

Η ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΚΑΙ Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

ΔΡ. ΠΕΤΡΟΥ ΤΖΕΦΕΡΗ

Γεν. Δ/ντη Ορυκτών Πρώτων Υλών ΥΠΕΝ

1. Τα Ni – ούχα μεταλλεύματα και ο σχηματισμός των λατεριτών.

Το νικέλιο (Ni) είναι μέταλλο στρατηγικής σημασίας. Στη φύση δεν βρίσκεται σε αυτοφυή μορφή, εντούτοις είναι γνωστά τα μεταλλικά ορυκτά του Ni-Fe (taenite, plessite, kamazite) σε μετεωρίτες (οκταεδρίτες) (εικ.). Περίπου το 65% του Ni καταναλώνεται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα και το 20% στην παραγωγή άλλων χαλύβων και μη σιδηρούχων κραμάτων.

Mineral	Chemical composition	Ni wt%	Crystal System
Pentlandite	(Fe,Ni) ₉ S ₈	20 - 45	Cubic
Millerite	NiS	64,7	Triangular
Bravoite	(Fe,Ni)S ₂	17 - 25	Cubic
Heazlewoodite	Ni ₂ S ₂	73	Cubic
Lineite(polydimite)	Ni ₃ S ₄	58	Cubic
Gersdorfite	NiAsS	35,5	Cubic
Ullmannit	NiSbS	28	Cubic
Niccolite	NiAs	40 - 44	hexagonal
Breithauptite	NiSb	32,5	hexagonal
Garnierite(Ni-serpentinite)	(NiMg) ₆ [(OH) ₈ /Si ₄ O ₁₀]	- 40	monoclin
Chloanthite (Skuterudite)	(Ni,Co)As ₃	10 - 2 5	Cubic
Schuchardite(Ni-chlorite)	(Ni,Mg,Al) ₆ [(OH) ₈ (Al,Si)Si ₃ O ₁₀]	- 30	monoclin
Pimelite(Ni-montmorillonite)	(Ni,Mg) ₃ -Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	- 30	
Anabergite	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·2H ₂ O	30	monoclin

Πηγή: www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645v/pdf_theory/ni.pdf Επίσης: <https://www.mindat.org/element/Nickel>, και http://webmineral.com/chem/Chem-Ni.shtml#.XBTP-c1S_IU

Νικέλιο	Νικελιούχα μεταλλεύματα	Sulfides	Pentlandite	(Fe,Ni) ₉ S ₈
			Pyrotine	(Fe _{1-x} Ni)S
		Laterites	Limonite type	Οξειδωμένα
			Garnierite type	

Fe-Ni Meteorites

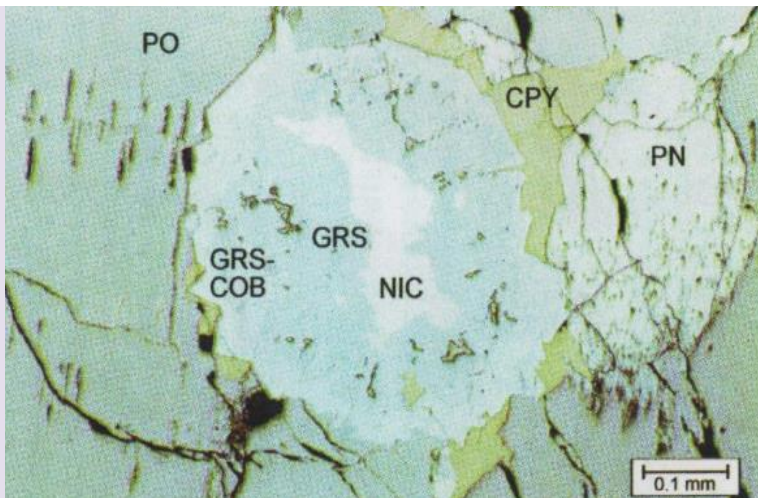
Taenite 5– 8% Ni
Plessite 14 – 25% Ni
Kamacite 25 – 45% Ni



Τα Ni – ούχα μεταλλεύματα διακρίνονται σε:

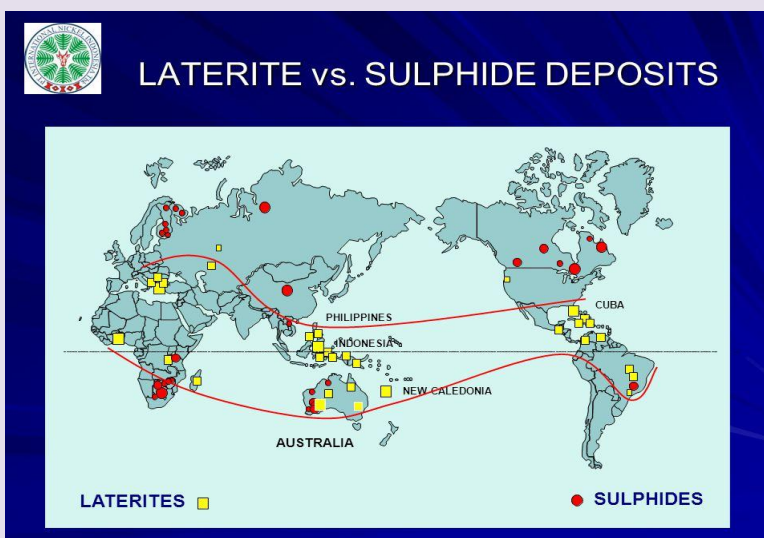
A: Μαγματικά θειούχα με κύρια ορυκτά

Πεντλανδίτης (Fe, Ni) $9S_8$, ο πυρροτίτης [Fe $_{1-x}$ S (x=0-0.2)] , ο χαλκοπυρίτης [CuFeS $_2$] και ο σιδηροπυρίτης (FeS $_2$). Τα ορυκτά αυτά είναι οι κύριοι φορείς του νικελίου και του χαλκού (βλ. εικ.)



Εικ. Ni-Cu Θειούχο Μετάλλευμα της περιοχής Juna της Φινλανδίας. Ορυκτά μεταλλοφορίας: πεντλανδίτης (PN), πυρροτίτης (PO), νικελίνης (NIC), γκερστορφίτης (GRS), γκερστορφίτης-κοβαλτίνης (GRS-COB), χαλκοπυρίτης (CPY) (Makkonen 1996).

B: Λατεριτικά Fe-Ni-ούχα



Κολομβία κλπ. (βλ. εικ.)

Είναι προϊόντα λατεριτικής αποσάθρωσης υπερβασικών πετρωμάτων (πχ περιδοτιτών).

Περιέχουν συνήθως 1-3% Ni.

Τα 2/3 των παγκόσμιων αποθεμάτων Ni βρίσκονται σε λατερίτες, με σημαντικότερα κοιτάσματα σε Αυστραλία, Νέα Καληδονία (11% του συνόλου), Ινδονησία, Κούβα, Βραζιλία,



Οι *Ελληνικοί λατερίτες-Σχηματισμός*. Στην Ελλάδα (αλλά και στον ευρύτερο χώρο των Βαλκανίων), υπάρχουν εκτεταμένα κοιτάσματα νικελιούχων οξειδωμένων μεταλλευμάτων των οποίων η περιεκτικότητα σε νικέλιο είναι χαμηλή (<1% Ni).

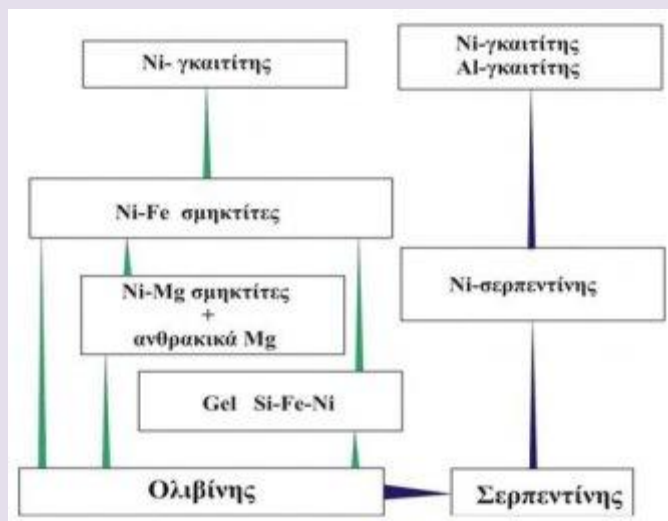
Τα υπό εκμετάλλευση λατεριτικά κοιτάσματα Ni της Ελλάδας εντοπίζονται στην Κεντρική Εύβοια, τη Λοκρίδα και Αγ. Ιωάννη Φθιώτιδας και την Καστοριά. Σχηματίστηκαν από τη λατεριτική αποσάθρωση περιδοσιτών κατά τη γεωλογική περίοδο του Κατώτερου Κρητιδικού (~120-100 εκατομμύρια χρόνια πριν). Τα ιζηματογενή κοιτάσματα νικελίου διαφέρουν γενετικά από τα

θειούχα κοιτάσματα καθώς και τα λατεριτικά μη ιζηματογενή, διότι δημιουργήθηκαν ως προϊόντα αποσάθρωσης και μεταφοράς του λατεριτικού υλικού.

Τυπικά παραδείγματα ορυκτών με κρίσιμο ρόλο για το σχηματισμό λατεριτικού «σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος» ή «νικελιούχου λατερίτη» είναι **κυρίως ο ολιβίνης και ο σερπεντίνης**. Τα ορυκτά αυτά αποτελούν τυπικά συστατικά υπερβασικών πετρωμάτων (πχ.δουνιτών, περιδοσιτών, οφιολιθικών συμπλεγμάτων κλπ), τα οποία συνιστούν συνήθως τα «μητρικά πετρώματα» των νικελιούχων φλοιών λατεριτικής αποσάθρωσης.

Ο ολιβίνης [(Mg,Fe)₂SiO₄] είναι ένα στερεό διάλυμα μεταξύ Mg₂SiO₄ (φορστερίτη) και Fe₂SiO₄ (φαυαλίτη). Νικέλιο μετέχει στη σύσταση του ολιβίνης αντικαθιστώντας το στοιχείο Mg. Αυτή η δυνατότητα του ολιβίνης να φιλοξενεί - μικρή έστω - ποσότητα νικελίου τον καθιστά κρίσιμο ορυκτό για τη δημιουργία μεταλλευμάτων νικελίου μέσα από διεργασίες αποσάθρωσής του. Ο ολιβίνης είναι κύριο ορυκτολογικό συστατικό πολλών πετρωμάτων, τα οποία δημιουργούνται στο μανδύα της γης ή σε μαγματικούς θαλάμους

στον ωκεάνειο φλοιό. Διεργασίες εξαλλοίωσης στο ωκεάνειο περιβάλλον ή κατά την τοποθέτηση των οφιολιθικών συμπλεγμάτων σε γειτονικά ηπειρωτικά περιθώρια, μπορεί να οδηγήσουν σε αντικατάσταση του ολιβίνης από το ορυκτό σερπεντίνη [Mg₃Si₂O₅(OH)₄].

