήκος ζωνών διάρρηξης. Μέσα σ' αυτές τις διαρρήξεις είναι δυνατό ν' αποτεθεί το μεταλλικό φορτίο των υδροθερμικών ρευστών. Πρόσφατα (Gruen et al., 2010), το ευρύ δίκτυο φλεβών, διαφόρων τύπων και διευθύνσεων, στο κοίτασμα του Bingham, που εκτείνεται πέρα από τις πορφυρικές διεισδύσεις, αποδόθηκε σε διαστολή των πετρωμάτων λόγω της πίεσης των ρευστών, καθώς διαχωρίζονται από τον

υποκείμενο ένυδρο μαγματικό θάλαμο. Δηλαδή, σύμφωνα με τους Gruen et al. (2010), η αιτία της διάρρηξης των πετρωμάτων δεν είναι η μεταβολή του όγκου, λόγω της αποδέσμευσης των ρευστών από το μάγμα, αλλά η πίεση που αυτά ασκούν στα περιβάλλοντα πετρώματα.

Η περατότητα της στήλης των πετρωμάτων, μεταξύ της οροφής του μαγματικού θαλάμου και της επιφάνειας, διατηρείται, όσο οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι τέτοιες, ώστε να ωθούν τα μαγματικά – υδροθερμικά ρευστά προς την επιφάνεια. Όταν αυτά τα ρευστά σταματήσουν να ρέουν και αρχίσει η κρυστάλλωση των ορυκτών, η περατότητα μειώνεται δραστικά. Στην περίπτωση του χαλαζία, αποτίθεται από τα υδροθερμικά ρευστά μεταξύ 700 και 500 °C, ενώ επαναδιαλύεται σε υδροθερμικά ρευστά χαμηλότερων θερμοκρασιών (350 με 500 °C), με αποτέλεσμα οι διαρρήξεις να μην κλείνουν, ευνοώντας την κίνηση των ρευστών.

Υδροθερμικά ρευστά αποχωρισθέντα από το μάγμα σε μαγματικές θερμοκρασίες, αρχικά, βρίσκονται σε ισορροπία μ' αυτό και τις ορυκτολογικές του φάσεις. Γι αυτό οι εξαλλοιώσεις υψηλών θερμοκρασιών αποτελούνται από ορυκτά όπως: χαλαζίας, καλιούχος άστριος, βιοτίτης, ανυδρίτης και μαγνητίτης (Lowell & Guilbert, 1970, Gustafson & Hunt, 1975). Μαζί με τα παραπάνω ορυκτά, αποτίθενται θειούχα ορυκτά βασικών μετάλλων όπως είναι ο χαλκοπυρίτης, ο βορνίτης και ο μολυβδαινίτης με σιδηροπυρίτη, είτε διάσπαρτα είτε ως λεπτά, κυματιστά, πλαστικά παραμορφωμένα φλεβίδια. Αυτά τα σχετικά πρώιμα φλεβίδια ονομάστηκαν από τους Gustafson και Hunt τύπου A και, συνήθως, τέμνονται από πορφυρικές αποθέσεις. Μεταγενέστερα φλεβίδια, τύπου B, χαρακτηρίζονται από πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλαζία, μολυβδαινίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς και από ίσια τοιχώματα. Τα ίσια τοιχώματα και η δομή των ορυκτών που συνιστούν τα φλεβίδια τύπου B δείχνουν ότι σχηματίστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, εν συγκρίσει με τα φλεβίδια τύπου A (μετάβαση από την πλαστική στη θραυστιγενή παραμόρφωση, λόγω πτώσης της θ). Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι, σε κοιτάσματα πορφυρικού τύπου Cu-Mo, τα οποία αναπτύσσονται σε μεγαλύτερα βάθη (> 3 km), όπως τα Bingham Canyon (Utah, Η.Π.Α.) και Butte (Montana, Η.Π.Α.), έχουν βρεθεί χαλαζιακές βλέβες τύπου E.D.M. (→ Early Dark Micaceous), προγενέστερες των τύπου A και B, αποτελούμενες από βορνίτη, χαλκοπυρίτη και μαρμαρυγίες (κυρίως βιοτίτης). Οι εν λόγω φλέβες αποτελούν απόδειξη πρώιμης απόθεσης Cu, υπό μαγματικές συνθήκες: $500 \leq \theta \leq 650$ °C και $P \approx 625$ bars (Redmond et al., 2010).

Καθώς το υψηλής θερμοκρασίας αποχωρισθέν ρευστό απομακρύνεται από το μητρικό μάγμα, ανυψώνεται εξαιτίας της άνωσης και αρχίζει να ψύχεται. Υπάρχουν δυο δυνατές περιπτώσεις όσον αφορά την περαιτέρω πορεία του:

1. Αν το ρευστό είναι ομογενές και υπερκρίσιμο, τότε λόγω της ψύξης, μόλις φθάσει τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη γραμμή «solvus» θα διαχωριστεί σε δυο φάσεις μια

υγρή και μια αέρια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα περαιτέρω αύξηση του όγκου των αερίων και οδηγεί σε πρόσθετη διάρρηξη και λατυποποίηση της οροφής του μαγματικού θαλάμου. Επίσης, ο διαχωρισμός των φάσεων μπορεί να συμβεί και λόγω απότομης πτώσης της πίεσης, εξαιτίας μεταβολής του λιθοστατικού φορτίου (Fournier, 1999).

2. Το θείο σε υψηλής θερμοκρασίας ρευστά είναι διαλυμένο ως SO_2 . Έτσι μπορεί ν' αντιδράσει με το νερό και να δώσει H_2S και H_2SO_4 (Burnham, 1979).

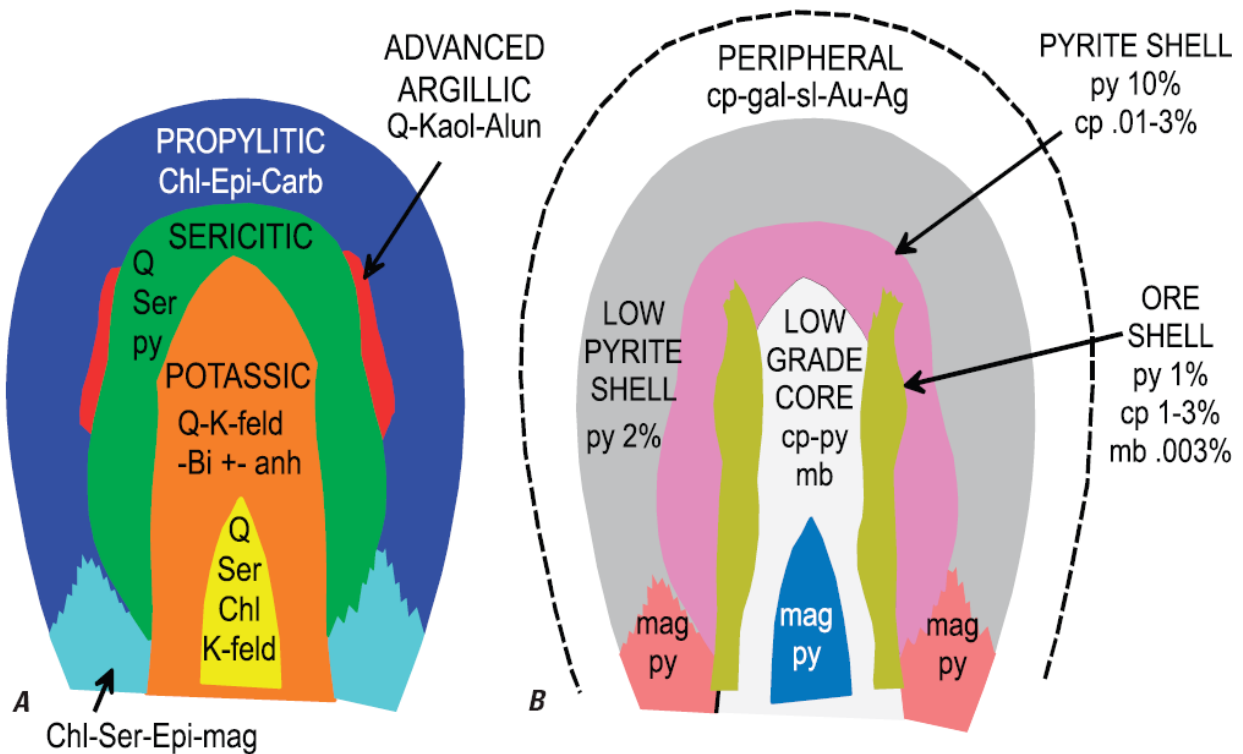
Αυτές οι διαδικασίες γεννούν νέες μεταλλοφόρες φλέβες και λατυποπαγή σε επαφή με ορυκτά εξαλλοιώσεων σταθερά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και pH. Ιδιαίτερα, μια αύξηση στη δράση του SO_2 του ρευστού μπορεί να οδηγήσει σε απόθεση ανυδρίτη και απελευθέρωση περισσότερου οξέος, ως HCl (Burnham, 1979). Σε περιβάλλοντα πετρώματα πλούσια σε άστριους η δράση των οξέων δημιουργεί ορυκτά εξαλλοιώσης όπως ο λεπτόκοκκος μαρμαρυγίας και ο χαλαζίας (φυλλοπυριτική εξαλλοίωση: Lowell & Guilbert, 1970). Επιπροσθέτως, όσο περισσότερο H_2S διαφεύγει της ρευστής φάσης, έχουμε απόθεση θειούχων, σε φλέβες τύπου D. Αυτές είναι αδρόκοκκες, καλά διαχωρισμένες και περιβάλλονται από άλω εξαλλοιώσης (Gustafson & Hunt, 1975).

Οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Cu εντοπίζονται κοντά στο όριο της καλιούχου με τη φυλλοπυριτική εξαλλοίωση και αυτό αντικατοπτρίζει την αυξημένη δράση του H_2S στο ρευστό σαν αποτέλεσμα της διαφυγής SO_2 . Η ζώνη φυλλοπυριτικής εξαλλοιώσης, συνήθως, παρατηρείται σαν ένα κέλυφος που περιβάλλει τον καλιούχο πυρήνα του πορφυρικού συστήματος. Η διάμετρος του κελύφους κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέτρα ως μερικά χιλιόμετρα (Lowell & Guilbert, 1970).

Ο διαχωρισμός της πτητικής φάσης, από ένα μαγματικό ρευστό, δύναται να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός ατμού χαμηλής πυκνότητας, πλούσιου σε SO_2 , HCl , HF και CO_2 . Η ψύξη και η συμπύκνωση τέτοιων ρευστών, σε μικρά βάθη, προκαλεί τον αποχωρισμό οξέων, που είναι υπεύθυνα για την προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση. Αυτή χαρακτηρίζεται από ολική εξαλλοίωση των πρωτογενών ορυκτών, για ν' αφήσει ένα αδιάλυτο υπόλειμμα από χαλαζία, αργίλους (καολινίτης ή πυροφυλλίτης), υδροξείδια του Al (διάσπορο) και αλουνίτη (Hedenquist et al., 1993 & Hedenquist, 1995).

Συμπερασματικά, η εξαλλοίωση και η μεταλλογένεση στα συστήματα πορφυρικού χαλκού εξαρτάται από ποικίλες και πολύπλοκες διεργασίες, εκ των οποίων, η γεωτεκτονική και η υδροθερμική δραστηριότητα είναι μεγάλης σημασίας. Επίσης, η αλλαγή των φυσικοχημικών συνθηκών (μεταβολή πίεσης, σταδιακή ψύξη των υδροθερμικών ρευστών, αυξομειώσεις στην τιμή του pH, μεταβολές στη διάχυση του οξυγόνου και του θείου) είναι βασικής σημασίας για την απόθεση του μεταλλεύματος και τις εξαλλοιώσεις. Εξαιτίας της συχνής υπέρθεσης, στο

χώρο, των διαφόρων υδροθερμικών σταδίων, μέσα και γύρω από τα πορφυρικά συστήματα χαλκού, σπάνια, παρατηρούνται διακριτές ζώνες εξαλλοίωσης. Τα πετρώματα που περιβάλλουν το μέταλλευμα παίζουν σπουδαίο ρόλο στην ορυκτολογική σύνθεση της εξαλλοίωσης, καθώς επηρεάζουν τη σύσταση των ρευστών.



Εικόνα 1.7: Απλοποιημένη κατανομή των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων και των θειούχων ορυκτών σε ιδανικό κοίτασμα πορφυρικού Cu (Lowell & Guilbert, 1970, USGS, 2010).

Εξαλλοιώσεις: Potassic = Καλιούχος, Sericitic = Σερικιτική, Advanced Argillic = Προχωρημένη Αργιλική, Propylitic = Προπυλιτική.

Μεταλλοφορίες: Low Grade Core = πυρήνας μικρής περιεκτικότητας, Ore Shell = περιοχή μεταλλοφορίας, Pyrite Shell = Μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη, Low Pyrite Shell = ζώνη μικρής περιεκτικότητας σε σιδηροπυρίτη, Peripheral = Περιφερειακή μεταλλοφορία.

Ορυκτά: adul= αδουάριος, alb= αλβίτης, anh= ανυδρίτης, bi= βιοτίτης, carb= ανθρακικά ορυκτά, chl= χλωρίτης, cp= χαλκοπυρίτης, epi= επίδοτο, gal= γαληνίτης, kaol= καολινίτης, K-feld= καλιούχος άστριος, mag= μαγνητίτης, mb= μολυβδαινίτης, py= σιδηροπυρίτης, qtz= χαλαζίας, ser= σερικίτης, sl= σφαλερίτης.

Κεφάλαιο 2^ο: Μεθοδολογία Έρευνας

2.1 Γενικά

2.1.1 Εργασία υπαίθρου

Περιλαμβάνει τη γεωλογική και κοιτασματολογική αναγνώριση της ευρύτερης περιοχής των Σκουριών – Μεγάλης Παναγιάς Χαλκιδικής. Παρατηρήθηκαν τα πετρώματα, οι μεταλλοφορίες και γενικότερα οι γεωλογικές δομές που απαντώνται στην περιοχή. Λήφθηκαν δείγματα πετρωμάτων και μεταλλεύματος από την επιφάνεια, καθώς και δείγματα από πυρήνες παλιότερων ερευνητικών γεωτρήσεων. Τα εν λόγω δείγματα μελετήθηκαν μακροσκοπικά και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή λεπτών στιλπνών τομών.

2.1.2 Εργαστηριακή έρευνα

Περιλαμβάνει την παρασκευή λεπτών στιλπνών τομών και τη μικροσκοπική εξέταση αυτών, αρχικά στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και μετέπειτα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (S.E.M.). Επίσης, περιλαμβάνει τη μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των συμπυκνωμάτων επίπλευσης με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X.R.D.), τη μελέτη της χημικής σύστασης των συμπυκνωμάτων και την προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων, δηλαδή τη φρύξη τους. Επιπλέον, αφορά τη μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των φρυγμένων συμπυκνωμάτων (X.R.D.) και τη μικροσκοπική εξέταση αυτών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (S.E.M.). Τέλος, αφορά τα πειράματα ανάκτησης Au, Pd και Pt (εκχυλίσεις) από τα φρυγμένα συμπυκνώματα, καθώς και τη χημική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων των εκχυλίσεων, σ' ό,τι αφορά την περιεκτικότητά τους σε Au, Pd και Pt.

2.1.3 Κατασκευή διαγραμμάτων με χρήση λογισμικού σε H/Y

Πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των δεδομένων με χρήση κατάλληλων λογισμικών σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y). Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό «EXCEL» της εταιρίας «Microsoft» για την κατασκευή διαγραμμάτων διαφόρων τύπων, προκειμένου να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Επίσης, έγινε χρήση του λογισμικού «Chemical Reaction and Equilibrium Software HSC Chemistry» για τον υπολογισμό της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας ΔG , ορισμένων αντιδράσεων, που συμβαίνουν κατά τη φρύξη των συμπυκνωμάτων. Τέλος, έγινε χρήση του λογισμικού «Petrograph 2 beta» για την προβολή των συστάσεων των αστρίων σε τριγωνικό διάγραμμα $K_2O - Na_2O - CaO$. Για λεπτομέρειες ο αναγνώστης παραπέμπεται στα επι μέρους κεφάλαια, που ακολουθούν.

2.2 Μεταλλογραφικά παρασκευάσματα

2.2.1 Προέλευση μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων

Το πλήθος των μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων που μελετήθηκε τόσο στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), προέρχεται, κυρίως, από αντίστοιχο αριθμό δειγμάτων πυρήνων γεωτρήσεων. Οι γεωτρήσεις πραγματοποιήθηκαν από την TVX Hellas, θυγατρική της TVX Canada, από τον Αύγουστο του 1996 έως το Δεκέμβριο του 1998 και έφτασαν έως τα 800 m βάθος. Τα δείγματα προέρχονται από τις γεωτρήσεις με κωδικό SG6, SOP01 και SOP18 (βάθη: 200 έως 600 m) (εικ. 2.1: σελ. 37). Ορισμένα δείγματα προέρχονται από την ερευνητική στοά μήκους 950 m, που κατασκεύασε η TVX Hellas το ίδιο χρονικό διάστημα (δείγματα με κωδικούς: SK_G_X). Τα υπόλοιπα δείγματα προέρχονται από το επιφανειακό τμήμα του κύριου πορφύρη, που φτάνει, περίπου, έως και τα 30 m βάθος (δείγματα με κωδικούς: SK_B_X). Συνολικά, μελετήθηκαν και αναλύθηκαν 30 δείγματα, από διάφορα τμήματα και βάθη (τόσο κεντρικά όσο και περιφερειακά) του κύριου πορφύρη των Σκουριών (πιν. 2.1: σελ. 38).

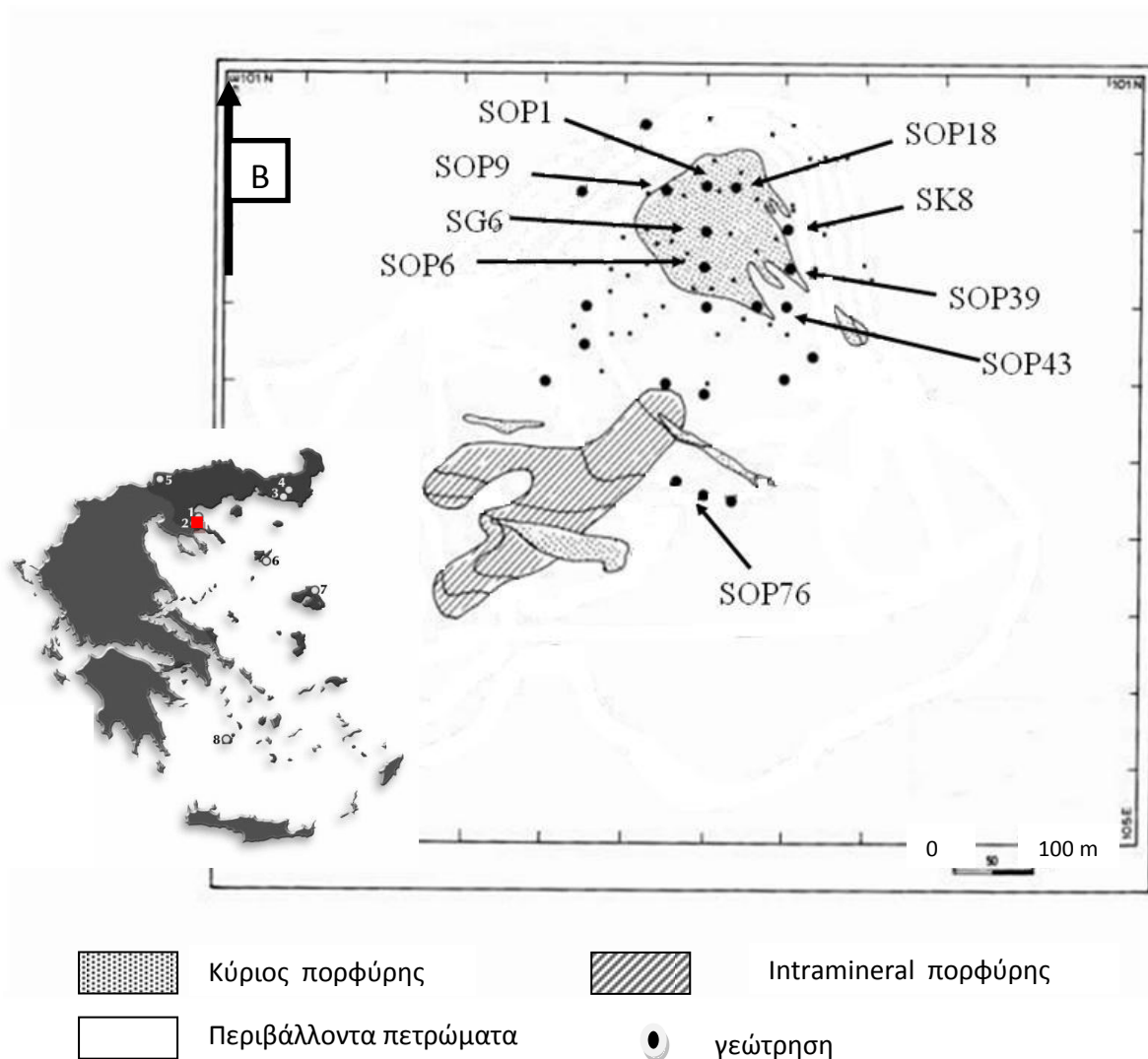
Πρέπει να σημειωθεί ότι παρά τις επιμέρους διαφοροποιήσεις στην ορυκτολογική σύσταση, ως αποτέλεσμα της διαφορετικής θέσης των δειγμάτων στο κοίτασμα των Σκουριών (π.χ. επιφανειακό, κεντρικό ή περιφερειακό τμήμα πορφύρη), όλα τα δείγματα προέρχονται από τη διείδυση του «κύριου πορφύρη», σύμφωνα με τη διάκριση των Kroll et al. (2002) (εικ. 3.4: σελ. 50 και εικ. 3.8: σελ. 52), και χαρακτηρίζονται από έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση καλιούχου τύπου, αποτελούμενη από καλιούχο άστριο, βιοτίτη και μαγνητίτη. Ορισμένα μόνο δείγματα χαρακτηρίζονται και από εξαλλοίωση προπυλιτικού τύπου (πιν 2.1: σελ. 38).

Μελετήθηκαν δείγματα, αποκλειστικά, από τον κύριο πορφύρη των Σκουριών, γιατί εδώ παρουσιάζεται η πιο έντονη μεταλλοφορία Cu – Au – Pd – Pt και άρα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από ερευνητική και οικονομική άποψη.

2.2.2 Μέθοδοι ανάλυσης μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων

Η ορυκτολογική και χημική σύνθεση των δειγμάτων μελετήθηκε στο τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών, με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) JEOL JSM-5600, σε συνδυασμό με τον μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας (EDS) Oxford Link ISIS Series 300 EDX, και το λογισμικό ZAF, διόρθωσης ποσοτικής ανάλυσης. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων: 20 kV, ένταση ρεύματος ακτίνας ηλεκτρονίων: 0,5 nA, διάμετρος ακτίνας: < 2 μm και χρόνος ανάλυσης –

καταγραφής φάσματος: 50 s. Ως standards χρησιμοποιήθηκαν: βολλαστονίτης για το Si και το Ca, Al₂O₃ για το Al, MgO για το Mg, BaF₂ για το Ba, αλβίτης για το Na, ορθόκλαστο για το K, σιδηροπυρίτης για το Fe και το S, καθαρός Cu για το Cu, καθαρό Ti για το Ti, καθαρό Cr για το Cr, GaP για το P, καθαρό Zr για το Zr, LaB₆ για το La, CeO₂ για το Ce, NdF₃ για το Nd, και ThO₂ για το Th. Καθαρό Pd και Pt, καθώς και συνθετικό HgTe χρησιμοποιήθηκαν ως standards για τα στοιχεία Pd, Pt και Te αντιστοίχως.



Εικ. 2.1: Χάρτης κοιτάσματος Σκουριών με σημειωμένες τις κυριότερες γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από την TVX Hellas το χρονικό διάστημα 8/1996 – 12/1998.

Στον ένθετο χάρτη της Ελλάδας (κάτω αριστερά) με την κόκκινη κουκίδα υποδεικνύεται η θέση του κοιτάσματος (TVX Hellas, 2000).

(Γεωγραφικές Συντεταγμένες: Γ.Π.: 40° 28' 22'' Β και Γ.Μ.: 23° 42' 11'' Α)

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά των μεταλλοφόρων δειγμάτων, που μελετήθηκαν, από τον κύριο πορφύρη των Σκουριών.

α/α	Δείγμα	Τμήμα κύριου πορφύρη	Εξαλλοίωση	Βάθος
1	SG_6_S1	κεντρικό	καλιούχος	200 – 600 m
2	SG_6_S2			
3	SG_6_S3			
4	SG_6_S4			
5	SG_6_S5			
6	SOP_01_1	περιφερειακό	καλιούχος με προπυλιτική, κατά θέσεις	
7	SOP_01_2			
8	SOP_01_3			
9	SOP_01_4			
10	SOP_01_5			
11	SOP_18_1			
12	SOP_18_2			
13	SOP_18_3			
14	SK_G_C	επιφανειακό και περιφερειακό	καλιούχος με προπυλιτική, κατά θέσεις	Ερευνητική στοά TVX < 130 m
15	SK_G_D			
16	SK_G_D1			
17	SK_G_E			
18	SK_G_SK1			
19	SK_G_SK2			
20	SK_G_SK3			
21	SK_G_SK6			
22	SK_G_SK8			
23	SK_B_1	επιφανειακό	καλιούχος με προπυλιτική, κατά θέσεις και πιθανή πυριτίωση	< 30 m
24	SK_B_2			
25	SK_B_3			
26	SK_B_4			
27	SK_B_5			
28	SK_B_6			
29	SK_B_7			
30	SK_B_8			

2.3 Συμπυκνώματα

2.3.1 Προέλευση συμπυκνωμάτων

Μελετήθηκε η ανάκτηση Au, Pd και Pt από συμπυκνώματα επίπλευσης προερχόμενα από τα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου Cu-Au των Σκουριών (Ελλάδα), του Elatsite (Βουλγαρία), του Mamut (Μαλαισία) και του Ok Tedi (Παπούα, Νέα Γουινέα).

Τα εν λόγω συμπυκνώματα προέκυψαν από την εφαρμογή της επίπλευσης αφρού, ως μεθόδου εμπλουτισμού, σε σύνθετα δείγματα από πυρήνες γεωτρήσεων, αντιπροσωπευτικά του

συνόλου της μεταλλοφορίας των προαναφερθέντων κοιτασμάτων, βάρους της τάξης μερικών δεκάδων κιλών (~ 30 kg). Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται οι ποσότητες του κάθε δείγματος – συμπυκνώματος σε g, η εταιρία παραγωγής του και το κοίτασμα προέλευσης. Τα δείγματα συμπυκνωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργαστηριακή έρευνα είναι αντιπροσωπευτικά των αρχικά παραχθέντων συμπυκνωμάτων.

Πίνακας 2.2: Προέλευση και ποσότητες συμπυκνωμάτων

Συμπύκνωμα	Εταιρία παραγωγής	Κοίτασμα προέλευσης	Ποσότητα
INT	A.E.X.Π.Α. ¹	Πορφυρικού τύπου Cu-Au – Σκουριές	33,73 g
F	A.E.X.Π.Α. ¹	Πορφυρικού τύπου Cu-Au – Σκουριές	23,56 g
E	E.C. PLC ²	Πορφυρικού τύπου Cu-Au – Elatsite	22,92 g
M	M.C.M. ³	Πορφυρικού τύπου Cu-Au – Mamut	74,44 g
O	I. M. Co & O.T.M.L. ⁴	Πορφυρικού τύπου Cu-Au – Ok Tedi	47,60 g

¹ Ανώνυμη Εταιρία Χημικών Προϊόντων και Λιπασμάτων

² Elatsite Copper PLC

³ Mamut Copper Mining

⁴ Inmet Mining Corporation & Ok Tedi Mining Limited

2.3.2 Μέθοδοι ανάλυσης συμπυκνωμάτων

Για τα συμπυκνώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της σύντηξης για τη διαλυτοποίησή τους και εν συνεχεία η Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.) για τον προσδιορισμό της σύστασής τους. Η συγκέντρωση των στοιχείων Au, Pd και Pt μετρήθηκε με τη χρήση του εξαχνωτή θερμαινόμενου γραφίτη HGA 400 Perkin Elmer, στα εργαστήρια των τομέων: Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας και Ορυκτολογίας – Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Παν/μίου Αθηνών. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων Cu, Ni, Fe, Al, Ca, Mg και Si πραγματοποιήθηκε με χρήση του φασματοφωτομέτρου Perkin Elmer 1100b, στα εργαστήρια των τομέων: Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας και Ορυκτολογίας – Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Παν/μίου Αθηνών.

Οι συντηξείς για τον προσδιορισμό του Au, του Pd και του Pt έγιναν σε πηλίνα χωνευτήρια με προσθήκη βόρακα, τετραβορικού λίθιου, Na₂CO₃, SiO₂, Ni και S, στους 1000 °C, για 1 h. Το

τήγμα Ni – S συλλέγει το Au, το Pd και το Pt (χαλκόφιλα στοιχεία: Goldschmidt, 1926) και στο τέλος της σύντηξης καταβυθίζεται στον πυθμένα του πήλινου χωνευτηρίου, λόγω μεγαλύτερου ειδικού βάρους και πυκνότητας σε σχέση με το υπόλοιπο, πυριτικής σύστασης, τήγμα. Το ψυγμένο πια τήγμα Ni – Au – P.G.E. – S, σχήματος κουμπιού, αποχωρίζεται με μηχανικό τρόπο από το υπόλοιπο ψυγμένο πυριτικό τήγμα, κονιοποιείται σε γουδί από αχάτη και διαλυτοποιείται με χρήση πυκνού (37%) και θερμού υδατικού διαλύματος HCl. Το προκύπτον διάλυμα διηθείται, υπό κενό, μέσω ηθμού νιτροκυτταρίνης μεγέθους 47 mm και διαμέτρου πόρου 0,45 μm . Ο εν λόγω ηθμός έχει την ιδιότητα να κατακρατά τα πλατινοειδή και το Au. Γι αυτό το λόγο, ο ηθμός διαλυτοποιείται εν θερμώ σε βασιλικό νερό και στο προκύπτον διάλυμα μετράται η συγκέντρωση των πολύτιμων μετάλλων με χρήση της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.), χρησιμοποιώντας τον εξαχνωτή γραφίτη. Τα όρια ανιχνευσιμότητας είναι 1 ppb για το Au, 0,1 ppb για το Pd και 0,1 ppb για το Pt.

Οι συντήξεις για τον προσδιορισμό του Cu, του Ni, του Fe, του Al, του Ca, του Mg και του Si έγιναν σε χωνευτήρια από λευκόχρυσο με προσθήκη τετραβορικού και μεταβορικού λιθίου. Τα όρια ανιχνευσιμότητας είναι 0,02 ppm για το Cu, 0,03 ppm για το Ni, 0,02 ppm για το Fe, 0,08 ppm για το Al, 0,02 ppm για το Ca, 0,01 ppm για το Mg και 0,5 ppm για το Si.

Ως standards, χρησιμοποιήθηκαν μονοστοιχειακά για τα στοιχεία Pt, Pd, Au, των 1000 ppm έκαστο, της εταιρίας Janssen Chimica και πολυστοιχειακά για τα υπόλοιπα στοιχεία των 1000 ppm της εταιρίας Alfa Aesar (Johnson Matthey). Σε κάθε περίπτωση παρασκευάστηκαν τυφλά δείγματα για τη βαθμονόμηση των οργάνων, και η μέτρηση επαναλαμβανόταν τουλάχιστον τρεις φορές, με σκοπό τον έλεγχο της επαναληψιμότητας. Εάν η επαναληψιμότητα ήταν καλή, λαμβανόταν η μέση τιμή των τριών μετρήσεων. Η ακρίβεια δεν ήταν δυνατό να ελεγχθεί, διότι πρόκειται για σύνθετα δείγματα (συμπυκνώματα μεταλλεύματος: μη φυσικά υλικά), για τα οποία δεν υπάρχουν τα αντίστοιχα διεθνή standards.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του S πραγματοποιήθηκε με χρήση του αναλυτή θείου – άνθρακα τύπου Leco CS 200 Perkin Elmer, στο εργαστήριο μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το όριο ανιχνευσιμότητας είναι 0,0001 % ή 1 ppm. Ως standards χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά υλικά με περιεκτικότητες σε S: 32,53%, 32,26% και 32,56%. Στην περίπτωση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων, ως standards, χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά υλικά με περιεκτικότητες σε S: 0,02194%, 0,01867% και 0,01833%. Σε κάθε περίπτωση ο χρόνος ανάλυσης είναι 40 s.

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των συμπυκνωμάτων, φρυγμένων και μη, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X.R.D.). Πιο συγκεκριμένα

χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο Siemens D5005 (X – ray Generator Kristalloflex 760, ισχύος 4,5 KW), με ακτινοβολία Cu Ka λυχνίας 2,2 KW, υπό συνθήκες ρεύματος 40 KV και 40 mA, ταχύτητα σάρωσης 1^ο/min και περιστρεφόμενη τράπεζα δείγματος, στα εργαστήρια των τομέων: Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας και Ορυκτολογίας – Πετρολογίας του τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Παν/μίου Αθηνών. Η αποτίμηση των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού EVA 2.2 του πακέτου: Diffrac Plus Siemens.

Η ηλεκτρονική μικροανάλυση κόκκων, μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων, προερχομένων, από υλικό φρυγμένων συμπυκνωμάτων επίπλευσης, πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL JSM – 5600, με σύστημα διασποράς ενέργειας (EDS) OXFORD LINK ISIS 300 και εγκατεστημένο λογισμικό ZAF διόρθωσης ποσοτικής ανάλυσης, υπό τάση λειτουργίας 20 KV, ρεύμα δέσμης 0,5 nA και χρόνο ανάλυσης 50 sec. Για τα χρησιμοποιούμενα standards βλέπε την παράγραφο 2.2.2.

Σ' ότι αφορά τις συγκεντρώσεις του Au, του Pd και του Pt στα εναπομείναντα ιζήματα των εκχύλισεων, αναφέρεται ότι: Με το πέρας κάθε εκχύλισης, συλλεγόταν το εναπομένον ίζημα (μέσω διήθησης του διαλύματος εκχύλισης), ξηραινόταν σε θερμοκρασία 110 °C, για 24 h, και υφίστατο σύντηξη σε πήλινα χωνευτήρια με προσθήκη βόρακα, τετραβορικού λίθιου, Na₂CO₃, SiO₂, Ni και S, στους 1000 °C, για 1 h. Το τήγμα Ni – S συλλέγει τον Au, το Pd και το Pt (χαλκόφιλα στοιχεία: Goldschmidt, 1926) και στο τέλος της σύντηξης καταβυθίζεται στον πυθμένα του πήλινου χωνευτηρίου, λόγω μεγαλύτερου ειδικού βάρους σε σχέση με το υπόλοιπο, πυριτικής σύστασης, τήγμα. Το ψυγμένο, πια, τήγμα Ni – Au – P.G.E. – S, σχήματος κουμπιού, αποχωρίζεται με μηχανικό τρόπο από το υπόλοιπο ψυγμένο πυριτικό τήγμα, κονιοποιείται σε γουδί από αχάτη και διαλυτοποιείται με χρήση πυκνού (37%) και θερμού υδατικού διαλύματος HCl. Τελικά το προκύπτον διάλυμα διηθείται, υπό κενό, μέσω ηθμού νιτροκυτταρίνης μεγέθους 47 mm και διαμέτρου πόρου 0,45 μm. Ο εν λόγω ηθμός έχει την ιδιότητα να κατακρατά τα πλατινοειδή και το Au. Γι αυτό το λόγο ο ηθμός διαλυτοποιείται εν θερμώ σε βασιλικό νερό και στο προκύπτον διάλυμα μετράται η συγκέντρωση των πολύτιμων μετάλλων με χρήση της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S.), χρησιμοποιώντας τον εξαχνωτή γραφίτη. Τα όρια ανιχνευσιμότητας είναι 1 ppb για το Au, 0,1 ppb για το Pd και 0,1 ppb για το Pt.

Οι συγκεντρώσεις των πολύτιμων μετάλλων στα εναπομείναντα ιζήματα μετρήθηκαν και από τα αναλυτικά εργαστήρια «Acme Analytical Laboratories», για τη διασταύρωση των αποτελεσμάτων. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, αλλά η μέτρηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων έγινε με Φασματοσκοπία Εκπομπής με Διέγερση Πλάσματος, σε συνδυασμό με

Φασματογραφία Μάζας (I. C. P. - M. S.). Το όριο ανιχνευσιμότητας είναι 2 ppb για το Au και το Pd και 3 ppb για το Pt.

Τέλος, το Te στα φρυγμένα δείγματα του συμπυκνώματος M προσδιορίστηκε με χρήση της μεθόδου της Φασματοσκοπίας Εκπομπής με Διέγερση Πλάσματος, σε συνδυασμό με Φασματογραφία Μάζας (I. C. P. - M. S.), από τα «Acme Analytical Laboratories». Το όριο ανιχνευσιμότητας για το Te είναι 0,2 ppm.

Πίνακας 2.3: Σύσταση των δειγμάτων αναφοράς (STD), καθώς και των τυφλών δειγμάτων (BLK), που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις από τα Acme Analytical Laboratories, για τον προσδιορισμό του Au, του Pd και του Pt στα εναπομείναντα ιζήματα των εκχυλίσεων.

Δείγμα	Au (ppb)	Pt (ppb)	Pd (ppb)
STD FA10R	456	422	446
STD CDN-PGMS-14	250	119	443
STD FA10R	518	482	508
BLK	<2	<3	<2
BLK	<2	<3	<2
BLK	<2	<3	<2

Πίνακας 2.4: Σύσταση των δειγμάτων αναφοράς (STD), καθώς και των τυφλών δειγμάτων (BLK), που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις από τα Acme Analytical Laboratories, για τον προσδιορισμό του Te σε δείγματα από το φρυγμένο συμπύκνωμα M.

Δείγμα	Cu	Fe	Mo	Ni	Au	S	Se	Te
STD DS7	113	2,3	20,2	56,3	46	0,2	3,6	0,9
STD OREAS 45Pa	620	17	1	306,7	48	< 0,05	< 0,05	0,2
BLK	< 0,1	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,05	< 0,5	< 0,2
BLK	< 0,1	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,5	< 0,05	< 0,5	< 0,2

Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu, Mo, Ni, S, Se και Te είναι σε ppm. Το στοιχείο Fe είναι σε % και ο Au είναι σε ppb.

2.4 Κριτήρια αξιοπιστίας μετρήσεων

Ως κριτήρια για την αξιοπιστία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν ο έλεγχος της επαναληψιμότητας (precision) και ο έλεγχος της ακρίβειας (accuracy). Με τον όρο επαναληψιμότητα, η οποία μαθηματικά εκφράζεται με την τυπική απόκλιση (standard deviation), περιγράφεται η εγγύτητα των αποτελεσμάτων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, για το ίδιο μετρούμενο μέγεθος και κάτω από τις ίδιες συνθήκες (π.χ. ίδιο όργανο, ίδιος ερευνητής, ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες). Αντίστοιχα με τον όρο

ακρίβεια ορίζεται το μέτρο εγγύτητας της πειραματικής τιμής προς την αληθινή τιμή. Η διαφορά μπορεί να οφείλεται σε τυχαίο ή συστηματικό σφάλμα. Μετρήσεις με πολύ καλή επαναληψιμότητα δεν είναι κατ' ανάγκη ακριβείς, αλλά η καλή ακρίβεια προϋποθέτει, συνήθως, και καλή επαναληψιμότητα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, κατά τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των συμπυκνωμάτων και των στερεών υπολειμμάτων των εκχυλίσεων, σε κάθε εφαρμοζόμενη μέθοδο (π.χ. AAS) γινόταν τυχαία επιλογή ενός δείγματος, το οποίο αναλυόταν δύο φορές (διπλή ανάλυση). Μεταξύ των δύο αναλύσεων παρεμβάλλονταν οι αναλύσεις άλλων δειγμάτων. Η απόλυτη διαφορά (απόκλιση) στις μετρούμενες περιεκτικότητες των διαφόρων χημικών στοιχείων, στα δείγματα που αναλύθηκαν δύο φορές, κυμάνθηκε: από 0,001 έως 1,34% για τα στοιχεία Si, Al, Ca, Mg, Cu, Fe, Ni και S. Αντίστοιχα, η απόλυτη διαφορά ήταν 132 ppb για το Au, 37 ppb για το Pd και 24 ppb για το Pt.

Αναφορικά με την ακρίβεια των μετρήσεων, επειδή πρόκειται για συμπυκνώματα (μη φυσικά υλικά) δεν υπάρχουν τα αντίστοιχα διεθνή standards. Ωστόσο, για τα στερεά υπολείμματα των εκχυλίσεων των φρυγμένων συμπυκνωμάτων, προκειμένου να έχουμε ένα σχετικό μέτρο της ακρίβειας των αναλύσεων – παρόλο που δεν έγιναν με την ίδια μέθοδο – αυτές συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες αναλύσεις, που πραγματοποίησαν τα αναλυτικά εργαστήρια «Acme Analytical Laboratories». Η μέγιστη απόλυτη διαφορά είναι 56 ppb για το Au, 28 ppb για το Pd και 3,8 ppb για το Pt.

Κεφάλαιο 3^ο: Χαρακτηριστικά των επιλεγμένων πορφυρικών κοιτασμάτων

3.1 Σκουριές

3.1.1 Γεωγραφική θέση

Το κοιτάσμα πορφυρικού Cu-Au, των Σκουριών, βρίσκεται στη χερσόνησο της Χαλκιδικής, στην Ελλάδα, σε απόσταση 90 Km, περίπου, ΝΑ της Θεσσαλονίκης. Στην περιοχή Σκουριές της Χαλκιδικής, περίπου 3 km ΒΑ του χωριού Μεγάλη Παναγιά, ένα κυλινδρικό σώμα μάγματος (πορφύρης) διείσδυσε στους αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους και γνεύσιους της ενότητας του Βερτίσκου.

Η κάτοψη του πορφύρη (τομή της διείσδυσης με το σημερινό ανάγλυφο) αποτελείται, ουσιαστικά από δυο κέντρα. Το βορειοανατολικό (εικ. 3.1) με διαστάσεις: 275 x 380 m του οποίου η κατακόρυφη εξάπλωση, προς το εσωτερικό του φλοιού φθάνει, τουλάχιστον, τα 700 με 800 m και το νοτιοδυτικό (εικ. 3.1).

Τεράστιες ποσότητες σκουριών στην ευρύτερη περιοχή δείχνουν, ότι το κοιτάσμα ήταν υπό εκμετάλλευση τα αρχαία χρόνια. Αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν, ότι η εξόρυξη έλαβε χώρα στην περιοχή των Σκουριών (Cu, Au), Μαύρων Πετρών, Μαντέμ Λάκκου και Ολυμπιάδας (Au, Ag, Pb, Zn) κατά τη διάρκεια του 5^{ου} έως 2^{ου} αιώνα π. Χ..



Εικόνα 3.1: Αριστερά: Τομή (outcrop) στο ΒΑ τμήμα του πορφύρη των Σκουριών Χαλκιδικής και δεξιά: Τομή (outcrop) στο ΝΔ τμήμα του πορφύρη των Σκουριών Χαλκιδικής

3.1.2 Γεωλογία ευρύτερης περιοχής Σκουριών

Το κοίτασμα των Σκουριών αναπτύσσεται εντός της Σερβομακεδονικής μάζας. Αυτή περιλαμβάνει, κατά τους Kockel et al (1977), δυο ενότητες. Την κατώτερη ενότητα των Κερδυλλίων και την ανώτερη του Βερτίσκου. Η διείσδυση των Σκουριών εμφανίζεται εντός της ενότητας του Βερτίσκου. Σύμφωνα με τους Kockel et al υπάρχει συμφωνία και ομαλή μετάβαση της κατώτερης προς την ανώτερη σειρά. Αντίθετα σύμφωνα με τον Neubauer (1957) υπάρχουν ασυμφωνίες μεταξύ των στρωμάτων των σειρών του Βερτίσκου και των Κερδυλλίων.

Ενότητα Κερδυλλίων:

Η ενότητα των Κερδυλλίων καταλαμβάνει ένα μικρό κομμάτι της Ανατολικής Χαλκιδικής μεταξύ των εκβολών του Στρυμόνα και του Στρατωνίου. Το συνολικό πάχος της φτάνει τα 3 km και τα πετρώματά της αποτελούν τους βαθύτερους ορίζοντες της Σερβομακεδονικής (Μουντράκης, 1985). Τα πετρώματά της είναι μεταμορφωμένα και είναι, κυρίως, βιοτιτικοί γνεύσιοι, αμφιβολίτες και μάρμαρα (Kockel et al., 1965).

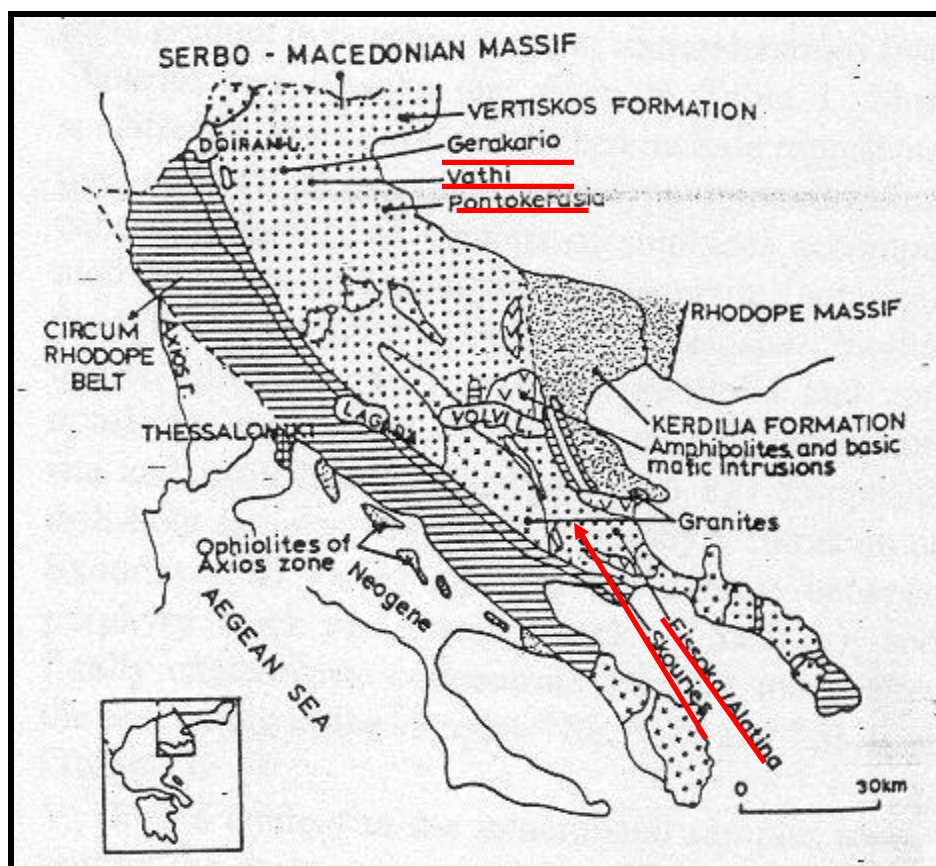
Κατά τον Σακελλαρίου (1989) ο επικρατέστερος λιθολογικός τύπος είναι οι λεπτο- έως μεσοκρυσταλλικοί βιοτιτικοί γνεύσιοι, με καλά αναπτυγμένη μεταμορφική στρωμάτωση. Στο δυτικό τμήμα της ενότητας υπάρχουν μικρές εμφανίσεις μοσχοβιτικών γρανατιτικών γνευσίων (Sakellariou, 1989). Σύμφωνα με τον ίδιο ερευνητή, οι αμφιβολίτες εμφανίζονται μέσα στους βιοτιτικούς γνεύσιους είτε σαν ενστρώσεις, είτε σαν φακοειδή σώματα (Sakellariou, 1989).

Στην ίδια ενότητα συναντούμε, μέσα στους γνεύσιους, τρεις ορίζοντες μαρμάρων (ανώτερος, κατώτερος και βαθύτερος), οι οποίοι δεν παρουσιάζουν λιθολογικές διαφορές μεταξύ τους (Kockel et al., 1977). Το ανώτερο μάρμαρο είναι πλούσιο σε γραφίτη και αποτελεί το υπόβαθρο της ενότητας του Βερτίσκου, όπου αυτή έρχεται σ' επαφή με την ενότητα των Κερδυλλίων (Sakellariou et al., 1989).

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα της ενότητας διασχίζονται από αναρίθμητες φλέβες πηγματοειδών και απλιτοειδών (Sakellariou, 1989). Σύμφωνα με τον Νικολάου (1960), οι πηγματίτες και οι απλίτες συνδέονται στενά με τη μαγματική δραστηριότητα που δημιούργησε τα κοιτάσματα. Αντίθετα ο Mantzos (1989), υποστηρίζει ότι τα εν λόγω πετρώματα κρυσταλλώθηκαν μετά την απόθεση του μεταλλεύματος και σχετίζονται με φαινόμενα ανάτηξης.

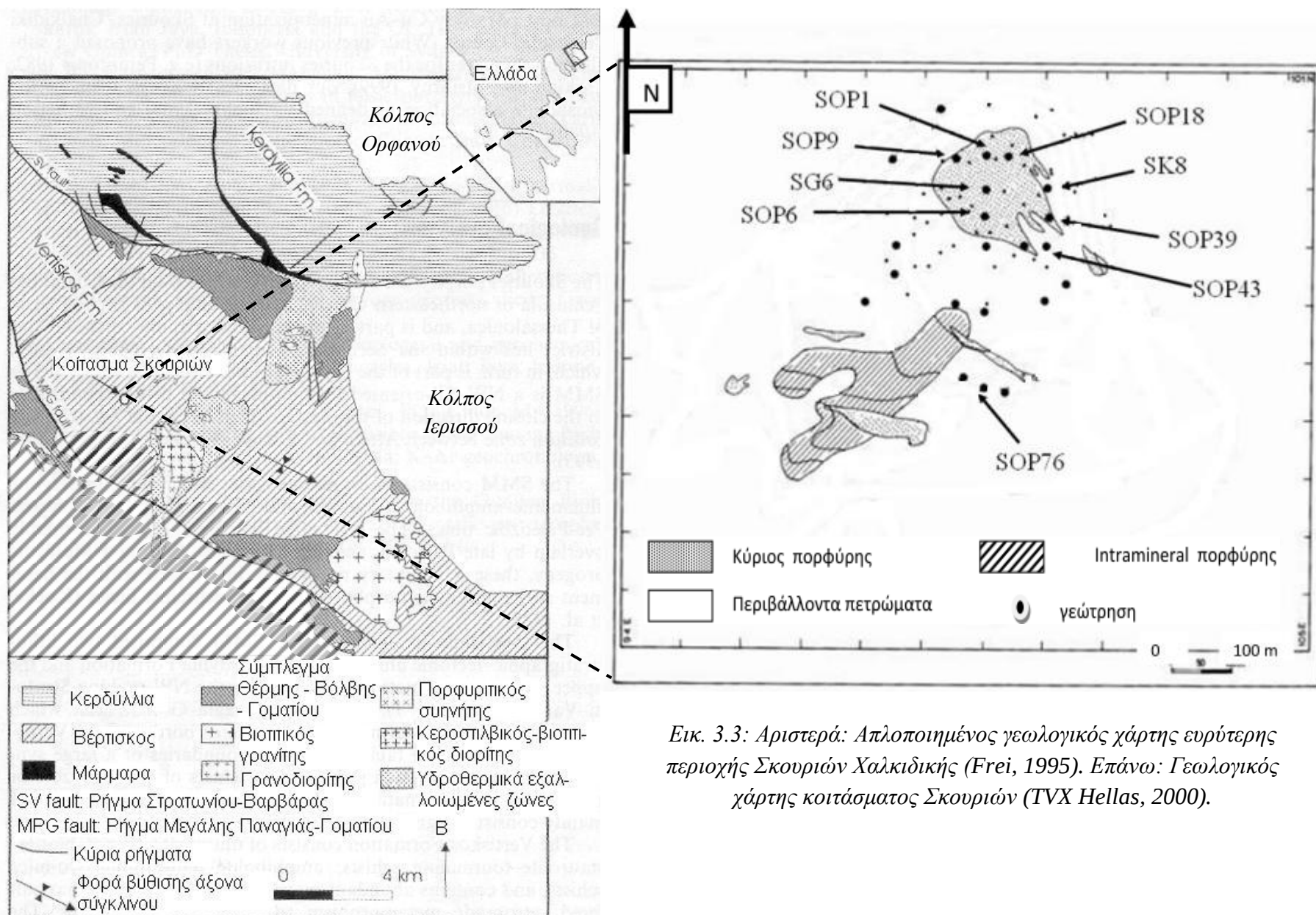
Ενότητα Βερτίσκου:

Η εν λόγω ενότητα καταλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ποικιλία λιθολογικών φάσεων και υπέρκειται αυτής των Κερδυλλίων (Sakellariou, 1989). Αποτελείται από διμαρμαρυγικούς γνεύσιους, μοσχοβιτικούς γνεύσιους, μοσχοβιτικούς γρανατιτικούς γνεύσιους, οφθαλμώδεις γνεύσιους και γρανατιτικούς γνεύσιους με σταυρόλιθο και κυανίτη (Sakellariou, 1989). Επίσης συμμετέχουν σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες ως φακοί ή ενστρώσεις μέσα στους γνεύσιους (Kockel & Mollat, 1977, Sakellariou, 1989), ενώ τα μάρμαρα απουσιάζουν από τη συγκεκριμένη ενότητα.



Εικόνα 3.2: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης των νομών Χαλκιδικής, Θεσσαλονίκης και Κιλκίς.

Με κόκκινο χρώμα σημειώνονται οι μαγματικές διεισδύσεις, πορφυρικού τύπου, εντός της Σερβομακεδονικής ζώνης και συγκεκριμένα της ενότητας του Βερτίσκου (Kockel et al., 1977).



Εικ. 3.3: Αριστερά: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης ευρύτερης περιοχής Σκουριών Χαλκιδικής (Frei, 1995). Επάνω: Γεωλογικός χάρτης κοιτάσματος Σκουριών (TVX Hellas, 2000).

3.1.3 Ηλικία πορφυρικής διείσδυσης

Η ηλικία της διείσδυσης καθορίστηκε με ραδιοχρονολογήσεις U – Pb σε ζirkόνια και ουρανοθορίτες στα 19 ± 1 εκ. έτη (Μειόκαινο) (Frei, 1992). Σε γενικές γραμμές, η ηλικία αυτή συμφωνεί με τ' αποτελέσματα – $20,5 \pm 1$ εκ. έτη – ραδιοχρονολογήσεων K – Ar στ' όλο πέτρωμα (Tomprouloglou, 1981).

3.1.4 Ορυκτολογία διαδοχικών διεισδύσεων

Στις Σκουριές διακρίνονται τέσσερις κύριες, διαδοχικές φάσεις διείσδυσης, κατά σειρά μειούμενης ηλικίας: (1) ροζ μονζονιτικός πορφύρης, (2) κύριος πορφύρης, (3) ενδιάμεσος (intra-mineral) πορφύρης και (4) πορφύρης τελικού σταδίου (εικ. 3.4) (Tobey et al., 1998). Χαρακτηριστικά δείγματα φαίνονται στις εικ. 3.5., 3.6 και 3.8

Ο **ροζ μονζονιτικός πορφύρης** είναι χονδρόκοκκος με πορφυρικό ιστό και συνήθως περιέχει έως 60% κατ' όγκο φαινοκρύσταλλους αλκαλικών αστρίων (< 40 mm), πλαγιοκλάστων (< 8 mm), αμφιβόλων (< 3 mm) και απατίτη μέσα σε μια λεπτοκρυσταλλική κύρια μάζα αστρίων. Κατά θέσεις ο ροζ μονζονιτικός πορφύρης περιέχει φλεβικό ή και διάσπαρτο ανυδρίτη. Το πέτρωμα επηρεάστηκε από ασθενή, επιλεκτικά διάχυτη καλιούχο εξαλλοίωση, που είχε σαν αποτέλεσμα τη μερική αντικατάσταση φαινοκρυστάλλων πλαγιοκλάστου από υδροθερμικό ορθόκλαστο και των φαινοκρυστάλλων αμφιβόλου από υδροθερμικό βιοτίτη. Τα λεπτόκοκκα συσσωματώματα υδροθερμικού βιοτίτη – μαγνητίτη έχουν διάμετρο έως 3 mm και είναι διεσπαρμένα σ' όλο το πέτρωμα (Kroll, 2001). Ο ροζ μονζονίτης παρουσιάζει μικρό βαθμό μεταλλοφορίας και διασχίζεται από φλεβίδια, τύπου B, χαλαζία – σιδηροπυρίτη – χαλκοπυρίτη, πάχους 0,5 – 4 mm. Κατά θέσεις ο ροζ μονζονίτης διασχίζεται από φλεβίδια χαλαζία – χαλκοπυρίτη – μολυβδαινίτη.

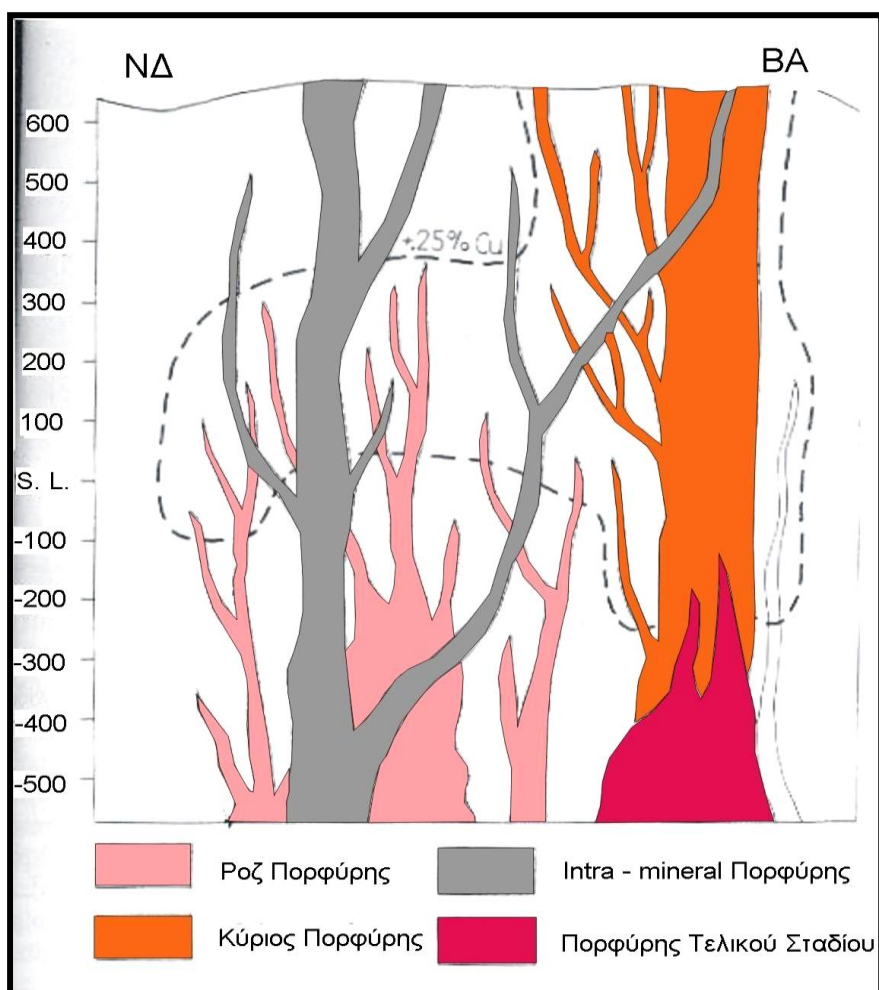
Ο **κύριος πορφύρης** συνδέεται στενά με υψηλού βαθμού μεταλλοφορία τύπου stockwork (πλέγμα φλεβιδίων). Το εν λόγω πέτρωμα αποτελείται από μεσόκοκκο, ροζ – γκρι μονζονίτη, ο οποίος περιέχει έως 60 % κατ' όγκο φαινοκρυστάλλους πλαγιοκλάστων (< 10 mm), αλκαλικών αστρίων (< 8 mm), αμφιβόλων (< 5 mm) και απατίτη ($< 0,5$ mm) μέσα σε μια πολύ λεπτόκοκκη κύρια μάζα αστρίων. Το πέτρωμα επηρεάστηκε από ισχυρή καλιούχο εξαλλοίωση που μπορεί να διακριθεί σε συσσωματώματα υδροθερμικού ορθόκλαστου και υδροθερμικού βιοτίτη – μαγνητίτη. Το υδροθερμικής προέλευσης ορθόκλαστο βρίσκεται, κυρίως, υπό τη μορφή φλεβιδίων (2 – 5 mm) και, σπανιότερα, υπό τη μορφή διάχυτων ζωνών καταστρεπτικών για τον υπόλοιπο ιστό. Τα συσσωματώματα υδροθερμικού βιοτίτη – μαγνητίτη βρίσκονται, κυρίως, διάσπαρτα σ' όλο το πέτρωμα και σπανιότερα με τη μορφή πολύ λεπτών φλεβιδίων (0,1 – 10

mm) μαζί με χαλαζία. Η μεταλλοφορία στον κύριο πορφύρη χαρακτηρίζεται από άφθονα φλεβίδια χαλαζία – χαλκοπυρίτη – βορνίτη, υπό τη μορφή πλέγματος (μεταλλοφορία τύπου stockwork). Τα θειούχα ορυκτά βρίσκονται είτε με τη μορφή φλεβιδίων, είτε διάσπαρτα μέσα σε πλέγμα χαλαζιακών φλεβών. Κατά θέσεις ο υδροθερμικός μαγνητίτης αντικαθίσταται από διάσπαρτο χαλκοπυρίτη. Τα φλεβίδια του πλέγματος είναι ασυνεχή και ποικίλουν σε πάχος από 1 – 10 mm. Τα φλεβίδια τελικού σταδίου (πιστεύεται ότι σχηματίστηκαν προς το τέλος του ορθομαγματικού σταδίου) περιβάλλονται από άλω εξαλλοίωσης στην οποία ο σερίκίτης έχει αντικαταστήσει το βιοτίτη (Kroll et al., 2002).

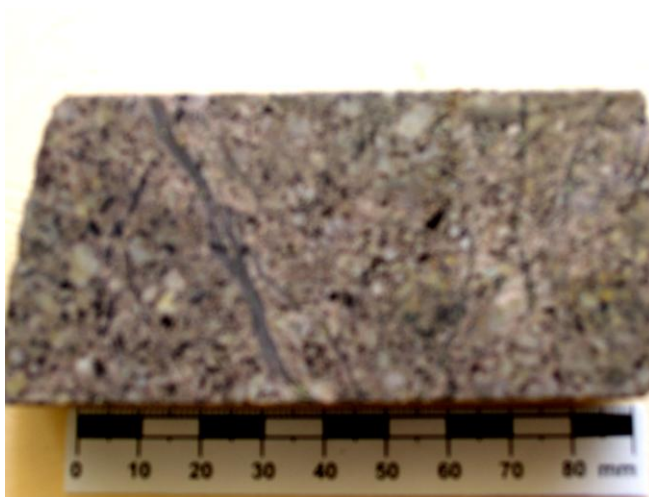
Ο **ενδιάμεσος (intra – mineral) πορφύρης**, τέμνει τόσο το ροζ μονζονίτη όσο και τον κύριο πορφύρη και συνίσταται από πορφυρικό, μέσο έως αδροκοκκώδη, γκρι μονζονίτη με, περίπου, έως 45 % κατ' όγκο φαινοκρυστάλλους αλκαλικών αστρίων (< 15 mm), πλαγιοκλάστων (< 8 mm), αμφιβόλων (< 5 mm) και απατίτη (< 0,5 mm), μέσα σε μια λεπτοκρυσταλλική μάζα, κυριαρχούμενη από αστρίους. Ο εν λόγω πορφύρης παρουσιάζει μικρή έως μέτρια μεταλλοφορία, από φλεβίδια, S τύπου, (1 mm) χαλκοπυρίτη – βορνίτη. Έχει υποστεί ισχυρή καλιούχο εξαλλοίωση. Αυτή αποτελείται από υδροθερμικό βιοτίτη και μαγνητίτη που σχηματίζουν διάχυτα συσσωματώματα, καταστρέφοντας τον αρχικό ιστό ή είναι διάσπαρτα μέσα σε κενά της κύριας μάζας. Κατά θέσεις, τόσο οι φαινοκρύσταλλοι μαφικών ορυκτών, όσο και οι κόκκοι του υδροθερμικού μαγνητίτη έχουν αντικατασταθεί, μερικώς, από χαλκοπυρίτη (Kroll et al., 2002).

Το τελευταίο στάδιο της μεταλλοφορίας, συνοδεύτηκε από έντονη εξαλλοίωση χλωρίτη – σιδηροπυρίτη – σπεκιουλαρίτη και από μετακίνηση – κινητοποίηση Cu και Au σε υψηλότερα επίπεδα, όπου τα μέταλλα, αποτέθηκαν σε σχεδόν καθαρά φλεβίδια σουλφιδίων S τύπου (1 mm – 15 cm), αποτελούμενα από χαλκοπυρίτη – βορνίτη – χαλαζία (Tobey et al., 1998). Αυτά τα φλεβίδια, S τύπου, διακρίνονται για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε σουλφίδια χαλκοπυρίτη και βορνίτη καθώς και, σε μικρότερες ποσότητες, διγενίτη και κοβελίνη. Επίσης περιέχουν λίγο χαλαζία και αλκαλικό άστρο, ως σύνδρομα ορυκτά (Tobey, 2001). Τα φλεβίδια S τύπου, συνήθως, περιβάλλονται από ασθενείς άλω εξαλλοίωσης, αποτελούμενες από χλωρίτη και οξειδία Fe. Παρόλα ταύτα η παρουσία άφθονου απλίτη και φλεβών που τέμνουν τον πορφύρη είναι ενδεικτικές μιας **βαθιάς διείδυσης, τελικού σταδίου, που έχει ονομαστεί: «πρόσφατος οξειδωμένος πορφύρης» (late oxidized porphyry)** (Tobey et al., 1998). Η υποθετική διείδυση και οι σχετικές μονζονιτικές φλέβες που τη διασχίζουν, πιθανότατα, αναπαριστούν ένα πρόσφατα κρυσταλλωμένο τήγμα, προερχόμενο από τον κύριο μαγματικό θάλαμο, σε μεγαλύτερο βάθος. Οι ροζ – γκρι μονζονιτικές φλέβες χαρακτηρίζονται από μέσο έως

χονδροκοκκώδη πορφυρική υφή και περιέχουν, περίπου, 55 % κατ' όγκο φαινοκρυστάλλους αλκαλικών αστρίων (< 20 mm), πλαγιοκλάστων (< 15 mm), αμφιβόλων (< 5 mm) και βιοτίτη (< 2 mm), καθώς επίσης απατίτη και τιτανίτη μέσα σε μια λεπτόκοκκη, κυριαρχούμενη από αστρίους, κρυσταλλική μάζα. Κατά θέσεις οι φλέβες περιέχουν διάσπαρτες κηλίδες ανυδρίτη. Οι μικροφαινοκρύσταλλοι τιτανίτη είναι ασυνήθιστα μεγάλοι (έως 0,5 mm σε μήκος) και φιλοξενούν στο πλέγμα τους Th εξηγώντας την υψηλή περιεκτικότητα των διεισδύσεων των Σκουριών σ' αυτό το στοιχείο. Κατά θέσεις οι φλέβες έχουν υποστεί ασθενή καλιούχο εξαλλοίωση και περιέχουν διάσπαρτο υδροθερμικό βιοτίτη και μαγνητίτη. Τα μαφικά ορυκτά έχουν μερικώς αντικατασταθεί από υδροθερμικό χλωρίτη και ανθρακικά (Kroll et al., 2002).



Εικ. 3.4: Απλοποιημένη γεωλογική τομή των διαδοχικών διεισδύσεων στις Σκουριές, η οποία δείχνει τις σχέσεις μεταξύ των 4 κύριων φάσεων διείσδυσης. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την περιοχή με περιεκτικότητα σε Cu > 0,25 % κατά βάρος. Όπου S. L. = Sea Level = στάθμη θάλασσας. Τέλος η κατακόρυφη και η οριζόντια κλίμακα είναι ίδιες (Tobey et al., 1998).

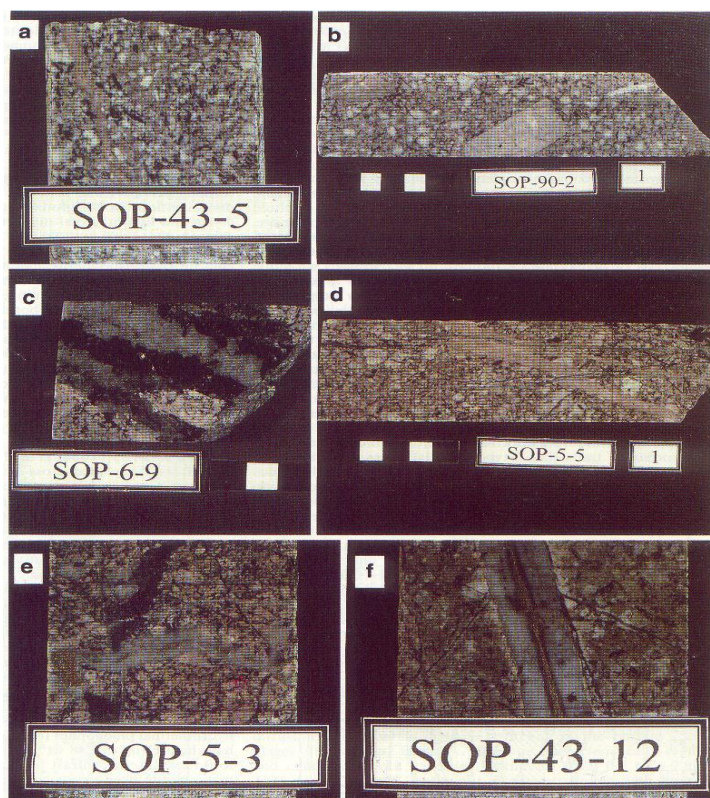


Εικ. 3.5: Δείγμα κύριου πορφύρη από τη γεώτρηση SOP – 18 σε βάθος 144 m. Διασχίζεται από φλεβίδιο χαλαζία.

Εικ. 3.6: Δείγμα κύριου πορφύρη από τη γεώτρηση SOP – 01 σε βάθος 220 m. Διασχίζεται από φλεβίδια χαλαζία. Υπάρχουν μεγάλοι φαινοκρύσταλλοι αλκαλικών αστρίων και βιοτίτη.



Εικ. 3.7: Δείγμα από τη γεώτρηση SOP – 09 σε βάθος 253 m. Περιβάλλον πέτρωμα κύριου πορφύρη: βιοτιτικός σχιστόλιθος.



Εικ. 3.8: Δείγματα από πυρήνες γεωτρήσεων, στις Σκουριές (το πλάτος των πυρήνων είναι γύρω στα 4 cm): a) μονζονιτικός πορφύρης τελικού σταδίου με φλεβίδιο υδροθερμικού ορθόκλαστου, b) ροζ μονζονιτικός πορφύρης με μεγάλους (έως 4 cm) φαινοκρύσταλλους αλκαλικών αστρίων, c) κύριος μονζονιτικός πορφύρης με φλέβα χαλαζία – χαλκοπυρίτη, η οποία περιέχει μεγάλους (1 cm) κρυστάλλους υδροθερμικού βιοτίτη, d) κύριος μονζονιτικός πορφύρης με φλεβίδιο υδροθερμικού ορθόκλαστου και φλεβίδια χαλαζία τα οποία τέμνονται μεταξύ τους, e) κύριος μονζονιτικός πορφύρης με πλέγμα φλεβιδίων χαλαζία – χαλκοπυρίτη – βορνίτη, τύπου A, που τέμνει ένα μαύρο φλεβίδιο βιοτίτη – μαγνητίτη, f) κύριος μεταλλοφόρος πορφύρης με φλέβα χαλαζία – χαλκοπυρίτη – βιοτίτη, τύπου B (Kroll et al., 2002).

3.1.5 Εξαλλοιώσεις

Οι πορφυρικές διεισδύσεις και τα περιβάλλοντα μεταμορφωμένα πετρώματα εμφανίζουν εκτεταμένη εξαλλοίωση οφειλόμενη σε υδροθερμική δραστηριότητα. Το μεγαλύτερο τμήμα του πορφύρη επηρεάστηκε από καλιούχο εξαλλοίωση και ορισμένα τμήματά του, ακανόνιστα καταναμημένα, από επακόλουθη προπυλιτική εξαλλοίωση. Η τοποθέτηση του μάγματος αντιστοιχεί στο στάδιο I, το οποίο ακολουθείται από τρία κύρια στάδια εξαλλοίωσης (II, IIIA & IIIB και IV). Αυτά επηρέασαν τόσο την ίδια τη διείσδυση (πορφύρης) όσο και τα περιβάλλοντα πετρώματα (Frei, 1992, 1995).

Καλιούχος εξαλλοίωση (στάδιο II, τελικό μαγματικό):

Τα περιβάλλοντα των διεισδύσεων πετρώματα, στις Σκουριές, επηρεάστηκαν από διάχυτη καλιούχο εξαλλοίωση. Από τη μελέτη των πορφυρικών συστημάτων Cu, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι γενικά αποδεκτό ότι οι διαδικασίες της καλιούχου εξαλλοίωσης είναι συν- ή μετά – μαγματικές και συνήθως σταματούν να δρουν τη στιγμή της τελικής και ολοκληρωτικής κρυστάλλωσης, του ήδη τοποθετημένου μάγματος. Στα περιβάλλοντα πετρώματα των Σκουριών αυτό το στάδιο χαρακτηρίζεται από την εξαλλοίωση αυγιτικής – εδεντικής κεροστίλβης σε

δευτερογενή βιοτίτη καθώς επίσης και από την υπερβολική ανάπτυξη νέου βιοτίτη εις βάρος του αρχικού. Αυτή η διαδικασία συχνά συνδέεται με την απόθεση μαρτιτιωμένου μαγνητίτη (εξαλλοίωση μαγνητίτη προς αιματίτη), διάσπαρτου χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη και, σπάνια, βορνίτη. Λεπτόκοκκος, ροζ, δευτερογενής καλιούχος άστριος και χαλαζίας κυριαρχούν στην κύρια μάζα. Σύμφωνα με τον Τομπούλογλου (1981) η σύσταση του δευτερογενούς καλιούχου άστριου είναι όμοια με τη σύσταση των νέων αναπτυγμένων ζωνών φαινοκρυστάλλων. Φλέβες μαγνητίτη που αντιστοιχούν σε γέμισμα διαρρήξεων πρώτης γενιάς, είναι σύγχρονες μ' αυτό το στάδιο εξαλλοίωσης (Frei, 1992, 1995).

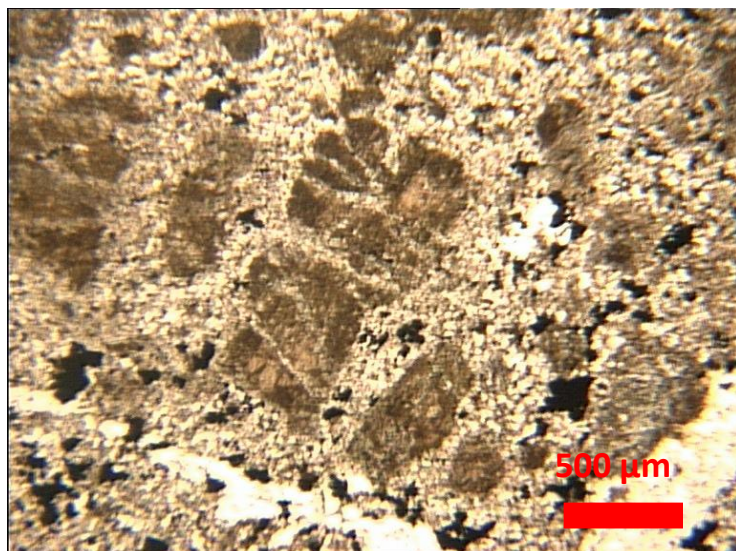
Προπυλιτική εξαλλοίωση (στάδια IIIA και IIIB, μετά-μαγματικά):

Αυτή η εξαλλοίωση περιορίζεται σ' ένα κύριο φλεβικό στάδιο, κατά τη διάρκεια του οποίου, αποτέθηκε ο περισσότερος Cu. Φλεβίδια χαλαζία – σουλφιδίων (– ασβεστίτη), πάχους έως 1 cm, διασχίζουν τον πορφύρη και τα περιβάλλοντα πετρώματα σε μια πολύ στενή (< 50 m σε πλάτος) ζώνη εξαλλοίωσης. Από το περιβάλλον πέτρωμα προς το κέντρο του πορφύρη, οι φλέβες συνίστανται από ιδιόμορφους κρυστάλλους χαλαζία, οι οποίοι αναπτύχθηκαν κάθετα προς τις επιφάνειες διάρρηξης. Στη συνέχεια συναντάμε μια δεύτερη γενιά χαλαζία με χλωρίτη σε κενά του και φλέβα από σουλφίδια και ασβεστίτη. Σε μια στενή ζώνη εξαλλοίωσης (2 – 5 mm) γύρω από τις φλέβες, χλωρίτης αντικαθιστά βιοτίτη 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς. Διακρίνονται δυο γενιές φλεβών (Frei, 1992, 1995).

Η πρώτη γενιά (στάδιο IIIA) φλεβών συνίσταται από χαλαζία με χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη στο κέντρο. Η δεύτερη γενιά (στάδιο IIIB) φλεβών αποτελείται, κυρίως, από χαλαζία με μια εσωτερική φλέβα από χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη και ασβεστίτη, που αποτέθηκε τελευταία. Η συνύπαρξη χαλαζία, χλωρίτη και ασβεστίτη μαζί με σιδηροπυρίτη δείχνει μια παραγένεση ορυκτών προπυλιτικής εξαλλοίωσης. Τα μεταλλοφόρα ρευστά διατηρούνται καλά ως ρευστά εγκλείσματα, υψηλής αλατότητας, μέσα στο χαλαζία. Αυτά είναι τακτοποιημένα κατά μήκος ζωνών ανάπτυξης του χαλαζία, κάτι το οποίο υποδηλώνει την πρωτογενή τους προέλευση (βλέπε μαγματική προέλευση). Η συνύπαρξη ρευστών εγκλεισμάτων υψηλής αλατότητας (50 – 65% κ.β. ισοδύναμο NaCl: Τομπούλογλου, 1981) και εγκλεισμάτων πλούσιων σε ατμό, σε ζώνες ανάπτυξης χαλαζία του σταδίου IIIA, οι σταθερές αναλογίες υγρών / αέριων και οι σταθερές αναλογίες φάσεων στα ρευστά εγκλείσματα υψηλής αλατότητας, δηλώνουν ότι το μεταλλοφόρο ρευστό, πιθανότατα, υπέστη βρασμό κατά τη διάρκεια της πρώιμης απόθεσης φλεβικού μεταλλεύματος (Frei, 1992, 1995).

Όψιμη προπυλιτική εξαλλοίωση (στάδιο IV, μετά-μαγματικό):

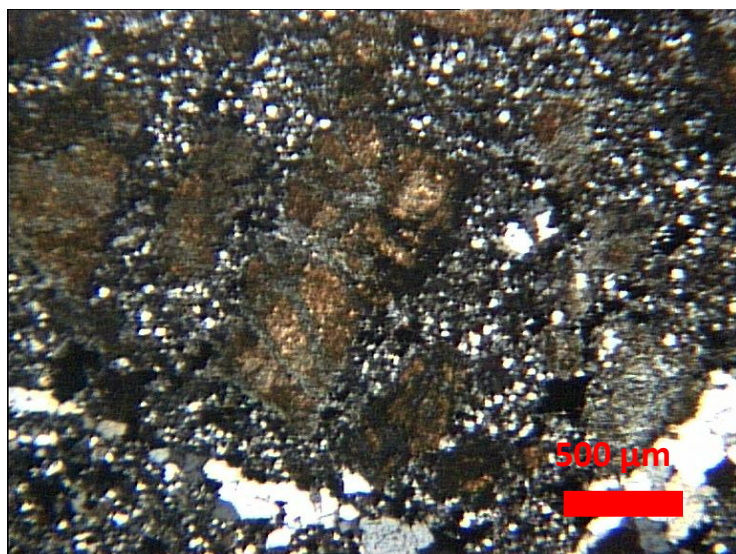
Οι συνέπειες της προπυλιτικής εξαλλοίωσης, η οποία υπερκαλύπτει τις φλεβικού – τύπου εξαλλοιώσεις (βλέπε στάδια IIIA & IIIB), μπορούν να παρατηρηθούν μέσα στο μονζονιτικό πορφύρη και μέσα σε μια στενή άλω στα περιβάλλοντα πετρώματα. Αποδείξεις από τον ιστό, για την υπέρθεση, δίνεται από την ύπαρξη διάσπαρτου σιδηροπυρίτη αναπτυγμένου σε ζώνες εξαλλοίωσης γύρω από φλέβες, μέσα στις κηλίδες προπυλιτικής εξαλλοίωσης. Αντίθετα αυτός απουσιάζει σε περιοχές που δεν έχουν επηρεαστεί από το στάδιο IV. Αυτό το στάδιο χαρακτηρίζεται από τη διάσπαση των μαφικών ορυκτών προς συσσωματώματα χλωρίτη και ασβεστίτη. Μαζί μ’ αυτήν την εξαλλοίωση, αποτέθηκαν λεπτόκοκκος, διάσπαρτος σιδηροπυρίτης μαζί με λίγο χαλκοπυρίτη και μολυβδαινίτη. Τα πλαγιόκλαστα υπέστησαν ασθενή σερικιτίωση (→μετατροπή σε σερικήτη: λεπτόκοκκος μοσχοβίτης) και σωσσυριτίωση (→ μετατροπή σε μείγμα από επίδοτο, αλβίτη, σερικήτη κτλ) (Frei, 1992, 1995).

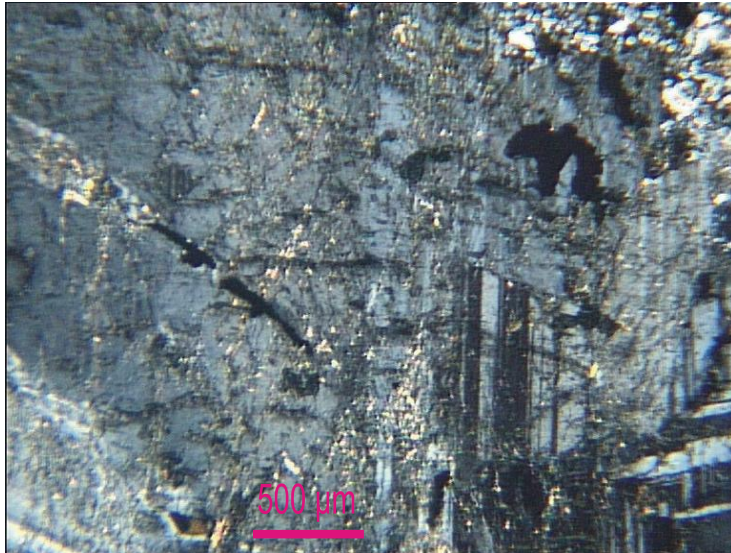


Εικ. 3.9:

Χ25 εικόνες από πετρογραφικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός. Η επάνω εικόνα είναι τραβηγμένη με τα πολαιοειδή παράλληλα και η κάτω με τα πολαιοειδή κάθετα.

Φαινοκρύσταλλος πλαγιόκλαστου που έχει υποστεί ισχυρή σωσσυριτίωση (δείγμα SG6 από τον κύριο πορφύρη): στάδιο εξαλλοίωσης IV

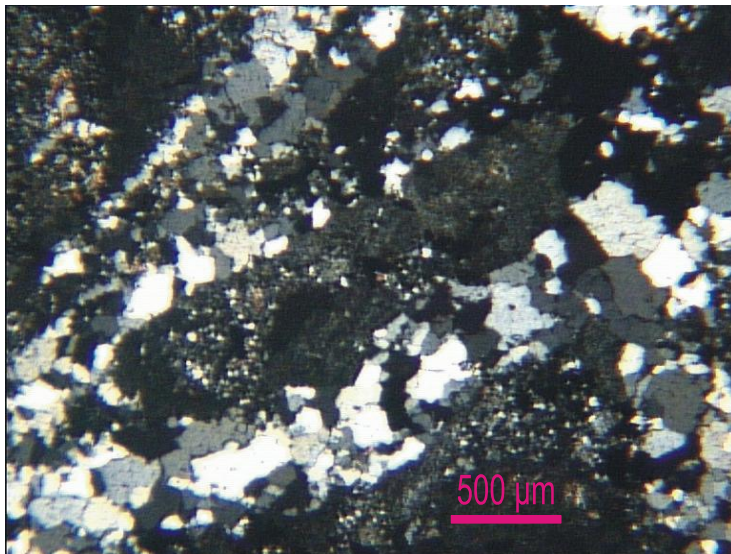




Εικ. 3.10:

X25 εικόνα από πετρογραφικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός. Η εικόνα είναι τραβηγμένη με τα πολαροειδή κάθετα.

