



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος

ΠΜΣ: *ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ*

Μάθημα: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

**ΠΗΓΕΣ, ΧΡΗΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ
ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ
ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ (PGE)**

Από: Μαρία Οικονόμου, Καθηγήτρια

PGE

Platinum Group Elements

Os, Ir, Ru, Rh, Pt & Pd

Τα πλέον πολύτιμα μέταλλα στην φύση
θεωρούνται στρατηγικής σημασίας,
εισάγονται στις περισσότερες χώρες

**το 96-99% της παγκόσμιας
παραγωγής προέρχεται από μόλις 5
κοιτάσματα: Bushveld, Noril'sk,
Sudbury, Stillwater, Great Dyke.**

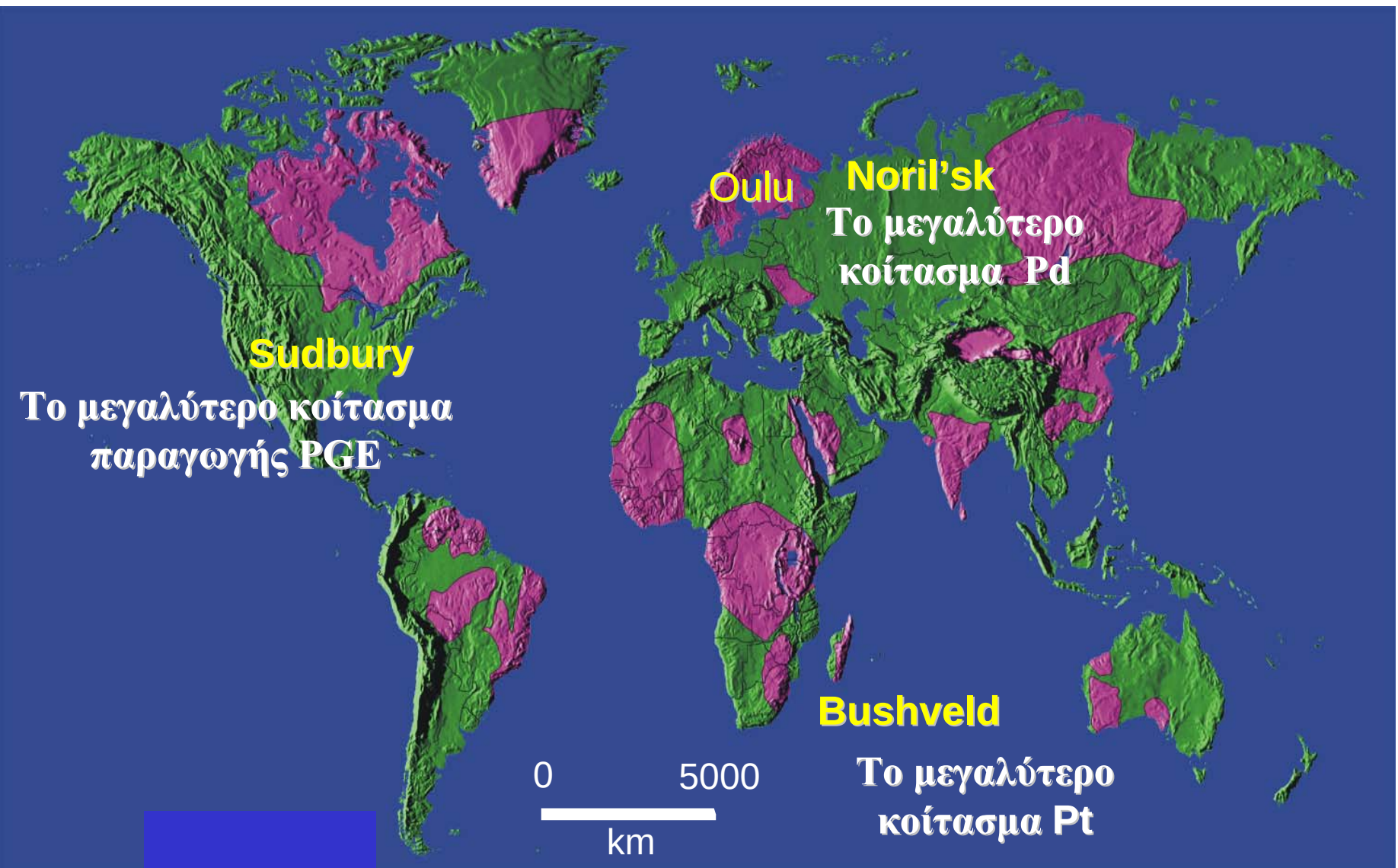
**Δεν έχει βρεθεί ακόμη κάποιο
υποκατάστατο να χρησιμοποιηθεί
σαν καταλύτης στα αυτοκίνητα, σε
διάφορες βιομηχανικές χρήσεις,
στην ιατρική.**

Φυσικές & χημικές ιδιότητες PGE

	Platinum	Iridium	Osmium	Palladium	Rhodium	Ruthenium	Gold	Silver
Chemical Symbols	Pt	Ir	Os	Pd	Rh	Ru	Au	Ag
Atomic Number	78	77	76	46	45	44	79	47
Atomic Weight	195.09	192.22	190.2	106.4	102.9055	101.70	196.967	107.87
Crystal Structure *	FCC	FCC	HCP	FCC	FCC	HCP	FCC	FCC
Density, g/cm ³	21.45	22.65	22.61	12.02	12.41	12.45	19.3	10.5
Melting point, °C	1769	2443	3050	1554	1960	2310	1064.43	961.93
Boiling point, °C	4170	>4800	>5300	2200	>2500	>2700	2808	2210
Vickers Hardness (Annealed)	41	220	-----	41	101	-----	20	26
Electrical Resistivity at °C μΩcm	9.85	4.71	8.12	9.93	4.33	6.80	2.4	1.6
Thermal Conductivity Wm ⁻¹ K ⁻¹	73	148	87	76	150	105	293	419
Tensile Strength (Annealed) t/in ²	9	71	-----	11	45	36	7	9

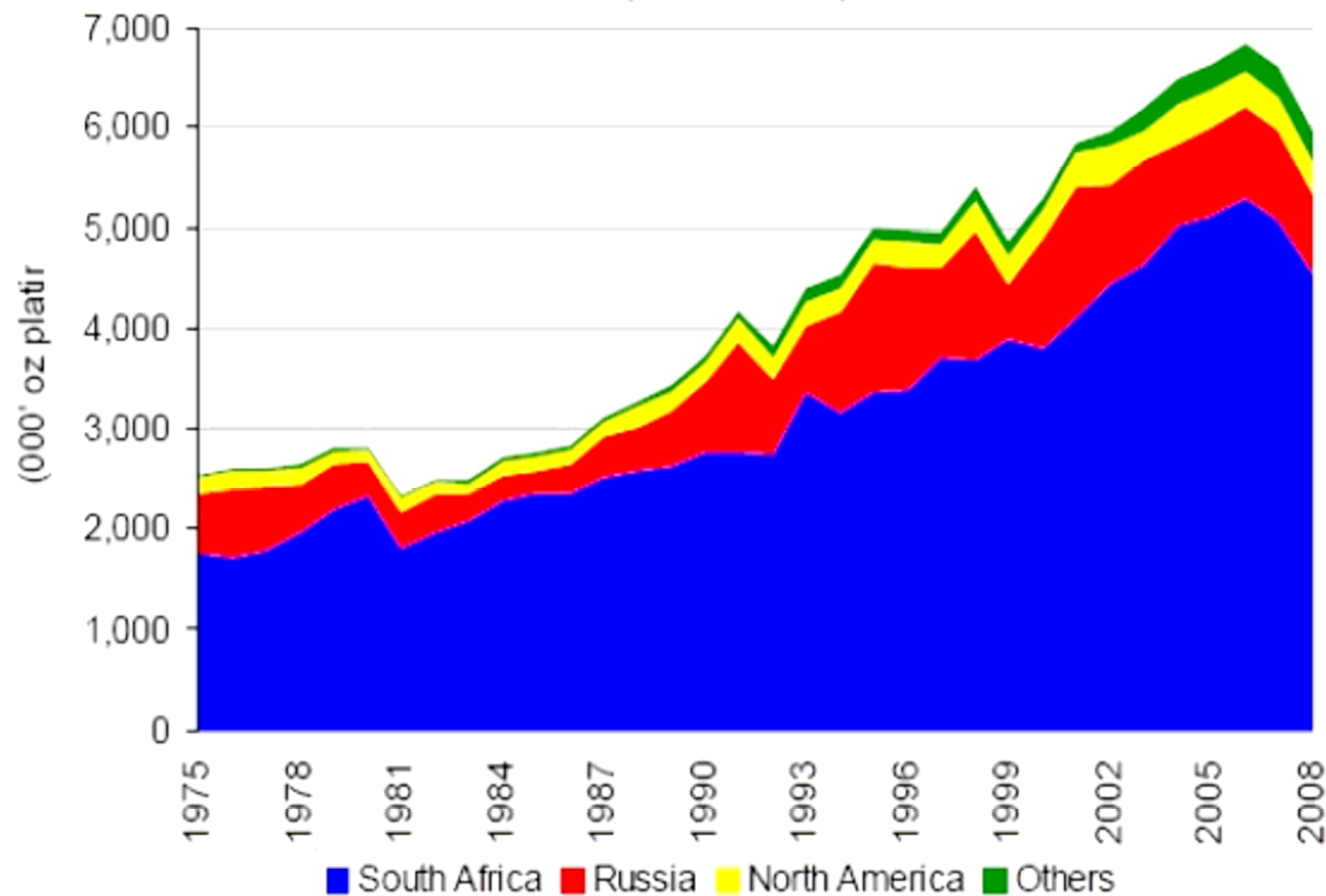
Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα παραγωγής PGE