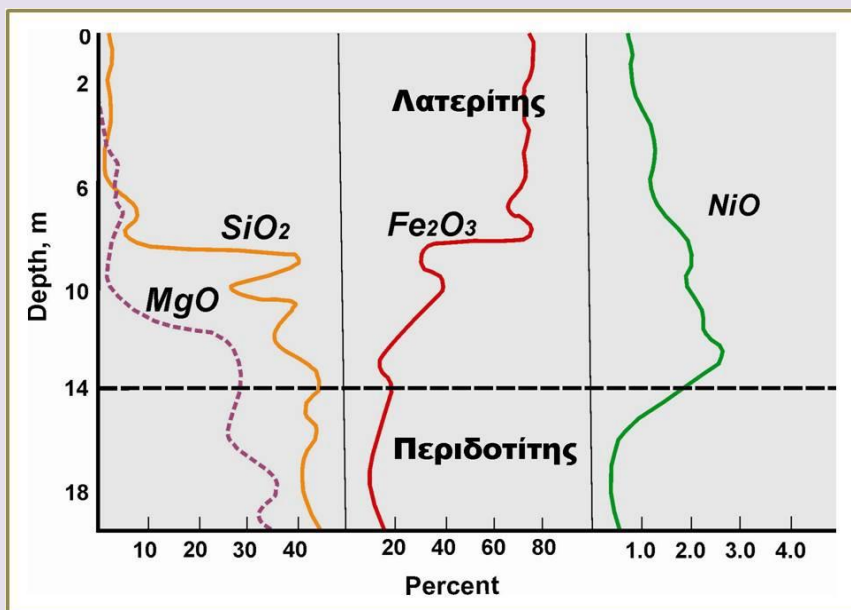


Εικ. Συνήθης πορεία αντικατάστασης και δημιουργίας ορυκτών πλούσιων σε νικέλιο από την αποσάθρωση του ολιβίνης. [Σκαρπέλης, από Orykta.gr]

Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ο ολιβίνης είναι εξαιρετικά ευάλωτος. Η αποσάθρωσή του οδηγεί στο ασχηματισμό αργιλικών ορυκτών, γκαϊτίτη (FeOOH) και οξειδίου του πυριτίου, συνήθως χαλαζία. Στη σύσταση του ολιβίνης μετέχει ως ολιγοστοιχείο το νικέλιο. Με την αποσάθρωση το νικέλιο αποδεσμεύεται από το πλέγμα του ολιβίνης και ενδομεύεται στο πλέγμα των ορυκτών που σχηματίζονται. Μπορεί όμως να υπάρξει ιοντική ανταλλαγή με συνέπεια τη δημιουργία

πλούσιων σε νικέλιο ποικιλιών του αρχικού ορυκτού (π.χ. δημιουργία πλούσιου σε νικέλιο σερπεντίνη όταν στο υδατικό διάλυμα υπάρχει Ni⁺⁺).

Το νικέλιο, το οποίο υποκαθιστά κυρίως το μαγνήσιο και το σίδηρο στο πλέγμα των αργιλοπυριτικών ορυκτών και το σίδηρο στο πλέγμα οξειδίων, σουλφιδίων και κραμάτων των υπερβασικών πετρωμάτων, παρουσιάζει αρκετά μεγάλη διαλυτότητα. Έτσι στις διαδικασίες της λατεριτίωσης μεταφέρεται σε βαθύτερους ορίζοντες και καταβυθίζεται σε αλκαλικές περιοχές με pH > 7. Η κατά προτίμηση μετακίνηση του Ni²⁺ σε βαθύτερους ορίζοντες των λατεριτικών εδαφών φαίνεται να αποτελεί συχνό φαινόμενο, αφού τα περισσότερα λατεριτικά κοιτάσματα εμφανίζουν εμπλουτισμό σε νικέλιο στο κατώτερο τμήμα τους.



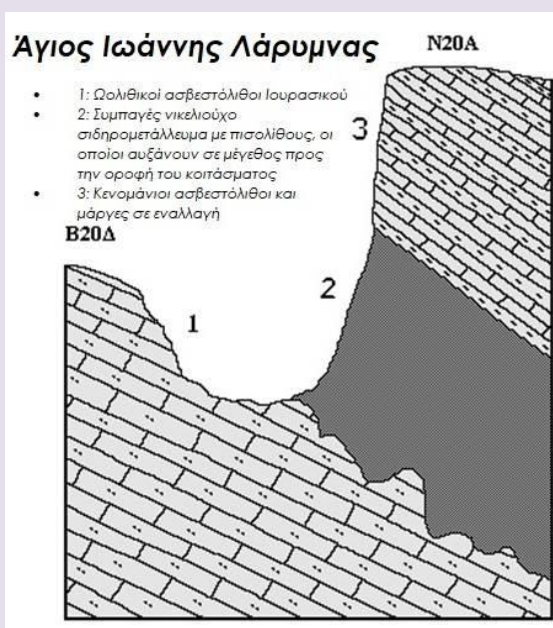
Κατανομή του MgO, SiO₂, Fe₂O₃ και NiO σε λατεριτικό προφίλ πάχους ~14m επάνω από περιδοτίτη (Μπόσκος, 2000)

Στους περιδοτίτες, στους οποίους το MgO κυμαίνεται μεταξύ 40-50%, το Ni παρουσιάζεται σε αυξημένες συγκεντρώσεις (1500 – 3000 ppm), ενώ στους βασάλτες (με MgO ~5-9%) και στους γρανίτες (με MgO 0.8-2%), οι τιμές του Ni ανέρχονται σε 130 και 10ppm αντίστοιχα. Στα πυριτικά ορυκτά το Ni βρίσκεται ως ιχνοστοιχείο αντικαθιστώντας το Mg.

Επίσης, πλούσιοι σε Al λατερίτες (βωξίτες) σχηματίζονται από την αποσάθρωση πλούσιων σε

Al₂O₃ πετρωμάτων [π.χ. βασάλτες, γρανίτες (Al₂O₃ 14-18%)].

Τα κοιτάσματα Βωξίτη και «σιδηρονικελιούχων», έχουν ένα κοινό γεωλογικό χαρακτηριστικό, δημιουργήθηκαν ως αποτέλεσμα αποσάθρωσης πετρωμάτων σε διάφορες γεωλογικές περιόδους, ενώ στη συνέχεια τα προϊόντα της αποσάθρωσης με σύνθετες γεωλογικές διεργασίες, σχημάτισαν τα τελικά κοιτάσματα τα οποία χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή ετερόχθονα κοιτάσματα. (Σκαρπέλης, 1996, 2000).

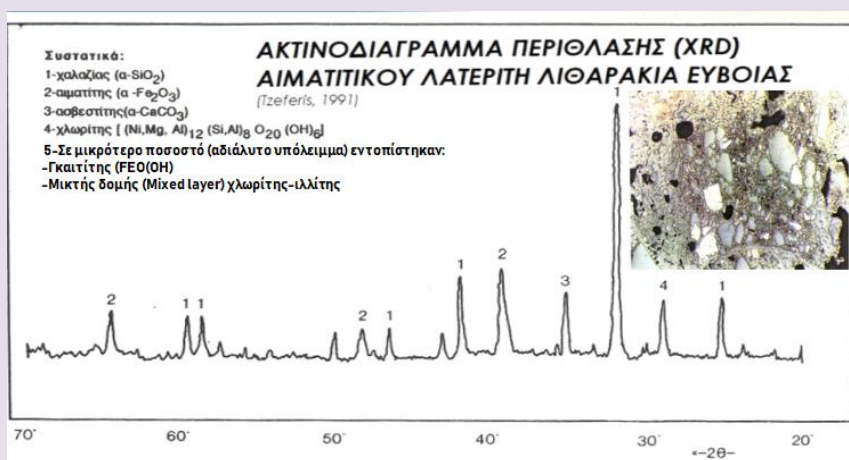


([orykta/131-boxitis](http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/131-boxitis)) και για τον σχηματισμό «ιζηματογενούς σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος» βλ. <http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/127-lateritis>)

2. Ορυκτολογική σύσταση των λατεριτών.

Τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα εμφανίζουν γενικά αλλοτριόμορφο ανισοκοκκώδη ιστό και με βάση τα ιστολογικά τους χαρακτηριστικά σε δύο κύριους τύπους: **α) Συμπαγές μετάλλευμα β) Πισσολιθικό μετάλλευμα**. Σε ορισμένα κοιτάσματα μπορεί να παρατηρηθούν σε περιορισμένη έκταση επίσης οριζόντες πηλιτικού μεταλλεύματος και κροκαλοπαγούς.

Η κύρια ορυκτολογική σύσταση των διαφόρων κοιτασμάτων είναι παρόμοια, με μικρές διαφοροποιήσεις σε δευτερεύοντα ορυκτά σε επιμέρους κοιτάσματα. Σημαντική συμμετοχή στη δομή των μεταλλευμάτων εμφανίζουν τα **σιδηρούχα ορυκτά** αιματίτης (Fe_2O_3) και γκαιτίτης (FeOOH), επίσης ο χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) και τα **φυλλοπυριτικά** χλωρίτης ($(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) και τάλκης ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$). (Αλεβίζος, 1997).



Ο αιματίτης και ο γκαιτίτης αποτελούν το κυριότερο συστατικό των πισσοειδών και της κύριας μάζας. Ο χαλαζίας βρίσκεται κυρίως υπό μορφή κλαστικών τεμαχίων κατά προτίμηση στη κύρια μάζα και λιγότερο στα πισσοειδή. Ο χρωμίτης που λόγω της ανθεκτικότητάς του στη

αποσάθρωση εμφανίζεται υπό μορφή κλαστικών κόκκων, βρίσκεται διάσπαρτος στην κύρια μάζα ή συχνά αποτελεί πυρήνα των πισσολιθικών δομών του μεταλλεύματος. Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά βρίσκονται διάσπαρτα κυρίως στην κύρια μάζα και σε μικρότερο βαθμό σε πισσολιθικές δομές.

Δευτερευόντως εμφανίζονται και μια σειρά άλλων ορυκτών, τα οποία συμπληρώνουν την ορυκτολογική δομή των λατεριτικών μεταλλευμάτων, όπως μαγνητίτης (Fe_3O_4), μαγκαιμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ιλμενίτης ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), καολινίτης ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), σιδηροπυρίτης –μαρκασίτης (FeS_2), χαλκοφανίτης ($\text{Zn, Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) $\text{Mn}_3\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, μπραβοΐτης ($(\text{Ni, Fe, Co})\text{S}_2$), νεπουΐτης ($\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), τακοβίτης ($\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3, \text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$), γιψίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$), μπαστανιζίτης ($(\text{Ce, La, Y}(\text{F}/\text{CO}_3))$, ανατάσης (TiO_2), τα μαγγανιούχα ορυκτά κρυπτομέλανας ($\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$), ασβολάνης ($\text{NiCoCaMn}^{2+}(\text{O, OH})_4\text{nH}_2\text{O}$) και λιθιοφορίτης ($(\text{Al, Li})\text{Mn}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2$). Σε κοιτάσματα που έχουν υποστεί μεταμόρφωση συναντώνται επίσης τα ορυκτά στυλπνομέλας και οι αμφίβολοι ριβεκίτης-μαγνησιο-ριβεκίτης (Αποστολίκας, 2010).