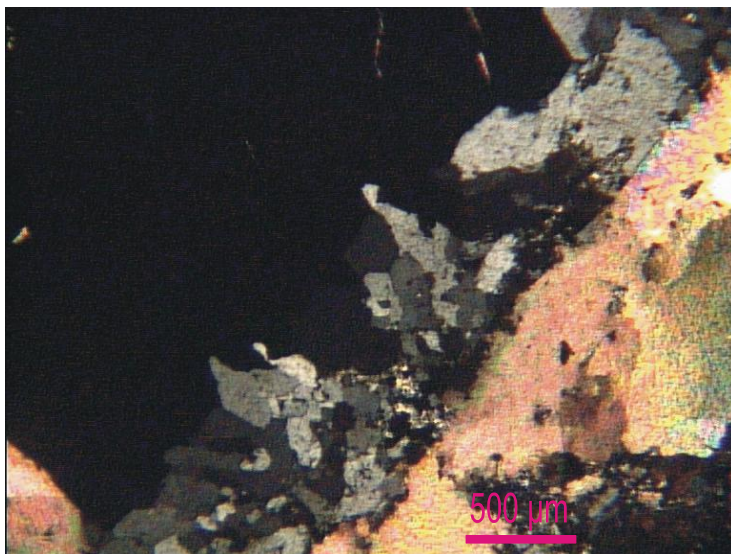
Φαινοκρύσταλλος πλαγιοκλάστου που έχει υποστεί σερίκιτιωση (δείγμα SG6 από τον κύριο πορφύρη): στάδιο εξαλλοίωσης IV



Εικ. 3.11:

X25 εικόνα από πετρογραφικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός. Η εικόνα είναι τραβηγμένη με τα πολαροειδή κάθετα.

Πλέγμα χαλαζιακών φλεβιδίων με διάσπαρτη μεταλλοφορία χαλκοπυρίτη, βορνίτη, σιδηροπυρίτη (μαύρα / αδιαφανή ορυκτά στο διερχόμενο φως) (δείγμα SK8 από το περιβάλλον του πορφύρη): στάδιο εξαλλοίωσης III



Εικ. 3.12:

X25 εικόνα από πετρογραφικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός. Η εικόνα είναι τραβηγμένη με τα πολαροειδή κάθετα.

φλέβα χαλαζία – ασβεστίτη – χλωρίτη – μεταλλικών ορυκτών (χαλκοπυρίτης, βορνίτης, σιδηροπυρίτης): παραγένεση ορυκτών προπυλιτικής εξαλλοίωσης (δείγμα SK8 από το περιβάλλον του πορφύρη): στάδιο εξαλλοίωσης III

3.1.6 Μεταλλοφορία

Το μέταλλευμα εμφανίζεται με τη μορφή φλεβιδίων, φλεβών και διάσπαρτο σχηματίζοντας, γενικά, μια μεταλλοφορία τύπου stockwork (πλέγμα φλεβιδίων). Τα κύρια ορυκτά του μεταλλεύματος είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ο βορνίτης (Cu_5FeS_4), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και σε μικρότερες ποσότητες ο γαληνίτης (PbS) και ο τετραεδρίτης $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Επίσης υπάρχει χρυσός (Au) σε μικρά εγκλείσματα μέσα στο χαλκοπυρίτη και στο βορνίτη, ενώ μολυβδαινίτης (MoS_2) έχει βρεθεί, κυρίως, στο νοτιοδυτικό κέντρο. Άνωθεν του πρωτογενούς μεταλλεύματος εκτείνεται μια ζώνη οξείδωσης πάχους 15 έως 30 m αποτελούμενη από μαλαχίτη ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), αζουρίτη ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), γκαιτίτη ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και γιαιοσίτη ($\text{KFe}^{+3}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Ακριβώς από κάτω της βρίσκεται μια ζώνη εμπλουτισμού, πάχους 2 έως 3 m στην οποία επικρατεί ο χαλκοσίνης (Cu_2S) και ο κοβελίνης (CuS) μ' εγκλείσματα Au (Ζάχος, 1963, Περαντώνης, 1982, Frei, 1992).

Ορυκτολογικά δεδομένα, από το σύστημα πορφυρικού Cu των Σκουριών, δείχνουν ότι ο φλεβικός χαλκοπυρίτης, που περιέχει χαλαζία και θειούχα $\text{Fe} - \text{Cu}$ στο κέντρο, μπορεί να διακριθεί σε δυο γενιές. Η πρώτη γενιά χαλκοπυρίτη, που περιέχει απομίξεις μακιναβίτη, βρίσκεται σε στενή σύμφυση με μαγνητοπυρίτη, ως εγκλείσματα μέσα σε σιδηροπυρίτη. Η δεύτερη γενιά σχηματίζει δακτύλιους γύρω από κόκκους σιδηροπυρίτη και αντικαθιστά, ως ένα βαθμό, βορνίτη. Το κύριο ορυκτό του Pd , ο μερενσκυίτης (PdTe_2), στο κοίτασμα των Σκουριών, έχει βρεθεί στις περιφέρειες των κόκκων χαλκοπυρίτη 2^{ης} γενιάς και βορνίτη (Tarkian et al., 1991). Σ' άλλα κοιτάσματα πορφυρικού Cu έχει βρεθεί αποκλειστικά ως εγκλείσματα μέσα σε χαλκοπυρίτη και βορνίτη (κοίτασμα: Santo Tomas II, Philippines: Tarkian & Koopmann, 1995). Αυτές οι δομικές σχέσεις ανάμεσα σε θειούχα βασικών μετάλλων και τελλουρίδια Pd και Au , σε συνδυασμό με γεωχημικά και πειραματικά δεδομένα (Cabri, 1965, Nyman et al., 1990, Eliopoulos & Economou – Eliopoulos, 1991), οδηγούν στη διαπίστωση ότι ο Cu αποτέθηκε σε θερμοκρασίες 350 έως 490 °C. Αυτό συμφωνεί με όσα συμπέρανε και ο Frei (1992, 1995) βασιζόμενος σε ισοτοπικά δεδομένα. Επίσης δείχνουν ότι τα τελλουρίδια Pd , Au και Ag δημιουργήθηκαν μετά την απόθεση των θειούχων βασικών μετάλλων, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 350 °C.



Εικ. 3.13: Αριστερά: Δείγμα μεταλλεύματος από τη ζώνη οξείδωσης. Διακρίνονται τα ορυκτά μαλαχίτης (πράσινο), αζουρίτης (μπλε) και διάφορα ένυδρα οξείδια του Fe (καφέ). Δεξιά: Πλήρως εξαλλοιωμένο (πυριτιωμένο) δείγμα πορφύρα από την επιφάνεια.



Εικ. 3.14: Φλεβίδιο αποτελούμενο από χαλκοπυρίτη, βορνίτη και σιδηροπυρίτη διασχίζει δείγμα του κύριου πορφύρα (από πυρήνα γεώτρησης).

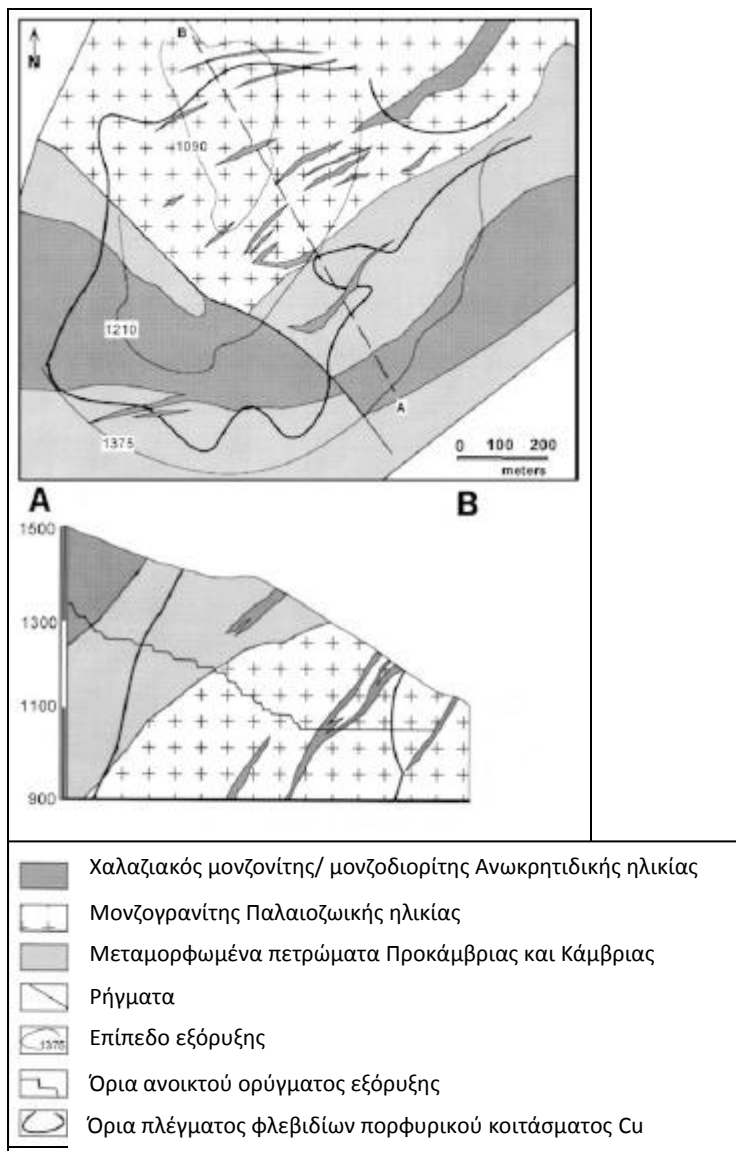
3.2 Elatsite

3.2.1 Γεωγραφική θέση και γεωλογία ευρύτερης περιοχής

Το κοίτασμα πορφυρικού Cu Elatsite, βρίσκεται στη Βουλγαρία, ανατολικά της πρωτεύουσας Σόφια και 15 km νότια της πόλης Etropole, στο βορειότερο τμήμα της μεταλλοφόρου ζώνης Panagyurishte – Etropole. Αυτή η μεταλλοφόρος ζώνη, αποτελεί τμήμα της ζώνης ηφαιστειακών και πλουτώνιων πετρωμάτων Srednogorie. Η τελευταία εκτείνεται μεταξύ της Ροδόπης στο νότο και των Βαλκανίδων στο βορρά (εικ 3.15). Τα εν λόγω πετρώματα είναι ασβεσταλκαλικής σύστασης και από γεωτεκτονική άποψη ανήκουν σ' ένα νησιωτικό τόξο, ανωκρητιδικής ηλικίας (~65 με 70 εκ. χρόνια πριν), το οποίο με τη σειρά του συνιστά τμήμα του Αλπικο – Βαλκανο – Καρπαθικο – Δειναρικού τόξου (Heinrich & Neubauer, 2002).



Εικ 3.15: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Βουλγαρίας (Bogdanov, 1984)



Εικ 3.16: Γεωλογικός χάρτης και γεωλογική τομή του κοιτάσματος πορφυρικού Cu Elatsite (Poron et al., 2000)

3.2.2 Εξαλλοιώσεις

Οι διαφορετικού τύπου εξαλλοιώσεις, που απαντώνται στο κοίτασμα, δε διακρίνονται ξεκάθαρα μεταξύ τους, εξαιτίας των διαδοχικών εξαλλοιώσεων, που επικάθονται η μια επάνω στην άλλη, και της εκτεταμένης και έντονης πυριτίωσης.

Η καλιούχος και η προπυλιτική εξαλλοίωση συνδέονται στενά με την παραγένεση μαγνητίτη – βορνίτη – χαλκοπυρίτη, αλλά καταλαμβάνουν περιορισμένη έκταση. Η καλιούχος εξαλλοίωση χαρακτηρίζεται από καλιούχο άστριο, βιοτίτη και ανυδρίτη, με το βιοτίτη να είναι το κυρίαρχο ορυκτό. Υπάρχει μια σταδιακή αλλαγή της καλιούχου εξαλλοίωσης σε προπυλιτική, η οποία συνδέεται με αυξημένη χλωριτίωση του πρωτογενούς (μαγματικής προέλευσης) και του δευτερογενούς (υδροθερμικής προέλευσης) βιοτίτη. Επιπρόσθετα, απαντώνται αλβίτης, επίδοτο,

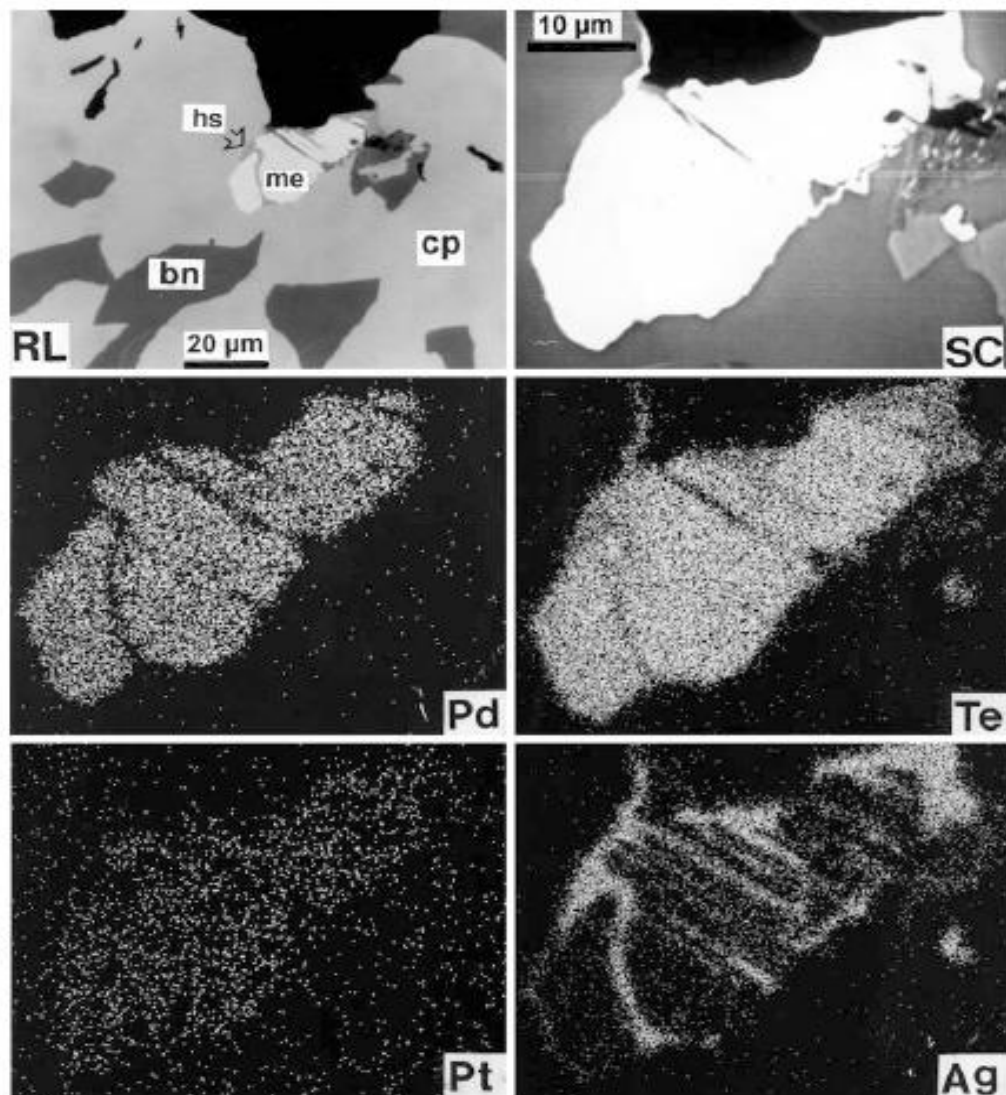
σερικήτης, ανυδρίτης και περιστασιακά ασβεστίτης. Ο φλεβικός βορνίτης και χαλκοπυρίτης συνοδεύονται, συχνά, από χαλαζία και χλωρίτη.

Ο κυρίαρχος τύπος εξαλλοίωσης είναι η πυροφυλλιτική και συνοδεύει την παραγένεση χαλκοπυρίτη – σιδηροπυρίτη σ' όλο το κοίτασμα. Χαρακτηρίζεται από ισχυρή σερικιτίωση των αστρίων και διάχυτη πυριτίωση. Τοπικά, έχει παρατηρηθεί, επίσης, αργιλλική εξαλλοίωση. Τόσο οι φαινοκρύσταλλοι των αστρίων όσο και η κύρια μάζα του πετρώματος έχουν μετατραπεί σε αργιλλικά ορυκτά (καολινίτης και ιλλίτης) (Tarkian et al., 2003).

3.2.3 Μεταλλοφορία

Στο κοίτασμα του Elatsite διακρίνονται τέσσερα διαδοχικά στάδια μεταλλοφορίας φλεβικού τύπου. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει χαλαζία (σύνδρομο ορυκτό), μαγνητίτη (2 έως 10 vol%, τοπικά έως 30 vol%), βορνίτη και χαλκοπυρίτη (μεταλλοφόρα ορυκτά). Το δεύτερο χαρακτηρίζεται από χαλαζία, χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη. Το τρίτο συνίσταται από χαλαζία και σιδηροπυρίτη, ενώ το τέταρτο από χαλαζία, γαληνίτη και σφαλερίτη. Τα δύο πρώιμα στάδια (1^ο & 2^ο) απαντώνται στα κεντρικά τμήματα του κοιτάσματος και συνδέονται με διάχυτη καλιούχο υδροθερμική εξαλλοίωση, χαρακτηριζόμενη από τα ορυκτά: χαλαζίας, καλιούχος άστριος, βιοτίτης και κατά θέσεις σερικήτης. Από την άλλη μεριά, τα δύο όψιμα στάδια (3^ο & 4^ο) συναντώνται στα επιφανειακά και περιφερειακά τμήματα του κοιτάσματος και συνδέονται με υδροθερμικές εξαλλοιώσεις: προπυλιτικού τύπου και προχωρημένης αργιλλικής με πυροφυλλίτη. Κατά θέσεις, δε, τα εν λόγω τμήματα έχουν υποστεί και αργιλλική εξαλλοίωση (Kehayon et al. 2003).

Η μεταλλοφορία είναι τύπου stockwork (πλέγμα φλεβιδίων) και διάσπαρτη, αποτελούμενη κυρίως από χαλκοπυρίτη (επικρατεί), σιδηροπυρίτη (απουσιάζει από το κέντρο του κοιτάσματος), βορνίτη, μαγνητίτη, σχεδόν πάντα, μαρτιτιωμένο (έχει μετατραπεί υδροθερμικώς σε αιματίτη). Με άλλα λόγια, στο κέντρο επικρατεί ο χαλκοπυρίτης και στην περιφέρεια ο σιδηροπυρίτης. Επίσης, στην περιφέρεια υπάρχουν ίχνη από πυρροτίτη, πτωχό σε Fe σφαλερίτη, γαληνίτη και μαρκασίτη. Εγκλείσματα χρυσού, ήλεκτρου και ορυκτών της ομάδας του Pt (μερενσκυίτης, μονχείτης) απαντώνται στο χαλκοπυρίτη και σπάνια στο βορνίτη. Τέλος, βρέθηκαν εγκλείσματα (έως 70 μm) από χεσσίτη (Ag₂Te), ναουμανίτη (Ag₂Se) και κλαουθσαλίτη (PbSe) σε χαλκοπυρίτη (Tarkian et al., 2003).



Εικ 3.17: Οι δυο επάνω φωτογραφίες είναι από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός. Οι υπόλοιπες φωτογραφίες είναι ακτίνων X από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.
 me: μερενσκυίτης, hs: χεσσίτης, cp: χαλκοπυρίτης και bn: βορνίτης
 (Tarkian et al., 2003)

3.3 Mamut

3.3.1 Γεωγραφική θέση και γεωλογία ευρύτερης περιοχής

Το κοίτασμα πορφυρικού τύπου Cu-Au Mamut, βρίσκεται στην περιοχή Sabah της ανατολικής Μαλαισίας (ρηξιγενής ζώνη διεύθυνσης ΒΔ – ΝΑ), στην ορεινή περιοχή Kinabalu του νησιού Βόρνεο, το οποίο βρέχεται από τη θάλασσα της νότιας Κίνας. Η τελευταία εκτείνεται μεταξύ του νησιωτικού συμπλέγματος των Φιλιππίνων στ' ανατολικά και της χερσονήσου της Ινδοκίνας στα δυτικά (εικ. 3.18).

Το κοίτασμα συνδέεται γενετικά με διεισδύσεις χαλαζιακού μονζονίτη (συγκεκριμένα: αδαμελλίτης, ηλικίας: $7 \pm 0,2$ εκ. έτη – σύμφωνα με ραδιοχρονολογήσεις K – Ar σε υδροθερμικό βιοτίτη: Imai, 2000), οι οποίες προέρχονται από έναν βαθύλιθο αντίστοιχης σύστασης, πλούσιο σε K, Ανωμειοκαινικής ηλικίας (9 εκ. έτη – σύμφωνα με ραδιοχρονολογήσεις K – Ar στ' όλο πέτρωμα: Jacobson, 1970). Οι εν λόγω μαγματικές διεισδύσεις, από γεωτεκτονική άποψη, σχετίζονται με μια «σχισμή» σύγκρουσης μεταξύ της μικροπλάκας Kalimantan και του τόξου Sulu (Hamilton, 1979). Άλλωστε, οι Vogt και Flower (1989) παρουσίασαν ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα, που υποδεικνύουν ότι ο πλούσιος σε K βαθύλιθος του όρους Kinabalu, παρουσιάζει χαρακτηριστικά γρανιτοειδών σύγκρουσης (COLG).

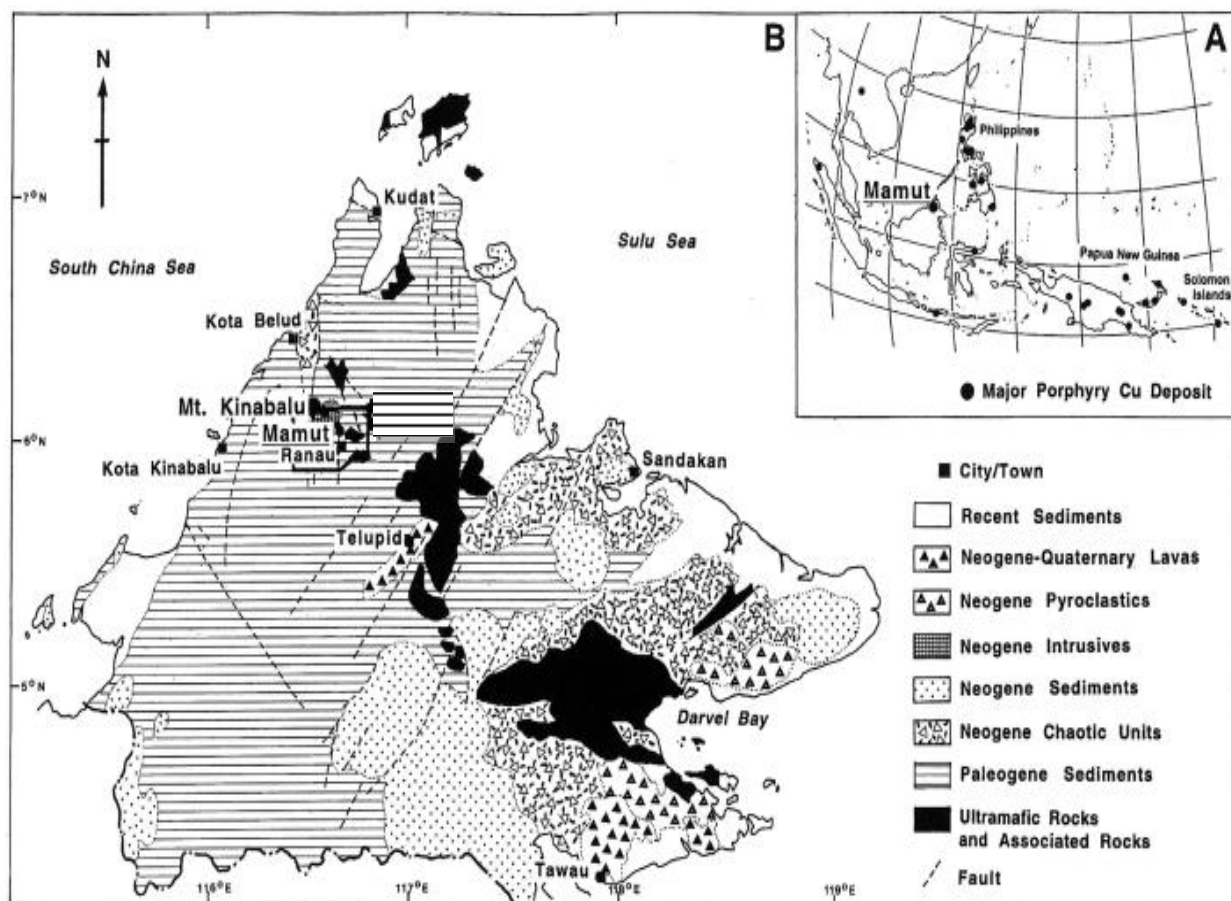
Στο όρος Kinabalu διακρίνονται δύο τύποι αδαμελλίτη. Ο αδαμελλίτης πορφυρικής υφής, με τον οποίο συνδέεται γενετικά το κοίτασμα, και ο αδρο και ισοκοκκώδης αδαμελίτης, επίσης πλούσιος σε K, που δεν μεταλλοφορεί (στείρος). Μεταγενέστερες των παραπάνω είναι η γρανοδιοριτικής σύστασης και πορφυρικής υφής, στείρες φλεβικές διείσδυσεις, χαμηλής περιεκτικότητας σε K (Imai, 2000).

Επίσης, απαντώνται μαγματικά πετρώματα υπερβασικής σύστασης (κυρίως σερπεντινωμένοι περιδοτίτες). Ως ένα μεγάλο βαθμό έρχονται σε επαφή με τη μεταλλοφόρο πορφυρική διείσδυση του αδαμελλίτη φιλοξενώντας τη. Ορισμένα εξ' αυτών θεωρείται ότι αποτελούν τμήμα της ωκεάνιας λιθόσφαιρας, η οποία επωθήθηκε πάνω στην ηπειρωτική μικροπλάκα του Βόρνεο και τα υπόλοιπα υπερβασικά θεωρείται ότι προέρχονται από μερική τήξη του ανώτερου μανδύα κάτω από τη μικροπλάκα Kalimantan (McManus & Tate, 1986, Imai & Ozawa, 1991).

Υπερκείμενα στα παραπάνω μαγματικά πετρώματα επικάθονται ιζήματα, αποτελούμενα κυρίως από ιλύολιθους και λεπτόκοκκους ψαμμίτες με ενδιαστρώσεις τουρβιδιτών, παλαιογενούς έως και νεογενούς ηλικίας. Κατά θέσεις ο πορφύρης φιλοξενείται και από τα εν λόγω ιζήματα (Imai, 2000).

3.3.2 Εξαλλοιώσεις

Η υδροθερμική εξαλλοίωση κατά μήκος της επαφής του πορφυρικού αδαμελλίτη με τους ψαμμίτες, αλλά και με τους σερπεντινωμένους περιδοτίτες, είναι γενικά έντονη. Ο Akiyama (1984 & 1987) διακρίνει τέσσερις (4) ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης από το κέντρο του πορφυρικού αδαμελλίτη προς την περιφέρεια, κατά σειρά μειούμενης ηλικίας: α) ασθενής καλιούχος ζώνη, χαμηλής μεταλλοφορίας στο κέντρο, β) ζώνη υδροθερμικού χαλαζία – βιοτίτη (ο υδροθερμικός βιοτίτης αντικαθιστά φαινοκρύσταλλους κεροσίλβης), γ) ζώνη πυροφυλλιτικής εξαλλοίωσης και δ) ζώνη αργιλικής εξαλλοίωσης. Ο Sunada (1986) έδειξε ότι οι ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης είναι εμπλουτισμένες σε K και απεμπλουτισμένες σε Ca και Na, ιδιαίτερα δε η ζώνη χαλαζία – βιοτίτη που φιλοξενείται τόσο στον πορφυρικό αδαμελλίτη, όσο και στον σερπεντινωμένο περιδοτίτη.



Εικ. 3.18: Γεωγραφική θέση κοιτάσματος Mamut και γεωλογικός χάρτης ευρύτερης περιοχής (Clennel, 1991 & Tongkul, 1991).

3.3.3 Μεταλλοφορία

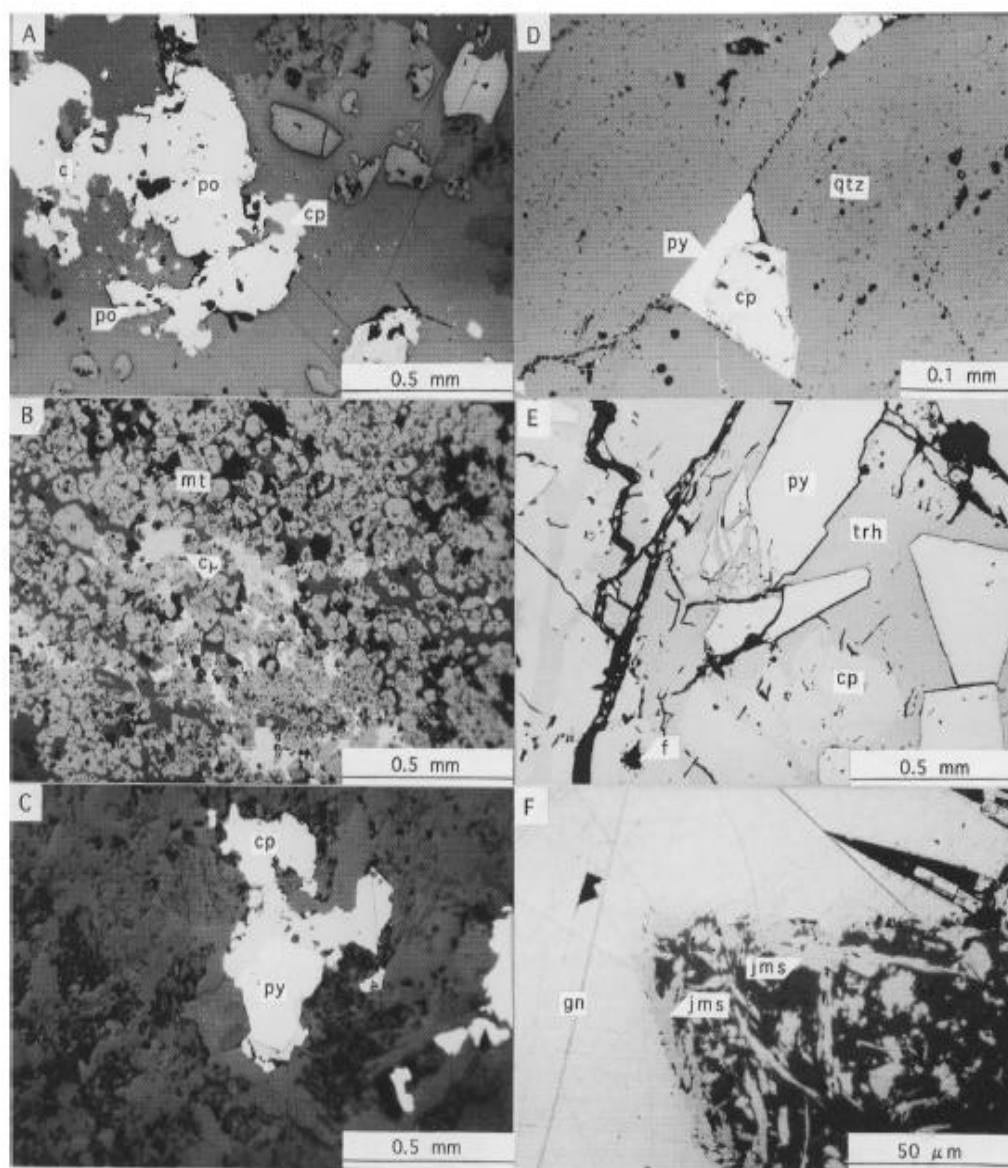
Η μεταλλοφορία συνδέεται με τις ζώνες καλιούχου και προφυλλιτικής υδροθερμικής εξαλλοίωσης στα κεντρικά τμήματα του κοιτάσματος και αναπτύσσεται σε χαλαζιακό πλέγμα φλεβιδίων και διάσπαρτη. Τα κύρια μεταλλικά ορυκτά είναι ο χαλκοπυρίτης και σε μικρότερη ποσότητα απαντώνται ο πυροτίτης και ο σιδηροπυρίτης. Σε κόκκους χαλκοπυρίτη έχουν βρεθεί εγκλείσματα μερενσκήτη (PdTe_2) και σφαιρίλιθου (PtAs_2). Ακόμη υπάρχει μαγνητίτης, αιματίτης και μικρές ποσότητες ήλεκτρου και μολυβδαινίτη. Οι μεταλλοφόρες ζώνες του κοιτάσματος έχουν επηρεαστεί και από πυριτίωση. Στα περιφερειακά τμήματα του κοιτάσματος συναντάμε τη πυροφυλλιτική, μαζί με την προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση. Οι τελευταίες συνδέονται με μεταλλοφορία Pb, Zn και Sb. Το Pd (1400 ppb), ο Pt (470 ppb) και ο Au (15200 ppb) έχουν προσδιοριστεί σε συμπκνώματα επίπλευσης χαλκοπυρίτη (Tarkian & Stribny 1999, Imai 2000).

Η μεταλλοφορία στο κοίτασμα του Mamut συνδέεται άμεσα με την υδροθερμική εξαλλοίωση και διακρίνεται σε τέσσερις (4) παραγενέσεις, κατά σειρά μειούμενης ηλικίας: α) σχηματισμός διάσπαρτου μεταλλεύματος Cu – Au που συνδέεται με το 2^ο υδροθερμικό στάδιο χαλαζία – βιοτίτη, β) σχηματισμός χαλαζιακού πλέγματος φλεβιδίων στο οποίο αναπτύσσεται μεταλλοφορία Cu – Au (stockwork), γ) μεταλλοφορία Pb – Zn και δ) μεταλλοφορία Sb (Imai, 2000).

Στα δύο πρώτα στάδια κυριαρχούν τα μεταλλικά ορυκτά του χαλκοπυρίτη, πυρροτίτη, μαγνητίτη και σιδηροπυρίτη. Ο χαλκοπυρίτης απαντάται σε σύμφυση με τον πυρροτίτη και σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται απομίξεις κουβανίτη (CuFe_2S_3) από το χαλκοπυρίτη. Ο μαγνητίτης υπερτερεί των θειούχων σε ποσότητα στις στείρες ζώνες του αδαμελλίτη και ο σιδηροπυρίτης με το χαλκοπυρίτη υπερτερούν σε ποσότητα του πυρροτίτη στο χαλαζιακό πλέγμα φλεβιδίων. Στη διάσπαρτη μεταλλοφορία, περιφερειακά τμήματα κόκκων πυρροτίτη αντικαθίστανται από σιδηροπυρίτη. Ο Au απαντάται σε κόκκους ήλεκτρου σε σύμφυση με χαλκοπυρίτη, κουβανίτη και πυρροτίτη της διάσπαρτης μεταλλοφορίας ή σε σύμφυση με φλεβικό χαλκοπυρίτη. Φλεβίδια μολυβδαινίτη είναι μεταγενέστερα της μεταλλοφορίας τύπου stockwork. Σε κόκκους χαλκοπυρίτη έχουν βρεθεί εγκλείσματα μερενσκήτη (PdTe_2) και σφαιρίλιθου (PtAs_2) (Tarkian & Stribny, 1999, Imai, 2000).

Στα δύο τελευταία στάδια κυριαρχεί η μεταλλοφορία Pb – Zn (– Sb) η οποία συνδέεται με φλεβίδια χαλαζία – δολομίτη, περιβαλλόμενα από άλω πυροφυλλιτικής και προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης. Εδώ ο σιδηροπυρίτης περικλείει κόκκους στανίτη, τετραδιμίτη και βισμούθινίτη. Στιβνίτης απαντάται σε σύμφυση με δολομίτη. Όταν δεν σχηματίζεται

χαλκοπυρίτης και γαληνίτης, αναπτύσσονται κρύσταλλοι τετραεδρίτη ($((\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13})$ και γιαμεσονίτη (Jamesonite: $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) (Imai, 2000).



Εικ. 3.19: φωτογραφίες μεταλλεύματος με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. A: διάσπαρτη μεταλλοφορία πυρροτίτη – χαλκοπυρίτη, B: διάσπαρτη μεταλλοφορία μαγνητίτη – σιδηροπυρίτη – χαλκοπυρίτη, C: σύμφυση σιδηροπυρίτη με χαλκοπυρίτη (διάσπαρτη μεταλλοφορία) μέσα σε ψαμμίτη (περιβάλλον πέτρωμα), D: φλεβικού τύπου μεταλλοφορία χαλκοπυρίτη-σιδηροπυρίτη. E: μεταλλοφορία τετραεδρίτη με χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη, F: μεταλλοφορία γιαμεσονίτη στα όρια γαληνίτη (Imai, 2000)

py=πυρροτίτης, cp=χαλκοπυρίτης, py= σιδηροπυρίτης, qtz=χαλαζίας,
trh=τετραεδρίτης, gn=γαληνίτης, jms=γιαμεσονίτης.

3.4 Ok Tedi

3.4.1 Γεωγραφική θέση και γεωλογία ευρύτερης περιοχής

Το κοίτασμα πορφυρικού τύπου Cu – Au Ok Tedi βρίσκεται στην κορυφή του όρους Fubilan, στη Δυτική επαρχία της Παπουά – Νέας Γουινέας. Το κοίτασμα βρίσκεται σε υψόμετρο ~1700, 20 km βορειοανατολικά της πόλης Tabubil και 18 km ανατολικά των συνόρων με την Ινδονησία (εικ. 3.20).

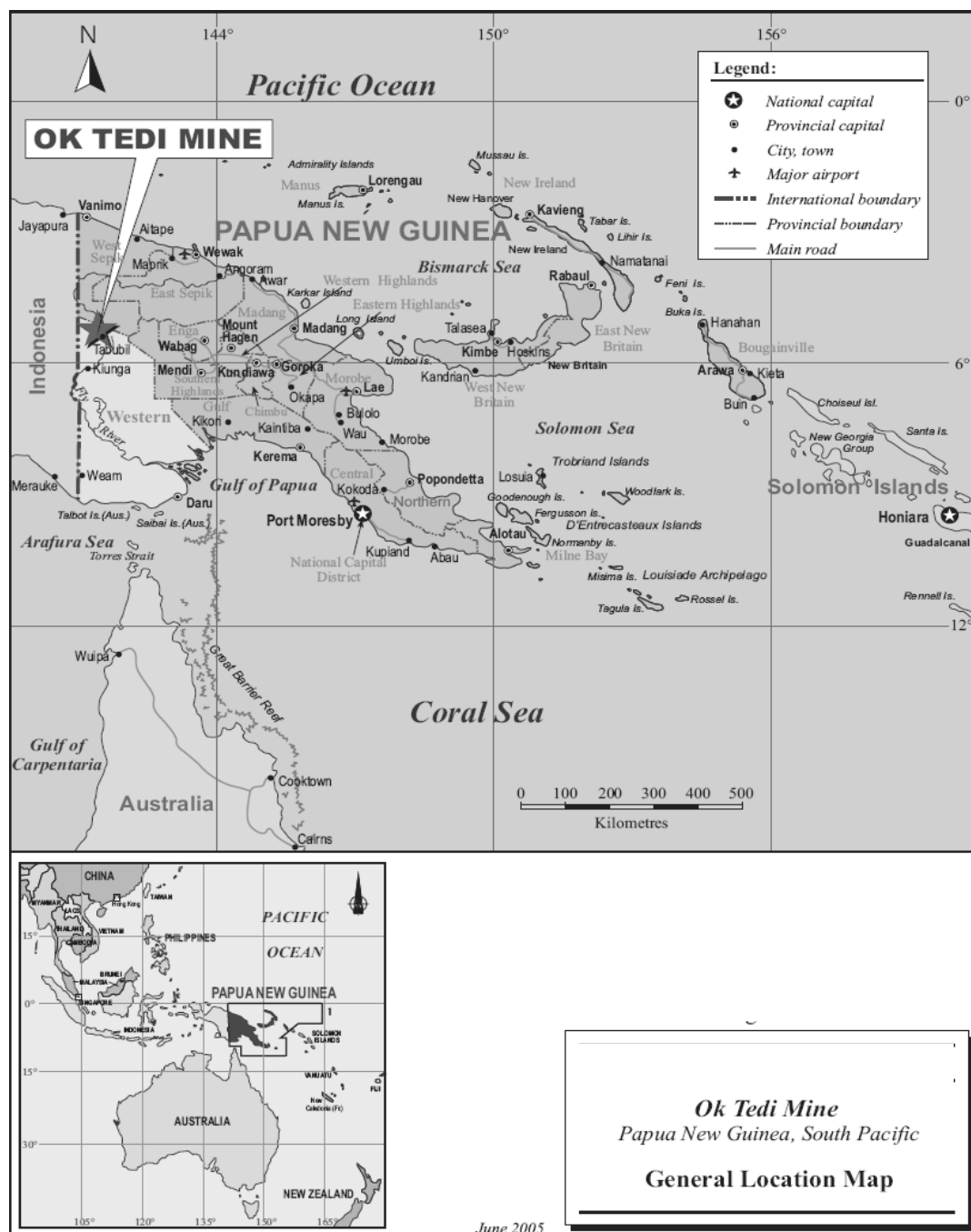
Το γεωτεκτονικό καθεστώς τα τελευταία 12 εκ. έτη χαρακτηρίζεται από την πλάγια υποβύθιση της ωκεάνιας πλάκας του Ειρηνικού στο βορρά κάτω από την ηπειρωτική πλάκα της Αυστραλίας στο νότο. Αυτό το καθεστώς συμπίεσης προκάλεσε πτύχωση και θραύση των πετρωμάτων, ενώ σε μικρότερα βάθη του φλοιού ενεργοποίησε εφελκυστικά πεδία τάσεων (Hendry et al. 2005).

Το υπόβαθρο της περιοχής αποτελείται από πετρώματα Πρωτεροζωικής έως και Παλαιοζωικής ηλικίας του βόρειου περιθωρίου της Αυστραλιανής ασπίδας. Αυτά τα πετρώματα καλύπτονται από μια πτυχωμένη και ρηγματωμένη πλατφόρμα πετρωμάτων Μεσοζωικής και τεταρτογενούς ηλικίας. Μαγματικές διεισδύσεις, εντός αυτής, Μειοκαινικής έως και Πλειστοκαινικής ηλικίας φιλοξενούν κοιτάσματα, συμπεριλαμβανομένου του Ok Tedi. Τα πετρώματα που περιβάλλουν το Ok Tedi, είναι κυρίως θαλάσσια ιζήματα ηπειρωτικού περιθωρίου, όπως ιλυόλιθοι, ψαμμίτες και νηρητικοί ασβεστόλιθοι. Αυτά τα ιζήματα αποτέθηκαν μεταξύ Κρητιδικού και Μέσου Μειόκαινου, κάτω από εφελκυστικές συνθήκες. Σ' ότι αφορά τις μαγματικές διεισδύσεις, διακρίνεται ο λεγόμενος μονζονιορύτης του Σύννεϊ Πλειοκαινικής ηλικίας (2,6 εκ. έτη: ραδιοχρονολόγηση K-Ar στ' όλο πέτρωμα), που πιστεύεται ότι σχετίζεται γενετικά με το κοιτάσμα τύπου Skarn στο Ok Tedi. Ο εν λόγω μονζονίτης είναι σχετικά μη εξαλλοιωμένος και δεν περιέχει σημαντική μεταλλοφορία Cu – Au, παρά μόνο στην επαφή του με τον πορφυρικό μονζονίτη Fubilan. Ο τελευταίος είναι νεότερος (1,1 έως 1,2 εκ. έτη: ραδιοχρονολόγηση K-Ar στ' όλο πέτρωμα και σε βιοτίτες) συνδέεται γενετικά με το κοίτασμα πορφυρικού τύπου Ok Tedi, και σ' αυτόν φιλοξενείται ο κύριος όγκος της μεταλλοφορίας (Page & McDougall, 1972, Hill et al., 2002).

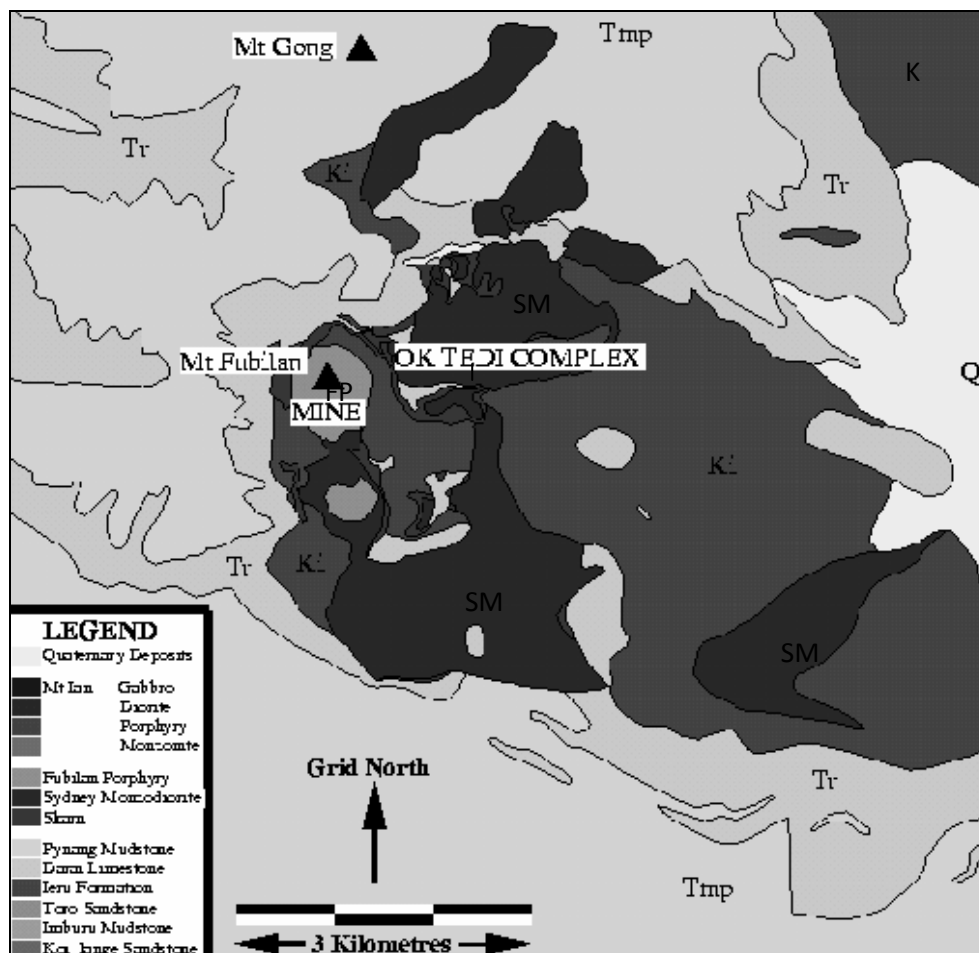
3.4.2 Εξαλλοιώσεις

Στο κοίτασμα απαντώνται δύο φάσεις καλιούχου εξαλλοίωσης. Η πρώτη φάση (παλαιότερη) χαρακτηρίζεται από πρωτογενείς μαρμαρυγίες σκούρου καφέ και πράσινου χρώματος (μαγματικής προέλευσης) οι οποίοι έχουν εξαλλοιωθεί μερικώς σε αργιλικά ορυκτά. Στην ίδια

φάση η σφήνα έχει εξαλλοιωθεί σε ρουτίλιο, ενώ από μεταλλικά ορυκτά υπάρχει χαλκοπυρίτης και μαρτιτιωμένος μαγνητίτης. Η δεύτερη φάση υδροθερμικής εξαλλοίωσης (νεότερη) είναι πιο έντονη και χαρακτηρίζεται από φλογοπίτη που βρίσκεται σε συσσωματώματα με μαφικά ορυκτά και συνδέεται στενά με χαλκοπυρίτη, βορνίτη, μολυβδαινίτη και χρυσό. Τέλος στα περιφερειακά τμήματα του κοιτάσματος παρατηρείται αργλική εξαλλοίωση (Hendry et al. 2005).



Εικ. 3.20: Χάρτης ευρύτερης περιοχής κοιτάσματος Ok Tedi (Hendry et al. 2005).



Εικ. 3.21: Γεωλογικός χάρτης ευρύτερης περιοχής κοιτάσματος Ok Tedi (Hendry et al. 2005).

Q=Τεταρτογενείς αποθέσεις, Trg=Γάββροι, K= σχιστόλιθοι, Tr= ασβεστόλιθοι, Tmp=ιλυόλιθοι, SM= Μονζοδιοριτής Σύνδεϊ, FP=Πορφύρης Fubilan.

3.4.3 Μεταλλοφορία

Η μεταλλοφορία είναι διάσπαρτη και τύπου πλέγματος φλεβιδίων, χαρακτηριζόμενη κυρίως από χαλκοπυρίτη μαζί με σιδηροπυρίτη, μαρκασίτη και μικρότερες ποσότητες από βορνίτη και μολυβδαινίτη. Στα περιθωριακά τμήματα υπάρχει ακανόνιστα κατανεμημένη μεταλλοφορία σφαλερίτη και γαληνίτη. Ο χρυσός συνδέεται στενά με τη μεταλλοφορία Cu. Δεν έχουν εντοπιστεί ακόμη ορυκτά της ομάδας του Pt, αν και έχουν εντοπιστεί σημαντικές περιεκτικότητες Pd σε συμπυκνώματα χαλκοπυρίτη.

Η μεταλλοφορία αναπτύσσεται σε περιοχές έντονης υδροθερμικής εξαλλοίωσης καλιούχου τύπου. Ο μαγνητίτης απουσιάζει, αν και συναντάται σε περιφερειακά σκαρν (Bamford 1972). Σε συμπυκνώματα επίπλευσης χαλκοπυρίτη έχει βρεθεί Au και Pd (650 έως 980 ppb). Το Pd πιθανότατα συνδέεται με αυτοφυή Au ή με κόκκους χαλκοπυρίτη. Όμως, δεν έχουν ανιχνευθεί, ακόμη, ορυκτά πλατινοειδών (Tarkian & Stribny 1999).

Η χημική αποσάθρωση της μεταλλοφορίας κοντά στην επιφάνεια του εδάφους έχει οδηγήσει σε μια εκτεταμένη οξείδωση των θειούχων ορυκτών. Ως αποτέλεσμα έχει δημιουργηθεί μια ζώνη οξείδωσης πλούσια σε Au και πτωχή σε Cu. Ακριβώς από κάτω της υπάρχει μια ζώνη υπεργενετικού εμπλουτισμού πλούσια σε χαλκοσίνη και διγενίτη.

Κεφάλαιο 4^ο: Προέλευση μετάλλων στα πορφυρικά συστήματα

4.1 Η χρήση των εγκλεισμάτων τήγματος (melt inclusions) στη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων

Τα εγκλείσματα τήγματος θεωρούνται, κάτω από ορισμένες συνθήκες και προϋποθέσεις, αντιπροσωπευτικά της σύστασης του μάγματος, που έδωσε γένεση στα πετρώματα και στη συνδεόμενη μ' αυτά μεταλλοφορία. Η μελέτη τους δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τον τύπο του μάγματος, από τον οποίο προέρχονται τα διάφορα μέταλλα του κοιτάσματος. Επίσης, δίνουν πληροφορίες για το πως προέκυψε ο τύπος του μάγματος (π.χ. ανάμιξη) και πως εξελίχθηκε, σ' ότι αφορά την αρχική του σύσταση (μητρικό μάγμα).

Η αξία των εγκλεισμάτων τήγματος ως αντιπροσωπευτικοί καταγραφείς της αρχικής σύστασης του μάγματος, πιθανότατα αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τον Sorby (1858). Όμως, μόνο μετά την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις πετρογενετικές μελέτες (Anderson & Wright 1972, Melson 1983, Lowenstern 1995, Frezzotti 2001).

Η παγίδευση του τήγματος στους κρυστάλλους, για τη δημιουργία των εγκλεισμάτων, πραγματοποιείται πάντοτε σε συνθήκες έλλειψης χημικής ισορροπίας και υψηλού ρυθμού ανάπτυξης των κρυστάλλων. Επομένως, οι μετρούμενες περιεκτικότητες των εγκλεισμάτων τήγματος, σε διάφορα στοιχεία, μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικές αυτών στο συνολικό τήγμα. Αυτό συμβαίνει, γιατί σχηματίζεται ένα περιθωριακό στρώμα στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – τήγματος, το οποίο παγιδεύεται όπως και το έκλεισμα τήγματος. Αυτή είναι μια υπαρκτή πιθανότητα, που έχει ερευνηθεί και μοντελοποιηθεί εδώ και πολλά χρόνια (Baker, 2008). Αυτά τα περιθωριακά στρώματα πάχους έως και 200 μm θεωρείται ότι παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο να προκαλούν την απόθεση δευτερευόντων ορυκτών (π.χ. απατίτης), στα όρια κρυστάλλων με υψηλό ρυθμό ανάπτυξης, όπως είναι τα πλαγιόκλαστα, και πιθανότατα ελέγχουν την κλασμάτωση ιχνοστοιχείων στα μαγματικά συστήματα (Harrison and Watson 1984, Bakon 1989). Πειραματικά δεδομένα δείχνουν, ότι κατά τη διάρκεια της γρήγορης ανάπτυξης φαινοκρυστάλλων, αναπτύσσονται μέσα σ' αυτούς εγκλείσματα τήγματος, που δεν περιέχουν μη ανταγωνιστικά στοιχεία, αντιπροσωπευτικά του ολικού τήγματος, σε ισορροπία με τους φαινοκρύσταλλους (Baker, 2008).

Ένα ακόμη πρόβλημα, ιδίως στην περίπτωση των κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου, είναι ότι, πολύ συχνά, οι μεταγενέστερες, της τοποθέτησης του πορφύρη, υδροθερμικές εξαλλοιώσεις έχουν καταστρέψει τα πιθανά εγκλείσματα τήγματος. Επίσης, όταν τα μαγματικά πετρώματα, που συνιστούν τις πορφυρικές διεισδύσεις, είναι πλουτώνια, καθίσταται πολύ δύσκολο να εντοπιστούν τα εγκλείσματα τήγματος, γιατί είναι ήδη κρυσταλλωμένα. Το αντίθετο συμβαίνει όταν οι διεισδύσεις αποτελούνται από ηφαιστειακά πετρώματα (ταχεία ψύξη). Τα παραπάνω, με εξαίρεση την ύπαρξη ηφαιστειακών πετρωμάτων, ισχύουν και στην περίπτωση του κοιτάσματος των Σκουριών. Επομένως, η χρήση των εγκλεισμάτων τήγματος σε κοιτάσματα πορφυρικού τύπου για τη διερεύνηση της προέλευσης των μετάλλων, δεν είναι πάντοτε εφικτή.

4.2 Η χρήση των ρευστών εγκλεισμάτων (fluid inclusions) στη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων

Τα ρευστά εγκλείσματα μέσα σε ορυκτά (π.χ. χαλαζίας), σύνδρομα της μεταλλοφορίας σ' ένα κοιτάσμα πορφυρικού τύπου, θεωρούνται αντιπροσωπευτικά των υδροθερμικών διαλυμάτων, που μετέφεραν και απέθεσαν το μεταλλικό φορτίο. Τα εν λόγω εγκλείσματα δίνουν περισσότερα στοιχεία για τον τρόπο μεταφοράς των μετάλλων, από κάποια πηγή (π.χ. μάγμα), το μηχανισμό απόθεσης και τα ίδια τα υδροθερμικά ρευστά, τους μεταφορείς τους, παρά για την ίδια την πηγή. Τα ρευστά εγκλείσματα υψηλής αλατότητας θεωρούνται μαγματικής προέλευσης και τέτοια θεωρείται και η προέλευση των μετάλλων, που περιέχουν ως σύμπλοκα. Η μικρή αλατότητα θεωρείται αποτέλεσμα της κατείδυσης και συμμετοχής μετεωρικού νερού (χαμηλής αλατότητας, αφού είναι προϊόν εξάτμισης του επιφανειακού νερού της Γης) στην υδατική φάση των ρευστών εγκλεισμάτων. Αυτό βέβαια δεν ισχύει πάντοτε, μια και τα ρευστά εγκλείσματα σε πορφυρικά κοιτάσματα μεγάλου βάθους, παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή αλατότητα. Η σύγκριση της περιεκτικότητας των ρευστών εγκλεισμάτων σε μέταλλα με αυτήν των περιβαλλόντων πετρωμάτων, μπορεί να δείξει φαινόμενα απόπλυσης των δεύτερων σ' αυτά και άρα να θεωρηθούν εν δυνάμει πηγή τους (Rusk et al., 2004, 2008).

Η μεταλλοφορία στα κοιτάσματα πορφυρικού Cu, που σχηματίστηκαν σε μεγάλο βάθος (πάνω από 5 km, $P \geq 1,4$ kb), οφείλεται σε ένα μονοφασικό υδατικό ρευστό σχετικά χαμηλής αλατότητας (2-10 wt% ισοδύναμο NaCl) (Rusk et al. 2004, 2008). Μια τέτοια φάση μπορεί να περιέχει από μερικές χιλιάδες ppm έως μερικά % βασικά μέταλλα (Cu, Fe, Zn, Pb, Mn) και αρκετά ppm Au, σύμφωνα με θερμοδυναμικά δεδομένα (Heinrich 2005) και αναλυτικές παρατηρήσεις (Audetat et al., 2008). Για παράδειγμα, στο κοιτάσμα πορφυρικού τύπου Bingham

Canyon, στη Utah των Η.Π.Α., τα παραπάνω ρευστά εγκλείσματα απαντώνται σε φλεβικό χαλαζία, 500 m κάτω από το μεταλλοφόρο σώμα του χαλαζιακού μονζονίτη. Είναι δε πλούσια σε CO₂. Γενικά, παρόμοια ρευστά εγκλείσματα σπάνια γίνονται αντικείμενο μελέτης, εξαιτίας του μεγάλου βάθους στο οποίο βρίσκονται και της δυσκολίας που συνεπάγεται η δειγματοληψία τους (Redmond et al., 2010).

Αντίθετα, σε μικρότερα βάθη ($< \sim 4$ km), τα μέταλλα εισάγονται μέσω ενός διφασικού ρευστού, αποτελούμενο από ένα υγρό υψηλής αλατότητας (άλμη) (35-70 wt% ισοδύναμο NaCl) και ένα αέριο μικρής πυκνότητας, που καταλαμβάνει τον περισσότερο όγκο. Το αέριο παράγεται, είτε με απευθείας απόμιξή του από το μάγμα, όταν αυτό είναι κορεσμένο σε πτητικά συστατικά, είτε, συνήθως, εξαιτίας της αποσυμπίεσης και της ταυτόχρονης ψύξης του μονοφασικού υδατικού ρευστού χαμηλής αλατότητας, καθώς ανέρχεται σε μικρότερο βάθος, οπότε συναντά τη γραμμή solvus (φαινόμενο βρασμού: διαχωρισμός αέριας φάσης με τη μορφή φυσσαλίδων από μια υγρή φάση) (Bodnar 1995, Cline 1995). Τονίζεται, ότι ο φυσικός διαχωρισμός των φάσεων εξαρτάται από το αν το μαγματικό ρευστό χαμηλής αλατότητας, καθώς ψύχεται και αποσυμπιέζεται, συναντήσει τη διαχωριστική διφασική γραμμή από την πλευρά της υγρής ή της αέριας φάσης. Με άλλα λόγια, εξαρτάται από το αν αυτό το μονοφασικό ρευστό είναι αρχικά υγρό ή ατμός. Για παράδειγμα, ένα ομογενές ρευστό, ως ατμός, αρχικής αλατότητας 7% wt, το οποίο ανέρχεται από τα 800 bars, σε οποιαδήποτε $\theta \geq 450$ °C, θα τμήσει τη διαχωριστική διφασική γραμμή από την πλευρά της αέριας φάσης και όχι από την πλευρά της άλμης. Σ' αυτήν την περίπτωση ο διαχωρισμός σε δυο φάσεις δεν οφείλεται σε βρασμό, αλλά σε συμπύκνωση σταγονιδίων άλμης από τον ατμό (Landtwing et al., 2010).

Η συνύπαρξη ενός μη αναμιγνυόμενου υγρού υψηλής αλατότητας και ενός αερίου έχει φανερωθεί σε αναρίθμητες μελέτες ρευστών εγκλεισμάτων, οι οποίες, επίσης, δείχνουν, ότι η υγρή φάση είναι εμπλουτισμένη σε χλωρίδια του Na, K και Fe, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλή αλατότητα (35-70 wt% ισοδύναμο NaCl) (Roedder 1971, Eastoe 1978, Bodnar 1995). Η αέρια φάση περιέχει πτητικά συστατικά όπως: SO₂, H₂S, CO₂, CO, CH₄, HCl και HF (Giggenbach 1992 & 1997). Η μικροανάλυση ρευστών εγκλεισμάτων και πειραματικές μελέτες αποκαλύπτουν ότι, κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού της μιας φάσης σε δύο (υγρή ή αέρια φάση σχετικά χαμηλής αλατότητας $\rightarrow$ υγρή φάση υψηλής αλατότητας + αέρια φάση), ορισμένα στοιχεία κλασματοώνονται επιλεκτικά, μεταξύ της υγρής φάσης υψηλής αλατότητας και της αέριας. Σε πολλές περιπτώσεις η αέρια φάση (ατμός) περιέχει μια σημαντική ποσότητα από Cu, Au, Ag, S καθώς και τη μεγαλύτερη ποσότητα των στοιχείων As, Sb, Te και B. Από την άλλη μεριά, τα μέταλλα K, Na, Fe, Zn, W, Ag, Pb, Mn και Mo «προτιμούν» τη συμμετοχή τους στο

υγρό υψηλής αλατότητας (Audetat et al. 2008, Nagaseki & Hayashi 2008, Wilkinson et al. 2008, Pudack et al. 2008, Seo et al. 2008).

Το αν θα υπάρξει διαχωρισμός του αρχικού μονοφασικού ρευστού, χαμηλής αλατότητας και μαγματικής προέλευσης, σ' ένα διφασικό ρευστό αποτελούμενο από μια άλμη (υγρό υψηλής αλατότητας) και ένα αέριο χαμηλής πυκνότητας, αποτελεί πολύ σημαντικό γεγονός. Από αυτό κρίνεται το αν τελικά θα προκύψει ένα κοίτασμα πορφυρικού τύπου Cu-Au ή Cu-Mo. Σύμφωνα με τους Murakami et al. (2009) σε σχετικά μικρά βάθη (< 3 km), η διαλυτότητα του Cu και του Au μειώνεται ραγδαία, καθώς μειώνεται η πυκνότητα του ανερχόμενου ρευστού (ατμός), προκαλώντας την συναπόθεση αυτών των μετάλλων. Στον αντίποδα, μαγματικής προέλευσης ατμός, που ψύχεται σε μεγάλα βάθη (> 3 km), κάτω από υψηλές πιέσεις, αποθέτει Cu μαζί με Mo. Ο Au, ως σύμπλοκο με το S, παραμένει διαλυμένος στον σχετικά υψηλής πυκνότητας ατμό. Ως εκ τούτου, τα πορφυρικά συστήματα που χαρακτηρίζονται από την παρουσία διφασικών ρευστών (άλμη υψηλής αλατότητας + αέρια φάση χαμηλής πυκνότητας) είναι τύπου Cu-Au, ενώ αυτά στα οποία κυριαρχούν τα μονοφασικά ρευστά υψηλής πυκνότητας, μαγματικής προέλευσης, είναι τύπου Cu-Mo. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τους Landtwing et al. (2010), που μελέτησαν την εξέλιξη των υδροθερμικών ρευστών στο κοίτασμα του Bingham.

Στα πορφυρικά συστήματα Cu-Au, όπου κυριαρχούν τα διφασικά ρευστά (άλμη – ατμός), είναι δυνατόν μέταλλα όπως τα Au, Pd, Pt, As, και Hg, καθώς και ημιμέταλλα όπως τα Sb, Bi και Te, που απαντώνται ως σύμπλοκα με το θείο στην αέρια φάση, να διαφύγουν, λόγω βρασμού, εξαιτίας πτώσης της πίεσης και της θερμοκρασίας ($\theta < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Στην απόθεση του μεταλλικού φορτίου της αέριας φάσης συμβάλλει η επαφή του με το μετεωρικό και υπεδafικό νερό. Τότε αναπτύσσεται φλεβική μεταλλοφορία επιθερμικού τύπου, εμπλουτισμένη στα εν λόγω μέταλλα και ημιμέταλλα, άνωθεν του πορφυρικού συστήματος, και το υποκείμενο πορφυρικό σύστημα παρουσιάζεται απεμπλουτισμένο σ' αυτά (LeFort et al., 2011).

Συνεπώς, λαμβάνοντας υπ' όψη όλα όσα ειπώθηκαν στην παρούσα παράγραφο, η αέρια φάση χαμηλής σχετικά πυκνότητας και αλατότητας, παίζει σπουδαίο ρόλο στη δέσμευση, μεταφορά και απόθεση των μετάλλων. Είναι δε εξαιρετικά σημαντική η μελέτη και η εκτίμηση της πτητικότητας στοιχείων όπως τα Au, Ag, Te, Se, As, Sb, Tl, σε συνδυασμό με τη μελέτη της διαλυτότητάς τους στην αέρια φάση (συνήθως H_2O ή CO_2 ή συνδυασμός τους) (Saunders et al., 2011). Η πτητικότητα του κάθε στοιχείου, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και η πίεση, εξαρτάται από τη σταθερότητα του ορυκτού που το φιλοξενεί. Παράλληλα η διαλυτότητά του στην πτητική φάση αυξάνεται σημαντικά όταν σχηματίζει σύμπλοκα με το θείο (HS^-), το νερό (OH^-) και τα αλογόνα (Cl^- , F^-) (Zajacz et al., 2010). Τα παραπάνω αφορούν και την περίπτωση

της αφυδάτωσης της υποβυθιζόμενης ωκεάνιας πλάκας, όπου τα εν λόγω μέταλλα και ημιμέταλλα περνούν στη διαχωριζόμενη ρευστή φάση. Η τελευταία προκαλεί τη μερική τήξη της υπερκείμενης μανδυακής σφήνας.

4.3 Μηχανισμοί μεταφοράς και απόθεσης μετάλλων

Σε ότι αφορά τους μηχανισμούς μεταφοράς και απόθεσης πολύτιμων μετάλλων (Au, Ag, PGE), σε υδροθερμικά συστήματα, οι Barnes (1979) και Seward (1984) θεωρούν, ότι γίνεται με τη μορφή σύμπλοκων ιόντων, κυρίως, του HS^- και Cl^- . Η μεταφορά του Au ως $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ συμβαίνει σε διαλύματα υψηλών θερμοκρασιών ($> 300^\circ\text{C}$), ουδέτερου ως αλκαλικού pH (≥ 7), πλούσιων σε H_2S και HS^- . Ο Au μπορεί ν' αποθεθεί μειώνοντας την ενεργότητα του HS^- , με βρασμό του υδροθερμικού διαλύματος (απελευθέρωση αερίων όπως το H_2S ↑, αύξηση του pH του υδατικού διαλύματος, απόθεση μετάλλων ως σουλφίδια, πυριτικά ορυκτά κλπ), με οξείδωση ή αραίωση. Οι δυο τελευταίες διαδικασίες είναι και οι πιο αποτελεσματικές (Seward, 1984). Αντίθετα, η μεταφορά του Au ως AuCl_2^- συμβαίνει σε διαλύματα υψηλών θερμοκρασιών ($> 300^\circ\text{C}$), υψηλής αλατότητας και πολύ χαμηλής συγκέντρωσης σε HS^- (Seward, 1984). Ο Sillitoe (1979) θεωρεί, ότι η μεταφορά του Au, σε πλούσια σε Au πορφυρικά κοιτάσματα Cu, πρέπει να γίνεται ως σύμπλοκα ιόντων Cl^- . Επίσης, οι Huston και Large (1989) θεωρούν ότι τα πλούσια σε Au κοιτάσματα πορφυρικού Cu δημιουργούν συνθήκες, που είναι πολύ ζεστές και αλμυρές, για να επιτρέψουν το σχηματισμό σύμπλοκων του Au με HS^- και επομένως, ο πιθανός μηχανισμός μεταφοράς είναι ως AuCl_2^- .

Ο Pt και το Pd είναι ευδιάλυτα ως χλωρίδια, υδροξείδια ή διθειικά σύμπλοκα, ανάλογα με την τιμή του pH, τη μερική πίεση του οξυγόνου (f_{O_2}), τη θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις των ριζών. Σε ελαφρά όξινο έως ουδέτερο περιβάλλον ($5 < \text{pH} \leq 7$) επικρατούν τα υδροξείδια. Κάτω από ισχυρά οξειδωτικές ($\log f_{\text{O}_2} > -25$), όξινες ($\text{pH} < 2$ έως 4) και υψηλής αλατότητας συνθήκες (35-70 wt% ισοδύναμο NaCl), σε θερμοκρασίες 25 – 500 $^\circ\text{C}$, τα PGE είναι ευδιάλυτα ως σύμπλοκα με το Cl^- . Η παρουσία Se, Te και As, γενικά, μειώνει τη διαλυτότητα των Pt και Pd, αλλά δεν μπορεί ν' αποκλείσει την πιθανότητα σχηματισμού ευδιάλυτων σύμπλοκων με τα πιο πάνω μέταλλα (Mountain & Wood 1988, Gammons et al. 1992, Wood 2002, Hanley 2005).

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με νεότερες έρευνες (Nagaseki & Hayashi 2008, Pokrovski et al. 2008, Seo et al. 2009, Zajacz & Halter 2009) αποδεικνύεται η μεταφορά του Cu και του Au, ως σύμπλοκα με το S, στην αέρια φάση του διφασικού ρευστού (άλμη + αέριο).

Συμπερασματικά, τα μέταλλα στα υδροθερμικά ρευστά μεταφέρονται ως σύμπλοκα με ρίζες ή ιόντα, όπως HS^- , Cl^- , OH^- κτλ. Το είδος του σύμπλοκου εξαρτάται από τις φυσικοχημικές συνθήκες, δηλαδή τη θερμοκρασία, το pH (όξινο: $\text{pH} < 7$ ή βασικό περιβάλλον: $\text{pH} > 7$), τη μερική πίεση του O_2 (οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες) και τις συγκεντρώσεις των ριζών ή των ιόντων στο διάλυμα. Η απόθεση των μετάλλων συμβαίνει όταν αλλάξουν οι εν λόγω φυσικοχημικές συνθήκες (π.χ. κατά τη μετάβαση από την καλιούχο στην προπυλιτική υδροθερμική εξαλλοίωση).

4.4 Η χρήση γεωχημικών κριτηρίων στη μελέτη της προέλευσης των μετάλλων

Γεωχημικά δεδομένα, από αναλύσεις των πετρωμάτων των πορφυρικών διεισδύσεων, αλλά και των περιβαλλόντων πετρωμάτων, καθώς και τυχόν εγκλεισμάτων εγκλωβισμένων σ' αυτά, κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις: μη εξαλλοιωμένα δείγματα ή σε περίπτωση ελαφρώς εξαλλοιωμένων δειγμάτων, χρήση αμετακίνητων ιχνοστοιχείων κάτω από συνθήκες υδροθερμικής εξαλλοίωσης (στοιχεία υψηλού δυναμικού πεδίου ή H.F.S.E. = High Field Strength Elements: π.χ. Ta, Nb, REE, P, Zr, Hf και Ti), που έχουν υψηλό λόγω φορτίου προς ιοντική ακτίνα, μπορούν να δώσουν ισχυρές ενδείξεις για την προέλευση των μετάλλων. Εάν οι αναλύσεις δίνουν υψηλές τιμές σε SiO_2 και μη ανταγωνιστικά στοιχεία (Cs, Rb, Ba, U, K, Pb, Sr, LREE), καθώς και χαμηλές τιμές σε ανταγωνιστικά στοιχεία (V, Cr, Co, Ni, Y και HREE) αυτό δηλώνει εξέλιξη του μάγματος προς όξινη σύσταση, είτε λόγω κλασματικής κρυστάλλωσης, είτε λόγω αφομοίωσης υλικού όξινης σύστασης από το φλοιό. Αντίθετα η υψηλή περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ανταγωνιστικά στοιχεία, όπως είναι τα V, Cr, Co και Ni, δείχνει συμμετοχή υλικού βασικής – υπερβασικής σύστασης από τον ανώτερο μανδύα. Επιπλέον η παρουσία μαγνητίτη και τιτανίτη υποδηλώνει οξειδωτικές συνθήκες (Frei, 1992, 1995, Gilg, 1993, Kroll et al., 2002, Quadt et al., 2002).

Επίσης, η χρήση ραδιενεργών ισοτόπων είναι συχνή. Υψηλές τιμές ($> 0,704$) των ισοτοπικών λόγων $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ αποτελούν απόδειξη συμμετοχής υλικού από το φλοιό στο μητρικό μάγμα. Αντίστοιχα, ομοιότητα στις τιμές των ισοτοπικών λόγων $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ και $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, μεταξύ πορφύρη και περιβαλλόντων πετρωμάτων, δείχνει αφομοίωση υλικού από το φλοιό. Οι μελέτες σταθερών ισοτόπων οξυγόνου και υδρογόνου, σε ρευστά εγκλείσματα από φλεβικό χαλαζία της κύριας μεταλλοφορίας κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου, δείχνουν υψηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ (8 έως 10 ‰) και χαμηλές τιμές δD (-95 έως -70 ‰), τιμές τυπικές των πρώιμων σχηματισθέντων μεταλλοφόρων ρευστών (μαγματικής προέλευσης). Αυτές οι τιμές των

σταθερών ισοτόπων Ο και Η συνδέονται και με την πρόιμη καλιούχο ή σερικιτική εξαλλοίωση. Στην περίπτωση περιοχών όπου επικρατεί η αργιλική και η προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση, οι τιμές των σταθερών ισοτόπων, των υδατικών ρευστών, είναι έξω από τα παραπάνω πλαίσια (χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και υψηλές τιμές δD) υποδεικνύοντας μετεωρική προέλευση για το νερό. Αντίστοιχα, η μελέτη των ισοτόπων του S μπορεί να δείξει, αν αυτό είναι μαγματικής ή άλλης (π.χ. υδροθερμικής) προέλευσης. Γενικά η ισοτοπική σύσταση του θείου διαφέρει σημαντικά από πορφυρικό κοίτασμα σε πορφυρικό κοίτασμα, ως συνέπεια των διαφορετικών πηγών S, του διαχωρισμού της αρχικής ρευστής φάσης χαμηλής αλατότητας σε άλμη και αέριο, της απώλειας S κατά την άνοδο του μάγματος, της οξειδωτικής κατάστασης των ρευστών και της κλασμάτωσης μεταξύ θειούχων και θειικών ορυκτών. Οι αναλύσεις σιδηροπυρίτη – ανυδρίτη και σιδηροπυρίτη – αλουνίτη δείχνουν απόθεση από σχετικά οξειδωτικά ρευστά ($\delta^{34}\text{S}$: 1 έως 10‰) (Frei, 1992, 1995, Gilg, 1993, Kroll et al., 2002, Quadf et al., 2002).

4.5 Έρευνα της προέλευσης των μετάλλων στο κοίτασμα των Σκουριών

4.5.1 Ορυκτολογική περιγραφή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στο S.E.M.

Στο κοίτασμα των Σκουριών η λεπτόκοκκη κύρια μάζα της πορφυρικής διείσδυσης (κύριος πορφύρης) αποτελείται από αλκαλικούς άστριους (κυρίως πλούσιους σε K παρά σε Na), υδροθερμικής προέλευσης (Frei, 1992, 1995) (πίνακας 4.2), χαλαζία, μαγνητίτη, κατά θέσεις σε σύμφυση με ιλμενίτη ή ουρανοθορίτη, ζirkόνιο, θειούχα ορυκτά του Cu και του Fe (πίνακας 4.3), απατίτη, καθώς και υδροθερμικής προέλευσης βιοτίτες (φλογοπίτες), με βελονοειδή εγκλείσματα ρουτιλίου και σπανιότερα ουρανοθορίτη. Κατά θέσεις, ο βιοτίτης έχει εξαλλοιωθεί, υδροθερμικά, μερικώς σε χλωρίτη.

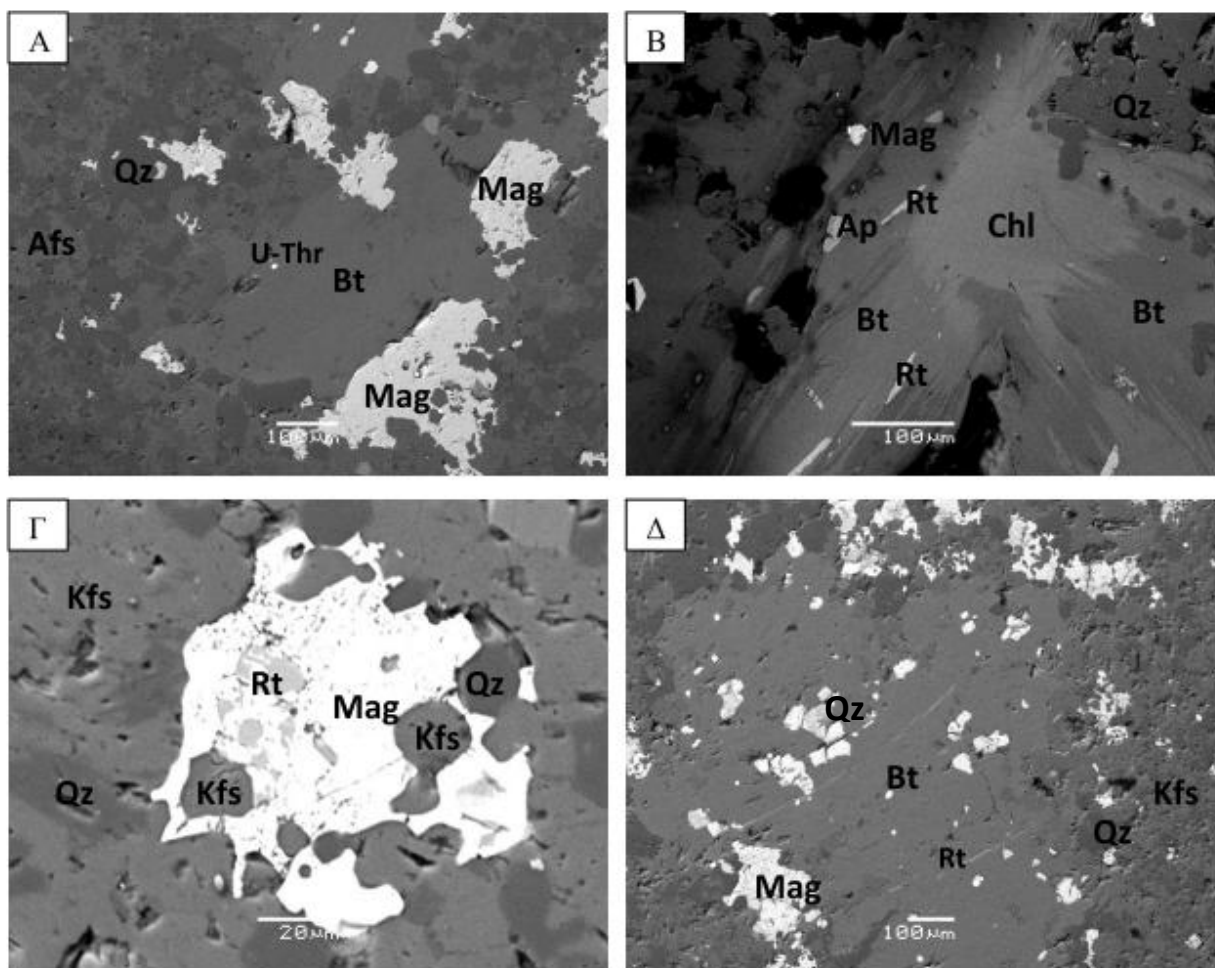
Μέσα στην κύρια μάζα συναντάμε φαινοκρύσταλλους ορθόκλαστου (ή και αλκαλικού άστριου γενικότερα), με μέγεθος από 1x1 mm έως και 0.5x0.5 cm, που παρουσιάζουν ζώνωση και περιέχουν Ba ή κατά θέσεις Fe & Sr (πίνακας 4.7). Η ζώνωση οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε Ba ή (σπανιότερα) σε Fe. Η περιεκτικότητά τους σε Ba είναι πάντοτε μικρότερη στο κέντρο (0 έως 1 wt% BaO) και μεγαλύτερη (έως 3,6 wt% BaO) στην περιφέρεια των κόκκων, ενδεικτικό στοιχείο υδροθερμικής εξαλλοίωσης (βλέπε και Karsli et al., 2004). Επίσης, οι εν λόγω φαινοκρύσταλλοι περιέχουν εγκλείσματα πλαγιοκλάστων σχετικά έως πολύ όξινης σύστασης (αλβίτες: φαινόμενο αλβιτίωσης), των οποίων η χημική σύσταση παρατίθεται στον πίνακα 4.8. Στα εγκλείσματα, πέρα από τους αλβίτες, συμπεριλαμβάνονται BaSO₄ με και χωρίς Sr, κασσιτερίτης, θειούχα ορυκτά του Cu, Fe, Pb και Zn, καθώς και μαγνητίτης με ιλμενίτη.

Επιπλέον, μέσα στην κύρια μάζα, ή μέσα στους φαινοκρύσταλλους αλκαλικού άστριου με Ba, συναντάμε κατακερματισμένους ή μη κόκκους πλαγιοκλάστων ενδιάμεσης σύστασης με κατακερματισμένα ή και διαβρωμένα όρια (εικ. 4.5A, B και Γ), των οποίων η χημική σύσταση παρατίθεται στον πίνακα 4.9. Σε ορισμένους από αυτούς εντοπίστηκαν υμένα φυσικών κραμάτων Fe-Cr (εικ. 4.5Δ).

Τέλος, εντοπίστηκε ένας κόκκος μερενσκυίτη στην περιφέρεια χαλκοπυρίτη και θειούχα του Cu – Fe (χαλκοπυρίτης) κατά θέσεις πλούσια σε Pt ή και Pd (εικ. 4.6Γ και Δ).