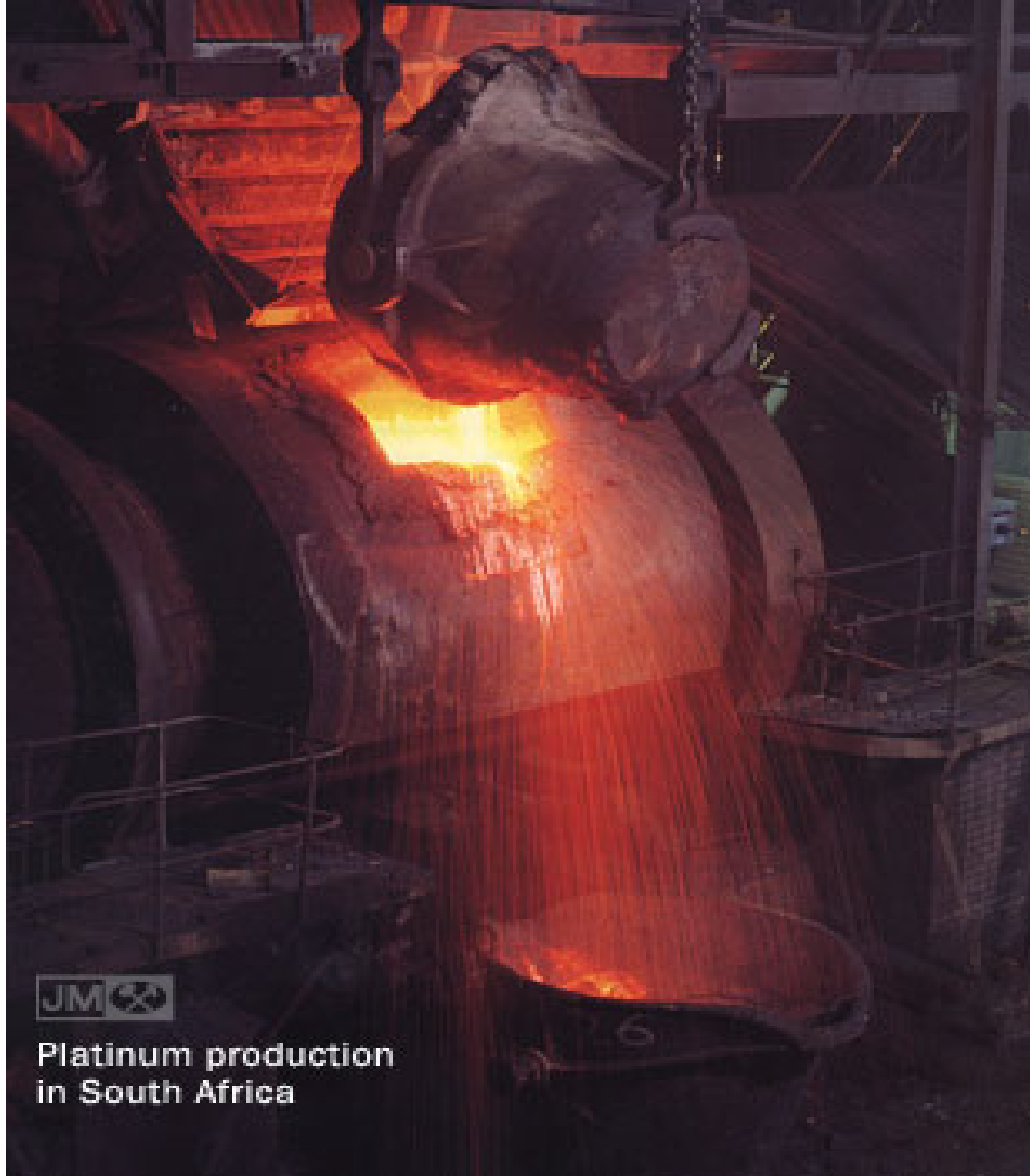
σε παγκόσμια κλίμακα



District	Age (Ma)	Size (10 ⁶ tons)	Pt:Pd	Grade Pt+Pd (g/t)
Bushveld - <i>MR</i>	2054	<u>26.15</u>	2:1	6-8
Bushveld – <i>UG2</i>		<u>32.72</u>	1.5:1	5-8
Bushveld - <i>Platreef</i>		6.58	1:1.3	5
Noril'sk - Talnakh	250	±400	1:3	12.2
Stillwater	2711	23.8	1:4	23
Sudbury – <i>Contact</i>	1850	16.6	1:1	0.7

Historic Platinum Production Per Region (1975-2008)





Platinum production
in South Africa

IGCP No 479

Βιώσιμη ανάπτυξη
των PGE στον 21ο αιώνα

Από την γένεση έως τον
εμπλουτισμό και τις
περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Σκοπός της έρευνας αυτής είναι

η ερμηνεία

(α) του τρόπου με τον οποίο έχουν σχηματισθεί τα μεταλλεύματα και τα πετρώματα που τα συνοδεύουν,

(β) ο εντοπισμός και εκμετάλλευση των μεταλλευμάτων.

**Τα PGE συνδέονται με
κοιτάσματα μαγματικών θειούχων**

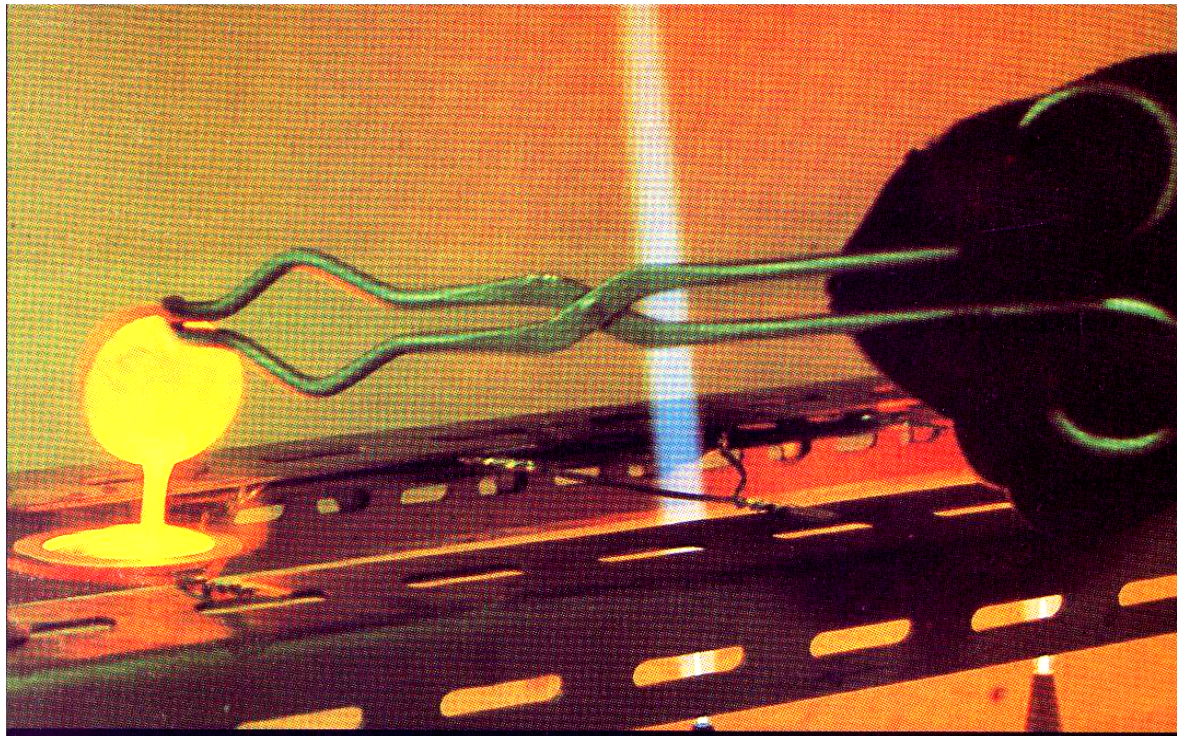
Στοιχεία μεταπτώσεως (ομάδα VIII):

Fe, Co, Ni,

Pd, Pt, Rh, Ru, Ir και Os

Συμμετοχή φοιτητών, στα πλαίσια

- Προπτυχιακών Διπλωματικών εργασιών,
- Μεταπτυχιακών Διπλωματικών εργασιών,
- Διδακτορικών διατριβών



Key



incompatible lithophile



chalcophile



compatible lithophile

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	REE	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

IPGE

PPGE

• **IPGE** (Os, Ir, Ru **(Rh)**) προτιμούν την στερεά φάση (compatible)

• **PPGE** (Pt, Pd) + Au προτιμούν την υγρή βάση (incompatible)

Συλλέκτες των πλατινοειδών

τα θειούχα συνδέονται το

Pt και Pd (μη ανταγωνιστικά)

ο χρωμίτης αποτελεί τον κύριο
συλλέκτη των στοιχείων

Os, Ir, Ru (ανταγωνιστικά)

Μαγματικά θειούχα

Τα PGE παράγονται κυρίως από μαγματικά μεταλλεύματα που προέρχονται από βασαλτικά μάγματα και η μελέτη τους συνδέεται με την πετρογένεση των βασαλτικών μαγμάτων.

Κατά την διάρκεια της μερικής τήξης τα στοιχεία που βρίσκονται στον ανώτερο μανδύα σε μικρές συγκεντρώσεις πρέπει να βρεθούν στο μάγμα σε σημαντικές συγκεντρώσεις ώστε να καταστεί γόνιμο.

Καθώς το μάγμα κινείται προς την ασθενόσφαιρα για να τοποθετηθεί στην λιθόσφαιρα ψύχεται και κρυσταλλώνεται.

Σε κάποιο σημείο, πριν κρυσταλλωθούν ορυκτά που μπορεί να απομακρύνουν στοιχεία με οικονομικό ενδιαφέρον, το μάγμα πρέπει να γίνει κορεσμένο στα συστατικά ορυκτών που αποτελούν συλλέκτες των PGE σε μεγάλες συγκεντρώσεις. π.χ. από μεγάλες μάζες πυριτικού μάγματος τα θειούχα συγκεντρώνονται σε μικρό όγκο πετρώματος και αποτελούν ελκυστικές περιοχές για εκμετάλλευση.

Οι **κύριες φάσεις** για να αποτεθούν PGE είναι **PGM** (απόθεση απ' ευθείας από το πυριτικό μάγμα),

απόμειξη **θειούχου τήγματος**, και **μαγματικά πτητικά συστατικά**.

Μαγματικά θειούχα

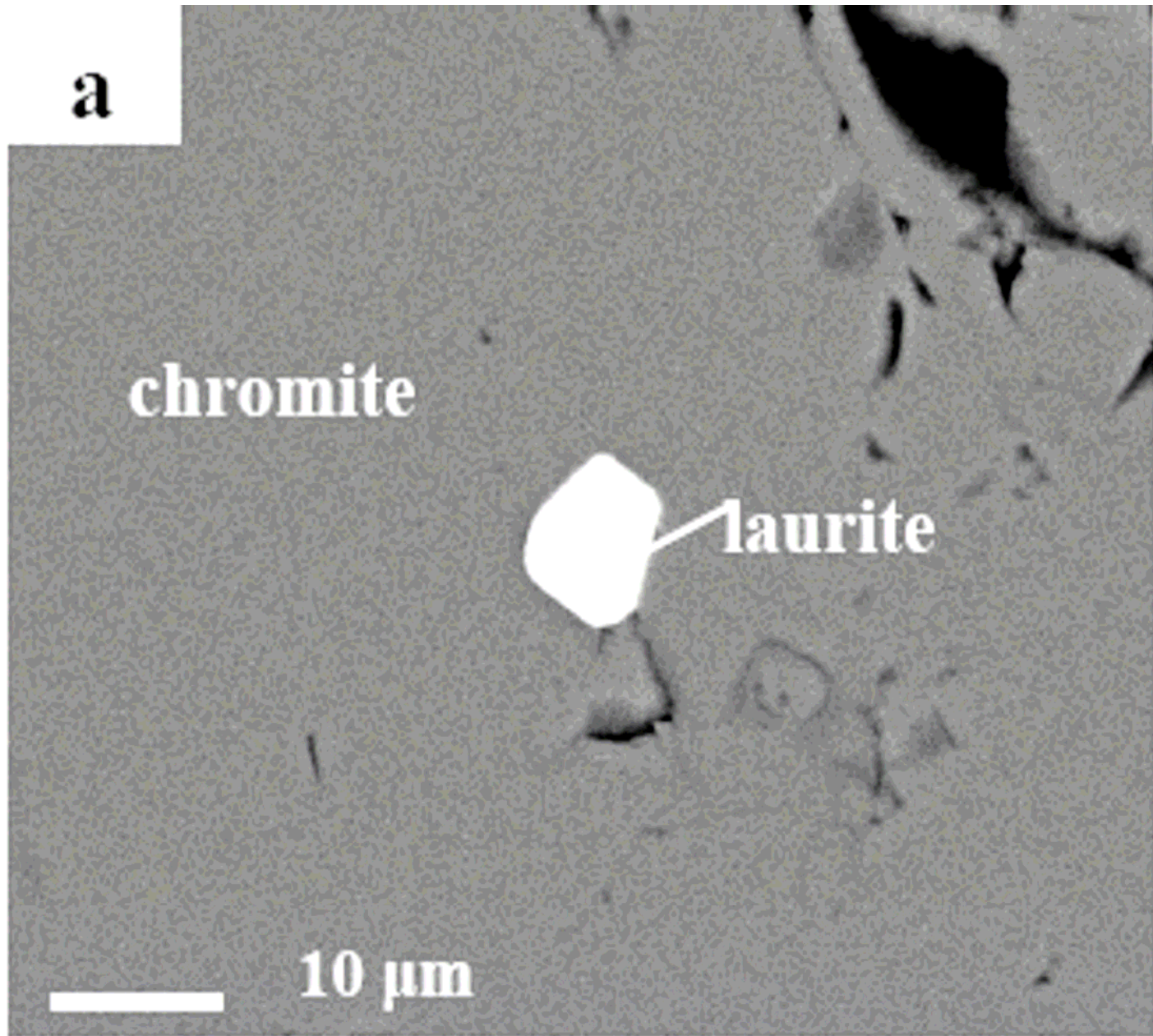
Αν και η συγκέντρωση των στοιχείων μεταπτώσεως στο μάγμα είναι μικρή (έως μερικές 100δες ppm), αποχωρίζεται θειούχο τήγμα από την κρυστάλλωση του οποίου (1100° - 1150 °C) σχηματίζονται θειούχα μεταλλεύματα