Σε νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα εμφανίζονται επίσης ορυκτά της ομάδας του Platinum Group Minerals (PGM). Τα PGM μπορεί να εμπεριέχονται εντός κλαστικών κόκκων χρωμίτη ή σαν ελεύθεροι κόκκοι εντός της λατεριτικής ζώνης. Η πρώτη μορφή τους συνδέεται με χρωμίτες του μητρικού πετρώματος, η δεύτερη μορφή, που

αποτελείται από οξείδια των πλατινοειδών, προέρχονται από αποσάθρωση προϋπαρχόντων PGM με μετακίνηση των πλατινοειδών στοιχείων (PGE) και και κρυστάλλωση από λατεριτικό περιβάλλον (Αποστολίκας, 2010).

Οι ελληνικοί λατερίτες μπορούν να διακριθούν σε τρεις γενικούς ορυκτολογικούς τύπους (Zevgolis, E., Zografidis C., and Halikia, I. (2010)): **λειμονιτικός, σαπρολιθικός (γαρνιεριτικός) και ενδιάμεσος.**

Οι **σαπρολιθικοί** λατερίτες είναι πλούσιοι σε οξείδια μαγνησίου και πυριτίου και πτωχοί σε σίδηρο ($Fe < 12\%$ και $MgO > 25\%$), με ποσοστά νικελίου που κυμαίνονται από 1-3 %.

Οι **λειμονιτικοί** είναι πλούσιοι σε οξείδια σιδήρου με μια υψηλή περιεκτικότητα σιδήρου ($Fe 15-32\%$ και MgO με ποσοστό $< 10\%$) και ένα μικρό ποσοστό νικελίου 1-2 %. Ενίοτε ονομάζονται και αιματιτικοί αν ο Fe βρίσκεται με την μορφή του αιματίτη.

Τέλος οι «**ενδιάμεσοι**» τύποι μεταλλευμάτων λατερίτη που βρίσκεται μεταξύ λειμονιτικού και γαρνιεριτικού είδους, με ποσοστά σιδήρου 12-15 % και $MgO 25-35\%$.

Τα ελληνικά αποθέματα αντιπροσωπεύουν το 90% των αποθεμάτων νικελιούχων λατεριτών στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ το υπόλοιπο εντοπίζεται κυρίως στη Φινλανδία.

Οι λατερίτες της Εύβοιας και της Λοκρίδας ταξινομούνται στον λειμωνιτικό τύπο ενώ ο λατερίτης της Καστοριάς κατατάσσεται στον σαπρολιθικό-γαρνιεριτικό τύπο.

Στον παρακάτω πίνακα 1 παρουσιάζεται η τυπική χημική ανάλυση των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών ανάλογα την περιοχή προέλευσης:

Πίνακας 1. Τυπική Σύσταση Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών

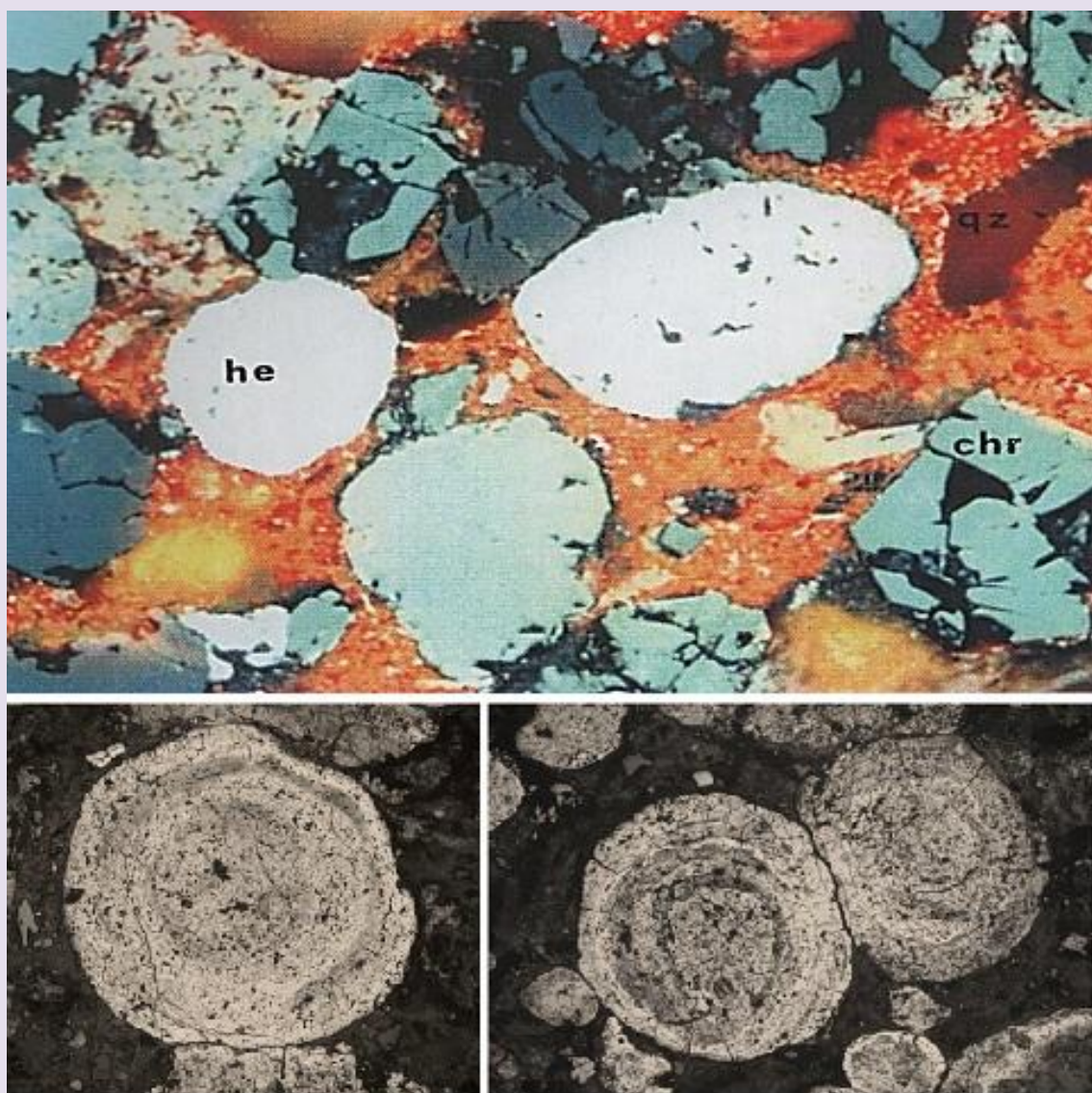
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΕΣ ΦΑΣΕΙΣ	Εύβοια %	Λοκρίδα-Αγ. Ιωάννης %	Καστοριά %
Fe ₂ O ₃	47.5	45.0	24.8
SiO ₂	28.2	18.6	32.2
Al ₂ O ₃	7.0	10.9	2.9
Cr ₂ O ₃	3.1	2.7	1.4
MnO	0.04	0.04	0.01
MgO	3.2	4.0	15.4
Ni	1.03	1.15	1.45
Co	0.05	0.06	0.06
CaO	3.0	6.6	1.45
Απώλεια Πύρωσης	5.0	7.5	12.5

Ορυκτολογική Σύσταση-Κύρια Ορυκτά. Άγιος Ιωάννης Λάρυμνας

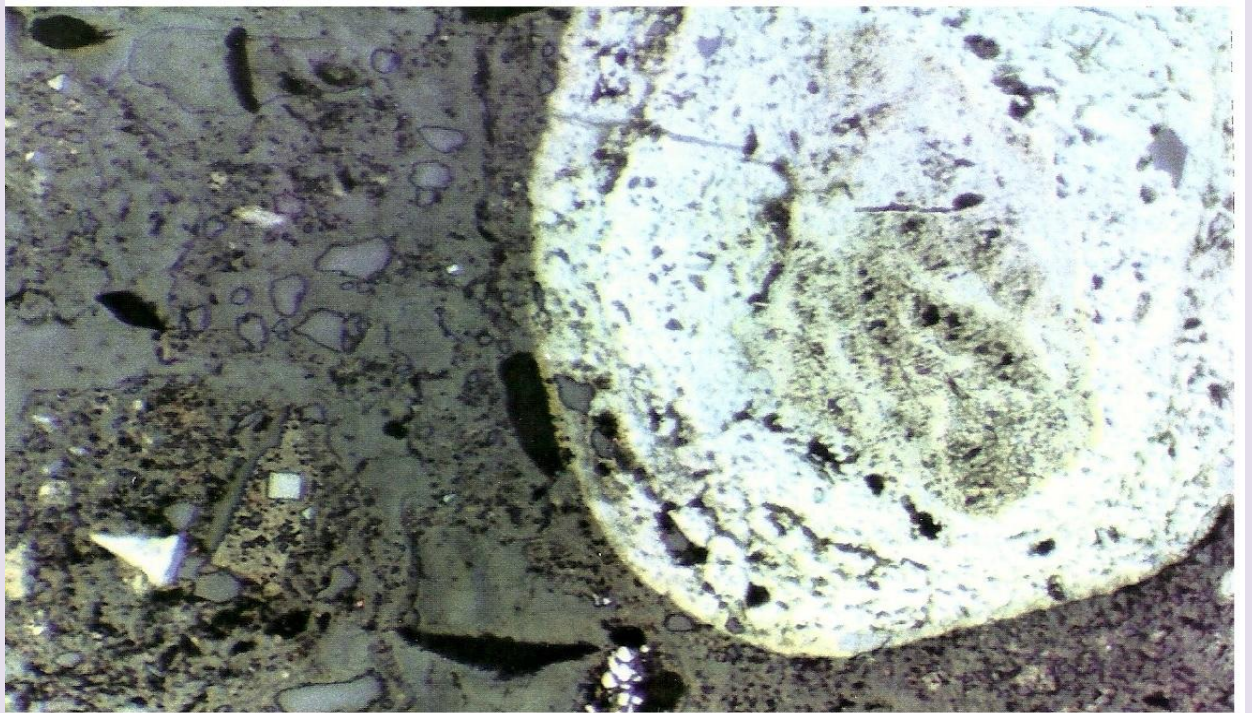
Αιματίτης	Γκαϊτίτης	Χαλαζίας	Χλωρίτης	Ασβεστίτης	Χρωμίτης	Γλίτης	Τόλλης
40% - 45%	1% - 3%	25% - 28%	15% - 20%	1% - 4%	2,5% - 3,5%	Ελάχισ.	Ελάχισ.

