

## ΒΟΛΦΡΑΜΙΤΗΣ-ΑΝΤΙΜΟΝΙΤΗΣ ΡΙΖΑΝΩΝ ΛΑΧΑΝΑ ΝΟΜΟΥ ΚΙΛΙΚΙΑΣ. ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ\*

Χ. ΒΑΣΙΛΑΤΟΣ<sup>1</sup>, Κ. ΜΠΑΡΑΣ<sup>1</sup>, Μ. ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ<sup>1</sup> ΚΑΙ Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ<sup>2</sup>

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα χρήσης βολφραμίτη και αντιμονίτη από την περιοχή Ριζανών Λαχανά στην παραγωγή κλίνκερ με στόχο τη μείωση της ενεργειακής απαίτησης κατά την έψηση. Το παράλληλο μετάλλευμα αντιπροσωπεύει ένα από τους χαρακτηριστικούς τύπους μικτών κοιτασμάτων Sb-W. Το μέταλλευμα του Sb γενικά εμφανίζεται πιο συμπαγές και σε σημαντικότερα μεγαλύτερα ποσά σε σχέση με το μέταλλευμα W. Τόσο ο αντιμονίτης, αλλά κυρίως ο βολφραμίτης έχουν οξειδωθεί μερικώς, με αποτέλεσμα την μετακίνηση στοιχείων και τον σχηματισμό οξειδίων και άλλων δευτερογενών ορυκτών, που επηρεάζουν την ποιότητα των υλικών ως προς την τελική τους περιεκτικότητα σε W και Sb. Εν τούτοις η οξείδωση των μεταλλευμάτων δεν οδηγεί απ' ανάγκη σε ακαταλληλότητα χρήση τους ως ευτηκτικό υλικό για την παρασκευή κλίνκερ. Προέκυψε ότι Το φυσικό μίγμα βολφραμίτη-αντιμονίτη και ο αντιμονίτης ευνοούν την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και η θετική αυτή επίδραση αυξάνεται με την αύξηση έως και 2% του ποσοστού συμμετοχής τους. Το μίγμα βολφραμίτη-αντιμονίτη είναι αυτό που παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά.

### ABSTRACT

In the current study it is investigated the possibility of use of wolframite and stibnite ore from Lachanas area, Northern Greece, as flux agent in the production of cement. The stibnite and wolframite deposits of that area are typical of the Sb-W type of mineralization. The Sb ore occurs more massive and volumetrically more extended than W ore. The ore bodies have been partially altered to secondary minerals of oxidation zone. The neoformed minerals have affected the original Sb and W content of the ore. However the oxidation of the deposit does not affect its use as flux agent in cement industry. It is well known that the most energy demanding stage in the cement industry is the sintering process. It has been found that certain additives may accelerate the sintering reactions and improve the reactivity of the cement raw mix. The minerals, iron rich wolframite, stibnite and a wolframite-stibnite assemblage were selected in order to introduce W, Sb and S in the cement raw mix. One reference sample and 12 test samples prepared by mixing the reference sample with the above minerals in 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0% w/w were studied. The effect on the reactivity of the raw mix is evaluated on the basis of the un-reacted lime content in samples sintered at 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 and 1450°C. It is concluded that minerals containing Sb promote the consumption of the free lime, in the most effective way. The XRD studies, performed in samples that were burned at 1450°C, showed that the diffraction patterns correspond to a structure of a typical clinker, obtained at the above temperatures.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** βολφραμίτης, αντιμονίτης, ευτηκτικό υλικό, τσιμέντο, κλίνκερ