Πίνακας 4.1: Ορυκτολογικές συντομεύσεις, που χρησιμοποιούνται στις εικόνες οπισθοσκέδασης, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, (back scattered SEM) των επόμενων σελίδων (Whitney and Evans, 2010):

Αλβίτης	Ab
Αλκαλικός άστριος	Afs
Ανορθίτης	An
Απατίτης	Ap
Βαρίτης	Brt
Βιοτίτης	Bt
Βορνίτης	Bn
Ασβεστίτης	Cal
Κασσιτερίτης	Cst
Χαλκοπυρίτης	Ccp
Χλωρίτης	Chl
Γαληνίτης	Gn
Καλιούχος άστριος	Kfs
Μαγνητίτης	Mag
Ορθόκλαστο	Or
Πλαγιόκλαστο	Pl
Σιδηροπυρίτης	Py
Χαλαζίας	Qz
Ρουτίλιο	Rt
Ουρανοθορίτης	U-Thr
Ζιρκόνιο	Zrn



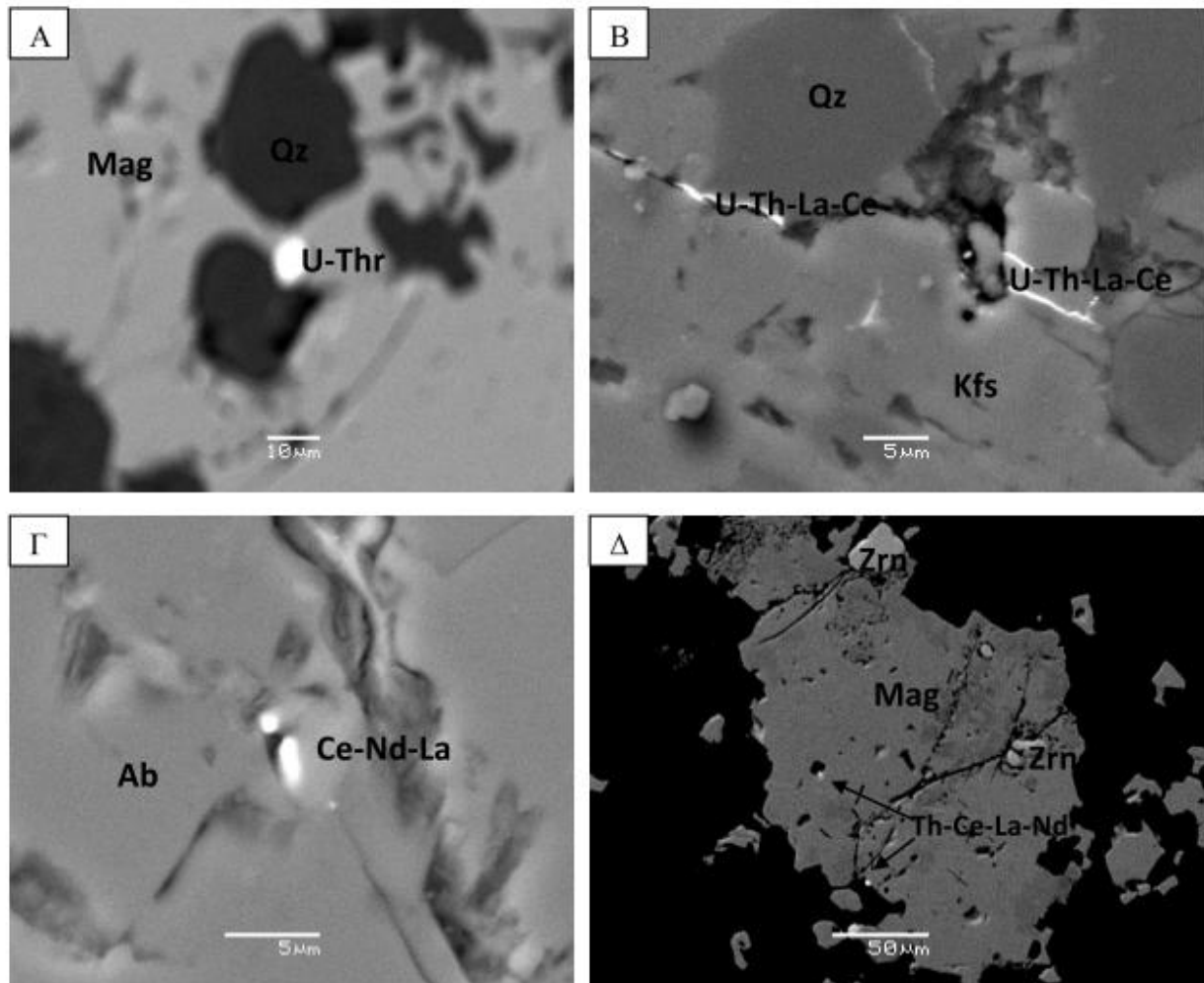
Εικόνα 4.1 (SEM – εικόνες οπισθοσκέδασης):

Α) Κύρια μάζα κύριου πορφύρη αποτελούμενη από συσσωματώματα βιοτίτη – μαγνητίτη, αλκαλικούς άστριους και χαλαζία (καλιούχος εξαλλοίωση). Ο Βιοτίτης κατά θέσεις περιέχει εγκλείσματα ουρανοθορίτη (εικ. 3.3: σελ. 47: γεώτρηση SG6 → κεντρικό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Β) Λεπτόκοκκη κύρια μάζα πορφύρη αποτελούμενη από χαλαζία και βιοτίτη δεύτερης γενιάς, που έχει εξαλλοιωθεί μερικώς σε χλωρίτη. Ο Βιοτίτης, κατά θέσεις, περιέχει βελονοειδή εγκλείσματα ρουτιλίου (TiO_2), εγκλείσματα απατίτη και μαγνητίτη (εικ. 3.3: σελ. 47: γεώτρηση SOP01 → περιφερειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

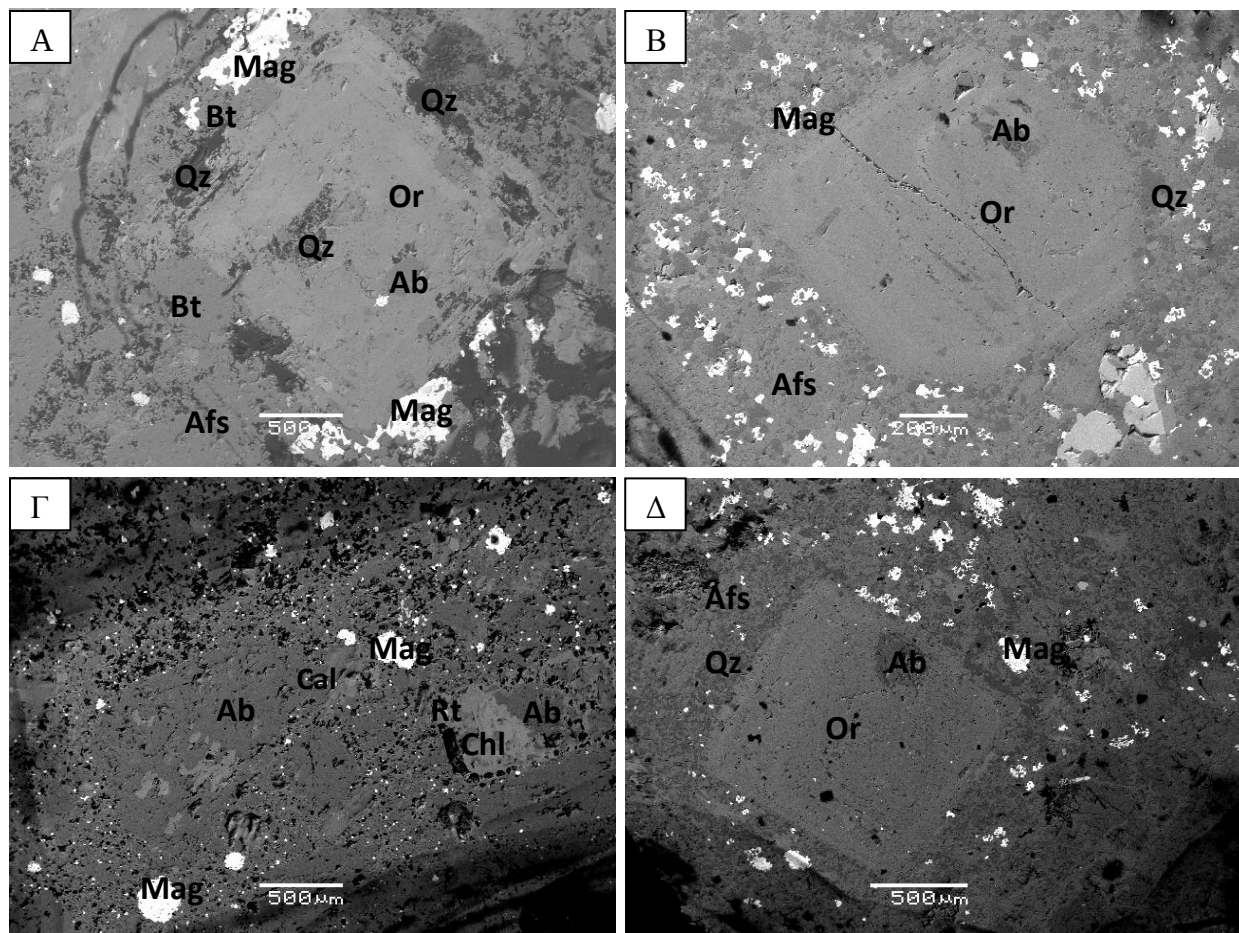
Γ) Λεπτόκοκκη κύρια μάζα πορφύρη αποτελούμενη από αλκαλικούς άστριους, χαλαζία και μαγνητίτη. Ο μαγνητίτης περιέχει εγκλείσματα ρουτιλίου και αλκαλικού άστριου (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Δ) Φαινοκρύσταλλος βιοτίτη (~1x1 mm), που περιέχει εγκλείσματα μαγνητίτη, ρουτιλίου (βελονοειδούς μορφής) και χαλαζία. Περιβάλλεται από λεπτόκοκκη κύρια μάζα αλκαλικών αστρίων, χαλαζία και μαγνητίτη (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).



Εικόνα 4.2 (SEM – εικόνες οπισθοσκέδασης):

- A) κόκκος ουρανοθορίτη σε σύμφυση με χαλαζία και μαγνητίτη (γεώτρηση SG6: κεντρικό τμήμα πορφύρη Σκουριών).
- B) Φλεβίδια θορίτη-REE σε σπασίματα, σ' επαφή με K-ούχους άστριους της κύριας μάζας και χαλαζία (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη).
- Γ) Έγκλεισμα Ce-Nd-La σε αλβίτη (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη).
- Δ) Κόκκος μαγνητίτη της κύριας μάζας σε σύμφυση με κόκκους ζirkονίου και απομίξεις ενώσεων του Th-Ce-La-Nd (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη).



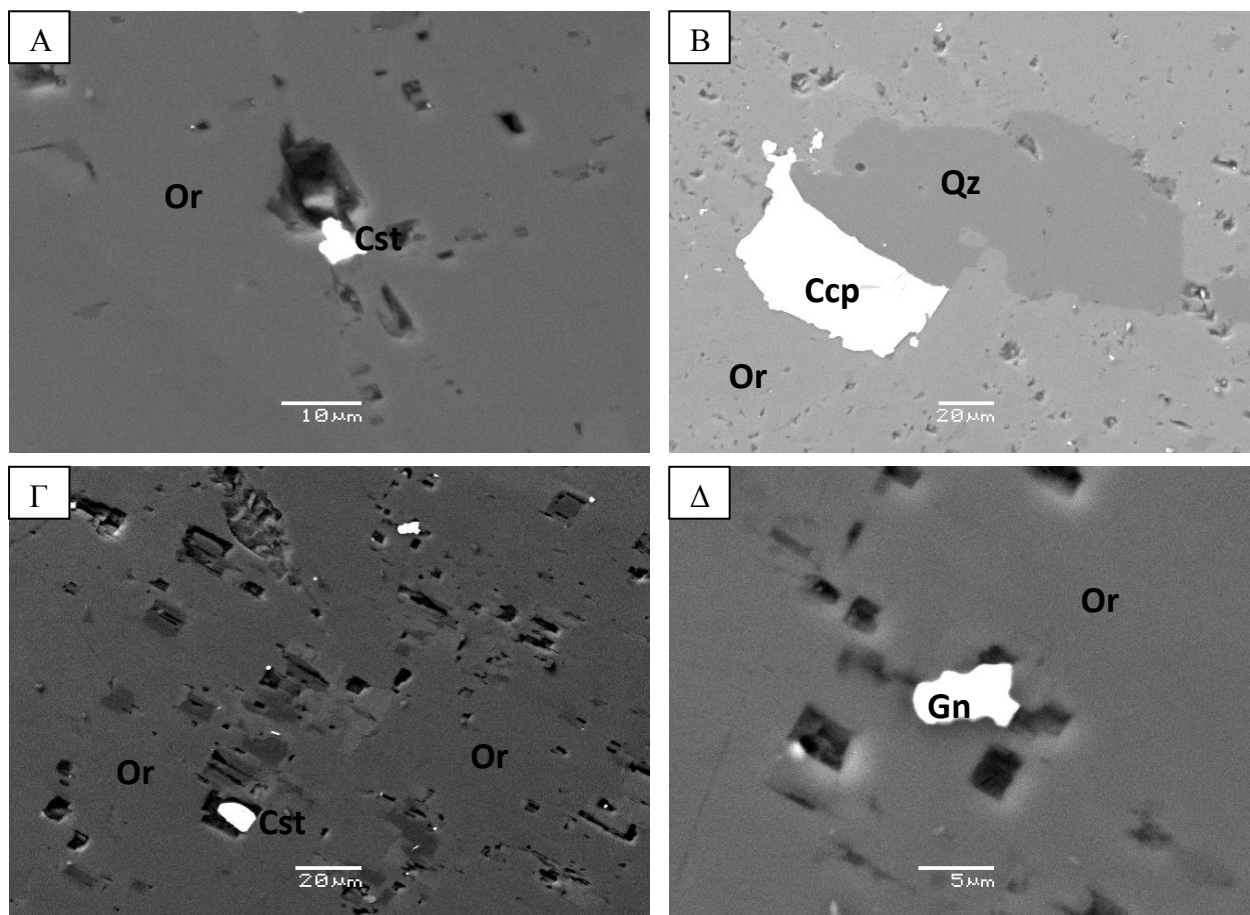
Εικόνα 4.3 (SEM – εικόνες οπισθοσκέδασης):

Α) Φαινοκρύσταλλος ορθόκλαστου τετραγωνικού σχήματος (2x2 mm), ο οποίος βρίσκεται μέσα σε μια λεπτόκοκκη κύρια μάζα από αλκαλικούς άστριους, χαλαζία, μαγνητίτη και βιοτίτη: καλιούχος εξαλλοίωση. Μέσα στο ορθόκλαστο υπάρχουν εγκλείσματα αλβίτη (αλβιτίωση), χαλαζία και μαγνητίτη. (γεώτρηση SOP18: περιφερειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Β) Φαινοκρύσταλλος βαριούχου ορθόκλαστου (1x1 mm) με εγκλείσματα αλβίτη (αλβιτίωση). Περιβάλλεται από λεπτόκοκκη κύρια μάζα αλκαλικών αστρίων, μαγνητίτη και χαλαζία (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

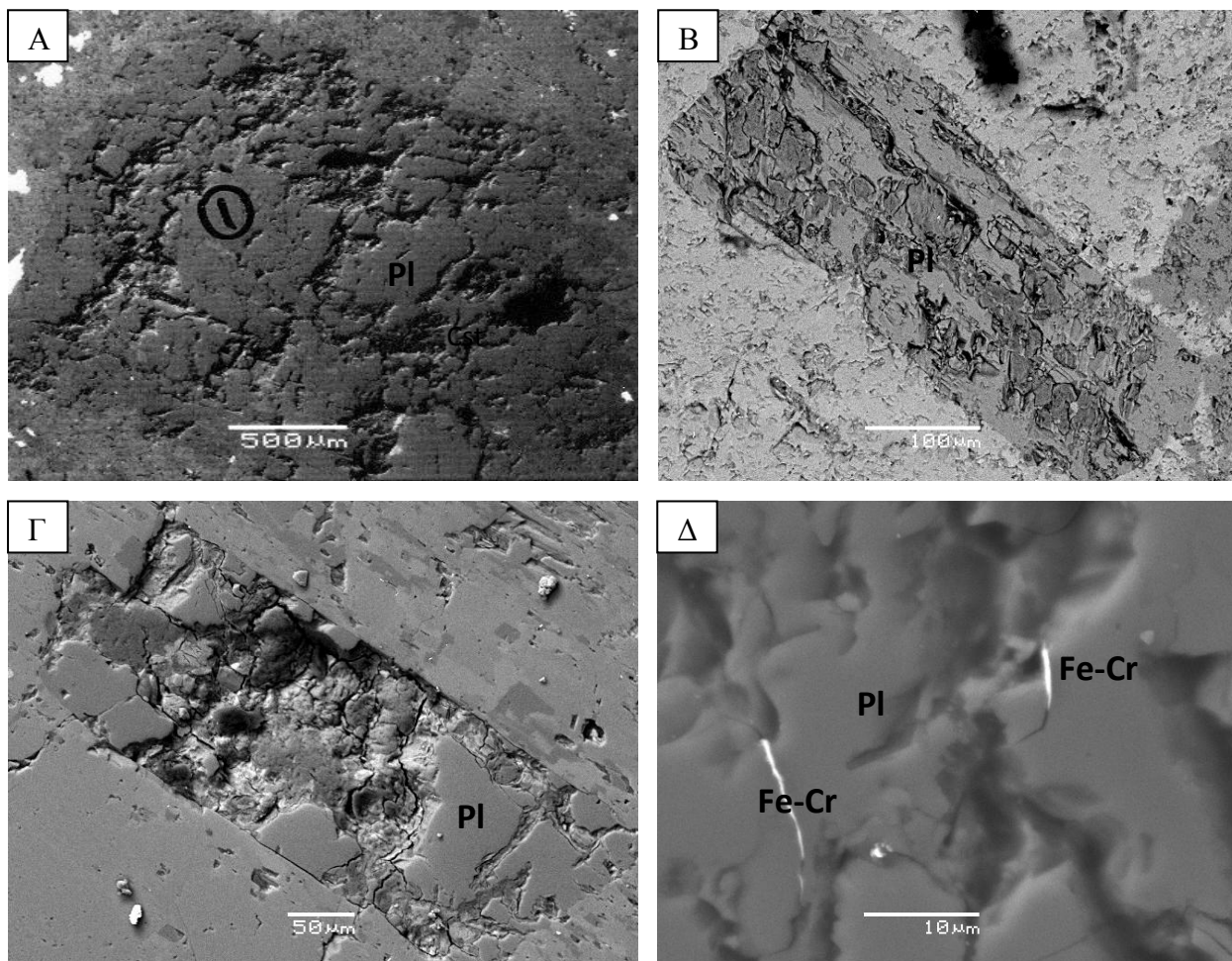
Γ) Φαινοκρύσταλλος αλβίτη (3,5 x 2 mm), που περιέχει εγκλείσματα Κ-ούχου άστριου, ασβεστίτη, μαγνητίτη, ρουτιλίου και χλωρίτη: στάδιο όψιμης προπυλιτικής εξαλλοίωσης (γεώτρηση SOP01: περιφερειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών)

Δ) Φαινοκρύσταλλος βαριούχου ορθόκλαστου (~1x1 mm) με εγκλείσματα αλβίτη (αλβιτίωση). Περιβάλλεται από λεπτόκοκκη κύρια μάζα αλκαλικών αστρίων, μαγνητίτη και χαλαζία (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).



Εικόνα 4.4 (SEM – εικόνες οπισθοσκέδασης):

- A) Έγκλεισμα κασσιτερίτη σε φαινοκρύσταλλο βαριούχου ορθόκλαστου (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).
- B) Έγκλεισμα χαλκοπυρίτη – χαλαζία σε φαινοκρύσταλλο βαριούχου ορθόκλαστου (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).
- Γ) Έγκλείσματα $Ba(Sr)SO_4$ και κασσιτερίτη σε φαινοκρύσταλλο αλκαλικού αστρίου με Ba. Επίσης κατά θέσεις διακρίνονται εγκλείσματα αλκαλικού αστρίου εμπλουτισμένου όχι μόνο σε Ba, αλλά και σε Sr (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).
- Δ) Θειούχο του Pb (γαληνίτης) μέσα σε φαινοκρύσταλλο Or(Ba) (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).



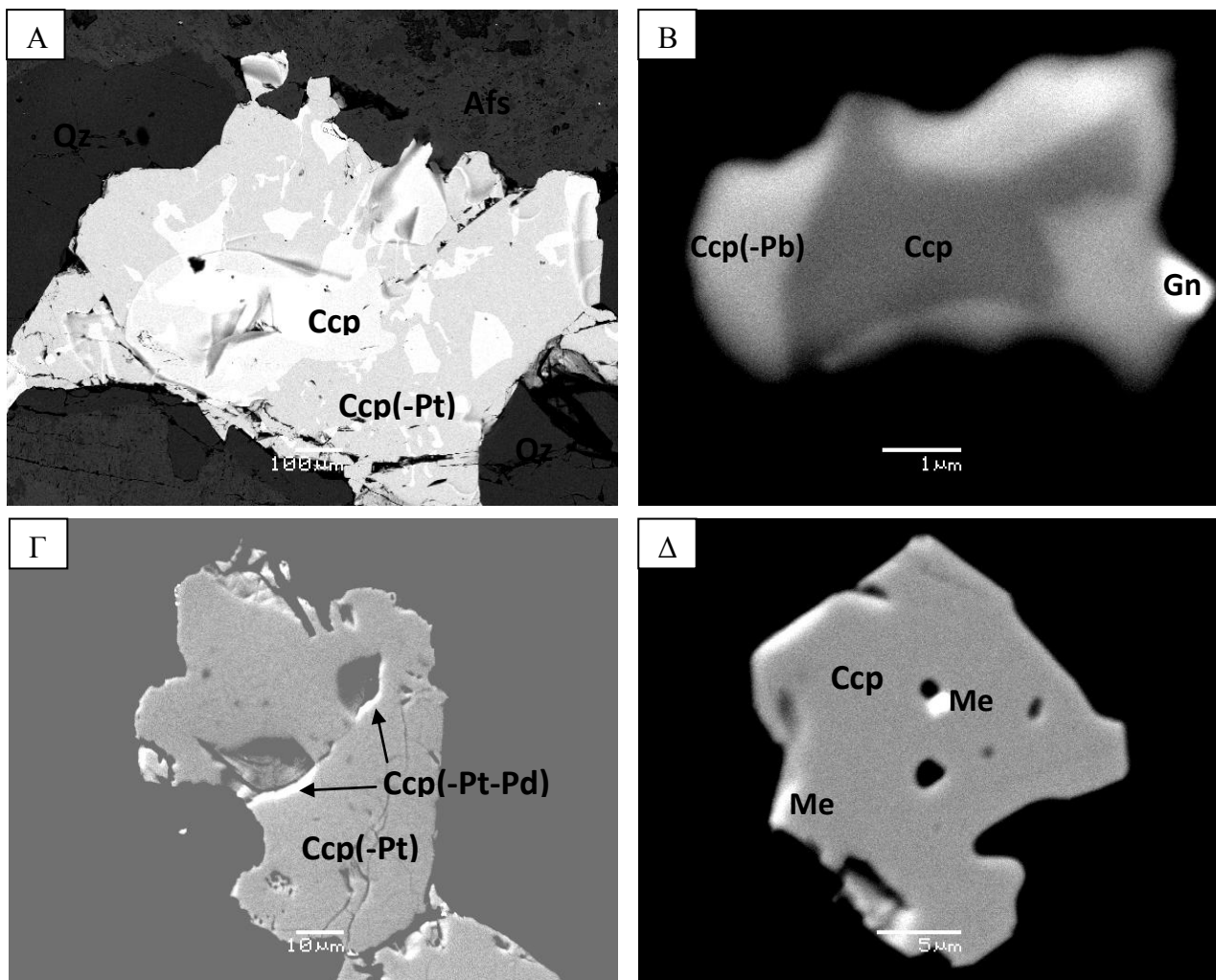
Εικόνα 4.5 (SEM – εικόνες οπισθοσκέδασης):

A) Φαινοκρύσταλλος πλαγιокλάστου ενδιάμεσης σύστασης με κατακερματισμένα και διαβρωμένα όρια μέσα σε μια λεπτόκοκκη κύρια μάζα από αλκαλικούς άστριους, χαλαζία και μαγνητίτη (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

B) Φαινοκρύσταλλος πλαγιокλάστου, ενδιάμεσης σύστασης, μέσα στην κύρια μάζα των αλκαλικών αστρίων (γεώτρηση SG6: κεντρικό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Γ) Κρύσταλλος πλαγιокλάστου ενδιάμεσης σύστασης με κατακερματισμένα και διαβρωμένα όρια μέσα σε φαινοκρύσταλλο βαριούχου ορθόκλαστου (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Δ) Υμένια φυσικών κραμάτων Fe-Cr, υδροθερμικής προέλευσης, σε φαινοκρύσταλλους πλαγιокλάστου ενδιάμεσης σύστασης (γεώτρηση SG6: κεντρικό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).



Εικόνα 4.6 (SEM – εικόνες οπισθοσκέδασης):

Α) θειούχα του Cu – Fe – Pt μέσα στην κύρια μάζα χαλαζία και αλκαλικού άστριου (δείγμα SG6_κεντρικό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Β) Θειούχο ορυκτό. Η λευκή περιοχή είναι γαληνίτης (PbS), γκρι περιοχή: S: 21,44%, Cu: 46,29%, Fe: 9,91%, Pb: 2,74%, σκούρα γκρι περιοχή: S: 26,54%, Cu: 28,59%, Fe: 22,01%, Pb: 1,57% (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Γ) Θειούχο του Cu – Fe – Pt με περιοχές εμπλουτισμένες σε Pd (επιφανειακό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών)

Δ) Κόκκος χαλκοπυρίτη με μερενσκνίτη σε ορισμένα σημεία της περιφέρειάς του (δείγμα SG6: κεντρικό τμήμα κύριου πορφύρη Σκουριών).

Πίνακας 4.2: Χημική σύσταση αλκαλικών αστρίων (Afs) κύριας μάζας, σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SG6_S1	SG6_S2	SG6_S3	SOP01_4	SOP18_3	SK_G_D	SK_G_E	SK_G_C	SK_G_SK2	SK_G_SK6
SiO ₂	65,4	66,7	66,1	64,8	65,1	66,2	65,2	65,9	67,6	64,3
Al ₂ O ₃	19,9	19,8	20,2	18,7	20,2	19,2	19,2	19,4	19,4	18,8
FeO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,4	b.d.l.	0,4
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
CaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Na ₂ O	3,7	4,5	4,2	0,6	4,6	2,9	3,0	1,9	4,4	0,8
K ₂ O	9,7	9,9	9,5	14,8	9,6	12,0	12,0	13,5	9,6	14,9
TiO ₂	0,6	b.d.l.	0,6	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Total	99,3	100,9	100,6	98,9	99,5	100,3	99,4	101,1	101,0	99,2

Πίνακας 4.2(συνέχεια): Χημική σύσταση αλκαλικών αστρίων (Afs) κύριας μάζας, σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SK_G_SK8	SK_B_1	SK_B_1	SK_B_3	SK_B_4
SiO ₂	65,9	66,2	66,2	65,4	65,4
Al ₂ O ₃	19,4	19,3	18,9	19,4	18,8
FeO	0,4	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
CaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Na ₂ O	1,9	3,9	1,6	2,5	1,8
K ₂ O	13,5	9,2	13,7	11,4	12,9
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,3	b.d.l.
Ce ₂ O ₃	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,6	b.d.l.
Total	101,1	98,6	100,4	99,6	98,9

Πίνακας 4.3: θειούχα του Cu-Fe-Pt της κύριας μάζας, σε wt%.

Δείγμα	SG6_S1	SG6_S2
S	34,6	25,2
Fe	29,3	11,9
Cu	30,9	61,8
Pt	3,8	1,6
Total	98,6	100,5

Πίνακας 4.4: Μέση σύσταση ουρανοθορίτη της κύριας μάζας, σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SG6_S1
SiO ₂	16,6
ThO ₂	71,3
UO ₃	11,9

Πίνακας 4.5: Μέση σύσταση ζirkόνιου (Zrn) κύριας μάζας, σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SOP18	SK_G_SK8
SiO ₂	31,7	32,1
ZrO ₂	66,5	66,0

Πίνακας 4.6: Μέση σύσταση χαλκοπυρίτη (Csp) της κύριας μάζας, σε wt%.

Δείγμα	SK_B_1
S	34,4
Fe	32,2
Cu	34,3

Πίνακας 4.7: Χημική σύσταση ορθόκλαστου / αλκαλικού αστρίου με Ba (Or(Ba)), σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SG6_S1	SG6_S2	SOP01_4	SOP01_4	SOP01_4	SK_G_E	SK_G_C	SG6_S3	SK_G_SK6	SK_G_SK8
SiO ₂	64,8	63,9	61,8	58,2	63,3	65,1	64,2	65,3	62,5	64,1
Al ₂ O ₃	18,5	20,1	18,9	18,9	19,9	19,6	19,4	19,8	19,4	21,1
FeO	0,3	b.d.l.	0,4	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,4	b.d.l.	0,3	b.d.l.
BaO	b.d.l.	2,7	1,9	3,4	3,6	1,4	1,4	1,4	1,4	3,2
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1,8	b.d.l.
CaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,3	0,7	0,3	b.d.l.	0,3	0,3	0,4
Na ₂ O	1,5	3,9	0,6	0,6	0,8	4,0	3,9	4,6	4,7	4,2
K ₂ O	13,9	8,9	14,3	16,8	13,5	9,6	8,6	8,7	8,6	8,7
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Total	99,0	99,5	97,9	98,2	101,8	100,0	97,9	100,1	99,0	101,7

Πίνακας 4.7 (συνέχεια)

Δείγμα	SK_B_4	SK_B_3
SiO ₂	66,2	66,2
Al ₂ O ₃	20,0	20,1
FeO	b.d.l.	b.d.l.
BaO	1,3	1,4
SrO	b.d.l.	b.d.l.
CaO	b.d.l.	b.d.l.
Na ₂ O	4,3	3,6
K ₂ O	9,1	9,6
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.
Total	100,9	100,9

Πίνακας 4.8: Χημική σύσταση αλβιτών (Ab), σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SG6_S1	SOP01_4	SOP01_4	SOP18_3	SK_G_SK2	SOP18_2	SK_B_4
SiO ₂	62,3	66,8	67,6	66,7	68,6	67,9	68,6
Al ₂ O ₃	24,3	21,1	20,6	19,6	21,0	20,4	20,8
FeO	0,3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
CaO	4,8	0,4	0,3	0,6	0,5	0,4	0,3
Na ₂ O	8,0	10,1	10,5	10,6	10,9	10,7	10,5
K ₂ O	0,4	0,9	b.d.l.	0,2	0,7	0,3	0,2
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Total	100,1	99,3	99,0	97,7	101,7	99,7	100,4

Πίνακας 4.8 (συνέχεια)

Δείγμα	SK_B_4	SK_B_3	SK_B_3
SiO ₂	68,9	67,9	69,6
Al ₂ O ₃	20,4	19,9	20,2
FeO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
CaO	b.d.l.	0,4	0,2
Na ₂ O	10,3	9,9	10,7
K ₂ O	0,4	b.d.l.	b.d.l.
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Total	100,0	98,1	100,7

Πίνακας 4.9: Χημική σύσταση φαινοκρυστάλλων πλαγιοκλάστων (Pl) ενδιάμεσης σύστασης, σε οξείδια wt%.

Δείγμα	SG6_S1	SOP18_3	SOP18_3	SK_G_D1	SK_G_E	SK_B_5
SiO ₂	60,5	63,9	65,4	63,8	64,0	64,3
Al ₂ O ₃	24,9	24,8	20,8	22,5	23,8	22,9
FeO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
CaO	6,3	4,4	1,6	3,3	3,8	3,3
Na ₂ O	7,1	7,7	8,8	7,8	8,4	8,7
K ₂ O	0,4	0,3	1,9	0,8	0,7	0,6
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Total	101,2	101,1	98,5	98,2	100,8	99,8

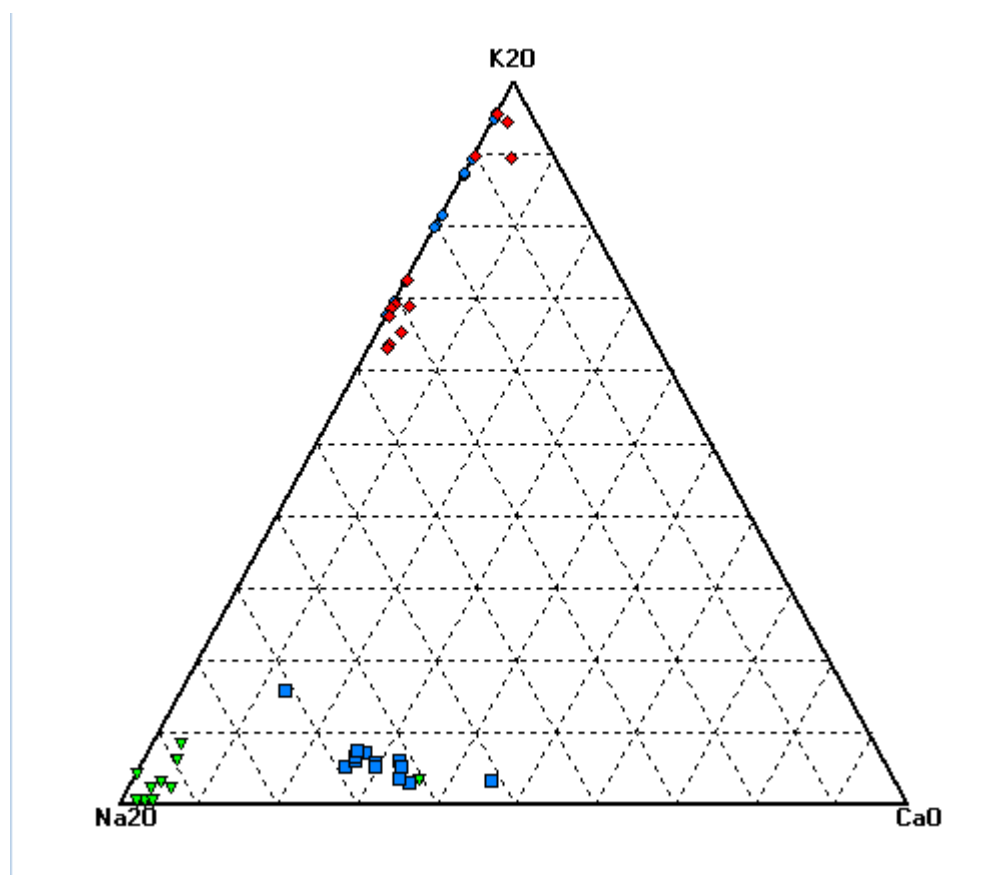
Πίνακας 4.9 (συνέχεια)

Δείγμα	SK_G_C	SK_G_SK2	SG6_S2	SK_B_2	SK_B_4	SK_B_4	SK_B_4
SiO ₂	62,3	64,0	62,6	64,5	63,9	62,9	65,2
Al ₂ O ₃	23,4	23,4	24,3	22,7	23,5	23,8	23,7
FeO	0,4	b.d.l.	b.d.l.	0,3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
BaO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SrO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
CaO	4,1	3,4	4,5	3,4	3,7	4,2	3,4
Na ₂ O	7,8	8,5	8,4	8,6	8,1	7,8	8,5
K ₂ O	0,7	0,7	0,4	0,8	0,6	0,6	0,9
TiO ₂	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Total	98,7	100,0	100,2	100,3	99,8	99,3	101,7

4.5.2 Αξιολόγηση δεδομένων

Η έντονη καλιούχος και προφυλιτικού τύπου υδροθερμική εξαλλοίωση των δειγμάτων, από το κοίτασμα των Σκουριών, δεν επέτρεψε τον εντοπισμό εγκλεισμάτων τήγματος. Ωστόσο, προέκυψαν ορισμένες ενδείξεις, μετά από τη μελέτη των δειγμάτων στο SEM, που ενισχύουν τα ήδη υπάρχοντα δεδομένα, σχετικά με την προέλευση των μετάλλων, σε διάφορα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου ανά τον κόσμο.

Η μελέτη της σύστασης των αστρίων δείχνει ότι οι άστριοι υδροθερμικής προέλευσης είναι γενικά όξινης σύστασης, ως αποτέλεσμα της καλιούχου εξαλλοίωσης (πιν: 4.2, 4.7 & 4.8). Εξαιρούνται τα πλαγιόκλαστα σχετικά ενδιάμεσης σύστασης (πιν. 4.9) με κατακερματισμένα και διαβρωμένα όρια, η εικόνα των οποίων (εικ. 4.5), φαίνεται ν' ανταποκρίνεται σε υπολείμματα αστρίων μαγματικής προέλευσης.



Διάγραμμα 4.1: Τριγωνικό διάγραμμα αστρίων: Με μπλε κύκλο προβάλλονται οι αλκαλικοί άστριοι της κύριας μάζας. Με κόκκινο ρόμβο προβάλλονται οι φαινοκρύσταλλοι βαριούχων αλκαλικών αστρίων. Με πράσινο τρίγωνο προβάλλονται οι αλβίτες. Με μπλε τετράγωνο προβάλλονται τα πλαγιόκλαστα (για λεπτομέρειες βλέπε το κείμενο: § 4.5.1 & 4.5.2).

Όσον αφορά τα P.G.E. (εδώ: Pd & Pt), αυτά βρίσκονται αρχικά στο θειούχο τήγμα, ως χαλκόφιλα στοιχεία. Όταν, όμως, αυτό το θειούχο τήγμα είναι πλούσιο σε Te, Bi και Sb, αποχωρίζεται τήγμα Te-Bi-Sb πολύ πριν το θειούχο τήγμα φτάσει τη θερμοκρασία solidus, δηλαδή αρχίσει να κρυσταλλώνεται. Η χρονική στιγμή που συμβαίνει η απόμιξη (διαχωρισμός) του τήγματος Te-Bi-Sb, εξαρτάται από τις τιμές των λόγων Te/S και (Pt+Pd)/(Te+Bi+Sb). Τα ημιμέταλλα όπως το Te, το Sb και το Bi έλκουν ισχυρά τον Pt και το Pd σχηματίζοντας χημικές ενώσεις. Έτσι καθόλου Pt και ελάχιστη ποσότητα Pd συμμετέχει στις θειούχες φάσεις υψηλών θερμοκρασιών παρουσία των Te, Sb και Bi (Helmy et al., 2007).

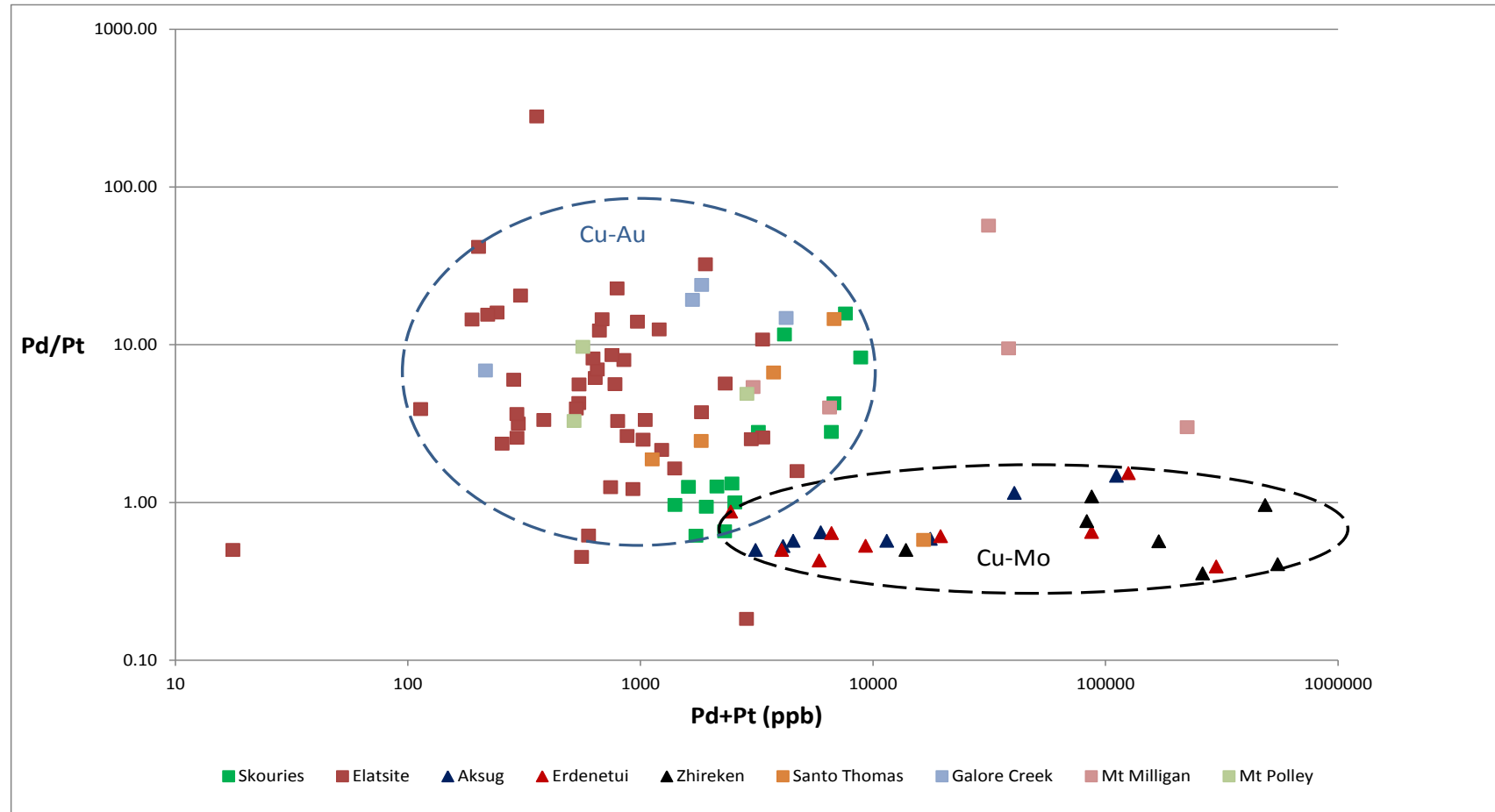
Οι ίδιοι ερευνητές, βασιζόμενοι στη διαλυτότητα του Te (0,2 έως 0,3 wt%) στο θειούχο τήγμα ((Fe, Ni, Cu)_{1-x}S), θεωρούν ότι όλα τα είδη μεταλλοφορίας θειούχων – τελλουριδίων σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 320 °C. Αυτές οι θερμοκρασίες δεν είναι ενδεικτικές της προέλευσης των PGE, ούτε του τρόπου εμπλουτισμού. Επομένως, τα θειούχα ορυκτά του Cu-Fe στις εικόνες 4.6A και 4.6Γ δεν είναι μαγματικής προέλευσης, αλλά υδροθερμικής, μια και στις Σκουριές ο Pt και το Pd απαντώνται σε τελλουρίδια (Tarkian et al., 1991). Ο Pt και το Pd ενσωματώθηκαν δευτερογενώς στα θειούχα ορυκτά, κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, έχοντας σαν αρχική πηγή τους τελλουρίδια (π.χ. μερενσκυίτης). Ο Pt αποτέθηκε σε μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με το Pd, εξαιτίας του υψηλότερου σημείου τήξης του (ο Pt είναι πιο ανταγωνιστικός).

Από την άλλη μεριά, όσο πιο μεγάλη είναι η περιεκτικότητα μεταλλοφόρων δειγμάτων από κοιτάσματα πορφυρικού τύπου σε Pt, τόσο πιο πρωταρχικά θεωρούνται αυτά, ακόμη και αν είναι υδροθερμικής προέλευσης. Το ίδιο ισχύει και για το ορυκτό μερενσκυίτης που φιλοξενεί, κυρίως, το Pd και λιγότερο τον Pt. Ιδιαίτερα τα πορφυρικά κοιτάσματα Cu-Au παρουσιάζονται εμπλουτισμένα κυρίως σε Pd και ελάχιστα σε Pt, εν συγκρίσει με τα αντίστοιχα κοιτάσματα Cu-Mo. Αυτή η παρατήρηση ισχύει τόσο για μεταλλοφόρα δείγματα (διάγραμμα: 4.1), όσο και για το ορυκτό μερενσκυίτης (διάγραμμα 4.2) (για τα δεδομένα κατασκευής των διαγραμμάτων 4.1 και 4.2 βλέπε το Β' παράρτημα).

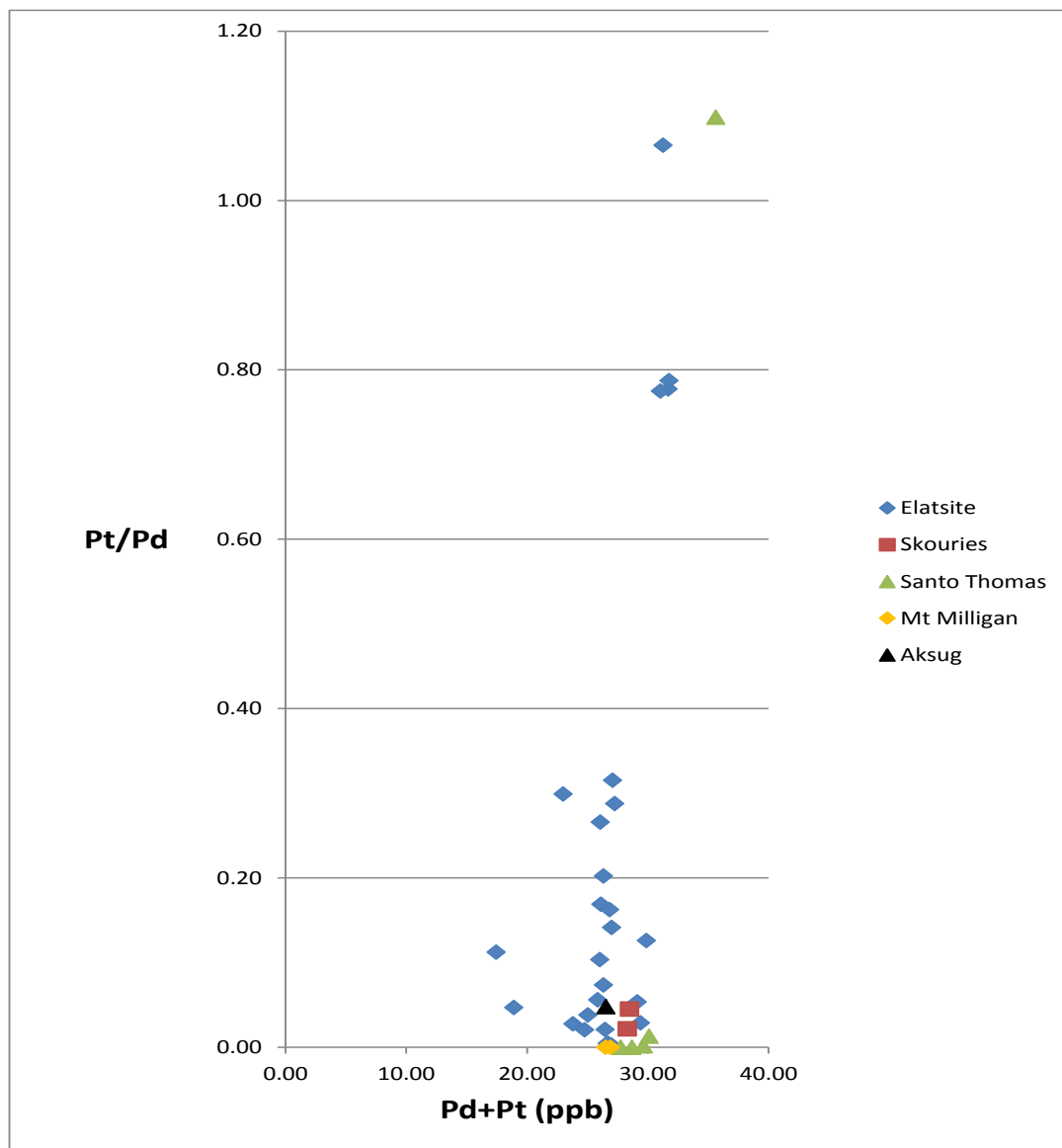
Άλλωστε ο Pt είναι πιο ανταγωνιστικό στοιχείο σε σχέση με το Pd. Επίσης το Pd σε σχέση με το Pt είναι πιο ευκίνητο στοιχείο κάτω από υδροθερμικές συνθήκες (Mountain and Wood, 1988). Αυτή η παρατήρηση ισχύει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό αν συγκρίνουμε το Pd με τα στοιχεία Os, Ir, Ru και Rh. Δηλαδή τα Os, Ir, Ru και Rh είναι ακόμη πιο ανταγωνιστικά και λιγότερο ευκίνητα κάτω από υδροθερμικές συνθήκες συγκρινόμενα με τον Pt. Παράλληλά απουσιάζουν παντελώς ή εμφανίζονται σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις (< 1 ppb) στα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου (Auge et al., 2005).

Η παρουσία Ba και Sr σε καλιούχους άστριους, ορυκτών της ομάδας των ελαφρών σπάνιων γαιών (LREE: La, Ce & Nd) και ουρανοθορίτη (U, Th) (μη ανταγωνιστικά στοιχεία) επιβεβαιώνει την εξέλιξη της σύστασης του αρχικού μάγματος σε πιο όξινη, λόγω κλασματικής κρυστάλλωσης ή αφομοίωσης πετρωμάτων από το φλοιό (εικ. 4.2 & 4.3). Στον αντίποδα η παρουσία του ανταγωνιστικού στοιχείου Cr (εικ. 4.5Δ), αν και κατά πάσα πιθανότητα υδροθερμικής προέλευσης (γεμίζει σπασίματα στα πλαγιόκλαστα ενδιάμεσης σύστασης – πιθανής μαγματικής προέλευσης), δεν παύει να δηλώνει ότι αρχικά υπήρχε συνεισφορά υλικού υπερβασικής σύστασης, είτε από τον ανώτερο μανδύα, είτε από τον κατώτερο φλοιό (βασαλτική πηγή).

Τέλος η παρουσία άφθονου μαγνητίτη (π.χ. εικ. 4.1 και 4.2) σ' όλα τα δείγματα και ρουτίλιου σε αρκετά δείγματα (π.χ. εικ. 4.1) αποτελεί ισχυρή ένδειξη οξειδωτικών συνθηκών, στοιχείο απαραίτητο για την αποδέσμευση των χαλκόφιλων μετάλλων, όπως ο Cu, ο Au, το Pd και ο Pt, από το θειούχο τήγμα και την ενσωμάτωσή τους στα υδροθερμικά ρευστά.



Διάγραμμα 4.2: Τα κοιτάσματα Cu-Mo (Aksug, Erdenetui, Zhireken) παρουσιάζουν υψηλότερες περιεκτικότητες σε Pt σε σχέση με τα Cu-Au (Skouries, Elatsite, Santo Thomas, Galore Creek, Mt Milligan, Mt Polley). Ο Pt είναι πιο ανταγωνιστικός και λιγότερο ευκίνητος, κάτω από υδροθερμικές συνθήκες, σε σχέση με το Pd. Τα πορφυρικά κοιτάσματα Cu-Mo χαρακτηρίζονται από μικρότερο βαθμό υδροθερμικής εξαλλοίωσης και σύσταση πιο κοντά στην πρωταρχική σύσταση του μάγματος.



Διάγραμμα 4.3: Ο μερενσκίτης στα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου θεωρείται ότι αποτίθεται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες. Παρόλα αυτά όσο αυξάνεται η συμμετοχή του Pt τόσο πιο πρωταρχική θεωρείται η σύσταση του υδροθερμικού διαλύματος από το οποίο προήλθε (αποτέθηκε).

Στο διπλανό διάγραμμα, σε αντίθεση με το διάγραμμα 4.2, γίνεται χρήση του λόγου Pt/Pd αντί του Pd/Pt, προκειμένου να συμπεριληφθούν και δείγματα με μηδενική περιεκτικότητα σε Pt.

4.6 Σύγκριση έρευνας σχετικά με την προέλευση των μετάλλων

4.6.1 Γενικά

Τα δεδομένα της παραγράφου 4.5.1 επιβεβαιώνονται σε σημαντικό βαθμό και από άλλους ερευνητές, που βασίστηκαν σε μελέτες ρευστών εγκλεισμάτων, ισοτόπων και ορυκτολογικής σύστασης. Σε γενικές γραμμές επιβεβαιώνεται η επικράτηση οξειδωτικών συνθηκών, που ευνοούν την αποδέσμευση των χαλκόφιλων στοιχείων (π.χ. Cu, Au και PGE) από το θειούχο τήγμα και ο εμπλουτισμός των μεταλλοφόρων δειγμάτων, κυρίως, σε μη ανταγωνιστικά στοιχεία (π.χ. Ba, Sr, U, Th, LREE). Το τελευταίο δείχνει διαφοροποίηση του αρχικού μάγματος, λόγω κλασματικής κρυστάλλωσης ή και αφομοίωσης υλικού από το φλοιό, όξινης σύστασης. Ο όποιος, κατά θέσεις, εμπλουτισμός σε ανταγωνιστικά στοιχεία (π.χ. Cr, Co, Ni) δηλώνει την αρχική προέλευση του μάγματος (μητρικό) από μερική τήξη του ανώτερου μανδύα ή του κατώτερου φλοιού (βασαλτική πηγή).

4.6.2 Κοίτασμα Σκουριών

Τα ρευστά εγκλείσματα μέσα σε φλεβικό χαλαζία, σύνδρομο της κύριας μεταλλοφορίας μαγνητίτη – χαλκοπυρίτη – βορνίτη, χαρακτηρίζονται από την πολύ μικρή συμμετοχή του μετεωρικού νερού και αποτελούνται από δυο φάσεις: μια άλμη (υψηλής αλατότητας: 50 έως 65 wt% ισοδύναμο NaCl) και μια αέρια φάση πλούσια σε CO₂ (→ οξειδωτικές συνθήκες) (Frei 1992). Επομένως, τα υδροθερμικά ρευστά είναι μαγματικής προέλευσης και, πιθανότατα, ευθύνονται για την υψηλή περιεκτικότητα του κοιτάσματος σε Cu, Au και PGE.

Επιπλέον, σύμφωνα με ισοτοπικά δεδομένα ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,704$) (Kroll et al., 2002), το αρχικό μάγμα αφομοίωσε υλικό από τα γύρω πετρώματα, η πλειοψηφία των οποίων, είναι πτωχά σε Cu, Au και PGE (γνεύσιοι), και η σύστασή του διαφοροποιήθηκε, κατά πολύ, ως προς την αρχική (έγινε πιο όξινη). Η ομοιότητα στις τιμές των αναλογιών ισοτόπων Pb ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) (Frei 1992) ανάμεσα στον πορφύρη και στα περιβάλλοντα πετρώματα, ενισχύει την προηγούμενη διαπίστωση. Άρα, πρέπει το αρχικό μάγμα (μητρικό) να ήταν πιο βασικό και πλούσιο σε Cu, Au και PGE (Frei 1995, Economou 2000). Άλλωστε, η χαμηλή περιεκτικότητα σε Cu, Au, Pd και Pt των συμπυκνωμάτων χαλκοπυρίτη από τα περιβάλλοντα πετρώματα (π.χ. 75 ppb Pd και στο 100% του χαλκοπυρίτη: 470 ppb Pd) εν συγκρίσει μ' αυτήν της κύριας μεταλλοφορίας (π.χ. 2400 ppb Pd), σε συνδυασμό με την παρουσία μόνο μιας μικρής άλω εξαλλοίωσης (<50 m σε πλάτος), έρχεται σε αντίθεση με την πιθανότητα τα περιβάλλοντα πετρώματα ν' αποτέλεσαν σημαντική πηγή για τα εν λόγω μέταλλα (Economou, 2000).

Οι μελέτες ισοτόπων οξυγόνου και υδρογόνου, σε διφασικά ρευστά εγκλείσματα σχετικά υψηλής αλατότητας, από φλεβικό χαλαζία της κύριας μεταλλοφορίας μαγνητίτη – χαλκοπυρίτη – βορνίτη, δείχνουν υψηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ (8 έως 12,6 τις χιλίους) και χαμηλές τιμές δD (-110 έως -73 τις χιλίους), τιμές τυπικές των πρώιμα σχηματισθέντων μεταλλοφόρων ρευστών (μαγματικής προέλευσης). Ακριβώς το αντίθετο ισχύει στα περιφερειακά τμήματα του πορφύρη, όπου κυριαρχεί η μεταλλοφορία χαλκοπυρίτη – σιδηροπυρίτη. Εκεί τα ρευστά εγκλείσματα σε χαλαζία παρουσιάζουν χαμηλή αλατότητα, χαρακτηρίζονται συχνά μόνο από υγρή φάση και έχουμε χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ και υψηλές τιμές δD (Frei 1992).

Σε δείγματα από τα βαθύτερα και τα περιφερειακά τμήματα του πορφύρη των Σκουριών, όπου κυριαρχεί η παραγένεση χαλκοπυρίτη – σιδηροπυρίτη, παρατηρούνται λεπτόκοκκοι ξενόλιθοι σκουροπράσινου χρώματος, που περιέχουν ορθόκλαστο, φλογοπίτη (υδροθερμικά εξαλλοιωμένος βιοτίτης), βιοτίτη (υπολείμματα μαγματικής προέλευσης), χρωμιούχο μαγνητίτη (0,29 έως 0,98 wt% Cr_2O_3), τιτανιούχο μαγνητίτη (TiO_2 : 17,5 έως 23,5 wt%) σε σύμφυση με ρουτίλιο και νικελιούχο ή κοβαλτιούχο σιδηροπυρίτη (0,45 έως 2,4 wt% Ni και 0,64 έως 4,18 wt% Co αντίστοιχα) (Kroll et al. 2002). Ο τιτανιούχος μαγνητίτης σε σύμφυση με ρουτίλιο, συνδέεται στενά με χαλκοπυρίτη, στον οποίο βρίσκονται εγκλείσματα κρυστάλλων συλβίνης (KCl). Ο χαλκοπυρίτης φιλοξενείται μέσα σε μια κύρια μάζα από βιοτίτη και χαλαζία. Ο συλβίνης προέρχεται από ρευστά εγκλείσματα υψηλής αλατότητας – μαγματικής προέλευσης. Οι ξενόλιθοι πιστεύεται ότι αποτελούν υπολείμματα, υποκείμενων του πορφύρη, βασικών – υπερβασικών πετρωμάτων και σε δείγματα αυτών παρατηρείται ένας σημαντικός εμπλουτισμός στα ανταγωνιστικά στοιχεία Cr (έως 690 ppm), Ti (έως 0,5 wt% TiO_2 στο όλο δείγμα), Ni (έως 560 ppm) και Co (έως 74 ppm). Τα παραπάνω γεωχημικά χαρακτηριστικά δείχνουν υλικό βασικής – υπερβασικής σύστασης, υπόλειμμα διαδικασιών μερικής τήξης στην ασθενόσφαιρα (residual), και εξαλείφονται σταδιακά, καθώς κινούμαστε από τα περιφερειακά προς τα κεντρικά τμήματα του πορφύρη. Αυτό σημαίνει ότι στα κεντρικά τμήματα του πορφύρη ο μαγνητίτης και ο σιδηροπυρίτης είναι ελεύθεροι Cr και Ni – Co αντίστοιχα. Ανάλογα δεδομένα ισχύουν για τους αμφιβολίτες στα περιβάλλοντα πετρώματα της διείσδυσης. Οι αμφιβολίτες, όμως, όπως έχουμε ήδη εξηγήσει σε προηγούμενη παράγραφο, δε θεωρούνται σημαντική πηγή για τα μέταλλα του κοιτάσματος (Economidou 2005).

Από την άλλη μεριά, σύμφωνα με τους Kroll et al. (2002), ο πορφύρης των Σκουριών, ιδίως στα κεντρικά τμήματά του, παρουσιάζει, ισχυρά, εξελιγμένη σύσταση (όξινη). Αυτό αποδεικνύεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 (62 έως 68 wt%) (δεν λαμβάνονται υπόψη τυχόν πυριτωμένα δείγματα με $\text{SiO}_2 > 75$ wt%), τη χαμηλή περιεκτικότητα σε MgO (1,1

έως 2,2 wt%) και τη μικρή περιεκτικότητα σε ανταγωνιστικά στοιχεία (< 92 ppm V, <103 ppm Ni, <18 ppm Co) (σε αντίθεση με τα περιφερειακά τμήματα του πορφύρη: βλέπε προηγούμενη παράγραφο). Επίσης, αποδεικνύεται από τις υψηλές περιεκτικότητες σε μη ανταγωνιστικά στοιχεία, όπως φαίνεται από τις σχετικά υψηλές τιμές Ce/Lu (>225), F (μέση τιμή 900 ppm, έως 2,48 wt% F σε βιοτίτες και φλογοπίτες: υδροθερμικά εξαλλοιωμένοι βιοτίτες), Cl (έως 0,19 wt% Cl σε βιοτίτες, φλογοπίτες και χλωρίτες), Th (έως 62 ppm), U (έως 19 ppm), Sr (έως 1230 ppm) και Ba (έως 2260 ppm), που αντανακλούν, πιθανότατα, μια ισχυρή κλασματική κρυστάλλωση του μητρικού μάγματος και μια εξέλιξη της χημικής του σύστασης προς πιο όξινη. Υπάρχει μια συχνή ορυκτολογική σύνδεση του μαγνητίτη, του βορνίτη και του χαλκοπυρίτη της κύριας μεταλλοφορίας (κεντρικά τμήματα πορφύρη) με εγκλείσματα θορίτη (ThSiO_4), ουρανοθορίτη ($(\text{Th,U})\text{SiO}_4$), υδροξυλοαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{F,Cl,OH})(\text{PO}_4)_3$), ζirkόνιου ($\text{Zr}(\text{SiO}_4)$), ρουτίλιου (TiO_2) και ορυκτών της ομάδας του επίδοτου (π.χ. αλλανίτης: $(\text{Ca,Ce,Y,La,Th})_2(\text{Al,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) εμπλουτισμένων σε ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE: π.χ. La, Ce και Nd) και Y (Eliopoulos and Economou-Eliopoulos 1991, Kroll et al. 2002).

Συνοψίζοντας, τα γεωχημικά και τα ορυκτολογικά δεδομένα δείχνουν ότι, το αρχικό μάγμα (μητρικό) ήταν μανδυακής προέλευσης, βασικής – υπερβασικής, αλκαλικής σύστασης (K_2O : 4,2 έως 5,8 wt%, $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 1$) (Kroll et al. 2002), πλούσιο σε Na, K (αλκάλια), Cr, Ni, Co, Au, Pd, Pt (χαλκόφιλα στοιχεία μεταπτώσεως: συγκεντρώνονται στο θειούχο τήγμα, που ενσωματώνεται με διαδικασίες ανάμειξης στο μητρικό μάγμα), το οποίο κατά την άνοδό του στο φλοιό ή μετά την τοποθέτησή του στο μαγματικό θάλαμο, παρέμεινε αρκετό χρόνο σε κατάσταση ουδέτερης πλευστότητας, υπό σταθερή λιθοστατική πίεση, ώστε να εξελιχθεί σε όξινο, λόγω αφομοίωσης υλικού από τα περιβάλλοντα πετρώματα (κατά κύριο λόγο όξινης σύστασης: εξαιρούνται οι αμφιβολίτες) και, κυρίως, λόγω σταδιακής κλασματικής κρυστάλλωσης του. Η παρουσία μαγνητίτη (έως 10 wt%) τόσο στα κεντρικά, όσο και στα περιφερειακά τμήματα του πορφύρη, δηλώνει οξειδωτικές συνθήκες (υψηλή μερική πίεση του O_2), οι οποίες απέτρεψαν την απόθεση των χαλκόφιλων στοιχείων ως θειούχα (σταθερά μόνο κάτω από αναγωγικές συνθήκες), κατά το μαγματικό στάδιο ($\theta > 650^\circ\text{C}$), και έτσι αυτά παρέμειναν στο μάγμα, για να μεταφερθούν αργότερα ως σύμπλοκα μέσω των υδροθερμικών διαλυμάτων.

4.6.3 Κοίτασμα Elatsite

Τα ρευστά εγκλείσματα σε χαλαζία, από το πρώτο και το δεύτερο στάδιο της μεταλλοφορίας, είναι κατά κανόνα διφασικά (υποδεικνύει φαινόμενο βρασμού, λόγω αποσυμπίεσης), αποτελούμενα από άλμη αλατότητας 42 έως 60 wt% ισοδύναμο NaCl , και ατμό,

αποτελούμενο από CO₂ και CH₄. Η αλατότητα στα ρευστά εγκλείσματα χαλαζία των σταδίων 3 και 4 κυμαίνεται από 20 έως 43 wt% ισοδύναμο NaCl (Kehayon et al., 2003). Τα ρευστά εγκλείσματα, λόγω της υψηλής αλατότητάς τους, θεωρούνται μαγματικής προέλευσης, όπως και τα μέταλλα που απέθεσαν, ως υδροθερμικά ρευστά.

Σε πολλές περιπτώσεις, με τα ρευστά διφασικά εγκλείσματα (άλμη – ατμός) σε υδροθερμικό χαλαζία των σταδίων 1 και 2, συνυπάρχουν πυριτικά εγκλείσματα τήγματος όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης. Υελώδη, πυριτικά εγκλείσματα τήγματος, αντίστοιχης σύστασης, απαντώνται και στις ζώνες ανάπτυξης φαινοκρύσταλλων πλαγιοκλάστων. Τέλος, βρέθηκαν και θειούχα εγκλείσματα τήγματος σε αμφίβολο. Αυτό υποδεικνύει διαδικασίες διαφοροποίησης του μάγματος (απόμιξη θειούχου τήγματος και συγκέντρωση σ' αυτό των χαλκόφιλων στοιχείων) οι οποίες θα μπορούσαν ν' αποτελέσουν την αιτία για τον εμπλουτισμό του σε Cu και PGE (Kehayon et al., 2003). Η υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνητίτη (στάδιο 1) αποτελεί απόδειξη οξειδωτικών συνθηκών, οπότε είχαμε οξείδωση των θειούχων και απελευθέρωση των χαλκόφιλων στοιχείων (Cu, PGE) για να μεταφερθούν από τα υδροθερμικά ρευστά.

Τα πολύτιμα μέταλλα, όπως ο Au, το Pd και ο Pt, συγκεντρώνονται, κυρίως, στην παραγένεση μαγνητίτη – βορνίτη – χαλκοπυρίτη (1^ο στάδιο). Τα κύρια ορυκτά των πλατινοειδών (Pd & Pt) είναι ο μερενσκίτης (PdTe₂), ο μονχείτης ((Pt,Pd)(Te,Bi)₂) και ο μιχενερίτης ((Pd,Pt)BiTe) και απαντώνται ως εγκλείσματα στο χαλκοπυρίτη και στο βορνίτη. Ο Au απαντάται ως αυτοφυής ή στο ήλεκτρο, σε μακρόστενα εγκλείσματα στο βορνίτη ή σ' επαφή με κρυστάλλους μαγνητίτη και χαλκοπυρίτη. Η παρουσία νικελιούχου και κοβαλτιούχου σιδηροπυρίτη (στάδια 2 και 3) με περιεκτικότητες 0,5 έως 6,7 wt% Ni και 1,6 έως 14,9 wt% Co, είναι ενδεικτική, συμμετοχής υλικού υπερβασικής σύστασης στο μητρικό μάγμα. Την άποψη αυτή, ενισχύει και η παρουσία των επουσιωδών μεταλλικών ορυκτών: λιναίτης ((Co,Ni)Co₂S₄), σιγκενίτης (CoNi₂S₄) και καρολίτης (Cu(Co,Ni)₂S₄), που είναι είτε πτωχά σε Ni και πλούσια σε Co, είτε πλούσια σε Ni και πτωχά σε Co (Tarkian et al., 2003).

Σύμφωνα με ισοτοπικά δεδομένα ($0,702356 \leq {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \leq 0,706728$: μέσος όρος = 0,704542), το αρχικό μάγμα προέρχεται από μια εμπλουτισμένη μανδυακή πηγή, αλλά, ενδέχεται, κατά θέσεις, ν' αφομοίωσε υλικό από τα γύρω πετρώματα. Η μελέτη με ισότοπα Pb δείχνει ξεκάθαρη συμμετοχή υλικού από το φλοιό ($15,624 \leq {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 15,664$ & $18,857 \leq {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} \leq 19,161$) (Quadt et al., 2002).

Χημικές αναλύσεις, ελαφρώς εξαλλοιωμένων δειγμάτων, από τον πορφύρη του Elatsite, δείχνουν μια εξελιγμένη σύσταση (π.χ. $59 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 62 \text{ wt}\%$, $1,6 \text{ wt}\% \leq \text{MgO} \leq 1,8 \text{ wt}\%$), σε συνδυασμό με συμμετοχή υλικού υπερβασικής σύστασης (σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε

ορισμένα ανταγωνιστικά στοιχεία: π.χ. έως 38 ppm Co, έως 218 ppm V, μαζί με χαμηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένα μη ανταγωνιστικά στοιχεία: π.χ. έως 7 ppm Th και U) (Tarkian et al., 2003).

4.6.4 Κοίτασμα Mamut

Το κοίτασμα πορφυρικού τύπου Cu – Au, Mamut, είναι ανωμειοκαινικής ηλικίας και συνδέεται με πορφυρικές διεισδύσεις μονζονιτικής – γρανοδιοριτικής σύστασης, πλούσιες σε K (4,82 έως 5,74 wt% K₂O), της ασβεσταλκαλικής σειράς. Το όλο σύστημα αναπτύχθηκε σε περιβάλλον σύγκλισης λιθοσφαιρικών πλακών, πίσω από νησιωτικό τόξο. Ένα τμήμα του κοιτάσματος συνδέεται με σερπεντινωμένα σώματα, που με τη σειρά τους σχετίζονται γενετικά με μια διείσδυση υπερβασικής σύστασης, προγενέστερης του πορφύρη. Επίσης, η πλειοψηφία των περιβαλλόντων πλουτώνιων πετρωμάτων είναι υπερβασικής σύστασης (Corbett & Leach 1998, Tarkian & Stribny 1999, Imai 2000).

Χημικές αναλύσεις, ελαφρώς εξαλλοιωμένων δειγμάτων, από τον πορφύρη του Mamut, δείχνουν μια εξελεγμένη σύσταση (π.χ. $60,78 \text{ wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 62,32 \text{ wt}\%$, $2,66 \text{ wt}\% \leq \text{MgO} \leq 2,8 \text{ wt}\%$), σε συνδυασμό με συμμετοχή υλικού υπερβασικής σύστασης (σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένα ανταγωνιστικά στοιχεία: π.χ. έως 188,6 ppm V, έως 51,8 ppm Cr, έως 16,8 ppm Ni, μαζί με χαμηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένα μη ανταγωνιστικά στοιχεία: π.χ. έως 394,8 ppm Sr, έως 592,4 ppm Ba, έως 20,9 ppm Th, έως 25,4 ppm La, έως 46,6 ppm Ce) (Imai 2000).

Η παρουσία μαγνητίτη, κατά θέσεις σε μεγάλες ποσότητες, δείχνει σχετικά οξειδωτικές συνθήκες, μια και ο πυροτίτης χαρακτηρίζει αναγωγικά περιβάλλοντα με χαμηλό pH. Για οξειδωτικές συνθήκες συνηγορεί και η ύπαρξη κεροστίλβης με υψηλή ατομική αναλογία Mg/(Mg+Fe) (0,719) (αύξηση της τιμής της από το κέντρο προς την περιφέρεια → σύσταση τρεμολίτη), η οποία περιέχει εγκλείσματα οξειδίων Fe – Ti και απατίτη (CaPO₄), ορυκτά ενδεικτικά οξειδωτικών συνθηκών. Η μικρότερες τιμές Mg/(Mg+Fe) (<0,582) σε κεροστίλβες από στείρες (χωρίς μεταλλοφορία) πορφυρικές διεισδύσεις δείχνουν, ότι το οξειδωτικό περιβάλλον ευνοεί την αποδέσμευση των χαλκόφιλων μετάλλων από τα θειούχα, για να μεταφερθούν και ν' αποτεθούν από τα υδροθερμικά ρευστά. Αντίστοιχα δεδομένα υπάρχουν και σ' ότι αφορά τις τιμές ατομικών αναλογιών Mg/(Mg+Fe) των βιοτιτών. Παράλληλα, οι σχετικά υψηλές περιεκτικότητες βιοτιτών και αμφιβόλων (κεροστίλβης) σε F (κεροστίλβες: έως 0,32 wt%, βιοτίτες: έως 0,6 wt%) και Cl (κεροστίλβες: έως 0,18 wt%, βιοτίτες: έως 0,32 wt%), σε αντίθεση με τις στείρες πορφυρικές διεισδύσεις, σε συνδυασμό με την υψηλή αλατότητα των

ρευστών εγκλεισμάτων σε φλεβικό χαλαζία, σύνδρομο της μεταλλοφορίας (35 έως 55 wt% ισοδύναμο NaCl), δείχνουν ότι τα μέταλλα μεταφέρθηκαν ως σύμπλοκα με το Cl (Imai 2000).

Η κύρια μάζα του μεταλλοφόρου πορφύρη είναι σημαντικά εμπλουτισμένη σε K, σ' αντίθεση με χωρικά και χρονικά συνδεόμενες στείρες πορφυρικές διεισδύσεις στο κοίτασμα του Mamut. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα δεδομένα της προηγούμενης παραγράφου, αποτελεί απόδειξη της σύνδεσης του αλκαλικού χαρακτήρα του μάγματος, με την υψηλή του περιεκτικότητα σε ρευστά, οξειδωτικό περιεχόμενο και χαλκόφιλα στοιχεία (Imai 2000).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί, ότι σε αντίθεση με άλλα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου, στο κοίτασμα του Mamut δεν έχει βρεθεί ανυδρίτης (και γενικότερα θειικά ορυκτά), ορυκτό χαρακτηριστικό των οξειδωτικών συνθηκών, αλλά και εν δυνάμει, σημαντική πηγή S (Imai 2000).

4.6.5 Κοίτασμα Ok Tedi

Το κοίτασμα πορφυρικού τύπου Cu – Au, Ok Tedi, δημιουργήθηκε σ' ένα γεωτεκτονικό περιβάλλον σύγκλισης πλακών (ηπειρωτικής με ωκεάνια) – νησιωτικού τόξου (Solomon 1990). Οι πορφυρικές διεισδύσεις είναι πλειο – πλειστοκαινικής ηλικίας, αποτελούνται από λατίτες, παρουσιάζουν ασβεσταλκαλικό χαρακτήρα ($K_2O > 2,5$ wt%) και εξελιγμένη σύσταση ($SiO_2 = 62$ wt%). Παρατηρείται, ακόμη, ένας εμπλουτισμός σε μη ανταγωνιστικά στοιχεία (π.χ. Rb, Y, La, Ce, Th, U και Pb) και μια απόπλυση σε ανταγωνιστικά στοιχεία (π.χ. Ni και Co). Τα περιβάλλοντα των διεισδύσεων πετρώματα αποτελούνται από ιλυόλιθους, ασβεστόλιθους και ψαμμίτες (Page & McDougall 1972, Mason & McDonald 1978).

Η απουσία μαγνητίτη, αν και δεν αποτελεί το μοναδικό κριτήριο, σε μια πρώτη ανάγνωση, δείχνει αναγωγικές συνθήκες. Ωστόσο, η ύπαρξη αμφιβόλων με υψηλή ατομική αναλογία $Mg/(Mg+Fe)$ (έχουμε αύξηση της τιμής της από το κέντρο των κρυστάλλων προς την περιφέρεια → σύσταση τρεμολίτη), είναι ενδεικτική οξειδωτικών συνθηκών (Mason & McDonald 1978). Το αντίθετο συμβαίνει με τους αμφιβόλους στείρων πορφυρικών διεισδύσεων. Ισχύουν, δηλαδή, οι αντίστοιχες διαπιστώσεις, που αναφέρθηκαν για το κοίτασμα του Mamut.

4.7 Συμπεράσματα ως προς την προέλευση των μετάλλων – συζήτηση

Η συνεισφορά του μανδύα, του ωκεάνιου και του ηπειρωτικού φλοιού στα μητρικά μάγματα των διεισδύσεων πορφυρικού χαλκού παραμένει ακόμη αβέβαιη (Titley 2001, Hattori & Keith, 2001). Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει ως πηγή ορισμένων μετάλλων το φλοιό (π.χ. σε κοιτάσματα της νότιας Αριζόνα, στις ΗΠΑ: Titley, 2001). Αποδείξεις από ξενόλιθους, γεωλογικά, ορυκτολογικά, γεωχημικά και ισοτοπικά δεδομένα δείχνουν, ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις Pd και Pt σε πορφυρικά κοιτάσματα της Βρετανικής Κολομβίας του Καναδά, και οι ακόμη πιο υψηλές σε μη εξαλλοιωμένα δείγματα, από τα αλκαλικά πετρώματα του νησιού Lihir στη ΒΑ Παπούα Νέα Γουινέα, συγκρινόμενα με τιμές αναφοράς πετρωμάτων του φλοιού (Taylor & McLennan 1985), συνδέονται με τη γένεση αλκαλικών μαγμάτων τόξου, τα οποία πιθανώς προέρχονται από μια εμπλουτισμένη μανδυακή πηγή (McInnes & Cameron 1994). Τα εν λόγω μάγματα, είναι δυνατό να προέρχονται από μερική τήξη και ενσωμάτωση αποσταθεροποιημένων θειούχων του Fe-Ni-Cu, πλούσιων σε πολύτιμα μέταλλα (PGE, Au) (Hattori & Keith 2001). Η παρουσία μαφικών φλεβών, μεταγενέστερων της μεταλλοφορίας, στο κοίτασμα πορφυρικού τύπου Elatsite, και οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του Re (1880 ppm) σε μολυβδαινίτη, έχει αποδοθεί σε μια άμεση συμμετοχή του μανδύα σ' ένα περιβάλλον υποβύθισης τόξου (Zimmerman et al. 2003). Επίσης οι Xiong και Wood (2002), βασισμένοι σε πειραματικά δεδομένα, πρότειναν ότι αναγωγικά θειούχα ρευστά έχουν πολύ μικρότερη ικανότητα μεταφοράς Re και τα περιβάλλοντα, στα οποία επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, δεν είναι ευνοϊκά ως προς την απόθεση Re. Παρόλα ταύτα, διαδικασίες ανάμειξης, που περιλαμβάνουν ένα οξειδωτικό διάλυμα Re και ένα αναγωγικό θειούχο διάλυμα, αποτελούν έναν αποτελεσματικό μηχανισμό απόθεσης για το Re.

Παρόλο που, η έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση καταστρέφει την όποια ύπαρξη εγκλεισμάτων θειούχου τήγματος, αυτά έχουν βρεθεί σε υποθαλάσσια, αλκαλικά ηφαιστειακά πετρώματα, που ανήκουν στη νησιωτική αλυσίδα Tabar – Lihir – Tanga – Feni, στη ΒΑ Παπούα Νέα Γουινέα, αλλά και στο κοίτασμα πορφυρικού τύπου Bingham (Hattori & Keith 2001, Thompson et al. 2001), στη Γιούτα των ΗΠΑ. Τα εγκλείσματα θειούχου τήγματος περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Au και Pd, πιθανόν εξαιτίας της διαφυγής αερίων κατά την κρυστάλλωση, τα οποία λόγω της επακόλουθης οξειδωσης και εξαλλοίωσης, απελευθερώνονται στην πτητική φάση κατά τη διάρκεια της μαγματικής – υδροθερμικής δραστηριότητας. Από την άλλη μεριά, η οξειδωτική φύση των αλκαλικών μαγμάτων τόξου εμποδίζει την κρυστάλλωση των θειούχων (σταθερά κάτω από αναγωγικές συνθήκες), επιτρέποντας στα πολύτιμα μέταλλα

να παραμείνουν διαλυμένα στο μάγμα, και έτσι να μεταφερθούν από μαγματικά – υδροθερμικά ρευστά στο περιβάλλον του πορφύρη (McInnes & Cameron 1994, Thompson et al. 2001).

Η ενσωμάτωση υλικού, εμπλουτισμένου σε PGE στη μανδυακή πηγή ή/ και στο φλοιό, σε βάθος μεγαλύτερο από το βάθος της τελικής τοποθέτησης του μάγματος, μπορεί ν' αποδειχθεί από τις τιμές των ισοτοπικών αναλογιών $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ και $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Frei 1995, Tosdal & Richards 2001, von Quadt et al. 2002). Η συνεισφορά υλικού από το φλοιό και η παρουσία βασικών / υπερβασικών πετρωμάτων στα περιβάλλοντα των διεισδύσεων πετρώματα (π.χ. στα συστήματα πορφυρικού Cu της Σερβομακεδονικής μάζας στη Βαλκανική χερσόνησο, καθώς και στη Ρωσία, στη Μογγολία και στη Βρετανική Κολομβία του Καναδά), δεν μπορεί ν' αποκλείσει την πιθανότητα τα περιβάλλοντα πετρώματα ν' αποτέλεσαν πηγή Au και PGE (Frei 1992, Gilg 1993, Heinrich & Neubauer 2002, Sotnikov et al. 2000, Ross et al. 1995). Επίσης οι Perugini et al. (2004) δίνουν έμφαση στη χωρική και χρονική σύνδεση των πορφυρικών διεισδύσεων της Σερβομακεδονικής μάζας με λαμπροφύρες (υπερβασικά πλουτώνια πετρώματα αλκαλικής σύστασης) και αλκαλικές φλέβες βασικής σύστασης και προτείνουν διαδικασίες αλληλεπίδρασης μεταξύ μάγματων, που προέρχονται από το μανδύα και μαγμάτων, που προέρχονται από το φλοιό. Ο παρατηρούμενος εμπλουτισμός σε ανταγωνιστικά στοιχεία όπως το Cr, το Co και το Ni, στα κοιτάσματα Skouries, Elatsite, Medet, Assarel και Trar Asen της Βαλκανικής χερσονήσου, είναι δυνατό να οφείλεται σε ανάμειξη μάγματος με βασικά αλκαλικά πετρώματα, παρά τα υπόλοιπα εξελιγμένα γεωχημικά χαρακτηριστικά τους (Eliopoulos et al. 1995). Επίσης, στα περιφερειακά τμήματα του πορφύρη των Σκουριών, στις περιοχές με διάσπαρτη και φλεβικού τύπου μεταλλοφορία έχουν βρεθεί βασικά τμήματα (mafic fragments), χρωμιούχος μαγνητίτης, σιδηροπυρίτης που περιέχει Ni και Co και χαλκοπυρίτης. Πάντως, η πιθανότητα αφομοίωσης αμφιβολιτών (μεταβασίτες) από τα περιβάλλοντα πετρώματα των Σκουριών και η συνακόλουθη προσφορά μετάλλων, είναι μικρή λόγω της παρουσίας μιας στενής (πλάτους <50 m) άλω εξαλλοίωσης (Frei 1995). Άλλωστε η χαμηλή περιεκτικότητα σε Pd των συμπυκνωμάτων χαλκοπυρίτη από τα περιβάλλοντα πετρώματα (75 ppb Pd και στο 100% του χαλκοπυρίτη: 470 ppb Pd) εν συγκρίσει μ' αυτήν της κύριας μεταλλοφορίας (2400 ppb Pd), σε συνδυασμό με την παρουσία μόνο μιας μικρής άλω εξαλλοίωσης (<50 m σε πλάτος), έρχεται σε αντίθεση με την πιθανότητα τα περιβάλλοντα πετρώματα ν' αποτέλεσαν σημαντική πηγή Pd (Economou & Eliopoulos 2000). Επιπρόσθετη απόδειξη για την ενσωμάτωση υλικού εμπλουτισμένου σε PGE, Cr, Co και Ni στη μανδυακή πηγή ή / και κατά την άνοδο του μάγματος μέσα στο φλοιό, πριν την τελική τοποθέτηση, είναι η παρουσία στερεών διαλυμάτων λιναιΐτη – σιγκενίτη – καρολίτη και νικελιούχου – κοβαλτιούχου σιδηροπυρίτη στις παραγενέσεις

μαγνητίτη – βορνίτη – χαλκοπυρίτη και χαλκοπυρίτη – σιδηροπυρίτη των κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου Medet και Elatsite (Tarkian et al. 2003). Τα κοιτάσματα πορφυρικού Cu-Mo±Pd±Pt της Ρωσίας και της Μογγολίας χαρακτηρίζονται σε διαφορετικό βαθμό από τη σχετικά μεγάλη συνεισφορά του φλοιού (Sotnikov et al. 2000). Αν και μεγάλα κοιτάσματα πορφυρικού Cu-Mo στις κεντρικές Άνδεις χαρακτηρίζονται από μικρό βαθμό συνεισφοράς του φλοιού, ένα κοιτάσμα τύπου πορφύρη – σκαρν Cu-Au-Mo στο φαράγγι του Bingham, στη Γιούτα των ΗΠΑ, χαρακτηρίζεται από μεγάλη συνεισφορά του φλοιού (Keith et al. 1998). Ο εμπλουτισμός (της τάξης των εκατοντάδων ppm) σε ανταγωνιστικά στοιχεία, όπως το Cr και το Ni, που συμβαίνει στα σχετικά πιο όξινα πετρώματα του συστήματος Bingham, μπορεί να έχει κληρονομηθεί από ανάμειξη ενός ήδη υπάρχοντος στο φλοιό ασβεσταλκαλικού μάγματος με βασικά αλκαλικά μάγματα προερχόμενα από μερική τήξη του ανώτερου μανδύα, ικανά να μεταφέρουν περισσότερα από 3000 ppm διαλυμένο S. Μια τέτοια ανάμειξη συνέβαλλε σημαντικά στο περιεχόμενο νερό, θείο και φορτίο μετάλλων ενός εξελισσόμενου όξινου μάγματος που τελικά δημιούργησε το κοιτάσμα του Bingham (Hattori & Keith 2001, Maughan et al. 2002).

Συμπερασματικά, βασιζόμενοι στα δεδομένα της παρούσας έρευνας σε συνδυασμό με βιβλιογραφικά δεδομένα, καταλήγουμε ότι για να αναπτυχθεί ένα κοιτάσμα πορφυρικού τύπου Cu, πλούσιου σε Au και PGE, πρέπει να υπάρχουν οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

α) Το μητρικό μάγμα (parental magma) οφείλει να είναι ένα αλκαλικό μάγμα βασικής / υπερβασικής σύστασης από μερική τήξη (partial melt) του ανώτερου μανδύα (ασθενόσφαιρα) σε οξειδωτικό περιβάλλον (υψηλή μερική πίεση του $O_2 - fO_2$) εμπλουτισμένο με H_2O (έως 5 wt%), CO_2 , S, Cu, Cr, Co, Ni, Au και PGE.

β) Η μερική τήξη, στον ανώτερο μανδύα, προκαλείται από την ενυδάτωση (hydration) της υπερκείμενης μανδυακής, ασθenoσφαιρικής σφήνας (asthenospheric mantle wedge), και την επακόλουθη ταπείνωση του σημείου τήξης της, λόγω της υποβύθισης της υποκείμενης ωκεάνιας λιθοσφαιρικής πλάκας (subducting oceanic lithospheric slab), η οποία υφίσταται αφυδάτωση (dehydration) και καθίσταται δύστηκτη (infusible), γιατί εισέρχεται σε περιοχές υψηλών θερμοκρασιών (ασθενόσφαιρα: $\theta \geq 1000^\circ C$).

γ) Ο εμπλουτισμός του μητρικού οξειδωτικού, αλκαλικού μάγματος στα παραπάνω στοιχεία προκαλείται με την ενσωμάτωση σ' αυτό (ανάμιξη) αναγωγικού θειούχου τήγματος, είτε κάτω από τη λιθόσφαιρα, είτε κατά την άνοδό του μέσα στο φλοιό πριν την τελική του τοποθέτηση. Το θειούχο τήγμα είναι εμπλουτισμένο σε χαλκόφιλα στοιχεία, όπως ο Cu, ο Au και τα PGE, από τη φύση του. Η ανάμειξη βοηθά στην απόθεση των χαλκόφιλων στοιχείων κυρίως με τη

μορφή θειούχων ορυκτών. Επίσης σε κάποιες περιπτώσεις τα περιβάλλοντα των διεισδύσεων πετρώματα είναι δυνατό να συνεισφέρουν σ' αυτά τα στοιχεία ιδίως αν είναι βασικής (π.χ. ανδεσιτικοί βασάλτες, γάββροι, μεταβασίτες όπως αμφιβολίτες) ή και υπερβασικής σύστασης (π.χ. βασάλτες, περιδοτίτες, σερπεντινίτες).

δ) Η αφομοίωση υλικού από το φλοιό, αλλά και η κλασματική κρυστάλλωση, έχει σαν αποτέλεσμα την εξέλιξη του αρχικού μάγματος προς όξινο, ασβεσταλκαλικό και την καταστροφή των περισσότερων γεωχημικών χαρακτηριστικών του, με εξαίρεση, συνήθως, τις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ανταγωνιστικών στοιχείων (Ti, V, Cr, Co & Ni) λόγω της παρουσίας χρωμιούχου μαγνητίτη και νικελιούχου – κοβαλτιούχου σιδηροπυρίτη στα περιφερειακά τμήματα των κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου.

ε) Οι οξειδωτικές συνθήκες στο μαγματικό θάλαμο, απ' όπου ξεκινούν οι πορφυρικές διεισδύσεις, πρέπει να είναι ισχυρές, ώστε ν' απελευθερωθούν τα χαλκόφιλα στοιχεία από τα θειούχα και να μεταφερθούν εν διαλύση με τη μορφή σύμπλοκων από τα υδροθερμικά ρευστά. Η αλλαγή στις φυσικοχημικές συνθήκες (π.χ. αλλαγή στο pH, στη μερική πίεση του O₂, στις συγκεντρώσεις των ριζών) και κυρίως στη θερμοκρασία προκαλεί την απόθεση των μετάλλων.