Ορυκτολογική Σύσταση- Κύρια Ορυκτά. Ιεροπηγή Καστοριάς

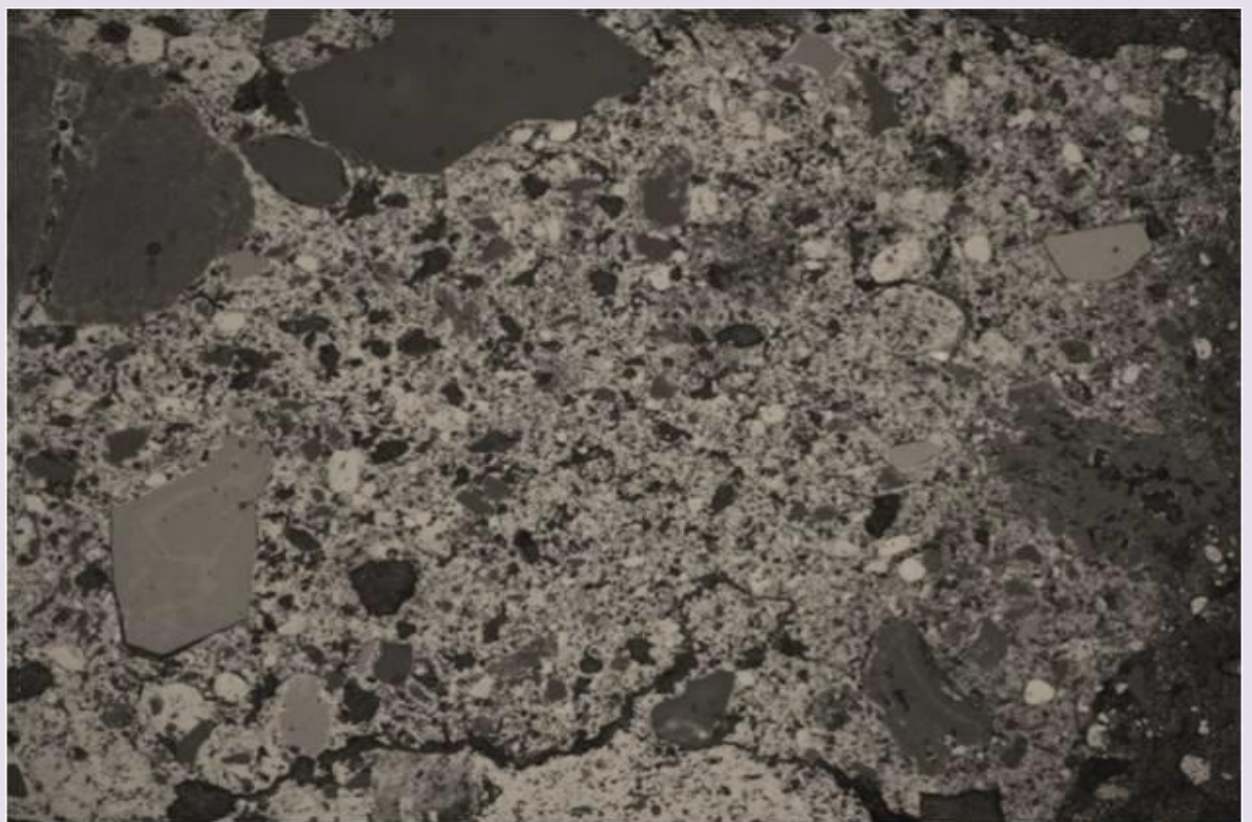
Γκαϊτίτης	Χαλαζίας	Σμεκτίτης	Σερπεντίνης	Χρωμίτης	Ασβεστίτης
19,0%	29,0%	7,0%	35,0%	1,5%	8,5%



Εικ. Πισολιθικός τύπος Fe-Ni-ούχου μεταλλεύματος, he= αιματίτης, chr = χρωμίτης, qz = χαλαζιακό θραύσμα (Αποστολίκας, 2010, Μπόσκος 2007)



Εικ. Πισολιτικός τύπος, λατερίτης Λιθαράκια Ευβοίας. Χαρακτηρίζεται από σφαιροειδή συσσωματώματα αιματίτη σε πηλιτόμορφη matrix (Tzeferis, 1994).



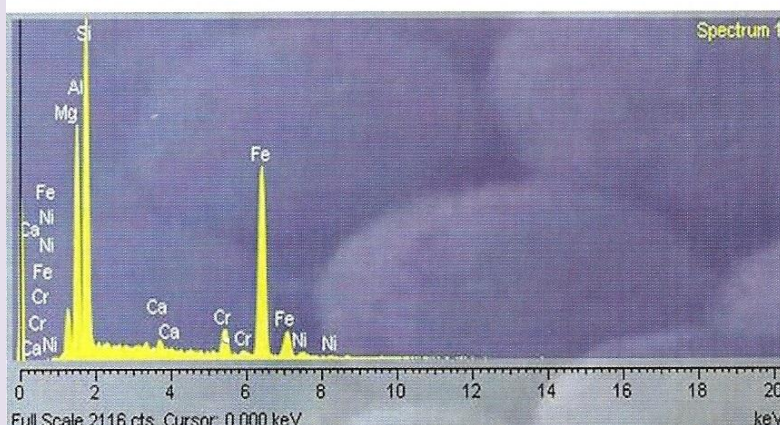
Εικ. Συμπαγής τύπος. Fe-Ni-ούχου μεταλλεύματος Παρουσιάζει στενή σύμφυση μικροκρυστάλλων χλωρίτη, αιματίτη, χαλαζία και χρωμίτη (Μπόσκος, 2007)

3. Το νικέλιο στους ελληνικούς λατερίτες

Το νικέλιο στα νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα είναι κυρίως συνδεδεμένο με τα φυλλοπυριτικά ορυκτά χλωρίτη (νιμίτης) και τάλκη (βιλλεμζείτης). Επίσης νικέλιο εμπεριέχουν οι ένυδρες ανθρακικές ενώσεις του νικελίου (τακοβίτης, νεπουϊτης), και τα μαγγανιούχα ορυκτά (ασβολάνης, λιθιοφορίτης, μαγγανο-μέλας).



100μm
Μικροφωτογραφία νικελιούχου χλωρίτη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) (Apostolikas, 2010)



Δευτερευόντως τα σιδηρούχα αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα δέσμευσης του νικελίου, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εντοπίζονται στον γκαϊίτη και τον αιμαίτη. Γενικότερα, τα κοιτάσματα όπου το νικέλιο εμφανίζεται σε ζώνες με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο, αυτό βρίσκεται συνδεδεμένο κυρίως με τον γκαϊίτη (λειμωνιτικοί λατερίτες) (Κομνίτσας, 1988). Αντιθέτως σε τύπους κοιτασμάτων στους οποίους το νικέλιο κυριαρχεί σε ζώνες με υψηλές περιεκτικότητες σε SiO₂ και MgO είναι συνδεδεμένο με ένυδρα Ni-Mg ούχα πυριτικά ορυκτά αντικαθιστώντας ένα μέρος του μαγνησίου (σερπεντινικοί λατερίτες).

Παρακάτω γίνεται αναφορά στην ορυκτολογία και ορυκτοχημεία των FeNi-ούχων λατεριτικών κοιτασμάτων της Κεντρικής Εύβοιας. Η μελέτη τους έγινε με: οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και θερμοβαρομετρία, ηλεκτρονική μικροσκοπία και μικροανάλυση (Μπόσκος, 2000).



Εικ. Προετοιμασία δειγμάτων Λατερίτης σε λεπτή τομή για ενόργανες αναλύσεις.

Στον πίνακα 2 δίνονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του μεταλλεύματος οι οποίες είναι **ο αιματίτης, ο χαλαζίας, ο χλωρίτης, ο ιλλίτης και ο χρωμίτης**. Στον Πίνακα 3 δίνεται αναλυτικά η χημική σύσταση των ορυκτολογικών φάσεων και η περιεκτικότητά τους σε NiO. Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.

Πίνακας 2. Ενδεικτική χημική ανάλυση των κυρίων ορυκτών των FeNi-ούχων λατεριτών από κοιτάσματα της Κεντρικής Εύβοιας (Μπόσκος Ε, 2007).

Ορυκτό	Περιεκτικότητα (μέση τιμή)	
Αιματίτης	30-60%	(45)
Χαλαζίας	5-30%	(21)
Χλωρίτης	10-30%	(18)
Ιλλίτης	5-10%	(10)
Χρωμίτης	<5%	(4)

Πίνακας 3 Μέση χημική σύσταση (wt%) του FeNi-ούχου λατερίτη Ευβοίας και των κύριων ορυκτολογικών φάσεων. (Μπόσκος Ε, 2007)

Μέση χημική σύσταση (wt%) λατερίτη Ευβοίας	Λατερίτης	Χλωρίτης	Ιλλίτης	Αιματίτης	Χρωμίτης
SiO ₂	32	28.90	46.26	2.88	-
Al ₂ O ₃	8.5	20.50	26.33	2.02	33.04
Fe ₂ O ₃	46	20.84	7.50	91.49	17.80
Cr ₂ O ₃	3.1	1.94	2.72	2.28	36.93
MgO	3.4	9.94	3.16	-	13.12
K ₂ O	0.8	0.70	8.89	-	-
NiO	1.16	5.15	0.59	0.42	0.09

Το κυριότερο Ni-ούχο ορυκτό του μεταλλεύματος είναι ο χλωρίτης με μέση περιεκτικότητα σε NiO 5.15%. Το 79% του Ni που εμπεριέχεται στο μέταλλευμα είναι ενδομημένο στο κρυσταλλικό πλέγμα του χλωρίτη (βλ. εικ.), ο οποίος συμμετέχει με 18% στην ορυκτολογική σύσταση του λατερίτη. Στον αιματίτη, ο οποίος συμμετέχει με 45% στο μέταλλευμα εμπεριέχεται το 16% του Ni και στον ιλλίτη που συμμετέχει με 10%, το 5%. (Πίν. 3).

Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι το Ni που εμπεριέχεται στον ελληνικό λατερίτη Ευβοίας (περίπου 1 % NiO) είναι ενδομημένο στο χλωρίτη κατά 75-80% περίπου, στα λοιπά φυλλοπυριτικά ορυκτά του συνδετικού υλικού (Matrix) ιλλίτη-τάλη κατά 5% και στον αιματίτη/γκαιίτη κατά 16-18%.

Αναλυτικότερη χημική σύσταση των κυρίων και δευτερευόντων ορυκτών των ελληνικών ιζηματογενών μεταλλευμάτων νικελίου, τόσο σε νικέλιο όσο και λοιπά οξειδία μετάλλων, έχει δοθεί από τον Αποστολικά (2010) και τον Αλεβίζο (1997).

4. Εξαγωγική μεταλλουργία Νικελίου. Σημασία της ορυκτολογίας στην εξαγωγή Νικελίου από τους ελληνικούς λατερίτες.