**KEY WORDS:** wolframite, stibnite, flux agent, cement, clinker

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

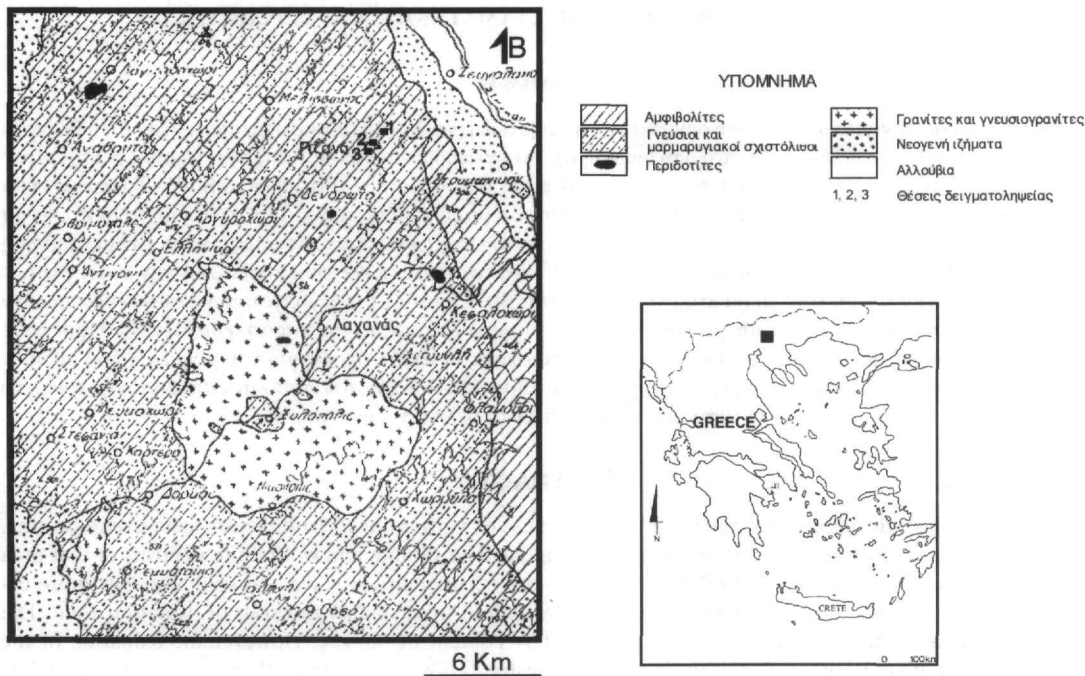
Στα πλαίσια έρευνας για την χρήση εγχώριων ορυκτών πρώτων υλών για την παρασκευή κλίνκερ, μελετήθηκαν μεταξύ άλλων και τα ορυκτά βολφραμίτης και αντιμονίτης που προέρχονται από τις εμφανίσεις Ριζανών Λαχανά και είναι υδροθερμικής γένεσης (Παρασκευόπουλος 1958)(Εικόνα 1). Γενικά, οι αποθέσεις Sb-W μπορεί να συνδέονται με μαγματισμό ή μεταμόρφωση (Murray 1987, Pedersen and Stendal 1987, Yang and Blum 1999).

\* WOLFRAMITE-STIBNITE MINERAL ASSEMBLAGES FROM RIZANA LACHANAS, MACEDONIA, GREECE AND THEIR POSSIBLE USE AS FLUX AGENT IN THE MANUFACTURING OF CLINKER

1. National University of Athens, Department of Geology, Section of Economic Geology & Geochemistry, Panepistimiopolis, Ano Ilissia, 157 84 Athens, Greece

2. Technical University of Athens, Section of Chemical Engineering, Iroon Polytechniou Str. 9, 15773, Zografou, Greece

Στην παρούσα εργασία μελετάται ορυκτολογικά και γεωχημικά η μεταλλοφορία W-Sb του Λαχανά, καθώς και τα προϊόντα εξαλλοίωσης τους. Διερευνάται επίσης και δυνατότητα χρήσης των ανωτέρω υλικών σαν βελτιωτικών έψησης πρώτων υλών κατά την παραγωγή του τιμέντου. Η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται για την έψηση αποτελεί πρωταρχικό στόχο της έρευνας και της τεχνολογίας στην παραγωγή του τιμέντου. Η χρήση βολφραμίτη ή/και αντιμονίτη ως πρόσθετων στις πρώτες ύλες τιμέντου, μπορεί να συμβάλει θετικά προς αυτή την κατεύθυνση και να οδηγήσει στη βελτίωση της εψισιμότητας των πρώτων υλών (Bucchi 1981, Bhatt 1995, Kolovos et al. 2000).



Εικόνα 1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Λαχανά (Παρασκευόπουλος, 1958). θέσεις δειγματοληψίας 1: Αντιμονίτης περιοχής Τας Καπού, 2: Βολφραμίτης περιοχής Πιλάφ Τεπέ και 3: Αντιμονίτης περιοχής Ακ Τας.  
 Picture 1: Geological map of Lachanas region, (Paraskevopoulos, 1958). Sampling sites 1: Stibnite at Tas Kapou area, 2: Wolframite at Pilaf Tepe area and 3: Stibnite at Ak Tas area.

## 2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Οι εμφανίσεις βολφραμίτη-αντιμονίτη Ριζανών Λαχανά φιλοξενούνται σε μεταμορφωμένα πετρώματα του Σχηματισμού Βερτίσκου Παλαιοζωικής ή παλαιότερης ηλικίας. Τα πετρώματα αυτά είναι κυρίως διαμαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες και γνεύσιοι (Kockel et al. 1977, Φουρναράκη 1981). Στην ευρύτερη περιοχή αναπτύσσονται συστήματα ρηγμάτων, με κύρια διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ.