Κεφάλαιο 5^ο: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα ανάκτησης Au, Pd και Pt

5.1 Ανάκτηση P.G.E.

5.1.1 Μέθοδοι ανάκτησης – Γενικά

Ιστορικά, οι κύριοι παραγωγοί μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου έχουν ελέγξει και συνεχίζουν να ελέγχουν τη ροή πληροφοριών προς το ευρύ κοινό, σχετικά με τις λεπτομέρειες των μεθόδων εξόρυξης και επεξεργασίας αυτών. Υπάρχουν ελάχιστες δημοσιευμένες πληροφορίες εν συγκρίσει με τη βιβλιογραφία που υφίσταται για την ανάκτηση των υπολοίπων μετάλλων.

Σε γενικές γραμμές, το μέταλλευμα εξορύσσεται είτε επιφανειακά είτε υπόγεια. Το μέταλλευμα διαχωρίζεται από τα περιβάλλοντα – στείρα πετρώματα με χρήση εκρηκτικών τοποθετημένων μέσα σε γεωτρήσεις ή με χρήση αεροσυμπιεστών. Ακολουθεί λεπτομερής λειοτρίβηση του μεταλλεύματος (σε κόκκους με μέγεθος της τάξης μερικών μm) σε περιστροφικούς μύλους με μεταλλικά σφαιρίδια και χρήση νερού. Στη συνέχεια εφαρμόζεται εμπλουτισμός του μεταλλεύματος με επίπλευση και συλλέγεται το κλάσμα των θειούχων που περιέχουν τα πλατινοειδή (150 έως 450 g ορυκτών του Pt / t μεταλλεύματος) σε διάφορες μορφές (εγκλείσματα, μέσα στο πλέγμα, φυσικά κράματα μ' άλλα μέταλλα κλπ) (1^ο υδρομεταλλουργικό στάδιο εμπλουτισμού) (Cole et al., 2003).

Τα εν λόγω συμπυκνώματα επίπλευσης (flotation concentrates) συντήκονται σε ηλεκτρικούς φούρνους υψηλών θερμοκρασιών (1350 °C), για να διαχωριστεί το πυριτικό τήγμα, που είναι πλούσιο σε οξείδια Fe (iron – rich slag), απ' το θειούχο τήγμα του Cu (copper – rich, green matte) ή και του Ni. Τα πολύτιμα μέταλλα όπως ο Au και τα P.G.E., αλλά και ο Cu με το Ni, συγκεντρώνονται στο θειούχο τήγμα (matte) . Το Cu – Ni – (Au – P.G.E.) – S τήγμα (matte) υφίσταται οξείδωση παρουσία αέρα στους 1250 °C για να απομακρυνθεί το θείο (ως SO₂) και ο Fe ως οξείδιο (σκουριά / slag). Εξαιτίας αυτών των χημικών αντιδράσεων το χρώμα του τήγματος αλλάζει από πράσινο σε λευκό (white matte) (πυρομεταλλουργικό στάδιο εμπλουτισμού) (Cole et al., 2003).

Κατόπιν η matte, που έχει παραχθεί, ψύχεται, κονιοποιείται (μέγεθος κόκκων έως 2 mm), και διαχωρίζονται απ' αυτήν το Ni, ο Cu και ο Fe. Το Ni διαχωρίζεται μέσω φρύξης παρουσία H⁺, ενώ ο Cu και ο Fe μέσω υδρόλυσης παρουσία SO₄⁻². Το εναπομένον υλικό, που είναι πλούσιο σε Au και P.G.E., διαλυτοποιείται με ποικίλες μεθόδους, συμπεριλαμβανομένης της

χρήσης βασιλικού νερού (υδατικό διάλυμα πυκνού HCl : πυκνό $\text{HNO}_3 = 3 : 1$), και στη συνέχεια με προσθήκη διαφόρων αντιδραστηρίων πραγματοποιείται εκλεκτική καθίζηση των πολύτιμων μετάλλων με τη μορφή αλάτων. Τα άλατα των πολύτιμων μετάλλων κατεργάζονται σε αναγωγικό περιβάλλον με σκοπό την παραγωγή καθαρών μετάλλων (2^ο υδρομεταλλουργικό στάδιο εμπλουτισμού) (Cole et al., 2003).

Για παράδειγμα, κατά το 2^ο υδρομεταλλουργικό στάδιο εμπλουτισμού, η εταιρεία Anglo – Platinum στο Bushveld της Νότιας Αφρικής χρησιμοποιεί βασιλικό νερό για τη διαλυτοποίηση των συμπυκνωμάτων, οπότε προκύπτει ένα διάλυμα που περιέχει AuCl_4^- , H_2PdCl_4 και H_2PtCl_6 . Ο Au καταβυθίζεται από αυτό το διάλυμα ως ίζημα, με την προσθήκη FeCl_2 . Ο Pt καθιζάνει ως ακάθαρτο $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ με προσθήκη NH_4Cl , αφήνοντας το H_2PdCl_4 στο διάλυμα. Η πύρωση του $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ οδηγεί στην παραγωγή ενός ακάθαρτου συσσωματώματος Pt με σπογγώδη ιστό. Αυτό μπορεί να καθαριστεί περαιτέρω με την εκ νέου διάλυση σε βασιλικό νερό και ούτω καθεξής.

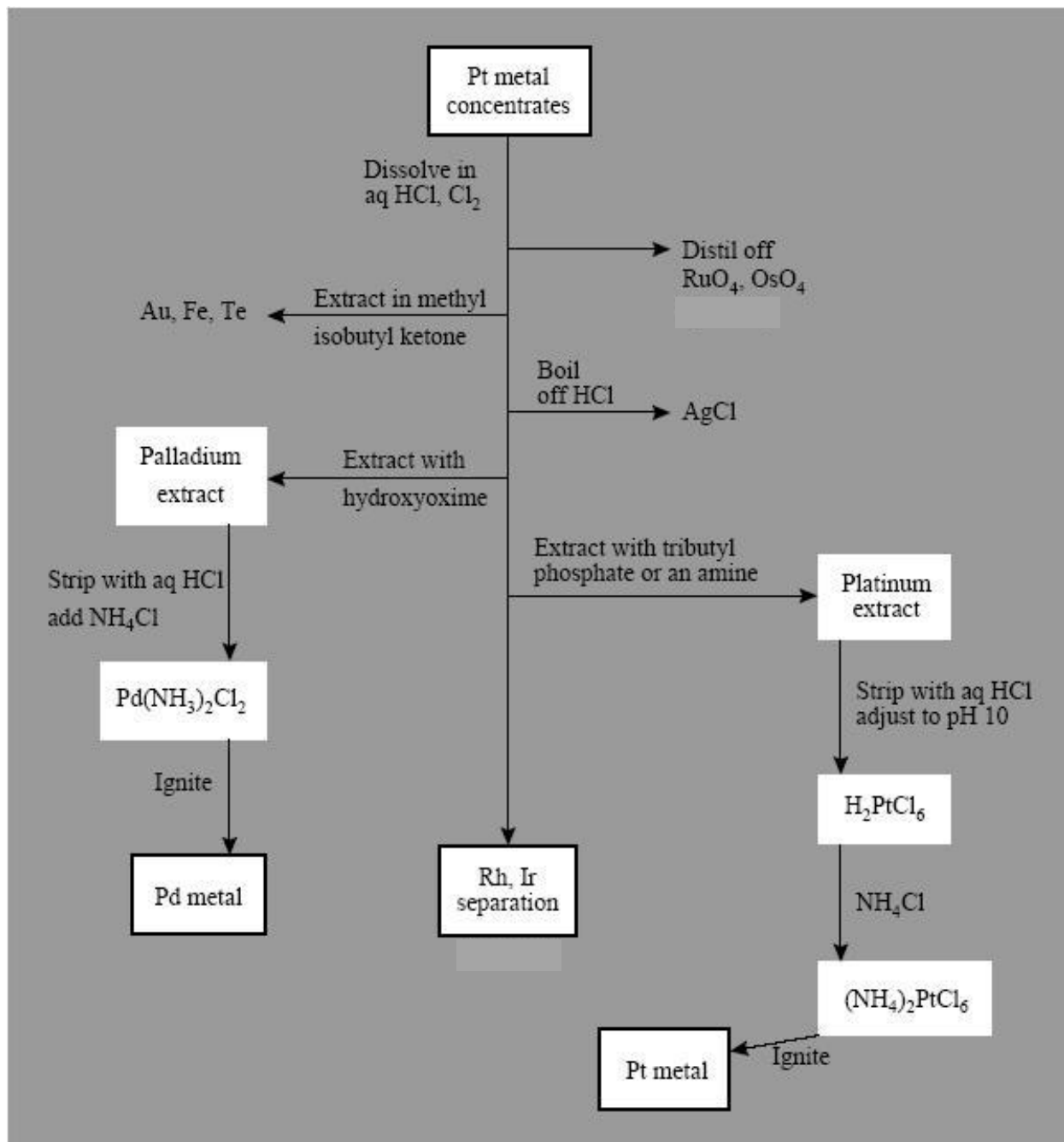
Συνοψίζοντας, οι παραδοσιακές μέθοδοι κατεργασίας, κυρίως περιλαμβάνουν τη διαλυτοποίηση του Au και των PGE με βασιλικό νερό, ακολούθως την εκλεκτική καθίζησή τους (selective precipitation) και τυχών επαναδιάλυση αλάτων τους και τη θερμική αναγωγή τους προς καθαρά μέταλλα (πιν. 5.1). Αναπτύχθηκαν δε, ώστε να ταιριάζουν με τη χημική σύσταση των χρησιμοποιούμενων συμπυκνωμάτων. Παρόλο που αυτές οι μέθοδοι είναι ακόμη σε χρήση, η αποτελεσματικότητά τους δεν είναι υψηλή, γιατί είναι απαραίτητη η ανακύκλωση (επανεπεξεργασία) της μεταλλουργικής λάσπης, η οποία είναι χρονοβόρα και οικονομικά ασύμφορη, προκειμένου να επιτευχθούν ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης (π.χ. έως 6 μήνες για την ανάκτηση του Ir). Αντίθετα, οι νέες τεχνικές εξαγωγής μετάλλου με δέσμευση του από διαλύτη (solvent extraction), προσφέρουν υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης και συνεχώς, τα τελευταία χρόνια, εκτοπίζουν τις παραδοσιακές μεθόδους κατεργασίας (πίν.5.2 & διάγραμμα 5.1).

Πίνακας 5.1: Βασικές χημικές ιδιότητες ενώσεων των P. G. E. που εκμεταλλευόμαστε στην κλασική μεθοδολογία ανάκτησης αυτών (Demopoulos, 1989).

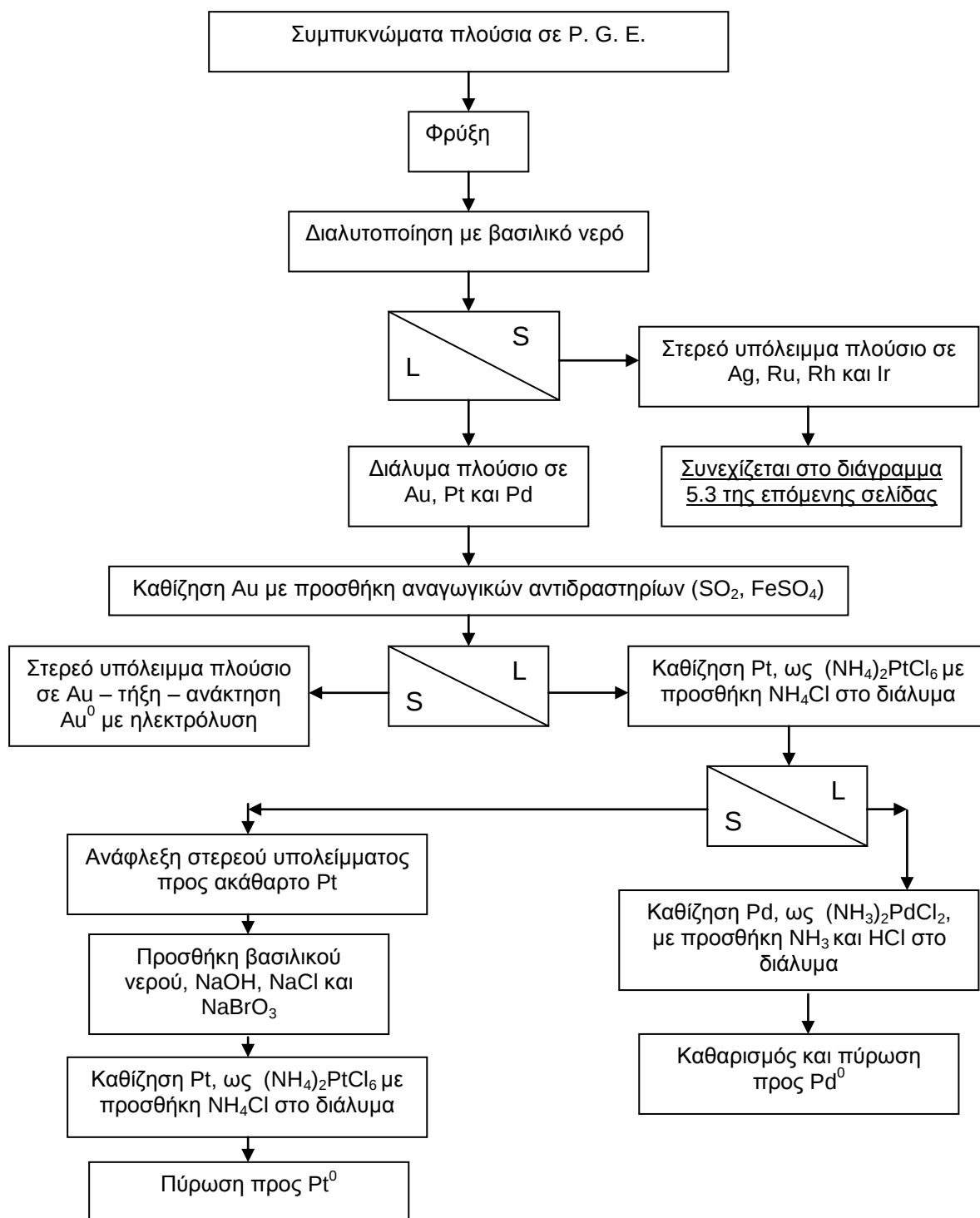
Χημική Ένωση ή σύμπλοκο	Ιδιότητα
AgCl	Αδιάλυτο
AuCl₄⁻	Ανάγεται εύκολα σε Au ⁰
PtCl₆⁻²	Σταθερό σύμπλοκο σε σχέση με το αντίστοιχο σύμπλοκο με υδροξείδιο, εκτός αν υπάρχει Pt ⁺²
PdCl₄⁻²	Το πιο ασταθές σύμπλοκο μετάλλου της ομάδας των P. G. E. με Cl ⁻ . Συμμετέχει σε αντιδράσεις της μορφής: PdX _n +L↔PdX _{n-1} L+X, όπου X ρίζα
NH₃ (Αμμωνία), NH₄⁺ (Αμμωνιακή ρίζα)	Με σύμπλοκα μετάλλων της ομάδας των P. G. E. με Cl ⁻ σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα όπως: (NH ₄) ₂ PtCl ₆ , (NH ₃) ₂ PdCl ₂ κλπ.
RhCl₆⁻²	Το πιο ασταθές σύμπλοκο μετάλλου της ομάδας των πλατινοειδών με το Cl ⁻ .
RuO₄ και OsO₄	Μέσω διύλισης διαχωρίζονται εύκολα από τα υπόλοιπα πλατινοειδή

Πίνακας 5.2: Σύγχρονες μέθοδοι ανάκτησης P. G. E. (Demopoulos, 1989).

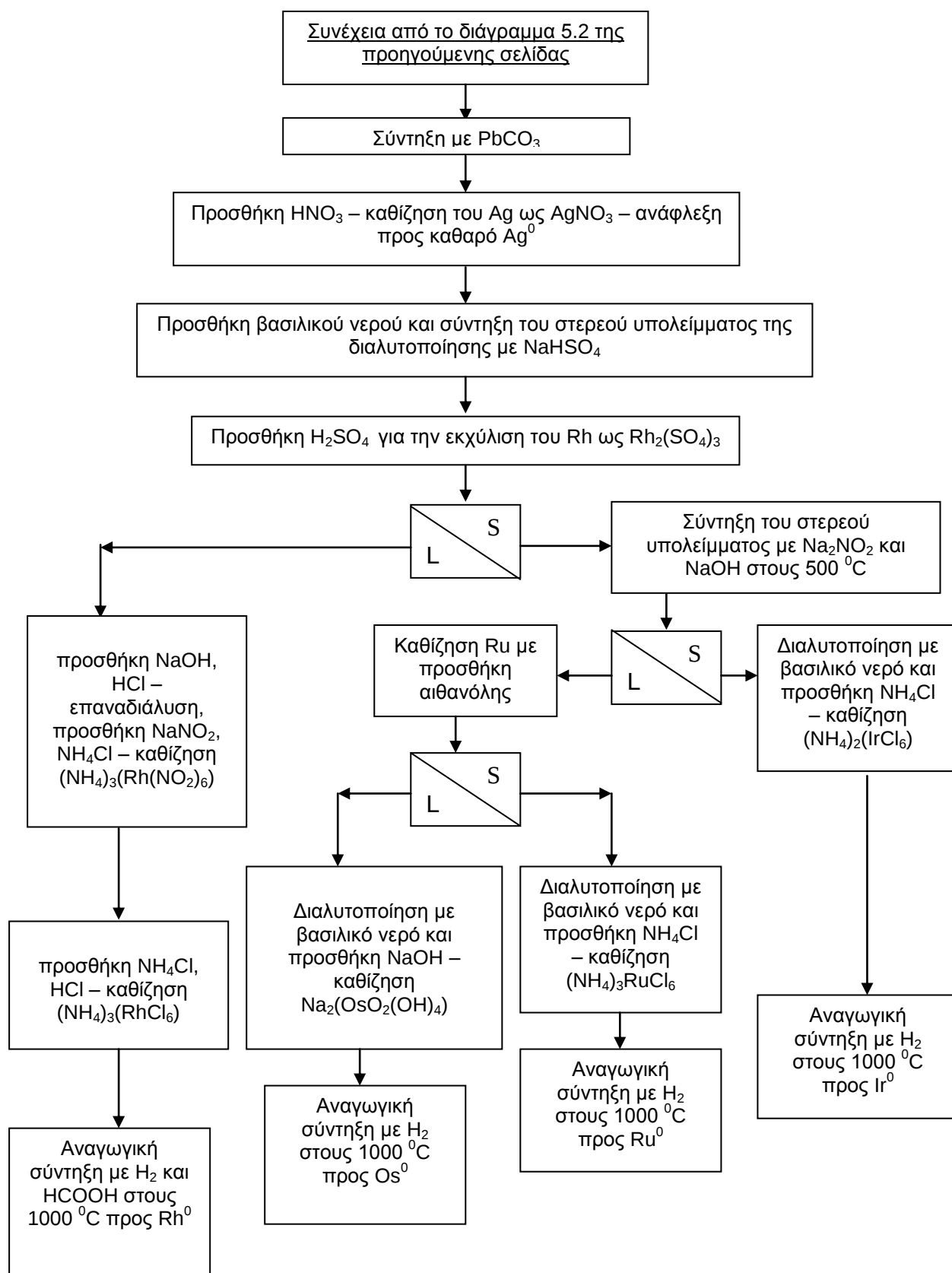
Διαλύτης	Εξαγόμενο μέταλλο	Εταιρεία	Σχόλια
(Α) ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ			
Αλκυλικά σουλφίδια (R₂S)	Pd ⁺⁴	Inco, Lonrho (?)	Μικρή ταχύτητα αντίδρασης
Σουλφίδια φωσφίνων (TIBPS)	Pd ⁺²	(?)	Διαχωρισμός Pd, Pt
Hydroxyoximes	Pd ⁺²	MRR	
(Β) ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΖΕΥΓΟΥΣ ΜΕ ΙΟΝ			
Αμίνες	Pd ⁺² , Pt ⁺⁴ , Ir ⁺⁴	MRR, PGP (?)	Δύσκολος διαχωρισμός
Άλατα του αμμωνίου	Pd ⁺² , Pt ⁺⁴ , Ir ⁺⁴ , Rh ⁺³	(?)	Πολύ δύσκολος διαχωρισμός
Φωσφορικό τριβουτύλιο (TBP)	Pd ⁺² , Pt ⁺⁴ , Ir ⁺⁴	Inco, Lonrho, Degussa	Απαιτείται ρύθμιση της ποσότητας του οξέος και του E _h
(Γ) ΔΙΑΛΥΣΗ			
Κετόνες (MIBK)	Au ⁺³	MRR	Au χαμηλής καθαρότητας
Αιθέρες (DBC)	Au ⁺³	Inco	Au υψηλής καθαρότητας



Διάγραμμα 5.1: Διαλυτοποίηση συμπυκνωμάτων πλούσιων σε P. G. E. και εξαγωγή των πολύτιμων μετάλλων με δέσμευσή τους από οργανικούς διαλύτες (Demopoulos, 1989)



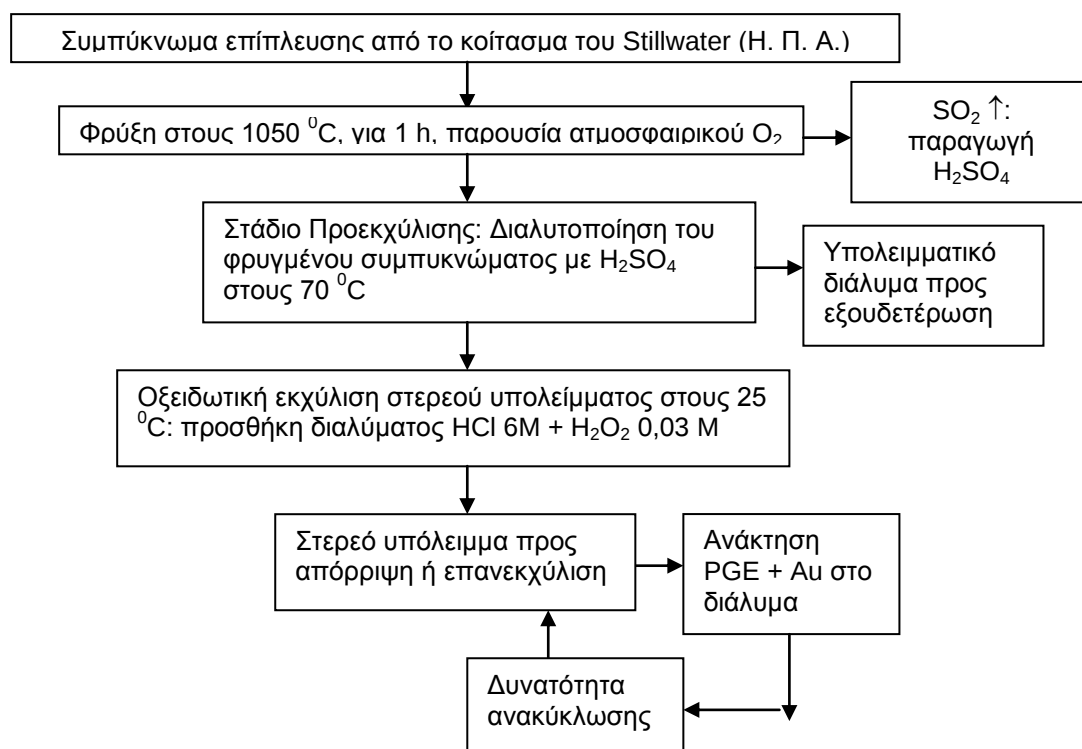
Διάγραμμα 5.2: Κλασική μεθοδολογία ανάκτησης για Au, Pd και Pt από συμπυκνώματα πλούσια στα εν λόγω μέταλλα (Cole et al., 2003).



Διάγραμμα 5.3: Κλασική μεθοδολογία ανάκτησης για Rh , Os , Ru και Ir από συμπυκνώματα πλούσια σε P . G. E. (Cole et al., 2003).

5.1.2 Μέθοδος ανάκτησης στην παρούσα διατριβή

Στην προκειμένη περίπτωση εφαρμόστηκε μια παραλλαγή, μιας εκ των μεθόδων ανάκτησης των P.G.E. και του Au, που εφάρμοσε το U. S. Bureau of Mines σε συμπυκνώματα επίπλευσης, από το κοίτασμα του Stillwater, των Η.Π.Α. Πιο συγκεκριμένα οδηγό αποτέλεσε η ακόλουθη μέθοδος ανάκτησης:

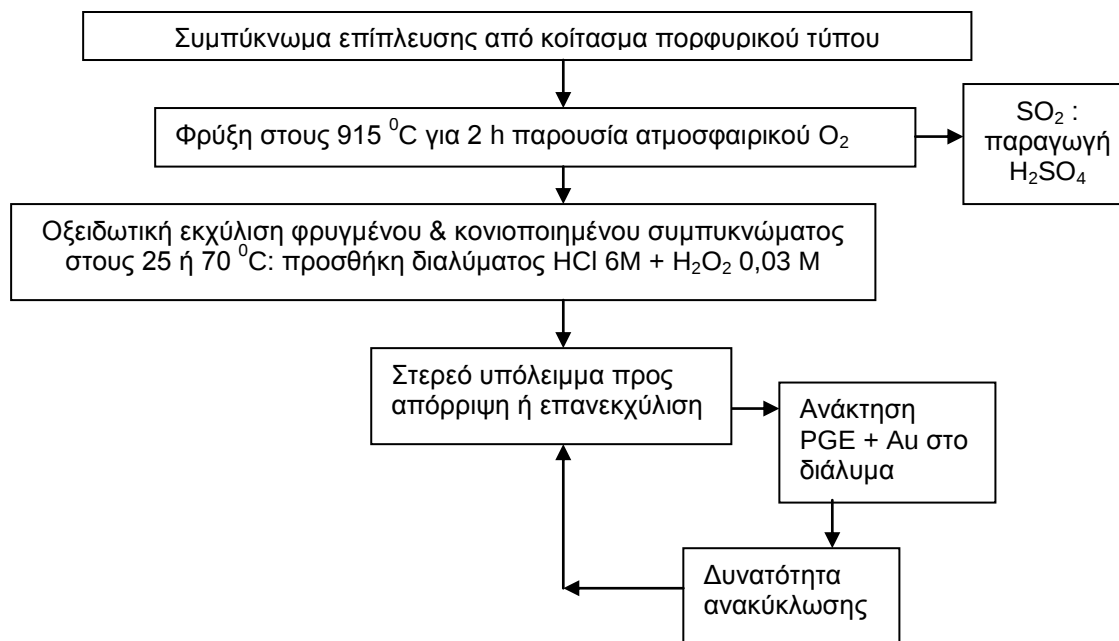


Διάγραμμα 5.4: Το μοντέλο ανάκτησης PGE και Au που εφάρμοσε το US Bureau of Mines σε συμπυκνώματα επίπλευσης από το κοίτασμα του Stillwater (Baglin, 1988).

Η πιο πάνω μεθοδολογία ανάκτησης επιλέχθηκε, ανάμεσα σ' άλλες, ως βάση αναφοράς, με κριτήρια την απλότητά της, τη δυνατότητα εκτέλεσης της με χρήση της υπάρχουσας υποδομής στα τμήματα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Παν/μίου Αθηνών και Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε. Μ. Π. και τις μικρές περιβαλλοντικές της επιπτώσεις. Οι τελευταίες δύναται να ελαχιστοποιηθούν, αν για παράδειγμα το SO₂, που παράγεται στο στάδιο της φρύξης, χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή H₂SO₄.

Η διαδικασία της ανάκτησης των μετάλλων βασίζεται στο διάγραμμα 5.4. Στην παρούσα διατριβή ακολουθήθηκε ένα απλούστερο διάγραμμα ροής (διάγραμμα 5.5). Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτού του διαγράμματος είναι ότι η φρύξη των συμπυκνμάτων έγινε στους 915 °C για 2 h, αντί στους 1050 °C για 1 h, η παράλειψη του σταδίου της προεκχύλισης και η

εκτέλεση της εκχύλισης στους 70 °C για 24 h. Συνεπώς το διάγραμμα ανάκτησης, στη δική μας περίπτωση, διαμορφώνεται ως εξής:



Διάγραμμα 5.5: Το μοντέλο ανάκτησης Pt, Pd και Au που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία.

Οι λεπτομέρειες της ανάκτησης των μετάλλων Au, Pd και Pt από τα συμπυκνώματα παρατίθενται στις επόμενες παραγράφους.

5.2 Πειραματική διαδικασία ανάκτησης

5.2.1 Φρύξη των συμπυκνωμάτων παρουσία ατμοσφαιρικού O₂ (1^ο στάδιο)

5.2.1.1 Πρώτες ύλες

Για την πραγματοποίηση της οξειδωτικής φρύξης χρησιμοποιήθηκε υλικό από τα συμπυκνώματα επίπλευσης. Στον ακόλουθο πίνακα 5.3 δίνεται η χημική σύσταση των συμπυκνωμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της ανάκτησης των μετάλλων Au, Pd και Pt.

Πίνακας 5.3: Χημική σύσταση συμπυκνωμάτων. Όλες οι περιεκτικότητες είναι σε % wt, με εξαίρεση τα μέταλλα Au, Pd και Pt που είναι σε ppb.

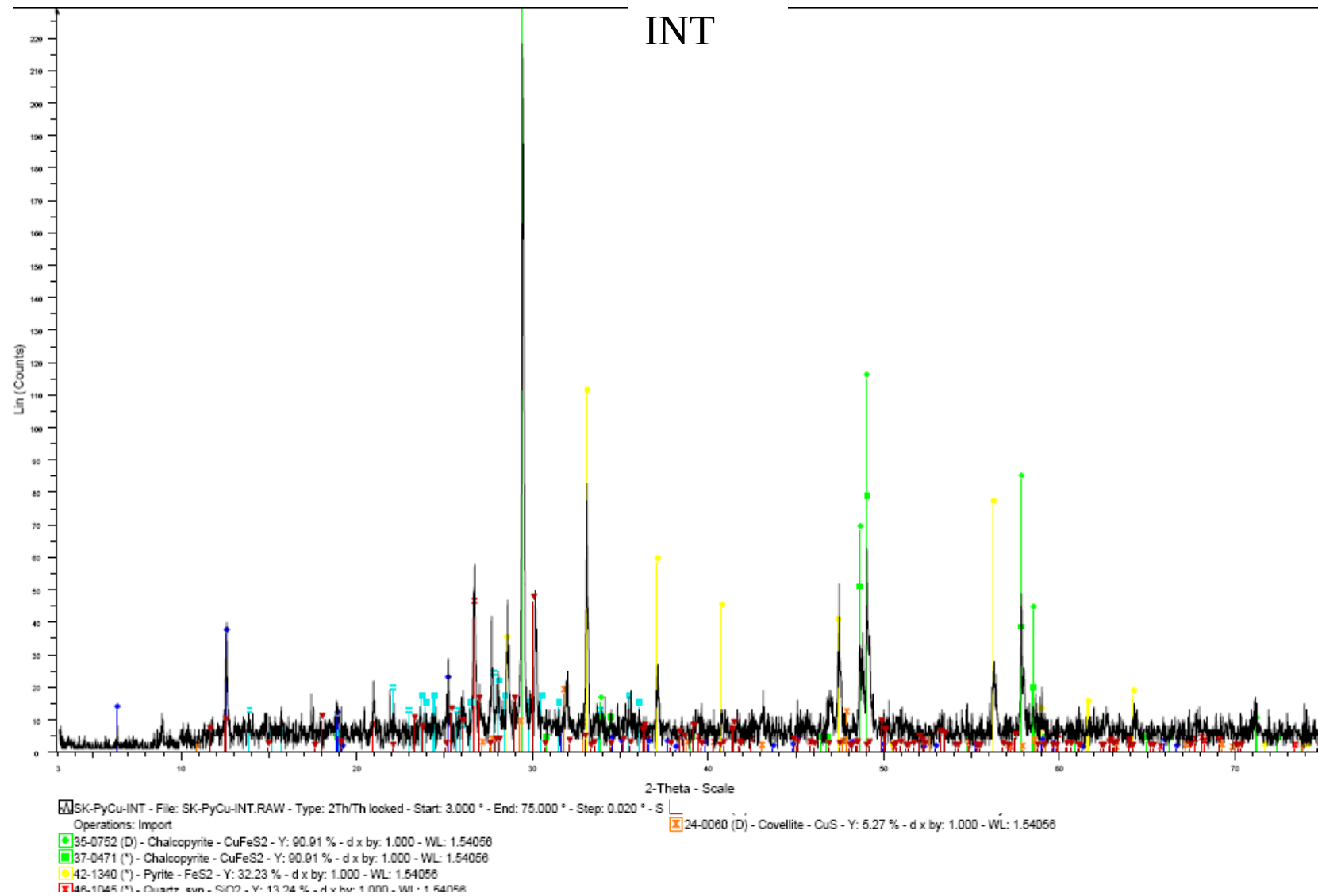
	Skouries - INT	Skouries - F	Elastsite - E	Mamut - M	Ok Tedi - O
SiO ₂	16,86	7,85	20,15	10,31	5,22
Al ₂ O ₃	3,08	1,39	5,24	0,82	1,69
MgO	0,76	0,41	0,69	3,14	0,56
CaO	2,71	2,1	0,57	0,47	0,43
Fe	29,75	35,25	21,82	25,56	20,32
Cu	17,26	21	19	20,7	37,3
Ni	0,029	0,036	0,05	0,09	0,042
S	25,97	31,8	23,83	25,78	27,9
Au	7760	22000	7600	17000	28000
Pd	1660	2400	760	1600	980
Pt	b.d.l.	40	170	490	24

b.d.l. = below detection limit = κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

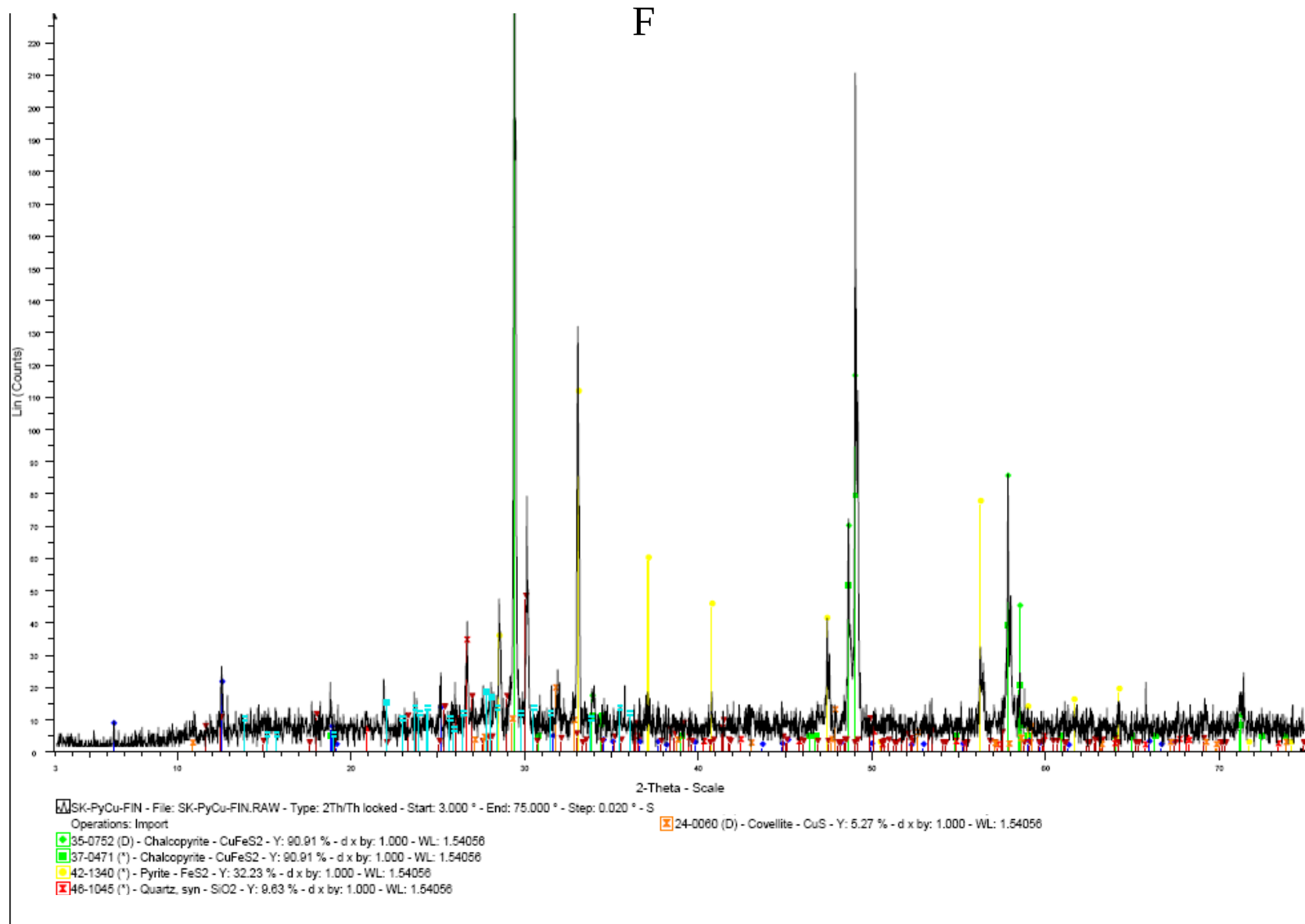
Η μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων (X.R.D.) των συμπυκνωμάτων επίπλευσης INT και F (Σκουριές), έδειξε ότι επικρατούν οι ορυκτολογικές φάσεις του χαλκοπυρίτη και του σιδηροπυρίτη. Σε μικρότερες ποσότητες υπάρχει χαλαζίας και κοβελλίνης. Αντίστοιχα, στο συμπύκνωμα E (Elastsite) επικρατεί ο χαλκοπυρίτης με λίγο χαλαζία, ενώ στα συμπυκνώματα M (Mamut) και O (Ok Tedi) επικρατεί ο χαλκοπυρίτης.

Πίνακας 5.4: Ορυκτολογική σύσταση συμπυκνωμάτων επίπλευσης.

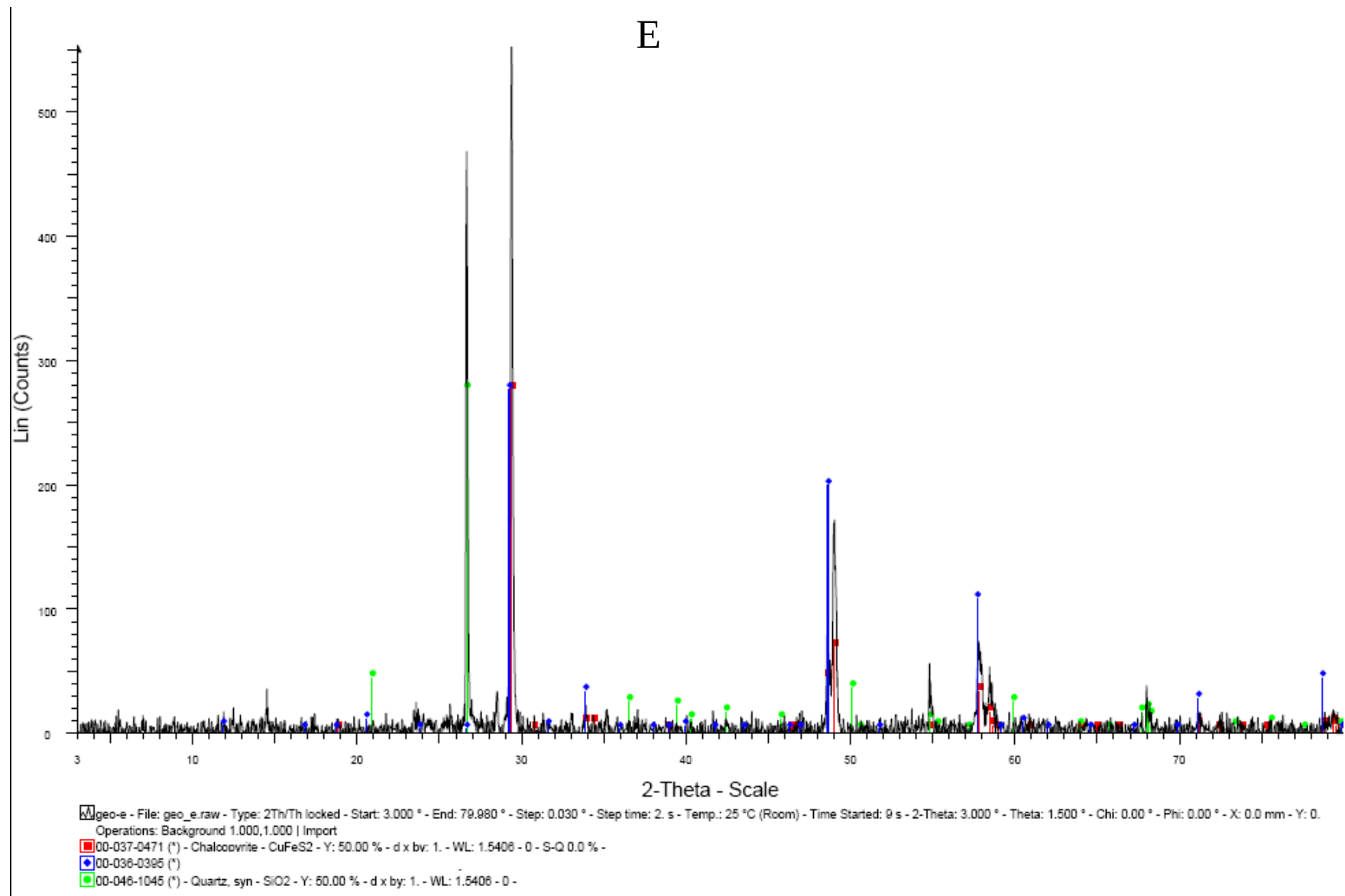
Δείγμα	Ορυκτά			
	Χαλκοπυρίτης	Σιδηροπυρίτης	Κοβελλίνης	Χαλαζίας
INT	+++	++	+	+
F	+++	++	+	+
E	+++	-	-	+
M	+++	-	-	-
O	+++	-	-	-



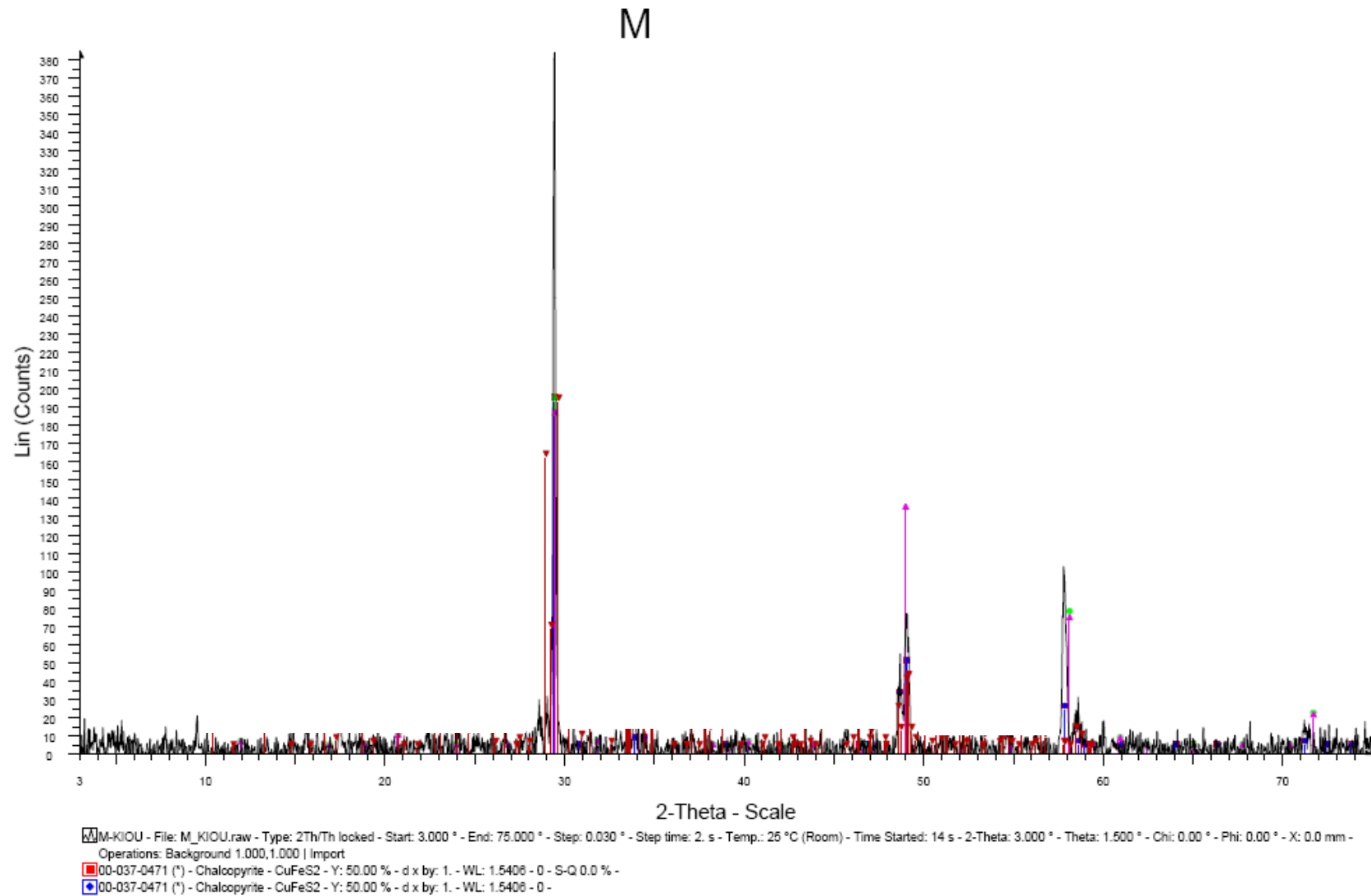
Διάγραμμα 5.6: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) συμπυκνώματος INT από το κοίτασμα των Σκουριών.



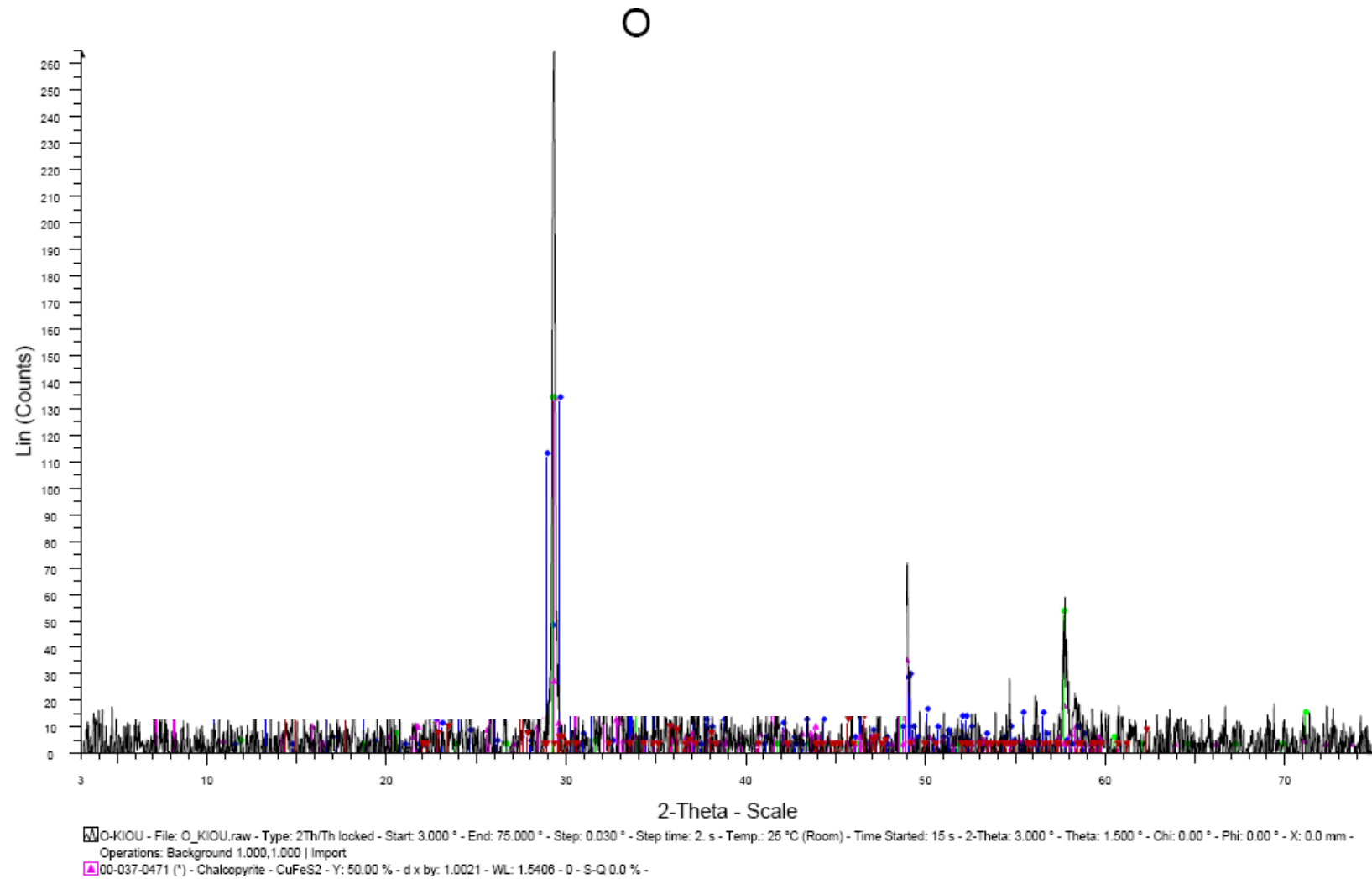
Διάγραμμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) συμπυκνώματος F από το κοίτασμα των Σκουριών.



Διάγραμμα 5.8: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) συμπυκνώματος E από το κοίτασμα Elatsite, στη Βουλγαρία.



Διάγραμμα 5.9: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) συμπυκνώματος M από το κοίτασμα Mamut, στη Μαλαισία.



Διάγραμμα 5.10: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) συμπυκνώματος O από το κοίτασμα Ok Tedi, στην Παπανά – Νέα Γουινέα.

5.2.1.2 Αντιδραστήρια

Το υλικό από τα συμπυκνώματα επίπλευσης κατά τη διάρκεια της φρύξης αντιδρά με το οξυγόνο (O₂) του ατμοσφαιρικού αέρα (οξειδωτική φρύξη).

5.2.1.3 Πειραματική διαδικασία

Η φρύξη (roasting) των συμπυκνωμάτων επίπλευσης, έγινε στους 915 °C για 2 h και όχι στους 1050 °C για 1h. Οι φρύξεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρικό φούρνο που αναπτύσσει στο εσωτερικό του θερμοκρασία έως και 1300 °C, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, με βήμα αύξησης της θερμοκρασίας 0,5 °C / s. Ως εκ τούτου, προηγήθηκε προθέρμανση των συμπυκνωμάτων, για τουλάχιστον 30 min, πριν ξεκινήσει το κύριο στάδιο της φρύξης διάρκειας 2 h στους 915 °C.

Η φρύξη των συμπυκνωμάτων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C έχει σαν αποτέλεσμα, σύμφωνα με προκαταρκτικές μελέτες του US Bureau of Mines σε συμπυκνώματα επίπλευσης από το Stillwater των Η.Π.Α., την αύξηση της ικανότητας εκχύλισης των Pd, Pt και Au σε πυκνά και οξειδωτικά διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (Baglin, 1988). Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά τη φρύξη διασπώνται οι θειούχες ενώσεις και τα τελλουρίδια των μετάλλων, για να σχηματιστούν οξείδια. Το οξείδιο του Pt, PtO₂, διασπάται στους 650 °C προς αυτοφυή Pt, ενώ το οξείδιο του Pd, PdO, διασπάται στους 900 °C προς αυτοφυές Pd. Μόνο οι αυτοφυείς μορφές των μετάλλων είναι σε εκχυλίσσιμη μορφή (Baglin, 1988).

Για τους παραπάνω λόγους, η φρύξη πραγματοποιήθηκε στους 915 °C. Δεν πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 915 °C (π.χ. 1050 °C), γιατί παρατηρήθηκε δυσκολία στην αποκόλληση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων από τα πορσελάνινα σκεύη – υπήρχε κίνδυνος απώλειας υλικού – στα οποία είχε τοποθετηθεί πριν τη φρύξη. Πάντως, για την όσο το δυνατόν καλύτερη φρύξη του συμπυκνώματος, η διάρκεια της επεκτάθηκε στις 2 h και το υλικό διαμοιράστηκε σε πολλά πορσελάνινα σκεύη με μορφή σκάφης, ομοιόμορφα απλωμένο.

5.2.1.4 Αποτελέσματα

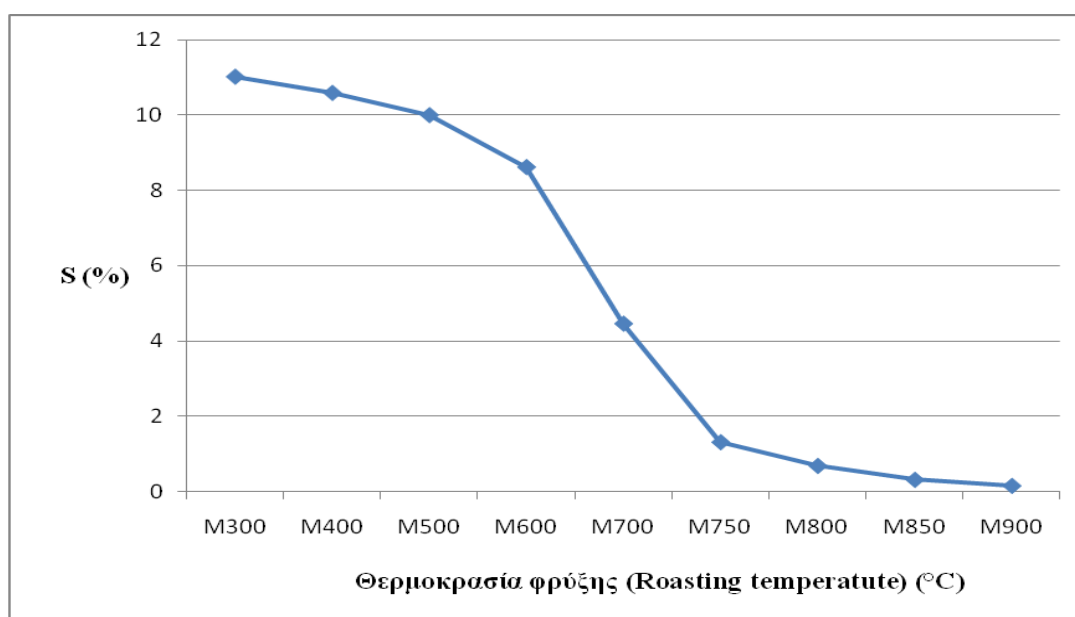
Η φρύξη στους 915 °C για 2 h έχει σαν αποτέλεσμα την οξείδωση των ενώσεων του θείου, με συνέπεια την αποβολή στην ατμόσφαιρα SO_x: SO₂, SO₃ (αποθείωση) και τη δημιουργία οξειδίων μετάλλων (πιν. 5.5 και 5.6). Αυτό μεταφράζεται και σε μια απώλεια βάρους του υλικού, μετά τη φρύξη. Αυτή η απώλεια βάρους ήταν της τάξης των 0,03 έως 0,1 g ανά 0,5 g συμπυκνώματος (χρησιμοποιούμενη ποσότητα ανά πορσελάνινο σκεύος) και οφείλεται, κυρίως, στην απώλεια του S. Πέρα από την απώλεια του θείου (S) (αποθείωση) συμβαίνει και απώλεια τελλουρίου (Te) (αποτελουρίωση) με το οποίο συνδέονται τα πλατινοειδή (π.χ. μερενσκυίτης:

PdTe₂). Άλλωστε, σύμφωνα με τους Lu και Lawson (1994), η φρύξη τελουριδίων, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, σε θερμοκρασίες 550 έως 750 °C, έχει σαν αποτέλεσμα τη διάπασή τους προς αυτοφυή μέταλλα και διοξείδιο του τελουρίου (TeO₂) (PdTe_{2(s)}+2O_{2(g)}→Pd_(s)+2TeO_{2(s)}) (πιν 5.6 και 5.7).

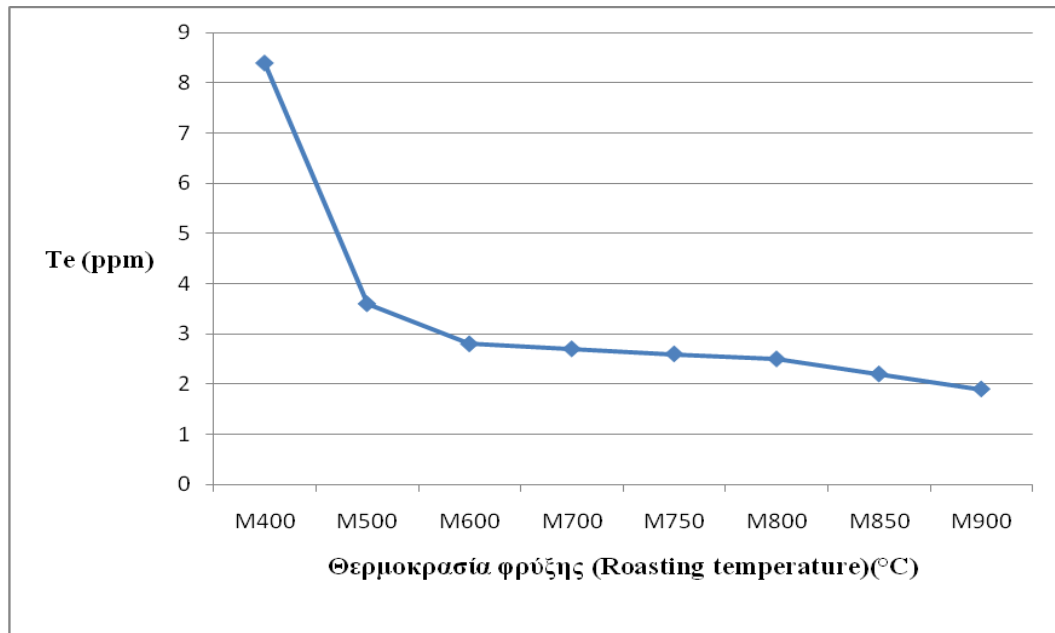
Για τη μελέτη της μεταβολής της περιεκτικότητας των συμπυκνωμάτων σε S και Te, ανάλογα με τη θερμοκρασία φρύξης για σταθερό χρονικό διάστημα 2 h, χρησιμοποιήθηκε υλικό από το συμπύκνωμα M (κοίτασμα Mamut, Μαλαισίας). Είναι φανερό ότι με τη φρύξη τα πολύτιμα μέταλλα αποδεδεσμεύονται από το S και το Te και είναι σε αυτοφυή, εκχυλίσιμη μορφή (πιν. 5.4, 5.5 και 5.6, διαγράμματα 5.11 και 5.12). Στην περίπτωση του Te παραμένει μια ποσότητα στο φρυγμένο συμπύκνωμα ως στερεό οξείδιο (TeO₂) (διάγραμμα 5.12).

Πίνακας 5.5: Περιεκτικότητες συμπυκνωμάτων σε S % πριν και μετά τη φρύξη.

Περιεκτικότητα σε S %		
Συμπύκνωμα επίπλευσης	Πριν τη φρύξη	Μετά τη φρύξη στους 915 °C για 2h
INT	25,97	0,19
F	31,80	0,21
E	23,83	0,21
M	25,78	0,19
O	27,90	0,12



Διάγραμμα 5.11: Μεταβολή της περιεκτικότητας του συμπυκνώματος M σε S (%) ανάλογα με τη θερμοκρασία φρύξης (διάρκεια φρύξης: 2 h)



Διάγραμμα 5.12: Μεταβολή της περιεκτικότητας του συμπυκνώματος M σε Te (ppm) ανάλογα με τη θερμοκρασία φρύξης (διάρκεια φρύξης: 2 h)

Πίνακας 5.6: Χημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα κατά τη φρύξη των συμπυκνωμάτων στους 915 °C για 2 h.

θερμοκρασία σε °C	χημικές αντιδράσεις	αναφορά
300	$2\text{CuFeS}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 2\text{FeS}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	Zivkovic et al., 1996
350	$\text{FeS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{FeSO}_{4(s)}$	Zivkovic et al., 1996
370	$2\text{FeS}_{2(s)} \rightarrow 2\text{FeS}_{(s)} + \text{S}_{2(s)}, \text{S}_{2(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{2(g)}$ $3\text{FeS}_{(s)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 3\text{SO}_{2(g)}$	Zivkovic et al., 1996
>370	$\text{FeS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{FeSO}_{4(s)},$ $2\text{FeSO}_{4(s)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{SO}_{2(g)} + \text{SO}_{3(g)}$	Zivkovic et al., 1996
480	$4\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	Zivkovic et al., 1996
500	$\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CuSO}_{4(s)},$ $2\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2(\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4)_{(s)}$	Zivkovic et al., 1996
550 έως 750	$\text{PdTe}_{2(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Pd}_{(s)} + 2\text{TeO}_{2(s)}$	Lu & Lawson , 1994
650±5	$2\text{CuFeS}_{2(s)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + \text{FeS}_{(s)} + \text{FeS}_{2(s)},$ $\text{FeS}_{2(s)} \rightarrow \text{FeS}_{(s)} + 1/2\text{S}_{2(s)}, 1/2\text{S}_{2(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)},$ $3\text{FeS}_{(s)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{4(s)} + 3\text{SO}_{2(g)}$	Leung et al., 1975
650	$\text{PtO}_{2(s)} \rightarrow \text{Pt}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	Hunt, 1962

Πίνακας 5.6 (συνέχεια)		
θερμοκρασία σε °C	χημικές αντιδράσεις	αναφορά
660	$2\text{FeSO}_{4(s)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{SO}_{2(g)} + \text{SO}_{3(g)}$	Zivkovic et al., 1996
700	$\text{CuSO}_{4(s)} \rightarrow \text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{3(g)}$, $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_{4(s)} \rightarrow 2\text{CuO}_{(s)} + \text{SO}_{3(g)}$	Zivkovic et al., 1996
733	$\text{TeO}_{2(s)} \rightarrow \text{TeO}_{2(l)}$	Patnaik, 2002
1245	$\text{TeO}_{2(l)} \rightarrow \text{TeO}_{2(g)}$	Patnaik, 2002
740±3	$\text{PdTe}_{2(s)} \rightarrow \text{PdTe}_{2(l)}$	Hoffmann & McLean, 1977
752	$\text{PdTe}_{2(s)} \rightarrow \text{PdTe}_{2(l)}$	Okamoto, 1992
>875	$2\text{PdO}_{(s)} \rightarrow 2\text{Pd}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	Bayer et al., 1975

Πίνακας 5.7: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ($\Delta G = G_{\text{ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ}} - G_{\text{ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ}}$) ανά αντίδραση και θερμοκρασία. Όταν $\Delta G < 0$, δηλαδή $G_{\text{ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ}} < G_{\text{ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ}}$, η αντίδραση πραγματοποιείται αυθόρμητα, γιατί το σύστημα μεταβαίνει σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

(Τα δεδομένα του πίνακα βασίζονται στο λογισμικό: Chemical Reaction and Equilibrium Software HSC Chemistry)

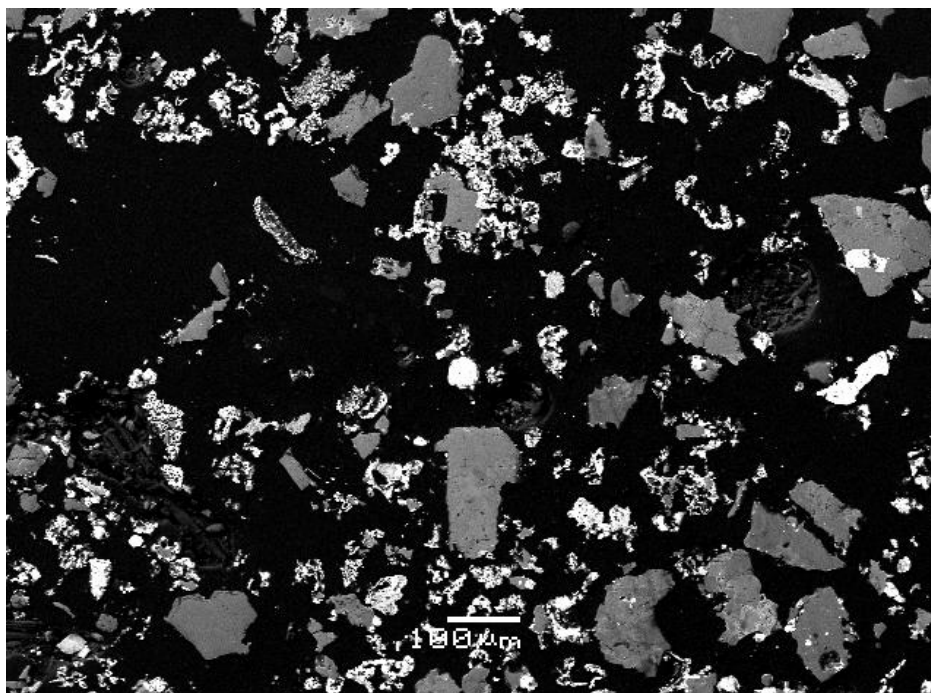
Αντίδραση	Θερμοκρασία σε °C	ΔG	Στάδιο οξειδωτικής φρύξης (915 °C)
$\text{PdTe}_{2(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Pd}_{(s)} + 2\text{TeO}_{2(s)}$	$T \leq 1700$	<0	NAI
$\text{PdTe}_{2(s)} \rightarrow \text{Pd}_{(s)} + 2\text{Te}_{(s)}$	$T \geq 1400$	<0	OXI
$\text{TeO}_{2(s)} \rightarrow \text{Te}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$T \geq 1700$	<0	OXI
$\text{PtO}_{2(s)} \rightarrow \text{Pt}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$	$T \geq 500$	<0	NAI
$\text{PdO}_{(s)} \rightarrow \text{Pd}_{(s)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$	$T \geq 850$	<0	NAI

5.2.2 Οξειδωτική εκχύλιση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων (2^ο στάδιο)

5.2.2.1 Πρώτες ύλες

Ως πρώτη ύλη για τις εκχυλίσεις χρησιμοποιήθηκε κονιοποιημένο υλικό από τα φρυγμένα συμπυκνώματα. Η κονιοποίηση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων έχει σαν σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας (μάζα ανά μονάδα επιφανείας), προκειμένου να προσβληθεί όλη η μάζα του φρυγμένου συμπυκνώματος και κατά τον καλύτερο τρόπο από τα οξέα κατά το στάδιο της οξειδωτικής εκχύλισης. Η κονιοποίηση έγινε σε γουδί από αχάτη για να μη μολυνθούν σε μέταλλα τα φρυγμένα συμπυκνώματα.

Η μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων, υλικού από τα φρυγμένα συμπυκνώματα επίπλευσης στους 915 °C για 2 h, έδειξε ότι επικρατούν οι ορυκτολογικές φάσεις του χαλκοσπινέλιου (CuFe_2O_4), του μαγνητίτη (Fe_3O_4), του μαγκεμίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και του τενορίτη (CuO). Σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν χαλαζίας (SiO_2), αιματίτης (Fe_2O_3), ανυδρίτης (CaSO_4) και διοψίδιος ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$). Τέλος σε πολύ μικρή ποσότητα υπάρχει μαγνησιοφερίτης (MgFe_2O_4). Η παρουσία των ορυκτών: χαλκοσπινέλιος, μαγνητίτης, τενορίτης και χαλαζίας επιβεβαιώθηκε και από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Ο πίνακας 5.8 με την ορυκτολογική σύσταση των φρυγμένων συμπυκνωμάτων και τα ακτινοδιαγράμματα παρατίθενται στο τέλος της παρούσας παραγράφου.



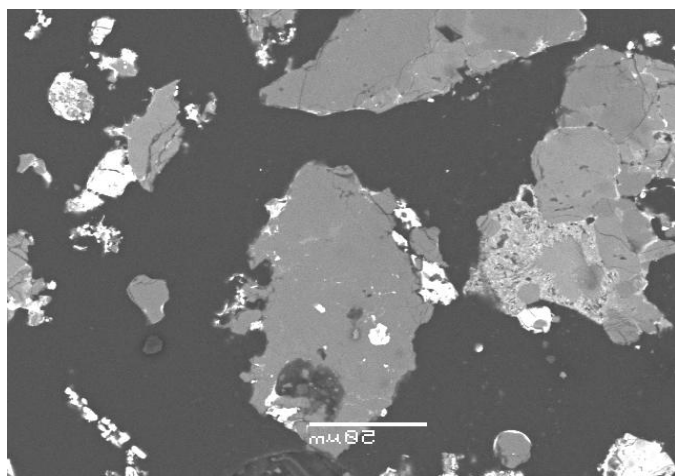
Εικόνα 5.2: Εικόνα οπισθοσκέδασης από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) δείγματος από το φρυγμένο συμπύκνωμα INT.

Κατά τη μελέτη των δειγμάτων από τα φρυγμένα συμπυκνώματα, διακρίθηκαν τέσσερις ορυκτολογικές παραγενέσεις. Η σημαντικότερη (ανοικτόχρωμοι κόκκοι υποκίτρινου χρώματος) χαρακτηρίζεται από την εξής χημική σύσταση: 92,83% FeO και 4,85% CuO έως 62,77% FeO και 32,22% CuO (χαλκοσπινέλιος). Σε άλλες θέσεις βρίσκουμε τενορίτη (CuO): 92,83% CuO και 4,85% FeO.

Η επόμενη ορυκτολογική φάση, από άποψη εξάπλωσης (κόκκοι γκρι χρώματος), χαρακτηρίζεται από: $\text{SiO}_2 \approx 100\%$ ή από 2,56% Na_2O , 2,1% MgO , 34,05% Al_2O_3 , 49,26% SiO_2 , 10,1% K_2O , 2,5% FeO & 2,23% CuO, δηλαδή, κυρίως από αργιλο-πυριτικές ενώσεις.

Επίσης, απαντάται μια ορυκτολογική φάση (γκρι και υποκίτρινου χρώματος), η οποία χαρακτηρίζεται από: 9,52% MgO , 13,49% Al_2O_3 , 20,36% SiO_2 , 0,88% K_2O , 0,37% CaO , 0,49% MnO , 25,06% FeO και 16,16% CuO. Δηλαδή, αυτή η φάση χαρακτηρίζεται τόσο από πυριτικό υλικό όσο και από οξείδια μετάλλων.

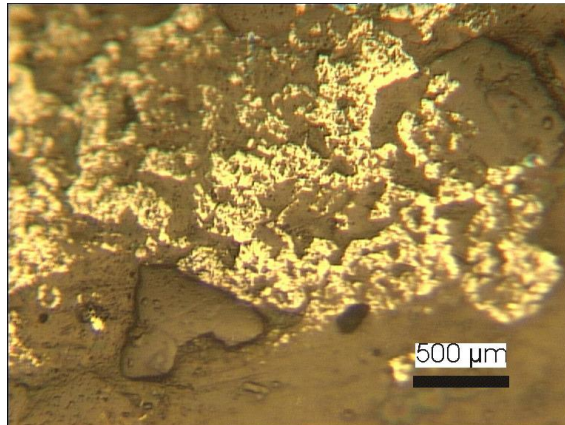
Τέλος, μια ορυκτολογική φάση αφορά κατάλοιπα θειούχων τα οποία δεν οξειδώθηκαν και δεν διασπάστηκαν κατά την φρύξη των συμπυκνωμάτων. Χαρακτηρίζεται από την εξής χημική σύσταση: 19,34% S, 2% Fe και 61,57% Cu.



Εικόνα 5.3: Λεπτομέρεια της κάτω και δεξιά περιοχής στην εικόνα 5.2 (SEM - εικόνα οπισθοσκέδασης).

Η συγκέντρωση των οξειδίων μετάλλων της ομάδας του Pt είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. Ως εκ τούτου υφίστανται μόνο ενδείξεις για την ύπαρξη ή μη αυτών. Δεν κατέστη δυνατή η ανεύρεση κόκκων πλούσιων σε οξείδια πολύτιμων μετάλλων ή σε αυτοφυή πολύτιμα μέταλλα (Au, Pd, Pt). Άλλωστε, σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές (Baglin, 1988), τα ορυκτά των πλατινοειδών, είτε ως ενώσεις με το S, είτε με το Te (όπως στην εν λόγω περίπτωση), μέσω της φρύξης, οξειδώνονται και σχηματίζουν αυτοφυή μέταλλα ή και οξείδια. Βέβαια, το μέγεθος των κόκκων αυτών των ορυκτών, αγγίζει το πολύ τα 15 μm , καθιστώντας δύσκολο τον εντοπισμό και την ανάλυσή τους (Baglin, 1988).

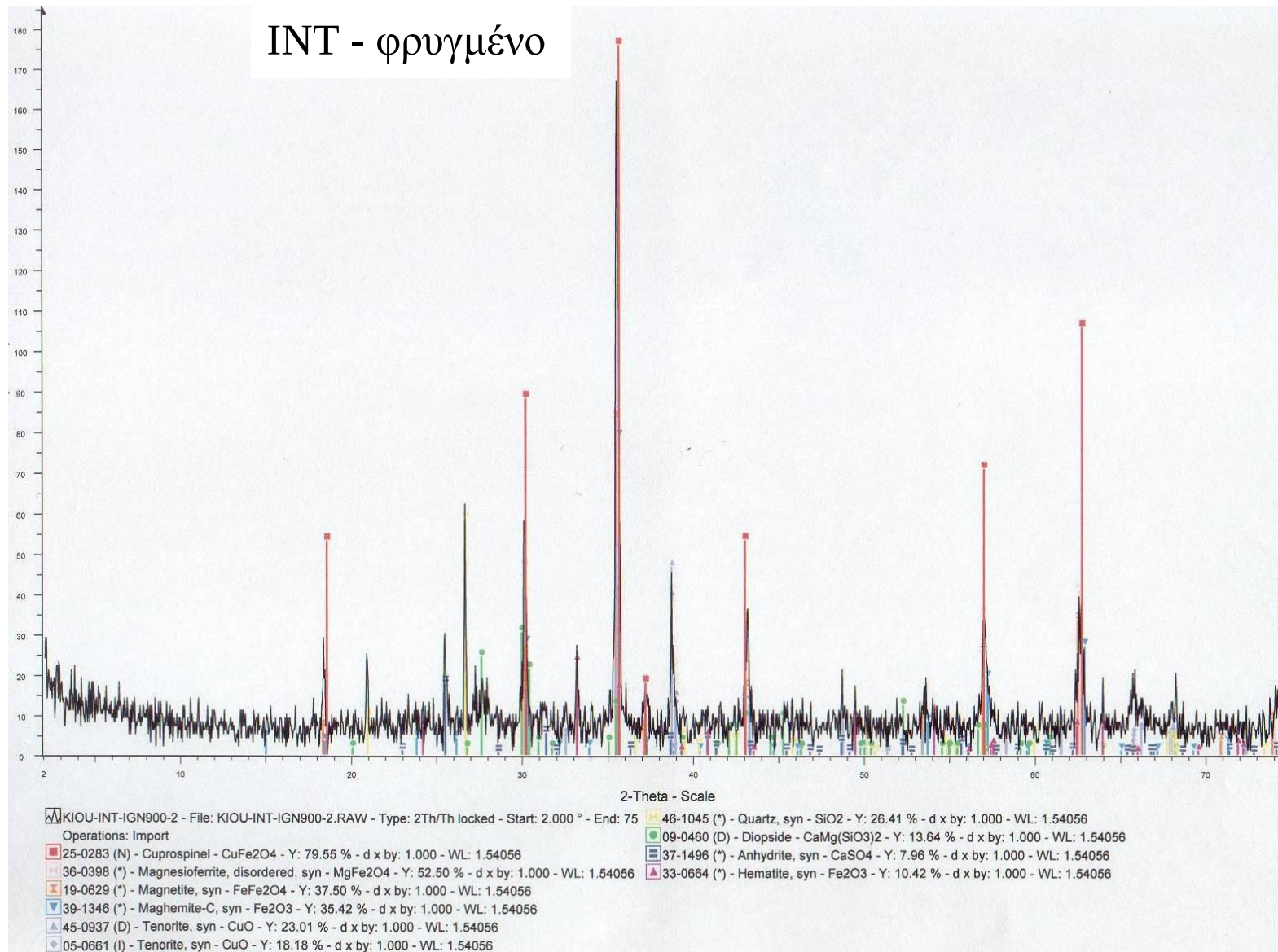
Τέλος, αξίζει ν' αναφερθεί ότι παρασκευάστηκαν και μεταλλογραφικές τομές με υλικό από τα φρυγμένα συμπυκνώματα, αλλά και από τα εναπομείναντα ιζήματα των εκτελεσθέντων εκχυλίσεων. Η μελέτη αυτών επιβεβαιώνει ότι ειπώθηκε στις πιο πάνω γραμμές, με την επισήμανση, ότι στην περίπτωση των ιζημάτων εκχύλισης επικρατούν (όπως είναι φυσικό και αναμενόμενο) τα αδιάλυτα υπόλοιπα, πυριτικής σύστασης (SiO_2) και οι μη διαλυτοί σπινέλιοι (CuFe_2O_4 , Fe_3O_4).



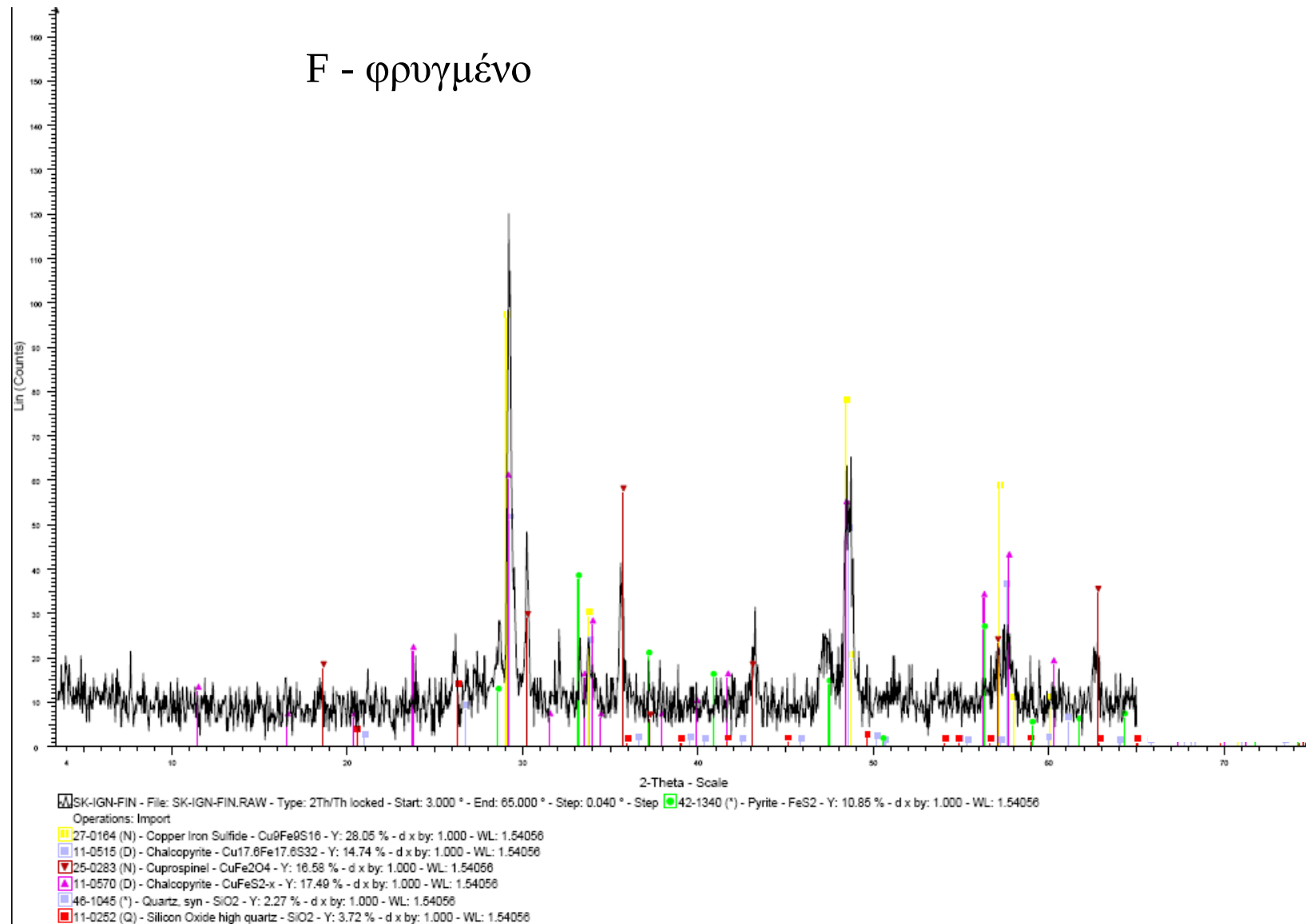
Εικόνα 5.4: x25 (από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο) υλικό από το στερεό, αδιάλυτο υπόλειμμα των εκχυλίσεων σε μεταλλογραφικό παρασκεύασμα. Χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη οξειδίων Cu & Fe (κίτρινο χρώμα) και αργιλοπυριτικού υλικού (γκρι χρώμα).

Πίνακας 5.8: Ορυκτολογική σύσταση φρυγμένων συμπυκνωμάτων.

Δείγμα	Ορυκτά							
	Χαλκο-σπινέλιος	μαγνητίτης	τενορίτης	μαγκεμίτης	χαλαζίας	αιματίτης	ανυδρίτης	διοψίδιος
INT	+	+	+	+	+	+	+	+
F	+	-	-	-	+	-	-	-
E	+	-	+	-	+	-	-	+
M	+	+	+	-	+	-	-	-
O	+	-	+	-	-	-	-	-

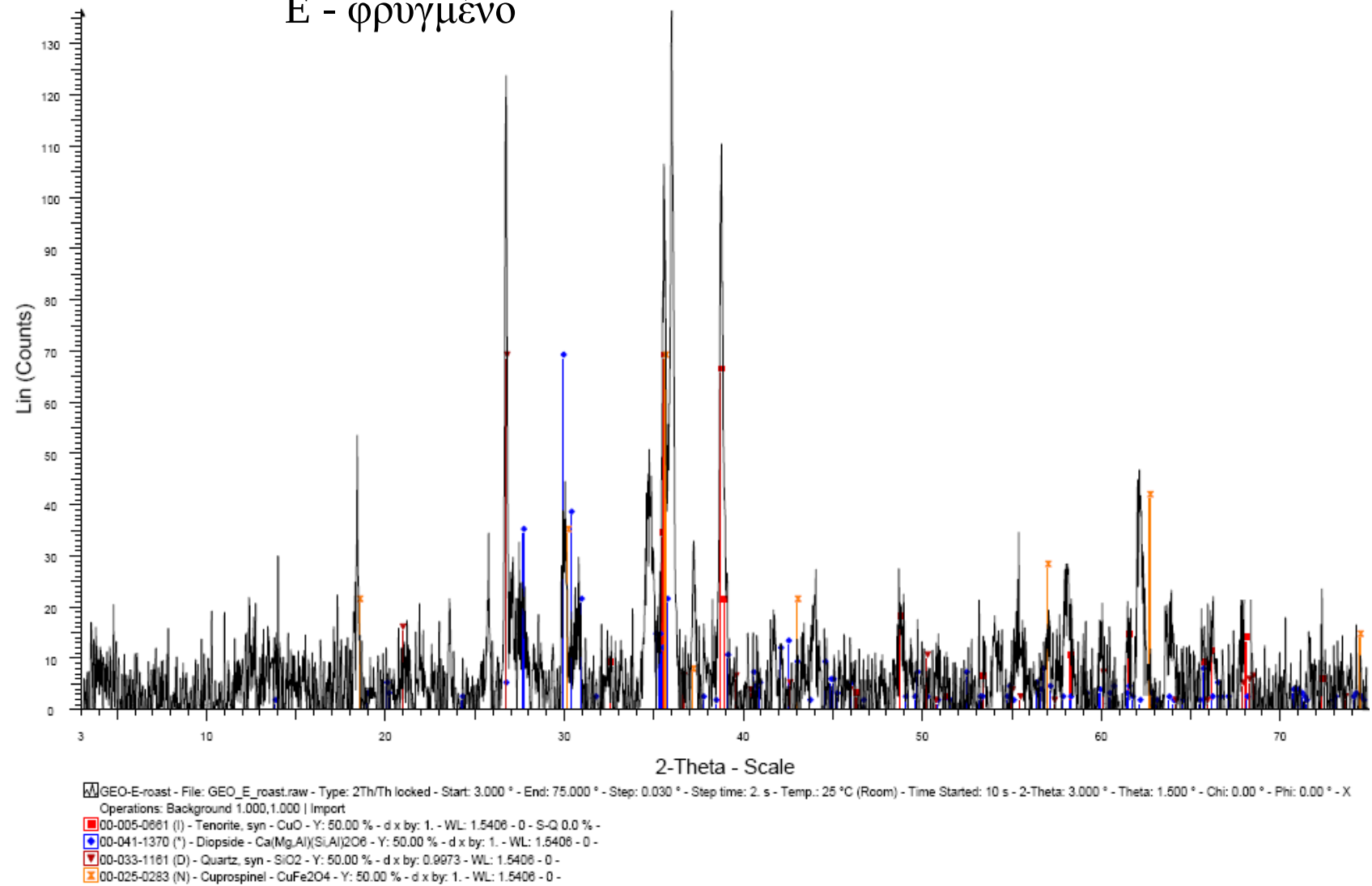


Διάγραμμα 5.13: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) φρυγμένου συμπυκνώματος INT από το κοίτασμα των Σκουριών.