a

chromite

laurite

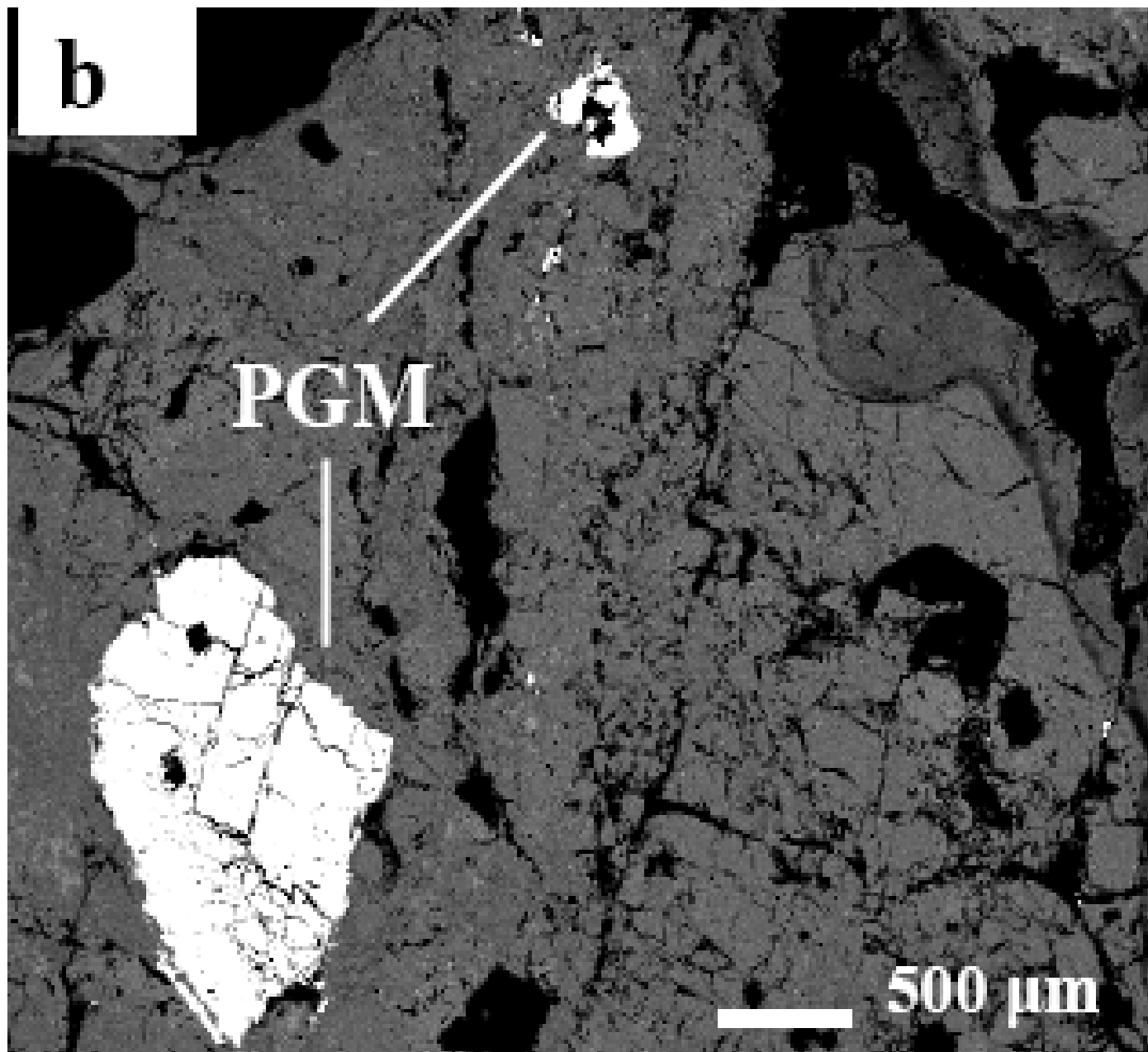
10 μm



b

PGM

500 μm



Examples

Magmatic

Layered Mafic-Ultramafic Complexes

Flood Basalt-associated Ni-Cu-PGE

Gabbroid-associated Ni-Cu±PGE

Alaskan-type Pt±Os±Rh±Ir

Alkalic-type Cu±Au±Pd±Pt

Alkalic porphyry Cu-Au

Podiform Chromite

Merensky Reef (South Africa), Stillwater (Montana)

Noril'sk (Russia), Wellgreen (Yukon)

Lynn Lake (Manitoba), Giant Mascot (B.C.)

Nizhnetagil (Russia), Tulameen Complex (B.C.)

Maple Leaf (B.C.), Sappho (B.C.), Dobbin? (B.C.)

Copper Mountain (B.C.), Afton (B.C.)

Culeman deposits (Turkey), Scottie Creek (B.C.)

Sedimentary

Shale-hosted

Kupferschiefer (Germany, Poland), Nick (Yukon)

Hydrothermal

Hydrothermal

New Rambler (Wyoming), Messina (South Africa)

Surficial

Alluvial (Placers) Pt±Au

Goodnews Bay (Alaska), Tulameen (B.C.)

Σχηματισμός κοιτασμάτων Ni–Cu±PGE με μαγματικές διεργασίες ερωτήματα:

- Αιτία διαχωρισμού του θείου από το πυριτικό?
- Πώς συγκεντρώνονται τα θειούχα και σχηματίζουν μετάλλευμα ?
- Διεργασίες εμπλουτισμού των μετάλλων ?

Παράγοντες που ελέγχουν το δυναμικό του μάγματος σε Ni–Cu±PGE

Αφθονία μεταλλικών συστατικών στο μάγμα. Μεγάλα μαγματικά συστήματα Ni–πλουσίου μάγματος,

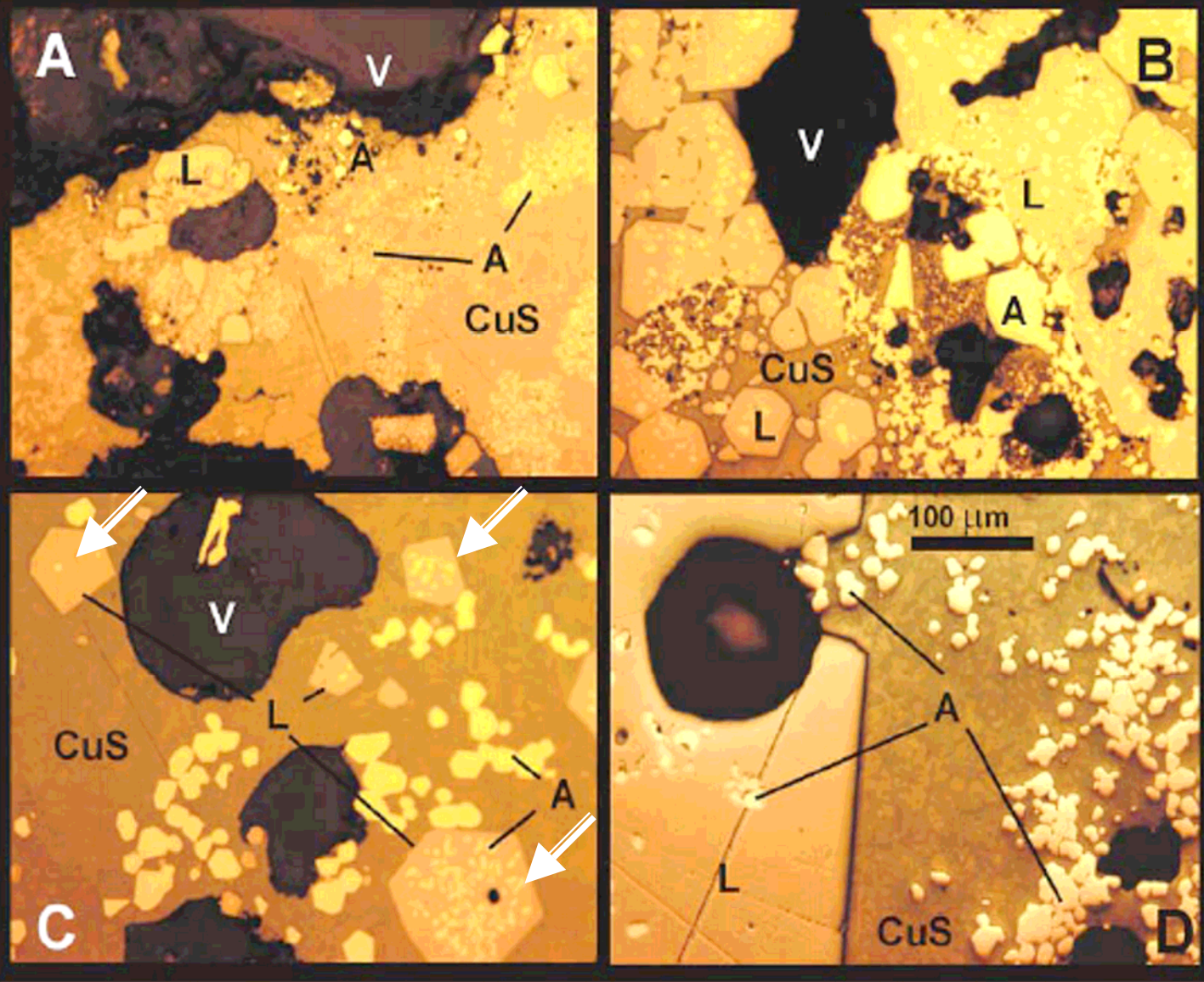
- Πηγή θείου ώστε να επιτευχθεί κορεσμός στο μάγμα κατά την τελική τοποθέτηση (αφομοίωση πετρωμάτων).
- Δυνατότητα του μάγματος να αντιδράσει με άλλα πετρώματα (θερμοκρασία, πυκνότητα μάγματος, περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, δίοδοι που διευκολύνουν την τοποθέτηση του μάγματος).

- PGE-ορίζοντες αναπτύσσονται με την τοπική συγκέντρωση θειούχων, χρωμίτη, μαγνητίτη, σπάνια πυριτικών, συνήθως κοντά ή στην μετάβαση μεγάλων πετρολογικών ενοτήτων.