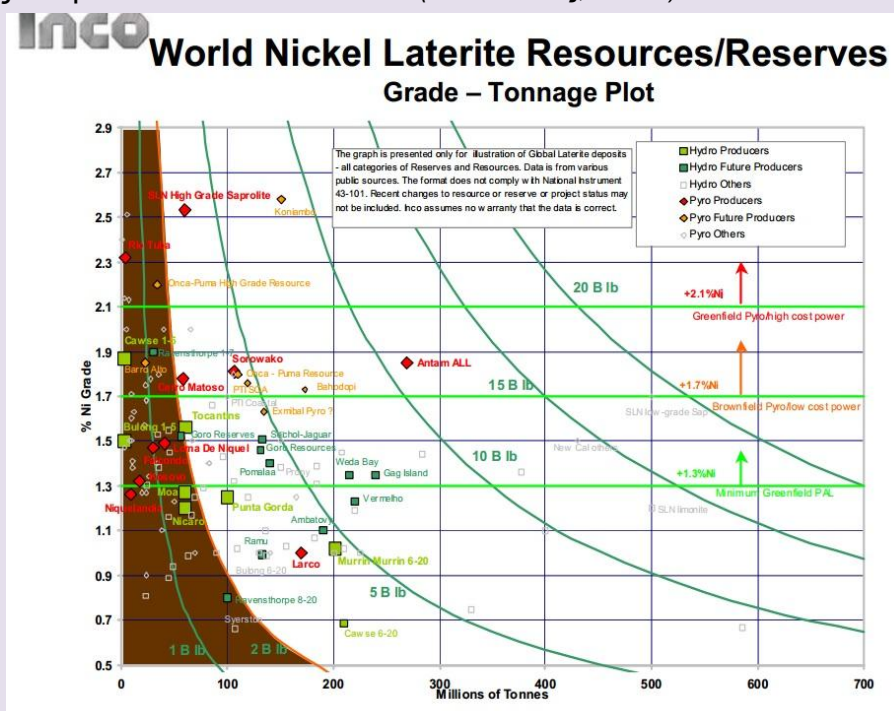
Η κατεργασία των οξειδωμένων μεταλλευμάτων Ni γίνεται είτε πυρομεταλλουργικά (αναγωγική τήξη) είτε υδρομεταλλουργικά (μέθοδοι-Freerport Sulfur, Caron, AMAX ή και για τα φτωχά εκχύλιση με οξέα ή σε σωρούς heap leaching) (Αγατζίνη, 2004)

Τα λατεριτικά μεταλλεύματα Ni κατεργάζεται πυρο-μεταλλουργικά η εταιρεία ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα (από το 1966), παράγοντας κράμα FeNi με 20% Ni. Η κατεργασία περιλαμβάνει: α) θραύση και μίξη του μεταλλεύματος με άνθρακα, β) προθέρμανση και προ-αναγωγή σε περιστροφική κάμινο (ΠΚ) μέχρι τους ~850-900°C, γ) αναγωγική τήξη του προϊόντος της ΠΚ σε ηλεκτρική κάμινο όπου διαχωρίζεται το τήγμα του μετάλλου, το οποίο αποτελείται από FeNi με ~13% Ni και η σκουριά, δ) εμπλουτισμό και καθαρισμό του τήγματος FeNi με εμφύσηση οξυγόνου σε μεταλλάκτη OBM, όπου παράγεται το τελικό προϊόν του FeNi με 20% Ni και σκουριά.

Τα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα που αποτελούν τροφοδοσία του πυρομεταλλουργικού εργοστασίου της Λάρκο είναι από τα πλέον φτωχά διεθνώς χωρίς παράλληλα να είναι μεγάλα κι ανεξάντλητα. Συγκεκριμένα, διαθέτουμε περίπου 110 εκατ. τον. λατεριτών μέσης περιεκτικότητας περί το 0.9-1% σε Ni (Αποστολίκας, 2010). Κι άλλα τόσα

τουλάχιστον αλλά φτωχότερα (από 0.5-0.9% Ni) που όμως στην πλειοψηφία τους δεν δύνανται να χρησιμοποιηθούν με την εφαρμοζόμενη, από την Γ.Μ.Μ. ΛΑΡΚΟ Α.Ε., πυρομεταλλουργική μέθοδο (Λεονάρδος,Μ. 2013, Τζεφέρης,Π. 2013)

Όπως προκύπτει και από το συνημμένο διάγραμμα της Inco (η περίπτωση της Larco κάτω αριστερά), για τη



βιώσιμη και το δυνατόν μακροχρόνια λειτουργία ενός εργοστασίου με την υφιστάμενη πυρομεταλλουργική μέθοδο απαιτείται περιεκτικότητα σε νικέλιο πάνω από 1.7-2%. Και φυσικά προαπαιτείται μια φτηνή πηγή ενέργειας εφόσον η μέθοδος είναι εξαιρετικά ενεργοβόρος (δουλεύει σε θερμοκρασίες 900°C-1.500°C) επιμερίζοντας το μισό και πλέον του συνολικού κόστους παραγωγής για ενέργεια.

Για το λόγο αυτό, πρώτη η Λάρκο το 1974 ξεκίνησε έρευνα για την ανάπτυξη υδρομεταλλουργικής μεθόδου βασιζόμενης στην υδρομεταλλουργία-εκχύλιση (Τζουβελέκης Κ. 1975, Τζουβελέκης Κ. 1978).

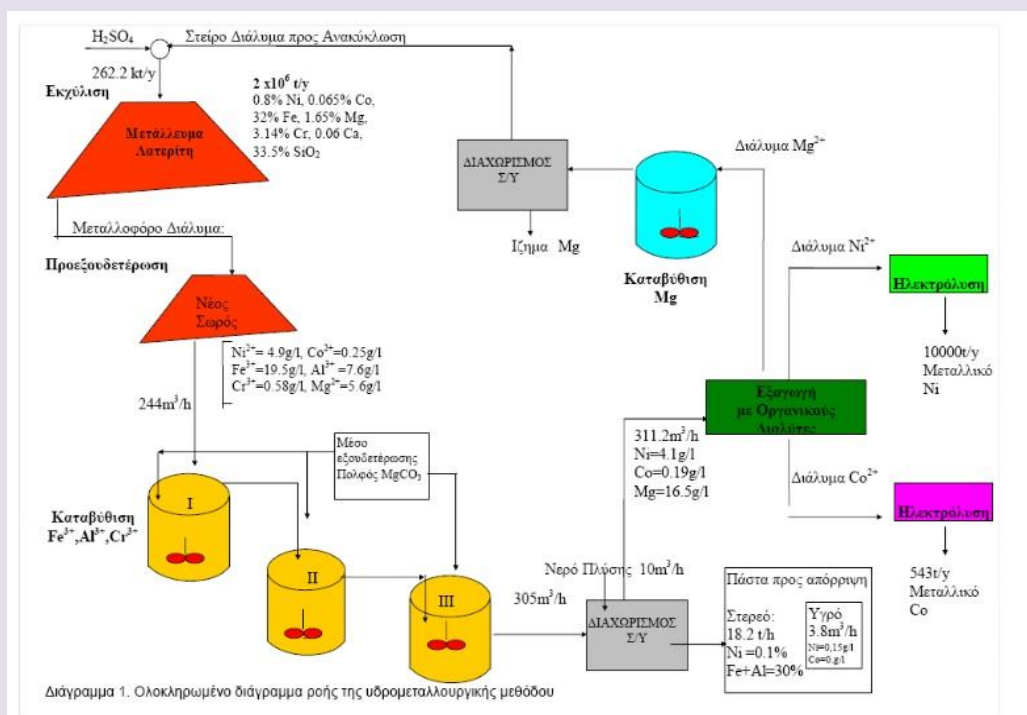
Οι Υδρομεταλλουργικές και Βιο-υδρομεταλλουργικές διεργασίες διεξάγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 25 μέχρι 150 °C περίπου και περιλαμβάνουν τη χρήση ύδατος ή υδατικών διαλυμάτων για την εξαγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματα ή

άλλα υλικά. Επίσης, οι διεργασίες αυτές μπορούν να διεξαχθούν υπό πίεση (pressure leaching) σε αντίθεση με την Πυρομεταλλουργική διεργασία η οποία διεξάγεται συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι Υδρομεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν την εκχύλιση, τον διαχωρισμό στερεής υγρής φάσης, τις διεργασίες καθορισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος ή αποχωρισμού της ένωσης του μετάλλου και την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος με σκοπό τη λήψη των τελικών μεταλλικών αξιών.

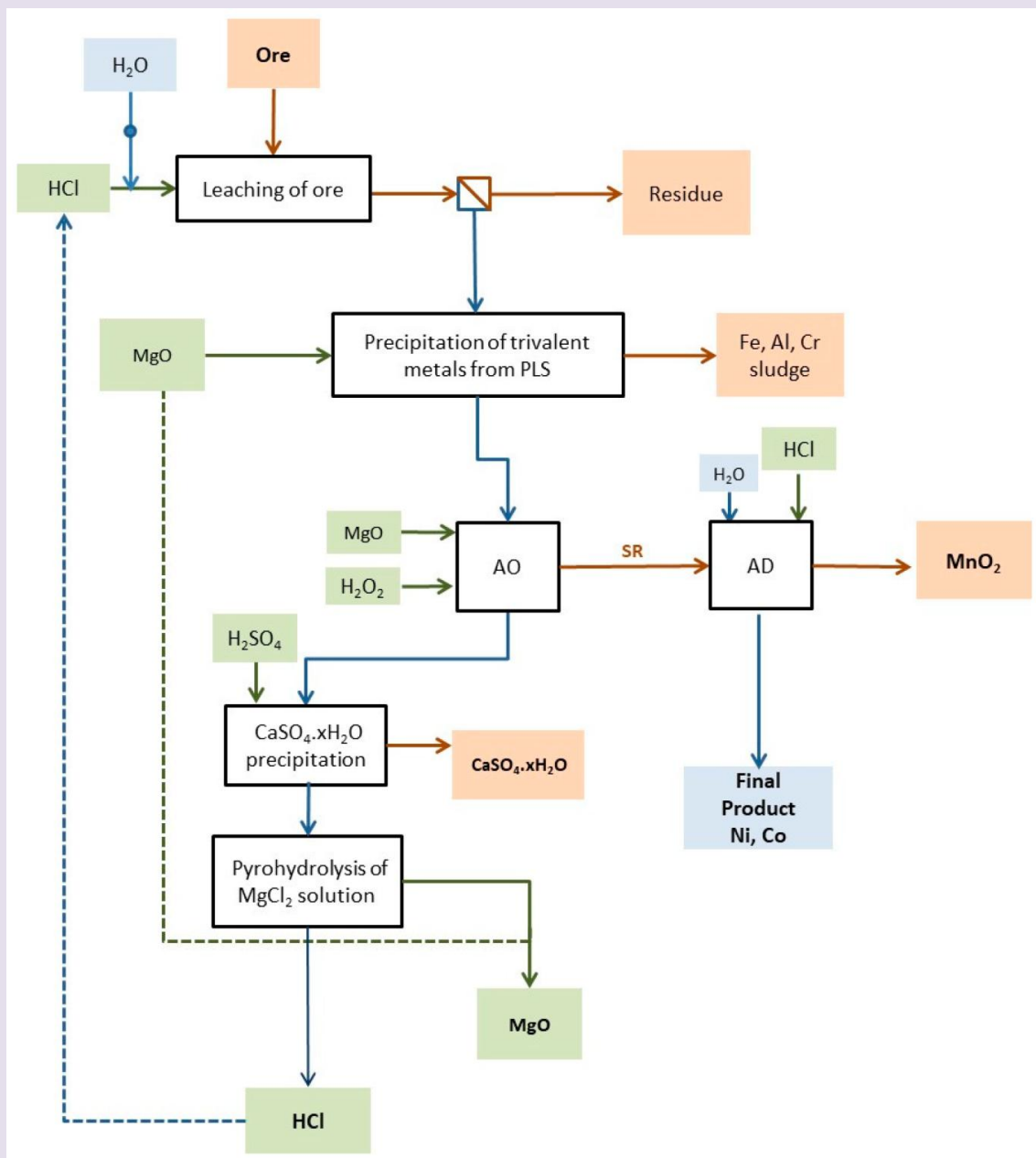
Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ στο οποίο πέρασε εν συνεχεία η σκυτάλη, για την ανεύρεση νέων, εναλλακτικών, μεθόδων επεξεργασίας των ελληνικών λατεριτών, έχει γίνει διαχρονική προσπάθεια από το 1982 μέχρι και σήμερα. Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι προϋποθέτουν ηπιότερες συνθήκες και συνεπώς ελεγχόμενο ενεργειακό κόστος. Έχουν μελετηθεί εμβριθώς όλες οι τεχνικές εκχύλισης του λατερίτη (Κοντορούλος Α, 1986, Αγατζίνη Σ, 1986, Παναγιωτόπουλος Ν. 1989, Χαλικιά Η, 1987, Κορνίτσας Κ., 1988, Τζεφέρης Π., 1991, Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ, Δημάκη Δ. 1991, Δημάκη Δ., 1994, Κορνίτσας Κ. et al, 2018 κ.α.), όπως και οι διάφοροι τρόποι καθαρισμού του διαλύματος και ανάκτησης του νικελίου (πρωτίστως) και του κοβαλτίου (δευτερευόντως) από τα μεταλλοφόρα διαλύματα (Αγατζίνη Σ, 1981, Κοντόπουλος, 1981, Μαραμπούτης Π, 1988, Ξενίδης Α., 1989, Ουσταδάκης, 2014, Αγατζίνη Σ. Ουσταδάκης Π., Ζαφειράτος Ι., 1999, κ.α.).