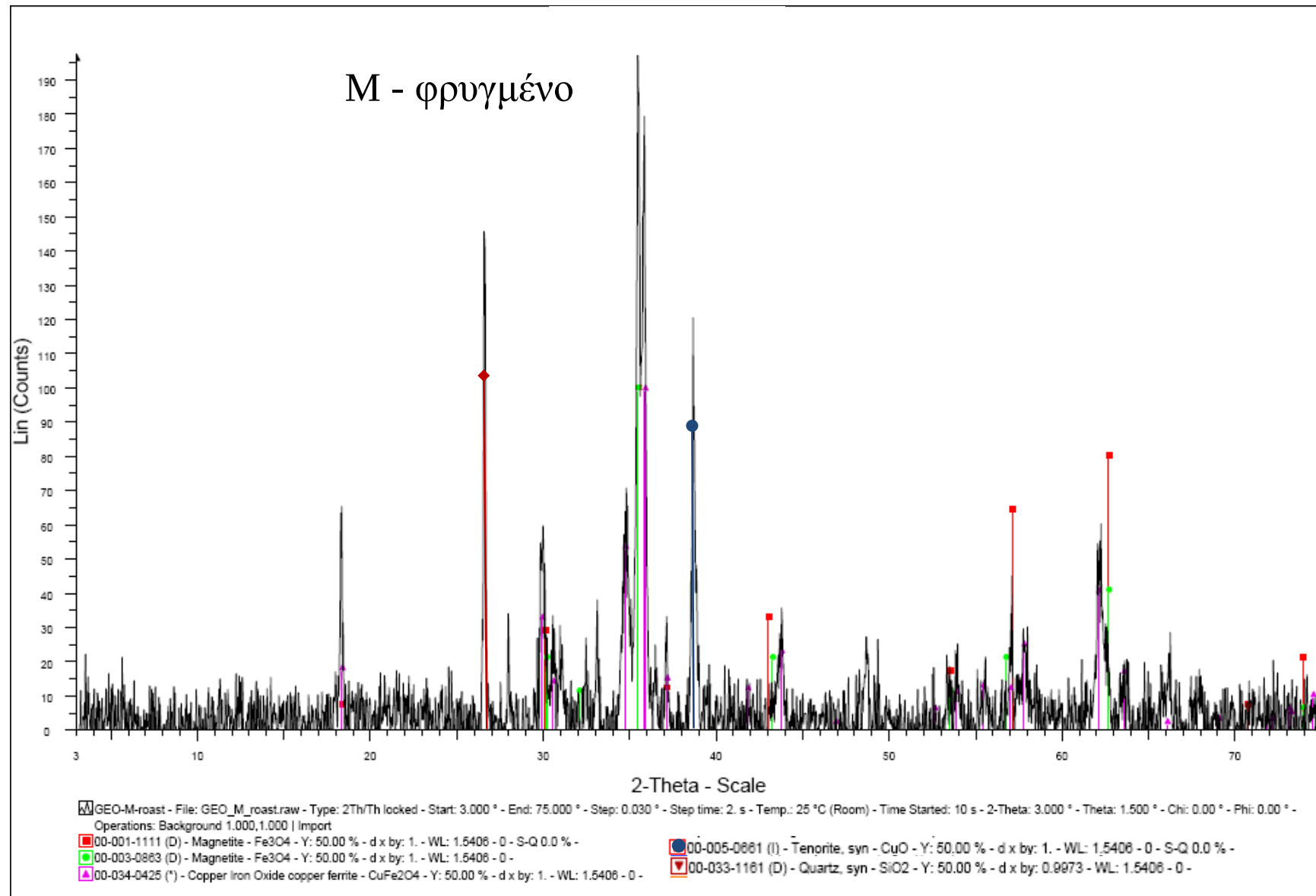


Διάγραμμα 5.14: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) φρυγμένου συμπυκνώματος F από το κοίτασμα των Σκουριών.

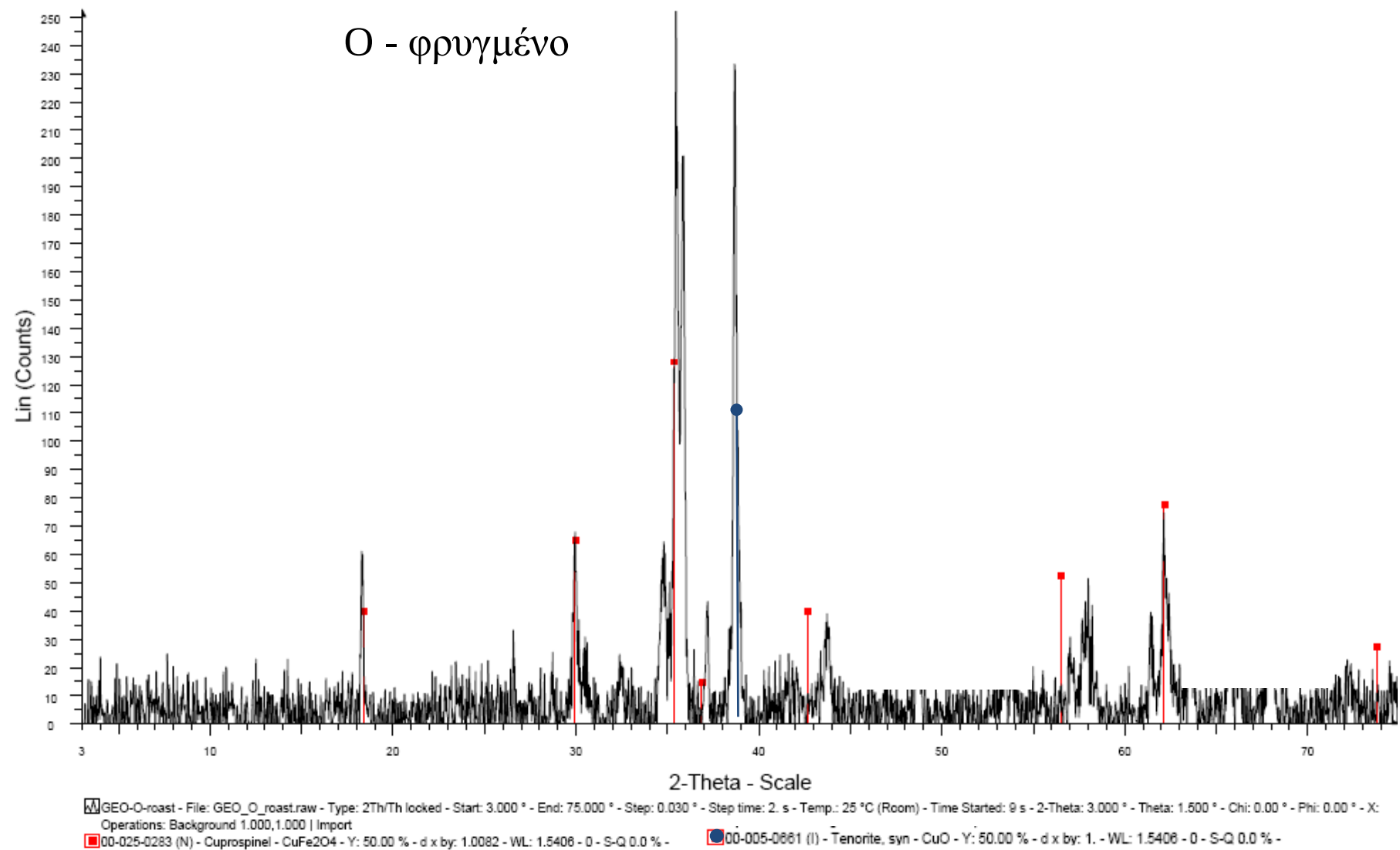
Ε - φρυγμένο



Διάγραμμα 5.15: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) φρυγμένου συμπκνώματος Ε από το κοίτασμα Elatsite, στη Βουλγαρία.



Διάγραμμα 5.16: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) φρυγμένου συμπυκνώματος Μ από το κοίτασμα Mamut, στη Μαλαισία.



Διάγραμμα 5.17: Ακτινοδιάγραμμα (X.R.D.) φρυγμένου συμπυκνώματος Ο από το κοίτασμα Οκ Τεδί, στην Παπανά – Νέα Γουινέα

5.2.2.2 Αντιδραστήρια

Ως οξειδωτική χημική ένωση χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) (συγκεκριμένα υδατικό διάλυμα αυτού). Φυσικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν κι άλλες οξειδωτικές ενώσεις (υποχλωριώδες νάτριο, νιτρικό οξύ κλπ), αλλά μόνο το H_2O_2 μετατρέπεται σε H_2O όταν συμμετέχει σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, που είναι τελείως αβλαβές για το περιβάλλον. Η χρήση πυκνού διαλύματος HCl (6 M) αποσκοπεί στη διαλυτοποίηση των πολύτιμων μετάλλων. Αυτό επιτυγχάνεται, γιατί αυξάνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής – για να είναι αποτελεσματική η εκχύλιση των μετάλλων στο διάλυμα πρέπει $E_h > 1,1 \text{ V}$ – και τα χλωριόντα (Cl^-) σχηματίζουν σύμπλοκα με τα εν διαλύσει μέταλλα σταθεροποιώντας τα (Baglin, 1988). Ο μηχανισμός της οξειδωτικής εκχύλισης περιγράφεται από την πιο κάτω χημική εξίσωση:

**5.2.2.3 Πειραματική διαδικασία**

Το στάδιο της προεκχύλισης (pre-leaching) με προσθήκη διαλύματος H_2SO_4 δεν πραγματοποιήθηκε. Αυτό το στάδιο αποσκοπεί στη δέσμευση των σύνδρομων, μη μεταλλικών ορυκτών (gangue minerals), του Si, Al, Ca και Mg. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις χημικές συστάσεις των συμπυκνωμάτων του Stillwater μ' αυτές των κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου (πίνακας 5.9), κρίθηκε ότι η περιεκτικότητα των τελευταίων σε Si, Al, Ca και Mg είναι μικρή εν συγκρίσει με των πρώτων, οπότε για λόγους απλότητας, το εν λόγω στάδιο παραλήφθηκε.

Επομένως, μετά τη φρύξη ακολούθησε το στάδιο της οξειδωτικής εκχύλισης (oxidative leaching). Προκειμένου να μελετηθεί η ανάκτηση του Au και των P.G.E., πραγματοποιήθηκαν τρεις εκχυλίσσεις του φρυγμένου συμπυκνωμάτος επίπλευσης INT, από τις Σκουριές, σε διάλυμα HCl 6M + H_2O_2 0,03M όγκου 500 ml. Η πρώτη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 25 °C και διήρκεσε 10 h. Η δεύτερη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 70 °C και διήρκεσε 10 h. Η τρίτη πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 70 °C και διήρκεσε 24 h. Χρησιμοποιήθηκαν κατά μέσο όρο 7,804 g κονιοποιημένου και φρυγμένου συμπυκνώματος INT. Αυτά διαλυτοποιήθηκαν σε 500 ml υδατικού διαλύματος HCl 6M + H_2O_2 0,03M. Για να παρασκευαστεί το εν λόγω διάλυμα χρησιμοποιήθηκαν 249 ml υδατικού διαλύματος HCl 37%, πυκνότητας 1,19 g/ml και 1,5 ml υδατικού διαλύματος H_2O_2 30%, πυκνότητας 1,11 g/ml.

Παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας και της διάρκειας της εκχύλισης επιδρά θετικά στην αύξηση του ποσοστού ανάκτησης των μετάλλων (βλέπε πίνακες 5.10 και 5.11). Σύμφωνα με τ' αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης στο συμπύκνωμα INT επιλέχτηκε οι

εκχυλίσεις όλων των συμπυκνωμάτων να πραγματοποιηθούν στους 70 °C, για χρονική διάρκεια 24 h, ώστε να επιτύχουμε, κατά το δυνατόν, τα μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης.

Πίνακας 5.9: Συγκριτική παράθεση των χημικών συστάσεων συμπυκνωμάτων επίπλευσης από το Stillwater και τα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου: Σκουριές, Elatsite, Mamut & Ok Tedi

	Skouries - F	Skouries - INT	Elatsite - E	Mamut - M	Ok Tedi - O	Stillwater			
						A	B	C	D
Cu	21%	17,26%	19%	20,7%	37,3%	1,4%	2%	0,6%	1,4%
Au	22000 ppb	7760 ppb	7600 ppb	17000 ppb	28000 ppb	12.000 ppb	11.000 ppb	5.000 ppb	15.000 ppb
Pd	2400 ppb	1660 ppb	760 ppb	1600 ppb	980 ppb	459.000 ppb	941.000 ppb	244.000 ppb	971.000 ppb
Pt	40 ppb	—	170 ppb	490 ppb	24 ppb	249.000 ppb	248.000 ppb	86.000 ppb	283.000 ppb
Fe	35,25%	29,75%	21,82%	25,56%	20,32%	8,2%	12%	7,4%	11,6%
Ni	0,036%	0,029%	0,05%	0,09%	0,042%	0,8%	2,5%	0,7%	3,2%
S	31,8%	25,97%	23,83%	25,78%	27,90%	5,9%	8,7%	2,8%	7%
SiO ₂	7,85%	16,86%	20,15%	10,31%	5,22%	46,7%	40,7%	48,1%	43%
Al ₂ O ₃	1,39%	3,08%	5,24%	0,82%	1,69%	7,1%	4,3%	4,9%	5,2%
MgO	0,41%	0,76%	0,69%	3,14%	0,56%	20,3%	20,8%	24,1%	18,5%
CaO	2,1%	2,71%	0,57%	0,47%	0,43%	3,3%	3%	5%	3,2%



Εικόνα 5.1: Γυάλινος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 500 ml. Η εκχύλιση του φρυγμένου και κονιοποιημένου συμπυκνώματος πραγματοποιείται εντός αυτού. Ο σφαιρικός αντιδραστήρας περιβάλλεται από το θερμομανδύα (όργανο κυλινδρικού σχήματος και μπλε χρώματος) για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Ο αναδευτήρας φροντίζει για τη συνεχή ομογενοποίηση του διαλύματος.

Πίνακας 5.10: Τα βασικά χαρακτηριστικά των τριών δοκιμαστικών εκχυλίσεων του φρυγμένου συμπυκνώματος INT.

Χαρακτηριστικά	1 ^η	2 ^η	3 ^η
Διάλυμα εκχύλισης	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M
Όγκος διαλύματος εκχύλισης	500 ml	500 ml	500 ml
Τύπος φρυγμένου συμπυκνώματος επίπλευσης	INT	INT	INT
Βάρος φρυγμένου συμπυκνώματος επίπλευσης	10,0100 g	6,7800 g	6,6200 g
Βάρος στερεού υπολείμματος (leaching residue)-υγρασία	5,6700 g	1,0400 g	0,7180 g
Θερμοκρασία εκχύλισης	25 °C	70 °C	70 °C
Διάρκεια εκχύλισης	10 h	10 h	24 h
Θέση διακόπτη θερμομανδύα	2	6,5	6,5
Θέση διακόπτη μοτέρ ανάδευσης διαλύματος	5	5	5

Πίνακας 5.11: Ποσοστά ανάκτησης ανά πολύτιμο μέταλλο και εκχύλιση

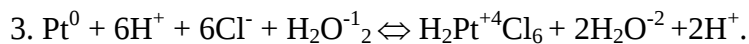
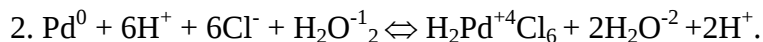
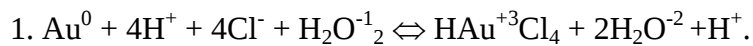
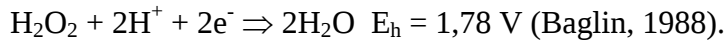
	Au	Pd	Pt
1^η Εκχύλιση – INT –25 °C – 10h	81,58%	67,77%	-----
2^η Εκχύλιση – INT –70 °C – 10h	87,69%	80,24%	-----
3^η Εκχύλιση – INT –70 °C – 24h	98,45%	85,72%	-----

Πίνακας 5.12: Βασικά χαρακτηριστικά εκχυλίσεων.

A/A εκχύλισης	1	2	3	4	5
Διάλυμα εκχύλισης	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M	HCl 6M + H ₂ O ₂ 0,03M
Όγκος διαλύματος εκχύλισης	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Τύπος φρυγμένου συμπυκνώματος επίπλευσης	INT	F	E	M	O
μάζα φρυγμένου συμπυκνώματος επίπλευσης	6,780 g	6,620 g	8,011 g	8,011 g	8,026 g
μάζα στερεού υπολείμματος (leaching residue)- υγρασία	1,040 g	0,718 g	1,958 g	1,145 g	0,647 g
Θερμοκρασία	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C	70 °C
Διάρκεια	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h
Θέση διακόπτη μοτέρ ανάδευσης	5	5	5	5	5

5.2.2.4 Αποτελέσματα ανάκτησης

Σύμφωνα με την εργασία του US Bureau of Mines: Research on Stillwater complex platinum – palladium ore (Baglin, 1988) σε εκχυλίσιμη μορφή είναι μόνο τα πολύτιμα μέταλλα που μετά τη φρύξη μετατράπηκαν σε αυτοφυή. Η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων του Au, του Pd και του Pt περιγράφεται από τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής:



Ο υπολογισμός του ποσοστού εκχύλισης / ανάκτησης για κάθε μέταλλο γίνεται με χρήση του τύπου: $R_M\% = [(C_{M,FC} - C_{M,LR}) / C_{M,FC}] * 100 \text{ (A)}$.

Όπου: $R_M\%$ = Metal Recovery % = Ανάκτηση μετάλλου επί τοις εκατό,

$C_{M,FC}$ = Metal Concentration in Flotation Concentrate = Συγκέντρωση μετάλλου στο συμπύκνωμα επίπλευσης και

$C_{M,LR}$ = Metal Concentration in Leaching Residue = Συγκέντρωση μετάλλου στο αδιάλυτο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης.

Για τον υπολογισμό και τις τιμές των συγκεντρώσεων του Au, του Pd και του Pt στα συμπυκνώματα επίπλευσης βλέπε τον πίνακα 5.3, της παραγράφου 5.2 της παρούσας ενότητας.

Πίνακας 5.13: Περιεκτικότητες των εναπομείναντων ιζημάτων σε πολύτιμα μέταλλα.

	Au σε ppb		Pd σε ppb		Pt σε ppb	
	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories
INT	120	130	238	210	b.d.l	b.d.l
F	752	n.a.	56	n.a.	0,3	n.a.
E	502	558	23	28	4	6
M	482	494	140	131	25	24
O	410	390	19	17	0,2	4

b.d.l.= below detection limit = κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

n.a. = not analysed = δεν αναλύθηκε

Συνδυάζοντας τους πίνακες 5.3 & 5.13 και εφαρμόζοντας τον τύπο (Α) έχουμε τον ακόλουθο πίνακα 5.14 με τα εξής ποσοστά ανάκτησης:

Πίνακας 5.14: Ποσοστά ανάκτησης ανά συμπύκνωμα & πολύτιμο μέταλλο.

	Au σε %		Pd σε %		Pt σε %	
	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories
INT	98,45	98,32	85,72	87,33	-----	-----
F	96,58	----	97,66	----	99,03	----
E	93,39	92,66	96,97	96,38	97,65	96,35
M	97,16	97,09	91,25	91,81	94,89	95,16
O	98,53	98,61	98,06	98,32	99,17	99,55

Η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από το διάλυμα μπορεί να γίνει με καταβύθιση αυτών ως θειούχα, προσθέτοντας H_2S (υδρόθειο), με συσσωμάτωση αυτών σε κόκκους Ni, με προσρόφηση αυτών σε κόκκους ενεργού άνθρακα, ή με συνδυασμό των πιο πάνω μεθόδων (Baglin, 1988). Δηλαδή, προκύπτει, είτε ένα συμπύκνωμα θειούχων Au, Pd και Pt, είτε ένα συσσωμάτωμα αυτών των πολύτιμων μετάλλων, ή και οι δυο μορφές προς πώληση σε τηκτήρια του εξωτερικού. Η τελική ανάκτηση των επιμέρους μετάλλων από το συμπύκνωμα των θειούχων ή το συσσωμάτωμα μπορεί να γίνει με βάση τη διαφορετική θερμοκρασία τήξης των μετάλλων ($T_{\text{ΤΗΞΗΣ Au}} = 1.063 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{ΤΗΞΗΣ Pd}} = 1.555 \text{ } ^\circ\text{C}$, $T_{\text{ΤΗΞΗΣ Pt}} = 1.773 \text{ } ^\circ\text{C}$).

5.2.2.5 Ισοζύγιο μάζας

Το ισοζύγιο μάζας δείχνει πόση ποσότητα απαιτείται από τον κάθε τύπο συμπυκνώματος επίπλευσης προκειμένου να ανακτήσουμε ορισμένη ποσότητα Au, Pd και Pt. Σύμφωνα με τις περιεκτικότητες των χρησιμοποιούμενων συμπυκνωμάτων στα μέταλλα Au, Pd και Pt (βλέπε πιν. 5.3) σε 1 t (ή 1.000.000 g) από κάθε συμπύκνωμα περιέχονται οι ακόλουθες ποσότητες μετάλλων σε g (ppm):

Πίνακας 5.15: Ποσότητες μετάλλων σε g ανά t συμπυκνώματος (ppm)

1 t συμπυκνώματος	Au	Pd	Pt
INT	7,76	1,66	---
F	22	2,4	0,04
E	7,6	0,76	0,17
M	17	1,6	0,49
O	28	0,98	0,024

Αν πολλαπλασιάσουμε τις περιεκτικότητες κάθε συμπυκνώματος σε ppm (ώστε η αναγωγή να γίνεται σε 1 t συμπυκνώματος → βλέπε πίνακα 5.15) με τα μέσα ποσοστά ανάκτησής τους (βλέπε πίν. 5.14) θα έχουμε τον ακόλουθο πίνακα 5.16, στον οποίο φαίνονται οι ανακτώμενες ποσότητες των μετάλλων στο διάλυμα της εκχύλισης. Για παράδειγμα στο συμπύκνωμα Ε η ανακτώμενη ποσότητα του Au σε g ανά 1 t συμπυκνώματος Ε θα είναι ίση με: $7,6 * (0,9339+0,9266)/2 = 7,07$ g Au. Αντίστοιχα για το Pd: $0,76*(0,9697+0,9638)/2 = 0,73$ g Pd και για τον Pt: $0,17*(0,9765+0,9635)/2 = 0,16$ g Pt. Με ανάλογο τρόπο υπολογίστηκαν οι ανακτώμενες ποσότητες των μετάλλων και στα υπόλοιπα συμπυκνώματα (πιν. 5.16).

Πίνακας 5.16: Ανακτώμενες ποσότητες μετάλλων σε g ανά t συμπυκνώματος, στο διάλυμα της εκχύλισης.

1 t συμπυκνώματος	Au	Pd	Pt
INT	6,8	1,42	-----
F	21,25	2,34	0,04
E	7,07	0,73	0,16
M	16,51	1,46	0,47
O	27,59	0,96	0,023

Με βάση τον πίνακα 5.16 κατασκευάστηκε ο ακόλουθος πίνακας 5.17, που δείχνει τις ανακτώμενες ποσότητες των μετάλλων Au, Pd και Pt σε kg ανά 1000 t από το κάθε συμπύκνωμα, στο διάλυμα της εκχύλισης.

Πίνακας 5.17: Ανακτώμενες ποσότητες μετάλλων σε kg ανά 1000 t συμπυκνώματος, στο διάλυμα της εκχύλισης.

1000 t συμπυκνώματος	Au	Pd	Pt
INT	6,8	1,42	-----
F	21,25	2,34	0,04
E	7,07	0,73	0,16
M	16,51	1,46	0,47
O	27,59	0,96	0,023

Κεφάλαιο 6^ο: Εκτίμηση της βιωσιμότητας της εξόρυξης και του εμπλουτισμού στο κοίτασμα των Σκουριών

6.1 Η έννοια της «Βιώσιμης Ανάπτυξης»

6.1.1 Γενικά

Τα τελευταία σαράντα χρόνια τα περιβαλλοντικά ζητήματα απασχολούν, όλο και περισσότερο, διεθνείς οργανισμούς και κυβερνήσεις. Από το 1972, σε διάσκεψη του Ο. Η. Ε. για το περιβάλλον, η διεθνής κοινότητα διαπίστωσε ότι: ο άνθρωπος απέκτησε τη δυνατότητα να αλλοιώνει το περιβάλλον με αμέτρητους τρόπους και σε πρωτοφανή κλίμακα. Χρειάστηκε, όμως, να περάσουν 20 χρόνια, για να καταλήξουμε σε μία κοινά αποδεκτή πολιτική για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών καταστροφών και των συναφών επιπτώσεων. Αυτή η κοινά αποδεκτή πολιτική ταυτίζεται με την έννοια της «Βιώσιμης Ανάπτυξης» (Sustainable Development) και επικράτησε διεθνώς το 1992, μετά την παγκόσμια διάσκεψη κορυφής των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον, στο Ρίο ντε Τζανέιρο της Βραζιλίας.

Το περιεχόμενο του όρου, όπως το όρισε η Παγκόσμια Επιτροπή των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (W. C. E. D.) είναι: "η ανάπτυξη που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος, χωρίς να μειώνει την δυνατότητα των επόμενων γενεών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες". Ο παραπάνω ορισμός είναι ο πιο δημοφιλής, ανάμεσα σε πάνω από 100 παρόμοιους, που έχουν διατυπωθεί έκτοτε.

Η ταύτιση της ανάπτυξης μόνο με την οικονομική μεγέθυνση δεν μπορεί πλέον να προσφέρει σύγχρονες λύσεις. Οδήγησε σε οικονομικές και κοινωνικές ανισότητες, που είναι υπεύθυνες για εντάσεις, οι οποίες εκδηλώνονται σε τοπικό ή περιφερειακό επίπεδο, αλλά και για ανισορροπίες, που προκαλούν ιδιαίτερα διεθνή προβλήματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα των προβλημάτων, που έχει δημιουργήσει ο «παραδοσιακός» τρόπος, αλλά και των στόχων της βιώσιμης ανάπτυξης, σε διεθνές επίπεδο, είναι ότι το ένα τέταρτο του παγκόσμιου πληθυσμού διαβιώνει με εισόδημα λιγότερο από ένα δολάριο την ημέρα και το ένα πέμπτο του παγκόσμιου πληθυσμού δεν έχει πρόσβαση σε υπηρεσίες υγείας.

(<http://www.axiosvios.gr/static/whatis.htm>,<http://www.malliori.gr/speeches.asp?categ=&display=38134&pageno=0>)

6.1.2 Εξόρυξη μεταλλευμάτων και Βιώσιμη Ανάπτυξη

Χάρη στην τεράστια ανάπτυξη της ηλεκτρονικής, των τηλεπικοινωνιών και της πληροφορικής καθένας μπορεί να μαθαίνει άμεσα οτιδήποτε συμβαίνει σ' όλο τον κόσμο. Όμως, πολλές φορές, η μεταδιδόμενη πληροφορία, από τα Μέσα Μαζικής Ενημέρωσης (Μ.Μ.Ε.), είναι υποκειμενική, λανθασμένη σκόπιμα ή μη, μεγαλοποιημένη ή και κατευθυνόμενη. Η έμφαση δίνεται κυρίως σε μεγάλα, δραματικά γεγονότα με αρνητικές επιδράσεις στους ανθρώπους, στην πανίδα και στη χλωρίδα (περιβάλλον).

Η βιομηχανία εξόρυξης ορυκτών πρώτων υλών, έχει βρεθεί συχνά στο στόχαστρο των Μ.Μ.Ε. λαμβάνοντας αρνητική κριτική σε τόσο μεγάλο βαθμό, που να σκιάζονται όλες οι θετικές επιπτώσεις αυτής της δραστηριότητας στη ζωή μας. Η κοινωνία σήμερα, ιδίως στις αναπτυγμένες πλούσιες χώρες, έχει σχεδόν απαγορεύσει την εξόρυξη (σίγουρα την έχει περιορίσει) και υποφέρει από μια έλλειψη συνείδησης για τη συμβολή της εξορυκτικής και μεταλλευτικής βιομηχανίας στον καθημερινό τρόπο ζωής της. Σχεδόν κάθε ημερήσια δραστηριότητα, από το βούρτσισμα των δοντιών με φθοριωμένη οδοντόκρεμα, το διάβασμα περιοδικών (χρήση καολίνη για τη λεύκανση των φύλλων), την οδήγηση παντός τύπου οχημάτων (χάλυβας, διάφορα κράματα μετάλλων, πλατινοειδή στους καταλύτες), τη χρήση ηλεκτρικών συσκευών και υπολογιστών (ημιαγωγοί, κυκλώματα, καλώδια: Si, Ge, Au, Pt, Cu) και τα ίδια τα σπίτια στα οποία ζούμε (Al, δομικοί λίθοι: μάρμαρα, γρανίτες κλπ), απαιτεί την εξόρυξη και επεξεργασία ορυκτών πρώτων υλών. Κι όμως, υπάρχουν άνθρωποι που πιστεύουν ότι η εξορυκτική – μεταλλευτική βιομηχανία πρέπει να κλείσει στο σύνολό της. Φυσικά, την ίδια ώρα, κάνουν χρήση εφευρέσεων, που για να κατασκευαστούν χρησιμοποιούν τις πρώτες ύλες της εξορυκτικής – μεταλλευτικής βιομηχανίας! Τέτοιου είδους απόψεις είναι αντιφατικές και δεν είναι συμβατές με την ανάπτυξη και τη βιωσιμότητα του ανθρώπινου είδους. Αντίθετα, αρνούνται στις επόμενες γενιές την ποιότητα ζωής που απολαμβάνουν οι σημερινοί άνθρωποι.

Βέβαια, πρέπει να τονιστεί ότι στο παρελθόν η εξορυκτική – μεταλλευτική βιομηχανία συνέβαλλε σε μεγάλο βαθμό στη ρύπανση του περιβάλλοντος και σε κάποιες περιοχές, κυρίως στον «τρίτο κόσμο», ακόμα συμβάλλει. Ωστόσο, τουλάχιστον, στον αναπτυγμένο κόσμο γίνονται συντονισμένες προσπάθειες προς την κατεύθυνση του περιορισμού των ρύπων και της, κατά το δυνατόν, αποκατάστασης του περιβάλλοντος. Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι ο κύριος στόχος κάθε εξορυκτικής ή μεταλλευτικής βιομηχανίας είναι το κέρδος. Είναι χαρακτηριστικό ότι μια εξόρυξη μεταλλεύματος δεν ξεκινά αν η μελέτη ή οι μελέτες βιωσιμότητας (feasibility study) δεν δείχνουν ότι θα υπάρχει σημαντικό κέρδος ως προς το αρχικά επενδύόμενο κεφάλαιο. Το σημαντικό, όμως, είναι στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης, ένα μέρος αυτού του κέρδους να επενδύεται στην προστασία του περιβάλλοντος, των ίδιων των εργαζομένων και στην

οικονομική ενίσχυση της τοπικής κοινωνίας, ως αντιστάθμισμα της όχλησης, που της προκαλεί. Τέλος, η εξορυκτική – μεταλλευτική βιομηχανία πρέπει να συνεργάζεται με τους τοπικούς φορείς (κοινότητες, δήμοι, περιφέρειες), με διεθνείς και κυβερνητικούς οργανισμούς, προκειμένου να αποδεικνύει στο κοινωνικό σύνολο ότι εφαρμόζει πολιτικές ενταγμένες στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης.

Δυστυχώς, ακόμη και σήμερα, σε χώρες του τρίτου κόσμου και όχι μόνο, με έλλειψη γνώσης και ανύπαρκτο νομικό πλαίσιο, σε συνδυασμό με ανεύθυνες εταιρίες, ρυπαίνουν αλόγιστα το περιβάλλον με στόχο το υπέρμετρο κέρδος. Το αρνητικό είναι, ότι ένα μικρό μέρος ανεύθυνων πρακτικών εξόρυξης και κατεργασίας σπλώνει όλη την εξορυκτική – μεταλλευτική βιομηχανία (Richards, 2003, Auty & Mikesell, 1998, <http://www.iiied.org/mmsd/>).

6.2 Συνεισφορά στη βιώσιμη ανάπτυξη μέσα από την τεχνικοοικονομική μελέτη του κοιτάσματος των Σκουριών

6.2.1 Εκτίμηση της αξίας των συμπακνωμάτων Cu-Au

6.2.1.1 Γενικά

Είθιστε, κάθε μεταλλείο να παράγει συμπακνώματα μετάλλων κατάλληλα προς πώληση στις διεθνείς αγορές. Σε σπάνιες περιπτώσεις εξορύσσονται μεταλλεύματα πολύ πλούσια σε μέταλλα, ώστε να μπορούν να πωληθούν χωρίς να υποστούν καμιά επεξεργασία (βλέπε: εμπλουτισμός και παραγωγή συμπακνωμάτων) (Wellmer, 1998).

Σε κάποιες περιπτώσεις, οι αξίες των συμπακνωμάτων και των μεταλλευμάτων είναι διαθέσιμες. Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν τα μεταλλεύματα σιδήρου και τα συμπακνώματα οξειδίων βολφραμίου (WO_3), αντιμονίου (Sb) και ουρανίου (U_3O_8 , «yellow cake»). Οι αξίες τους δημοσιεύονται, εβδομαδιαίως, στα περιοδικά «Metal Bulletin» και «Engineering and Mining Journal» ή σε ιστοσελίδες στο διαδίκτυο (π.χ. www.metalprices.com κτλ). Αυτές οι αξίες, συνήθως, εκφράζονται σε US \$ / unit, όπου 1 unit (μονάδα) αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα του μεταλλεύματος ή του συμπακνώματος ίση με 1 % σε κάποιο μέταλλο (Wellmer, 1998).

Για τα συμπακνώματα των υπολοίπων μετάλλων, όπως είναι ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), ο ψευδάργυρος (Zn), το αργίλιο (Al), ο κασσίτερος (Sn), το νικέλιο (Ni) και τα πολύτιμα μέταλλα (Au, Ag και PGE), η αξία τους υπολογίζεται με βάση την περιεκτικότητά τους, στα διάφορα μέταλλα, τα συνολικά ποσοστά ανάκτησής τους και τις αξίες αυτών, ως καθαρά μέταλλα. Στη συνέχεια, αφαιρούνται τα κόστη μεταφοράς του συμπακνώματος, επεξεργασίας του και ανάκτησης των καθαρών μετάλλων (Wellmer, 1998).

Η καθαρή είσπραξη του μεταλλουργείου / χυτηρίου (Net Smelter Return ή N. S. R.) δίνεται από τις πιο κάτω σχέσεις, ανάλογα με την περίπτωση (Wellmer, 1998):

$$NSR_1 = C_1 * E_1 * P - (FC + TC + RC), \quad NSR_2 = C_2 * E_2 * P - (FC + TC + RC)$$

Όπου: NSR_1 = Net Smelter Return of the Mine for the ore = Καθαρή είσπραξη μεταλλουργείου για την πώληση συμπακνώματος,

NSR_2 = Net Smelter Return of the Mine for the Concentrate = Καθαρή είσπραξη χυτηρίου για την πώληση καθαρού μετάλλου ή μετάλλων.

C_1 = Content = περιεκτικότητα μετάλλου % στο μέταλλευμα,

C_2 = περιεκτικότητα μετάλλου % στο συμπύκνωμα,

P = Price = τιμή καθαρού μετάλλου ανά μονάδα (π.χ. ανά ουγγιά),

E_1 = Extraction = ανάκτηση % μετάλλου από το μεταλλεύμα στο συμπύκνωμα,

E_2 = Extraction = ανάκτηση % μετάλλου από το συμπύκνωμα,

FC = Freight Cost = συνολικό κόστος μεταφοράς μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος,

TC + RC = Treatment + Refining Charge = κόστος επεξεργασίας μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος και κόστος ανάκτησης καθαρού μετάλλου από το συμπύκνωμα.

6.2.1.2 Εκτίμηση της αξίας των συμπυκνωμάτων

Προκειμένου να υπολογιστούν οι αξίες των συμπυκνωμάτων INT, F, E, M και O, οι περιεκτικότητες τους σε Cu, Au, Pd και Pt μετατρέπονται σε %. Οπότε, για παράδειγμα, αναφορικά με το συμπύκνωμα INT του κοιτάσματος των Σκουριών ισχύει: Cu = 17,26% ή 0,1726, Au = 7.760 ppb ή 7,76 ppm ή 0,000776% ή 0,00000776 και Pd = 1.660 ppb ή 1,66 ppm ή 0,000166% ή 0,00000166. Αντίστοιχοι υπολογισμοί γίνονται και για τις περιεκτικότητες των μετάλλων στα υπόλοιπα συμπυκνώματα (βλέπε πίνακα 6.1).

Για τα ποσοστά ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων (Au, Pd & Pt) βλέπε τον πίνακα 5.12. Σ' ότι αφορά το Cu ισχύουν τα εξής: Το 82% του Cu βρίσκεται στο αδιάλυτο στερεό υπόλειμμα των εκχυλίσεων (leaching residue), ενώ στο διάλυμα (εκχυλίσιμη μορφή) βρίσκεται το 18%. Αυτά τα ποσοστά ισχύουν για θερμοκρασία εκχύλισης 70 °C, ενός συμπυκνώματος χαλκοπυρίτη, που υπέστη φρύξη στους 900 °C (Baglin, 1988). Άρα ο Cu ανακτάται, κυρίως, στο στερεό υπόλειμμα και όχι στο διάλυμα της εκχύλισης, όπως συμβαίνει με τα πολύτιμα μέταλλα. Ως εκ τούτου, εδώ, σαν ποσοστό ανάκτησης του Cu λαμβάνεται το 82% ή 0,82.

Σχετικά με τις τιμές των μετάλλων, με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.2, έχουμε:

(Μέση τιμή Cu σε τιμές 2010) = 2,17 US \$/lb και 1 lb = 0,45359 Kg. Άρα: (Μέση τιμή Cu σε τιμές 2010) = (2,17 US \$) / (0,45359 Kg) = 4,78 US \$/Kg. Αντίστοιχα: (Μέση τιμή Au σε τιμές 2010) = 658,97 US \$/oz και 1oz = 0,0311 Kg. Άρα (Μέση τιμή Au σε τιμές 2010) = (658,97 US \$) / (0,0311 Kg) = 21.188,746 US \$/Kg. Ομοίως, υπολογίζεται ότι: (Μέση τιμή Pd σε τιμές 2010) = 12.053,055 US \$/Kg και (μέση τιμή Pt σε τιμές 2010) = 35.800 US \$/Kg.

Επομένως, σύμφωνα με τα δεδομένα των πινάκων 6.1, 6.2 και τη σχέση που δίνει το NSR₂ (§ 6.2.1.1) ισχύουν τα εξής:

Η ακαθάριστη αξία του “ενδιάμεσου” συμπυκνώματος (INT), **χωρίς τον υπολογισμό των P.G.E.**, ισούται με:

$AKAΘAPISTH AΞIA_{INT} = (Μέση\ τιμή\ Cu\ σε\ τιμές\ 2010) * (%\ σύσταση\ Cu\ στο\ INT) * (%\ ανάκτηση\ Cu - 70\ ^\circ C) + (Μέση\ τιμή\ Au\ σε\ τιμές\ 2010) * (%\ σύσταση\ Au\ στο\ INT) * (%\ ανάκτηση\ Au - 70\ ^\circ C) (B)$. Και με αντικατάσταση των σχετικών τιμών στη σχέση (B):

$AKAΘAPISTH AΞIA_{INT} = 0,8213\ US\ \$/Kg\ ή\ 821,3\ US\ \$/t\ συμπυκνώματος\ (1\ kg = 10^{-3}\ t)$

Η ακαθάριστη αξία του “τελικού” συμπυκνώματος (F), χωρίς τον υπολογισμό των P.G.E., με εφαρμογή του τύπου (B) και αντικατάσταση των σχετικών τιμών ισούται με:

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_F = 1,274 US \$/Kg ή 1274 US \$/t συμπυκνώματος

Η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος (E), χωρίς τον υπολογισμό των P.G.E., με εφαρμογή του τύπου (B) και αντικατάσταση των σχετικών τιμών ισούται με:

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_E = 0,8951 US \$/Kg ή 895,1 US \$/t συμπυκνώματος

Η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος (M), χωρίς τον υπολογισμό των P.G.E., με εφαρμογή του τύπου (B) και αντικατάσταση των σχετικών τιμών ισούται με:

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_M = 1,1619 US \$/Kg ή 1161,9 US \$/t συμπυκνώματος

Πίνακας 6.1:Περιεκτικότητες των συμπυκνωμάτων στα κυριότερα μέταλλα – μετατροπές

Συμπύκνωμα/ μέταλλο	ppb	ppm	%	καθαρός αρ.
INT / Cu			17,26	0,1726
INT / Au	7760	7,76	0,000776	0,00000776
INT / Pd	1660	1,66	0,000166	0,00000166
F / Cu			21	0,21
F/ Au	22000	22	0,0022	0,000022
F / Pd	2400	2,4	0,00024	0,0000024
F / Pt	40	0,04	0,000004	0,00000004
E / Cu			19	0,19
E / Au	7600	7,6	0,00076	0,0000076
E / Pd	760	0,76	0,000076	0,00000076
E / Pt	170	0,17	0,000017	0,00000017
M / Cu			20,7	0,207
M / Au	17000	17	0,0017	0,000017
M / Pd	1600	1,6	0,00016	0,0000016
M / Pt	490	0,49	0,000049	0,00000049
O / Cu			37,3	0,373
O / Au	28000	28	0,0028	0,000028
O / Pd	980	0,98	0,000098	0,00000098
O / Pt	24	0,024	0,000024	0,00000024

Πίνακας 6.2: Μέσες ετήσιες τιμές μετάλλων Cu, Au, Pd και Pt σε σταθερές τιμές και σε τιμές 2010.

ΕΤΟΣ	Cu US\$/lb	Au US\$/oz	Pd US\$/oz	Pt US\$/oz	ΔTK	Cu US\$/lb 2010	Au US\$/oz 2010	Pd US\$/oz 2010	Pt US\$/oz 2010
2001	0,72	271,04	603,86	529,04	100	0,89	333,73	743,53	651,41
2002	0,71	309,73	337,57	539,13	101,58	0,86	375,44	409,18	653,51
2003	0,81	363,38	200,27	691,31	103,89	0,96	430,68	237,36	819,34
2004	1,30	409,72	229,37	845,31	106,66	1,5	472,99	264,79	975,84
2005	1,67	444,74	201,37	896,87	110,28	1,86	496,56	224,83	1001,37
2006	3,05	603,46	320,27	1142,31	113,83	3,29	652,76	346,44	1235,64
2007	3,23	695,39	354,86	1303,05	117,05	3,39	731,51	373,29	1370,74
2008	3,15	871,96	351,51	1573,53	121,57	3,19	883,15	356,02	1593,72
2009	2,34	972,35	263,27	1203,49	121,14	2,38	988,32	267,59	1223,26
2010	3,42	1224,53	525,51	1608,98	123,13	3,42	1224,53	525,51	1608,98
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	2,04	616,63	338,79	1033,30	—	2,17	658,97	374,85	1113,38

Σημειώσεις σχετικά με τον πίνακα 6.2:

Ο πίνακας 6.2 παρουσιάζει τις μέσες ετήσιες τιμές του χαλκού (Cu), σε δολάρια Η.Π.Α. ανά λίβρα (US \$ / lb), του χρυσού (Au), του παλλάδιου (Pd) και του λευκόχρυσου (Pt), σε δολάρια Η.Π.Α. ανά ευγενή ουγγιά (US \$ / oz), από το 2001 έως το 2010. Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται οι μέσοι ετήσιοι εναρμονισμένοι Δείκτες Τιμών Καταναλωτή (ΔTK) των Η.Π.Α. για τα αντίστοιχα έτη, με έτος βάσης το 2001. Οι τιμές τους προέρχονται από την στατιστική υπηρεσία του υπουργείου εργασίας των Η.Π.Α. (U.S. Department of Labor Bureau of Labor Statistic, 2011). Μέσω αυτών μετατρέπονται οι μέσες ετήσιες τιμές των μετάλλων κάθε χρονιάς σε μέσες ετήσιες τιμές, σε τιμές 2010 (αποπληθωρισμός των τιμών των μετάλλων). Για παράδειγμα η μέση ετήσια τιμή του μετάλλου Cu σε US \$/lb σε σταθερές τιμές έτους 2010 για το έτος 2001 ισούται με:

$$(Μέση ετήσια τιμή μετάλλου Cu σε US $/lb έτους 2001) * (ΔTK 2010) / (ΔTK 2001) = 0,72 * (123,13) / 100 = 0,89 US $/lb (F.W. Wellmer, 1998).$$

Ομοίως υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές του Cu για τα υπόλοιπα έτη. Η ίδια λογική ακολουθήθηκε και στην περίπτωση των υπολοίπων μετάλλων (Au, Pd και Pt).

Οι τιμές των μετάλλων για κάθε έτος είναι οι μέσες τιμές και λήφθηκαν από τους εξής δικτυακούς τόπους: <http://www.infomine.com> και <http://www.kitco.com> για το Cu σε δολάρια Η.Π.Α. ανά λίβρα (US \$/lb: 1 lb=453,59 g ή 0,45359 kg), <http://www.kitco.com>, για τον Au, το Pd και τον Pt σε δολάρια Η.Π.Α. ανά (ευγενή) ουγγιά (oz) (US \$/oz: 1 oz= 31,1 g). Αξίζει να

σημειωθεί, ότι για την μέτρηση της ποσότητας και κατ' επέκταση της αξίας των πολύτιμων μετάλλων (Au, Ag, Pd, Pt κλπ) χρησιμοποιείται η μονάδα της ευγενούς ουγγιάς (oz / troy ounce), για την οποία ισχύει: 1 troy ounce = 31,1 g ή 0,0311 kg. Αντίθετα η κοινή ουγγιά είναι ίση με 28,35 g. Στην παρούσα εργασία οι τιμές των πολύτιμων μετάλλων αφορούν την ευγενή ουγγιά (oz / troy ounce).

Η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος (O), χωρίς τον υπολογισμό των P.G.E., με εφαρμογή του τύπου (B) και αντικατάσταση των σχετικών τιμών ισούται με:

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_O = 2,048 US \$/Kg ή 2048 US \$/t συμπυκνώματος

Η ακαθάριστη αξία για το συμπύκνωμα INT, συμπεριλαμβανομένου των Pd και Pt (υπολογίζονται και τα μέσα ποσοστά ανάκτησης κάθε μετάλλου – βλέπε παράγραφο 5.2.2.4 και πίνακα 5.14), δίνεται από τη σχέση (Γ):

$ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{INT} = (Μέση τιμή Cu σε τιμές 2010) * (% σύσταση Cu στο INT) * (% ανάκτηση Cu-70 ^0C) + (Μέση τιμή Au σε τιμές 2010) * (% σύσταση Au στο INT) * (% ανάκτηση Au-70 ^0C) + (Μέση τιμή Pd σε τιμές 2010) * (% σύσταση Pd στο INT) * (% ανάκτηση Pd-70 ^0C) + (Μέση τιμή Pt σε τιμές 2010) * (% σύσταση Pt στο INT) * (% ανάκτηση Pt-70 ^0C) (Γ).$

Με αντικατάσταση των σχετικών τιμών στη σχέση (Γ) έχουμε:

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{INT+Pd+Pt} = (4,784 US \$/ Kg)*(0,1726)*0,82+ (21.188,746 US \$/ Kg)*(0,00000776)*0,8769+ (12.053,055 US \$/ Kg)*(0,00000166)*0,8572 + 0 = 0,83845 US \$/ Kg ή 838,45 US \$/t συμπυκνώματος. Άρα με την ανάκτηση του Pd και του Pt αυξάνεται η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος “INT” κατά 838,45 - 821,3 = 17,15 US \$/t ή κατά (17,15/838,45)*100% = 2% (προστιθέμενη αξία λόγω ανάκτησης πλατινοειδών).

Αντίστοιχα, για το “τελικό” συμπύκνωμα (F) με εφαρμογή του τύπου (Γ) και εισαγωγή σ’ αυτόν των αντίστοιχων τιμών προκύπτει ότι: **ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{F+Pd+Pt} = 1,3037 US \$/Kg ή 1303,7 US \$/t συμπυκνώματος. Άρα με την ανάκτηση του Pd και του Pt αυξάνεται η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος “F” κατά 1303,7 - 1274 = 29,7 US \$/t ή κατά (29,7/1303,7)*100% = 2,3% (προστιθέμενη αξία λόγω ανάκτησης πλατινοειδών).**

Ομοίως, για το συμπύκνωμα (E) με εφαρμογή του τύπου (Γ) και εισαγωγή σ’ αυτόν των αντίστοιχων τιμών προκύπτει ότι: **ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{E+Pd+Pt} = 0,9098 US \$/Kg ή 909,8 US \$/t συμπυκνώματος. Άρα με την ανάκτηση του Pd και του Pt αυξάνεται η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος E κατά 909,8 - 895,1 = 14,7 US \$/t ή κατά (14,7/909,8)*100% = 1,6% (προστιθέμενη αξία λόγω ανάκτησης πλατινοειδών).**

Ομοίως, για το συμπύκνωμα (M) με εφαρμογή του τύπου (Γ) και εισαγωγή σ’ αυτόν των αντίστοιχων τιμών προκύπτει ότι: **ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{M+Pd+Pt} = 1,1962 US \$/Kg ή 1196,2 US**

\$/t συμπυκνώματος. Άρα με την ανάκτηση του Pd και του Pt αυξάνεται η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος M κατά $1196,2 - 1161,9 = 34,3$ US \$/t ή κατά $(34,3/1196,2) \cdot 100\% = 2,9\%$ (προστιθέμενη αξία λόγω ανάκτησης πλατινοειδών).

Ομοίως, για το συμπύκνωμα O με εφαρμογή του τύπου (Γ) και εισαγωγή σ' αυτόν των αντίστοιχων τιμών προκύπτει ότι: **ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{O+Pd+Pt} = 2,0682 US \$/Kg ή 2068,2 US \$/t συμπυκνώματος. Άρα με την ανάκτηση του Pd και του Pt αυξάνεται η ακαθάριστη αξία του συμπυκνώματος O κατά $2068,2 - 2048 = 20,2$ US \$/t ή κατά $(20,2/2068,2) \cdot 100\% = 0,9\%$ (προστιθέμενη αξία λόγω ανάκτησης πλατινοειδών).**

Πίνακας 6.3: Ακαθάριστη αξία συμπυκνωμάτων (όπου PGE: Pd & Pt).

Ακαθάριστη Αξία Συμπυκνωμάτων – Gross Value of the concentrates	
<i>INT (Cu+Au)</i>	<i>821,3 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>INT (Cu+Au+P.G.E.)</i>	<i>838,45 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>Προστιθέμενη αξία INT λόγω P.G.E.</i>	<i>17,15 US \$/t συμπυκνώματος ή +2%</i>
<i>F (Cu+Au)</i>	<i>1274 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>F (Cu+Au+P.G.E.)</i>	<i>1303,7 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>Προστιθέμενη αξία F λόγω P.G.E.</i>	<i>29,7 US \$/t συμπυκνώματος ή +2,3%</i>
<i>E (Cu+Au)</i>	<i>895,1 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>E (Cu+Au+P.G.E.)</i>	<i>909,8 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>Προστιθέμενη αξία E λόγω P.G.E.</i>	<i>14,7 US \$/t συμπυκνώματος ή +1,6%</i>
<i>M (Cu+Au)</i>	<i>1161,9 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>M (Cu+Au+P.G.E.)</i>	<i>1196,2 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>Προστιθέμενη αξία M λόγω P.G.E.</i>	<i>34,3 US \$/t συμπυκνώματος ή +2,9%</i>
<i>O (Cu+Au)</i>	<i>2048 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>O (Cu+Au+P.G.E.)</i>	<i>2068,2 US \$/t συμπυκνώματος</i>
<i>Προστιθέμενη αξία O λόγω P.G.E.</i>	<i>20,2 US \$/t συμπυκνώματος ή +0,9%</i>

Βέβαια, η πραγματική, καθαρή αξία των συμπυκνωμάτων, για το χυτήριο (Net Smelter Return of The Mine), προκύπτει αν αφαιρεθούν τα έξοδα μεταφοράς (Freight Cost ή F/C), επεξεργασίας των συμπυκνωμάτων (Treatment Charge ή T/C) και ανάκτησης των καθαρών μετάλλων (Refining Charge ή R/C) (Wellmer, 1998).

Επειδή, δεν έχουμε διαθέσιμες τις πραγματικές τιμές των F/C , T/C και R/C θα κάνουμε μια ημιποσοτική προσέγγιση βασισμένη στο γεγονός ότι, τα εν λόγω κόσθη ακολουθούν την πορεία των τιμών των καθαρών μετάλλων και του Δείκτη Τιμών Καταναλωτή (Wellmer, 1998). Αυτό μας δίνει μια βάση ενός προσεγγιστικού υπολογισμού.

Το 1989 (Wellmer, 1998) για την ανάκτηση του Cu, ως καθαρό μέταλλο (99,9% Cu), από συμπύκνωμα επίπλευσης περιεκτικότητας σε Cu = 24%, ήταν: T/C = 85 US \$/t συμπυκνώματος και R/C = 42,33 US \$/t συμπυκνώματος. Επομένως για τα συμπυκνώματα “INT” και “F” του κοιτάσματος των Σκουριών, το 1989, θα ισχύει: $T/C_{INT} = 0,1726 \cdot 85 / 0,24 = 69,86 \text{ US } \$/t$ & $R/C_{INT} = 0,1726 \cdot 42,33 / 0,24 = 30,44 \text{ US } \$/t$. Ομοίως: $T/C_F = 0,21 \cdot 85 / 0,24 = 74,38 \text{ US } \$/t$ & $R/C_F = 0,21 \cdot 42,33 / 0,24 = 37,04 \text{ US } \$/t$. Επίσης, για το συμπύκνωμα E ισχύει: $T/C_E = 0,19 \cdot 85 / 0,24 = 67,29 \text{ US } \$/t$ & $R/C_E = 0,19 \cdot 42,33 / 0,24 = 33,51 \text{ US } \$/t$. Αντίστοιχα για το συμπύκνωμα M ισχύει: $T/C_M = 0,207 \cdot 85 / 0,24 = 73,31 \text{ US } \$/t$ & $R/C_M = 0,207 \cdot 42,33 / 0,24 = 36,51 \text{ US } \$/t$, και για το συμπύκνωμα O: $T/C_O = 0,373 \cdot 85 / 0,24 = 132 \text{ US } \$/t$ & $R/C_O = 0,373 \cdot 42,33 / 0,24 = 65,79 \text{ US } \$/t$.

Πίνακας 6.4: Κόστος επεξεργασίας συμπυκνωμάτων (Treatment Charge or T/C) και ανάκτησης των καθαρών μετάλλων (Refining Charge or R/C), σε τιμές 1989, ανάλογα με την περιεκτικότητα των συμπυκνωμάτων σε Cu (κόστος σε US \$/t συμπυκνώματος).

συμπύκνωμα	T/C	R/C
INT	69,86	30,44
F	74,38	37,04
E	67,29	33,51
M	73,31	36,51
O	132	65,79

Το F/C (Freight Cost / κόστος μεταφοράς) δεν λαμβάνεται υπόψη, γιατί θεωρείται ότι η ανάκτηση των μετάλλων γίνεται στον τόπο παραγωγής των συμπυκνωμάτων. Η μεταβολή της τιμής του Pt δε λαμβάνεται υπόψη, γιατί η συμμετοχή του στη σύσταση των συμπυκνωμάτων είναι πολύ μικρή έως μηδαμινή (πιν. 6.1). Αντίθετα, λαμβάνονται υπόψη οι μεταβολές των τιμών του Cu, του Au και του Pd από το 1989 ως το 2010.

Για το Cu ισχύει: $M_{Cu} \% = [(P_{Cu2010} - P_{Cu1989}) / P_{Cu1989}] \cdot 100\% = [(3,42 - 1,29) / 1,29] \cdot 100\% = +165,12\%$ (όπου: $M_{Cu} \%$ = μεταβολή τιμής Cu%, P_{Cu2010} = μέση ετήσια τιμή Cu το 2010, σε US \$/lb και P_{Cu1989} = μέση ετήσια τιμή Cu το 1989, σε US \$/lb. Το “+” δηλώνει αύξηση της τιμής

του Cu για το χρονικό διάστημα 1989 – 2010). Αντίστοιχα, για το Au: $M_{Au} \% = [(P_{Au2010} - P_{Au1989})/P_{Au1989}] * 100\% = [(1224,53 - 381,44)/381,44] * 100\% = +221\%$ (αύξηση) και για το Pd: $M_{Pd} \% = [(P_{Pd2010} - P_{Pd1989})/P_{Pd1989}] * 100\% = [(525,51 - 143,7)/143,7] * 100\% = +265,69\%$ (αύξηση) (πηγή τιμών Cu: www.infomine.com, πηγή τιμών Au & Pd: www.kitco.com).

Για το ίδιο χρονικό διάστημα (1989 – 2010) η μεταβολή του Δείκτη Τιμών Καταναλωτή (Δ.Τ.Κ.) είναι +94% (αύξηση) (πηγή: στατιστική υπηρεσία υπουργείου εργασίας Η.Π.Α.).

Έτσι, για το συμπύκνωμα “F” θα θεωρήσουμε τις τιμές T/C και R/C αυξημένες κατά: $94 + (165,12 * 0,21 + 221 * 0,000022 + 265,69 * 0,0000024)\% = 128,68\%$ σε σχέση με το 1989 (οι μεταβολές των τιμών των μετάλλων πολλαπλασιάζονται με τα ποσοστά συμμετοχής αυτών στο συμπύκνωμα δια 100 → βλέπε πίνακα 6.1). Τότε θα ισχύουν: $T/C = 74,38 + 1,2868 * 74,38 = 170,09$ US \$/t και $R/C = 37,04 + 1,2868 * 37,04 = 84,7$ US \$/t τελικού συμπυκνώματος (σε τιμές 2010). Άρα $(T/C + R/C)_F = 170,09 + 84,7 = 254,79$ US \$/t τελικού συμπυκνώματος. Αν δεν ληφθεί υπόψη το Pd η τιμή του $(T/C + R/C)_F$ είναι πάλι ίδια λόγω της μικρής συγκέντρωσης του Pd στο συμπύκνωμα F.

Αντίστοιχα, για το συμπύκνωμα “INT” υπολογίζεται ότι οι τιμές των T/C και R/C θα είναι αυξημένες κατά $94 + (165,12 * 0,1726 + 221 * 0,00000776 + 265,69 * 0,00000166)\% = 94\% + 28,5\% = 122,5\%$ σε σχέση με το 1989. Άρα $(T/C + R/C)_{INT} = 69,86 + 69,86 * 1,225 + 30,44 + 30,44 * 1,225 = 223,17$ US \$/t ενδιάμεσου συμπυκνώματος (σε τιμές 2010). Ομοίως, με την ίδια λογική, για τα συμπυκνώματα E, M και O ισχύουν αντίστοιχα: $(T/C + R/C)_E = 151,65 + 75,52 = 227,17$ US \$/t, $(T/C + R/C)_M = 167,28 + 83,3 = 250,58$ US \$/t και $(T/C + R/C)_O = 337,38 + 168,15 = 505,53$ US \$/t.

Πίνακας 6.5: Κόστος επεξεργασίας συμπυκνωμάτων (Treatment Charge or T/C) και ανάκτησης των καθαρών μετάλλων (Refining Charge or R/C), σε τιμές 2010, ανάλογα με την περιεκτικότητα των συμπυκνωμάτων σε Cu (κόστος σε US \$/t συμπυκνώματος).

συμπύκνωμα	T/C	R/C	T/C+R/C
INT	155,44	67,73	223,17
F	170,09	84,7	254,79
E	151,65	75,52	227,17
M	167,28	88,3	250,58
O	337,38	168,15	505,53

Αν αφαιρέσουμε από τις ακαθάριστες αξίες των συμπυκνωμάτων (πιν. 6.3) τα κόστη επεξεργασίας τους και ανάκτησης των καθαρών μετάλλων (πιν. 6.5), προκύπτουν οι καθαρές αξίες των συμπυκνωμάτων του πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6: Καθαρή αξία συμπυκνωμάτων (όπου PGE: Pd & Pt).

Καθαρή Αξία Συμπυκνωμάτων – Net Smelter Return of the mine for the concentrates (ακαθάριστη αξία συμπυκνωμάτων – T/C – R/C)	
<i>INT (Cu+Au)</i>	598,13 US \$/t συμπυκνώματος
<i>INT (Cu+Au+P.G.E.)</i>	615,28 US \$/t συμπυκνώματος
<i>Προστιθέμενη αξία INT λόγω P.G.E.</i>	17,15 US \$/t συμπυκνώματος ή +2%
<i>F (Cu+Au)</i>	1019,21 US \$/t συμπυκνώματος
<i>F (Cu+Au+P.G.E.)</i>	1048,91 US \$/t συμπυκνώματος
<i>Προστιθέμενη αξία F λόγω P.G.E.</i>	29,7 US \$/t συμπυκνώματος ή +2,3%
<i>E (Cu+Au)</i>	667,93 US \$/t συμπυκνώματος
<i>E (Cu+Au+P.G.E.)</i>	682,63 US \$/t συμπυκνώματος
<i>Προστιθέμενη αξία E λόγω P.G.E.</i>	14,7 US \$/t συμπυκνώματος ή +1,6%
<i>M (Cu+Au)</i>	911,32 US \$/t συμπυκνώματος
<i>M (Cu+Au+P.G.E.)</i>	945,62 US \$/t συμπυκνώματος
<i>Προστιθέμενη αξία M λόγω P.G.E.</i>	34,3 \$/t συμπυκνώματος ή +2,9%
<i>O (Cu+Au)</i>	1542,47 US \$/t συμπυκνώματος
<i>O (Cu+Au+P.G.E.)</i>	1562,67 US \$/t συμπυκνώματος
<i>Προστιθέμενη αξία O λόγω P.G.E.</i>	20,2 US \$/t συμπυκνώματος ή +0,9%

6.3 Εφαρμογή στην εκτίμηση της αύξησης της οικονομικής ελκυστικότητας του κοιτάσματος των Σκουριών, λόγω της ανάκτησης των P.G.E.

6.3.1 Εκτίμηση της αξίας του μεταλλεύματος στις Σκουριές – σύνδεση με τα εξορύξιμα αποθέματα

Προκειμένου να εκτιμηθεί η αξία του μεταλλεύματος πρέπει να υπολογιστεί ο λεγόμενος παράγοντας συγκέντρωσης (Concentration Factor), που μας δίνει πόσοι τόνοι μεταλλεύματος απαιτούνται για την παραγωγή ενός τόνου συμπυκνώματος. Ισχύει ότι:

$$\text{Concentration Factor (C. F.)} = (\text{concentrate grade}) / [(\text{recovery}) * (\text{ore grade})]$$

Όπου «concentrate grade» είναι η περιεκτικότητα του συμπυκνώματος σε μέταλλο %. «Recovery» είναι η ανάκτηση του μετάλλου από το μέταλλευμα στο συμπύκνωμα και «ore grade» είναι η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε μέταλλο % (Wellmer, 1998).

Στην εν λόγω περίπτωση, και εφόσον πρόκειται για το συμπύκνωμα F με περιεκτικότητα σε Cu 21%, ποσοστό ανάκτησης του Cu από το μέταλλευμα 90% (SRK Technical Report, 2007) και περιεκτικότητα στο μέταλλευμα 0,54% (SRK Technical Report, 2007) ισχύει:

$C.F._F = 0,21 / (0,9 * 0,0054) = 43,21$. Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται 43,21 t μεταλλεύματος για την παραγωγή ενός t συμπυκνώματος F καθαρής αξίας 1048,91 US \$ (βλέπε πίνακα 6.6). Επομένως οι 43,21 t μεταλλεύματος αξίζουν 1048,91 US \$ και ο 1 t μεταλλεύματος αξίζει: **Ore $NSR_{F-Cu+Au+PGE} = 1048,91/43,21 = 24,27 \text{ US } \$/t$** μεταλλεύματος. Αυτή η τιμή είναι η καθαρή αξία ενός τόνου μεταλλεύματος (Net Smelter Return for the Ore). Κατ' επέκταση οι 146,2 Mt (SRK Technical Report, 2007), βέβαιου και πιθανού, εξορύξιμου μεταλλεύματος, του κοιτάσματος των Σκουριών αξίζουν:

$X_1 = 146,2 * 10^6 * 24,27 \text{ t} * \text{US } \$/t = 3.548.274.000 \text{ US } \$$. Δηλαδή, η αξία του μεταλλεύματος είναι ίση με **3.548.274.000 US \$**.

Αν δεν ληφθεί υπόψη το Pd & ο Pt ισχύει: **Ore $NSR_{F-Cu+Au} = 1019,21/43,21 = 23,59 \text{ US } \$/t$** μεταλλεύματος και $X_2 = 146,2 * 10^6 * 23,59 \text{ t} * \text{US } \$/t = 3.448.858.000 \text{ US } \$$.

Αν, τώρα, υπολογιστεί ο παράγοντας συγκέντρωσης με βάση την περιεκτικότητα του ενδιάμεσου συμπυκνώματος “INT” σε Cu ισχύουν τα εξής:

$C.F._{INT} = 0,1726 / (0,9 * 0,0054) = 35,51$. Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται 35,51 t μεταλλεύματος για την παραγωγή ενός t συμπυκνώματος INT καθαρής αξίας 615,28 US \$ (βλέπε πίνακα 6.6). Επομένως οι 35,51 t μεταλλεύματος αξίζουν 615,28 US \$ και ο 1 t μεταλλεύματος αξίζει: **Ore $NSR_{INT-Cu+Au+PGE} = 615,28/35,51 = 17,33 \text{ US } \$/t$** μεταλλεύματος.

Αυτή η τιμή είναι η καθαρή αξία ενός τόνου μεταλλεύματος (Net Smelter Return for the Ore). Κατ' επέκταση οι 146,2 Mt του κοιτάσματος των Σκουριών αξίζουν:

$X_3 = 146,2 \cdot 10^6 \cdot 17,33 \text{ t} \cdot \text{US \$}/\text{t} = 2.533.646.000 \text{ US \$}$. Δηλαδή, η αξία του μεταλλεύματος είναι ίση με **2.533.646.000 US \$**.

Αν δεν ληφθεί υπόψη το Pd & ο Pt ισχύει: **Ore NSR_{F-Cu+Au} = 598,13/35,51 = 16,84 US \$/t** μεταλλεύματος και $X_4 = 146,2 \cdot 10^6 \cdot 16,84 \text{ t} \cdot \text{US \$}/\text{t} = \mathbf{2.462.008.000 \text{ US \$}}$.

Όλα τα πιο πάνω δεδομένα συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7: Βέβαια και πιθανά εξορύξιμα αποθέματα. Μέση περιεκτικότητα μεταλλεύματος σε Cu, Au, Pd και Pt. Αξία μεταλλεύματος ανά τόνο και συνολική αξία μεταλλεύματος (ανάλογα με την τιμή του παράγοντα συγκέντρωσης) στο κοιτάσμα πορφυρικού Cu-Au-Pd-Pt, Σκουριών Χαλκιδικής (πηγή εξορύξιμων αποθεμάτων και μέσης περιεκτικότητας μεταλλεύματος στα μέταλλα Cu, Au, Pd και Pt στο κοιτάσμα των Σκουριών: SRK Technical Report, 2007 & Economou, 2000).

ΕΞΟΡΥΞΙΜΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ (ΒΕΒΑΙΑ+ΠΙΘΑΝΑ)		146,2 Mt μεταλλεύματος: 0,54% Cu, 0,83 g/t Au, 75 ppb Pd και 17 ppb Pt
Cu		789.480 t
Au		121,35 t
Pd		10,97 t
Pt		2,49 t
ΚΑΘΑΡΗ ΑΞΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΣΚΟΥΡΙΩΝ ΑΝΑ ΤΟΝΟ ΚΑΙ ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΤΙΜΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ (C.F.)		
Παράγοντας Συγκέντρωσης	Καθαρή αξία/ τόνο (Ore NSR / t)	Ολική Καθαρή Αξία (Total Ore NSR)
C. F. _F = 43,21	Ore NSR _{F-Cu+Au+PGE} = 24,27 US \$/t	3.548.274.000 US \$
	Ore NSR _{F-Cu+Au} = 23,59 US \$/t	3.448.858.000 US \$
C. F. _{INT} = 35,51	Ore NSR _{INT-Cu+Au+PGE} = 17,33 US \$/t	2.533.646.000 US \$
	Ore NSR _{INT-Cu+Au} = 16,84 US \$/t	2.462.008.000 US \$

6.3.2 Αρχικό κόστος ανάπτυξης μεταλλείου Σκουριών και λειτουργικό κόστος

Σύμφωνα με τη μελέτη βιωσιμότητας των εταιριών «SRK Consulting Engineers and Scientists» και «Kvaerner Metals» (Σεπτέμβριος 1998), το συνολικό κόστος για την κατασκευή και ανάπτυξη του μεταλλείου, την κατασκευή του εργοστασίου επεξεργασίας και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος, των φραγμάτων για τις δύο λίμνες τελμάτων, του σχετικού μηχανολογικού εξοπλισμού και της αποκατάστασης, ανέρχεται σε $420 \cdot 10^6$ US \$ (Capital Cost), σε τιμές 1998. Τον Οκτώβριο του 2004, η εταιρία Behre Dolbear αναθεώρησε αυτό το κόστος σε $471 \cdot 10^6$ US \$, σε τιμές 2004, με βάση τον ετήσιο δείκτη τιμών καταναλωτή στην Ευρωπαϊκή Ένωση, που κυμάνθηκε κατά μέσο όρο στο 2% το χρονικό διάστημα 1998 – 2004. Αντίστοιχα, το χρονικό διάστημα 2004 – 2010 ο δείκτης τιμών καταναλωτή κυμάνθηκε, κατά μέσο όρο στο 2,4%, σύμφωνα με τη στατιστική υπηρεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Άρα, μέσα σε διάστημα 6 ετών είχαμε αύξηση των τιμών κατά $6 \cdot 2,4 \% = 14,4\%$ ή 0,144. Επομένως, με την ίδια λογική, το αντίστοιχο κόστος για το 2010 εκτιμάται σε: $471 \cdot 10^6 \cdot 1,144 = 538,824 \cdot 10^6$ US \$ (βλέπε και πίνακα 6.8).

Επιπλέον, σύμφωνα με τη μελέτη βιωσιμότητας του Σεπτεμβρίου του 1998, για το κοίτασμα των Σκουριών, το συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος (Annual Operating Cost) του μεταλλείου ανερχόταν σε 21.882.000 US \$/y, σε τιμές 1998. Και σ' αυτή την περίπτωση η εταιρία Behre Dolbear αναθεώρησε το ετήσιο λειτουργικό κόστος σε **25.562.000 US \$/y, σε τιμές 2004**, με βάση τον ευρωπαϊκό δείκτη τιμών καταναλωτή και την υπόθεση ότι το 25% του λειτουργικού κόστους οφείλεται στην εργασία και το 75% στα υλικά και στις προμήθειες. Το 2010 το 75% του ετήσιου λειτουργικού κόστους θα είναι αυξημένο κατά $6 \cdot 2,4 = 14,4\%$ ως προς αυτό του 2004. Αυτό συμβαίνει γιατί τα υλικά και οι προμήθειες αγοράζονται από χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης με μέσο δείκτη τιμών καταναλωτή 2,4% για το διάστημα 2004 – 2010 (Ευρωπαϊκή Στατιστική Υπηρεσία). Επομένως ισχύει: $0,75 \cdot 25.562.000 \cdot 1,144 = 21.932.196$ US \$/y. Αντίστοιχα το 2010 το 25% του ετήσιου λειτουργικού κόστους θα είναι αυξημένο κατά $6 \cdot 3,5 = 21\%$ ως προς αυτό του 2004. Αυτό συμβαίνει γιατί η εργασία πληρώνεται στην Ελλάδα με μέσο δείκτη τιμών καταναλωτή 3,5% για το διάστημα 2004 – 2010 (Ελληνική Στατιστική Αρχή). Επομένως ισχύει: $0,25 \cdot 25.562.000 \cdot 1,21 = 7.732.505$ US \$/y. Κατ' επέκταση το συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος, σε τιμές 2010, είναι: $21.932.196 + 7.732.505 = 29.664.701$ US \$/y.

Το μέγιστο χρονικό διάστημα λειτουργίας ενός μεταλλείου δίνεται από τον εξής εμπειρικό τύπο του Taylor (1977) (από: Wellmer, 1998):

$$(\text{Λειτουργ. σε χρόνια}) \approx 6,5 \cdot \sqrt[4]{\text{εξορύξιμο απόθεμα μεταλλεύματος σε εκ. τόνους}}.$$

Άρα, για ένα μεταλλείο στις Σκουριές ισχύει: $6,5 \cdot \sqrt[4]{146,2} = 22,6$ χρόνια. Από την άλλη μεριά αν διαιρέσουμε τα συνολικά εξορύξιμα αποθέματα, με την ποσότητα του μεταλλεύματος, που αναμένεται να εξορύσσεται σε ημερήσια βάση, κατά μέσο όρο, υπολογίζουμε ότι: $146.200.000 \text{ t} / 18.000 \text{ t/d} = 8.122 \text{ d}$ ή $8122 \text{ d} / 365 \text{ d/y} = 22,25$ χρόνια. Άλλωστε, ο προβλεπόμενος χρόνος εκμετάλλευσης του μεταλλείου των Σκουριών είναι 22 χρόνια (SRK Technical Report, 2007).

Πίνακας 6.8: Επιμέρους και συνολικό κόστος κατασκευής και ανάπτυξης (Capital Cost) μεταλλείου στις Σκουριές, σύμφωνα με την εταιρία Behre Dolbear (10/2004), η οποία βασίστηκε στη μελέτη βιωσιμότητας των εταιριών SRK και Kvaerner Metals (9/1998). Αναθεωρημένο κόστος για το 2010 (αύξηση κατά 14,4%), ως προς τα δεδομένα του Οκτωβρίου του 2004.

Κόστος κατασκευής & ανάπτυξης μεταλλείου στις Σκουριές – Capital Cost:			
	1998 – Εκατομ. US \$	2004 – Εκατομ. US \$	2010 – Εκατομ. US \$
Μεταλλείο	55	61	69,784
Εργοστάσιο επεξεργασίας – εμπλουτισμού	103	116	132,704
Φράγμα λίμνης τελμάτων	30	33	37,752
Διάφορα κτίρια	19	21	24,024
Ίδια κεφάλαια	32	36	41,184
Εξοπλισμός μεταλλείου	51	57	65,208
Ανάπτυξη μεταλλείου	95	107	122,408
Φράγμα 2 ^{ης} λίμνης τελμάτων	25	28	32,032
Αποκατάσταση	10	11	12,584
Σύνολο	420	471	538,824

Πίνακας 6.9: Επιμέρους και συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος (Operating Cost) ενός μεταλλείου στις Σκουριές, σύμφωνα με την εταιρία Behre Dolbear, η οποία βασίστηκε στη μελέτη βιωσιμότητας των εταιριών SRK και Kvaerner Metals.

Ετήσιο λειτουργικό κόστος μεταλλείου στις Σκουριές – Annual Operating Cost		
	1998 – US \$	2004 – US \$
Εργατικά	3.969.000	6.390.503,25
Ενέργεια	6.572.500	7.386.833
Αντιδραστήρια / αναλώσιμα	7.534.500	8.468.025
Διαχείριση & συντήρηση φράγματος και λίμνης τελμάτων	516.000	579.932
Υλικά συντήρησης	2.612.000	2.935.627
Υπηρεσίες με συμβόλαιο	167.000	187.691
Διοικητικά & διάφορα	511.000	574.313
Σύνολο	21.882.000	25.562.000

Επομένως, το ολικό λειτουργικό κόστος για 22 χρόνια λειτουργίας θα είναι ίσο με: $22 \times 29.664.701 \text{ y} \times \text{US \$}/\text{y} = \mathbf{652.623.422 \text{ US \$}}$, σε τιμές 2010. Αν σ' αυτό προσθέσουμε και το κόστος κατασκευής και ανάπτυξης του μεταλλείου, που είναι: 538.824.000 US \$, έχουμε ένα συνολικό κόστος: $652.623.422 + 538.824.000 = \mathbf{1.191.447.422 \text{ US \$}}$, σε τιμές 2010.

Τα κέρδη του μεταλλείου προέρχονται από την πώληση των συμπυκνωμάτων. Οι 146.200.000 t εξορύξιμου μεταλλεύματος αντιστοιχούν σε $146.200.000 / 43,21 = \mathbf{3.383.476 \text{ t}}$ συμπυκνώματος F καθαρής αξίας $3.383.476 \times 1048,91 \text{ t} \times \text{US \$}/\text{t} = \mathbf{3.548.961.811 \text{ US \$}}$ (υπολογίζονται Pd & Pt). Αν δεν συνυπολογιστούν το Pd και ο Pt ισχύει: $3.383.476 \times 1019,21 \text{ t} \times \text{US \$}/\text{t} = \mathbf{3.448.472.573 \text{ US \$}}$ (για τους παράγοντες συγκέντρωσης και τις καθαρές αξίες των συμπυκνωμάτων βλέπε τους πίνακες 6.7 και 6.6 αντιστοίχως).

Ομοίως, οι 146.200.000 t εξορύξιμου μεταλλεύματος αντιστοιχούν σε $146.200.000 / 35,51 = \mathbf{4.117.150 \text{ t}}$ συμπυκνώματος INT καθαρής αξίας $4.117.150 \times 615,28 \text{ t} \times \text{US \$}/\text{t} = \mathbf{2.533.200.052 \text{ US \$}}$ (υπολογίζονται Pd & Pt). Αν δεν συνυπολογιστούν το Pd και ο Pt ισχύει: $4.117.150 \times 598,13 \text{ t} \times \text{US \$}/\text{t} = \mathbf{2.462.590.929 \text{ US \$}}$ (για τους παράγοντες συγκέντρωσης και τις καθαρές αξίες των συμπυκνωμάτων βλέπε τους πίνακες 6.7 και 6.6 αντιστοίχως).

Για ένα υποθετικό συμπύκνωμα των προδιαγραφών της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.», με μέσες περιεκτικότητες 26% Cu και 27 g/t Au, λαμβάνοντας υπόψη τις ίδιες τιμές ανάκτησης των

μετάλλων και τις ίδιες τιμές πώλησης των μετάλλων με το συμπύκνωμα F καταλήγουμε ότι (βλέπε § 6.2.1.2): Η ακαθάριστη αξία του είναι 1.572,48 US \$/t (αν ληφθεί υπόψη μόνο ο Cu & ο Au) και 1.609,19 US \$/t (αν ληφθεί υπόψη ότι περιέχει αναλογικά Pd & Pt αντίστοιχα με το συμπύκνωμα F, που βρίσκεται πιο κοντά στις προδιαγραφές του υποθετικού συμπυκνώματος της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.»: Σε 21% Cu έχουμε 2,4 g/t Pd και 0,04 g/t Pt. Άρα σε 26% Cu έχουμε 2,97 g/t Pd & 0,049 g/t Pt. Άλλωστε τα τελλουρίδια Pd και Pt βρίσκονται σε στενή σύμφυση με χαλκοπυρίτη και βορνίτη). Το κόστος επεξεργασίας και ανάκτησης των μετάλλων είναι ανάλογο της περιεκτικότητας σε Cu. Για περιεκτικότητα σε Cu ίση με 24% το 1989 ίσχυε $T/C = 85$ US \$/t συμπυκνώματος και $R/C = 42,33$ US \$/t συμπυκνώματος (Wellmer, 1998). Επομένως για το συμπύκνωμα της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.» του κοιτάσματος των Σκουριών, το 1989, θα ίσχυε: $T/C_{EX} = 0,26 \cdot 85 / 0,24 = 92,08$ US \$/t & $R/C_{EX} = 0,26 \cdot 42,33 / 0,24 = 45,85$ US \$/t.

Το F/C (Freight Cost / κόστος μεταφοράς) δεν λαμβάνεται υπόψη, γιατί θεωρείται ότι η ανάκτηση των μετάλλων γίνεται στον τόπο παραγωγής των συμπυκνωμάτων. Η μεταβολή της τιμής του Pt δε λαμβάνεται υπόψη, γιατί η συμμετοχή του στη σύσταση των συμπυκνωμάτων είναι πολύ μικρή έως μηδαμινή (0,049 ppm Pt). Αντίθετα, λαμβάνονται υπόψη οι μεταβολές των τιμών του Cu, του Au και του Pd από το 1989 ως το 2010.

Για το Cu ισχύει: $M_{Cu} \% = [(P_{Cu2010} - P_{Cu1989}) / P_{Cu1989}] \cdot 100\% = [(3,42 - 1,29) / 1,29] \cdot 100\% = +165,12\%$ (όπου: $M_{Cu} \% =$ μεταβολή τιμής Cu%, $P_{Cu2010} =$ μέση ετήσια τιμή Cu το 2010, σε US \$/lb και $P_{Cu1989} =$ μέση ετήσια τιμή Cu το 1989, σε US \$/lb. Το ‘+’ δηλώνει αύξηση της τιμής του Cu για το χρονικό διάστημα 1989 – 2010). Αντίστοιχα, για το Au: $M_{Au} \% = [(P_{Au2010} - P_{Au1989}) / P_{Au1989}] \cdot 100\% = [(1224,53 - 381,44) / 381,44] \cdot 100\% = +221\%$ (αύξηση) και για το Pd: $M_{Pd} \% = [(P_{Pd2010} - P_{Pd1989}) / P_{Pd1989}] \cdot 100\% = [(525,51 - 143,7) / 143,7] \cdot 100\% = +265,69\%$ (αύξηση) (πηγή τιμών Cu: www.infomine.com, πηγή τιμών Au & Pd: www.kitco.com).

Για το ίδιο χρονικό διάστημα (1989 – 2010) η μεταβολή του Δείκτη Τιμών Καταναλωτή (Δ.Τ.Κ.) είναι +94% (αύξηση) (πηγή: στατιστική υπηρεσία υπουργείου εργασίας Η.Π.Α.).

Έτσι, για το συμπύκνωμα της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.» θα θεωρήσουμε τις τιμές T/C και R/C αυξημένες κατά: $94 + (165,12 \cdot 0,26 + 221 \cdot 0,000027 + 265,69 \cdot 0,00000297)\% = 136,94\%$ σε σχέση με το 1989 (οι μεταβολές των τιμών των μετάλλων πολλαπλασιάζονται με τα ποσοστά συμμετοχής αυτών στο συμπύκνωμα δια 100). Τότε θα ισχύουν: $T/C = 92,08 + 1,3694 \cdot 92,08 = 218,17$ US \$/t και $R/C = 45,85 + 1,3694 \cdot 45,85 = 108,64$ US \$/t συμπυκνώματος (σε τιμές 2010). Άρα $(T/C + R/C)_{EX} = 218,17 + 108,64 = 326,81$ US \$/t συμπυκνώματος. Αν δεν ληφθεί υπόψη το Pd η τιμή του $(T/C + R/C)_F$ είναι πάλι ίδια λόγω της μικρής συγκέντρωσης του Pd στο συμπύκνωμα της «Ελληνικός Χρυσός». Οπότε, οι αντίστοιχες καθαρές αξίες (NSR) είναι: $1609,19 - 326,81 = 1282,38$ US \$/t και $1572,48 - 326,81 = 1245,67$ US \$/t (χωρίς Pd και Pt).

Ο παράγοντας συγκέντρωσης για το υποθετικό συμπύκνωμα της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.» δίνεται από τη σχέση: $C.F._{EX} = (\text{concentrate grade}) / [(\text{recovery}) * (\text{ore grade})] = 0,26 / (0,9 * 0,0054) = 53,49$. Τόσοι τόνοι μεταλλεύματος χρειάζονται για την παραγωγή ενός τόνου συμπυκνώματος των προδιαγραφών της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.». Επομένως, στην προκειμένη περίπτωση οι 146.200.000 t εξορύξιμου μεταλλεύματος αντιστοιχούν σε $146.200.000 / 53,49 = 2.733.221 \text{ t}$ συμπυκνώματος, προδιαγραφών «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.», καθαρής αξίας $2.733.221 * 1282,38 \text{ t} * \text{US \$} / \text{t} = 3.505.027.945 \text{ US \$}$. Αντίστοιχα αν δεν συνυπολογιστεί το Pd & ο Pt η συνολική αξία των πωληθέντων συμπυκνωμάτων ανέρχεται σε: $2.733.221 * 1245,67 = 3.404.691.403 \text{ US \$}$.

Οι καθαρή αξία ενός τόνου μεταλλεύματος (Ore NSR), των προδιαγραφών της «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.», είναι: $1282,38 / 53,49 = 23,97 \text{ US \$} / \text{t}$ (συνυπολογίζονται τα μέταλλα Pd & Pt) και $1245,67 / 53,49 = 23,29 \text{ US \$} / \text{t}$ (υπολογίζεται μόνο ο Cu με το Au).

Όλα τα πιο πάνω δεδομένα είναι σε **τιμές 2010**, στρογγυλοποιούνται και συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 6.10: Έσοδα μεταλλείου Σκουριών από τις πωλήσεις διαφόρων τύπων συμπυκνωμάτων, για το συνολικό διάστημα των 22 χρόνων λειτουργίας του μεταλλείου, σε σταθερές τιμές 2010.