- Η περίπλοκη γεωχημική συμπεριφορά των PGE δικαιολογεί την δυνατότητα για μεταλλογένεση με πολλές διεργασίες

Γεωχημικοί παράγοντες που ελέγχουν την συγκέντρωση των PGE

- Διαλυτότητα PGE
- Διαλυτότητα PGM
- κατανομή σε συνυπάρχουσες φάσεις,
- διαλυτότητα θειούχων ορυκτών,
- Τα PGE είναι χαλκόφιλα
- Τα PGE συνδέονται με πετρώματα πλούσια σε μαγνήσιο



κράματα και
PGE-θειούχες
φάσεις

είναι δυνατό να
αποτεθούν από
βασαλτικό
μάγμα

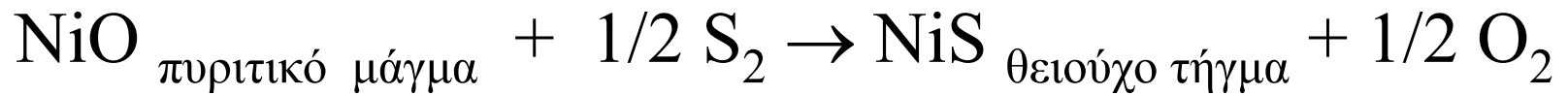
FIG. 2. Reflected-light photomicrographs (plane-polarized light) of sectioned and polished run-products (CuS: quenched copper sulfide liquid, L: Laurite, A: IPGE alloy, V: vesicle). A) Experiment D-1200-0.37. Binary system Ru-Os. Small, anhedral grains of alloy coexist with much larger, euhedral grains of laurite. B) W-1200-0.37. Ternary system Ru-Os-Ir. Abundant inclusions of alloy are present in large, euhedral grains of laurite, along with separate euhedral grains of alloy. C) F-1200-0.37. Binary system Ru-Ir. Note the euhedral development of both laurite and alloy phenocrysts. D) H-1250-1. Ternary system Ru-Os-Ir. Both laurite and alloy exhibit a euhedral morphology.

PGM

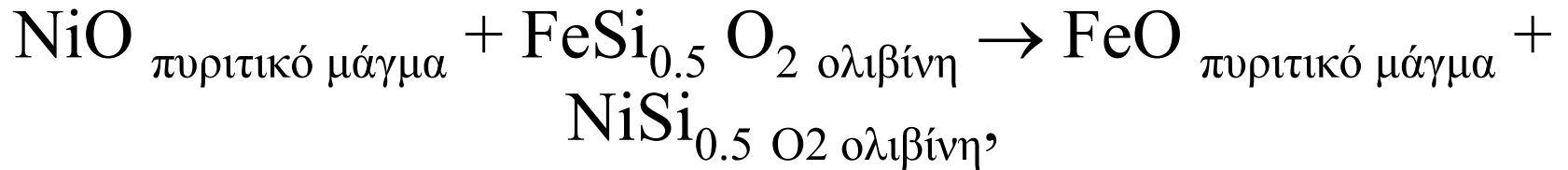
Πολλά PGM σχηματίζονται κατά την διάρκεια την ψύξης και ανακρυστάλλωσης πρωτογενών ορυκτών στα οποία τα PGE βρισκόντουσαν με την μορφή στερεού διαλύματος.

Κατανομή μετάλλων σε συνυπάρχουσες φάσεις

Τα μέταλλα Fe, Ni, Cu, Co και **PGE** θεωρούνται ότι συνδέονται με O στο πυριτικό μάγμα και το S σε θειούχο τήγμα. Με βάση την αντίδραση (π.χ. για το Ni):



και την προτίμηση του Ni επίσης στον ολιβίνη:



το Ni κατανέμεται μεταξύ θειούχων ορυκτών και ολιβίνη τα οποία συνυπάρχουν.

Συγκέντρωση PGE από θειούχα

Όλα τα PGE προτιμούν τα
θειούχα, δηλαδή το θειούχο τήγμα
(compatible with sulfide melt)
παρά το πυριτικό μάγμα
(χαλκόφιλα)

Συντελεστής R

Θειούχο τήγμα

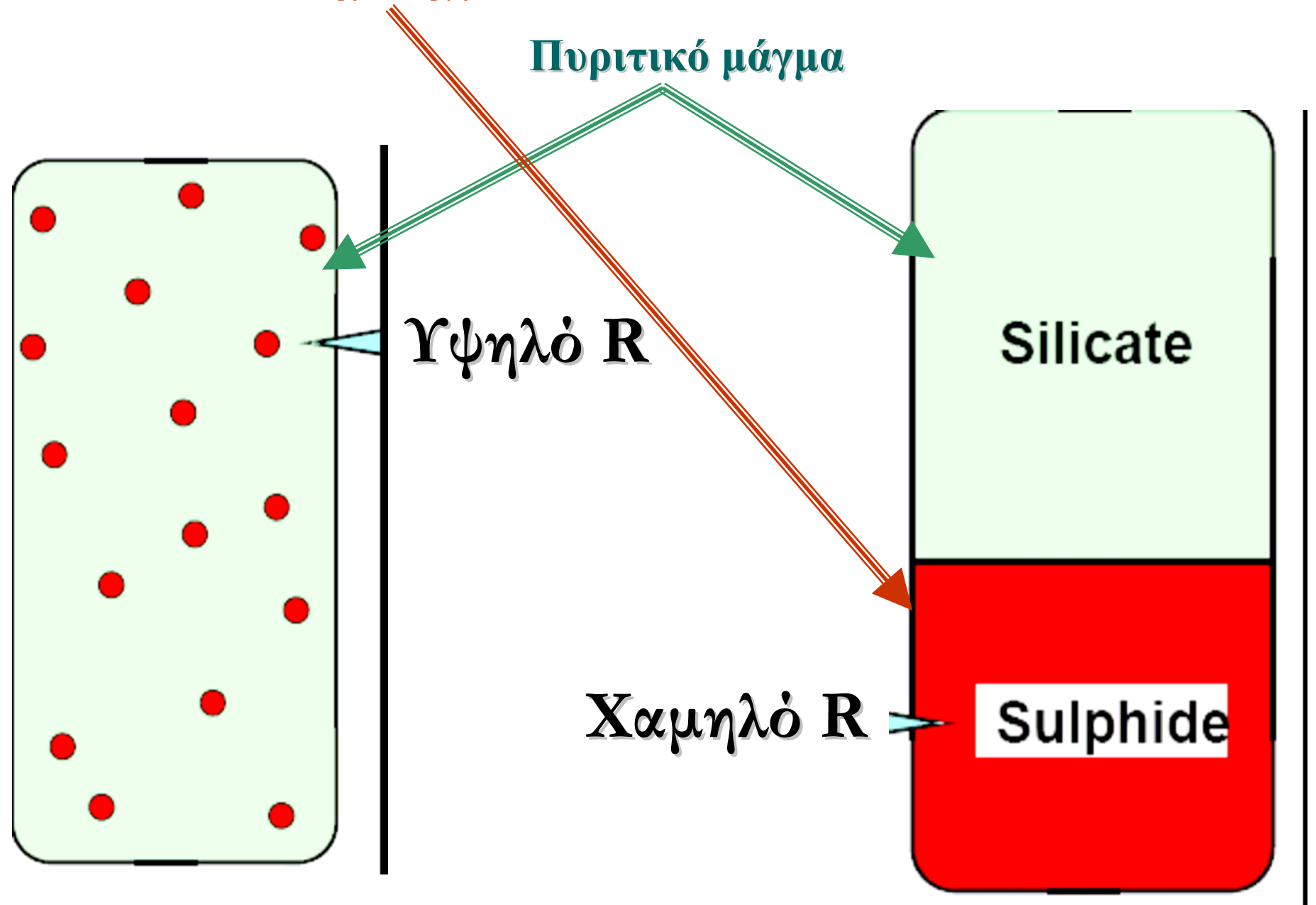
Πυριτικό μάγμα

Υψηλό R

Silicate

Χαμηλό R

Sulphide



Ισοζύγιο μάζας,

ο λόγος $R = \text{πυριτικό μάγμα} / \text{θειούχο τήγμα}$

- Μικρές τιμές R

- μεγάλα αποθέματα θειούχων
- μεγάλη έως υψηλή συγκέντρωση βασικών μετάλλων
- χαμηλή περιεκτικότητα σε PGE

- Μεγάλες τιμές R

- μικρά αποθέματα θειούχων
- μεγάλη συγκέντρωση PGE
- μικρή περιεκτικότητα βασικών μετάλλων

Η παράμετρος R

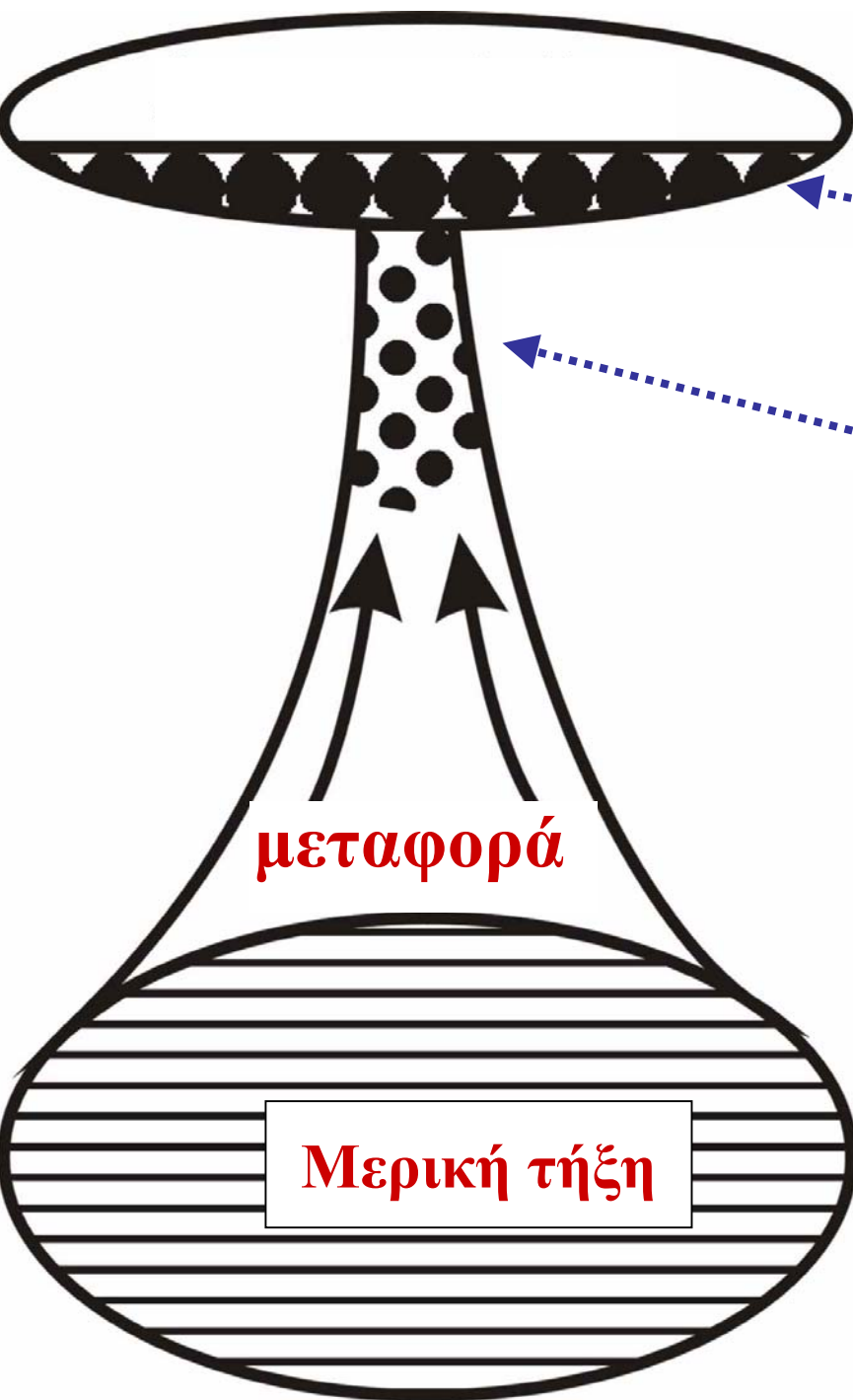
αντικατροπίζει το βαθμό στο οποίο το σύστημα είναι κορεσμένο σε θειούχα.