Για τη διαχείριση της πλειοψηφίας των φτωχών οξειδωμένων νικελιούχων (λατεριτικών) κοιτασμάτων, προτάθηκε (Αγατζίνη, 1991) η εκχύλιση των λατεριτών σε σωρούς με αραιό θειικό οξύ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. (μέθοδος HELLAS (HEar Leaching LAteriteS)) με την οποία εκχυλίζεται **μέχρι και το 70-80% του Ni** (και 60% του Co) που εμπεριέχεται στο μέταλλευμα. Περιλαμβάνει τις ακόλουθες φάσεις: α) εκχύλιση του λατερίτη σε σωρούς, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αραιό θειικό οξύ και παραγωγή διαλύματος νικελίου και κοβαλτίου, β) καθαρισμό του νικελιούχου διαλύματος από ανεπιθύμητα μεταλλικά συστατικά, όπως σίδηρος, αλουμίνιο και χρώμιο. Η απομάκρυνση των παραπάνω μετάλλων επιτυγχάνεται με χημική καταβύθισή τους ως κρυσταλλικών ιζημάτων, γ) διαχωρισμό και ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου με οργανικούς διαλύτες και δ) παραγωγή μεταλλικού νικελίου και μεταλλικού κοβαλτίου με ηλεκτρόλυση αντιστοίχων καθαρών θειικών διαλυμάτων.

<http://www.hydrometallurgy.metal.ntua.gr/>



Σε μια πολύ πρόσφατη εργασία (Mystrioti C, Papassiopi N., Xenidis A and Komnitsas K, 2018) έγιναν δοκιμές εκχύλισης σαπρολιτικού λατερίτη Καστοριάς όπου το θειικό οξύ (H_2SO_4) αντικαθίσταται ως μέσο εκχύλισης από υδροχλωρικό (HCl), καθώς αυτό μπορεί να εκχυλίσει αποτελεσματικά τόσο το Ni όσο και το Co από το λατερίτη και επιπλέον το HCl μπορεί να αναγεννηθεί και να ανακυκλωθεί, ενώ το H_2SO_4 είναι πρωτίστως αποτελεσματικό για την εκχύλιση Ni. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με μια διαδικασία κατ' αντιρροή (counter-current leaching CCL) με αποτέλεσμα η συν-διάλυση του Fe να διατηρηθεί στα επίπεδα 0,6%, εντούτοις η ανάκτηση των κύριων μετάλλων Ni και Co περιορίστηκε στο 55% και 63%, αντίστοιχα. (βλ. διάγραμμα ροής παρακάτω).



Μολαταύτα, σε όλες τις ανωτέρω περιπτώσεις, τόσο πυρομεταλλουργικές όσο και υδρομεταλλουργικές, οι ανακτήσεις νικελίου (αλλά και του κοβαλτίου αναλόγως) σπάνια ξεπερνούν το 80-85%. Η εκλεκτική υδρομεταλλουργική και βιο-υδρομεταλλουργική κατεργασία ελληνικών λατερικών σε ατμοσφαιρική πίεση, όπως προκύπτει από την προαναφερθείσα βιβλιογραφία, **δεν ξεπέρασε το 70-80%. Σε βέλτιστες εργαστηριακές συνθήκες υψηλής πίεσης (αυτόκλειστο πιτανίου) και θερμοκρασίας εκχύλισης ελληνικών λατεριτών (Κομνίτσας Κ., 1988) η ανάκτηση έφτασε οριακά το 90%, ενώ ο λειμωνιτικός λατερίτης παρουσίασε μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα από τον αιματιτικό.**

Τόσο από τις ανωτέρω μελέτες όσο και από τη διεθνή πρόσφατη βιβλιογραφία (Watling, H.R. 2011, Girgi. I. et al 2011, Xu. D et al 2013, McDonald et al 2008, MacCarthy et al 2013, K. Komnitsas et al 2018 κ.α.) προκύπτει ότι η ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος είναι κρίσιμη παράμετρος για την επιτυχή εφαρμογή της μεταλλουργίας.

Η ορυκτολογική μελέτη (Μπόσκος Ε., 1996, Μπόσκος Ε. και λοιποί, 2000) έδειξε ότι στον πλέον συνήθη αιματιτικό τύπο λατερίτη, η υδρομεταλλουργία διαλυτοποιεί κυρίως το χλωρίτη και ιλλίτη, που αποτελούν το 25-30% της ορυκτολογικής σύστασης του μεταλλεύματος, **στα οποία εμπεριέχεται το 80-85% του Ni, δικαιολογώντας την ανωτέρω συμπεριφορά ως προς την εκχυλισιμότητα.** Το υπόλοιπο Ni που βρίσκεται στον αιματίτη (ή και στον γκαιτίτη) δεν διαλυτοποιείται τουλάχιστον σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης. **Για να ανακτηθεί όλο το Ni πρέπει να διαλυτοποιηθεί το 70 και πλέον % του μεταλλεύματος, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο εξαιρετικά δαπανηρή.**



Εικ . Πιλοτικό υδρομεταλλουργικό πρόγραμμα εκχύλισης λατεριτών σε σωρούς

(Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ , ΙΓΜΕ, ΕΜΓΠ) στο Μεταλλείο του Αγίου Ιωάννου Βοιωτίας, σωρός εκχύλισης 1000t νικελιούχου μεταλλεύματος με περιεκτικότητα σε νικέλιο 0,7% για τη μελέτη της μεθόδου Εκχύλισης σε Σωρούς (heap leaching) .

Στην περίπτωση της εκχύλισης με αραιό θειικό οξύ σε σωρούς, η οποία δύναται να εφαρμοστεί στα εκτεταμένα φτωχά λατεριτικά κοιτάσματα της χώρας με περιεκτικότητα νικελίου από 0,6-1%, η εκχύλιση είναι

επίσης αποδοτική για λατερίτες στους οποίους το νικέλιο βρίσκεται περισσότερο στο χλωρίτη και λιγότερο στον αιματίτη ή στον γκαιτίτη.

Στη δεύτερη περίπτωση η κινητική της εκχύλισης σε σωρούς είναι πολύ βραδύτερη αυτής στους χλωριτικούς λατερίτες.

Όσον αφορά στους σερπεντινικούς λατερίτες, διαπιστώθηκε ότι και αυτοί μπορούν να εκχυλισθούν στις ήπιες συνθήκες της εκχύλισης σε σωρούς, υπό την προϋπόθεση ότι δεν περιέχουν πολύ ασβεστίτη.



Δυστυχώς όλα τα δείγματα του σερπεντινικού λατερίτη από το κοίτασμα "Καστοριά" της ΛΑΡΚΟ που εκχυλίσθηκαν κατά καιρούς είχαν υψηλές περιεκτικότητες CaO (γύρω στο 18%) με αποτέλεσμα η διαπερατότητα του μεταλλεύματος να μειώνεται προοδευτικά, λόγω του σχηματισμού και της απόθεσης γύψου ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), και μετά από 3-6 κύκλους εκχύλισης η στήλη να φράζει τελείως (δοκιμές σε εργαστηριακές στήλες - Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ βλ. εικ. για προσομοίωση της εκχύλισης σε σωρούς). Ακόμη και μετά από απομάκρυνση του ασβεστίου κατά 55% με αυτογενή λειοτρίβηση και μαγνητικό

διαχωρισμό, η εναπομείνασα περιεκτικότητα 8% σε CaO ήταν αρκετή για να δημιουργήσει, και πάλι, προβλήματα διαπερατότητας μετά από 17 ημέρες λειτουργίας της στήλης, ύψους 2 m και η εκχύλιση του λατερίτη να διακοπεί ενώ η ανάκτηση του νικελίου είχε φθάσει στο 60% (και 45% για το Co). (Agatzini S. and Zafiratos J. 2004).