	Τύπος συμπυκνώ- ματος	Concentrate NSR σε US \$/t	Ποσότητα πωληθέντων συμπυκνωμά- των σε διάστημα 22 ετών σε t	Ποσότητα πωληθέντων συμπυκνωμάτων σε t ανά έτος	Έσοδα από την πώληση των συμπυκνωμά- των σε US \$ σε 22 έτη
1	INT	598,13	4.117.150	187.143,18	2.462.590.929
2	INT (PGE)	615,28	4.117.150	187.143,18	2.533.200.052
3	F	1019,21	3.383.476	153.794,36	3.448.472.573
4	F (PGE)	1048,91	3.383.476	153.794,36	3.548.961.811
5	EX*	1.245,67	2.733.221	124.237,32	3.404.691.403
6	EX* (PGE)	1.282,38	2.733.221	124.237,32	3.505.027.945
*όπου EX= συμπύκνωμα με τις προδιαγραφές της Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.					
Κόστος κατασκευής μεταλλείου σε US \$		Συνολικό Λειτουργικό κόστος για χρονικό διάστημα 22 ετών σε US \$		Άθροισμα κόστους κατασκευής & λειτουργικού κόστους 22 ετών	
538.824.000		652.623.422		1.191.447.422	

Ωστόσο, τονίζεται ότι στα ετήσια κέρδη λόγω πώλησης των συμπυκνωμάτων, δε λαμβάνεται υπόψη ο ετήσιος πληθωρισμός. Επίσης δεν λαμβάνονται υπόψη η ετήσια μεταβολή του λειτουργικού κόστους λόγω αύξησης μισθών ή αύξησης κόστους αγοράς αντιδραστηρίων, αναλώσιμων και ανταλλακτικών μηχανημάτων. Επιπλέον δε λαμβάνεται υπόψη η κρατική φορολογία επί των κερδών, που ανέρχεται σε 35%, στην Ελλάδα. Ο ορθός υπολογισμός περιλαμβάνει τα πιο πάνω στοιχεία όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο.

6.3.3 Υπολογισμός Καθαρής Παρούσας Αξίας (ΚΠΑ) / Net Present Value (NPV)

Το προϊόν ενός μεταλλείου στις Σκουριές αναμένεται να είναι ένας από τους 6 τύπους συμπτκνωμάτων INT, INT (PGE), F, F (PGE), EX, EX (PGE) (βλέπε πίνακα 6.10). Για κάθε μία από αυτές τις περιπτώσεις υπολογίζεται η Καθαρή Παρούσα Αξία (ΚΠΑ / NPV), αναφορικά με διάφορα επιτόκια προεξόφλησης. Σε κάθε περίπτωση ως έτος βάσης θεωρείται το 2010 και το μεταλλείο θεωρείται ότι θα λειτουργεί για 22 έτη.

Η Καθαρή Παρούσα Αξία αντιπροσωπεύει την αξία της επένδυσης μιας επιχείρησης στο σήμερα. Δίνεται από την πιο κάτω σχέση και προκύπτει αν προεξοφλήσουμε (μεταφέρουμε) στο παρόν (εδώ:2010, παρούσα αξία), για κάθε έτος (t) χωριστά, τη διαφορά μεταξύ όλων των μελλοντικών χρηματικών (ταμειακών) εισροών / εσόδων και εκροών / εξόδων, για ολόκληρο το χρονικό διάστημα ζωής της επιχείρησης (22 έτη), με βάση ένα συντελεστή προεξόφλησης ή μείωσης (i). Δηλαδή: $KPA = \sum (Ta_{\mu}. Eισροές - Ta_{\mu}. Εκροές) \cdot (1+i)^{-t}$

Η έννοια της Καθαρής Παρούσας Αξίας έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί αντιπροσωπεύει και εκφράζει όλες τις ροές του σχεδίου επένδυσης στην τωρινή αξία τους (βλέπε: 2010). Η εν λόγω έννοια είναι το πιο συνηθισμένο κριτήριο αποδοτικότητας στην αξιολόγηση σχεδίων επένδυσης και ειδικά στην περίπτωση μεταλλευτικών επενδύσεων, οι οποίες διακρίνονται για τη μεγάλη χρονική τους διάρκεια και το αυξημένο ρίσκο (Παπαβασιλείου, 2004). Αν $KPA > 0$, το σχέδιο επένδυσης θεωρείται αποδεκτό, ενώ αν $KPA < 0$ απορρίπτεται, γιατί σημαίνει ότι η συγκεκριμένη επένδυση αφαιρεί πόρους από την επιχείρηση.

Η τιμή πώλησης του συμπτκνώματος αναθεωρείται κάθε χρόνο προς τα πάνω (δηλαδή αυξάνεται), γιατί αυξάνονται τα εργατικά και το κόστος των αντιδραστηρίων, των αναλώσιμων και των ανταλλακτικών. Το ετήσιο λειτουργικό κόστος ανέρχεται σε 29.664.701 US \$ (σε τιμές 2010) και το 25% αυτού, δηλαδή τα $0,25 \cdot 29.664.701 = 7.416.175,25$ US \$ οφείλεται στα εργατικά, ενώ το 75% οφείλεται στην αγορά αναλώσιμων, αντιδραστηρίων, ανταλλακτικών κλπ και ανέρχεται σε $0,75 \cdot 29.664.701 = 22.248.525,75$ US \$. Το ετήσιο λειτουργικό κόστος λόγω εργατικών αναμένεται ν' αυξάνεται κατά 3,4% το χρόνο (σ' αυτό το ποσοστό κυμαίνεται κατά μέσο όρο, στην Ελλάδα, το διάστημα 2000 – 2010, ο Δείκτης Τιμών Καταναλωτή) και αυτό που οφείλεται σε υπόλοιπα έξοδα κατά 2,4%. Τα διάφορα αναλώσιμα αναμένεται ν' αγοράζονται από χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης της οποίας ο Δείκτης Τιμών Καταναλωτή τα τελευταία χρόνια (2000 – 2010) βρίσκεται στο 2,4%. Η τιμή πώλησης του προϊόντος (συμπτκνωμα) αναμένεται ν' αυξάνεται κατ' έτος όσο ο Δ. Τ. Κ. της Ε. Ε., δηλαδή κατά 2,4%.

Οι αποσβέσεις δεν λαμβάνονται υπόψη λόγω έλλειψης δεδομένων. Όπου δεν υπάρχουν μονάδες, όλα τα δεδομένα στους παρακάτω πίνακες είναι σε US \$.

Επενδυτικό σχέδιο 1 – προϊόν πώλησης: συμπύκνωμα INT

Πίνακας 6.11: Ταμειακές εισροές – εκροές όταν το προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα INT, χωρίς να υπολογίζονται τα μέταλλα Pd και Pt.

χρόνος λειτουργίας	1	2	3	4
Τιμή συμπυκνώματος (US \$/t)	598,13	612,48	627,18	642,23
πωλήσεις/έτος (t/y)	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
Έσοδα	111935950,3	114622413,1	117373351	120190311,4
Κόστος Εργατικών	7416175,25	7668325,209	7929048,266	8198635,907
Λειτουργικό Κόστος	22248525,75	22782490,37	23329270,14	23889172,62
Εισόδημα προ φόρων	82271249,25	84171597,48	86115032,57	88102502,87
Εισόδημα μετά φόρων	53476312,01	54711538,36	55974771,17	57266626,87
Καθαρή ταμειακή ροή	53476312,01	54711538,36	55974771,17	57266626,87

5	6	7	8	9
657,65	673,43	689,59	706,14	723,09
187143,18	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
123074878,9	126028676	129053364,2	132150644,9	135322260,4
8477389,527	8765620,771	9063651,878	9371816,041	9690457,787
24462512,76	25049613,07	25650803,78	26266423,07	26896817,23
90134976,58	92213442,12	94338908,53	96512405,81	98734985,39
58587734,78	59938737,38	61320290,54	62733063,78	64177740,5
58587734,78	59938737,38	61320290,54	62733063,78	64177740,5

10	11	12	13	14
740,44	758,21	776,41	795,05	814,13
187143,18	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
138569994,7	141895674,5	145301170,7	148788398,8	152359320,4
10019933,35	10360611,09	10712871,86	11077109,51	11453731,23
27542340,84	28203357,02	28880237,59	29573363,29	30283124,01
101007720,5	103331706,4	105708061,3	108137926	110622465,1
65655018,3	67165609,17	68710239,82	70289651,91	71904602,34
65655018,3	67165609,17	68710239,82	70289651,91	71904602,34

Πίνακας 6.11 (συνέχεια)					
χρόνος λειτουργίας	15	16	17	18	19
Τιμή συμπτκνώματος (US \$/t)	833,67	853,67	874,16	895,14	916,63
πωλήσεις/έτος (t/y)	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
Έσοδα	156015944,1	159760326,7	163594574,6	167520844,4	171541344,6
Κόστος Εργατικών	11843158,09	12245825,47	12662183,53	13092697,77	13537849,5
Λειτουργικό Κόστος	31009918,99	31754157,04	32516256,81	33296646,98	34095766,5
Εισόδημα προ φόρων	113162867	115760344,2	118416134,2	121131499,6	123907728,6
Εισόδημα μετά φόρων	73555863,55	75244223,74	76970487,25	78735474,75	80540023,61
Καθαρή ταμειακή ροή	73555863,55	75244223,74	76970487,25	78735474,75	80540023,61

20	21	22
938,6307152	961,1578524	984,2256409
187143,18	187143,18	187143,18
175658336,9	179874137	184191116,3
13998136,38	14474073,02	14966191,5
34914064,9	35752002,46	36610050,52
126746135,6	129648061,5	132614874,3
82384988,15	84271239,98	86199668,27
82384988,15	84271239,98	86199668,27

Σημειώσεις σχετικά με τον πίνακα 6.11 (οι ίδιες σημειώσεις ισχύουν και στους επόμενους πίνακες των αντίστοιχων επενδυτικών σχεδίων για ένα μελλοντικό μεταλλείο στις Σκουριές):

(Έσοδα)=(Τιμή συμπτκνώματος σε US \$/t)*(πωλήσεις ανά έτος σε t/y)

(Εισόδημα προ φόρων)=(Έσοδα)-(Κόστος Εργατικών)-(Λειτουργικό Κόστος)

(Εισόδημα μετά φόρων)=0,65*(Εισόδημα προ φόρων)

(Καθαρή Ταμειακή ροή)=(Εισόδημα μετά φόρων)

(Φόρος)=0,35*(Εισόδημα προ φόρων)

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.11 για την καθαρή ταμειακή ροή και το αρχικό κόστος της επένδυσης (capital investment: 538.824.000 US \$), υπολογίζεται η ΚΠΑ σε τιμές 2010 για τιμές προεξοφλητικών επιτοκίων από 5% έως 15%, με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Πίνακας 6.12: ΚΠΑ συναρτήσεως του επιτοκίου προεξόφλησης για το επενδυτικό σχέδιο 1 (προϊόν συμπύκνωμα INT)

επιτόκιο	5%	6%	7%	8%
Καθαρή Παρούσα Αξία	\$325.456.927,33	\$245.284.808,14	\$175.666.227,90	\$114.967.850,73
9%	10%	11%	12%	13%
\$61.836.079,99	\$15.145.486,18	-\$26.042.685,59	-\$62.513.997,48	-\$94.927.915,72
14%	15%			
-\$123.839.803,68	-\$149.718.823,71			

Επενδυτικό σχέδιο 2 – προϊόν πώλησης: συμπύκνωμα INT(PGE)

Πίνακας 6.13: Ταμειακές εισροές – εκροές όταν το προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα

INT(PGE) (υπολογίζονται τα μέταλλα Pd και Pt).

χρόνος λειτουργίας	1	2	3	4
US \$/t	615,28	630,046	645,16	660,65
πωλήσεις/έτος	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
Έσοδα	115145455,8	117908946,7	120738761,5	123636491,7
Κόστος Εργατικών	7416175,25	7668325,209	7929048,266	8198635,907
Λειτουργικό Κόστος	22248525,75	22782490,37	23329270,14	23889172,62
Εισόδημα προ φόρων	85480754,79	87458131,15	89480443,05	91548683,2
Εισόδημα μετά φόρων	55562490,61	56847785,25	58162287,98	59506644,08
Καθαρή ταμειακή ροή	55562490,61	56847785,25	58162287,98	59506644,08

5	6	7	8	9
676,5	692,74	709,36	726,39	743,82
187143,18	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
126603767,5	129642257,9	132753672,1	135939760,3	139202314,5
8477389,527	8765620,771	9063651,878	9371816,041	9690457,787
24462512,76	25049613,07	25650803,78	26266423,07	26896817,23
93663865,24	95827024,11	98039216,48	100301521,2	102615039,5
60881512,4	62287565,67	63725490,71	65195988,75	66699775,68
60881512,4	62287565,67	63725490,71	65195988,75	66699775,68

10	11	12	13	14
761,67	779,96	798,67	817,84	837,47
187143,18	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
142543170,1	145964206,1	149467347,1	153054563,4	156727872,9
10019933,35	10360611,09	10712871,86	11077109,51	11453731,23
27542340,84	28203357,02	28880237,59	29573363,29	30283124,01
104980895,9	107400238	109874237,6	112404090,6	114991017,7
68237582,32	69810154,73	71418254,47	73062658,91	74744161,51
68237582,32	69810154,73	71418254,47	73062658,91	74744161,51

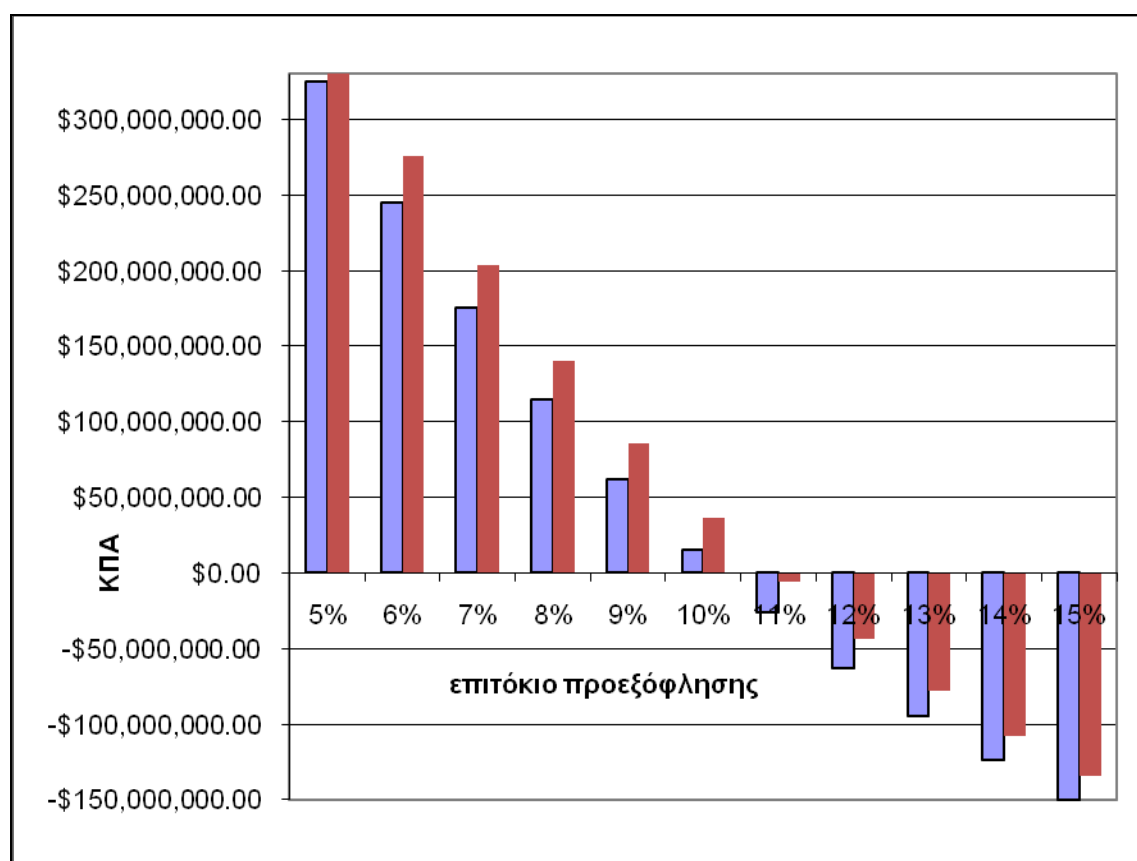
15	16	17	18	19
857,57	878,15	899,23	920,81	942,91
187143,18	187143,18	187143,18	187143,18	187143,18
160489341,9	164341086,1	168285272,2	172324118,7	176459897,5
11843158,09	12245825,47	12662183,53	13092697,77	13537849,5
31009918,99	31754157,04	32516256,81	33296646,98	34095766,5
117636264,8	120341103,6	123106831,8	125934774	128826281,6
76463572,13	78221717,34	80019440,69	81857603,07	83737083,01
76463572,13	78221717,34	80019440,69	81857603,07	83737083,01

20	21	22
965,54	988,71	1012,44
187143,18	187143,18	187143,18
180694935,1	185031613,5	189472372,3
13998136,38	14474073,02	14966191,5
34914064,9	35752002,46	36610050,52
131782733,8	134805538,1	137896130,2
85658776,98	87623599,74	89632484,66
85658776,98	87623599,74	89632484,66

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.13 για την καθαρή ταμειακή ροή και το αρχικό κόστος της επένδυσης (capital investment: 538.824.000 US \$), υπολογίζεται η ΚΠΑ σε τιμές 2010 για τιμές προεξοφλητικών επιτοκίων από 5% έως 15%, με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Πίνακας 6.14: ΚΠΑ συναρτήσεως του επιτοκίου προεξόφλησης για το επενδυτικό σχέδιο 2 (προϊόν συμπύκνωμα INT(PGE))

επιτόκιο	5%	6%	7%	8%
Καθαρή Παρούσα Αξία	\$359.476.410,78	\$276.137.351,93	\$203.769.505,75	\$140.674.818,51
9%	10%	11%	12%	13%
\$85.446.068,68	\$36.913.248,59	-\$5.899.574,22	-\$43.809.067,09	-\$77.500.803,88
14%	15%			
-\$107.552.130,22	-\$134.450.775,26			



Διάγραμμα 6.1: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μεταβολής της ΚΠΑ συναρτήσεως του επιτοκίου προεξόφλησης. Οι κατακόρυφες στήλες μπλε χρώματος αφορούν το επενδυτικό σχέδιο 1 (προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα INT). Οι κατακόρυφες στήλες κόκκινου χρώματος αφορούν το επενδυτικό σχέδιο 2 (προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα INT(PGE)).

Επενδυτικό σχέδιο 3 – προϊόν πώλησης: συμπύκνωμα F

Πίνακας 6.15: Ταμειακές εισροές – εκροές όταν το προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα F (ΔΕΝ υπολογίζονται τα μέταλλα Pd και Pt).

χρόνος λειτουργίας	1	2	3	4
US \$/t	1019,21	1043,67	1068,71	1094,36
πωλήσεις/έτος	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
Έσοδα	156748750	160510719,6	164362976,9	168307688,4
Κόστος Εργατικών	7416175,25	7675741,384	7944392,332	8222446,064
Λειτουργικό Κόστος	22248525,8	22782490,37	23329270,14	23889172,62
Εισόδημα προ φόρων	127084049	130052487,9	133089314,4	136196069,7
Εισόδημα μετά φόρων	82604631,6	84534117,13	86508054,39	88527445,29
Καθαρή ταμειακή ροή	82604631,6	84534117,13	86508054,39	88527445,29

5	6	7	8	9
1120,63	1147,52	1175,06	1203,27	1232,14
153794,36	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
172347072,9	176483402,6	180719004,3	185056260,4	189497610,7
8510231,676	8808089,785	9116372,927	9435445,98	9765686,589
24462512,76	25049613,07	25650803,78	26266423,07	26896817,23
139374328,4	142625699,8	145951827,6	149354391,3	152835106,8
90593313,49	92706704,86	94868687,93	97080354,38	99342819,44
90593313,49	92706704,86	94868687,93	97080354,38	99342819,44

10	11	12	13	14
1261,72	1292	1323,01	1354,76	1387,27
153794,36	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
194045553,3	198702646,6	203471510,1	208354826,3	213355342,2
10107485,62	10461247,62	10827391,28	11206349,98	11598572,23
27542340,84	28203357,02	28880237,59	29573363,29	30283124,01
156395726,8	160038041,9	163763881,2	167575113,1	171473645,9
101657222,4	104024727,3	106446522,8	108923823,5	111457869,9
101657222,4	104024727,3	106446522,8	108923823,5	111457869,9

15	16	17	18	19
1420,57	1454,66	1489,57	1525,32	1561,93
153794,36	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
218475870,4	223719291,3	229088554,3	234586679,6	240216759,9
12004522,25	12424680,53	12859544,35	13309628,4	13775465,4
31009918,99	31754157,04	32516256,81	33296646,98	34095766,5
175461429,1	179540453,7	183712753,1	187980404,2	192345528
114049928,9	116701294,9	119413289,5	122187262,7	125024593,2
114049928,9	116701294,9	119413289,5	122187262,7	125024593,2

20	21	22
1599,42	1637,80	1677,11
153794,36	153794,36	153794,36
245981962	251885529	257930781,9
14257607	14756622,9	15273104,72
34914065	35752002,5	36610050,52
196810291	201376904	206047626,7
127926689	130894987	133930957,3
127926689	130894987	133930957,3

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.15 για την καθαρή ταμειακή ροή και το αρχικό κόστος της επένδυσης (capital investment: 538.824.000 US \$), υπολογίζεται η ΚΠΑ σε τιμές 2010 για τιμές προεξοφλητικών επιτοκίων από 5% έως 15%, με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Πίνακας 6.16: ΚΠΑ συναρτήσει του επιτοκίου προεξόφλησης για το επενδυτικό σχέδιο 3 (προϊόν συμπύκνωμα F)

επιτόκιο	5%	6%	7%	8%
Καθαρή Παρούσα Αξία	\$799.624.071,27	\$675.342.339,00	\$567.429.317,34	\$473.350.837,48

9%	10%	11%	12%	13%
\$391.006.851,62	\$318.651.386,58	\$254.828.143,86	\$198.318.534,57	\$148.099.625,51

14%	15%
\$103.310.007,33	\$63.222.012,93

Επενδυτικό σχέδιο 4 – προϊόν πώλησης: συμπύκνωμα F(PGE)

Πίνακας 6.17: Ταμειακές εισροές – εκροές όταν το προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα F(PGE)
(υπολογίζονται τα μέταλλα Pd και Pt).

χρόνος λειτουργίας	1	2	3	4
US \$/t	1048,91	1074,08	1099,86	1126,25
πωλήσεις/έτος	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
Έσοδα	161316442,1	165188036,8	169152549,6	173212210,8
Κόστος Εργατικών	7416175,25	7675741,384	7944392,332	8222446,064
Λειτουργικό Κόστος	22248525,75	22782490,37	23329270,14	23889172,62
Εισόδημα προ φόρων	131651741,1	134729805	137878887,2	141100592,1
Εισόδημα μετά φόρων	85573631,75	87574373,25	89621276,66	91715384,9
Καθαρή ταμειακή ροή	85573631,75	87574373,25	89621276,66	91715384,9

5	6	7	8	9
1153,28	1180,96	1209,31	1238,33	1268,05
153794,36	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
177369303,9	181626167,2	185985195,2	190448839,9	195019612
8510231,676	8808089,785	9116372,927	9435445,98	9765686,589
24462512,76	25049613,07	25650803,78	26266423,07	26896817,23
144396559,5	147768464,3	151218018,5	154746970,8	158357108,2
93857763,64	96049501,82	98291712,02	100585531	102932120,3
93857763,64	96049501,82	98291712,02	100585531	102932120,3

10	11	12	13	14
1298,48	1329,65	1361,56	1394,24	1427,7
153794,36	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
199700082,7	204492884,7	209400713,9	214426331,1	219572563
10107485,62	10461247,62	10827391,28	11206349,98	11598572,23
27542340,84	28203357,02	28880237,59	29573363,29	30283124,01
162050256,3	165828280,1	169693085,1	173646617,8	177690866,8
105332666,6	107788382,1	110300505,3	112870301,6	115499063,4
105332666,6	107788382,1	110300505,3	112870301,6	115499063,4

15	16	17	18	19
1461,96	1497,05	1532,98	1569,77	1607,44
153794,36	153794,36	153794,36	153794,36	153794,36
224842304,5	230238519,9	235764244,3	241422586,2	247216728,3
12004522,25	12424680,53	12859544,35	13309628,4	13775465,4
31009918,99	31754157,04	32516256,81	33296646,98	34095766,5
181827863,3	186059682,3	190388443,2	194816310,8	199345496,4
118188111,1	120938793,5	123752488,1	126630602	129574572,6
118188111,1	120938793,5	123752488,1	126630602	129574572,6

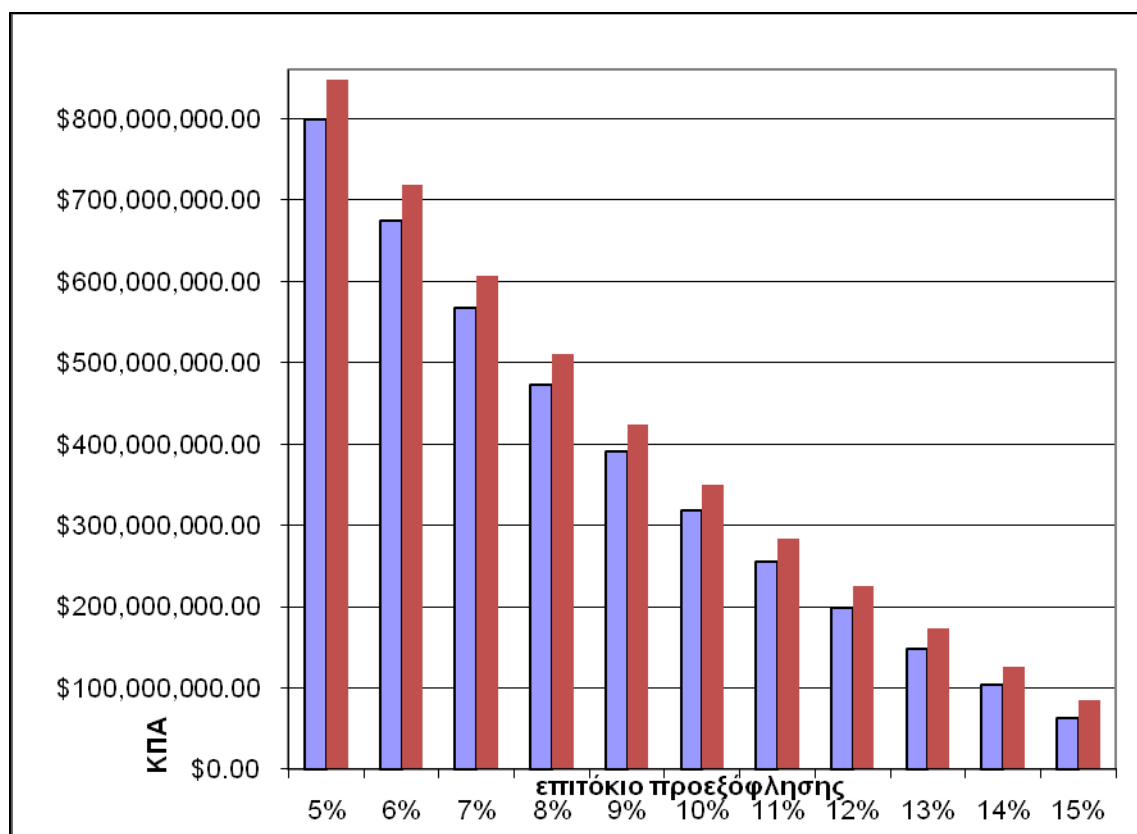
20	21	22
1646,02	1685,53	1725,98
153794,36	153794,36	153794,36
253149929,7	259225528,1	265446940,7
14257606,69	14756622,92	15273104,72
34914064,9	35752002,46	36610050,52
203978258,2	208716902,7	213563785,5
132585867,8	135665986,7	138816460,6
132585867,8	135665986,7	138816460,6

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.17 για την καθαρή ταμειακή ροή και το αρχικό κόστος της επένδυσης (capital investment: 538.824.000 US \$), υπολογίζεται η ΚΠΑ σε τιμές 2010 για τιμές προεξοφλητικών επιτοκίων από 5% έως 15%, με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Πίνακας 6.18: ΚΠΑ συναρτήσει του επιτοκίου προεξόφλησης για το επενδυτικό σχέδιο 4 (προϊόν συμπύκνωμα F(PGE))

επιτόκιο	5%	6%	7%	8%
Καθαρή Παρούσα Αξία	\$848.039.796,79	\$719.250.950,78	\$607.425.238,76	\$509.936.386,98

9%	10%	11%	12%	13%
\$424.608.029,99	\$349.630.752,03	\$283.495.344,32	\$224.938.949,81	\$172.901.479,55
14%	15%			
\$126.490.239,59	\$84.951.138,95			



Διάγραμμα 6.2: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μεταβολής της ΚΠΑ συναρτήσει του επιτοκίου προεξόφλησης. Οι κατακόρυφες στήλες μπλε χρώματος αφορούν το επενδυτικό σχέδιο 3 (προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα F). Οι κατακόρυφες στήλες κόκκινου χρώματος αφορούν το επενδυτικό σχέδιο 4 (προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα F(PGE)).

Επενδυτικό σχέδιο 5 – προϊόν πώλησης: συμπύκνωμα EX (Προδιαγραφών της Ελληνικός Χρυσός)

Πίνακας 6.19: Ταμειακές εισροές – εκροές όταν το προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα EX
(ΔΕΝ υπολογίζονται τα μέταλλα Pd και Pt).

χρόνος λειτουργίας	1	2	3	4
US \$/t	1245,67	1275,56	1306,17	1337,52
πωλήσεις/έτος	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
Έσοδα	154758702,4	158472911,3	162276261,1	166170891,4
Κόστος Εργατικών	7416175,25	7675741,384	7944392,332	8222446,064
Λειτουργικό Κόστος	22248525,75	22782490,37	23329270,14	23889172,62
Εισόδημα προ φόρων	125094001,4	128014679,5	131002598,7	134059272,7
Εισόδημα μετά φόρων	81311100,91	83209541,68	85151689,13	87138527,27
Καθαρή ταμειακή ροή	81311100,91	83209541,68	85151689,13	87138527,27

5	6	7	8	9
1369,62	1402,49	1436,15	1470,62	1505,92
124237,32	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
170158992,8	174242808,6	178424636	182706827,3	187091791,1
8510231,676	8808089,785	9116372,927	9435445,98	9765686,589
24462512,76	25049613,07	25650803,78	26266423,07	26896817,23
137186248,4	140385105,8	143657459,3	147004958,2	150429287,3
89171061,43	91250318,75	93377348,56	95553222,85	97779036,76
89171061,43	91250318,75	93377348,56	95553222,85	97779036,76

10	11	12	13	14
1542,06	1579,07	1616,97	1655,77	1695,51
124237,32	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
191581994,1	196179962	200888281,1	205709599,8	210646630,2
10107485,62	10461247,62	10827391,28	11206349,98	11598572,23
27542340,84	28203357,02	28880237,59	29573363,29	30283124,01
153932167,7	157515357,4	161180652,2	164929886,6	168764934
100055909	102384982,3	104767423,9	107204426,3	109697207,1
100055909	102384982,3	104767423,9	107204426,3	109697207,1

15	16	17	18	19
1736,21	1777,87	1820,54	1864,24	1908,98
124237,32	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
215702149,3	220879000,9	226180097	231608419,3	237167021,3
12004522,25	12424680,53	12859544,35	13309628,4	13775465,4
31009918,99	31754157,04	32516256,81	33296646,98	34095766,5
172687708,1	176700163,4	180804295,8	185002143,9	189295789,4
112247010,3	114855106,2	117522792,3	120251393,5	123042263,1
112247010,3	114855106,2	117522792,3	120251393,5	123042263,1

20	21	22
1954,79	2001,71	2049,75
124237,32	124237,32	124237,32
242859029,9	248687646,6	254656150,1
14257606,69	14756622,92	15273104,72
34914064,9	35752002,46	36610050,52
193687358,3	198179021,2	202772994,9
125896782,9	128816363,8	131802446,7
125896782,9	128816363,8	131802446,7

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.19 για την καθαρή ταμειακή ροή και το αρχικό κόστος της επένδυσης (capital investment: 538.824.000 US \$), υπολογίζεται η ΚΠΑ σε τιμές 2010 για τιμές προεξοφλητικών επιτοκίων από 5% έως 15%, με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Πίνακας 6.20: ΚΠΑ συναρτήσει του επιτοκίου προεξόφλησης για το επενδυτικό σχέδιο 5 (προϊόν συμπύκνωμα EX)

επιτόκιο	5%	6%	7%	8%
Καθαρή Παρούσα Αξία	\$778.530.361,11	\$656.212.283,22	\$550.003.938,20	\$457.411.285,43

9%	10%	11%	12%	13%
\$376.367.527,10	\$305.154.330,65	\$242.338.449,43	\$186.720.581,28	\$137.293.980,97

14%	15%
\$93.210.869,19	\$53.755.091,16

Επενδυτικό σχέδιο 6 – προϊόν πώλησης: συμπύκνωμα EX (PGE)

Πίνακας 6.21: Ταμειακές εισροές – εκροές όταν το προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα EX
(υπολογίζονται τα μέταλλα Pd και Pt).

χρόνος λειτουργίας	1	2	3	4
US \$/t	1282,38	1313,15	1344,67	1376,94
πωλήσεις/έτος	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
Έσοδα	159319454	163143121,3	167058556,2	171067961,6
Κόστος Εργατικών	7416175,25	7675741,384	7944392,332	8222446,064
Λειτουργικό Κόστος	22248525,8	22782490,37	23329270,14	23889172,62
Εισόδημα προ φόρων	129654753	132684889,6	135784893,8	138956342,9
Εισόδημα μετά φόρων	84275589,7	86245178,22	88260180,95	90321622,89
Καθαρή ταμειακή ροή	84275589,7	86245178,22	88260180,95	90321622,89

5	6	7	8	9
1409,99	1443,83	1478,48	1513,96	1550,3
124237,32	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
175173592,7	179377758,9	183682825,1	188091212,9	192605402
8510231,676	8808089,785	9116372,927	9435445,98	9765686,589
24462512,76	25049613,07	25650803,78	26266423,07	26896817,23
142200848,2	145520056	148915648,4	152389343,9	155942898,2
92430551,35	94588036,42	96795171,46	99053073,51	101362883,8
92430551,35	94588036,42	96795171,46	99053073,51	101362883,8

10	11	12	13	14
1587,5	1625,6	1664,62	1704,57	1745,48
124237,32	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
197227931,7	201961402	206808475,7	211771879,1	216854404,2
10107485,62	10461247,62	10827391,28	11206349,98	11598572,23
27542340,84	28203357,02	28880237,59	29573363,29	30283124,01
159578105,2	163296797,4	167100846,8	170992165,8	174972708
103725768,4	106142918,3	108615550,4	111144907,8	113732260,2
103725768,4	106142918,3	108615550,4	111144907,8	113732260,2

15	16	17	18	19
1787,37	1830,27	1874,2	1919,18	1965,24
124237,32	124237,32	124237,32	124237,32	124237,32
222058909,9	227388323,7	232845643,5	238433938,9	244156353,5
12004522,25	12424680,53	12859544,35	13309628,4	13775465,4
31009918,99	31754157,04	32516256,81	33296646,98	34095766,5
179044468,6	183209486,1	187469842,3	191827663,6	196285121,6
116378904,6	119086166	121855397,5	124687981,3	127585329
116378904,6	119086166	121855397,5	124687981,3	127585329

20	21	22
2012,4	2060,7	2110,16
124237,32	124237,32	124237,32
250016106	256016492,5	262160888,3
14257606,69	14756622,92	15273104,72
34914064,9	35752002,46	36610050,52
200844434,4	205507867,1	210277733,1
130548882,3	133580113,6	136680526,5
130548882,3	133580113,6	136680526,5

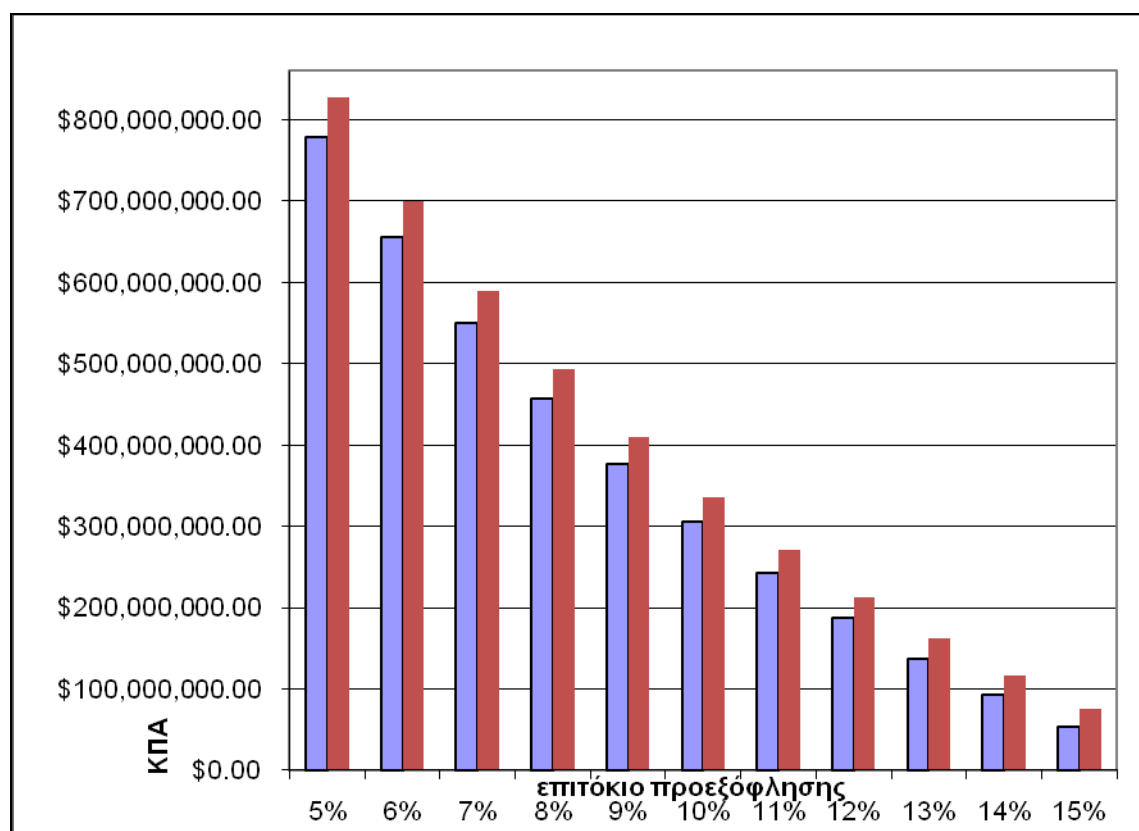
Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 6.21 για την καθαρή ταμειακή ροή και το αρχικό κόστος της επένδυσης (capital investment: 538.824.000 US \$), υπολογίζεται η ΚΠΑ σε τιμές 2010 για τιμές προεξοφλητικών επιτοκίων από 5% έως 15%, με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Πίνακας 6.22: ΚΠΑ συναρτήσει του επιτοκίου προεξόφλησης για το επενδυτικό σχέδιο 6 (προϊόν συμπύκνωμα EX(PGE))

επιτόκιο	5%	6%	7%	8%
Καθαρή Παρούσα Αξία	\$826.872.520,36	\$700.054.177,15	\$589.939.086,99	\$493.941.244,26

9%	10%	11%	12%	13%
\$409.917.649,47	\$336.086.623,86	\$270.962.090,92	\$213.300.547,58	\$162.058.149,32

14%	15%
\$116.355.879,76	\$75.451.200,41



Διάγραμμα 6.3: Συγκριτικό ραβδόγραμμα μεταβολής της ΚΠΑ συναρτήσει του επιτοκίου προεξόφλησης. Οι κατακόρυφες στήλες μπλε χρώματος αφορούν το επενδυτικό σχέδιο 5 (προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα EX). Οι κατακόρυφες στήλες κόκκινου χρώματος αφορούν το επενδυτικό σχέδιο 6 (προϊόν πώλησης είναι το συμπύκνωμα EX(PGE)).

Πέρα από την Καθαρή Παρούσα Αξία (ΚΠΑ), ως μέτρο σύγκρισης διαφορετικών επενδύσεων, υφίσταται και ο Συντελεστής Εσωτερικής Απόδοσης (ΣΕΑ ή IRR= Internal Rate of Return), ο οποίος είναι ένα υπολογιζόμενο επιτόκιο, που εξισώνει τις παρούσες αξίες των εισροών με τις παρούσες αξίες των εκροών. Αν αυτό το επιτόκιο είναι μεγαλύτερο, από το επιτόκιο προεξόφλησης της αγοράς, η επένδυση αξιολογείται ως αποδεκτή, διαφορετικά απορρίπτεται. Ωστόσο ανάμεσα σε διαφορετικές επενδύσεις (βλέπε τις πιο πάνω 6 περιπτώσεις) ως μέτρο αξιολόγησης η ΚΠΑ υπερισχύει του ΣΕΑ. Δηλαδή αν έχουμε δυο επενδύσεις Α και Β με ΚΠΑ 136, ΣΕΑ 25,3% για την 1^η και ΚΠΑ 112, ΣΕΑ 27,2% για τη 2^η, η επένδυση Α είναι προτιμότερη της Β. Το κριτήριο της ΚΠΑ θα πρέπει να προτιμηθεί, γιατί η ΚΠΑ εκφράζει την αύξηση του κεφαλαίου του επενδυτικού φορέα ενώ ο ΣΕΑ δεν σχετίζεται μ' αυτό και επομένως η επένδυση Α είναι η προτιμότερη (Παπαβασιλείου, 2004). Με βάση αυτό το σκεπτικό δεν υπολογίστηκε ο ΣΕΑ στις πιο πάνω 6 περιπτώσεις.

Επομένως, για τη συνηθισμένη τιμή προεξοφλητικού επιτοκίου (10%), στη μεταλλευτική βιομηχανία (Παπαβασιλείου, 2004), η καλύτερη επένδυση, στην περίπτωση των Σκουριών, με βάση τις εν λόγω προδιαγραφές των προϊόντων (συμπυκνώματα) και τις υποθέσεις οικονομικού χαρακτήρα, είναι η περίπτωση – επενδυτικό σχέδιο 4 (προϊόν: συμπύκνωμα F συμπεριλαμβανομένου των PGE) (πιν. 6.23). Στον ίδιο πίνακα φαίνεται καθαρά ότι η ανάκτηση των PGE (στην προκειμένη περίπτωση Pd και Pt) συμβάλλει στη σημαντική αύξηση της ΚΠΑ και άρα στη βιωσιμότητα της επένδυσης.

Πίνακας 6.23: ΚΠΑ για επιτόκιο προεξόφλησης ίσο με 10%, ανάλογα με το επενδυτικό σχέδιο. Στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται η αύξηση της ΚΠΑ λόγω της πρόσθετης ανάκτησης των Pd & Pt

Επενδυτικό σχέδιο – προϊόν πώλησης	ΚΠΑ για επιτόκιο προεξόφλησης ίσο με 10%	Αύξηση ΚΠΑ λόγω παράλληλης ανάκτησης των PGE (Pd & Pt)
1 – INT	15.145.486,18 US \$	---
2 – INT(PGE)	36.913.248,59 US \$	+ 21.767.762,41 US \$
3 – F	318.651.386,58 US \$	---
4 – F(PGE)	349.630.752,03 US \$	+ 30.979.365,55 US \$
5 – EX	305.154.330,65 US \$	---
6 – EX(PGE)	336.086.623,86 US \$	+ 30.932.293,19 US \$

6.3.4 Ευαισθησία της Καθαρής Παρούσας Αξίας (Κ.Π.Α.) ως προς τις τιμές των μετάλλων: Cu και Au.

Γενικά

Για τον υπολογισμό της Κ.Π.Α. στα επενδυτικά σχέδια που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες αποπληθωρισμένες τιμές των μετάλλων Cu, Au, Pd και Pt, σύμφωνα με τα στοιχεία της τελευταίας δεκαετίας (2001 – 2010). Παρόλα αυτά, είναι σκόπιμο να δειχθεί η ευαισθησία της Κ.Π.Α. για διαφορετικές τιμές μετάλλων, προκειμένου να εκτιμηθεί η ευαισθησία της επένδυσης στη διακύμανση των τιμών τους. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι οι τιμές των μετάλλων διαμορφώνονται όχι μόνο με βάση το ισοζύγιο ζήτησης – προσφοράς, αλλά και βάση των διεθνών σχέσεων, γεωπολιτικών ανακατατάξεων και οικονομικών καταστάσεων τόσο σε τοπικό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο. Η Κ.Π.Α. υπολογίστηκε με εφαρμογή της οικονομικής συνάρτησης NPV του Microsoft Excel.

Ευαισθησία της Κ.Π.Α. ως προς την τιμή του Cu

Εξετάζουμε τέσσερα σενάρια ως προς την ευαισθησία της Κ.Π.Α. σχετικά με την τιμή του Cu. Τα τέσσερα υποθετικά σενάρια περιλαμβάνουν τα οικονομοτεχνικά δεδομένα, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 6.3.3. Αυτό που αλλάζει κάθε φορά επηρεάζοντας την τιμή πώλησης του συμπυκνώματος και τελικά την Κ.Π.Α. είναι η τιμή του Cu. Η τελευταία παίρνει τις εξής τιμές: 0,5 US \$/lb, 1 US \$/lb, 1,5 US \$/lb και 2,17 US \$/lb ή 1,1 US \$/kg, 2,2 US \$/kg, 3,31 US \$/kg και 5,03 US \$/kg αντιστοίχως (1 lb = 0,45359 kg). Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται οι αρχικές τιμές πώλησης των συμπυκνωμάτων (1^{ος} χρόνος λειτουργίας μεταλλείου) ανάλογα με το επενδυτικό σχέδιο (τύπος συμπυκνώματος προς πώληση) και την τιμή του χαλκού. Για τον υπολογισμό της καθαρής αξίας των συμπυκνωμάτων ακολουθήθηκε το σκεπτικό των παραγράφων 6.3.1, 6.3.2 και 6.3.3. Το μόνο που αλλάζει κάθε φορά είναι η τιμή του Cu.

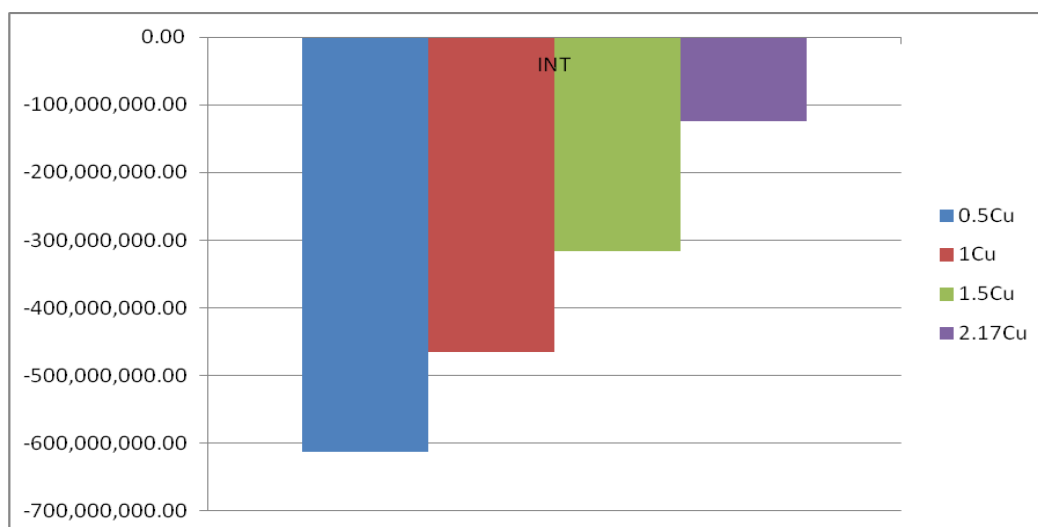
Πίνακας 6.24: Ευαισθησία τιμής πώλησης συμπυκνώματος, ως προς την τιμή του Cu.

Τιμή Cu (US \$/ lb)	INT	INT(PGE)	F	F(PGE)	EX	EX(PGE)
0,5	82,69	100,75	403,57	434,81	483,23	521,87
1	238,38	256,44	592,99	624,23	717,75	756,39
1,5	395,48	413,54	784,14	815,37	954,4	993,04
2,17	598,13	615,28	1019,21	1048,99	1245,67	1282,38

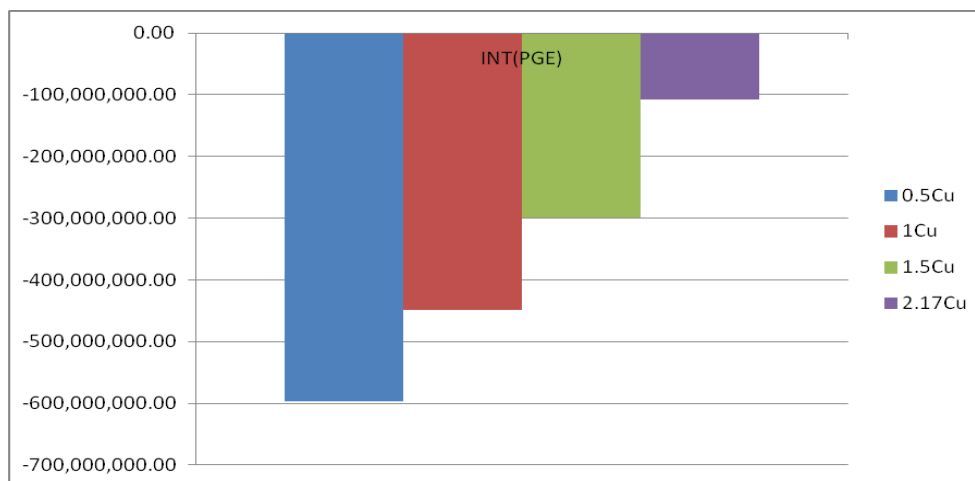
Σύμφωνα με τις αρχικές τιμές πώλησης των συμπυκνωμάτων, για τις επιλεγμένες τιμές πώλησης του Cu και για τα έξι διαφορετικά επενδυτικά σχέδια (βλέπε τύπο συμπυκνώματος προς πώληση), υπολογίστηκε η Κ.Π.Α. με επιτόκιο προεξόφλησης 14%. Το επιτόκιο προεξόφλησης χωρίς την υπερτίμηση (premium) του ρίσκου, μαζί με το επιτόκιο προεξόφλησης που περιλαμβάνει όλες τις υπερτιμήσεις του ρίσκου / αβεβαιότητας, τα οποία συνδέονται με την κατάσταση της αγοράς σε μια χώρα, τη μεταλλευτική βιομηχανία αυτή καθ' αυτή, και την περιοχή όπου υλοποιείται η επένδυση, σ' ό,τι αφορά την Ελλάδα, και συγκεκριμένα τις Σκουριές, ανέρχεται στο 18,1% ή μετά την αφαίρεση των φόρων (35%) ανέρχεται τελικά στο $0,75 \cdot 18,1\% = 13,6\% \approx 14\%$ (Κιούσης και Παπαβασιλείου 2005). Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η Κ.Π.Α. για κάθε επενδυτικό σχέδιο (τύπο συμπυκνώματος) και τιμή του Cu, με επιτόκιο προεξόφλησης 14%, που θεωρείται το δυσμενέστερο σενάριο.

Πίνακας 6.25: Κ.Π.Α. σε US \$ ανάλογα με τον τύπο του συμπυκνώματος και την τιμή του Cu, με επιτόκιο προεξόφλησης 14%.

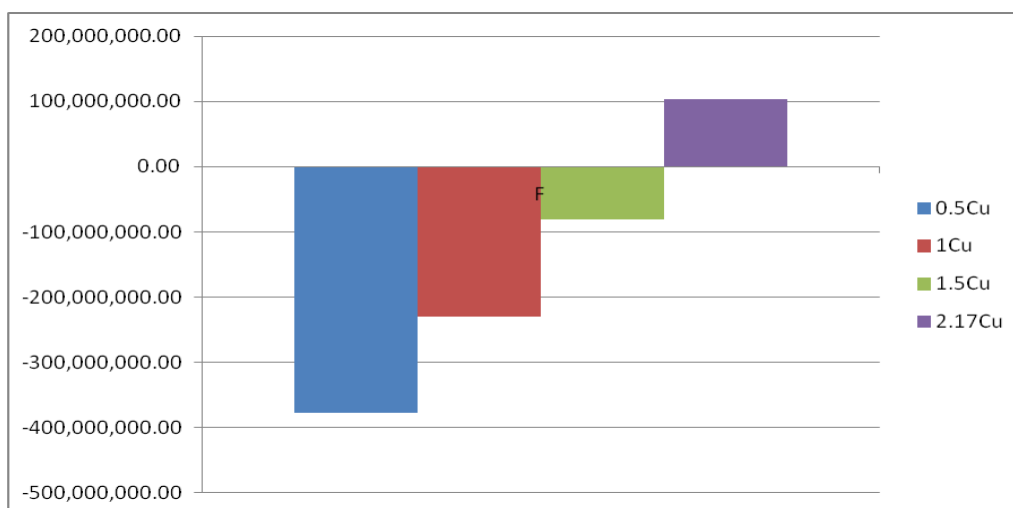
Τιμή Cu \$/ lb	INT	INT(PGE)	F	F(PGE)	EX	EX(PGE)
0,5	-613.362.742,88	-596.210.825,52	-377.184.207,64	-352.802.037,41	-387.494.166,48	-363.132.324,79
1	-465.501.058,87	-448.349.141,52	-229.345.837,49	-204.963.667,26	-239.633.423,38	-215.271.581,69
1.5	-316.300.271,68	-299.148.354,33	-80.157.238,32	-55.782.872,89	-90.429.752,68	-66.067.910,99
2,17	-123.839.803,68	-107.552.130,22	103.310.007,33	126.490.239,59	93.210.869,19	116.355.879,76



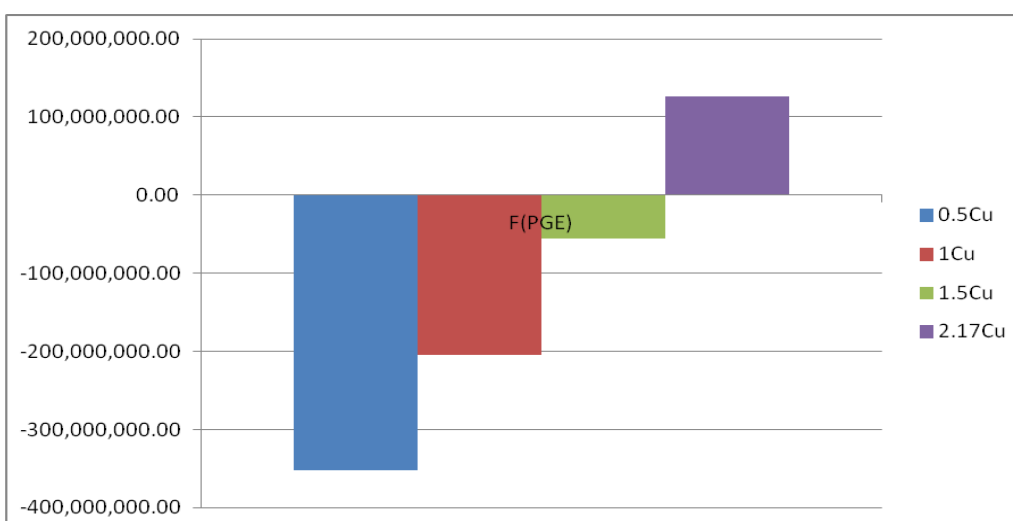
Διάγραμμα 6.4: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Cu για το συμπύκνωμα INT και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



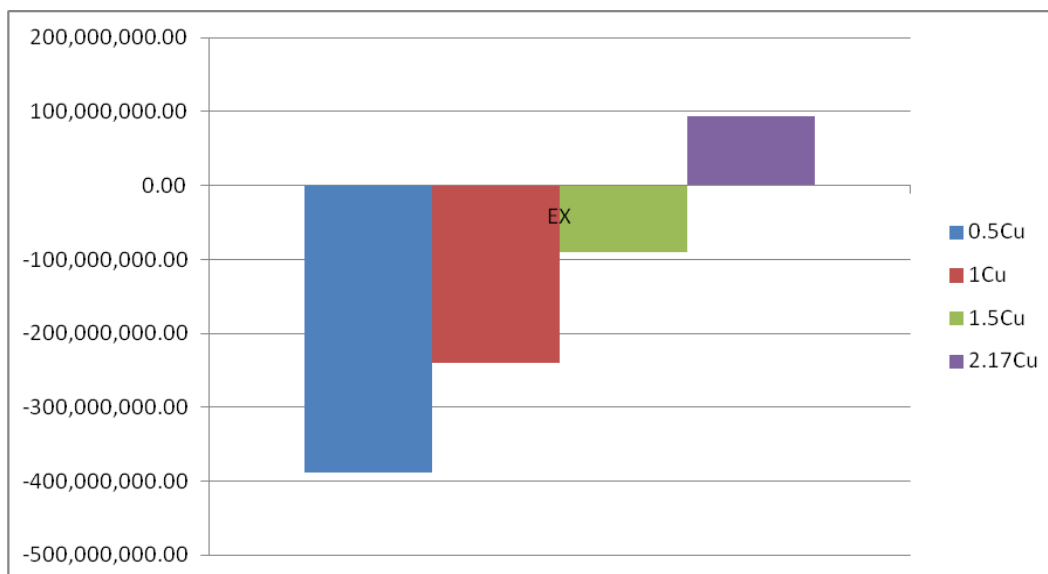
Διάγραμμα 6.5: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Cu για το συμπύκνωμα INT(PGE) και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



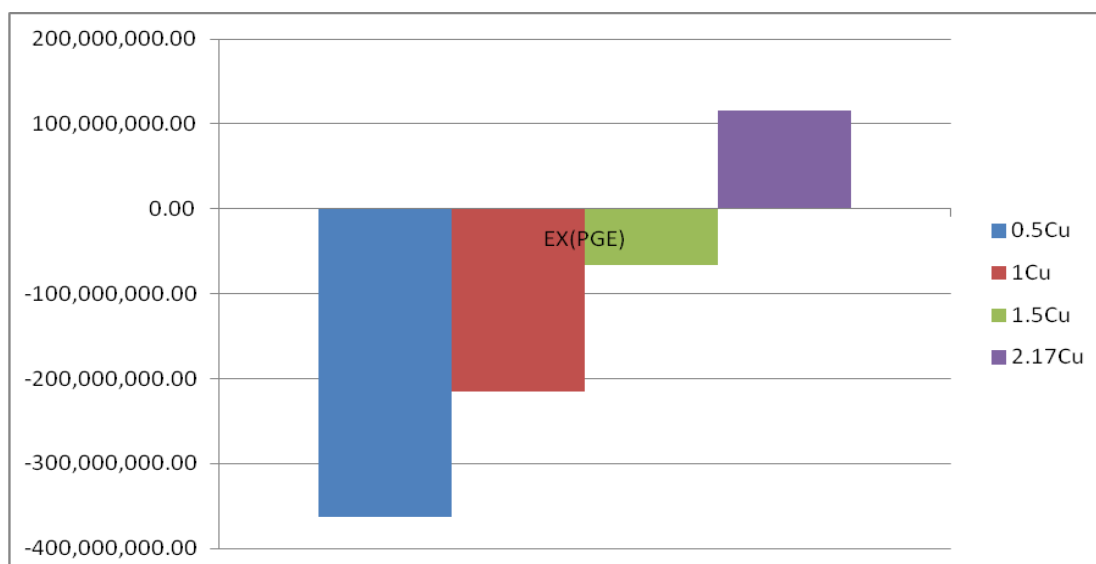
Διάγραμμα 6.6: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Cu για το συμπύκνωμα F και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



Διάγραμμα 6.7: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Cu για το συμπύκνωμα F(PGE) και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



Διάγραμμα 6.8: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Cu για το συμπύκνωμα EX και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



Διάγραμμα 6.9: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Cu για το συμπύκνωμα EX(PGE) και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.

Εναισθησία της Κ.Π.Α. ως προς την τιμή του Au

Εξετάζουμε τρία σενάρια ως προς την εναισθησία της Κ.Π.Α. σχετικά με την τιμή του Au. Τα τρία υποθετικά σενάρια περιλαμβάνουν τα οικονομοτεχνικά δεδομένα, όπως αυτά παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 6.3.3. Αυτό που αλλάζει κάθε φορά επηρεάζοντας την τιμή πώλησης του συμπυκνώματος και τελικά την Κ.Π.Α. είναι η τιμή του Au. Η τελευταία παίρνει τις εξής υποθετικές τιμές: 250 US \$/oz, 450 US \$/oz και 658,97 US \$/oz ή 8038,59 US \$/kg, 14469,45 US \$/kg και 22070,42 US \$/kg αντιστοίχως (1 oz = 0,0311 kg). Στον ακόλουθο

πίνακα φαίνονται οι αρχικές τιμές πώλησης των συμπτυκνωμάτων (1^{ος} χρόνος λειτουργίας μεταλλείου) ανάλογα με το επενδυτικό σχέδιο (τύπος συμπτυκνώματος προς πώληση) και την τιμή του χρυσού. Για τον υπολογισμό της καθαρής αξίας των συμπτυκνωμάτων ακολουθήθηκε το σκεπτικό των παραγράφων 6.3.1, 6.3.2 και 6.3.3. Το μόνο που αλλάζει κάθε φορά είναι η τιμή του Au.

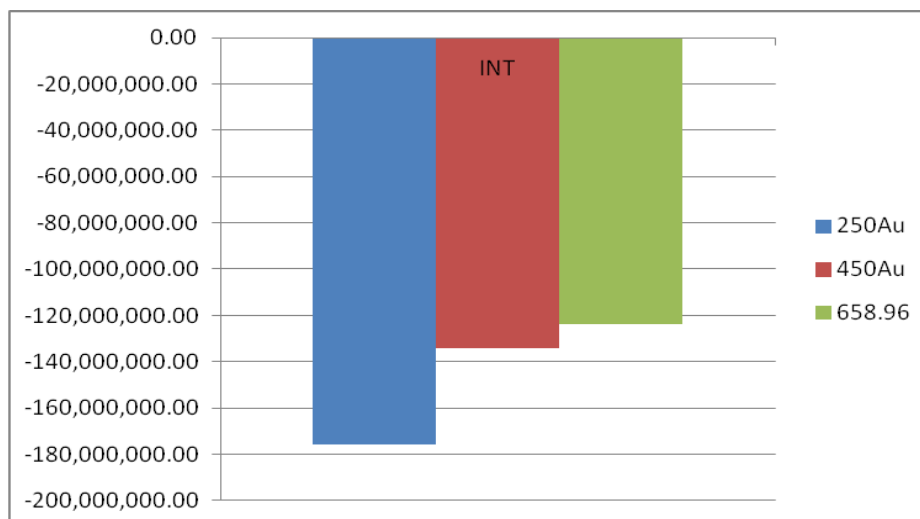
Πίνακας 6.26: Ευαισθησία της τιμής πώλησης συμπτυκνώματος, ως προς την τιμή του Au.

Τιμή Au (US \$/ oz)	INT	INT(PGE)	F	F(PGE)	EX	EX(PGE)
250	543,44	561,49	782,18	813,41	955,21	993,84
450	587,19	605,25	918,81	950,05	1122,9	1161,53
658,97	598,13	615,28	1019,21	1048,91	1245,67	1282,38

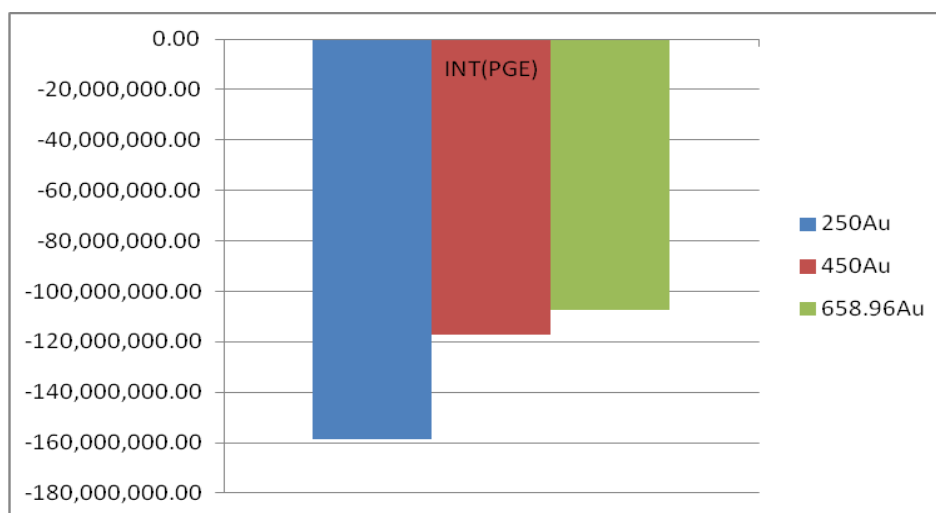
Σύμφωνα με τις αρχικές τιμές πώλησης των συμπτυκνωμάτων, για τις επιλεγμένες τιμές πώλησης του Au και για τα έξι διαφορετικά επενδυτικά σχέδια (βλέπε τύπο συμπτυκνώματος προς πώληση), υπολογίστηκε η Κ.Π.Α. με επιτόκιο προεξόφλησης 14% (για την επιλογή της τιμής του επιτοκίου βλέπε την προηγούμενη παράγραφο).

Πίνακας 6.27: Κ.Π.Α. ανάλογα με τον τύπο του συμπτυκνώματος και την τιμή του Au, με επιτόκιο προεξόφλησης 14%.

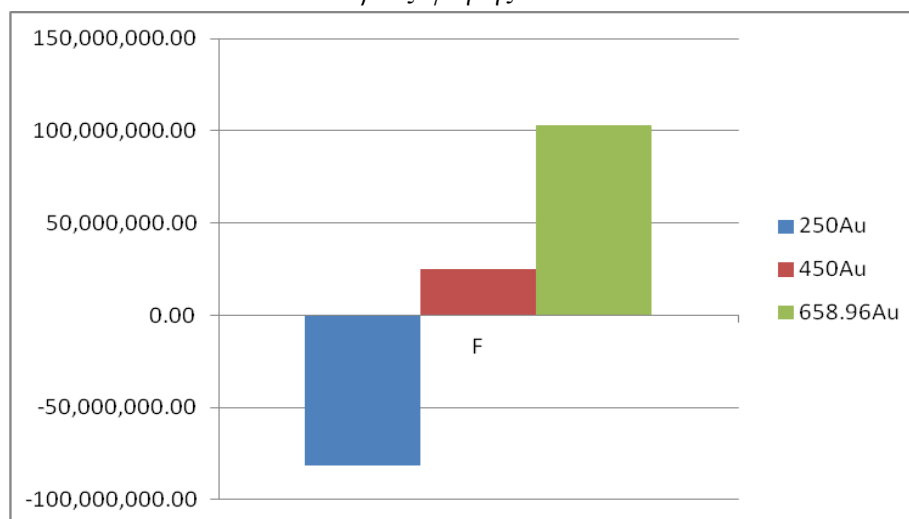
Τιμή Au \$/ oz	INT	INT(PGE)	F	F(PGE)	EX	EX(PGE)
250	-175.779.912,22	-158.637.492,05	-81.686.977,55	-57.312.612,12	-89.919.061,90	-65.563.525,03
450	-134.229.724,82	-117.077.807,47	24.949.895,61	49.332.065,83	15.806.539,37	40.162.076,23
658,9	-123.839.803,68	-107.552.130,22	103.310.007,33	126.490.239,59	93.210.869,19	116.355.879,76



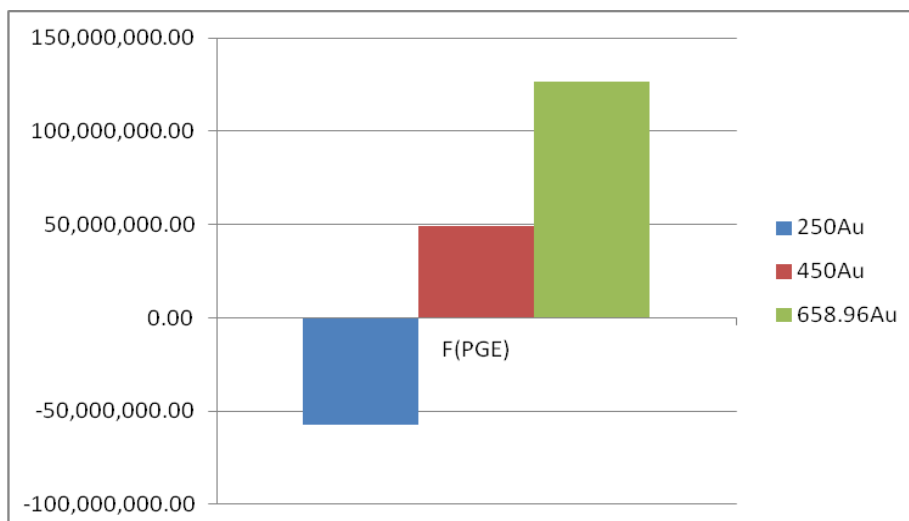
Διάγραμμα 6.10: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Au για το συμπύκνωμα INT και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



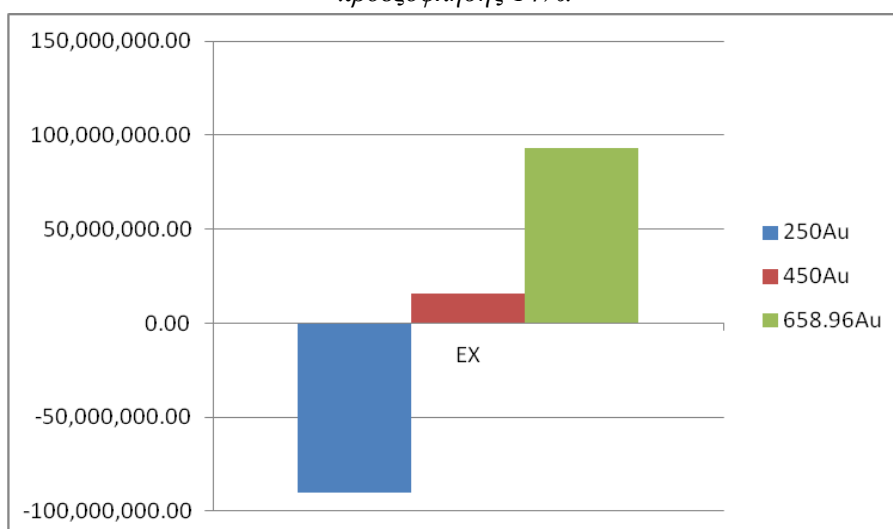
Διάγραμμα 6.11: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Au για το συμπύκνωμα INT(PGE) και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



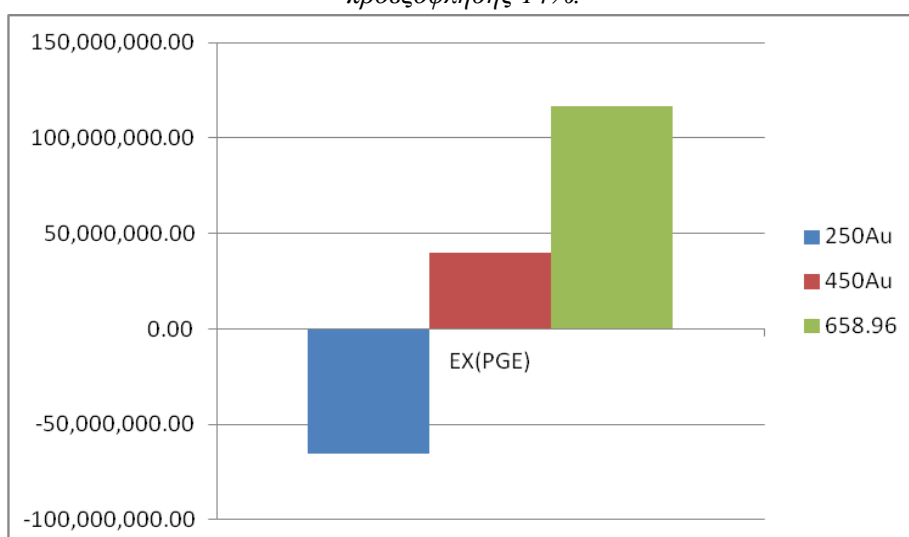
Διάγραμμα 6.12: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Au για το συμπύκνωμα F και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



Διάγραμμα 6.13: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Au για το συμπύκνωμα F(PGE) και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



Διάγραμμα 6.14: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Au για το συμπύκνωμα EX και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.



Διάγραμμα 6.15: Μεταβολή Κ.Π.Α. ανάλογα με την τιμή του Au για το συμπύκνωμα EX(PGE) και επιτόκιο προεξόφλησης 14%.

Συμπεράσματα σχετικά με την ευαισθησία της Κ.Π.Α. για επιτόκιο προεξόφλησης 14%

Τα επενδυτικά σχέδια 1 και 2, που έχουν ως προϊόν πώλησης τα συμπυκνώματα INT και INT(PGE) αντιστοίχως, απορρίπτονται καθ' ολοκληρία, ανεξάρτητα από την τιμή πώλησης του χαλκού και του χρυσού. Αντίθετα, τα επενδυτικά σχέδια 3, 4, 5 και 6, που έχουν ως προϊόντα πώλησης τα συμπυκνώματα F, F(PGE), EX και EX(PGE) αντιστοίχως γίνονται αποδεκτά με τιμή Cu = 2,17 US \$/lb και τιμή Au = 450 ή καλύτερα 658,96 US \$/oz.

Κεφάλαιο 7^ο: Συμπεράσματα – Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

7.1.1 Προέλευση μετάλλων

Τα συμπεράσματα, αναφορικά με την προέλευση των μετάλλων στα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου, βασίζονται τόσο στα δεδομένα της παρούσας διατριβής, όσο και στα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.

α) Το μητρικό μάγμα (parental magma) θεωρείται ότι είναι ένα αλκαλικό μάγμα, στο οποίο υπάρχει συμβολή από βασαλτικό μάγμα, που προκύπτει από μερική τήξη (partial melt) του ανώτερου μανδύα (ασθενόσφαιρα), χαρακτηρίζεται από οξειδωτικές συνθήκες (υψηλή μερική πίεση του O₂) και είναι εμπλουτισμένο με H₂O (έως 5 wt%), CO₂, S, Cu, Cr, Co, Ni, Au και PGE.

β) Η μερική τήξη, στον ανώτερο μανδύα, προκαλείται από την ενυδάτωση (hydration) της υπερκείμενης μανδουακής, ασθενοσφαιρικής σφήνας (asthenospheric mantle wedge), και την επακόλουθη ταπείνωση του σημείου τήξης της, λόγω της υποβύθισης της υποκείμενης ωκεάνιας λιθοσφαιρικής πλάκας (subducting oceanic lithospheric slab), η οποία υφίσταται αφυδάτωση (dehydration) και καθίσταται δύστηκτη (infusible).

γ) Ο εμπλουτισμός του μητρικού οξειδωτικού, αλκαλικού μάγματος στα παραπάνω στοιχεία προκαλείται με την ενσωμάτωση σ' αυτό (ανάμιξη) αναγωγικού θείουχου τήγματος, είτε κάτω από τη λιθόσφαιρα, είτε κατά την άνοδό του μέσα στο φλοιό πριν την τελική του τοποθέτηση. Το θειούχο τήγμα είναι εμπλουτισμένο σε χαλκόφιλα στοιχεία, όπως ο Cu, ο Au και τα PGE, από τη φύση του. Η ανάμιξη βοηθά στην απόθεση των χαλκόφιλων στοιχείων κυρίως με τη μορφή θειούχων ορυκτών. Επίσης, είναι πιθανό, σε κάποιες περιπτώσεις, τα περιβάλλοντα των διεισδύσεων πετρώματα, να συνεισφέρουν σ' αυτά τα στοιχεία, ιδίως αν είναι βασικής (π.χ. ανδεσιτικοί βασάλτες, γάββροι, μεταβασίτες όπως αμφιβολίτες) ή και υπερβασικής σύστασης (π.χ. βασάλτες, περιδοτίτες, σερπεντινίτες).

δ) Η αφομοίωση υλικού από το φλοιό, αλλά και η κλασματική κρυστάλλωση, έχει σαν αποτέλεσμα την εξέλιξη του αρχικού μάγματος προς όξινο, ασβεσταλκαλικό και την μεταβολή των περισσότερων γεωχημικών χαρακτηριστικών του, με εξαίρεση, συνήθως, τις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ανταγωνιστικών στοιχείων (Ti, V, Cr, Co & Ni) λόγω της παρουσίας χρωμιούχου μαγνητίτη και νικελιούχου ή/και κοβαλτιούχου σιδηροπυρίτη στα περιφερειακά τμήματα των κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου.

ε) Οι οξειδωτικές συνθήκες στο μαγματικό θάλαμο, απ' όπου ξεκινούν οι πορφυρικές διεισδύσεις, πρέπει να είναι ισχυρές, ώστε ν' απελευθερωθούν τα χαλκόφιλα στοιχεία από τα θειούχα και να μεταφερθούν με τη μορφή σύμπλοκων από τα υδροθερμικά ρευστά. Η αλλαγή στις φυσικοχημικές συνθήκες (π.χ. αλλαγή στο pH, στη μερική πίεση του O₂, στις συγκεντρώσεις των ριζών) και κυρίως στη θερμοκρασία προκαλεί την απόθεση των μετάλλων.

7.1.2 Ανάκτηση μετάλλων

Οι μελέτες ανάκτησης των μετάλλων Au, Pd και Pt, σε εργαστηριακή κλίμακα, ήταν επιτυχείς για όλα τα συμπυκνώματα χαλκοπυρίτη ανεξάρτητα από το πορφυρικό κοίτασμα προέλευσης. Τα ποσοστά ανάκτησης κυμάνθηκαν σε υψηλά επίπεδα, όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 7.1: Ποσοστά ανάκτησης μετάλλων ανά συμπύκνωμα.

	Au σε %		Pd σε %		Pt σε %	
	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories	Παν/μιο Αθηνών	Acme Laboratories
INT ¹	98,45	98,32	85,72	87,33	-----	-----
F ¹	96,58	----	97,66	----	99,03	----
E ²	93,39	92,66	96,97	96,38	97,65	96,35
M ³	97,16	97,09	91,25	91,81	94,89	95,16
O ⁴	98,53	98,61	98,06	98,32	99,17	99,55

¹ Συμπυκνώματα από το κοίτασμα των Σκουριών

² Συμπυκνώμα από το κοίτασμα Elatsite (Βουλγαρία)

³ Συμπυκνώμα από το κοίτασμα Mamut (Μαλαισία)

⁴ Συμπυκνώμα από το κοίτασμα Ok Tedi (Παπούα – Νέα Γουινέα)

Η ανάκτηση των μετάλλων περιλαμβάνει ένα πρώτο στάδιο οξειδωτικής φρύξης των συμπυκνωμάτων επίπλευσης και ένα δεύτερο στάδιο οξειδωτικής εκχύλισης των φρυγμένων, πλέον, συμπυκνωμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο:

7.1.3 Βιώσιμη ανάπτυξη

Παράλληλα, αναφορικά με το κοίτασμα των Σκουριών, η τεχνοοικονομική ανάλυση (βασισμένη στον υπολογισμό της Καθαρής Παρούσας Αξίας) έδειξε, ότι η εκμετάλλευσή του είναι βιώσιμη, με την προϋπόθεση ότι τα προϊόντα πώλησης είναι ένα από τα συμπυκνώματα F, F(PGE), EX και EX(PGE), η τιμή του Cu είναι 2,17 US \$/lb, ενώ του Au είναι 450 ή καλύτερα 659 US \$/oz. Το επιτόκιο προεξόφλησης έχει υπολογιστεί στο 14% και περιλαμβάνει όλες τις αβεβαιότητες.

Πίνακας 7.2: Κ.Π.Α. σε US \$ ανάλογα με τον τύπο του συμπυκνώματος και την τιμή του Cu, με επιτόκιο προεξόφλησης 14%.

Τιμή Cu \$/ lb	INT	INT(PGE)	F	F(PGE)	EX	EX(PGE)
0,5	-613.362.742,88	-596.210.825,52	-377.184.207,64	-352.802.037,41	-387.494.166,48	-363.132.324,79
1	-465.501.058,87	-448.349.141,52	-229.345.837,49	-204.963.667,26	-239.633.423,38	-215.271.581,69
1.5	-316.300.271,68	-299.148.354,33	-80.157.238,32	-55.782.872,89	-90.429.752,68	-66.067.910,99
2,17	-123.839.803,68	-107.552.130,22	103.310.007,33	126.490.239,59	93.210.869,19	116.355.879,76

Πίνακας 7.3: Κ.Π.Α. ανάλογα με τον τύπο του συμπυκνώματος και την τιμή του Au, με επιτόκιο προεξόφλησης 14%.

Τιμή Au \$/ oz	INT	INT(PGE)	F	F(PGE)	EX	EX(PGE)
250	-175.779.912,22	-158.637.492,05	-81.686.977,55	-57.312.612,12	-89.919.061,90	-65.563.525,03
450	-134.229.724,82	-117.077.807,47	24.949.895,61	49.332.065,83	15.806.539,37	40.162.076,23
658,9	-123.839.803,68	-107.552.130,22	103.310.007,33	126.490.239,59	93.210.869,19	116.355.879,76

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι όλα τα δεδομένα των πινάκων 7.2 και 7.3 βασίζονται σε μετρήσεις και μεθόδους εργαστηριακής κλίμακας.

7.2 Προτάσεις

Όπως διαπιστώθηκε στην παρούσα εργασία, ο Au, το Pd και ο Pt μπορούν ν' ανακτηθούν σε υψηλά ποσοστά από τα συμπυκνώματα χαλκοπυρίτη με μια μεθοδολογία σχετικά εύκολη στην εφαρμογή της και φιλική προς το περιβάλλον, υπό προϋποθέσεις: μεταφορά και διαχείριση οξέων υπό συνθήκες ασφαλείας, ανακύκλωση και εξουδετέρωση των αποβλήτων, χρησιμοποίηση του παραγόμενου SO₂ κατά τη φρύξη στην παρασκευή H₂SO₄.

Προτείνεται η μελέτη αυτής της μεθοδολογίας και σε ημιβιομηχανική κλίμακα, για να υπολογιστεί το λειτουργικό της κόστος ως προς την αξία των ανακτώμενων μετάλλων και ως προς την αποτελεσματικότητά της. Με άλλα λόγια πρέπει να μετρηθεί η ποσότητα και το σχετικό κόστος των καταναλισκόμενων αντιδραστηρίων, για την εκχύλιση ορισμένης ποσότητας φρυγμένου συμπυκνώματος, καθώς επίσης και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας που καταναλώνεται στη φρύξη των συμπυκνωμάτων και στη θέρμανση – ανάδευση του διαλύματος εκχύλισης.

Βιβλιογραφία:

1. Abraitis, P.K., Patrick, R.A.D., Kelsall, G.H. and Vaughan, D.J., 2004, Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems, *Mineralogical Magazine*, vol. 68, n.2, p. 343 – 351.
2. Akiyama, Y., 1984, Gold-silver mineralization of the Mamut porphyry copper deposit, Sabah, Malaysia. *Mining Geol.*, 34, 115 –129 (in Japanese with English abstr.).
3. Akiyama, Y., 1987, Ore genesis and conceptual model of ore target criteria of the Mamut porphyry copper deposit, Sabah, Malaysia. *Mining Geol.*, 37, 145–158 (in Japanese with English abstr.).
4. Anderson, A.T., Jr, Wright, T.L., 1972, Phenocrysts and glass inclusions and their bearing on oxidation and mixing of basaltic magmas, Kilauea volcano, Hawaii. *Am. Mineral* 57:188–216.
5. Arcay, D., Tric, E., and Doin, M.P., 2007, Slab surface temperature in subduction zones: Influence of the interplate decoupling depth and upper plate thinning processes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 255, p. 324–338.
6. Arculus, R.J., 1994, Aspects of magma genesis in arcs, *Lithos*, v. 33, n.1-3, p. 189-208.
7. Audétat, A., and Keppler, H., 2005, Solubility of rutile in subduction zone fluids, as determined by experiments in the hydrothermal diamond anvil cell: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 232, p. 393–402.
8. Audétat, A., Pettke, T., Heinrich, C.A., and Bodnar, R.J., 2008, The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions: *Economic Geology*, v. 103, p. 877–908.
9. Auty, R.M. and Mikesell, R.F., 1998, *Sustainable Development in Mineral Economies*. Clarendon Press, Oxford. p. 285.
10. Bacon, C.R., 1989, Crystallization of accessory phases in magmas by local saturation adjacent to phenocrysts, *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 53:1055–1066.
11. Baglin, E.G., 1988, A summary of U.S. Bureau of Mines research on Stillwater complex platinum – palladium ore. Reno Research Center. Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior Reno, Nevada 89512-2295, U.S.A., p. 17.