Δηλαδή, καθώς ένα μάγμα γίνεται κορεσμένο σε θείο η τιμή στην αρχή είναι εξαιρετικά μεγάλη. Ακολουθως, με την ψύξη ή την αφομοίωση δημιουργείται περισσότερο θειούχο τήγμα με αποτέλεσμα την μείωση της τιμής R.

PGE και θείο

- *Μεγάλες τιμές R (χαμηλή αναλογία S) είναι απαραίτητες για μεγάλη περιεκτικότητα PGE*
- *Αυτό επιτυγχάνεται όταν στον γήινο φλοιό αφομοιώνονται S -φτωχά πετρώματα*
- *Το θείο από τον γήινο φλοιό είναι δηλητήριο για τα κοιτάσματα PGE !*

Φυσικό περιβάλλον



•Κρυστάλλωση στον
γήινο φλοιό

•Έναρξη κρυστάλλωσης
κατά την άνοδο του
μάγματος

μεταφορά

Μερική τήξη

PGE

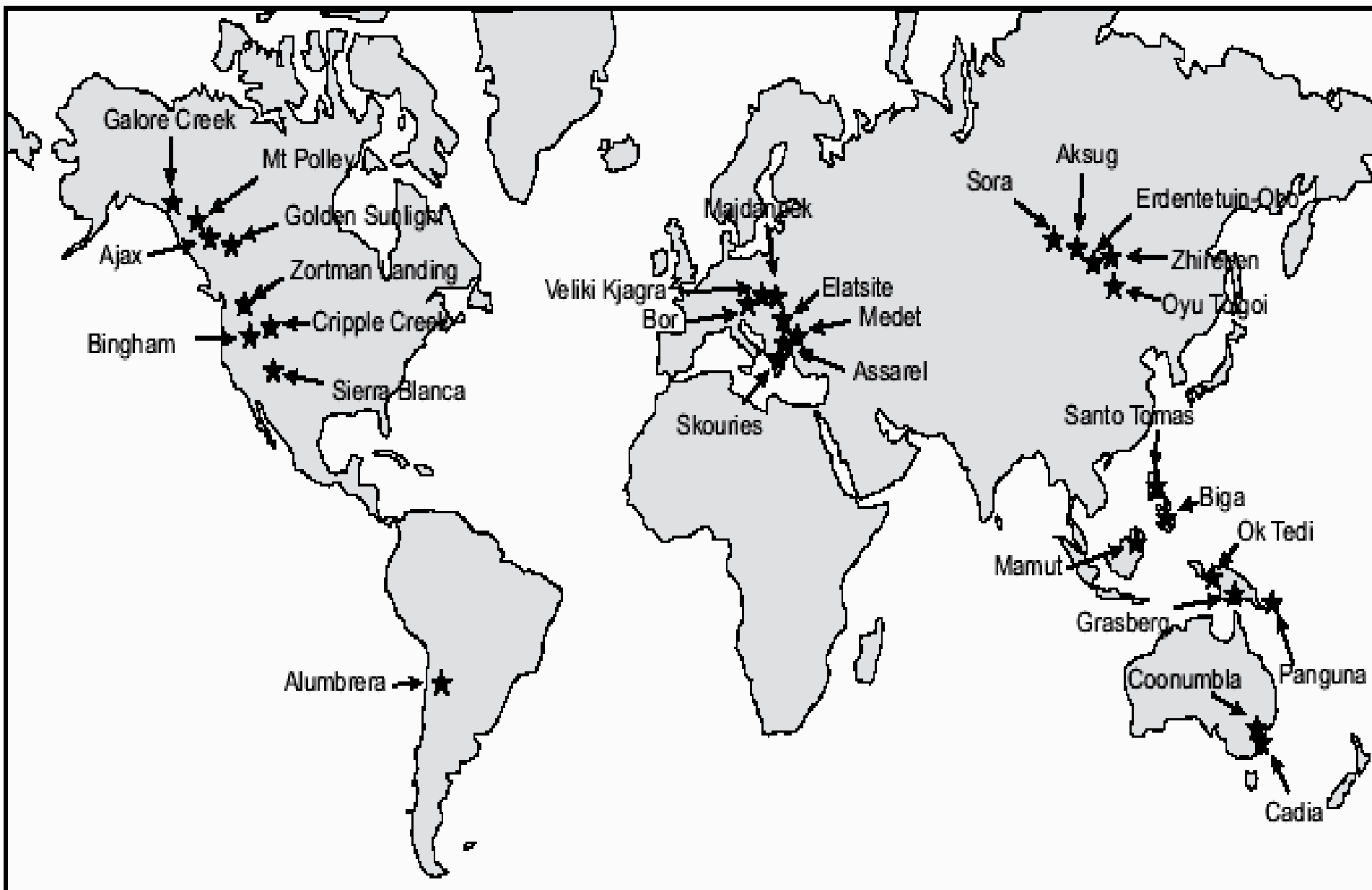
Σε κοιτάσματα
πορφυριικού Cu

**Αλκαλικά ή K-πλούσια
ασβεσταλκαλικά πορφυρικά
κοιτάσματα,**

**Αντιπροσωπεύουν σημαντική
πηγή χρυσού**

(μεγάλα κοιτάσματα)

Κατανομή κοιτασμάτων πορφυρικού $\text{Cu} \pm \text{Mo} \pm \text{Au} \pm \text{Pd} \pm \text{Pt}$

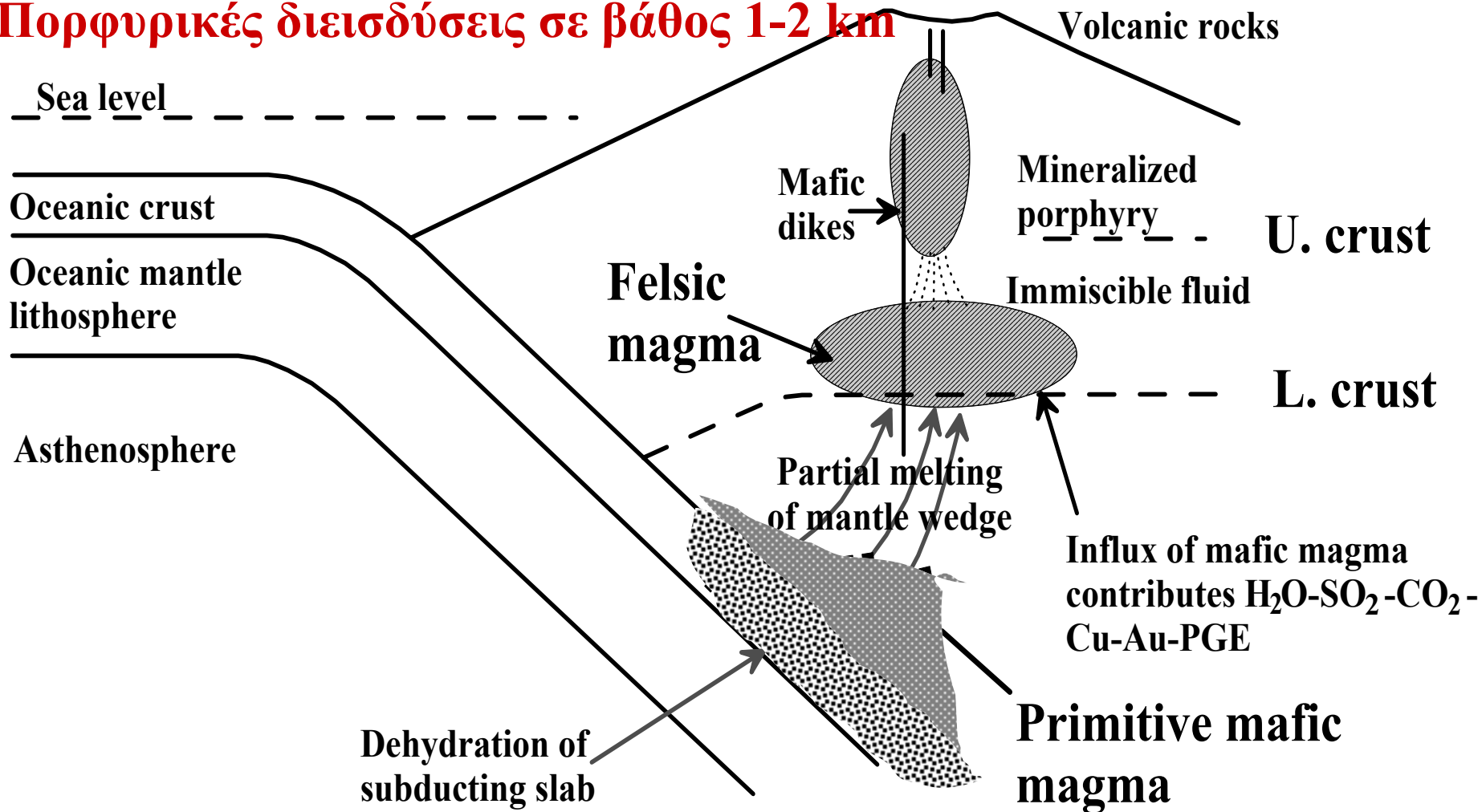


Γεωτεκτονικό περιβάλλον

Τα ασβεσταλκαλικά ή αλκαλικά
πορφυρικά κοιτάσματα,

Δημιουργούνται σ' ένα
περιβάλλον σύγκλισης πλακών

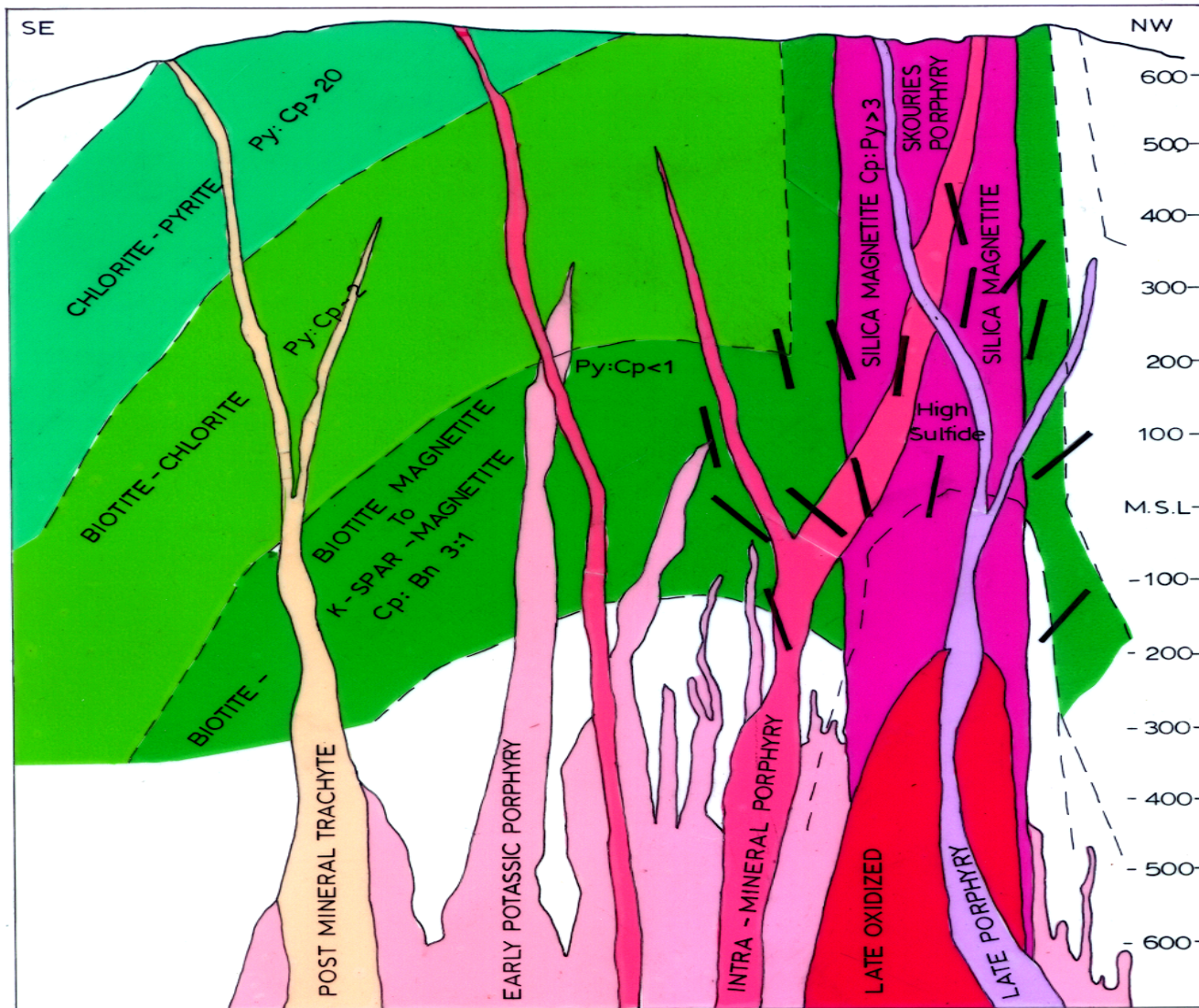
Πορφυρικές διεισδύσεις σε βάθος 1-2 km



Αφυδάτωση του ωκεάνιου πυθμένα που έχει σαν αποτέλεσμα την ενυδάτωση της υπερκείμενης μανδυακής σφήνας είναι η πλέον αποδεκτή άποψη για την μαγματογένεση σ' ένα περιβάλλον τόξου