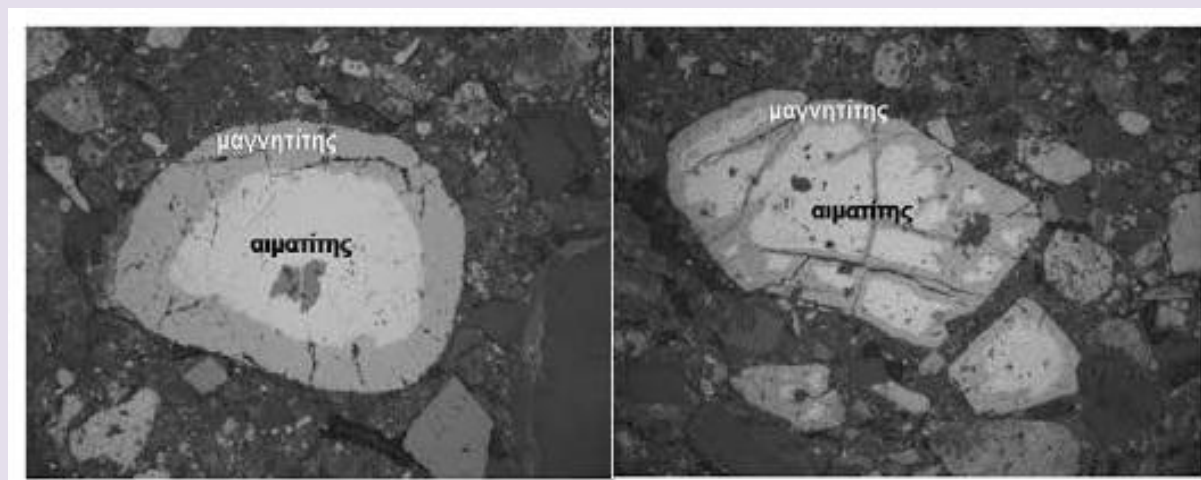
http://library.tee.gr/digital/m1801_1850/m1817/m1817_agatzini.pdf

Γενικά, για τις υδρομεταλλουργικές δράσεις του ελληνικού λατερίτη παρατηρούμε ότι δεν έχει γίνει μια πλήρης ορυκτολογική-ορυκτοχημική μελέτη με τις πλέον σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης ώστε να τεκμηριωθεί το σύνολο των ορυκτοχημικών φάσεων και ειδικότερα του **νικελίου που «παραμένει» εντός του αιματίτη** ή λοιπών ορυκτών φάσεων κατά την εκχύλιση, και να δοθούν εν συνεχεία κατευθύνσεις για την περαιτέρω δυνατότητα διαλυτοποίησής του.

Ως προς την πυρομεταλλουργική μέθοδο που εφαρμόζει μέχρι και σήμερα η Λαρκο, η μέση ανάλυση της σκουριάς ηλεκτροκαμίνων (βλ. και πίνακα 4 παρακάτω) σε Ni (στο κράμα Fe-Ni) είναι 10-15% ανεξαρτήτως λοιπών συνθηκών και απαιτείται περαιτέρω εμπλουτισμός του Fe-Ni σε μεταλλάκτες OBM με σκοπό τον περιορισμό των απωλειών σε Ni. Αρα κατά την αναγωγική τήξη του μεταλλεύματος στις ηλεκτρικές καμίνους, το 10-15% περίπου του Ni χάνεται στη σκουριά, στην οποία βρίσκεται κυρίως σε μορφή μηχανικών κατακρατήσεων τήγματος FeNi.

Το προϊόν περιστροφικής καμίνου (ΠΕΚ) είναι ενδιάμεσο προϊόν που εν συνεχεία οδηγείται προς αναγωγική τήξη στην κάμινο αναγωγικής τήξης.

Στην περιστροφική κάμινο ο βαθμός αναγωγής του λατερίτη είναι περιορισμένος και φθάνει μέχρι τη μετατροπή του αιματίτη (Fe_2O_3) σε μαγνητίτη (Fe_3O_4) και όχι σε βουσίτη (FeO), με αποτέλεσμα να μην έχουμε το σύνολο του νικελίου στην μεταλλική φάση (βλ. εικ).



Ήδη από το 1986, είχε αμφισβητηθεί η αναγωγή του αιματίτη (Fe_2O_3) σε βουσίτη (FeO) κατά την διαδικασία της προαναγωγής που γίνεται στην Π/Κ. Σε εργασία (Τζεφέρης, 1986, Αγατζίνη 2004) είχε συγκριθεί η εκχυλισσιμότητα μεταξύ του λατερίτη και του προϊόντος αναγωγής (ΠΕΚ) και το αποτέλεσμα -υπό άριστες συνθήκες ατμοσφαιρικής εκχύλισης- ήταν για τις δύο περιπτώσεις περίπου 70% δηλ. δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά. Η ουσιαστική αιτιολόγηση της συμπεριφοράς αυτής βρέθηκε αργότερα με την χρήση των ορυκτολογικών μεθόδων μικρο-ανάλυσης. Η μικροσκοπική εξέταση του ΠΕΚ έδειξε ότι ο αιματίτης (Fe_2O_3) του λατερίτη έχει αναχθεί εντός της περιστροφικής καμίνου σε μαγνητίτη ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) και όχι σε βουσίτη (FeO) όπως αναμενόταν. (βλ. παραπάνω εικόνα). Σύμφωνα με τον καθηγητή Μπόσκο (2007), ο μαγνητίτης εμποδίζει τη διάχυση του CO στο εσωτερικό του πισσόλιθου και την αναγωγή του υπόλοιπου αιματίτη σε μαγνητίτη (βλ. εικ από την μικροσκοπική εξέταση).

Ένα ακόμη παράδειγμα, συμβολής των ορυκτολογικών μεθόδων, μας δίνει η μελέτη της σκουριάς των ηλεκτροκαμίνων της ΛΑΡΚΟ.

Η σκουριά που παράγεται στην ηλεκτρική κάμινο αντιστοιχεί ποσοτικά στο 85-88% του ΠΕΚ. Αποτελείται κατεξοχήν από υαλώδη φάση (ψύχεται απότομα από τους 1450-1500°C στους 15°C περίπου) στην οποία εμπεριέχονται σφαιρίδια κράματος FeNi μεγέθους 6-500 μm (Εικ. επόμενης σελίδας 17) και κρύσταλλοι χρωμίτη μεγέθους 2-40 μm . Σκουριά η οποία ψύχθηκε ελεύθερα στον αέρα (σκουριά βραδείας ψύξεως) κρυσταλλώθηκε κατά 40-60% σε ολιβίνη $[(\text{Fe}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4]$ και χρωμίτη $[(\text{Fe}, \text{Mg}) (\text{Cr}, \text{Al})_2 \text{O}_4]$ (Εικ. σελ. 18).

Η σκουριά περιέχει ~0.14% Ni (Πίν. 4), γεγονός που σημαίνει ότι το 14% περίπου του Ni που εμπεριέχεται στο μέταλλευμα χάνεται στη σκουριά. Η περιεκτικότητα του Ni στα σφαιρίδια FeNi κυμαίνεται από 0.5 μέχρι 27%. Το σφαιροειδές σχήμα των κόκκων FeNi και το εύρος της χημικής τους σύστασης δείχνει ότι πρόκειται για μηχανικές κατακρατήσεις σταγόνων FeNi οι οποίες δεν πρόφθασαν να διαχωριστούν από την τηγμένη σκουριά και να βυθιστούν στο τήγμα του μετάλλου.

Πίνακας 4. Τυπική χημική σύσταση (wt%) σκουριάς ηλεκτρικών καμίνων (Μπόσκος, Ε. και Ζευγώλης, Ε., 1993)

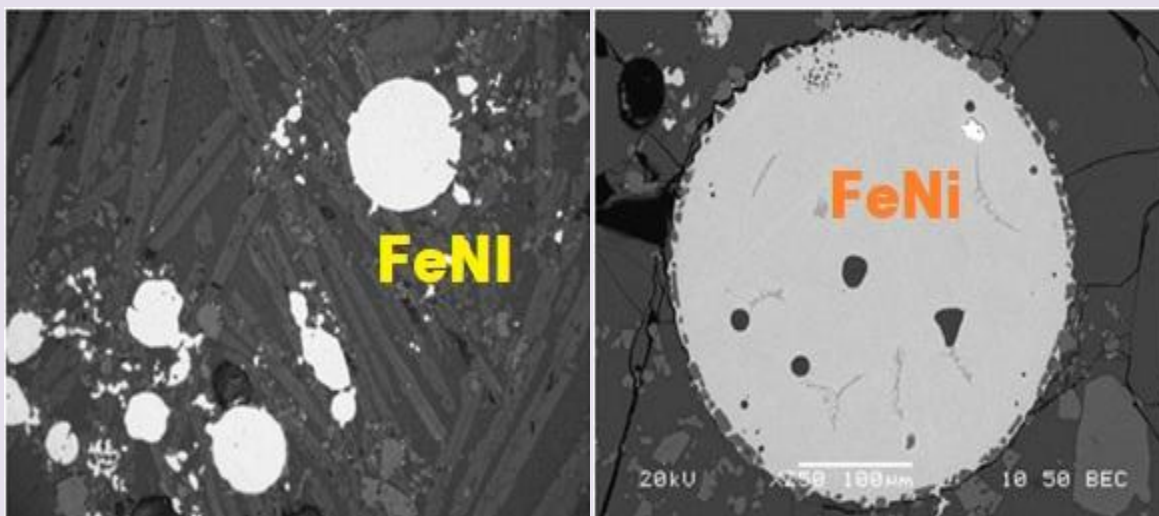
SiO ₂	33.7	Fe ₂ O ₃	2.6	MgO	3.4	Cr ₂ O ₃	4.3
Al ₂ O ₃	9.3	FeO	41.1	CaO	3.3	Ni	0.14

Οι χρωμίτες που κρυσταλλώθηκαν από τη σκουριά βραδείας ψύξεως είναι πλουσιότεροι σε Fe και γενικά σε Cr, και φτωχότερη σε Mg σε σχέση με τους χρωμίτες του λατερίτη. Οι ολιβίνες αποτελούν στερεό διάλυμα με ποσοστό μορίων φαυαλίτη (Fe₂SiO₄) 77-84%, φορστερίτη (Mg₂SiO₄) 15-20%, τεφροϊτή (Mn₂SiO₄) 1-1.4% και λαρνίτη (Ca₂SiO₄) 0.8-1.3%. Νικέλιο και χρώμιο συμμετέχουν σε πολύ μικρές περιεκτικότητες (0-0.3% NiO και 0.20-0.30% Cr₂O₃).

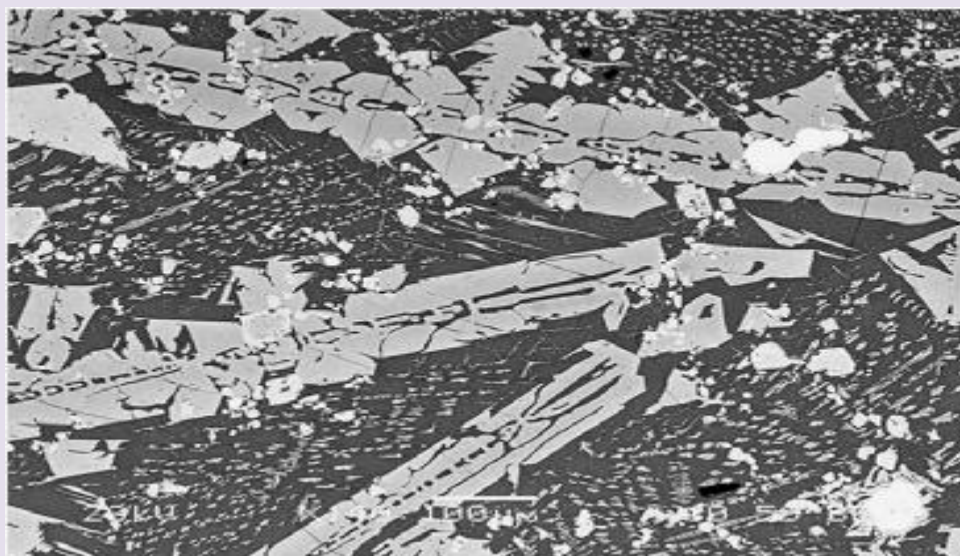
Συνεπώς, στη σκουριά που παράγεται στην ηλεκτρική κάμινο το Ni βρίσκεται κυρίως σε μορφή μηχανικών κατακρατήσεων. Οι μηχανικές κατακρατήσεις μπορούν να ανακτηθούν εν μέρει με θραύση της σκουριάς και μαγνητικό διαχωρισμό.