12. Baker, D.R., 2008, The fidelity of melt inclusions as records of melt composition, *Contributions in Mineralogy and Petrology*, vol. 156: 377–395.
13. Bamford, R.W., 1972, The mount Fubilan (Ok Tedi) porphyry copper deposit, territory of Papua and New Guinea: *Economic Geology*, vol. 67, no. 8, p. 1019 – 1033.
14. Banks, D., Younger, P., Arsenen, R., Iversen, E. and Banks, S., 1997, Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.*, vol. 32, p. 157–174.
15. Barnes, H.L., 1979, Solubilities of ore minerals, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Wiley, p. 404 – 460.
16. Bayer, G., 1975, Formation, dissociation and expansion behavior of platinum group metal oxides (PdO, RuO₂, IrO₂), *Thermochimica Acta*, vol. 11, p. 79 – 88.
17. Becker, K., 2001, Sm-Nd and Rb-Sr isotope geochemistry on the magmatic source of the igneous rocks in the Farallo' n Negro Volcanic Complex, NW Argentina. Diploma Thesis. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 103 p.
18. Behre Dolbear & Company, Inc., 2004, Prefeasibility study of Olympias, Skouries and Stratoni polymetallic properties, Greece, p. 145.
19. Berzina, A.N., Sotnikov, V.I., Ponomarchuk, V.A., Berzina, A.P., Kiseleva, V.Y., 1999a. Temporal periods of formation of Cu–Mo porphyry deposits, Siberia and Mongolia. In: Stanley, C.J. ŽEd., *Mineral Deposits: Processes to Processing. Fifth Biennial SGA Meeting and Tenth Quadrennial IAGOD Meeting* vol. 1. Balkema, Rotterdam, pp. 321–324.
20. Berzina, A.P., Sotnikov, V.I., Berzina, A.N. et al., 1999b. Porphyry Cu–Mo deposits and geodynamic settings, Siberia, Mongolia.. In: Stanley, C.J.ŽEd., *Mineral Deposits: Processes to Processing. Fifth Biennial SGA Meeting and Tenth Quadrennial IAGOD Meeting* vol. 1. Balkema, Rotterdam, pp. 317–320.
21. Berzina, A.P., Sotnikov, V.I., Berzina, A.N., Gimon, V.O. et al., 1999c. Geochemistry of porphyry copper and molybdenum magmatic centres related to different evolution cycles of the Central Asian mobile belt as exemplified by Siberia and Mongolia. *Geochem. Int.* 37 Ž11., 1036–1049
22. Berzina, A.N., Sotnikov, V.I., Economou-Eliopoulos, M., Eliopoulos, D., 2005, Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu-Mo and Mo-Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geol. Rev.* (In press).

23. Berzina, A.N., Sotnikov, V.I., Economou-Eliopoulos, M. and Eliopoulos, D.G., 2007, First finding of merenskyite (Pd,Pt)Te₂ in porphyry Cu-Mo ores in Russia, *Russian Geology and Geophysics*, vol. 48, no. 8, p. 656 – 658.
24. Bodnar, R.J., 1995, Fluid-inclusion evidence for a magmatic source for metals in porphyry copper deposits: *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, v. 23, p. 139–152.
25. Bogdanov., B., 1984, Hydrothermal systems of massive sulphide, porphyry copper and vein deposits of Sredna gora zone in Bulgaria. In: *Proc 6th Symp IAGOD*, Stuttgart, Germany, 1984, p. 63–67.
26. Bogdanov, K., Filipov, A. and Kehayov, R., 2005, Au-Ag-Te-Se minerals in the Elatsite porphyry-copper deposit, Bulgaria, IGCP project 486, field workshop, Kiten, Bulgaria *Geochemistry, mineralogy and petrology*, vol.43, p. 13 – 19.
27. Bourdon, B., Turner, S., and Dosseto, A., 2003, Dehydration and partial melting in subduction zones: Constraints from U-series disequilibria: *Journal of Geophysical Research*, v. 108, B6, doi: 10.1029/2002JB001839.
28. B.REF. – M.T.W.R., 2009, Management of Tailings and Waste Rock in Mining Activities (EC/ 2004a) has been developed under a BREF (Best Available Reference), EU directive.
29. Brenan, J.M., Shaw, H.F., Phinney, D.L., and Ryerson, F.J., 1994, Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: Implications for high field strength element depletions in island arc basalts: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 128, p. 327–339.
30. Burnham, C.W., 1967, Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures, *Amer. Jour. Sci.*, 265, 12-27.
31. Burnham, C.W., 1979, *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (ed. Barnes, H. L.), Wiley, New York.
32. Burnham, C.W. & Ohmoto, H., 1980, Late – stage processes of felsic magmatism: *Society of Mining Geologists of Japan*, Special issue v. 8, p. 1-11.
33. Cabri, L.J., 1965, Phase relations in the Au – Ag – Te system and their mineralogical significance, *Economic Geology*, v. 60, p. 1569 – 1606.
34. Cabri, L.J., 1981, (ed.). *Can. Inst. Mining Metall. Special Paper* 54, 211-249.

35. Candella, P.A., Holland, H.D., 1984, The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids, *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 48, n. 2, p. 373-380.
36. Candella, P.A., Holland, H.D., 1986, A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems; the origin of porphyry-type ore deposits, *Economic Geology*, v. 81, n. 1, p. 1-19.
37. Cassidy, K.F., Lang, J.R., Lueck, B.A., Mortensen, J.K., Russell, J.K. & Thompson, J.F.H., 1996, Geochemical and isotopic characteristics of Mesozoic alkalic intrusions in the Cordillera of British Columbia: Tectonic significance and implications for Cu-Au metallogeny (abs.), Geological Society of Australia, *Abstracts* No 41.
38. Catalan, L.J.J. and Yin, G., 2003, Comparison of Calcite to Quicklime for Amending Partially Oxidized Sulfidic Mine Tailings before Flooding, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n. 7, p. 1408 – 1413.
39. Clennel, B., 1991, The origin and tectonic significance of melanges in Eastern Sabah, Malaysia. *Jour. SE Asian Earth Sci.*, 6, 407–430.
40. Cline, J.S., Bodnar, R.J., 1991, Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt? *Journal of Geophysical Research*, v. 96, n. B5, p. 8113-8126.
41. Cline, J.S., 1995, Genesis of porphyry copper deposits: The behavior of water, chloride, and copper in crystalline melts: *Arizona Geological Society Digest* 20, p. 69–82.
42. Coats, R.R., 1962, Magma type and crustal structure in the Aleutian arc: *American Geophysical Union Monograph* 6, p. 92–109.
43. Cole, S. and Ferron, J.C., 2003, A Review of the Beneficiation and Extractive Metallurgy of the Platinum – Group Elements, Highlighting Recent Process Innovations. Lakefield Research Limited. Lakefield, Ontario, Canada.
44. Corbert, G.J. and Leach, T.M., 1998, Southwest Pacific rim gold-copper systems: structural, alteration and mineralization. *SEG Spec. Pub.* 6, 237.
45. Crundwell, F.K., 2003, How do bacteria interact with minerals, *Hydrometallurgy*, vol. 71, n. 1-2, p. 75 – 81.
46. Davies, J.H., and Stevenson, D., 1992, Physical model of source region of subduction zone volcanics: *Journal of Geophysical Research*, v. 97, p. 2037–2070.

47. DeBari, S.M., and Sleep, N.H., 1991, High-Mg, low-Al bulk composition of the Talkeetna island arc, Alaska: Implications for primary magmas and the nature of arc crust: *Geological Society of America Bulletin*, v. 103, p. 37–47.
48. Defant, M.J., and Drummond, M.S., 1990, Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere: *Nature*, v. 347, p. 662–665.
49. De Hoog, J.C.M., Mason, P.R.D., and van Bergen, M.J., 2001, Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: Constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung Volcano, Indonesia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 3147–3164.
50. Demopoulos, G.P., 1986, Solvent extraction in precious metals refining. *Journal of Metals*, p. 13 – 17.
51. Demopoulos, G.P., 1989, Refining of platinum – group metals. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, 923, p. 165 – 171.
52. Department of Minerals and Energy, 1995, Estimation of mine rehabilitation costs, Environmental management for mining in Queensland – Environmental management policy, Brisbane, p. 7.
53. Eastoe, C.J., 1978, A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea: *Economic Geology*, v. 73, p. 721–748.
54. Economou-Eliopoulos, M. and Eliopoulos, D.G., 2000, Palladium, platinum and gold concentrations in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance. *Ore Geol. Rev.* 16, 59- 70.
55. Economou-Eliopoulos, M. and Eliopoulos, D.G., 2005, Contribution of mafic magmas and rocks to Pd and Pt contents in porphyry Cu deposits: Evidence from the Skouries deposit, Greece.
56. Economou-Eliopoulos, M., 2011, Platinum-group elements (PGE) in various geotectonic settings: Opportunities and risks, *Hellenic Journal of Geosciences*, vol. 45, p. 65 – 82.
57. Eggins, S.M., 1993, Origin and differentiation of picritic arc magmas, Ambae (Aoba), Vanuatu: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 114, p. 79–100.
58. Eliopoulos, D.G. and Economou-Eliopoulos, M., 1991, Platinum-group element and gold contents in the Skouries Porphyry-Copper deposit, Chalkidiki Peninsula, N. Greece. *Econ.Geol.* 86, 740-749.

59. Eliopoulos, D.G., Economou-Eliopoulos, M., Strashimirov, ST., Kovachev, V., Zhelyaskova-Panayotova, M., 1995, Gold, platinum and palladium content in porphyry Cu deposits from Bulgaria: a study in progress. Geol. Soc. Greece 5, 712-716.
60. Ελληνική Στατιστική Αρχή, 2008, Οικονομικοί και βραχυχρόνιοι δείκτες: Εναρμονισμένος Δείκτης Τιμών Καταναλωτή, σελ. 32.
61. Ελληνική Στατιστική Αρχή, 2010, Οικονομικοί και βραχυχρόνιοι δείκτες: Εναρμονισμένος Δείκτης Τιμών Καταναλωτή, σελ. 13.
62. ΕΛΟΤ EN 12457.02: Χαρακτηρισμός αποβλήτων - Αποστράγγιση – Δοκιμή συμμόρφωσης για αποστράγγιση αποβλήτων υλικών κοκκώδους μορφής και ιλύων Μέρος 2: Δοκιμή παρτίδας ενός σταδίου σε μια αναλογία υγρού προς στερεό 10 L/kg για υλικά με μέγεθος σωματιδίων κάτω των 4 mm (με ή χωρίς μείωση του μεγέθους).
63. ΕΛΟΤ EN 12457.04: Χαρακτηρισμός αποβλήτων - Αποστράγγιση – Δοκιμή συμμόρφωσης για αποστράγγιση αποβλήτων υλικών κοκκώδους μορφής και ιλύων Μέρος 4: Δοκιμή παρτίδας ενός σταδίου σε μια αναλογία υγρού προς στερεό 10 L/kg για υλικά με μέγεθος σωματιδίων κάτω των 10 mm (με ή χωρίς μείωση του μεγέθους).
64. ΕΛΟΤ CEN/TS 14405: Χαρακτηρισμός αποβλήτων - Δοκιμές της συμπεριφοράς τους κατά τη στράγγιση – δοκιμή διύλισης με ανοδική ροή (υπό καθορισμένες συνθήκες).
65. ENVECO A.E., 2010, Μελέτη Περιβαλλοντικών επιπτώσεων των Μεταλλευτικών – μεταλλουργικών εγκαταστάσεων της εταιρείας «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.» στη Χαλκιδική, σελ. 1074.
66. Environmental Sustainability Unit, State of New South Wales through Department of Industry and Investment (Industry & Investment NSW), 2010, ESG1: Rehabilitation Cost Estimate Guidelines, p. 8.
67. Ευρωπαϊκή Στατιστική Υπηρεσία (EUROSTAT), 2011, Ετήσιοι Εναρμονισμένοι Δείκτες Τιμών Καταναλωτή από το 1999 έως και το 2010 για τις 27 χώρες – μέλη της Ε.Ε.. στο: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=prc_hicp_aind&lang=en
68. Filipek, H. L., Van, Wyngarden J. T., Papp, E. S. C. and Curry, J., 1999, A multi-phased approach to predict acid production from porphyry copper-gold waste rock in an arid montane environment. Society of Economic Geologists. Reviews in Economic Geology, Vol. 6B, chapter 20: 433 – 445.
69. Finch, R.J., Ikramuddin, M., Mutschler, F.E. and Shannon, S.S.jr, 1983, Precious metals in alkaline suite porphyry copper systems, western North America, Geological Society of America, Abstract with Programs, vol. 15, p. 572.

70. Fischer, T.P., and Marty, B., 2005, Volatile abundances in the sub-arc mantle: Insights from volcanic and hydrothermal gas discharges: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 140, p. 205–216.
71. Forneris, J.F., and Holloway, J.R., 2003, Phase equilibria in subducting basaltic crust: Implications for H₂O release from the slab: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 214, p. 187–201.
72. Fournier, R.O., 1999, Hydrothermal processes related to movement of fluid from plastic into brittle rock in the magmatic-epithermal environment, *Economic Geology*, v. 94, n. 8, p. 1193-1211.
73. Frei, R., 1992, Isotope (Pb, Rb-Sr, S, O, C, U-Pb) geochemical investigations on Tertiary intrusive and related mineralization in the Serbomacedonian Pb-Zn, Sb+Cu-Mo metallogenic province, in Northern Greece. Ph.D. Thesis, ETH Zurich, pp. 230.
74. Frei, R., 1995, Evolution of mineralizing fluid in the Porphyry Copper System of the Skouries Deposit, Northern Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data. *Econ. Geol.* 90, 746-762.
75. Frezzotti, M.L., 2001, Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos* 55:273–279.
76. Gaetani, G.A., and Grove, T.L., 2003, Experimental constraints on melt generation in the mantle wedge: *American Geophysical Union Geophysical Monograph* 138, p. 107–134.
77. Gammons, C.H., Bloom, M.S. & Yu, Y., 1992, Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I Solubility of platinum and palladium sulphide minerals in NaCl/H₂SO₄ solutions at 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3881-3894.
78. Gammons, C.H. and Williams – Jones, A.E., 1997, Chemical mobility of gold in the porphyry – epithermal environment, *Economic Geology*, v. 92, n.1, p. 45 – 59.
79. Gilg, H., 1993, Geochronology (K-Ar), fluid inclusion, and stable isotope (C, H, O) studies of skarn, porphyry copper and carbonate-hosted Pb-Zn(Ag,Au) replacement deposits in the Kassandra mining district (Eastern Chalkidiki, Greece). Ph.D. Thesis, University of München, 153 p.
80. Gill, J.B., 1981, *Orogenic andesites and plate tectonics*, New York, Springer-Verlag, 390 p.

81. Goldschmidt, V. M., 1926, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Skrifter Norske Videnskaps—Akad. Oslo, (I) Mat. Natur..
82. Green, T.H., and Pearson, N.J., 1985, Experimental determination of REE partition coefficients between amphibole and basaltic to andesitic liquids at high pressure: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 1465–1468.
83. Grossou, M. G., 1976, A process design study for a low grade porphyry copper ore from Skouries area, Chalkidiki peninsula, Northern Greece. M.Sc. Thesis, Imperial College, University of London, London.
84. Grove, T.L., Elkins-Tanton, L.T., Parman, S.W., Chatterjee, N., Müntener, O., and Gaetani, G.A., 2003, Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 145, p. 515–533.
85. Grove, T.L., Chatterjee, N., Parman, S.W., and Médard, E., 2006, The influence of H₂O on mantle wedge melting: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 249, p. 74–89.
86. Gruen, G., Heinrich, C.A. and Schroeder, K., 2010, The Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au- deposit.II. Vein geometry and ore shell formation by pressure driven rock extension, *Economic Geology*, vol. 105, p. 69 – 90.
87. Gustafson, L.B. & Hunt, J.P., 1975, The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile, *Economic Geology*: 70, p. 857 – 912.
88. Gustafson, L.B. and Quiroga, G., 1995, Patterns of mineralization and alteration below the porphyry copper orebody at El Salvador, Chile, *Economic Geology*, v. 90, n. 1, p. 2-16.
89. Halter, W.E., Bain, N., Becker, K., Heinrich, C.A., Landtwing, M., Von Quadt, A., Bissig, T., Clark, A.H., Sasso, A.M., Tosdal, R.M., 2004a, From andesitic volcanism to the formation of a porphyry-Cu-Au mineralizing magma chamber: The Farallon Negro Volcanic Complex, northwestern Argentina. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*
90. Halter, W.E., Heinrich, C.A., Pettke, T. 2004b, Laser-ablation ICP-MS analysis of melt inclusions in an andesitic complex II: Magmas genesis and implications for ore-formation. *Contrib. Mineral Petrol.*
91. Hamilton, W., 1979, *Tectonics of the Indonesian Region*. Geol. Surv. Prof. Paper 1078, 345p.

92. Hamilton W., 1981, Plate-tectonic mechanism of Laramide deformation, *Rocky Mountain Geology*, v. 19, n. 2, p. 87-92.
93. Hamlyn, P.R., and Keays, R.R., 1986, Sulfur saturation and second-stage melts: Application to the Bushveld platinum metal deposits: *Economic Geology*, v. 81, p. 1431–1445.
94. Hammarstrom, J.M., Sibrell, P.L. and Belkin, H.E., 2003, Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA, *Applied Geochemistry*, vol. 18, n. 11, p. 1705 – 1721.
95. Hanley, J.J., 2005, The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic hydrothermal environments. *In* *Exploration for Platinum-group Element Deposits* (J.E. Mungall, ed.). Mineral. Assoc. Canada, Short Course 35, 35-56.
96. Hanley, J.J., Pettke, T., Mungall, J.E. & Spooner, E.T.C, 2005, Investigations of the behavior and distribution of platinum and gold in silicate melt-brine mixtures at 1.5 kbar, 600 to 800°C using synthetic fluid inclusions methods: a laser ablation–ICP–MS pilot study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.
97. Harrison, T.M., Watson, E.B., 1984, The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:1467–1477.
98. Hattori, K., and Guillot, S., 2003, Volcanic fronts form as a consequence of serpentine dehydration in the forearc mantle wedge: *Geology*, v. 31, p. 525–528.
99. Hattori, K.H. and Keith, J.D., 2001, Contribution of mafic melt to porphyry copper mineralization: evidence from Mount Pinatubo, Philippines, and Bingham deposit, Utah. *Mineral. Deposita* 36, 799-806.
100. Hedenquist, J.W., 1995, High sulfidation epithermal systems, *Mineralogical Association of Canada Short Course*, v.23, p. 263 – 289.
101. Hedenquist, J. W., Arribas, A., Jr., and Reynolds, T. J., 1998, Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast–Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines: *Economic Geology*, v. 93, p. 373–404.
102. Hedenquist, J. W., and Richards, J. P., 1998, The influence of geochemical techniques on the development of genetic models for porphyry copper deposits: *Reviews in Economic Geology*, v. 10, p. 235–256.

- 103.Hedenquist, J.W., Simmons, S.F., Giggenbach, W.F. and Eldridge, C.S., 1993, White Island, New Zealand, volcanic-hydrothermal system represents the geochemical environment of high-sulfidation Cu and Au ore deposition, *Geology*, v. 21, n. 8, p. 731-734.
- 104.Heinrich, C.A., 2005, The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study: *Mineralium Deposita*, v. 39, p. 864–889.
- 105.Heinrich, C.A. and Neubauer, F., 2002, Cu-Au-Pb-Zn-Ag metallogeny of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride geodynamic province: *Mineral. Deposita* 37, 533-540.
- 106.Helmy, H.M., 2005, Melonite group minerals and other tellurides from three Cu–Ni–PGE prospects, Eastern Desert, Egypt, *Ore Geology Reviews* Vol. 26, n. 3-4, p. 305-324.
- 107.Helmy, H.M., 2007, Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide – telluride systems, *Contribution in Mineralogy and Petrology*, vol. 153, p. 577 – 591.
- 108.Hendry, J.W., Evans, L. and Wiatzka, G., 2005, Technical report on the Ok Tedi mining limited, Mt. Fubilan copper-gold mine, Mineral resource and mineral reserve estimates, Papua new guinea, Prepared for Inmet mining corporation (Ni 43-101 report).
- 109.Hezarkhani, A., Williams – Jones, A.E., Gammons, C.H., 1999, Factors controlling copper solubility and chalcopyrite deposition in the Sungun porphyry Cu deposit, Iran: *Mineralium Deposita*, v.34 ,p.770 – 783.
- 110.Hildreth, W., and Moorbath, S., 1988, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 98, p. 455–489.
- 111.Hill, K.C., Kendrick, R.D., Crowhurst, P.V. and Gow, P.A., 2002, Copper–gold mineralisation in New Guinea: tectonics, lineaments, thermochronology and structure, *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 49 (4), p. 737–752.
- 112.Hoffman, E., and MacLean, W.H., 1976, Phase relations of michenerite and merenskyite in the Pd-Bi-Te system, *Economic Geology*, vol. 71, p. 1461 – 1468.
- 113.Holland, H.D., 1972, The geologic history of sea water – an attempt to solve the problem, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 36, n. 6, p. 637 – 651.
- 114.Housh, T.B., Luhr, J.F., 1991, Plagioclase-melt equilibria in hydrous systems. *Am Miner* 76:477–492.

- 115.Hunt, L.B., 1962, The story of Adams' catalyst, *Platinum Metals Review*, vol. 6, p. 150-152.
- 116.Huston, D.L., and Large, R.R., 1989, A chemical model for the concentration of gold in volcanogenic massive sulfide deposits, *Ore Geology Reviews*: 4, p. 171 – 200.
- 117.Imai, A., 2000, Genesis of the Mamut porphyry copper deposit, Sabah, East Malaysia. *Resource Geol.*, vol. 50, n. 1, p. 1-23.
- 118.Imai, A. and Ozawa, K., 1991, Tectonic implications of the hydrated garnet peridotites near Mount Kinabalu, Sabah, East Malaysia. *Jour. SE Asian Earth Sci.*, 6, 431–445.
- 119.Jacobson, G., 1970, Gunong Kinabalu Area, Sabah, Malaysia, *Geol. Surv. Malaysia Rept.*, 8, 111p.
- 120.Καλιαμπάκος, Δ., 2007, Εξυγίανση εδαφών στο Τεχνολογικό Πολιτιστικό Πάρκο Λαυρίου: Ένα πρωτοποριακό εγχείρημα του Ε.Μ.Π., παρουσίαση, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εργαστήριο Μεταλλευτικής Τεχνολογίας και Περιβαλλοντικής Μεταλλευτικής, Ε.Μ.Π., σελ. 24.
- 121.Karsli, O., Aydin, F. and Sadiklar M.B., 2004, The morphology and chemistry of K-feldspar megacrysts from Ikizdere Pluton: evidence for acid and basic magma interactions in granitoid rocks, NE Turkey, *Chemie der Erde*, vol. 64, p. 155 – 170.
- 122.Kay, R.W., 1978, Aleutian magnesian andesites: Melts from subducted Pacific Ocean crust: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 4, p. 117–132.
- 123.Kehayov, R., Bogdanov, K., Fanger, L., von Quadt, A., Pettke, T., Heinrich, C., 2003, The fluid chemical evolution of the Elatsite porphyry Cu-Au-PGE deposit, Bulgaria. In: Eliopoulos et al. (Editors) 7th Bienial SGA meeting “Mineral Exploration and Sustainable Development” August 24-28, Athens, Greece, p. 1173–1176.
- 124.Keith, C.N. and Vaughan, D.J., 2000, Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock mine drainage. In *Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management*. Mineralogical Society Special Publication.
- 125.Keith, J.D., Christiansen, E.H. and Carten, R.B., 1993, The genesis of giant porphyry molybdenum deposits, in Whiting, B.H., Hodgson, C.J. and Mason, R., eds, *Giant ore deposits: The society of economic geologists*, Special publication n. 2, p. 285 – 317.

- 126.Keith, J.D., Christiansen, E.H., Maughan, D.T. & Waite, K.A., 1998, The role of mafic alkaline magmas in felsic porphyry-Cu and Mo systems. Mineral. Assoc. Can. Short Course Series, 26, 211-243.
- 127.Keith, J.D., Whitney, J.A., Hattori, K., Ballantyne, G.H., Christiansen, E.H., Barr, D.L., Cannan, T.M., Hook, C.J., 1997, The role of magmatic sulfides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tintic mining districts, Utah. J Petrol 38:1679–1690.
- 128.Κιούσης, Γ. και Παπαβασιλείου, Κ., 2005, Η βιώσιμη ανάπτυξη του κοιτάσματος πορφυρικού Cu-Au Σκουριών Χαλκιδικής. Μια νέα προκαταρκτική ολοκληρωμένη οικονομοτεχνική προσέγγιση και η περίπτωση παραγωγής συμπυκνωμάτων με χρυσό και πλατινοειδή, 2ο Συνέδριο της επιτροπής οικονομικής γεωλογίας, ορυκτολογίας & γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., σελ. 163 – 171.
- 129.Kockel, F., Mollat, H., Gundlach, H., 1975, Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Serbo-Macedonian Massif (Greece), Mineralium Deposita, v. 10, p. 195 – 204.
- 130.Kockel, F., Mollat, H. and Walther H.W., 1977, Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1:100000 (Nord – Griechenland): Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, p. 119.
- 131.Kockel, F., H. W. Walther. 1965. Die Strimonlinie als Grenze zwischen Serbo-Mazedonischen und RilaRhodope-Massiv in Ost-Mazedonien. — Geol. Jahrb.,83, 575—602.
- 132.Kroll, T., 2001, Petrographic – geochemical studies on monzonite intrusions hosting the Skouries porphyry Cu- Au deposit: barren versus mineralized, MSc Thesis, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- 133.Kroll, T., Müller, D., Seifert, T., Herzig, P.M. & Schneider, A., 2002, Petrology and geochemistry of the shoshonite-hosted Skouries porphyry Cu-Au deposit, Chalkidiki, Greece. Mineral. Deposita 37, 137-144.
- 134.Kuzmin, M.I., 1985, Geochemistry of igneous rocks of phanerozoic mobile belts. Nauka, Novosibirsk: 199 (In Russian).
- 135.Landtwing, M.R., Furrer, C., Redmond, P.B., Pettke, T., Guillong, M. and Heinrich C.A., 2010, The Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au deposit. III. Zoned copper-gold ore deposition by magmatic vapor expansion, Economic Geology, vol. 105, p. 91 – 118.
- 136.Lang, J.R., Lueck, B.A., Mortensen, J.K., Russell, J.K., Stanley, C.R. & Thompson, J.F.H., 1995, Triassic-Jurassic silica-undersaturated and silica-saturated alkali intrusions

- in the Cordillera of British Columbia: Implications for arc magmatism. *Geology*, 23, 451-454.
137. LeFort, D., Hanley, J. and Guillong M., 2011, Subepithermal Au-Pd mineralization associated with an alcalic porphyry Cu-Au deposit, Mount Milligan, Quesnel terrane, British Columbia, Canada, *Economic Geology*, vol. 106, p. 781 – 808.
 138. Leung, L.S., 1975, The overall kinetics of roasting of chalcopyrite, *Metallurgical and Transactions B*, vol. 6, p. 341 – 343
 139. Loucks, R., Mavrogenes, J. A., 1999, Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions, *Science*, v. 284, p. 21-59.
 140. Lowell, L.D. & Guilbert, J.M., 1970, Lateral and vertical alteration mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Economic Geology*, vol. 65, p. 535 – 550.
 141. Lowenstern, J.B., 1995, Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles. In: Thompson JFH (eds) *Magma, Fluids, and Ore Deposits*, Min Assoc Can Short Course, vol 23. pp 71–100.
 142. Lu, Z., Lawson, F., 1994, Metallurgical properties of gold, silver and gold-silver tellurides, *Selected Papers of Engineering Chemistry and Metallurgy*, p. 60-69.
 143. Mantzos, L.A., 1989, Geology and lithogeochemistry of the Olympias carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposit, Chalkidiki, Greece. Unpub. Ph.D. Thesis, Imperial College, University of London, 404 p.
 144. Martin, H., Smithies, R.H., Rapp, R. Moyen, J.-F., and Champion, D., 2005, An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution: *Lithos*, v. 79, p. 1–24.
 145. Mason, D.R. and McDonald, J.A., 1978, Intrusive rocks and porphyry copper occurrences of the Papua New Guinea – Solomon islands region; a reconnaissance study, *Economic Geology*, vol. 73, no. 5, p. 857 – 877.
 146. Maughan, D.T., Keith, J.D., Christiansen, E.H., Pulsipher, T., Hattori, K. & Evans, N.J., 2002, Contribution from mafic alkaline magmas to the Bingham Porphyry Cu Au-Mo deposit, Utah, USA. *Mineral. Deposita* 37, 14-37.
 147. Mavrogenes, J.A., and O'Neill, H.S., 1999, The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 1173–1180.

- 148.Melidonis, N., 1972, Geologic structure and mineralization of the Pontokerasia area, *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, vol. 24, p. 323 – 393.
- 149.Melson, W.G., 1983, Monitoring the 1980–1982 eruptions of Mount St-Helens compositions and abundance of glass. *Science* 221: 1387–1391.
- 150.McCracken, A., 2001, MRMR Modelling For Skouries gold/ copper project, SRK'S International Newsletter, n. 28: Focus On Caving, p. 8.
- 151.McDonald, A.J., 1988, The platinum group element deposits: classification and genesis, *Geoscience Canada*, v. 14, n. 3, p. 155 – 166.
- 152.McInnes, B.I.A. and Cameron, E.M., 1994, Carbonated, alkaline hybridizing melts from a sub-arc environment: Mantle wedge samples from the Tabar-Lihir-Tanga-Feni arc, Papua New Guinea, *Earth Planet. Sci. Lett.* 122, 125-141.
- 153.McManus, J. and Tate, R. B., 1986, Mud volcanoes and the origin of certain chaotic deposits in Sabah, East Malaysia. *Bull. Geol. Soc. Malaysia*, 19, 193–205.
- 154.McMillan, W.J. and Panteleyev, A., 1995, Porphyry copper deposits of the Canadian Cordillera. In: *Porphyry Copper Deposits of the American Cordillera: Arizona*. Pierce, F.W. & Bolm, J.G. (eds.). *Arizona Geol. Soc. Digest*, 20, 203-218.
- 155.Moore, G. and Carmichael, I.S.E., 1998, The hydrous phase equilibria (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth. *Contrib Mineral Petrol* 130: 304–319.
- 156.Mountain, B. W. and Wood, S. A. (1988), Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach. *Economic Geology*, vol. 83, p. 492 – 510.
- 157.Μουντράκης, Θ., 1985, Γεωλογία της Ελλάδας, Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσσαλονίκης.
- 158.Mungall, J.E., 2002, Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au – rich Cu deposits, *Geology*, vol. 30, no. 10, p. 915 – 918.
- 159.Murakami, H., Seo, J.H. and Heinrich, C.A., 2009, The relation between Cu/Au ratio and formation depth of porphyry style Cu-Au±Mo deposits, *Mineralium Deposita*, vol. 45, n. 1, p. 11 – 21.
- 160.Mutschler, E.F., Griffin, E.M., Stevens, S.D., Shannon, S.S. jr, 1985, Precious metal deposits related to alkaline rocks in the North American Cordillera – An interpretive review. *Transactions of the Geological Society of South Africa* 88: 355 – 377.

161. Mysen, B.O., 1982, The role of mantle anatexis, in Thorpe, R.S., ed., *Andesites: Orogenic andesites and related rocks*: New York, John Wiley and Sons, p. 489–522.
162. Nagaseki, H., and Hayashi, K., 2008, Experimental study of the behavior of copper and zinc in a boiling hydrothermal system: *Geology*, v. 36, p. 27–30.
163. Naldrett, A., 1989, *Magmatic Sulfide Deposits*, New York, p. 180.
164. Neubauer, W.H., 1957, Geologie der blei – zinkreichen Kieslagerstätten von Kassandra (Chalkidike, Griechenland), *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 102, p. 1-16.
165. Nesbitt, H.W. & Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
166. Nicolaou, M.N., 1960, L' intrusion granitic dans la région de Stratoní – Olympiade et sa relation avec la metallogenése, *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, vol. 11, p. 214 – 265.
167. Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N., 1999, Geochemistry of acid mine waters, *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, Rev. Econ. Geology, vol. 6A, Soc. Econ. Geol. Inc, Littleton, CO, p. 133–160.
168. Nyman, M.W., et al., 1990, Fluid inclusion evidence for the physical and chemical conditions associated with intermediate temperature PGE mineralization at the New Rambler deposit, Southeastern Wyoming, *Canadian Mineralogy*, v. 28, p. 629 – 638.
169. Okamoto, H., 1992, The Pd-Te system, *Journal of phase equilibria*, vol. 13, n.1.
170. Oyarzun, R., Márquez, A., Lillo, J., López, I., and Rivera, S., 2001, Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: Adakitic versus normal calc-alkaline magmatism: *Mineralium Deposita*, v. 36, p. 794–798.
171. Oyarzun, R., 2002, Reply to Discussion on "Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: Adakitic versus normal calc-alkaline magmatism" by Oyarzun et al. (*Mineralium Deposita* 36: 794–798, 2001): *Mineralium Deposita*, v. 37, p. 791–794.
172. Page, R.W. and McDougall, I., 1972, Ages of Mineralization of Gold and Porphyry Copper Deposits in the New Guinea Highlands, *Economic Geology*; December, v. 67; no. 8; p. 1034-1048.
173. Παπαβασιλείου, Κ., 2004, Αξιολόγηση Ορυκτών Πρώτων Υλών – Εισαγωγή Στις Βασικές Αρχές, Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 87.

- 174.Papadakis, A., 1971, On the age of granitic intrusion near Stratonion, Chalkidiki, Greece, *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, vol. 23, p. 297 – 300.
- 175.Parkinson, I.J., and Arculus, R.J., 1999, The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites: *Chemical Geology*, v. 160, p. 409–423.
- 176.Patnaik Pradyot, 2002, *Handbook of Inorganic Chemicals*.
- 177.Peacock, S.M., 1993, Large-scale hydration of the lithosphere above sub-ducting slabs: *Chemical Geology*, v. 108, p. 49–59.
- 178.Peacock, S.M., 1996, Thermal and petrologic structure of subduction zones: *American Geophysical Union, Geophysical Monograph* 96, p. 119–133.
- 179.Peacock, S.M., Rushmer, T., and Thompson, A.B., 1994, Partial melting of sub-ducting oceanic crust: *Earth Planetary Science Letters*, v. 121, p. 227–244.
- 180.Pearce, J.A., and Peate, D.W., 1995, Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 23, p. 251–285.
- 181.Περαντώνης, Γ., 1982, Γένεση κοιτασμάτων πορφυρικού Cu στη χερσόνησο της Χαλκιδικής και στη Δυτική Θράκη. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 150.
- 182.Perugini, D., Poli, G., Christofides, G., Eleftheriadis G., Koroneos, A. & Soldatos, T., 2004, Mantle-derived and crustal melts dichotomy in northern Greece: spatial, temporal and geodynamic implications. *Geol. J.* 39, 63-80.
- 183.Phillips, W.J., 1973, Mechanical effects of retrograde boiling and its probable importance in the formation of some porphyry ore deposits, *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B. Appl. Earth Sci.)*, v. 82, p. B90–B98.
- 184.Plumlee, S. G. (1999), The environmental geology of mineral deposits. *Society of Economic Geologists. Reviews in Economic Geology*, Vol. 6A, chapter 3: 71 – 116.
- 185.Pokrovski, G.S., Borisova, A.Y., and Harrichoury, J.-C., 2008, The effect of sulfur on vapour-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 266, p. 345–362.
- 186.Polat, A., and Kerrich, R., 2006, Reading the geochemical fingerprints of Archean hot subduction volcanic rocks: Evidence for accretion and crustal recycling in a mobile

- tectonic regime: American Geophysical Union, Geophysical Monograph Series 164, p. 189–213.
187. Poli, S., and Schmidt, M.W., 2002, Petrology of subducted slabs: Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences, v. 30, p. 207–235.
188. Popov, P., Petrunov, R., Kovachev, V., Strashimirov, S., Kanazirski, M., 2000, Elatsite-Chelopech ore field. In: Strashimirov, S., Popov, P., (eds) Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region, Guide to excursion A and C, ABCD-Geode 2000 Worksh, Borovets, May 2000, p. 8–18.
189. Pudack, C., Halter, W.E., Heinrich, C.A., and Pettke, T., 2009, Evolution of magmatic vapor to gold-rich epithermal liquid: The porphyry to epithermal transition at Nevados de Famatina, northwest Argentina: Economic Geology, v. 104, p. 449–477.
190. Quadt, A., Peytcheva, I., Kamenov, B., Fanger, L., Heinrich, C., Frank, M., 2002, The Elatsite porphyry copper deposit in the Panagyurishte ore district, Srednogie zone, Bulgaria: U-Pb zircon geochronology and isotope-geochemical investigations of magmatism and ore genesis. In: Blundell DJ, Neubauer F, von Quadt A (Eds.) The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen. Geological Society Special Publication No 204, London, 119–135.
191. Rapp, R.P., and Watson, E.B., 1995, Dehydration melting of metabasalt at 8–32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling: Journal of Petrology, v. 36, p. 891–931.
192. Rapp, R.P., Watson, E.B., and Miller, C.F., 1991, Partial melting of amphibolite/eclogite and the origin of Archean trondhjemites and tholeiites: Precambrian Research, v. 51, p. 1–25.
193. Redmond, P.B. and Einaudi M.T., 2010, The Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au deposit. I. Sequence of intrusions, vein formation and sulfide deposition, Economic Geology, vol. 105, p. 43 – 68.
194. Richards, J.P., 1990, Petrology and geochemistry of alkaline intrusives at the Porgera gold deposit, Papua New Guinea: Journal of Geochemical Exploration, v. 35, p. 141–199.
195. Richards, J.P., 2003, Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation, Economic Geology, vol. 98, p. 1515 – 1534.
196. Richards, J.P., 2003, The minerals industry as a driver for sustainable human development. SGA – 7 Meeting. Millpress, Rotterdam.

197. Richards, J.P. and Kerrich, R., 2007, Special Paper: Adakite-Like Rocks: Their Diverse Origins and Questionable Role in Metallogensis, *Economic Geology*, vol. 102, no. 4, p. 537-576.
198. Richards, J.P., 2009, Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction – modified lithosphere: *Geology*, v.37, no. 3, p. 247 – 250.
199. Ringwood, A.E., 1977, Petrogenesis in island arc systems, in Talwani, M., and Pitman, W.C., eds., *Island arcs, deep sea trenches, and back arc basins: American Geophysical Union [Maurice Ewing Series I]*, p. 311–324.
200. Roedder, E., 1971, Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado: *Economic Geology*, v. 66, p. 98–120.
201. Rollinson, H. 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation interpretation. Longman Group UK Ltd., Oxford, p. 352.
202. Ross, K.V., Godwin, C.I., Bond, L. & Dawson, K.M., 1995, Geology, alteration and mineralization of the Ajax East and Ajax West copper-gold alkalic porphyry deposits, southern Iron Mask Batholith, Kamloops, British Columbia. In *Porphyry Deposits of the Northwestern Cordillera of North America*. Schroeter, T.G. (ed.), Can. Inst. Mining, Metall. Petro. Special Vol. 46, 565-580.
203. Rusk, B.G., Reed, M.H., Dilles, J.H., Klemm, L.M., and Heinrich, C.A., 2004, Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP- MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, MT: *Chemical Geology*, v. 210, p. 173–199.
204. Rusk, B.G., Reed, M.H., and Dilles, J.H., 2008a, Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana: *Economic Geology*, v. 103, p. 307–334.
205. Rusk, B.G., Miller, B.J., and Reed, M.H., 2008b, Fluid-inclusion evidence for the formation of Main Stage polymetallic base-metal veins, Butte, Montana, USA: *Arizona Geological Society Digest* 22, p. 573–581.
206. Sajona, F.G., and Maury, R.C., 1998, Association of adakites with gold and copper mineralization in the Philippines: *Comptes rendus de l' Académie des sciences. Série II, Sciences de la terre et des planètes*, v. 326, 27–34.

- 207.Sakellariou, D., 1989, Geologie des Serbomazedonischen Massivs in der nordöstlichen Chalkidiki, N - Griechenland - Deformation and Metamorphose, unpublished Ph.D., dissertation, Athens, Greece, National and Kapodistrian University, 177 p.
- 208.Saint Blanquat, M., Tikoff, B., Teyssier, C., Vigneresse, J.-L., 1998. Transpressional kinematics and magmatic arcs. In: Holdsworth, R.E., Strachan, R.A., Dewey, J.F. (Eds.), Continental Transpression and Transtension Tectonics. Geol. Soc. London Spec. Publ. 135, 327–340.
- 209.Salomons, W., 1995, Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention, Journal of Geochemical Exploration, v. 52, p. 5-23.
- 210.Saunders, A.D., Rogers, G., Marriner, G.F., Terrell, D.J., and Verma, S.P., 1987, Geochemistry of Cenozoic volcanic rocks, Baja California, Mexico: Implications for the genesis of post-subduction magmas: Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 32, p. 223–245.
- 211.Saunders, J.A. and Brueseke M.E., 2011, Volatility of Se and Te during subduction – related distillation and the geochemistry of epithermal ores of Western U.S.A., for submission to Economic Geology, 24p.
- 212.Schmidt, M.W., and Poli, S., 1998, Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation: Earth and Planetary Science Letters, v. 163, p. 361–379.
- 213.Seo, J.H., Guillong, M., and Heinrich, C.A., 2009, The role of sulfur in the formation of magmatic-hydrothermal copper-gold deposits: Earth and Planetary Science Letters, v. 282, p. 323–328.
- 214.Seward, T.M., 1984, The transport and deposition of gold in hydrothermal systems, in Foster, R. W., ed., Gold '82: Rotterdam, Balkema, p. 165 – 181.
- 215.Shinohara, H., 1994. Exsolution of immiscible vapor and liquid phases from a crystallizing silicate melt: implications for chlorine and metal transport. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, p. 5215–5221.
- 216.Sillitoe, R.H. 1979, Some thoughts on gold-rich porphyry copper deposits: Mineralium Deposita, v. 14, p. 161–174.
- 217.Sinclair, W.D., 2007, Porphyry deposits, in Goodfellow, W.D. ed., Mineral Deposits of Canada: A synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces and exploration methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special publication n.5, p. 223 – 243.

- 218.Sorby, H.C., 1858, On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *Geol Soc Lond Q J* 14:453–500.
- 219.Sotnikov, V.I., Berzina, A.N., Economou-Eliopoulos, M., Eliopoulos, D.G., 2001, Palladium, platinum and gold distribution in porphyry Cu±Mo deposits of Russia and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, Vol. 18/1-2, pp. 95-111.
- 220.Sotnikov, V.I., Ponomarchuk, V.A., Berzina, A.N., Berzina, A.P., Kiseleva, V., Yu. & Morozova, I.P., 2000, Evolution of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in igneous rocks of porphyry copper–molybdenum ore clusters (based on studies of accessory apatite), *Russ. Geol. & Geophys.* 41, 1078-1088.
- 221.Sotnikov, V.I., Ponomarchuk, V.A., Shevchenko, D.O., Berzina, A.N., 2003, The Aksug porphyry Cu-Mo deposit in northeastern Tuva: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology and sources of matter. *Russian Geology and Geophysics*, vol. 44, No. 11: 1119-1132.
- 222.S.R.K. Consulting Engineers and Scientists, 2006, Skouries project update on 2004 Behre Dolbear prefeasibility study prepared for European Goldfields Limited and Hellas Gold S.A., p. 211.
- 223.S.R.K. Consulting Engineers and Scientists, 2007, Technical Report on the Skouries project prepared for European Goldfields Limited and Hellas Gold S.A., p. 236.
- 224.Sunada, T., 1986, Hydrothermal alteration at Mamut porphyry copper deposit, Sabah, Malaysia. Unpublished Master Thesis, Univ. Tokyo, 64 p.
- 225.Tarkian, M., Eliopoulos, D.G. & Economou-Eliopoulos, M., 1991, Mineralogy of precious metals in the Skouries porphyry copper deposit, N. Greece. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhand.* 12, 529-537.
- 226.Tarkian, M., Hunken, U., Tokmakchieva, M. & Bogdanov, K., 2003, Precious-metal distribution and fluid-inclusion petrography of the Elatsite porphyry copper deposit, Bulgaria, *Mineral. Deposita* 38, 261-281.
- 227.Tarkian, M., Koopmann, G., 1995, Platinum-group minerals in the Santo Tomas II (Philex) porphyry copper-gold deposit, Luzon island, Philippines. *Mineralium Deposita* 30: 39 – 47.
- 228.Tarkian, M. and Stribrny, B., 1999, Platinum group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study, *Mineralogy and Petrology* 65, 161-183.
- 229.Tatsumi, Y., 1986, Formation of the volcanic front in subduction zones: *Geophysical Research Letters*, v. 17, p. 717–720.

230. Tatsumi, Y., 1989, Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones: *Journal of Geophysical Research*, v. 94, p. 4697–4707.
231. Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241-265.
232. Taylor, H.K., 1977, Mine valuation and feasibility studies. In: *Mineral industry costs*. Northwest Mining Association, Spokane, 1976, p. 1 – 17.
233. Thiéblemont, D., Stein, G., and Lescuyer, J. L., 1997, Gisements épithermaux et porphyriques: la connexion adakite: *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes/Earth and Planetary Sciences*, v. 325, p. 103–109.
234. Thirlwall, M.F., Graham, A.M., Arculus, R.J., Harmon, R.S., and Macpherson, C.G., 1996, Resolution of the effects of crustal assimilation, sediment subduction, and fluid transport in island arc magmas: Pb-Sr-Nd-O isotope geochemistry of Grenada, Lesser Antilles: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 4785–4810.
235. Thompson, J.F.H., Lang, J.R. & Stanley, C.R., 2001, Platinum group elements in alkaline porphyry deposits, British Columbia. *Exploration and Mining in British Columbia, Mines Branch, Part B*, 57-64.
236. Titley, S.R., 2001, Crustal Affinities of Metallogenesis in the American Southwest. *Econ. Geol.* 96, 1323-1342.
237. Tobey, E., Schneider, A., Alegria, A., Okay, L., Perantonis, G and Quiroga, J., 1998, Skouries porphyry copper-gold deposit, Chalkidiki, Greece. In: Porter Tm (ed) *Porphyry and hydrothermal Cu-Au deposits. A global perspective*. Australian Mineral foundation Conference Proceedings, Glenside, South Australia, p. 159 – 168.
238. Tompouloglou, C., 1981, Les mineralisations Tertiaires, type cuivre porphyrique, du massif Serbo-Macedonien (Macedoine Greece) dans leur contexte magmatique (avec un traitement geostatistique pour les donnees due prospect d' Alexia). Rh.D thesis presented at the L' Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, France, p. 204
239. Tongkul, F., 1991, Tectonic evolution of Sabah, Malaysia. *Jour. SE Asian Earth Sci.*, 6, 395–406.
240. Tosdal, R.M. & Richards, J.P., 2001, Magmatic and structural controls on the development of porphyry Cu±Mo±Au deposits. *Reviews in Econ. Geol.* 14, 157-181.
241. TVX Hellas, 2000, Skouries Project Description, Internal Report, 7p.

- 242.U.S. Department of Labor Bureau of Labor Statistic, 2011, Consumer Price Index Data from 1913 to 2011 in: <http://www.bls.gov/data/#historical-tables>.
- 243.USGS, 2010, Porphyry Copper Deposit Model, Scientific Investigations Report 2010-5070-B, US Department of the Interior, U.S. Geological Survey, p. 186.
- 244.Vogt, E. T. and Flower, M. F. J., 1989, Genesis of the Kinabalu (Sabah) granitoid at subduction-collision junction. *Contr. Mineral. Petrol.*, 103, 493–503.
- 245.Wang, J. Hattori, K.H., Kilian, R., and Stern, C.R., 2007, Metasomatism of sub-arc mantle peridotites below southernmost South America: Reduction of f_{O_2} by slab-melt: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 153, p. 607–624.
- 246.Wellmer, F. W., 1998, *Economic Evaluations in Exploration*, 2nd edition, Springer, p.163.
- 247.Werle, J.L., Ikramudin, M. and Mutschler, F.E., 1984, Allard stock, La Plata Mountains, Colorado – an alkaline rock – hosted porphyry copper – precious metal deposit. *Canadian Journal. Earth Science*, vol. 21, p. 630 – 641.
- 248.Williams, T.J., Candela, P.A. & Piccoli, P.M., 1995, The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids: experimental investigation at 1 kbar, 800°C and 0.5 kbar, 850°C, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 121, p. 388–399.
- 249.Wilkinson, J.J., Wilkinson, C.C., Vry, V.H., Rusk, B.G., Séguel, J., Zentilli, M., and Jeffries, T.E., 2008, Ore fluid chemistry in super-giant porphyry copper deposits [ext. abs.]: Pacrim Congress 2008, Gold Coast, Queensland, 2008, *Extended Abstracts: Melbourne, Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, p. 295–299.
- 250.Whitney, D.L. and Evans, B.W., 2010, Abbreviations for names of rock-forming minerals, *American Mineralogist*, vol. 95, p. 185 – 187.
- 251.Whitney, J.A., 1975, Vapor generation on a quartz monzonite magma; a synthetic model with application to porphyry copper deposits, *Economic Geology*, v. 70, n. 2, p. 346-378.
- 252.Wood, B.W., 2002, The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits. *In Geochemistry, mineralogy, metallurgy and beneficiation of PGE Geology*.
- 253.Wyllie, P.J., 1978, Water and magma generation at subduction zones: *Bulletin of Volcanology*, v. 41, p. 360–377.

- 254.Xiong, Y. and Wood, S., 2002, Experimental determination of the hydrothermal solubility of ReS_2 and the Re-ReO_2 buffer assemblage and transport of rhenium under supercritical conditions. *Geochem. Trans.* **3**, 1-10.
- 255.Yucali, C., Harjanto, S., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami, T., Kasahara, K., Okumura, Y. and Fujita, T., 2006, Kinetic study on the leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue by using chloride solutions, *Materials Transactions*, vol. 47, n.8, 10 p.
- 256.Zachos, E. K. (1963), Discovery of a copper ore deposit in Chalkidiki peninsula, N. Greece. *Geol. Geophys. Res.* **8**: 1 – 26.
- 257.Zajacz, Z., and Halter, W., 2009, Copper transport by high temperature, sulfur-rich magmatic vapor: Evidence from silicate melt and vapor inclusions in a basaltic andesite from the Villarica volcano (Chile): *Earth and Planetary Science Letters*, v. 282, p. 115–121.
- 258.Zajacz, Z., Seo, J.H., Candela, P.A., Piccoli, P.M., Heinrich, C.A., and Guillong, M., 2010, Alkali metals control the release of gold from volatile-rich magmas: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 297, p. 50-56.
- 259.Zimmerman, A., Stein, H., Markey, R., Fanger, L., Heinrich, C. & Von Quadt, A. 2003, Re–Os ages for the Elatsite Cu–Au deposit, Srednegorie zone, Bulgaria. *In* *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Eliopoulos, D.G. *et al.* (eds.). Proc. 7th Biennial SGA Meeting, Athens, 1253-1256.
- 260.Zivkovic, Z.D., Mitevska, N., Savovic, V., 1996, Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process, *Thermochimica Acta*, 282/283, p. 121-130.
- 261.www.angloplatinum.co.za
- 262.www.atlascope.com/us/
- 263.<http://www.djc.com/special/enviro96/10014126.htm>
- 264.<http://www.greatbasinminewatch.org/documents/kuiipersFEIScomments.htm>
- 265.<http://www.iied.org/mmsd/>
- 266.www.implats.co.za
- 267.www.infomine.com

268.www.johnsonmatthey.com

269.<http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>

270.www.kitco.com

271.[www. metalprices.com](http://www.metalprices.com)

272.www.visualdictionaryonline.com

273.<http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>.

Α΄ Παράρτημα:

A. Ο ρόλος της υποβυθιζόμενης ωκεάνιας λιθοσφαιρικής πλάκας (slab)

A.1 Γενικά

Στο 4^ο κεφάλαιο, παρουσιάστηκαν όλα τα υπάρχοντα ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα, σχετικά με την προέλευση των μετάλλων στα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου, από την ασθενοσφαιρική μανδυακή σφήνα ή τα περιβάλλοντα πετρώματα του φλοιού (κατώτερου και ανώτερου). Ο ρόλος της υποβυθιζόμενης ωκεάνιας λιθοσφαιρικής πλάκας περιορίστηκε στην προσφορά ρευστών (κυρίως H₂O), τα οποία ενυδάτωσαν την υπερκείμενη μανδυακή σφήνα και προκάλεσαν τη μερική τήξη της, με όλα τα, ήδη αναφερθέντα, επακόλουθα. Στις ακόλουθες παραγράφους του Α΄ παραρτήματος εξετάζεται, εάν είναι δυνατή και κάτω από ποιες προϋποθέσεις, όχι μόνο η συνεισφορά της σε H₂O (και γενικότερα σε ρευστά), αλλά και σε τήγμα και πώς το γεγονός αυτό εκφράζεται και ελέγχεται με γεωχημικά κριτήρια.

Μάγματα, που παράγονται από την τήξη του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού και συχνά αναφέρονται ως αδακίτες, έχουν προταθεί από αρκετούς ερευνητές ως σημαντική πηγή μετάλλων σε μεγάλα κοιτάσματα Cu πορφυρικού τύπου (π.χ. Thieblemont et al. 1997, Sajona and Maury 1998, Oyarzum et al. 2001). Στον αντίποδα, οι Richards και Kerrich (2007) εξέτασαν ηφαιστειακά και πλουτώνια πετρώματα τόξου, σε περιβάλλον υποβύθισης, που παρουσιάζουν τα γεωχημικά χαρακτηριστικά πετρωμάτων τύπου αδακίτη, και κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι αυτά είναι αποτέλεσμα κλασματικής κρυστάλλωσης και αφομοίωσης υλικού, ενός μάγματος από μερική τήξη ασθενοσφαιρικής σφήνας, παρά ενός μάγματος από μερική τήξη υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού.

A.2 Γεωχημικά χαρακτηριστικά πετρωμάτων τύπου αδακίτη

Ο όρος «αδακίτης» (adakite) εισήχθη για πρώτη φορά το 1990 από τους Defant και Drummond, για να περιγράψει ένα ασυνήθιστο τύπο μαγνησιούχου ανδεσίτη, που βρέθηκε κοντά στο νησί Adak, στο νησιωτικό σύμπλεγμα των Αλεούτιων, στην Αλάσκα των ΗΠΑ, στα πλαίσια έρευνας του Kay (1978). Σύμφωνα με τον Kay (1978), οι αδακίτες και γενικότερα τα πετρώματα τύπου αδακίτη χαρακτηρίζονται από SiO₂ ≥ 56 wt%, Al₂O₃ ≥ 15 wt%, MgO ≤ 3 wt% (σπάνια έως 6 wt%), σχετικά υψηλή τιμή αριθμού Mg (Mg[#] ≈ 0,5), υψηλές τιμές του λόγου La/Yb (συγκεκριμένα La/Yb ≥ 20, δηλαδή από υψηλές τιμές του λόγου των ελαφριών σπάνιων

γαιών – LREE: Light Rare Earth Elements – προς τις βαριές σπάνιες γαίες – HREE: Heavy Rare Earth Elements), υψηλές συγκεντρώσεις σε Sr (> 400 ppm, συνήθως: ~ 1800 ppm), χαμηλές σε Y ≤ 18 ppm, Sr/Y ≥ 20 , συγκεντρώσεις σε Cr και Ni συγκρίσιμες μ' αυτές των κανονικών ανδεσιτών (Cr ≥ 30 ppm και Ni ≥ 20 ppm) και ισοτοπικές αναλογίες Sr και Pb, που δεν δείχνουν αφομοίωση υλικού από το φλοιό ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \leq 0,7045$). Οι υψηλές τιμές του λόγου LREE/HREE είναι ενδεικτικές υπολειμματικού γρανάτη στην περιοχή της μερικής τήξης, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα σε Sr είναι ενδεικτική της απουσίας υπολειμματικού πλαγιόκλαστου. Πάντως, οι υψηλές τιμές αριθμού Mg και των συγκεντρώσεων Cr και Ni, δείχνουν αλληλεπίδραση με την υπερκείμενη ασθενοσφαιρική μανδουακή σφήνα. Πετρώματα με αντίστοιχα γεωχημικά χαρακτηριστικά από την περιοχή Baja της Καλιφόρνια, ονομάζονται *bajaïtes* και πιστεύεται ότι προέρχονται, επίσης, από συνδυασμό τήξης του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού και αλληλεπίδρασης με την υπερκείμενη ασθενόσφαιρα (Saunders et al. 1987).

A.3 Υποβυθιζόμενη ωκεάνια πλάκα – προϋποθέσεις αφυδάτωσης και μη τήξης

Τα πρώτα χρόνια εδραίωσης της θεωρίας της Παγκόσμιας Τεκτονικής των Λιθοσφαιρικών Πλακών οι ερευνητές θεωρούσαν, ότι ο μαγματισμός σε περιβάλλον τόξου, ήταν αποτέλεσμα τήξης ενός ενυδατωμένου, υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού. Ήδη, όμως, από το 1962 ο Coats πρότεινε, ότι ο υποβυθιζόμενος ωκεάνιος φλοιός δεν τήκεται, αλλά αντίθετα αφυδατώνεται, δίνοντας νερό και εύτηκτα μέταλλα (π.χ. K, Na, Al) και αμέταλλα (π.χ. Si) στον υπερκείμενο μανδουακό περιδοτίτη, ο οποίος με τη σειρά του ενυδατώνεται και τήκεται μερικώς, λόγω πτώσης του σημείου τήξεώς του.

Παρόλα ταύτα, η ιδέα της τήξης του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού επικράτησε, γιατί μ' αυτόν τον τρόπο εξηγούσαν τα σχετικά όξινα προς ενδιάμεσα ηφαιστειακά πετρώματα σε περιβάλλον τόξου. Πάντως, πειραματική έρευνα των Rapp et al. (1991) και Rapp & Watson (1995) έδειξε ότι τα όξινα τήγματα μπορούν να παραχθούν από χαμηλό βαθμό ($< 10\%$) μερικής τήξης αμφιβολίτη σε $\theta = 1025$ °C και $P = 0,8$ έως $1,6$ GPa και ότι παρουσία γρανάτη είναι αποπλυμένα σε βαριές σπάνιες γαίες (HREE). Πρόσφατα, οι Martin et al. (2005) έδειξαν ότι τα εν λόγω τήγματα χαρακτηρίζονται από μικρότερη περιεκτικότητα σε MgO, εν συγκρίσει με τους αδακίτες, καθιστώντας απαραίτητη την ενσωμάτωση υλικού από το μανδύα στα πετρογενετικά μοντέλα.

Από την άλλη μεριά, τα συνεχώς ακριβέστερα και πιο αξιόπιστα γεωφυσικά και πετρολογικά μοντέλα, που εφαρμόζονται σε περιοχές υποβύθισης, δείχνουν, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, ότι ο υποβυθιζόμενος ωκεάνιος φλοιός δεν φτάνει σε θερμοκρασία

τέτοια, ώστε να μπορεί να τακεί, πριν ξεκινήσουν οι μεταμορφικές αντιδράσεις αφυδάτωσης, καθιστώντας τον δύστηκτο (Ringwood 1977, Mysen 1982, Davies & Stevenson 1992, Peacock et al. 1993 & 1994, Peacock 1996, Schmidt & Poli 1998, Poli & Schmidt 2002, Gaetani & Grove 2003, Arcay et al. 2007). Για παράδειγμα ο αμφίβολος, που θεωρείται ο βασικότερος ξενιστής νερού στον υποβυθιζόμενο ωκεανικό φλοιό διασπάται πλήρως, σε βάθος 70 km και $\theta = 800^{\circ}\text{C}$, σχηματίζοντας μια παραγένεση άνυδρων ορυκτών, αποτελούμενη από ολιβίνη, ορθοπυρόξενο, κλινοπυρόξενο και γρανάτη (μετάβαση από την κυανοσχιστολιθική στην εκλογιτική φάση σε $P \approx 3\text{GPa}$) (Ringwood 1977, Peacock 1993 & 1996). Άλλα ένυδρα ορυκτά, όπως ο τάλκης, ο χλωρίτης, ο σερπεντίνης, ο λοζωνίτης και ο ζωισίτης, επίσης, αφυδατώνονται κάτω από ένα ευρύ φάσμα λιθοστατικών πιέσεων και θερμοκρασιών, κατά τη διάρκεια της υποβύθισης. Ειδικά ο λοζωνίτης με το ζωισίτη αντέχουν έως και το βάθος των 200 km. Οι Forneris και Holloway (2003) έδειξαν πειραματικά ότι ο ωκεάνιος φλοιός αφυδατώνεται σχεδόν εξολοκλήρου σε βάθη από 90 έως 110 km.

Το όμοιο βάθος, των 100 έως 110 km, στο οποίο φτάνει η ζώνη Benioff, παγκοσμίως, κάτω από τα ηφαιστειακά τόξα, οδήγησε στην πρόταση μιας σχέσης μεταξύ της αφυδάτωσης, του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού σ' αυτό το βάθος και στη μερική τήξη της υπερκείμενης μανδουακής σφήνας (Ringwood 1977, Wyllie 1978). Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται η κατακόρυφη κυκλική κίνηση σερπεντινωμένου περιδοτίτη (ενυδατωμένου από τα ρευστά, που προέρχονται από την αφυδάτωση του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού) σε περιοχές υψηλότερων θερμοκρασιών ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$) της ασθενοσφαιρικής μανδουακής σφήνας, σε βάθη μεγαλύτερα από 100 km, ότι προκαλεί μερική τήξη και σχηματισμό βασαλτικού μάγματος, του πρωταρχικού μάγματος στις φυσιολογικές ζώνες υποβύθισης (Tatsumi 1986 & 1989, Peacock 1993, Schmidt & Poli 1998, Hattori & Guillot 2003). Οι Bourdon et al. (2003) και Grove et al. (2006) εναλλακτικά προτείνουν, ότι τα προερχόμενα από τον αφυδατούμενο ωκεανικό φλοιό ρευστά, συντήκουν άμεσα τα θερμότερα κεντρικά τμήματα της μανδουακής σφήνας, όπου ξεκινά η κορεσμένη σε νερό τήξη του περιδοτίτη σε $\theta > 800^{\circ}\text{C}$ και $P > 2,4\text{ GPa}$, κάτι το οποίο αμφισβητεί ακόμη πιο πολύ την αποκλειστική προέλευση του υπολειμματικού γρανάτη, από τον υποβυθιζόμενο ωκεανικό φλοιό. Επομένως, η υψηλή τιμή του λόγου LREE/HREE ($\text{La/Yb} \geq 20$) δεν είναι, αποκλειστικά, αποτέλεσμα της μερικής τήξης του ωκεάνιου φλοιού (οι HREE, όπως το Yb, παραμένουν στο στερεό υπόλειμμα του γρανάτη) (Pearce & Peate 1995).

Επιπλέον, σε ώριμα νησιωτικά ή ηπειρωτικά τόξα, τα πρωταρχικά αλκαλικά – βασαλτικά μάγματα που ανέρχονται από τις περιοχές μερικής τήξης της ασθενόσφαιρας προς την επιφάνεια, συνήθως σταματούν στη βάση της υπερκείμενης λιθοσφαιρικής πλάκας, λόγω της

απότομης αλλαγής στην πυκνότητα (Hildreth & Moorbath 1988). Η θερμότητα του βασαλτικού μάγματος προκαλεί μερική τήξη υλικού από την υπερκείμενη λιθόσφαιρα και μέσα από διαδικασίες αφομοίωσης, αποθήκευσης και ομογενοποίησης προκύπτει ένα υβριδικό μάγμα, ενδιάμεσης, ασβεσταλκαλικής σύστασης, αρκετά χαμηλής πυκνότητας, ώστε ν' ανέλθει στον κατώτερο φλοιό. Τα στερεά υπολείμματα της παραπάνω διαδικασίας αποτελούνται από μεγάλες ποσότητες αμφίβολου με ολιβίνη, πυρόξενου, πλαγιόκλαστου και γρανάτη. Τα παραγόμενα υβριδικά μάγματα παρουσιάζουν σχετικά υψηλές τιμές La/Yb και Sr/Y, εξαιτίας της εκλεκτικής συμμετοχής των μεσαίων και βαριών σπάνιων γαιών (MREE: π.χ. Tb, Dy και HREE: π.χ. Yb, Lu), καθώς και του Y, στον αμφίβολο και στο γρανάτη των υπολειμματικών στερεών (Green & Pearson 1985).

Ένας άλλος ρόλος του ανερχόμενου βασαλτικού μάγματος είναι να μετασφματώνει (συγκεκριμένα: αφυδατώνει) τα πετρώματα της υπερκείμενης λιθόσφαιρας (συνήθως: ηπειρωτική), λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του. Τα παραγόμενα ρευστά φέρουν οξειδωτικό φορτίο (κυρίως SO_4^{2-}), οξειδώνοντας τα θειούχα ορυκτά της ασθενόσφαιρας και απελευθερώνοντας τα χαλκόφιλα μέταλλα στο υβριδικό τήγμα. Επίσης, το παραγόμενο νερό ενυδατώνει συνεχώς τμήματα της ασθενόσφαιρας, προκαλώντας τη μερική τήξη της, οπότε παράγεται εκ νέου βασαλτικό μάγμα, που με τη σειρά του αφυδατώνει τα πετρώματα της υπερκείμενης λιθόσφαιρας και ούτω καθεξής. Με άλλα λόγια, έχουμε ένα μηχανισμό συνεχούς παραγωγής βασαλτικού μάγματος, χωρίς να συμμετέχει η υποβυθιζόμενη ωκεάνια πλάκα. Αυτός ο μηχανισμός αφορά, κυρίως, γεωτεκτονικά καθεστώτα που επικρατούν μετά τον τερματισμό της υποβύθισης και τη σύγκρουση, είτε μετά την αναστροφή της υποβύθισης ή την αλλαγή της γωνίας υποβύθισης, οπότε αλλάζει και η περιοχή μερικής τήξης στην ασθενόσφαιρα (J. P. Richards 2009).

Ακόμα και αν τα πιο πρωταρχικά μάγματα έχουν καταφέρει να φτάσουν στην επιφάνεια, σε νησιωτικά τόξα, είναι σίγουρο ότι έχουν υποστεί κλασματική κρυστάλλωση (έστω και σε μικρό βαθμό) και αλληλεπίδραση με τα πετρώματα του φλοιού κατά την άνοδό τους. Οι ερευνητές συμφωνούν ότι τα πρωταρχικά μάγματα, που παράγονται από τη μερική τήξη της περιδοιτικής, ασθενοσφαιρικής, μανδυακής σφήνας, πάνω από ζώνες υποβύθισης, είναι ισχυρά μαγνησιούχοι βασάλτες (> 10 wt% MgO) ή και πικρίτες (> 18 wt% MgO) (De Bari & Sleep 1991, Eggins 1993, Thirlwall et al. 1996). Αυτοί οι βασάλτες είναι σημαντικά πιο ένυδροι και οξειδωμένοι, σε σχέση με τους κανονικούς βασάλτες των μεσοωκεάνιων ράχων (MORB), με τις εκτιμήσεις να δίνουν περιεκτικότητες από 1 έως 16 wt% H_2O και μερική πίεση του O_2 ίση με 3 λογαριθμικές μονάδες πάνω από αυτήν της παραγένεσης φαυαλίτη – μαγνητίτη – χαλαζία (FMQ+3)

(Parkinson & Arculus 1999, Grove et al. 2003, Fischer & Marty 2005). Οι βασάλτες τόξου είναι επίσης μοναδικά εμπλουτισμένοι σε μια σειρά από ευκίνητα στοιχεία, συμπεριλαμβανομένου των λιθόφιλων μεγάλης ακτίνας ιόντος (LILE: Rb, K, Cs, Ba, Sr) και των Li, B, Pb, As, Sb και S, αλλά ταυτόχρονα αποπλυμένοι σε στοιχεία υψηλού δυναμικού πεδίου (μεγάλος λόγος φορτίου προς ακτίνα ιόντος – HFSE: Nb, Ta, Zr, Hf) και στα στοιχεία Ti και P, σε αντίθεση με τους MORB ή τη σύσταση του μανδύα. Αυτά τα γεωχημικά χαρακτηριστικά αποδίδονται στη μετασωμάτωση της μανδυακής σφήνας (που έχει τα χαρακτηριστικά ενός μερικώς τηγμένου βασάλτη μεσοωκεάνιας ράχης) από τα ένυδρα ρευστά του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού. Κάτω από αυτές τις συνθήκες τα HFSE είναι αδιάλυτα και συγκρατούνται στο υπολειμματικό τιτανιούχο οξείδιο ή στις πυριτικές φάσεις της μανδυακής σφήνας ή του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού (Brenan et al. 1994, De Hoog et al. 2001, Audetat & Keppler 2005).

A.4 Υποβυθιζόμενη ωκεάνια πλάκα – προϋποθέσεις τήξης

Αν και, όπως ειπώθηκε ήδη, η υποβυθιζόμενη πλάκα, υπό κανονικές συνθήκες, δε φτάνει σε θερμοκρασία ικανή να την τήξει, πριν καταστεί δύσστηκτη από τις αντιδράσεις αφυδάτωσης, τα πελαγικά ιζήματα που εδράζονται πάνω σ' αυτή, έχουν πολύ χαμηλότερα σημεία τήξης και ως εκ τούτου τήκονται. Τα τήγματα που παράγονται από την τήξη των πελαγικών ιζημάτων, θεωρούνται όξινης σύστασης και σ' ότι αφορά τον όγκο τους, εκτιμάται ότι φτάνουν το 2 με 4% του όγκου των ρευστών της αφυδάτωσης (Richards & Kerrich 2007).

Επίσης, όταν η υποβυθιζόμενη πλάκα είναι μικρής ηλικίας (έως 25 εκ. χρόνια), όταν έχουμε αποκόλληση της υποβυθιζόμενης πλάκας μετά τη σύγκρουση, ρηχή (μικρή γωνία υποβύθισης) ή διακοπτόμενη υποβύθιση, αντιστροφή της υποβύθισης (οι πλάκες αντί να συγκλίνουν, αποκλίνουν) ή υποβύθιση σε συνδυασμό με την παρουσία θερμής κηλίδας, τότε η τήξη προηγείται της αφυδάτωσης (Richards & Kerrich 2007).

Κατά τη διάρκεια του Αρχαϊκού μεγαιώνα (2,5 δις χρόνια πριν και παλιότερα) τα μαγματικά πετρώματα τύπου αδακίτη ήταν κοινά. Αυτό ήταν αποτέλεσμα των υψηλότερων θερμοκρασιών του μανδύα, σε συνδυασμό με τις πολυάριθμες και μικρότερου πάχους λιθοσφαιρικές πλάκες (Pollat & Kerrich 2006). Παρόλα ταύτα, τα πορφυρικά κοιτάσματα της εν λόγω περιόδου δε συνδέονται με μαγματικά πετρώματα τύπου αδακίτη, αλλά με αλκαλικά και ασβεσταλκαλικά πετρώματα. Επομένως, η προέλευση μάγματος από την τήξη της υποβυθιζόμενης πλάκας δε φαίνεται να παίζει κάποιο ρόλο στην ανάπτυξη κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου (Richards & Kerrich 2007).

Ανεξάρτητα από τα παραπάνω, σύμφωνα με τον J. E. Mungall (2002) η συνεισφορά πυριτικού τήγματος, από τον υποβυθιζόμενο ωκεανικό φλοιό, είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη ενός κοιτάσματος πορφυρικού τύπου πλούσιου σε Cu, Au και PGE. Το εν λόγω τήγμα φέρει οξειδωτικό φορτίο απαραίτητο για την οξείδωση των θειούχων του μανδύα και την απελευθέρωση των χαλκόφιλων μετάλλων (Cu, Au, PGE...) στο τήγμα. Κατά τη διάρκεια της μερικής τήξης του μανδύα το θειούχο τήγμα συλλέγει τα χαλκόφιλα στοιχεία. Η πλήρης διάλυση του S στο πυριτικό τήγμα απαιτεί βαθμό μερικής τήξης του μανδύα μεγαλύτερο από 25%, με την προϋπόθεση ότι η διαλυτότητα του S σ' αυτό είναι ~1000 ppm (Mavrogenes & O' Neill 1999), για περιεκτικότητα του μανδύα σε S ίση με ~250 ppm (Hamlyn & Keays 1986). Αν προστεθεί S στο μανδύα από τα ίδια τα ρευστά που προκαλούν τη μερική τήξη του, τότε ο βαθμός μερικής τήξης ξεπερνά το 40%. Τόσο υψηλοί βαθμοί μερικής τήξης του μανδουακού περιδοτίτη παράγουν μπονινιτικά μάγματα, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις χαλκόφιλων στοιχείων (Hamlyn & Keays 1986). Ωστόσο τα κοιτάσματα πορφυρικού τύπου Cu-Au-PGE συνδέονται με μάγματα αλκαλικής, ασβεσταλκαλικής σύστασης, τα οποία είναι προϊόν πολύ μικρού βαθμού μερικής τήξης του μανδύα (Richards 1990, McInnes & Cameron 1994).

Σύμφωνα με τον J. E. Mungall (2002) οι σημαντικότεροι παράγοντες οξείδωσης των θειούχων του μανδύα είναι τα θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) και τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}). Τα θειικά ιόντα είναι ευδιάλυτα στα υδατικά ρευστά, ενώ τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου είναι ευδιάλυτα στο πυριτικό τήγμα. Με βάση τον ίδιο ερευνητή, το πυριτικό τήγμα, που προέρχεται από την υποβυθιζόμενη πλάκα, μπορεί να οξειδώσει μεγαλύτερη μάζα θειούχων του μανδύα, εν συγκρίσει με τα υδατικά ρευστά. Πιο συγκεκριμένα 1 g υδατικού ρευστού μπορεί να οξειδώσει τα περιεχόμενα θειούχα σε 0,4 g μανδουακού περιδοτίτη, ενώ 1 g πυριτικού τήγματος από την υποβυθιζόμενη πλάκα, μπορεί να οξειδώσει 160 g μανδουακού περιδοτίτη. Επίσης, τα θειικά ($[\text{S}^{+6}\text{O}_4]^{2-}$) οξειδώνουν το μανδουακό περιδοτίτη και τα περιεχόμενα σ' αυτόν θειούχα, αλλά τα ίδια ανάγονται σε S^{2-} , οπότε προκύπτει επιπλέον θειούχο τήγμα, που έχει την ιδιότητα να συλλέγει (δεσμεύει) τα χαλκόφιλα στοιχεία. Το γεγονός αυτό, οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η μερική τήξη της υποβυθιζόμενης πλάκας είναι σημαντικότερη της αφυδάτωσής της, προκειμένου να οξειδωθούν τα θειούχα του μανδύα και να απελευθερωθούν τα χαλκόφιλα μέταλλα στο πυριτικό μάγμα, για να συμμετάσχουν αργότερα στα υδροθερμικά ρευστά και να δημιουργήσουν ένα κοιτάσμα πορφυρικού τύπου πλούσιο σε Cu, Au και PGE. Ας σημειωθεί, ότι μια από τις σημαντικότερες πηγές ισχυρά οξειδωτικών τηγμάτων ή ρευστών, στον ανώτερο ασθενοσφαιρικό μανδύα, βρίσκεται στον ωκεανικό φλοιό της υποβυθιζόμενης πλάκας. Ο υποβυθιζόμενος ωκεάνιος φλοιός, τοπικά, παρουσιάζει πολύ υψηλή μερική πίεση του O_2 ,

εξαιτίας της αλληλεπίδρασής του με το θαλασσινό νερό κατά τις υδροθερμικές εξαλλοιώσεις και την απόθεση ιζημάτων. Τήγματα και ρευστά προερχόμενα από αυτόν, θα μεταφέρουν αυτό το οξειδωτικό δυναμικό στην υπερκείμενη μανδουακή σφήνα (McInnes & Cameron 1994). Οξειδωτικά τήγματα όμοια με τα παραπάνω, είναι δυνατό να σχηματισθούν από ανάτηξη βασάλτη ή γάββρου στα κατώτερα τμήματα της υπερκείμενης ηπειρωτικής λιθόσφαιρας, χωρίς να παρουσιάζουν αντίστοιχη οξειδωτική δυνατότητα.

Σε αντιδιαστολή με τα παραπάνω, οι Wang et al. (2007) υποστηρίζουν, ότι εάν υποβυθιστούν και τακούν ιζήματα των ωκεάνιων τάφρων, πλούσια σε οργανικό υλικό, τότε το προκύπτον τήγμα θα είναι αναγωγικό, παρά οξειδωτικό.

A.5 Συμπεράσματα ως προς τη συνεισφορά της υποβυθιζόμενης πλάκας

Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων τύπου αδακίτη (ιδίως οι υψηλές τιμές LREE/HREE και Sr/Y) δεν είναι δυνατόν ν' αποδοθούν αποκλειστικά σε τήξη του υποβυθιζόμενου ωκεάνιου φλοιού, αφού μπορούν να προκύψουν και μέσα από άλλες απλούστερες διαδικασίες. Τέτοιες είναι η μερική τήξη γρανατικού αμφιβολίτη στον κατώτερο φλοιό, η αλληλεπίδραση μάγματος από μερική τήξη της ασθενοσφαιρικής σφήνας με τον κατώτερο φλοιό (διαδικασίες τήξης, αφομοίωσης, αποθήκευσης και ομογενοποίησης – Melting, Assimilation, Storage, Homogenization: MASH processes) και η κλασματική κρυστάλλωση. Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με ισοτοπικά δεδομένα δίνουν κάποιες ενδείξεις για την προέλευση του μάγματος, αλλά όχι αποδείξεις.

Η οξείδωση των θειούχων της μανδουακής σφήνας θεωρείται απαραίτητη διαδικασία – κλειδί, ώστε ν' απελευθερωθούν τα χαλκόφιλα μέταλλα στο τήγμα. Η οξείδωση οφείλεται κυρίως στα ρευστά της αφυδάτωσης, παρά σε τήγμα προερχόμενο από τη μερική τήξη της υποβυθιζόμενης πλάκας, σε αντίθεση με τις διατυπωμένες θεωρίες. Αυτό συμβαίνει, γιατί η τήξη είναι δύσκολη, μια και απαιτεί ιδιαίτερο γεωτεκτονικό καθεστώς, ενώ ακόμη κι αν συμβεί οι ποσότητες του μάγματος είναι μικρές και ενδεχόμενα αναγωγικές. Σημειώνεται, πάντως, ότι η οξείδωση μπορεί να προέλθει και από ρευστά, της αφυδάτωσης πετρωμάτων από την υπερκείμενη κατώτερη ηπειρωτική λιθόσφαιρα, λόγω της εισβολής ανερχόμενου, θερμού βασαλτικού μάγματος. Άρα, ακόμη και στο θέμα της οξείδωσης των θειούχων, δεν είναι απαραίτητο να υφίσταται ενεργή υποβύθιση, προκειμένου να προκύπτουν οξειδωτικά ρευστά. Το στοιχείο αυτό εξηγεί την ανάπτυξη κοιτασμάτων πορφυρικού τύπου πλούσιων σε Cu, Au και PGE σε γεωτεκτονικά καθεστώτα μεταγενέστερα της υποβύθισης, αλλά και της σύγκρουσης.

Β' Παράρτημα:

Πίνακας Β.1: Δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος Pd/Pt συναρτήσει του Pd+Pt

Κοίτασμα	Δείγμα	Cu %	Mo ppm	Au ppb	Pd ppb	Pt ppb	Pd (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pt (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pd/Pt	Pd+Pt ppb	Αναφορά
Σκουριές	SOP01	1,29	2	1170	27	28	691	716	0,96	1407	Economou, 2000
	SOP01	1,99	2	4790	54	43	895	713	1,26	1609	
	SOP01	1,47	1	4930	53	42	1190	943	1,26	2133	
	SOP06	0,51	1	683	85	20	5500	1294	4,25	6794	
	SOP06	1,27	2	3880	49	49	1273	1273	1,00	2546	
	SOP06	0,68	1	549	29	22	1407	1068	1,32	2475	
	SOP09	1,1		1410	31	33	930	990	0,94	1920	
	SOP18	1,52	2	3850	42	64	912	1389	0,66	2301	
	SOP18	0,8	11	532	16	26	660	1073	0,62	1733	
	SOP39	2,53	3	9600	606	73	7904	952	8,30	8857	
	SG-6	3,1	7	3050	360	31	3832	330	11,61	4162	
	SG-6	0,39	2	850	28	10	2369	846	2,80	3215	
	SG-6	1,89	1	5280	410	26	7159	454	15,77	7613	
	SG-6	2,84	<1	12900	420	150	4880	1743	2,80	6623	
Elatsite	E1	15,7		9400	43	11	90	23	3,91	114	Tarkian et al., 2003
	E2	0,45		235	10	4	733	293	2,50	1027	
	E3	0,87		560	23	14	872	531	1,64	1403	
	E8	21,7		4500	500	22	760	33	22,73	794	
	E9	14,8		3500	285	108	635	241	2,64	876	
	E10	2,8		900	64	8	754	94	8,00	849	

Πίνακας Β.1 (συνέχεια)											
Κοίτασμα	Δείγμα	Cu %	Mo ppm	Au ppb	Pd ppb	Pt ppb	Pd (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pt (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pd/Pt	Pd+Pt ppb	Αναφορά
Elatsite	E11	15,8		1850	295	24	616	50	12,29	666	Tarkian et al., 2003
	E12	2		490	28	5	462	83	5,60	545	
	E14	2,1		720	43	5	676	79	8,60	754	
	EA1	23,2		8200	160	10	228	14	16,00	242	
	EA2	31,3		16000	215	68	227	72	3,16	298	
	EA3	26,6		9000	140	310	174	385	0,45	558	
	EA4	1,24		820	23	7	612	186	3,29	798	
	EA5	6,7		2000	60	18	296	89	3,33	384	
	EA6	10,7		5000	74	120	228	370	0,62	598	
	EA7	8,4		3600	54	21	212	83	2,57	295	
	EA8	4,8		2200	80	13	550	89	6,15	639	
	EA9	13,3		10400	230	33	571	82	6,97	653	
	EA10	4,5		2850	90	16	660	117	5,63	777	
	EC1	0,51		540	14	1	906	65	14,00	971	
	EC2	0,74		420	25	2	1115	89	12,50	1204	
	EC3	0,81		580	6	1	244	41	6,00	285	
	ED1	4,8		2050	64	15	440	103	4,27	543	
	ED2	24,3		5000	130	9	177	12	14,44	189	
	ED3	9,3		2700	82	4	291	14	20,50	305	
	ED4	24,7		6200	155	10	207	13	15,50	220	
	EP1	51,8		74000	560	2	357	1	28b.d.l.	358	
	EP2	17		14500	92	39	179	76	2,36	254	
	EP3	19,2		14500	840	225	1444	387	3,73	1830	

Elat-site	Πίνακας Β.1 (συνέχεια)										Tarkian et al., 2003
	Δείγμα	Cu %	Mo ppm	Au ppb	Pd ppb	Pt ppb	Pd (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pt (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pd/Pt	Pd+Pt ppb	
Elat-site	EP4	29,9		8800	580	40	640	44	14,50	684	Tarkian et al., 2003
	EP5	10,9		6800	800	310	2422	939	2,58	3361	
	EP6	12		8200	780	310	2145	853	2,52	2998	
	EP7	5,6		6400	490	310	2888	1827	1,58	4714	
Elat-site	EP8	16		21500	205	52	423	107	3,94	530	Auge et al., 2005
	EL-1	0,533		400	9	1,1	557	68	8,18	625	
	EL-2	0,45		560	11	3,3	807	242	3,33	1049	
	EL-3	0,523		531	7	38,3	442	2417	0,18	2858	
	EL-4	0,583		579	9	7,4	509	419	1,22	928	
	EL-5	0,399		313	5	4	414	331	1,25	744	
	EL-6	0,572		261	4	1,1	231	63	3,64	294	
	EL-7	0,548		361	14	6,5	843	391	2,15	1234	
	EL-14	11,2		1820	2	4	6	12	0,50	18	
	EL-15	37		1820	3440	319	3068	285	10,78	3353	
	EL-16	37		34100	2070	64	1846	57	32,34	1903	
	EL-17	33,2		7800	1980	349	1968	347	5,67	2315	
	EL-18	49		33000	292	7	197	5	41,71	201	
Santo Thomas	ST31	0,8292		4300	160	11	6368	438	14,55	6805	Tarkian & Koopmann, 1995
	ST32	0,687		3180	27	11	1297	528	2,45	1825	
	ST16	0,6756		3150	15	8	733	391	1,88	1123	
	ST25	0,2031		1100	20	3	3250	487	6,67	3737	
	ST39	0,1199		510	22	38	6055	10459	0,58	16514	

Πίνακας Β.1 (συνέχεια)

Κοίτασμα	Δείγμα	Cu %	Mo ppm	Au ppb	Pd ppb	Pt ppb	Pd (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pt (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pd/Pt	Pd+Pt ppb	Αναφορά
Galore Creek	GC92-1500	7,63		5200	407	17	1760	74	23,94	1834	Thompson, 2001
	GC92-1523	21,54		68000	1039	54	1592	83	19,24	1675	
	GC92-1541	18,06		3600	103	15	188	27	6,87	216	
	GC92-1553	13,16		60000	1581	107	3965	268	14,78	4233	
Mt Milligan	MBX	0,71		6923	112	28	5206	1301	4,00	6507	
	66Z	0,01		2705	51	17	168300	56100	3,00	224400	
	WBX	1,59		5322	124	23	2574	477	5,39	3051	
	SST	0,56		7339	588	62	34650	3654	9,48	38304	
	MMSS-1	6,75		18500	6312	111	30859	543	56,86	31401	
Mt Polley	88-148	20,6		23600	320	33	513	53	9,70	565	
	89-143	1,15		6200	83	17	2382	488	4,88	2870	
	89-150	1,91		1600	23	7	397	121	3,29	518	
Aksug	s-0463b	0,155	8	30	11	17	2342	3619	0,65	5961	Sotnikov et al., 2001
	s-0464	0,209	10	51	9	17	1421	2684	0,53	4105	
	s-0468	0,095	55	47	12	21	4168	7295	0,57	11463	
	s-0474	0,24	55	204	12	21	1650	2888	0,57	4538	
	s-0486	0,101	72	72	20	34	6535	11109	0,59	17644	
	s-0487	0,035	43	26	23	20	21686	18857	1,15	40543	
	s-0488	0,0154	128	24	31	21	66429	45000	1,48	111429	
	s-0497a	0,38	<1	36	12	24	1042	2084	0,50	3126	

Πίνακας Β.1 (συνέχεια)											
Κοίτασμα	Δείγμα	Cu %	Mo ppm	Au ppb	Pd ppb	Pt ppb	Pd (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pt (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pd/Pt	Pd+Pt ppb	Αναφορά
Erdenetuin	s-0404	0,225	9	18	12	28	1760	4107	0,43	5867	Sotnikov et al., 2001
	s-0404a	0,204	21	19	16	25	2588	4044	0,64	6632	
	s-0413	0,174	21	37	17	32	3224	6069	0,53	9293	
	s-0414	0,405	23	21	14	16	1141	1304	0,88	2444	
	s-0424	0,269	2	20	11	22	1349	2699	0,50	4048	
	s-0873	0,049	18	17	11	18	7408	12122	0,61	19531	
	s-0923d	b.d.l.4 3	5	17	11	28	84419	214884	0,39	299302	
	s-0943v	0,0125	3	21	13	20	34320	52800	0,65	87120	
	s-0946g	0,01	755	23	23	15	75900	49500	1,53	125400	
Zhireken	s-0508a	b.d.l.3 6	1530	26	26	27	238333	247500	0,96	485833	Sotnikov et al., 2001
	s-0511b	0,1	210	32	14	28	4620	9240	0,50	13860	
	s-0511d	0,0147	225	23	16	21	35918	47143	0,76	83061	
	s-0515	0,0113	1220	29	21	37	61327	108053	0,57	169381	
	s-0515a	b.d.l.2 7	136	60	13	32	158889	391111	0,41	550000	

Πίνακας Β.1 (συνέχεια)											
Κοίτασμα	Δείγμα	Cu %	Mo ppm	Au ppb	Pd ppb	Pt ppb	Pd (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pt (33%Cu ή 100% CuFeS ₂)	Pd/Pt	Pd+Pt ppb	Αναφορά
Zhireken		b.d.l.5									
	s-0516b	3	3	19	11	31	68491	193019	0,35	261509	Sotnikov et al., 2001
	K-11	0,0174	573	21	24	22	45517	41724	1,09	87241	

Πίνακας Β.2: Δεδομένα από αναλύσεις μερενσκίτη για την κατασκευή του διαγράμματος Pt/Pd συναρτήσει Pd+Pt.