Το κοίτασμα πορφυρικού Cu-Au των Σκουριών

Το κοίτασμα Σκουριών: Cu-Au, ανήκει στην ΣΜΜ.



Αποθέματα:

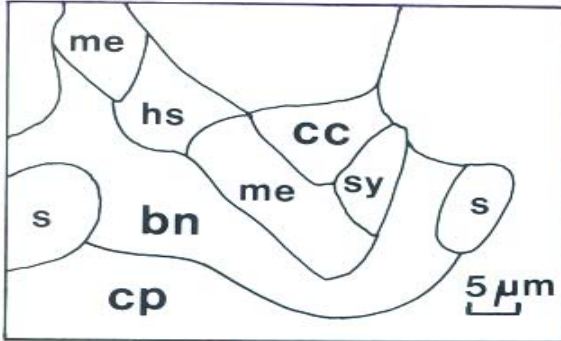
**~ 206 Mt at 0.54
% Cu, and 0.80
ppm Au.**

**(TVX Gold Inc
Hellas)**

**EUROPEAN
GOLDFIELDS
Ltd**

Palladium and platinum potential in the porphyry deposits

		Pd	Pt	Pd	Pt
Deposit	Ore tonnage	grade	grade	tonnage	tonnage
	tons x 10 ⁶	ppm	ppm	tons	tons
Skouries,	206	0.076	0.017	15	3.5
Elatsite,	185	0.07	0.02	13	3.7



Au

Οι ιστολογικές σχέσεις
μεταξύ Cu-ορυκτών και
merenskyite (Pd-Te), &
Ag-τελλουριδίων

δείχνουν

Την συνύπαρξη
ευγενών μετάλλων
cp & bn



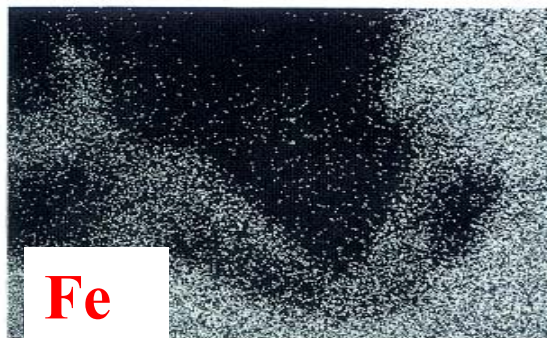
Te



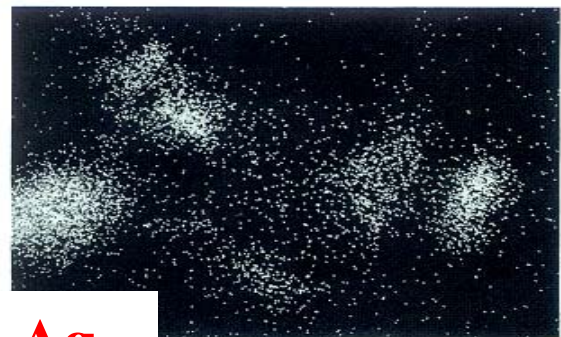
Cu



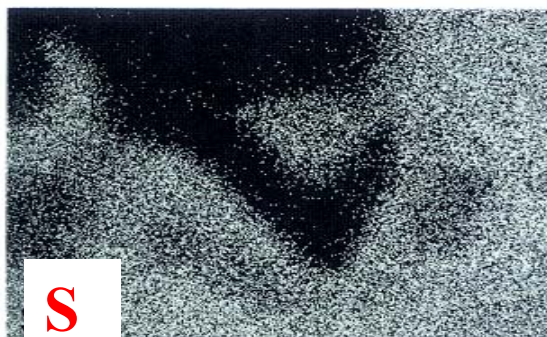
Pd



Fe



Ag



S

Επομένως η ανάκτηση
των ευγενών
μετάλλων είναι
δυνατή παράλληλα με
τον χαλκό.

Representative electron microprobe analyses of
of merenskyite from the Skouries and Elatsite deposits

Pd	27.51	26.01	15.15	17.38
Pt	0.6	3.28	16.14	13.47
Te	71.22	66.31	64.5	60.47
Bi	n.d.	1.29	0.66	3.23
Au	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ag	n.d.	0.55	1.03	1.57
Cu	n.d.	0.5	0.57	1.89
Ni	n.d.	0.35	1.41	n.d.
Total	99.33	98.29	99.46	98.01

Τα πορφυρικά συστήματα
που έχουν ορισμένα πετρολογικά,
ορυκτολογικά και γεωχημικά
χαρακτηριστικά
θεωρούνται ως μία
νέα πηγή Cu - Au - Pd - Pt

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εκμετάλλευση ΡΓΕ

PGE από απόβλητα επεξεργασίας Υδρο-μεταλλουργία

450.0000.000 τόνοι μόνο από Ν. Αφρική

Απόβλητα από επίπλευση

(< 0.7 g/t, PGMs).