Σκουριά που στερεοποιείται ελεύθερα στον αέρα κρυσταλλώνεται κατά 40-60% σε ολιβίνη και χρωμίτη αυξάνοντας τη σκληρότητά της σε σύγκριση με την υαλώδη σκουριά. Η σκουριά αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιολισθητικό υλικό σε ασφαλοτάπητες. Επίσης, το χρώμιο στο λατερίτη και τη σκουριά είναι σε τρισθενή μορφή (έχει ενδομηθεί πάνω από 96% στον χρωμίτη) **και αυτό κρίνεται θετικά σημαντικό ως προς την πρόκληση περιβαλλοντικών ζητημάτων.**

Η περαιτέρω μελέτη της ορυκτολογίας και ορυκτοχημείας των φάσεων της σκουριάς και η πλήρης κατανόηση της κατανομής του νικελίου μεταξύ μεταλλεύματος-μετάλλου-σκουριάς κατά τις διάφορες φάσεις επεξεργασίας μπορεί **να βοηθήσει περαιτέρω στον περιορισμό των απωλειών του νικελίου και τη βελτίωση της μεταλλουργικής απόδοσης.**



Εικ. Σφαιρίδια κράματος FeNi σε σκουριά ηλεκτρικών καμίνων. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου .



Εικ. Κρύσταλλοι ολιβίνη (Ol) και χρωμίτη (Chr) σε σκουριά βραδείας ψύξεως. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου .

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Skarpelis, N. (1996): Lateritic weathering crusts as a source of ferruginous sphaeroidal particles of sedimentary nickel-iron ores (Greece and Albania) -74 Jahrestagung der DMG, Berichte DMG, Beith. Z. Eur.J.Mineral., 8, 1, p. 268

Σκαρπέλης, Ν. (2000): Ιζηματογενή νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα και λατεριτικοί φλοιοί αποσάθρωσης στη ΝΔ Βαλκανική: Ορυκτολογίες, ιστολογικές συσχετίσεις και γένεση. 1ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, ΚΟΖΑΝΗ 2000, p. 389-412

Μπόσκος Ε. (2007). Τα Fe-Ni-ούχα λατεριτικά μεταλλεύματα της Ελλάδας. Συμβολή της Ορυκτολογίας-Πετρολογίας στην αξιοποίησή τους. Εορτασμός των 170 χρόνων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου- Το ΕΜΠ στην Πρωτοπορία της Έρευνας και Τεχνολογίας, 3-4 Δεκεμβρίου 2007.

Αποστολίκας, Α. (2010): Κοιτασματολογία Νικελίου -Εκδόσεις ΕΣΦύρα ΑΕ, σελ. 137. <http://www.larco.gr/content/koitasmatologia.pdf>

Zevgolis, E., Zografidis C., and Halikia, I. (2010) "The reducibility of the Greek nickeliferous laterites: a review", Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, pp. 9 -10.

Μπόσκος, Ε., Περράκη, Θ. και Κολοκοτρώνη, Κ., (1996): Κατανομή του Ni και του Cr στις ορυκτολογικές φάσεις FeNi-ούχων λατεριτών της Κεντρικής Εύβοιας. Ορυκτός Πλούτος, 101, 9-26.

Μπόσκος, Ε., Ορφανουδάκη, Α. και Περράκη, Θ. (2000). "Κατανομή του Νικελίου στις Ορυκτολογικές Φάσεις Fe-Ni- ούχων Λατεριτών του Ελλαδικού Χώρου, Πρακτικά του 3ου Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 107-115.

Μπόσκος, Ε. και Ζευγώλης, Ε., (1993): Μελέτη σκωριών των ηλεκτρικών καμίνων αναγωγικής τήξης των νικελιούχων λατεριτών. Μ.Μ.Χ. Τ.2-3, 65-69.

Αλεβίζος Γ. (1997). Ορυκτολογία, γεωχημεία και γένεση ιζηματογενών νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (Κεντρική Ελλάδα). Διδακτορική Διατριβή, 1997, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Λεονάδρος, Μ (2013). Έχει μέλλον η ΛΑΡΚΟ; http://www.oryktosploutos.net/2013/07/blog-post_2723.html

Τζεφέρης Π. (2013). Το μέλλον της ΛΑΡΚΟ. <https://www.protagon.gr/apopseis/ideas/to-mellon-tis-larko-3000400000>

Τζουβελέκης, Κ. Βελούζος Α. (1975). Θερμο-Υδρομεταλλουργική μέθοδος παραγωγής ορισμένων μετάλλων και των αλάτων των υπό μορφήν λίαν καθαρών εκ πτωχών νικελιούχων μεταλλευμάτων, Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας.

Τζουβελέκης Κ, Δραπανιώτου Ε (1978). Μέθοδος απομακύνσεως σιδήρου, πυριτίου και άλλων προσμίξεων από διάλυμα προερχόμενο από κατεργασία λατερίτου δι' οξέων. Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας.

Kontopoulos A, Komnitsas K. Sulphuric acid pressure leaching of Greek laterites, Mineral Wealth, 45(1986), 81-90 (in Greek, English summary).

Παναγιωτόπουλος Ν., (1986). "Βελτιστοποίηση της Εκχύλισης Λατεριτών με Θεικό Οξύ", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 1986.

Κομνίτσας Κ., "Εκχύλιση Λατεριτών με Θεικό Οξύ υπό Πίεση" (1988). Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 1988.
Agatzini S, 1981. A statistical approach to the precipitation of iron as goethite, PhD thesis, University of London.

Σ.Αγατζίνη-Λεονάρδου; Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας, 2004., http://old-2017.metal.ntua.gr/uploads/5041/1305/HYDROMETALLURGY_BOOK.pdf

Agatzini-Leonardou, S., Dimaki, D. and Mposkos, E., (1997): Extraction of nickel and cobalt from greek low-grade nickel oxide ores by heap leaching. Proceedings of the nickel-cobalt 97 International Symposium Sudbury, Ontario Canada VI 489-503.

Τζεφέρης Π., (1991). "Βιοεκχύλιση Οξειδωμένων Μεταλλευμάτων Νικελίου με τη Χρήση Ετερότροφων Μικροοργανισμών", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 1991.

P.G.Tzeferis (1994): "[Leaching of a low grade hematitic laterite ore using fungi and biologically produced acid metabolites](#)", International Journal of Mineral Processing, 42, Elsevier, 1994, pp.267-283.

Tzeferis P.G. and Agatzini - Leonardou S. (1994) "Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids". Hydrometallurgy, 36, 1994, pp. 345-360.

Δημάκη Δ. (1994). "Εξομοίωση της Εκχύλισης σε Σωρούς Οξειδωμένων Μεταλλευμάτων Νικελίου", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 1994.

Μαραμπούτης Π. (1988). "Αποσιδήρωση σιδηρονικελιούχων διαλυμάτων με καταβύθιση γκαϊτίτη ή ζαροσίτη", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π., 1988.

Χαλικιά Η. (1987), "Κινητική της Εξαγωγής του Νικελίου από Αιματιτικό Λατερίτη Κατά την Εκχύλιση με Θεικό Οξύ σε Ατμοσφαιρική Πίεση", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., 1987.

Κοντόπουλος Α., Αγατζίνη Σ., Χαλικιά Η., Μαραμπούτης Π., Παναγιωτόπουλος Ν., Ξενίδης Α., "Εξαγωγή Νικελίου και Κοβαλτίου από Λατερίτες με Θεικό Οξύ σε Ατμοσφαιρική Πίεση", Έκθεση Ερευνητικού Προγράμματος ΓΓΕΤ 7735(ΕΠΕ) 439, 1986.

Agatzini-Leonardou, S.; Dimaki, D. (1994) Heap leaching of poor nickel laterites by sulphuric acid at ambient temperature. In Hydrometallurgy '94; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1994; pp. 193-208.

Agatzini-Leonardou, S.; Zafiratos, I.G. (2004). Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. Hydrometallurgy 2004, 74, 267-275.

Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ. και Δημάκη Δ. "Ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από φτωχά οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας αραιό θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος". Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας υπ' αρ. 1001555/31-5-1991.

Agatzini-Leonardou S. and Zafiratos J.G. (2004), "Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore - Part II: Sulphuric Acid Heap Leaching". Hydrometallurgy, 74, 2004, pp. 267-275.

Τζεφέρης Π. Διπλωματική εργασία στο ΕΜΠ, 1986. Εκχύλιση λατερίτη και προϊόντος αναγωγής αυτού με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση.

Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ., “Εκχύλιση λατερίτη και προϊόντος αναγωγής αυτού με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση”, Τιμητική έκδοση στη μνήμη του Αντώνη Κοντόπουλου, Αθήνα, 2004, σελ. 95-109 (Εκδόσεις Ε.Μ.Π.).

Komnitsas K. Petrakis E., Pantelaki O. and Kritikaki A. (2018) Column Leaching of Greek Low-Grade Limonitic Laterites, *Minerals* 2018, 8, 377.

Mystrioti C, Papassiopi N., Xenidis A and Komnitsas K (2018). Counter-Current Leaching of Low-Grade Laterites with Hydrochloric Acid and Proposed Purification Options of Pregnant Solution. *Minerals* 2018, 8(12), 599; <https://doi.org/10.3390/min8120599>

Watling, H.R.; Elliot, A.D.; Fletcher, H.M.; Robinson, D.J.; Sully, D.M. Ore mineralogy of nickel laterites: Controls on processing characteristics under simulated heap-leach conditions. *Aust. J. Earth Sci.* 2011,58, 725–744.

Girgin, I.; Obut, A.; Ucyildiz, A. Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore. *Miner. Eng.* 2011, 24, 603–609.

Xu, D.; Liu, L.X.; Quast, K.; Addai-Mensah, J.; Robinson, D.J. Effect of nickel laterite agglomerate properties on their leaching performance. *Adv. Powder Technol.* 2013, 24, 750–756.

McDonald, R.G.; Whittington, B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy* 2008, 91, 35–55.

MacCarthy, J.; Nosrati, A.; Skinner, W.; Addai-Mensah, J. Temperature Influence of Atmospheric Acid Leaching Behaviour of Saprolitic Nickel Laterite Ore. In *Proceedings of the Chemeca 2013: Challenging Tomorrow*, Brisbane, Australia, 29 September–2 October 2013; Wang, L., Ed.; Engineers Australia: Brisbane, Australia, 2013; pp. 439–443.

Hunter, H.M.A.; Herrington, R.J.; Oxley, E.A. Examining Ni-laterite leach mineralogy & chemistry— A holistic multi-scale approach. *Miner. Eng.* 2013, 54, 100–119.