κοίτασμα	δείγμα	Pd	Pt	Te	Sb	Bi	Cu	Total	Pd %	Pt %	Pt/Pd	Pd+Pt	αναφορά
Elatsite	E1	17,66	13,73	60,77	0,37	3,33	1,82	99,08	17,82	13,86	0,78	31,68	Tarkian and Stribny, 1999
	5	17,54	13,81	60,86	0,33	3,16	1,59	98,72	17,77	13,99	0,79	31,76	
	E11	17,38	13,47	60,47	0,37	3,23	1,89	99,38	17,49	13,55	0,78	31,04	
	EP19	15,15	16,14	64,5	0,36	0,66	0,57	100,1	15,13	16,12	1,07	31,26	
	8	22,67	3,83	68,88	0,42	0,3	1,07	101,48	22,34	3,77	0,17	26,11	
	9	22,19	4,49	67,49	0,42	1,26	1,15	101,35	21,89	4,43	0,20	26,32	
Elatsite	E6b-1	28,4	0,82	67,92	0,38	0,11	0,97	99,42	28,57	0,82	0,03	29,39	Tarkian et al., 2003
	EP16	26,01	3,28	66,31	0,37	1,29	0,5	99,12	26,53	3,35	0,13	29,88	

Πίνακας Β.2 (συνέχεια)													
κοίτασμα	δείγμα	Pd	Pt	Te	Sb	Bi	Cu	Total	Pd %	Pt %	Pt/Pd	Pd+Pt	αναφορά
	EP20	23,38	3,31	67,05	0,39	0,77	1,07	98,86	23,65	3,35	0,14	27,00	Tarkian et al., 2003
Elatsite	256-1/2	26,74	0,12	69,53	0,31	0,46	0,37	100,84	26,52	0,12	b.d.l.	26,64	Auge et al., 2005
	256-1/2	24,61	0,51	71,06	0,27	1,04	0,93	101,45	24,26	0,50	0,02	24,76	
	256-1/2	23,41	0,65	70,93	0,37	0,3	1,35	101,07	23,16	0,64	0,03	23,80	
	256-1/2	24,34	0,93	70,59	0,23	0,15	0,98	100,96	24,11	0,92	0,04	25,03	
	256-B1	26,16	0,55	71,05	0,22	0,21	0,73	100,95	25,91	0,54	0,02	26,46	
	Ecn	27,55	0,08	71,73	0,25	0,14	1,02	102,49	26,88	0,08	b.d.l.	26,96	
	256-A3	17,75	5,31	71,18	0,3	0,51	0,73	100,33	17,69	5,29	0,30	22,98	
	207-A	27,07	1,5	68,55	0,38	0,63	0,89	101,18	27,64	1,48	0,05	29,13	
	EL-16	15,75	1,77	71,5	0,21	1,97	1,09	100,48	15,67	1,76	0,11	17,44	
	EL-16	18,08	0,85	72,61	0,31	0,43	0,66	100,17	18,05	0,85	0,05	18,90	
	EL-18	23,75	2,46	70,12	0,28	1,07	0,58	100,74	23,58	2,44	0,10	26,02	
	EL-18	21,33	6,14	68,99		0,3	0,89	100,79	21,16	6,09	0,29	27,25	
	EL-18	21,02	6,63	68,54	0,26	0,41	1,03	102,11	20,59	6,49	0,32	27,08	

Πίνακας Β.2 (συνέχεια)													
κοίτασμα	δείγμα	Pd	Pt	Te	Sb	Bi	Cu	Total	Pd %	Pt %	Pt/Pd	Pd+Pt	αναφορά
ElatSITE	EL-18	20,68	5,5	68,17	0,2		1,56	100,47	20,58	5,47	0,27	26,06	Auge et al., 2005
	EL-18	23,74	3,86	69,73	0,28	0,7	1,05	102,85	23,08	3,75	0,16	26,84	
	EL-18	24,94	1,4	71,03	0,24	0,5	1,53	101,93	24,47	1,37	0,06	25,84	
	EL-18	27,16	0,13	71,2	0,28	0,37	0,43	102,22	26,57	0,13	b.d.l.	26,70	
	EL-18	24,72	1,82	70,73	0,25	0,6	0,84	100,83	24,52	1,81	0,07	26,32	
Skouries	2	27,51	0,6	71,22				99,33	27,70	0,60	0,02	28,30	Tarkian et al., 1991
	4	26,8	1,21	70,33				98,34	27,25	1,23	0,05	28,48	
Santo Thomas II	31e	29,32	0,05	69,75			0	99,12	29,58	0,05	b.d.l.	29,63	Tarkian et al., 1995
	31e	29,71	0,39	69,77			0	99,97	29,72	0,39	0,01	30,11	
	32a	27,31	0	68,57			1,99	98,4	27,75	0	0	27,75	
	39b	28,08	0	69,69			0,04	97,89	28,69	0	0	28,69	
	31e	16,76	18,41	63,54			0	98,71	16,98	18,65	1,10	35,63	
Mt Milligan	14	26,9	0	73,1				100	26,90	0	0	26,90	LeFort et al., 2011
	15	26,5	0	73,5				100	26,50	0	0	26,50	

<i>Πίνακας Β.2 (συνέχεια)</i>													
κοίτασμα	δείγμα	Pd	Pt	Te	Sb	Bi	Cu	Total	Pd %	Pt %	Pt/Pd	Pd+Pt	αναφορά
Aksug		25,2	1,21	72,31			0,46	99,56	25,31	1,22	0,05	26,53	Berzina et al., 2007

Γ' Παράρτημα:

Γ.1 Οξείδωση θειούχων – Γενικά

Τα κοιτάσματα μεταλλικών ορυκτών (όπως είναι και τα πορφυρικά) σχηματίζονται, κυρίως, στο φλοιό μερικά χιλιόμετρα κάτω από τη γήινη επιφάνεια, σε ελαφρά αναγωγικές συνθήκες. Τα προς εξαγωγή μέταλλα συγκεντρώνονται, στην πλειοψηφία τους, στα θειούχα ορυκτά (σουλφίδια) τα οποία είναι σταθερά στις συνθήκες αυτές. Από την άλλη μεριά τα θειούχα ορυκτά είναι εξαιρετικά ασταθή στις συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια της γης και όταν έρθουν σ' επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας οξειδώνονται και αποσθλώνονται (Plumlee, 1999). Τα θειούχα ορυκτά μπορούν να εκτεθούν στις ατμοσφαιρικές συνθήκες είτε λόγω φυσικής δραστηριότητας (βλέπε για παράδειγμα το φαινόμενο της διάβρωσης των υπερκείμενων πετρωμάτων), είτε λόγω ανθρώπινης δραστηριότητας (εξόρυξη μεταλλευμάτων).

Γ.2 Όξινη απορροή μεταλλείων και πετρωμάτων (Acid Mine Drainage – A.M.D. & Acid Rock Drainage – A.R.D.)

Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών με ταυτόχρονη παρουσία μεγάλων ποσοτήτων νερού, πλούσιων σε οξυγόνο, είναι γνωστή ως όξινη απορροή (Acid Drainage). Αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα των μεταλλευτικών βιομηχανιών και των περιοχών, όπου συμβαίνει χημική αποσάθρωση θειούχων ορυκτών, χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται ο όρος Acid Mine Drainage (A.M.D.) / Όξινη Απορροή Μεταλλείων, ενώ στη δεύτερη ο όρος Acid Rock Drainage (A.R.D.) / Όξινη Απορροή Πετρωμάτων. Η διασπορά μετάλλων πέρα από τα όρια μιας μεταλλοφορίας, συνήθως, συνδέεται με την ύπαρξη όξινης απορροής, αν και υπάρχουν περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει άμεση σύνδεση.

Εν δυνάμει πηγή όξινης απορροής μπορεί ν' αποτελέσουν οι αποθέσεις των στείρων και των σωρών ενός μεταλλοφόρου σώματος, τα απορρίματα επεξεργασίας του μεταλλεύματος (tailings) και το ίδιο το μεταλλείο.

Η βασική αρχή της ανάπτυξης όξινης απορροής είναι ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής οξειδωτικών παραγόντων από το ρυθμό εξουδετέρωσής τους από αλκαλικούς παράγοντες. Για σουλφίδια στα οποία $Me^+/S < 1$, όπως ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο μαρκασίτης, ο μαγνητοπυρίτης και ο πυρροτίτης και για κάποια θειοάλατα, όπως ο εναργίτης (Cu_3AsS_4) όταν έρθουν σ' επαφή με το οξυγόνο και το νερό παράγεται οξύτητα. Αντίθετα, στην περίπτωση σουλφιδίων με $Me^+/S = 1$, όπως ο σφαλερίτης (ZnS), ο γαληνίτης (PbS) και ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$), δεν έχουμε

παραγωγή οξύτητας, όταν ο μόνος οξειδωτικός παράγοντας είναι το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ή αυτό που βρίσκεται εν διαλύσει στο νερό (Plumlee, 1999).

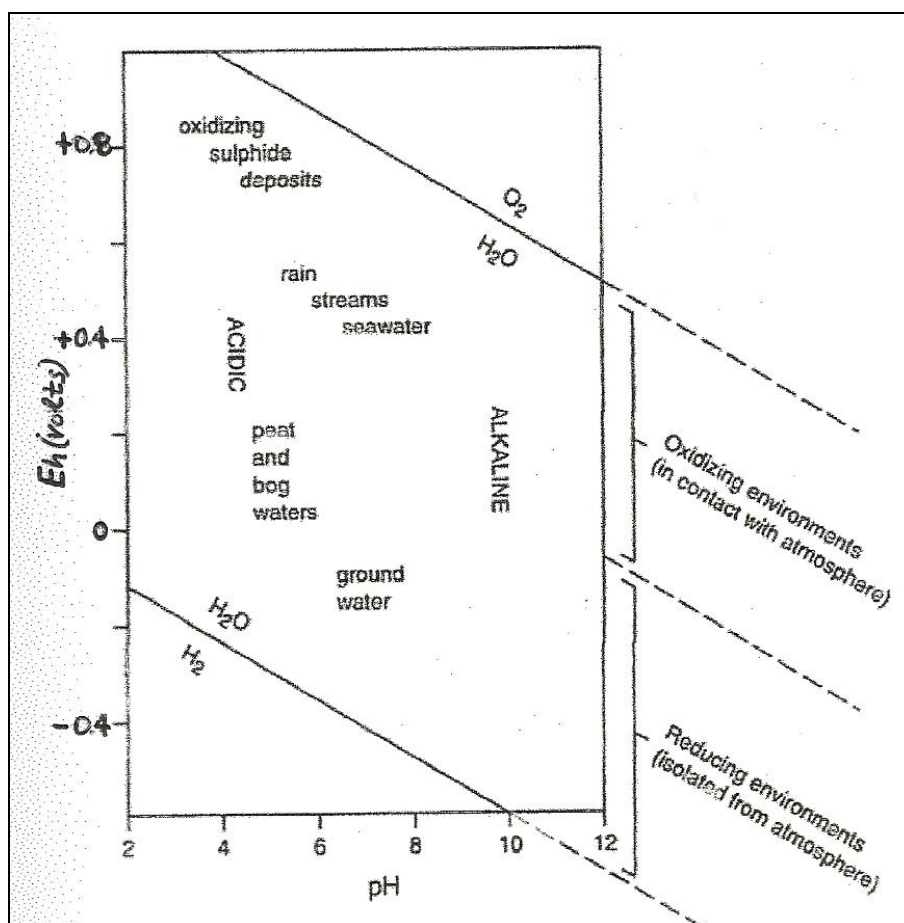
Επίσης, μερικά μη θειούχα ορυκτά όπως ο σιδηρίτης (FeCO_3) και ο αλουνίτης ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) προκαλούν οξύτητα, αν βρίσκονται σε περιβάλλον, που καθιζάνουν ένυδρα οξείδια του Fe και του Al (Plumlee, 1999).

Γ.3 Παράγοντες που συνδέονται με την ένταση της A.M.D. και της A.R.D.

Το φαινόμενο της όξινης απορροής εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: α) pH (ευνοϊκές τιμές: 2,1 έως 6,5), β) δυναμικό οξειδοαναγωγής $E_h \geq 0,4$ volts, γ) θερμοκρασία, δ) συγκέντρωση οξυγόνου στην αέρια και στην υγρή φάση, ε) αγωγιμότητα της τάξης των 800 έως 6500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, στ) μέγεθος κόκκων προς έκθεση σε οξειδωτικές συνθήκες (ειδική επιφάνεια) και μορφή μεταλλεύματος (συμπαγές, διάσπαρτο κλπ), ζ) τύπος θειούχων ορυκτών (π.χ. σιδηροπυρίτης με $\text{Me}^+/\text{S} < 1$ ή χαλκοπυρίτης με $\text{Me}^+/\text{S} = 1$), η) ανθεκτικότητα θειούχων ορυκτών στην αποσάθρωση, θ) περιεκτικότητα θειούχων ορυκτών σε Fe, ι) αν κατά την οξείδωση παράγονται οξειδωμένες ή ανοιγμένες μορφές μετάλλων, ια) παρουσία άλλων μετάλλων, όπως το αρσενικό (As), ως κύριων στοιχείων στο κοίτασμα, ιβ) αν ο οξειδωτικός παράγοντας είναι το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ή ο ένυδρος Fe^{+3} , ιγ) αν καθιζάνουν λόγω της οξείδωσης υδροξείδια μετάλλων ή άλλα ορυκτά (π.χ. σιδηρίτης, αλουνίτης κλπ) και ιδ) βακτηριδιακή δράση (Nordstrom et al, 1999).

Το κλίμα και η υδρογεωλογία μιας περιοχής επηρεάζουν το ρυθμό μεταφοράς οξυγόνου στα θειούχα ορυκτά. Ο συντελεστής διασποράς του οξυγόνου στον αέρα είναι πέντε φορές μεγαλύτερος απ' ότι στο νερό. Άρα, θεωρητικά, τα θειούχα ορυκτά αποσαθρώνονται ευκολότερα σε ξηρά περιβάλλοντα. Βέβαια, ένα υπερβολικά ξηρό περιβάλλον μπορεί να μειώσει το ρυθμό οξείδωσης. Πάντως, πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι τα θειούχα ορυκτά αποσαθρώνονται γρηγορότερα σε υγρές συνθήκες. Αυτό συμβαίνει, γιατί το νερό μεταφέρει τα οξειδωμένα παράγωγα και δεν τ' αφήνει να δημιουργήσουν επιφλοιώσεις, που μπορούν να προστατεύσουν τα θειούχα ορυκτά από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Salomons, 1995).

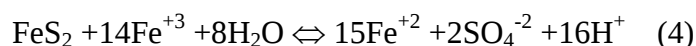
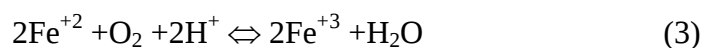
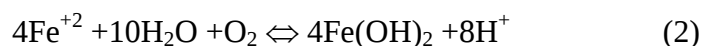
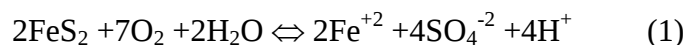
Όσο μικρότεροι είναι οι κόκκοι των θειούχων ορυκτών και όσο λιγότερο συμπαγής είναι η μεταλλοφορία (π.χ. διάσπαρτη μεταλλοφορία), τόσο πιο εύκολα αποσαθρώνονται, λόγω αύξησης της ειδικής επιφάνειάς τους (επιφάνεια κόκκου ανά μονάδα μάζας αυτού) και επομένως αυξάνεται ο βαθμός προσβολής τους από τους οξειδωτικούς παράγοντες (Plumlee, 1999).



Διάγραμμα Γ.1: Διάγραμμα pH – Eh (οξύτητας – δυναμικού οξειδοαναγωγής), στο οποίο απεικονίζονται τα πεδία σταθερότητας για διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα (Keith C.N. et al., 2000).

Γ.4 Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη

Το φαινόμενο της όξινης απορροής έχει μελετηθεί εκτενώς στην περίπτωση του σιδηροπυρίτη (FeS_2). Η οξείδωσή του περιγράφεται με τις πιο κάτω χημικές αντιδράσεις (Plumlee, 1999, Salomons, 1995).



Η κάθε αντίδραση αντιστοιχεί και σ' ένα στάδιο της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Καθώς, η οξείδωση προχωρά, με την πάροδο του χρόνου, το σύστημα κινείται από το στάδιο (1) προς το

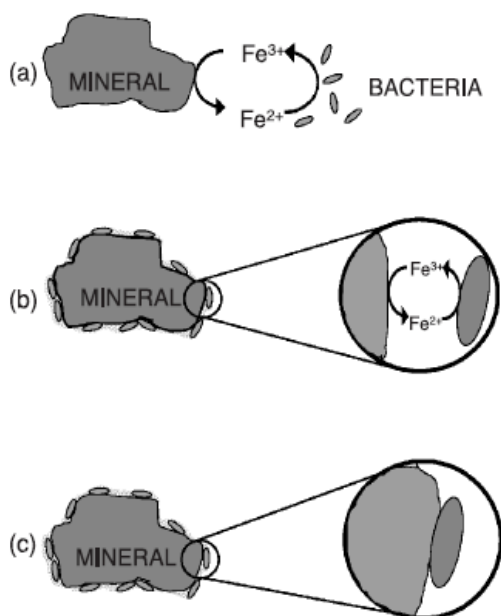
στάδιο (4). Μ' αυτό τον τρόπο έχουμε μια συνεχή παραγωγή H^+ δηλαδή μια συνεχή μείωση στο pH από 5 σε <2,5 (Salomons, 1995). Επίσης αυξάνεται η αναλογία Fe^{+3} / Fe^{+2} και η συγκέντρωση των SO_4^{-2} που είναι πολύ ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες (oxidizing agents). Συνάμα σχηματίζεται $Fe_2(SO_4)_3$ που προκαλεί την οξείδωση των θειούχων άλλων μετάλλων (πλην του Fe) και τη δημιουργία θεικών αλάτων αυτών, όπως $PbSO_4$, $ZnSO_4$ και $CuSO_4$. Αυτά τ' άλατα σε πολύ όξινες και οξειδωτικές συνθήκες είναι πολύ ευδιάλυτα, με αποτέλεσμα την αποδέσμευση των μετάλλων από το πλέγμα των θειοαλάτων και τη μεταφορά τους, εν διαλύσει, με τη μορφή ελεύθερων ιόντων (Plumlee, 1999).

Βακτήρια, όπως το *Thiobacillus Ferrooxidans* και το *Thiobacillus Thiooxidans*, μπορούν να επιταχύνουν σημαντικά την οξείδωση του σιδηροπυρίτη κάτω από αβιοτικές συνθήκες. Δηλαδή, τα βακτήρια δρουν ως καταλύτες. Το *Thiobacillus Ferrooxidans* έχει την ικανότητα να οξειδώνει το δισθενή σίδηρο (Fe^{+2}), αλλά και άλλα μέταλλα θειούχων ορυκτών χρησιμοποιώντας ελεύθερο οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων (Plumlee, 1999) (εικ. Γ.1). Από την άλλη μεριά, το *Thiobacillus Thiooxidans* ναι μεν δεν μπορεί να οξειδώσει το δισθενή σίδηρο (Fe^{+2}), αλλά μπορεί να οξειδώσει τόσο το στοιχειακό θείο (S^0), όσο και το δισθενές θείο (S^{-2}) προς θεικό οξύ (H_2SO_4) μέσα από τις αντιδράσεις:

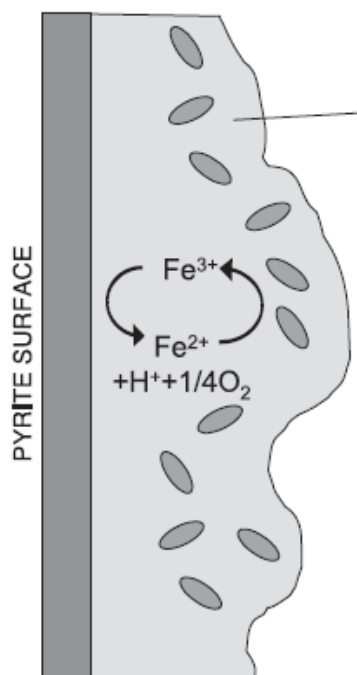


Άλλα βακτήρια που εμπλέκονται κατ' οποιονδήποτε τρόπο στην οξείδωση των θειούχων ορυκτών είναι τα *Leptospirillum Ferrooxidans* και *Sulfobacillus Thermosulfidooxidans* (Banks et al., 1997).

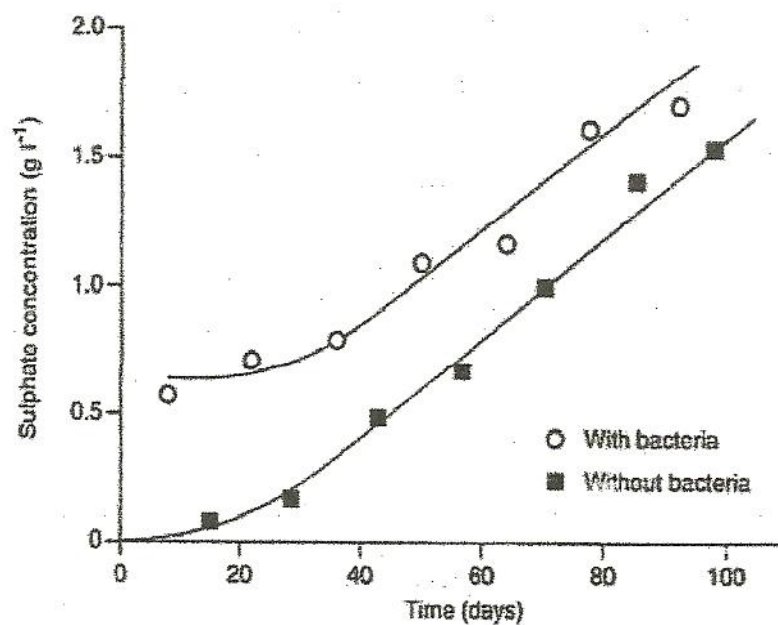
Όταν ο σιδηροπυρίτης βρίσκεται σε επαφή με το νερό, η παρουσία χλωριδίων, βρωμιδίων ή θεικών αποτρέπει την οξείδωσή του, κυρίως μέσω της μείωσης της ικανότητας του Fe^{+3} ν' αντιδράσει με την επιφάνεια του ορυκτού (Salomons, 1995).



Εικόνα Γ.1: Ζωγραφική αναπαράσταση των τριών μηχανισμών με τους οποίους μπορεί να επιδράσει το βακτήριο *Thiobacillus Ferrooxidans* πάνω σ' ένα θειούχο ορυκτό. (α) Έμμεσος μηχανισμός: Το βακτήριο οξειδώνει τα ιόντα Fe^{+2} σε Fe^{+3} , τα οποία οξειδώνουν το θειούχο ορυκτό, (β) Μηχανισμός έμμεσης επαφής: Όμοιος με τον (α) μόνο που εδώ η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα στην διεπαφή ορυκτού – βακτηρίου, (γ) Μηχανισμός άμεσης επαφής: τα βακτήρια οξειδώνουν άμεσα τα θειούχα ορυκτά με βιολογικό τρόπο χωρίς τη χρήση ιόντων Fe (F.K. Crundwell, 2003).

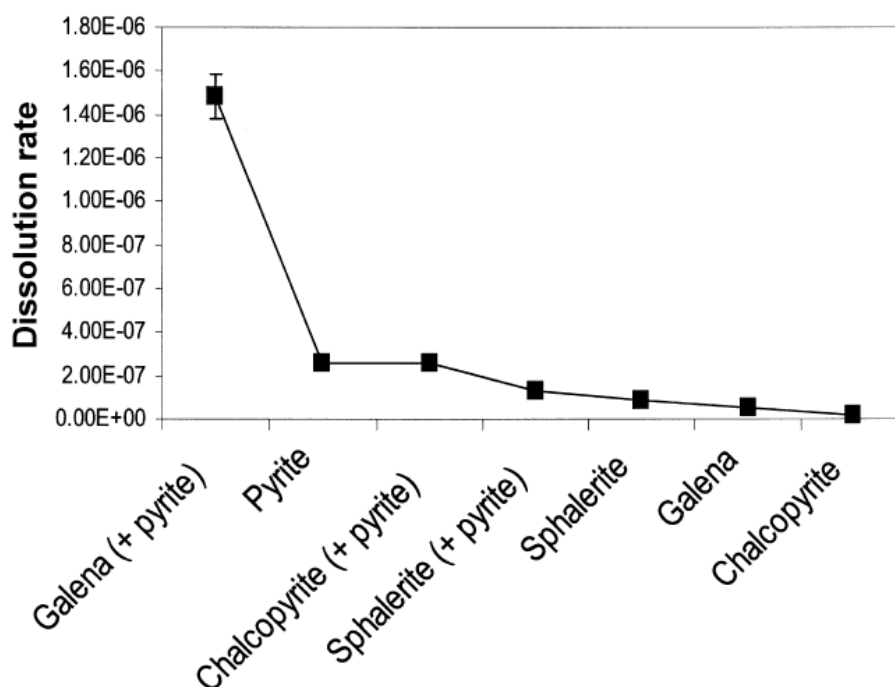


Εικόνα Γ.2: Ζωγραφική αναπαράσταση του μηχανισμού οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, λόγω της επίδρασης βακτηρίων. Τα τελευταία οξειδώνουν το δισθενή σίδηρο σε τρισθενή, καταναλώνοντας H^+ οπότε το pH του δ/τος στη διεπαφή βακτηρίων – ορυκτού αυξάνεται (F.K. Crundwell, 2003).



Διάγραμμα Γ.2: Ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη παρουσία και απουσία βακτηρίων. Φαίνεται η καταλυτική δράση των βακτηρίων (Keith, C.N. et al., 2000).

Η μορφολογία, η ομοιογένεια ή ετερογένεια, η κρυσταλλικότητα, η παρουσία ιχνοστοιχείων υποκατάστασης του Fe από As και η εγγύτητα των κόκκων του σιδηροπυρίτη με κόκκους άλλων θειούχων επηρεάζει το ρυθμό οξείδωσής του (Filipek et al, 1999). Ειδικά για το τελευταίο, στο πιο κάτω διάγραμμα φαίνεται η αύξηση του ρυθμού διάλυσης θειούχων ορυκτών, όπως είναι ο γαληνίτης, ο σφαλερίτης και ο χαλκοπυρίτης, παρουσία του σιδηροπυρίτη σε θερμοκρασία 25 °C και pH = 2,5. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε φαινόμενα γαλβανισμού, δηλαδή σε φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ δύο αγώγιμων υλικών, που βρίσκονται σε επαφή, εξαιτίας της φυσικής τάσης για εξισορρόπηση της ενεργειακής κατάστασης των ηλεκτρονίων αμφοτέρων των υλικών. Εδώ ο σιδηροπυρίτης λειτουργεί ως δέκτης των ηλεκτρονίων από τα συνυπάρχοντα θειούχα ορυκτά, αφού αυτά οξειδώνονται (Abraitis, P.K. et al., 2004).



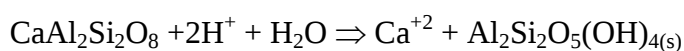
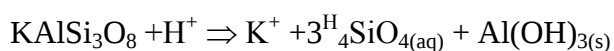
Διάγραμμα Γ.3: Σύγκριση της ταχύτητας διάλυσης (dissolution rate) των θειούχων ορυκτών γαληνίτης, χαλκοπυρίτης και σφαλερίτης παρουσία και απουσία του σιδηροπυρίτη (Abraitis, P.K. et al., 2004).

Γ.5 Εξουδετέρωση της όξινης απορροής

Τα περισσότερα μεταλλικά ορυκτά βρίσκονται σ' επαφή ή πολύ κοντά με μια ποικιλία άλλων ορυκτών που καταναλώνουν την οξύτητα που παράγεται από την οξείδωση των θειούχων. Τα ορυκτά αυτά είναι ανθρακικά, πυριτικά και αργιλοπυριτικά (Plumlee, 1999).

Στην ομάδα των ανθρακικών ορυκτών ανήκουν ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο δολομίτης $[(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2]$ και ο μαγνησίτης (MgCO_3). Τα εν λόγω ορυκτά διαλύονται εύκολα σε ελαφρώς όξινα επιφανειακά νερά και καταναλώνουν την παραγόμενη οξύτητα σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{MCO}_{3(s)} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{M}^{+2} + \text{HCO}_3^-$. Επίσης τα οξειδωμένα παράγωγα των θειούχων του Cu και του Zn, δηλαδή ο σμιθσονίτης (ZnCO_3), ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) και ο μαλαχίτης ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), σε ξηρά περιβάλλοντα, μπορούν να δράσουν κατά της οξύτητας.

Την οξύτητα καταναλώνουν και αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως οι καλιούχοι άστριοι (KAlSi_3O_8), τα πλαγιόκλαστα ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) καθώς και ασβεστοπυριτικά ορυκτά, όπως ο διοψίδιος ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) και ο βολλαστονίτης (CaSiO_3). Ακολουθούν οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης οξύτητας από αστρίους.

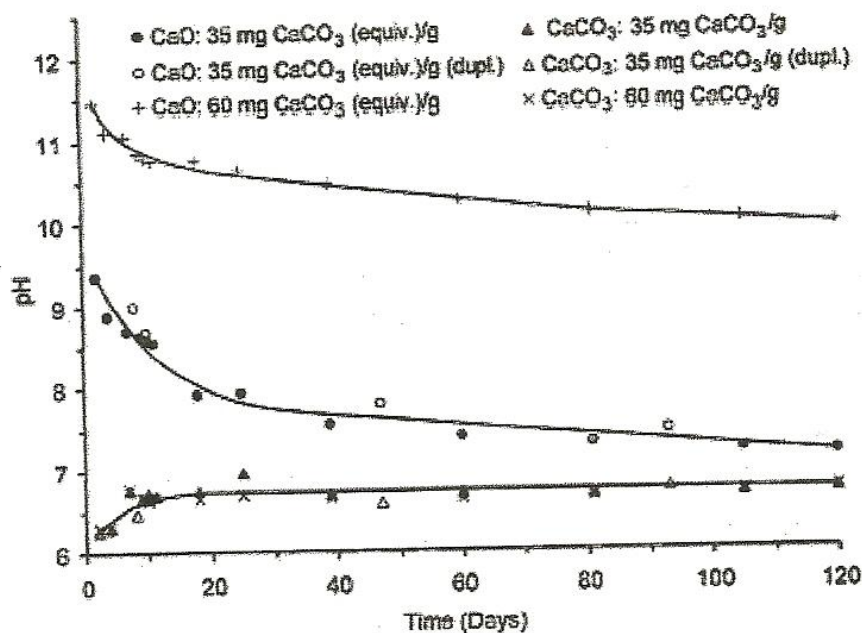


Στην περίπτωση των Σκουριών η μεταλλοφορία εντοπίζεται μέσα σε διείδυση μονζονίτη (κατ' άλλους συηνίτης) και τα περιβάλλοντα πετρώματα είναι διαφόρων ειδών γνεύσιοι και μαρμαρυγιοκοί-χλωριτικοί-κεροστιλβικοί σχιστόλιθοι. Τα ορυκτά που συνιστούν τα παραπάνω πετρώματα είναι αργιλοπυριτικά, αλκαλικής σύστασης και εξουδετερώνουν την όποια παραγόμενη οξύτητα. Αυτό άλλωστε έδειξαν και τα διάφορα γεωχημικά τεστ σε στείρα και απορρίμματα επεξεργασίας μεταλλεύματος από το κοίτασμα των Σκουριών (βλέπε § Γ.7).



Εικόνα Γ.3: Αριστερά: Όξινη απορροή (A. R. D.). Δεξιά: εξουδετέρωση οξύτητας όξινης απορροής με χρήση ανθρακικού ασβεστίου (πήγη: www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtr/passtr/htm).

Πριν ολοκληρωθεί η αναφορά στους τρόπους εξουδετέρωσης της οξύτητας είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι μετά από μερικές ώρες αναπτύσσονται γύρω από τους κόκκους του ασβεστόλιθου επιφανειακές επιστρώσεις γύψου και υδρο-θεικών φάσεων του Fe και του Al, εμποδίζοντας την εξουδετέρωση της όξινης απορροής. Μια λύση σ' αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση παλλόμενου ασβεστόλιθου (Hammarstrom J.M., et al., 2003) ή η διάλυση CO_2 στην όξινη απορροή. Τέλος το CaO έχει μικρότερη ικανότητα εξουδετέρωσης της όξινης απορροής σε σχέση με το CaCO_3 (Catalan L.J.J., et al., 2003).



Διάγραμμα Γ.4: Μεταβολή του pH όξινης απορροής όταν αυτή αλληλεπιδρά με CaO ή με CaCO₃ (Catalan L.J.J, et al., 2003).

Γ.6 Νομοθεσία

Όλα όσα αναφέρονται στις επόμενες παραγράφους του παραρτήματος (§ Γ.7, Γ.8 και Γ.9) επιβάλλονται από την ελληνική και κυρίως την ευρωπαϊκή νομοθεσία. Άλλωστε, η ελληνική νομοθεσία συνεχώς προσαρμόζεται στην ευρωπαϊκή, ως αποτέλεσμα των υποχρεώσεων της χώρας μας προς την Ευρωπαϊκή Ένωση, που απορρέουν από τη συμμετοχή της σ' αυτή.

Η διαχείριση των μεταλλευτικών αποβλήτων (π.χ. στείρα εξόρυξης, απόβλητα εμπλουτισμού, απόβλητα μεταλλουργίας ή σκωρίες κτλ) καθορίζεται από την Κοινή Υπουργική Απόφαση (Κ.Υ.Α.) υπ' αριθμόν 39624/2209/Ε103, που δημοσιεύτηκε στο Φύλλο της Εφημερίδας της Κυβέρνησης (Φ.Ε.Κ.) 2076/25-10-2009 με τίτλο: «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας». Η εν λόγω απόφαση έρχεται σε συμμόρφωση με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής ένωσης 2006/21/ΕΚ της 15^{ης} Μαρτίου 2006 και 2004/35/ΕΚ της 25^{ης} Μαρτίου 2006. Επίσης, σχετικά με το χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων η Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων έχει εκδώσει τις αποφάσεις 2009/359/ΕΚ και 2009/360/ΕΚ της 30^{ης} Απριλίου 2009. Η πρώτη απόφαση αφορά συμπλήρωση στον ορισμό των αδρανών αποβλήτων και η δεύτερη αφορά συμπλήρωση των τεχνικών απαιτήσεων σ' ότι αφορά το χαρακτηρισμό των αποβλήτων.

Σύμφωνα με τις άνωθεν νομοθεσίες, πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων (διάγραμμα Γ.5). Σ' αυτόν περιλαμβάνεται η περιγραφή του είδους των αποβλήτων και ο προβλεπόμενος χειρισμός (προέλευση, ποσότητα, τρόπος μεταφοράς, ταξινόμηση σε επικίνδυνα ή μη), ο προσδιορισμός των γεωτεχνικών παραμέτρων τους (κοκκομετρία, πλαστικότητα, πυκνότητα, περιεκτικότητα σε νερό,

διατμητική αντοχή, γωνία εσωτερικής τριβής, διαπερατότητα κτλ), καθώς και ο προσδιορισμός των γεωχημικών χαρακτηριστικών (χημική και ορυκτολογική σύσταση), αλλά και της συμπεριφοράς των αποβλήτων, ως προς τη σύσταση των στραγγισμάτων, που παράγουν, σε βάθος χρόνου. Προς το παρόν, η νομοθεσία δεν αναφέρει συγκεκριμένες δοκιμές που πρέπει να εκτελούνται για τον προσδιορισμό των γεωχημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων. Παρόλα αυτά, για την κάλυψη των απαιτήσεων της οδηγίας 2006/21/EK βρίσκονται σε φάση ανάπτυξης ολοκληρωμένες οδηγίες δειγματοληψίας και εκτέλεσης στατικών, αλλά και κινητικών δοκιμών, από την αρμόδια επιτροπή τυποποίησης.

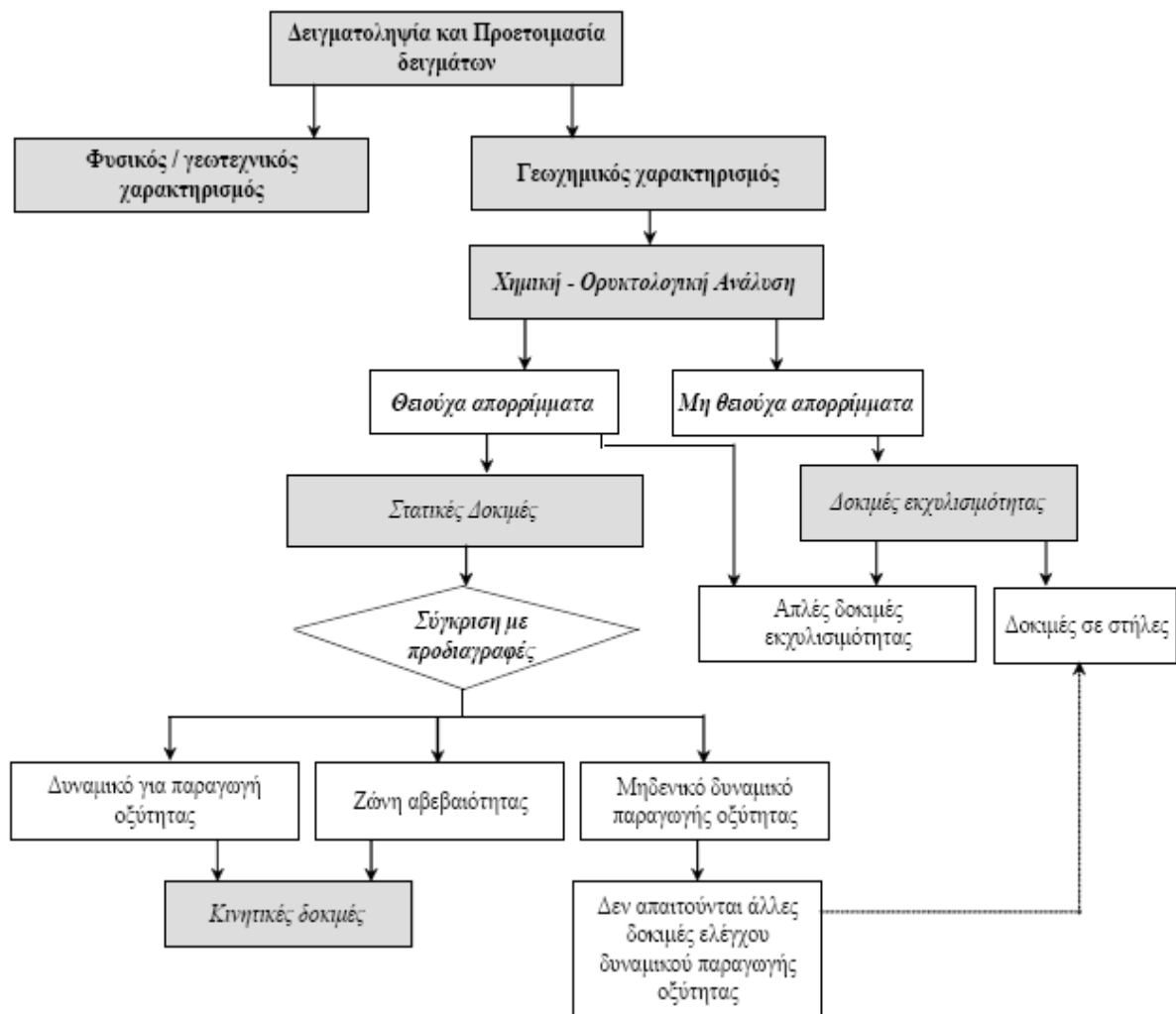
Όταν ολοκληρωθεί ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων αυτά θεωρούνται είτε επικίνδυνα οπότε πρέπει να ληφθούν μέτρα (βλέπε § Γ.7) είτε αδρανή. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν όσα σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. 13588/725/2006 χαρακτηρίζονται ως ερεθιστικά, επιβλαβή, τοξικά, καρκινογόνα, διαβρωτικά, τερατογόνα, μεταλλαξογόνα και οικοτοξικά. Επίσης, χαρακτηρίζονται επικίνδυνα εάν υπερβαίνουν τις οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα της απόφασης 2003/33/EK, όταν υποβάλλονται στις δοκιμές που προβλέπονται στην ίδια απόφαση. Πλέον, όμως, η παραπάνω απόφαση δεν ισχύει για τα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας μια και ισχύουν οι νεότερες οδηγίες 2006/21/EK και 2009/360/EK.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν μόνο όσα πληρούν τις πιο κάτω προϋποθέσεις:

- α) Δεν υφίστανται αποσύνθεση ή διάλυση στο νερό, στο έδαφος ή στον αέρα δυνάμενη να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον γενικότερα.
- β) Η μέγιστη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε θείο (S) με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι 1% και ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής οξύτητας είναι μεγαλύτερος του 3 (βλέπε § Γ.7).
- γ) Τ' απόβλητα δεν είναι εύφλεκτα και δεν καίγονται.
- δ) Η περιεκτικότητα των αποβλήτων σε ουσίες δυνητικά επιβλαβείς για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία και ειδικότερα σε As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn είναι αρκούντως χαμηλή ώστε να συνεπάγεται ασήμαντο κίνδυνο. Για να θεωρούνται οι εν λόγω περιεκτικότητες αρκούντως χαμηλές πρέπει να μην υπερβαίνουν τις εθνικές οριακές τιμές για περιοχές που χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένες ή τα σχετικά φυσικά επίπεδα υποβάθρου.
- ε) Τα απόβλητα είναι απαλλαγμένα ουσιών που χρησιμοποιούνται στην εξόρυξη ή στην επεξεργασία, τα οποία θα μπορούσαν να βλάψουν την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Αξίζει να τονιστεί, σχετικά με το κριτήριο δ, ότι στην Ελλάδα μέχρι σήμερα (2011) δεν έχουν θεσπιστεί οριακές τιμές, για περιοχές που χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένες και δεν έχει πραγματοποιηθεί συστηματική καταγραφή και αποτύπωση των φυσικών επιπέδων υποβάθρου σε εθνικό επίπεδο. Για να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα, η περιεκτικότητα των αποβλήτων σε ουσίες δυνητικά επιβλαβείς για το περιβάλλον δύναται να συγκριθεί με τις τιμές υποβάθρου στην εξεταζόμενη ευρύτερη περιοχή της εξορυκτικής δραστηριότητας. Όταν, αυτό δεν είναι εφικτό γίνεται σύγκριση με τα

όρια της απόφασης 2003/33/ΕΚ (πιν. Γ.1), και τότε τα αποτελέσματα θεωρούνται ενδεικτικά, μια και η εν λόγω απόφαση δεν αφορά τα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας.



Διάγραμμα Γ.5. Διάγραμμα χαρακτηρισμού αποβλήτων εξόρυξης και επεξεργασίας (BREF -MTWR, 2009).

Πίνακας Γ.1: Οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα (απόφαση 2003/33/EK).

Συστατικό	L/S = 2 l/kg	L/S=10 l/kg	C0 (δοκιμή διήθησης)
	mg/kg ξηρά ουσία		mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr (total)	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Cl ⁻	10000	15000	8500
F ⁻	60	150	40
SO ₄ ⁻²	10000	20000	7000
DOC(*)	380	800	250
TDS(**)	40000	60000	---

*DOC=Dissolved Organic Carbon (διαλυμένος οργανικός άνθρακας)

**TDS=Total Dissolved Solids (ολικά διαλυμένα στερεά)

Γ.7 Πρόβλεψη όξινης απορροής και διασποράς βαρέων μετάλλων

Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν διάφορα γεωχημικά τεστ που ελέγχουν τη δυνατότητα παραγωγής όξινης απορροής από ένα γεω-υλικό (στείρα εξόρυξης, απόβλητα εμπλουτισμού, σκωρίες μεταλλουργίας κτλ). Τα γεωχημικά τεστ διακρίνονται σε στατικά και σε κινητικά.

Για παράδειγμα, το «Acid Base Accounting (ABA) static geochemical test» βασίζεται στην τροποποιημένη μέθοδο Sobek, που υποθέτει ότι το Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας (= Acid Production Potential ή A.P.P.), είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης των θειούχων με $Me^+/S < 1$ (βλέπε: σιδηροπυρίτης (FeS₂), μαρκασίτης, μαγνητοπυρίτης και πυρροτίτης), γιατί τέτοιου είδους θειούχα ορυκτά παράγουν θειικό οξύ όταν οξειδώνονται. Υπολογίζεται από την % κ.β. περιεκτικότητα του δείγματος σε θείο (S), με τη μορφή θειούχων ενώσεων, επί το συντελεστή 31,25 για την μετατροπή σε μονάδες kg CaCO₃/t γεω-υλικού. Επίσης, υπολογίζει το Δυναμικό

Εξουδετέρωσης του οξέος (= Acid Neutralization Potential ή A.N.P.), υποθέτοντας ότι οφείλεται αποκλειστικά σε ανθρακικό ασβέστιο, μετρώντας το κι αυτό σε kg CaCO₃/t γεω-υλικού. Το Δυναμικό Εξουδετέρωσης προκύπτει μετά από προσβολή του γεω-υλικού με υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1 N, για 24h, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τον προσδιορισμό της ποσότητας του οξέος που εξουδετερώνεται λόγω της διαλυτοποίησης των περιεχόμενων αλκαλικών ορυκτών (τιτλοδότηση με NaOH 0,1 N μέχρι pH=8,3). Στην περίπτωση αυτού του τεστ υπολογίζεται η διαφορά: NANP= ANP- APP, όπου NANP= Net Acid Neutralization Potential (Καθαρό Δυναμικό Εξουδετέρωσης Οξύτητας). Εάν NANP > 20 g CaCO₃/ kg πετρώματος, αυτό δεν θεωρείται παραγωγός οξέος. Αντίθετα, αν NANP < -20 g CaCO₃/ kg, το πέτρωμα θεωρείται παραγωγός οξέος. Όταν: -20 g CaCO₃/ kg ≤ NANP ≤ 20 g CaCO₃/ kg τότε η συμπεριφορά του πετρώματος θεωρείται απρόβλεπτη, με βάση το συγκεκριμένο στατικό γεωχημικό τεστ. Σε κάποιες πολιτείες των Η.Π.Α. χρησιμοποιείται και ο Καθαρός Λόγος Δυναμικού (Net Potential Ratio) NPR=ANP/APP. Όταν ANP/APP< 1,2 το πέτρωμα θεωρείται παραγωγός οξύτητας. Όταν ο ίδιος λόγος τείνει στη μονάδα, η συμπεριφορά του πετρώματος θεωρείται απρόβλεπτη, με βάση το συγκεκριμένο τεστ.

Στις περιπτώσεις εκείνες που η συμπεριφορά του πετρώματος κρίνεται απρόβλεπτη χρησιμοποιούνται τα κινητικά γεωχημικά τεστ, όπως είναι το EPA (Environmental Protection Agency) Humidity Cell Test, τα οποία προσομοιώνουν καλύτερα τις φυσικές συνθήκες. Σ' ότι αφορά το EPA Humidity Cell Test, σ' ένα κουτί τοποθετούνται κόκκοι, του προς εξέταση πετρώματος, μεγέθους ≤ 2mm. Το τεστ διαρκεί 10 έως 20 εβδομάδες, μ' έναν εβδομαδιαίο κύκλο αποσάθρωσης. Σε κάθε κύκλο ξηρός αέρας διέρχεται από το κουτί για 3 μέρες, ο οποίος ακολουθείται από άλλες 3 μέρες υγρού αέρα. Την 7^η μέρα το κουτί κορένεται σε μια 1:1 αναλογία βάρους, με απεσταγμένο νερό, για 1 ώρα. Το απόσταγμα της πιο πάνω διεργασίας υποβάλλεται σε χημική ανάλυση για το pH, την αγωγιμότητα, τη συγκέντρωση των θεικών, του σιδήρου, του ασβεστίου, βαρέων μετάλλων κτλ. Πρόσφατα, αντί για κουτιά άρχισαν να χρησιμοποιούνται στήλες διαφόρων μεγεθών, που περιέχουν ποικίλων μεγεθών κόκκους πετρώματος. Το νερό που προστίθεται την 7^η μέρα διέρχεται μέσα απ' όλη τη στήλη (συνθήκες πιο κοντά στις πραγματικές).

Πέρα από τον έλεγχο γεω-υλικών σχετικά με τη δυνατότητα παραγωγής όξινης απορροής είναι εξίσου σημαντικός ο έλεγχος εκπλυσιμότητας/ εκχυλισιμότητας μετάλλων από το γεωυλικό στο περιβάλλον. Οι ευδιάλυτες μορφές των μετάλλων θεωρούνται βιοδιαθέσιμες (παιρνούν στην τροφική αλυσίδα) και εν δυνάμει τοξικές, εάν πρόκειται για βαρέα μέταλλα (π.χ. Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Mn, Zn κτλ) σε μεγάλες ποσότητες. Χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιου

τύπου δοκιμής είναι το US-EPA (United States Environmental Protection Agency) Toxicity Characterization Leaching Procedure (TCLP). Οι αντίστοιχες δοκιμές ευρωπαϊκών προδιαγραφών, κατά ΕΛΟΤ (Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης) είναι οι EN 12457.02, EN 12457.04, CEN/TS 14405 και prEN 14997.

Στις δυο πρώτες δοκιμές το γεω-υλικό ξηραίνεται, τοποθετείται σε πλαστική φιάλη και προσβάλλεται με απιονισμένο νερό ($5 < \text{pH} < 7,5$, αγωγιμότητα $< 0,5 \text{ mS/cm}$) σε αναλογία 10 l/kg . Η διάρκεια της δοκιμής είναι 24 h και σ' αυτό το διάστημα θεωρείται ότι επέρχεται ισορροπία μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης. Μετά το τέλος της εκχύλισης, τα στερεά απομακρύνονται με καθίζηση και διήθηση υπό κενό με φίλτρο μεγέθους πόρων $0,45 \mu\text{m}$. Στο διήθημα μετρούνται φυσικοχημικές παράμετροι (pH, αγωγιμότητα) και ακολουθεί οξίνιση του διαλύματος για την ανάλυσή του σε βαρέα μέταλλα κτλ.

Στην τρίτη δοκιμή το κοκκώδες ξηρό υλικό τοποθετείται σε κυλινδρική στήλη, κατάλληλων προδιαγραφών σ' ότι αφορά το μήκος και τη διάμετρό της. Ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό, που διοχετεύεται στο υλικό με ανοδική φορά και με ρυθμό 12 ml/h έως 48 ml/h ανάλογα με τη διάμετρο της στήλης. Το υλικό κορένεται σε απιονισμένο νερό τουλάχιστον για τρεις μέρες προκειμένου να επέλθει ισορροπία στο σύστημα στερεού – υγρού. Στη συνέχεια πραγματοποιείται λήψη δειγμάτων που αντιστοιχούν στο 0,1, 0,3, 0,5, 1, 3 και 5 φορές το βάρος του στερεού δείγματος στη στήλη.

Στην τέταρτη μέθοδο, έμφαση δίνεται στον προσδιορισμό της επίδρασης της τιμής του pH στην εκχυλισσιμότητα στοιχείων κατά την επαφή ενός στερεού αποβλήτου με ένα υδατικό διάλυμα. Το pH του υδατικού διαλύματος του δείγματος ρυθμίζεται με σταδιακές προσθήκες οξέος (HNO_3) ή βάσης (NaOH) στο εύρος τιμών από 4 έως 12. Για κάθε τιμή pH η δοκιμή διαρκεί 48 h . Επίσης η μέθοδος επιτρέπει τον προσδιορισμό της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος – βάσεως των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Στην περίπτωση των Σκουριών Χαλκιδικής, η TVX Hellas εφάρμοσε τις μεθόδους TCLP και Humidity Cell Test, για να ελέγξει τη δυνατότητα παραγωγής οξύτητας και απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων σε επιβλαβείς ποσότητες για το περιβάλλον, από τα στείρα και τ' απορρίμματα εμπλουτισμού του μεταλλεύματος. Η TVX Hellas κατέληξε ότι δεν υφίσταται θέμα εμφάνισης όξινης απορροής και απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων, σε ποσότητες τοξικές για το περιβάλλον.

Σχετικά πρόσφατα (2005 – 2006), η εταιρεία «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.», που διαθέχθηκε το 2004 την «TVX Hellas», ανέθεσε στο τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.) και στα τμήματα Χημικών και Γεωλογίας του

Αριστοτελείου Παν/μίου Θεσ/νίκης (Α.Π.Θ.) τη μελέτη της επικινδυνότητας των αποβλήτων, από μια μελλοντική εξόρυξη στο κοίτασμα των Σκουριών. Οι ερευνητικές ομάδες των δυο ανωτάτων ακαδημαϊκών ιδρυμάτων έλαβαν δείγματα από τα στείρα, που προέκυψαν από τη διάνοιξη της ερευνητικής στοάς των Σκουριών, καθώς και από πυρήνες ερευνητικών γεωτρήσεων χαμηλής μεταλλοφορίας ($\text{Cu} < 0,18\%$). Επίσης, η ομάδα του Ε.Μ.Π. ανέλυσε εδαφικά δείγματα από την ευρύτερη περιοχή των Σκουριών (Καρατζάς Λάκκος, Κούφιος Πλάτανος, Τσάρκια Λάκκος και Λουτσάνικο Ρέμα), καθώς και ένα σύνθετο δείγμα – απόβλητο μετά από επεξεργασία εμπλουτισμού μεταλλεύματος. Οι εν λόγω μελέτες αποτελούν τμήματα μια ευρύτερης μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Μ.Π.Ε.), που διεξήγαγε η εταιρεία «ENVECO Α.Ε.» για λογαριασμό της εταιρείας «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.».

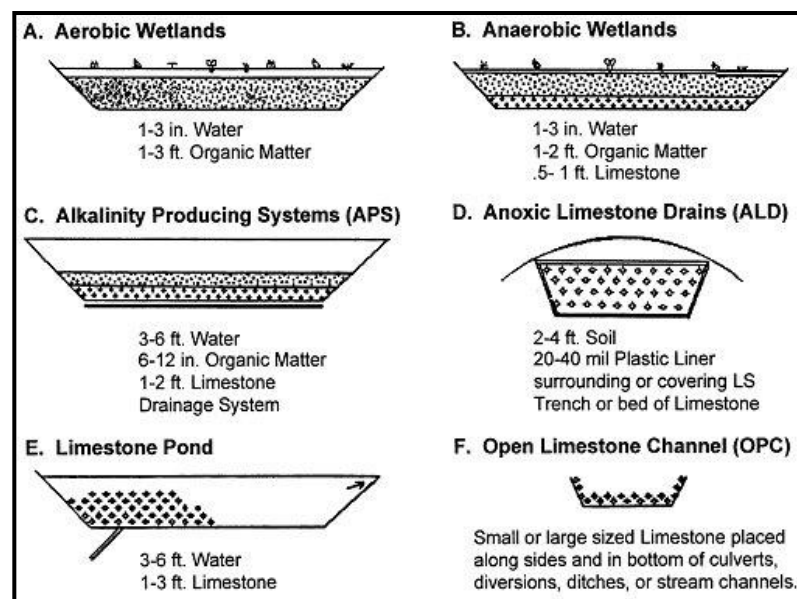
Τ' αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει μηδενικό έως πολύ μικρό δυναμικό παραγωγής οξύτητας. Μάλιστα καθόλη τη διάρκεια των κινητικών δοκιμών υπήρχε απορροή αλκαλικής σύστασης υποδεικνύοντας ότι υπάρχει μια χρονική υστέρηση στην έναρξη παραγωγής οξύτητας. Η κυρίαρχη παρουσία του χαλκοπυρίτη σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη παρουσία αλκαλοπυριτικών ορυκτών εξηγούν τα παραπάνω. Η εκχυλισιμότητα των μετάλλων ικανοποιεί τα όρια για τα αδρανή απόβλητα (οδηγία 2003/33/ΕΚ).

Γ.8 Αποτροπή και αντιμετώπιση της όξινης απορροής

Για ν' αποφευχθεί το φαινόμενο της όξινης απορροής, πρέπει οτιδήποτε προκύπτει από την όλη διαδικασία της εξόρυξης και επεξεργασίας του μεταλλεύματος, ν' απορρίπτεται σε τεχνητές λίμνες, συγκεκριμένων προδιαγραφών, στις οποίες θα εξουδετερώνεται η οξύτητά του. Επίσης πρέπει να συλλέγονται τα τυχόν μολυσμένα με βαρέα μέταλλα, όξινα υπόγεια και επιφανειακά νερά και να εξουδετερώνονται, ενώ τα βαρέα μέταλλα πρέπει να καθιζάνουν μέσω του σχηματισμού δυσδιάλυτων αλάτων τους. Μ' αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η διασπορά μετάλλων στο περιβάλλον, σε τοξικές ποσότητες για τα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους.

Τα συστήματα αποτροπής και αντιμετώπισης της όξινης απορροής ταξινομούνται σε ενεργητικά και παθητικά (active and passive systems). Στα πρώτα προστίθεται στην όξινη απορροή, συνεχώς ή ανά τακτά χρονικά διαστήματα, κατάλληλο αλκαλικό υλικό, προκειμένου να εξουδετερωθεί η οξύτητα. Στα δεύτερα η όξινη απορροή διέρχεται μέσα από κατάλληλη μόνιμη διάταξη, που περιέχει αλκαλικό ή και οργανικό υλικό, και εξουδετερώνεται επί τόπου. Τόσο στα μεν όσο και στα δε, το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο αλκαλικό υλικό είναι ο ασβεστόλιθος (CaCO_3), λόγω της χαμηλής του τιμής, της μεγάλης διαθεσιμότητας του, της συχνής του παρουσίας στο φυσικό περιβάλλον, αλλά κυρίως της αποτελεσματικότητάς του. Η

τελευταία έγκειται στην ικανότητα αύξησης της τιμής του pH της όξινης απορροής σε 6 με 7,5 επιτρέποντας στα βαρέα μέταλλα ν' απομακρυνθούν από το διάλυμα διαμέσου των διαδικασιών της καθίζησης και της προσρόφησης. Πάντως τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα συστήματα είναι τα παθητικά μια και δεν απαιτείται χρήση ειδικού μηχανικού εξοπλισμού, ακριβών και εν δυνάμει επικίνδυνων αντιδραστηρίων, καθημερινή συντήρηση και ως εκ τούτου το κόστος τους είναι χαμηλό. Επιπλέον εντάσσονται αρμονικά στο φυσικό περιβάλλον. Ακολουθούν χαρακτηριστικά σχεδιαγράμματα και εικόνες παθητικών συστημάτων εξουδετέρωσης της όξινης απορροής.



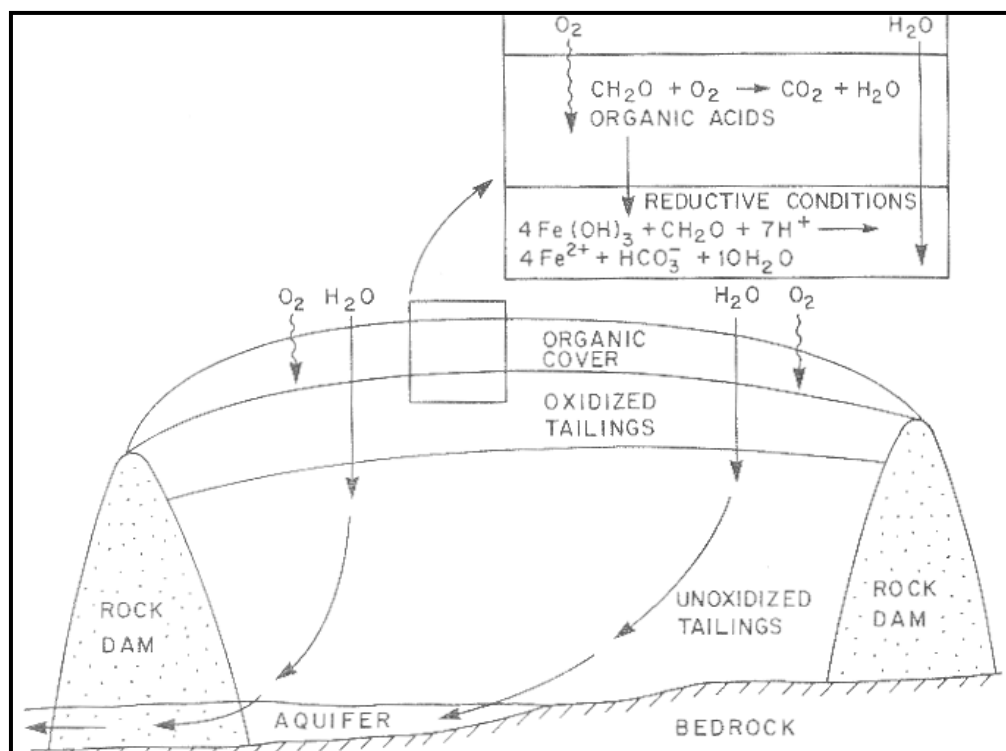
Εικόνα Γ.4: τύποι τεχνητών λιμνών εξουδετέρωσης οξύτητας (πήγη: www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt/htm).



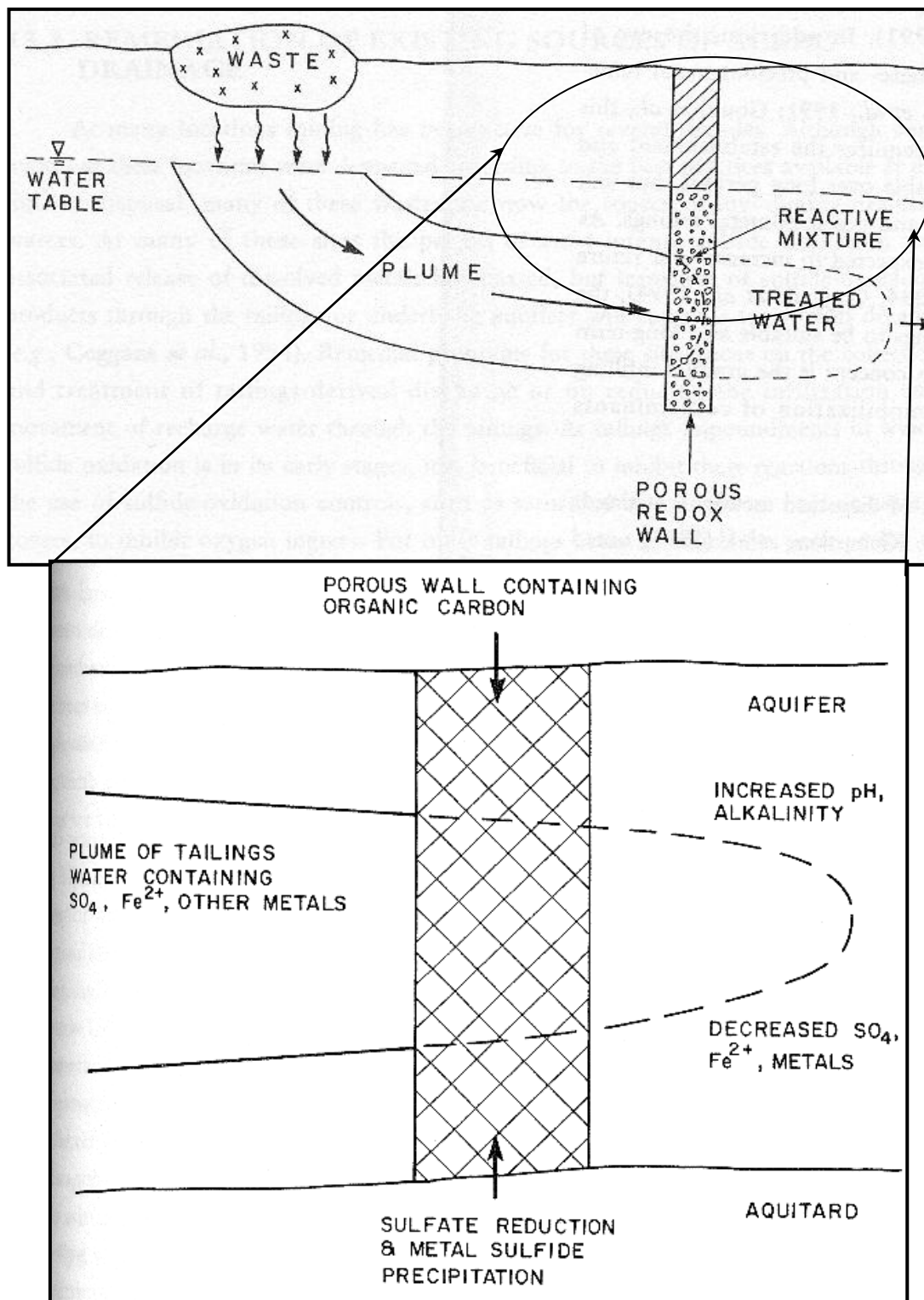
Εικόνα Γ.5: Κατασκευή τεχνητής λίμνης με τοιχώματα και πυθμένα από αργιλικό υλικό (μη υδροπερατό) και υπερκείμενο στρώμα από ανθρακικό ασβέστιο (πήγη: www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt/htm).



Εικόνα Γ.6: Κατασκευή αδιαπέρατου υποστρώματος από στρώματα πολυαιθυλενίου (μαύρο) και πολυπροπυλενίου (λευκό) χώρου απόθεσης αποβλήτων (Καλιαμπάκος, 2007).



Εικόνα Γ.7: Κάλυψη απορριμμάτων επεξεργασίας μεταλλεύματος με οργανικό υλικό για την εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας – επεξήγηση μηχανισμού (πηγή →εικ Γ.5).



Εικόνα Γ.8: Εξυγίανση υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα με διέλευση αυτού μέσω υπόγειου φράγματος κατασκευασμένου από πορώδες οργανικό υλικό (πηγή εικ. →Γ.5)

Στην περίπτωση των Σκουριών, η «Ελληνικός Χρυσός Α.Ε.» έχει σχεδιάσει σύστημα καθαρισμού και ανακύκλωσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων για τη χρήση αυτών στο κύκλωμα επεξεργασίας του μεταλλεύματος. Επίσης, έχει σχεδιάσει τις τεχνητές λίμνες (λίμνες τελμάτων) για τα απορρίμματα της μεταλλουργικής επεξεργασίας, έτσι ώστε να μην υφίσταται θέμα διασποράς αυτών στο περιβάλλον, σε περίπτωση σεισμικής δόνησης (πιθανή αστοχία φράγματος λίμνης τελμάτων) ή υπερχειλίσης, λόγω έντονης βροχόπτωσης.

Γ.9 Αποκατάσταση περιβάλλοντος μεταλλείου – γενικά

Σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, η διατήρηση, προστασία και διαφύλαξη του φυσικού και ανθρωπογενούς περιβάλλοντος είναι θεμελιώδους σημασίας (νόμοι 1650/85 και 3028/2002, νόμος προστασίας δασών 998/79 και κοινοτικές οδηγίες 85/837, DIR 84/360 και 92/43/ΕΟΚ). Κατά συνέπεια, ταυτόχρονα με το σχεδιασμό της υλοποίησης ενός έργου εξόρυξης μεταλλεύματος, απαιτείται και ο σχεδιασμός κλεισίματος και αποκατάστασής του, ο οποίος πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τους σχετικούς κανόνες της αναγνωρισμένης και καθιερωμένης διεθνώς πρακτικής, καθώς και τις απαιτήσεις της υφιστάμενης νομοθεσίας. Με βάση τα παραπάνω, οι γενικές αρχές στις οποίες στηρίζεται ο προτεινόμενος σχεδιασμός κλεισίματος και αποκατάστασης ενός μεταλλείου είναι: α) η εξασφάλιση ότι ο σχεδιασμός κλεισίματος ενσωματώνεται στο σχεδιασμό του έργου, στις φάσεις κατασκευής και λειτουργίας του, β) η αποκατάσταση και σταθεροποίηση των διαταραγμένων περιοχών όσο το δυνατόν γρηγορότερα, γ) η αναζήτηση ευκαιριών για επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση των άφθονων πόρων κατά τη φάση λειτουργίας και κατά την περίοδο κλεισίματος και δ) η εξασφάλιση ότι η αποκατάσταση βρίσκεται σε συμφωνία με τους στόχους του περιβάλλοντος, της υγείας και της ασφάλειας.

Σε γενικές γραμμές, όταν ολοκληρωθεί μια εξόρυξη μεταλλεύματος, η ανοικτή εκσκαφή (open pit) δύναται να μετατραπεί σε τεχνητή λίμνη, η οποία μπορεί ν' αξιοποιηθεί τουριστικά. Το κατώτερο επίπεδο και τα τοιχώματα της ανοικτής εκσκαφής επικαλύπτονται με τα στείρα υλικά της εξόρυξης, στεγανοποιούνται με αργιλικό υλικό, εξομαλύνεται το ανάγλυφό τους και η ανοικτή εκσκαφή αφήνεται σταδιακά να γεμίσει με το νερό των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων. Εναλλακτικά η ανοικτή εκσκαφή γεμίζεται εξ' ολοκλήρου με στείρο υλικό για ν' αποκατασταθεί το ανάγλυφο, οπότε φυτεύεται με ενδημική βλάστηση. Όσον αφορά τις λίμνες τελμάτων, συνήθως, αφού απομακρυνθεί το ρυπασμένο νερό προς καθαρισμό, γεμίζονται πρώτα με αργιλικό υλικό, τοποθετείται γεωμεμβράνη και μετά οργανικό – αργιλο-αμμώδες υλικό στο οποίο φυτεύεται ενδημική βλάστηση. Από την άλλη μεριά, οι εισοδοί προς το υπόγειο

τμήμα του μεταλλείου σφραγίζονται με τσιμέντο ή γενικά με υλικό ασβεστιτικής ή και αργίλο – αλκαλο – πυριτικής σύστασης. Έτσι αποτρέπεται η είσοδος των επιφανειακών νερών. Ειδικά στην περίπτωση ανάπτυξης υπόγειου μεταλλείου, το πιο δύσκολο είναι η επαναφορά της στάθμης και της ποιότητας των νερών του υπόγειου υδροφορέα στην αρχική κατάσταση. Πρόκειται για μια διαδικασία χρονοβόρα και δαπανηρή, που απαιτεί τον τακτικό έλεγχο (monitoring) διαφόρων υδρομετρικών παραμέτρων (στάθμη, pH, συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων). Πάντως, κι εδώ ένα τμήμα υπόγειου μεταλλείου θα μπορούσε να αξιοποιηθεί τουριστικά, ως μουσείο, και ν' αποφέρει κέρδη στην τοπική κοινωνία. Οι κτιριακές εγκαταστάσεις ενός μεταλλείου συνήθως έχει προβλεφθεί να είναι λύομενες για ν' αποσυναρμολογούνται με το πέρας της εξόρυξης. Το ίδιο συμβαίνει και με το μηχανολογικό εξοπλισμό. Κλείνοντας αυτή την εισαγωγή, το κόστος για μια αποκατάσταση, που περιλαμβάνει τις πιο πάνω ενέργειες, κυμαίνεται στις Η.Π.Α. από 250 έως πάνω από 3.750 \$ / στρέμμα (πηγή: <http://www.djc.com/special/enviro96/10014126.htm>). Στην περίπτωση που υφίσταται και θέμα αντιμετώπισης όξινης απορροής το κόστος αποκατάστασης φθάνει τα 12.500 US \$ έως πάνω από 25.000 US \$ / στρέμμα, ανάλογα με τις ιδιαίτερες συνθήκες (πηγή: <http://www.greatbasinminewatch.org/documents/kuipersFEIScomments.htm>).



Εικόνα Γ.9: Εξομάλυνση του ανάγλυφου των πλευρικών τοιχωμάτων μιας ανοικτής εκσκαφής στις Η.Π.Α. (πηγή: <http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>)



Εικόνα Γ.10: Υλικό κατάλληλων προδιαγραφών, προς φύτευση με ενδημική βλάστηση, τοποθετημένο στις πλαγιές της ανοικτής εκσκαφής.

(πηγή: <http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>)



*Εικόνα Γ.11: Μετά την κάλυψη του
πυθμένα και τον πλευρικών
τοιχωμάτων με αργιλικό υλικό (μη
υδροπερατό) ξεκινά το γέμισμα μιας
ανοικτής εκσκαφής με νερό (πηγή:
<http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>)*



*Εικόνα Γ.12: Πυθμένας λίμνης
τελμάτων (πηγή:
<http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>)*



*Εικόνα Γ.13: Αριστερά: εκσκαφή αργιλικού υλικού. Δεξιά: κάλυψη του πυθμένα της λίμνης τελμάτων με
αργιλικό υλικό(πηγή: <http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>)*



Εικόνα Γ.14: Η τελική εικόνα εκεί που προηγουμένως βρισκόταν μια λίμνη τελμάτων (πηγή: <http://www.kennecottminerals.com/krmc/KRMC/CRA.html>)

Γ.10 Εκτίμηση του κόστους αποκατάστασης, του περιβάλλοντος ενός μεταλλείου

Αρχικά, πρέπει να καθοριστεί τι ακριβώς πρόκειται ν' αποκατασταθεί και με ποιο τρόπο, προκειμένου να γίνει μια όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστική εκτίμηση του κόστους. Οι εγκαταστάσεις και οι υποδομές ενός μεταλλείου, που αναμένεται ν' αποκατασταθούν, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες. Στις εγκαταστάσεις – υποδομές που αναπτύχθηκαν κατά τη φάση της εξερεύνησης – διερεύνησης και ανάπτυξης του μεταλλείου (pre-mining stage), καθώς και στις εγκαταστάσεις – υποδομές που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της εξόρυξης επιφανειακής ή και υπόγειας (mining stage). Πιο αναλυτικά στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι φράχτες, οι πύλες εισόδου – εξόδου, οι οδοί πρόσβασης, οι εκχερσωμένες λωρίδες γης για την ανάπτυξη δικτύων ερευνητικών γεωτρήσεων και γεωφυσικών διασκοπήσεων, οι οπές των γεωτρήσεων, οι δοκιμαστικές τραβέρσες και σήραγγες, οι εκτροπές υδρορευμάτων, τα ρυπασμένα εδάφη, τα δίκτυα νερού, αποχέτευσης, ηλεκτρικής ενέργειας, τηλεπικοινωνιών και τα λυόμενα κτήρια. Αντίστοιχα, στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τόσο αυτά της προηγούμενης κατηγορίας, όσο και οι εγκαταστάσεις αποθήκευσης καυσίμων, οι ταινιόδρομοι μεταφοράς μεταλλεύματος ή στείρων, οι σωροί των στείρων, τα κτήρια και ο μηχανολογικός εξοπλισμός εξόρυξης μεταλλεύματος, επεξεργασίας μεταλλεύματος και συμπυκνωμάτων, οι χώροι στάθμευσης οχημάτων, οι τεχνητές λίμνες τελμάτων και τα φράγματα αυτών.

Ως συνέχεια αυτής της λογικής, οι δραστηριότητες αποκατάστασης του περιβάλλοντος ενός μεταλλείου μπορούν να ομαδοποιηθούν ως ακολούθως: Πρώτον στις δραστηριότητες εκείνες που αφορούν τη διαχείριση της γης. Αυτές περιλαμβάνουν την απόθεση των στερών αποβλήτων

οποιοδήποτε είδους (ρυπασμένα εδάφη, στείρα, απορρίμματα εμπλουτισμού κτλ) σε κατάλληλο χώρο (συνήθως ονομάζεται Χώρος Υγειονομικής Ταφής Ρυπασμένων Εδαφών ή Χ.Υ.Τ.Ρ.Ε.), την εξομάλυνση των κλίσεων του αναγλύφου για να περιοριστεί η διάβρωσή του, την αντιμετώπιση τυχών κατολισθήσεων ή καθιζήσεων του εδάφους, το σφράγισμα εδαφών ή στοών που αποτελούν εν δυνάμει πηγές ρύπανσης, την εγκατάσταση συστήματος αποστράγγισης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων εν δυνάμει ρυπασμένων, την επεξεργασία του επιφανειακού εδαφικού μανδύα ώστε να δεχτεί τη νέα βλάστηση. Σημαντικό μέρος του κόστους των δραστηριοτήτων αυτής της κατηγορίας επωμίζεται η συντήρηση της βλάστησης (ιδιαίτερα τα πρώτα χρόνια μετά την αποκατάσταση) και η συνεχής παρακολούθηση της εξέλιξης της εδαφικής αποκατάστασης για την αποτροπή φαινομένων όπως είναι η διάβρωση, οι κατολισθήσεις και οι καθιζήσεις. Στη δεύτερη ομάδα δραστηριοτήτων εντάσσονται εκείνες που αφορούν τη διαχείριση του νερού και περιλαμβάνουν την αποκατάσταση του τοπικού φυσικού υδρογραφικού δικτύου, την επεξεργασία των ρυπασμένων νερών, που προκύπτουν από την επεξεργασία του μεταλλεύματος, την πρόβλεψη για ακραία καιρικά φαινόμενα, την πρόβλεψη για χρήση μέρους του νερού στη συντήρηση της βλάστησης και τη συνεχή παρακολούθηση της ποιότητας του νερού επιφανειακού και υπόγειου (surface and groundwater quality monitoring). Τέλος, στην Τρίτη ομάδα δραστηριοτήτων αποκατάστασης κυριαρχεί η συντήρηση όλων όσων έγιναν στις δύο πρώτες ομάδες δραστηριοτήτων, μαζί με την επαναποίκηση της περιοχής από τη χλωρίδα και την πανίδα, που βρισκόταν στο χώρο πριν την έναρξη των ερευνών και αργότερα της εξόρυξης.

Καθόλη τη διάρκεια της ύπαρξης και λειτουργίας ενός μεταλλείου ο διαχειριστής του οφείλει να διαθέτει μια εκτίμηση του τρέχοντος κόστους αποκατάστασης των επιπτώσεων στο περιβάλλον. Οι εκτιμήσεις του κόστους πρέπει να περιλαμβάνουν και όλα τα πρόσθετα κόστη από τη διαχείριση, την επίβλεψη, την παροχή υπηρεσιών συμβούλων, τα εργατικά, τα λειτουργικά έξοδα και τη συνεχή συντήρηση των σχετικών εγκαταστάσεων (π.χ. ελέγχου ποιότητας υδάτων, βλάστησης κτλ). Οι εκτιμήσεις για το κόστος της κάθε ενέργειας αποκατάστασης βασίζονται σε εμπειρικά στοιχεία από τεχνικές εταιρείες που αναλαμβάνουν τέτοιου είδους εργασίες ή σε δεδομένα κόστους βασικών τεχνικών εργασιών, όπως αυτά δημοσιεύονται σε βιβλία και σχετικά περιοδικά (π.χ. The Caterpillar Handbook). Στην Ελλάδα τέτοιου είδους δεδομένα είναι δημοσιευμένα σε Φ.Ε.Κ. (π.χ. ενιαίο τιμολόγιο έργων πρασίνου: Φ.Ε.Κ. 1661/B/13.9.2009 και οικοδομικών έργων: Φ.Ε.Κ. 513/B/19.3.2009) ή σε οδηγίες του Υπουργείου Υποδομών Μεταφορών και Δικτύων σχετικά με τις προδιαγραφές των δημόσιων έργων (π.χ. ΟΔΟ 1110, ΟΙΚ 1104 κτλ). Η πιθανότητα ο προϋπολογισμός του κόστους

αποκατάστασης ενός μεταλλείου να αναθωρηθεί είναι υπαρκτή και σημαντική, εξαιτίας απρόβλεπτων γεγονότων, ως αποτέλεσμα ακραίων καιρικών φαινομένων ή υποτιμημένων / αγνοημένων γεωλογικών παραγόντων υψηλής επικινδυνότητας. Γι αυτό πάντοτε γίνεται λόγος για εκτίμηση του κόστους.

Ενδεικτικά, στο Τεχνολογικό Πολιτιστικό Πάρκο Λαυρίου με την επιστημονική καθοδήγηση της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. αποκαταστάθηκε μια περιοχή ρυπασμένη σε βαρέα μέταλλα (As, Cd, Pb), όγκου 113.000 m³, με την κατασκευή ενός Χώρου Υγειονομικής Ταφής Ρυπασμένων Εδαφών (X.Y.T.P.E.), κόστους 31 € / m³ (συνολικό κόστος: 3,5 εκ. ευρώ). Από τα 3,5 εκ. ευρώ του συνολικού κόστους (100%) το 47% οφείλεται στα έργα στεγανοποίησης και κάλυψης, το 28% στις χωματουργικές εργασίες (μεταφορά και απόθεση των ρυπασμένων εδαφών), το 14% σε μετρήσεις – αναλύσεις περιβαλλοντικής παρακολούθησης (environmental monitoring), το 4% σε έργα υποδομής, το 3% σε συστήματα περιβαλλοντικής παρακολούθησης, το 2% στην προμήθεια εξοπλισμού και το 2% στη διαχείριση των στραγγισμάτων (όξιμες απορροές εμπλουτισμένες σε βαρέα μέταλλα). Το κόστος εναλλακτικών ως προς το X.Y.T.P.E. μεθόδων αποκατάστασης ρυπασμένου εδάφους είναι σε γενικές γραμμές υψηλότερο. Για παράδειγμα, η μέθοδος της οξείδωσης του ρυπασμένου εδάφους κοστίζει 59 έως 119 € / m³, της έκπλυσης του ρυπασμένου εδάφους κοστίζει 45 έως 52 € / m³, της αποκατάστασης με καλλιέργειες κοστίζει 48 € / m³, της άντλησης και απορρύπανσης διαλυμένων και αιωρούμενων ρύπων κοστίζει 30 έως 120 € / m³ και της υαλοποίησης χωρίς εκσκαφή 225 έως 319 € / m³ (Καλιαμπάκος, 2007).

Παράλληλα, για τον υπολογισμό του κόστους αποκατάστασης χρησιμοποιούνται και λογισμικά πακέτα. Τα πιο απλά βασίζονται στο EXCEL της Microsoft ή γενικά σε οποιοδήποτε λογισμικό επεξεργασίας λογιστικών φύλλων. Ένα τέτοιου τύπου λογισμικό πακέτο (Rehabilitation Cost Calculation Tool vol. 1.7) είναι αυτό που δίνεται από το υπουργείο Βιομηχανίας και Επενδύσεων της Νέας Νότιας Ουαλίας, στην Αυστραλία, σ' όλες τις μεταλλευτικές επιχειρήσεις, προκειμένου να υπολογίζουν μ' έναν ενιαίο και όσο το δυνατόν αξιόπιστο τρόπο το κόστος της αποκατάστασης. Στο εν λόγω λογισμικό ο χρήστης εισάγει αρχικά τον τύπο του ορυχείου (π.χ. ανθρακορυχείο ανοικτής εκσκαφής, υπόγειο ανθρακορυχείο, λατομείο αδρανών, μεταλλείο ανοικτής εκσκαφής, υπόγειο μεταλλείο κτλ) για να οδηγηθεί σε μια φόρμα με τα στοιχεία του ορυχείου (ιδιοκτήτης έκτασης, εκμισθωτής, χρονική διάρκεια άδειας εξόρυξης κτλ), τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του (έκταση), το ύψος της παραγωγής και τα χαρακτηριστικά της περιβάλλουσας περιοχής (π.χ. παρουσία εθνικού δρυμού, προστατευόμενων ειδών χλωρίδας και πανίδας, αρχαιολογικών και νεότερων μνημείων), καθώς

και τα τυχόν περιβαλλοντικά προβλήματα της περιοχής (π.χ. όξινες απορροές, ρυπασμένα εδάφη, ποιότητα νερού κτλ). Στη συνέχεια ο χρήστης συμπληρώνει μια σειρά από φόρμες που περιλαμβάνουν το κόστος ανά μονάδα εργασίας. Δηλαδή πόσο κοστίζει για παράδειγμα η μεταφορά ενός κυβικού ρυπασμένου εδάφους σε απόσταση 1 km ή πόσο κοστίζει η απορρύπανσή του με χρήση συγκεκριμένων χημικών αντιδραστηρίων. Ανάλογα με τις μεθόδους αποκατάστασης που επιλέγει η κάθε μεταλλευτική επιχείριση, τον όγκο και την έκταση του προς αποκατάσταση στερεού ή υγρού υλικού και το κόστος ανά μονάδα, υπολογίζεται μέσα από απλές συναρτήσεις το συνολικό κόστος αποκατάστασης.