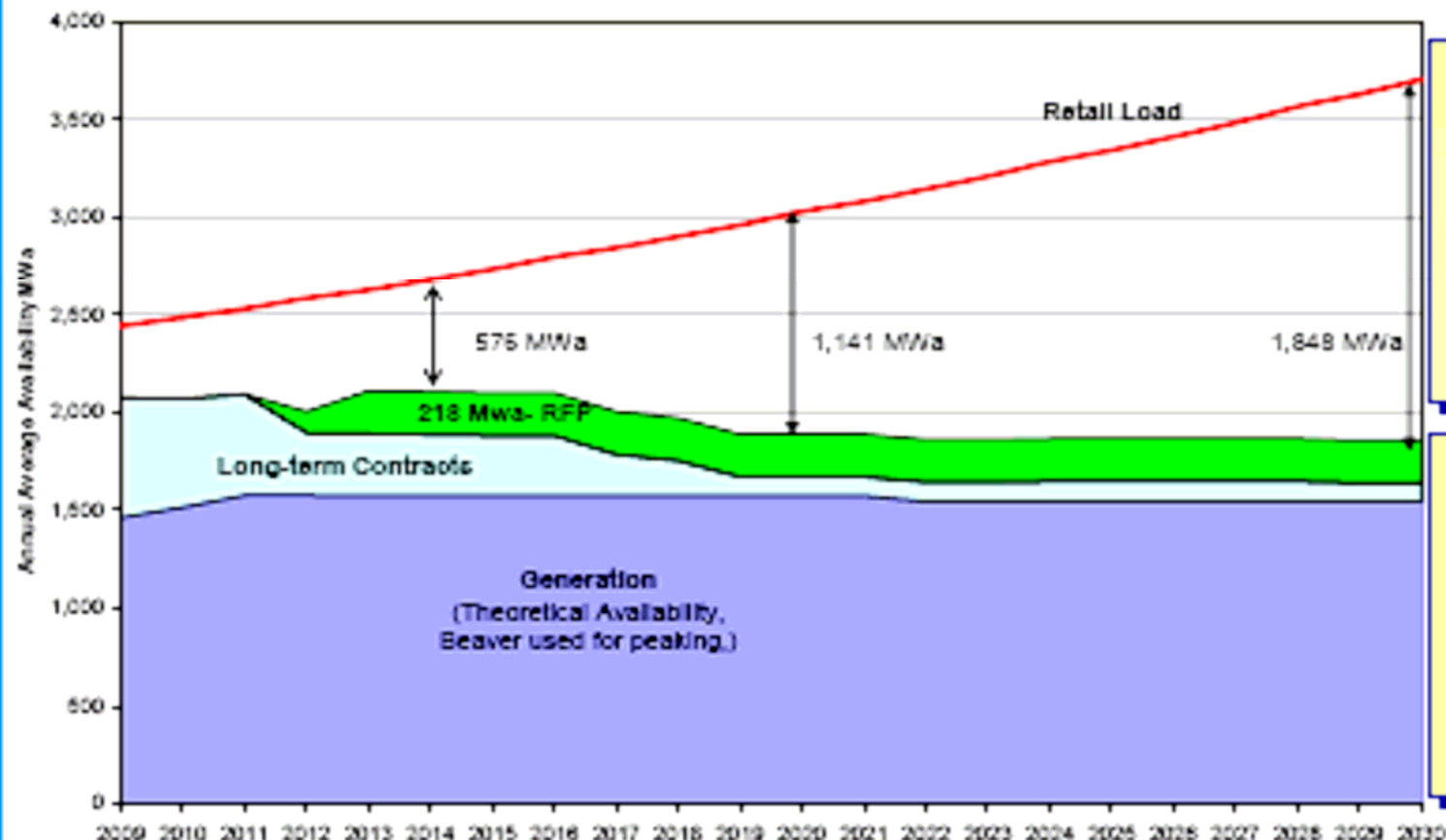
Operations overview



PGE's Resource Need: Energy

Future Resource Needs 2009 to 2030

Resource Adequacy Basis: Normal Hydro



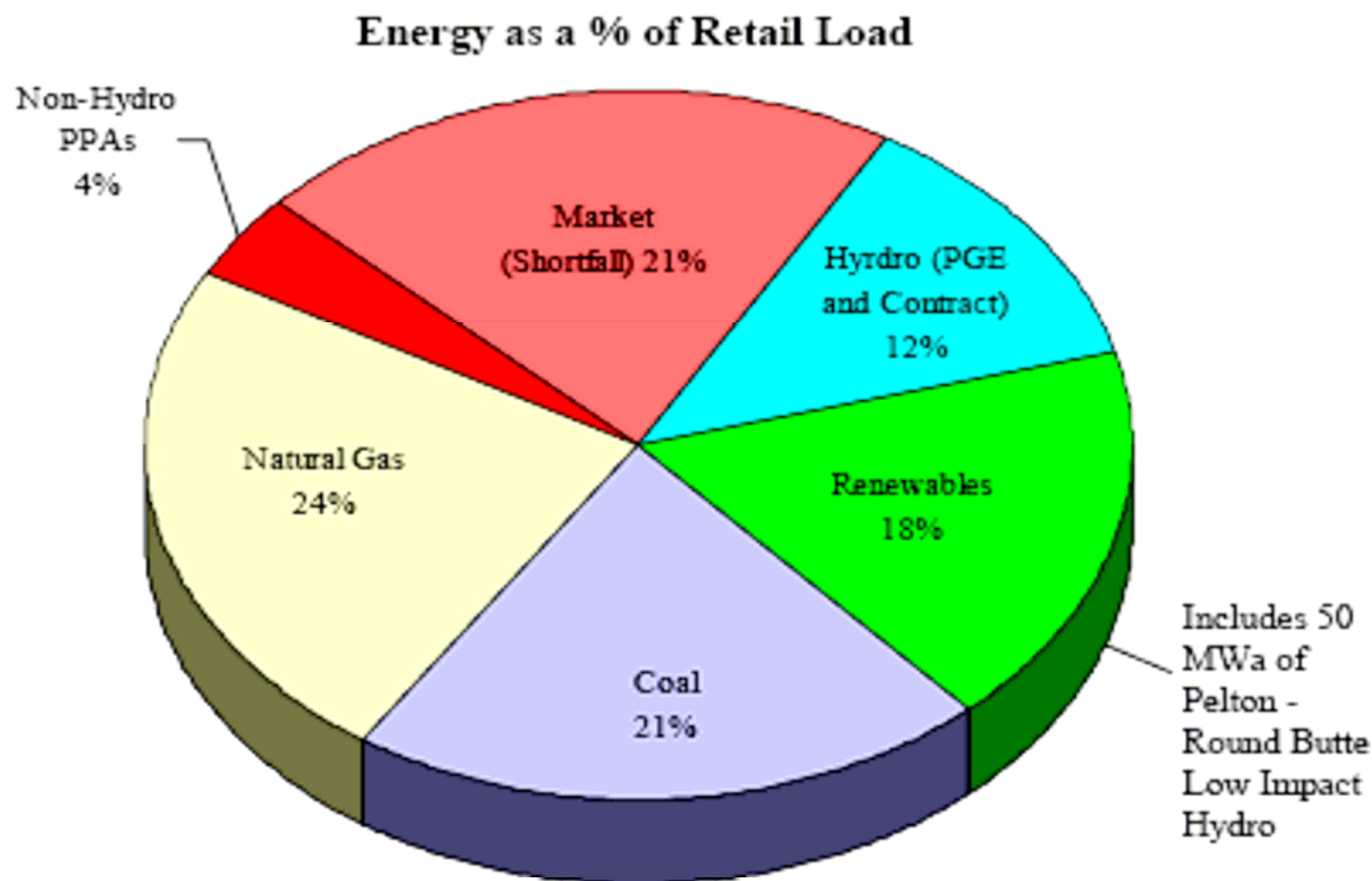
Over the
IRP
planning
horizon we
are deficit
energy to
meet retail
load.

The deficit
grows
with time
as load
increases
and supply
contracts
expire.

Retail load = Net System load - 5-yr opt out (about 30 MWa).

Load growth assumed at 2.0% (an average from 2009 to 2030)

2014 Power Supply Portfolio with current RFP Actions



2014 Estimated Average
Retail Load: 2,681 MWa

Προστασία περιβάλλοντος

Δεν υπάρχει σχετική νομοθεσία, αλλά γίνεται
μια προσπάθεια από τις εταιρείες που
εκμεταλλεύονται PGM
να νομοθετηθούν τα όρια.

(International Platinum Group Metals
Association - IPA)

Παραδείγματα περιβαλλοντικών επιπτώσεων

από την χρήση **PGE**

Αυξανόμενη κατανάλωση PGE σε καταλύτες αυτοκινήτων

1974



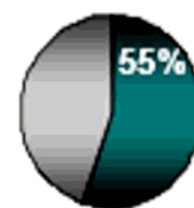
Pt

1980



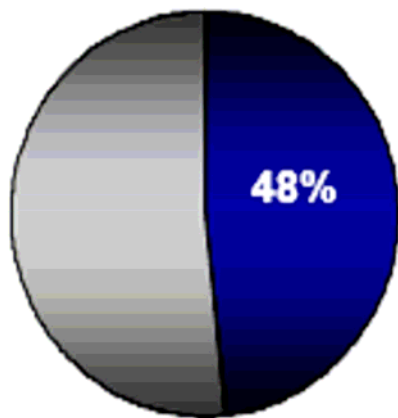
Pd

1985

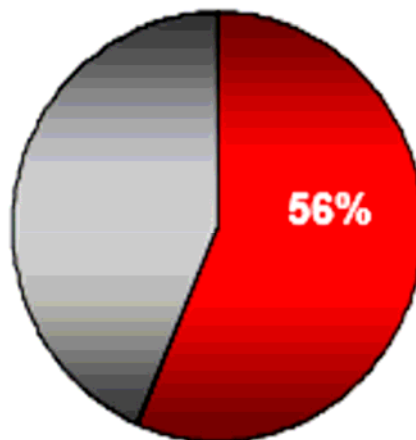


Rh

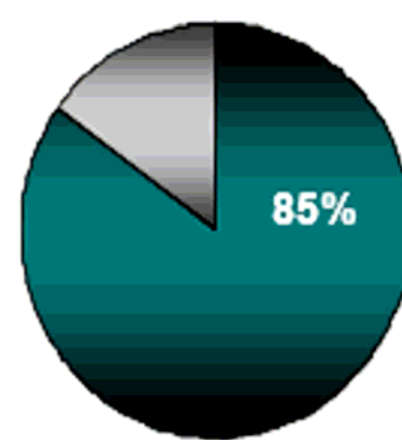
2005



2005

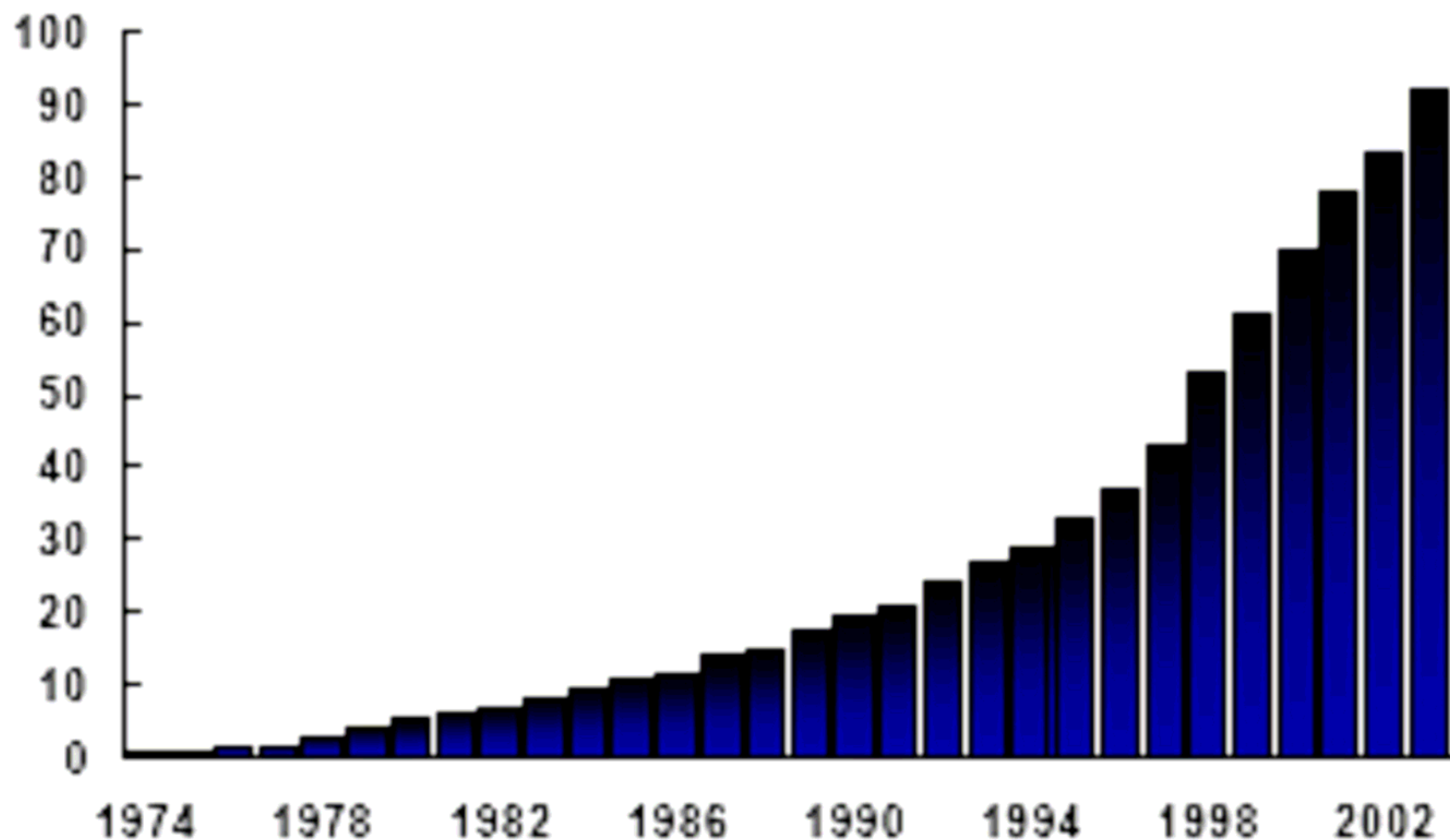


2005



Κατανάλωση PGE σε καταλύτες

('000,000) oz



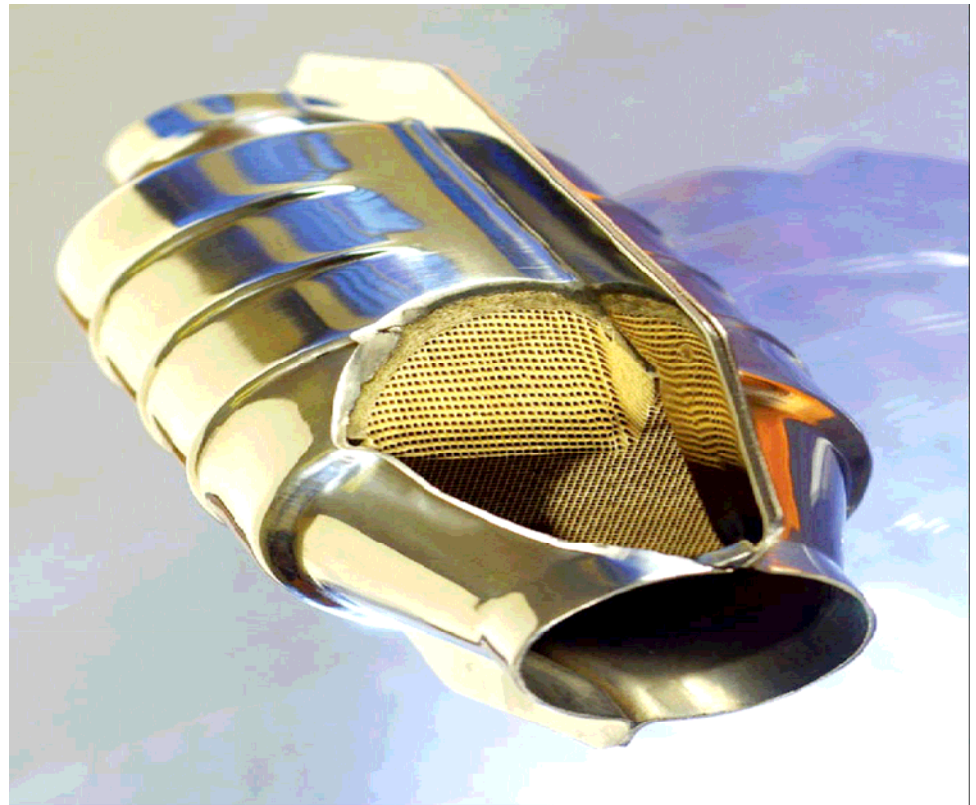
Platinum Price vs. Global Auto Sales

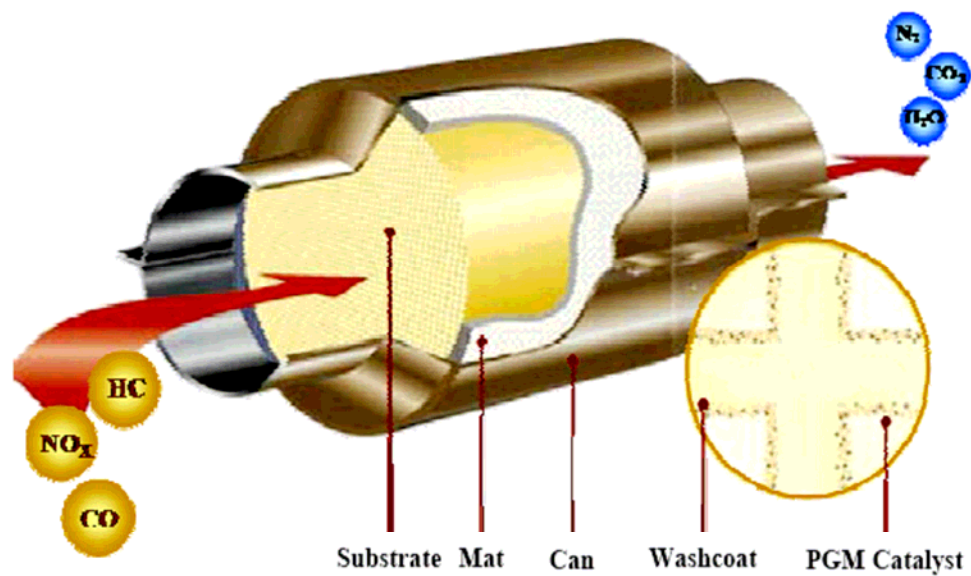


Source: J.D. Power and Associates and Johnson Matthey, December, 2009

— Platinum
— Auto Sales

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την χρήση
Pt, Pd & Rh στους καταλυτικούς μετατροπείς των
αυτοκινήτων (αμόλυβδη βενζίνη)



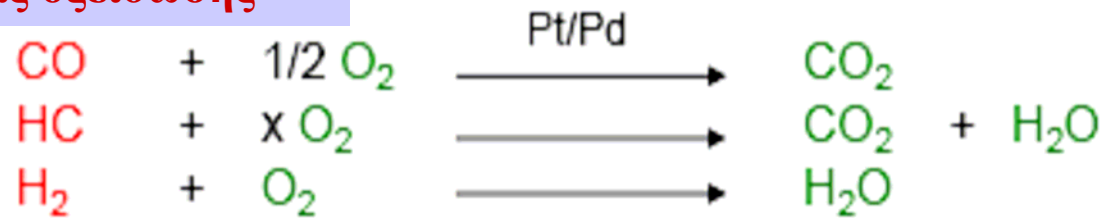


υπόστρωμα

PGM καταλύτης



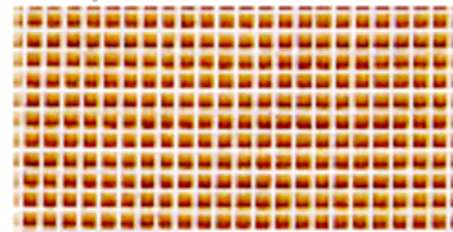
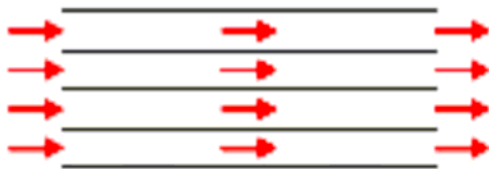
Αντιδράσεις οξείδωσης



Αντιδράσεις αναγωγής



καταλύτης



ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΞΑΤΜΗΣΗ

Catalyst	Operation condition	PGE emission rate	References
Pellet-type (two-way)	48 km/h	Pt: 1.2 $\mu\text{g/km}$	(Hill and Mayer, 1977)
	96 km/h	Pt: 1.9 $\mu\text{g/km}$	
Three-way	60 km/h	Pt: $3.3 \pm 1.6 \text{ ng/m}^3$	(Konig et al., 1992)
	100 km/h	Pt: $11.9 \pm 5.8 \text{ ng/m}^3$	
	140 km/h	Pt: $39.0 \pm 16.6 \text{ ng/m}^3$	
Three-way	New converter:		(Artelt et al., 1999b)
	at 80 km/h	Pt: 12 ng/km	
	at 130 km/h	Pt: 90 ng/km	
	Old converter:		
	at 80 km/h	Pt: 9 ng/km	
	at 130 km/h	Pt: 18 ng/km	

Πίνακας 1. Μέση περιεκτικότητα λευκοχρύσου παλλαδίου & ροδίου σε σκόνη και έδαφος

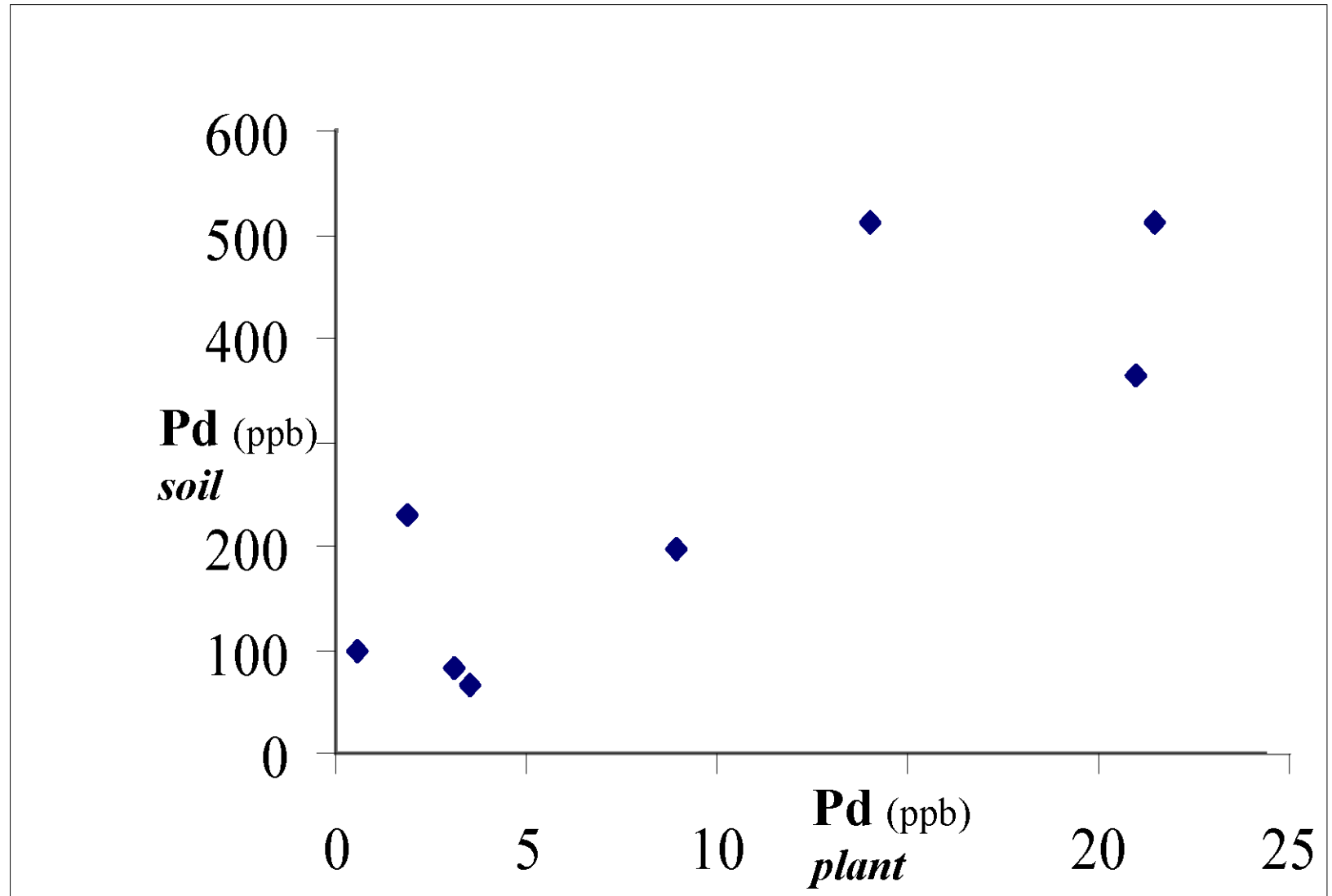
	ppb	ppb	ppb
Κατεχάκη - σκόνη	Pt	Pd	Rh
n = 3	750	800	35
n = 2	2070	1990	5
Κατεχάκη - έδαφος			
n = 2	320	350	<0.1
Μεσογγείων - σκόνη			
n = 3	260	370	17
Μεσογγείων - έδαφος			
n = 2	40	82	9
Αγία Παρασκευή			
έδαφος	230	360	2
Μιχαλακοπούλου			
σκόνη	400	550	<0.1
Ιερά οδός (n = 2)	670	550	23
Εθνική οδός (Αθ. - Θεσ.)			
σκόνη n = 2	150	200	20
έδαφος	92	100	35

**Έρευνα των
συγκεντρώσεων
Pt, Pd & Rh σε
σκόνη και
έδαφος κατά
μήκος δρόμων
ταχείας
κυκλοφορίας**

Πίνακας 2. Μέση περιεκτικότητα			
ευγενών μετάλλων σε φυτά			
	ppb	ppb	ppb
Κατεχάκη n = 10	Pt	Pd	Rh
n = 7	4	9	<0.1
Μεσογγείων-Κατεχάκη			
n = 2	13	14	<0.1
Μεσογγείων			
n = 10	2	3.5	<0.1
Αγία Παρασκευή			
n = 2	6	21	<0.1

**Προσδιορισμός
συγκεντρώσεων
Pt, Pd & Rh σε
φυτά για την
μελέτη της
βιοδιαθεσιμότητας
αυτών**

Ρόλος χουμικών οξέων στην βιοδιαθεσιμότητα



- Μετά τις 80-100.000 χιλιόμετρα τα αυτοκίνητα ρυπαίνουν κατά μήκος των δρόμων ταχείας κυκλοφορίας και πρέπει να γίνεται αντικατάσταση.
- Οι καταλύτες που απομακρύνονται πρέπει να ανακυκλώνονται διότι:
 - αποτελούν πηγή ρύπανσης λόγω των ευγενών μετάλλων,
 - το κόστος ανάκτησης των ευγενών μετάλλων από την ανακύκλωση είναι πολύ μικρότερο,
 - η μεθοδολογία ανάκτησης των ευγενών μετάλλων Pt, Pd & Rh είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση την πρωτογενή παραγωγή τους από μεταλλεία.

Ανακύκλωση

Η ανακύκλωση πραγματοποιείται από τις ίδιες εταιρείες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν τα PGE στην παραγωγή.

Με την ανακύκλωση μειώνονται τα επικίνδυνα απόβλητα, αλλά επίσης παράγεται ένα σημαντικό ποσοστό ευγενών μετάλλων, με κόστος κατά πολύ μικρότερο αυτού που απαιτείται για την παραλαβή τους από την επεξεργασία των μεταλλευμάτων.

Προς το παρόν υπάρχει δυσκολία στην ανακύκλωση από ηλεκτρονικά, χωρίς να δημιουργούν νέα περιβαλλοντικά προβλήματα.