### Θέσεις και μορφή των μεταλλοφόρων εμφανίσεων

**Αντιμονίτης:** Η σημαντικότερη εμφάνιση αντιμονίτη βρίσκεται στη θέση Τας-Καπού (Εικόνα 1), όπου το ορυκτό συναντάται εντός μολυντιωμένης ζώνης με την μορφή συμπαγών συσσωματωμάτων ή διάσπαρτων κρυστάλλων σε σιφρό χαλαζία (Ντόντος 1979α). Αδημοσίευτες εκθέσεις του ΙΓΜΕ αναφέρουν την παραγένεση αντιμονίτη με σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, αυτοφύες As (Δήμου 1989), As-μαρκασίτη, ερυθρή σανδαράχη, βολφραμίτη και χαλκοπυρίτη. Μικρές εμφανίσεις αντιμονίτη εντοπίζονται επίσης στην θέση Ακ Τας (Εικόνα 1).

**Βολφραμίτης (+ αντιμονίτης):** Στη θέση Πιλάφ-Τεπέ των Ριζανών (Εικόνα 1) συναντάται βολφραμίτης σε παραγένεση με αντιμονίτη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Ανώνυμος 1974, Ντόντος 1979β) η μεταλλοφορία εντοπίζεται σε πυριτωμένο ρήγμα. Ο βολφραμίτης συναντάται με την μορφή μαζικών σιφρών συσσωματωμάτων ή διάσπαρτων κόκκων βολφραμίτη ή/και αντιμονίτη εγκλωβισμένοι σε συμπαγή χαλαζία.

### 3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Από τις ανωτέρω θέσεις της περιοχής Ριζανών, με βάση τις διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα σε Sb-W και τον βαθμό οξείδωσής τους, μελετήθηκαν 9 δείγματα, τόσο στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (Zeiss 334), όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο-μικροανάλυση (SEM-EDS) (JEOL 5600-Oxford LINK ISIS 300). Από αυτά, 3 δείγματα αναφέρονται σε συμπαγή και διάσπαρτο βολφραμίτη που εγκλείεται σε χαλαζιακές φλέβες, ενώ άλλα 6 αναφέρονται σε συμπαγή τύπο αντιμονίτη που προέρχεται από δείγματα χειροδιαλογής (εμπλουτισμένο μετάλλευμα).

### 4. ΕΨΗΣΗ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Για τις δοκιμές έψησης, διαχωρίστηκαν 3 δείγματα βάρους 3 κιλών το κάθε ένα (βολφραμίτης, φυσικό μίγμα βολφραμίτη-αντιμονίτη και αντιμονίτης). Μετά από πρόθραυση, κάθε δείγμα χωρίστηκε σε δύο μέρη, ένα για τις αναλύσεις συμπεριφοράς του ως ευτηκτικό και ένα για μικροχημικές, ορυκτολογικές, ιστολογικές αναλύσεις. Δημιουργήθηκαν οι κατάλληλες συνθέσεις των παραπάνω 3 δειγμάτων με συμβατικό μίγμα πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ. Ειδικότερα μελετήθηκαν 1 βιομηχανική φαρίνα, ως δείγμα αναφοράς, και 12 συνθέσεις που διαφοροποιούνται ως προς τα χρησιμοποιούμενα ορυκτά και το ποσοστό συμμετοχής τους (0.5-1.0-1.5-2.0%). Η έψηση των παραπάνω μιγμάτων έγινε σε προγραμματιζόμενο ηλεκτρικό φούρνο για 20 λεπτά σε θερμοκρασίες από 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 και 1450°C. Σε κάθε θερμοκρασία μετρήθηκε με την κλασσική αναλυτική μεθοδολογία (τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα HCl) το ελεύθερο CaO (fCaO), το οποίο είναι ενδεικτικό της εξέλιξης και της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας της έψησης (Katyal et al. 1999). Με βάση το fCaO στις διάφορες θερμοκρασίες προσδιορίστηκε και η εψησιμότητα (BC—burnability capacity) του μίγματος των πρώτων υλών (Τσίμας και Τσιβιλής 2001) με βάση τις σχέσεις (1) και (2).

$$BC = 600/C \quad (1)$$

$$C = fCaO_{1000} + 2fCaO_{1100} + 2fCaO_{1200} + 3fCaO_{1300} + 4fCaO_{1350} + 4fCaO_{1400} + 2fCaO_{1450} \quad (2)$$

Παράλληλα εξετάστηκε η ορυκτολογική σύσταση των κλίνκερ με Περίθλαση ακτίνων X.

### 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### *A Ορυκτολογία πρώτων υλών*

##### *Αντιμονίτης, Τας-Καπού και Ακ Τας*

Από τις ανωτέρω περιοχές μελετήθηκαν δείγματα συμπαγούς και διάσπαρτου μεταλλεύματος αντιμονίτη (Εικόνα 2Α). Γενικά, το μετάλλευμα είναι ομογενές με τυπική χημική σύσταση  $Sb_2S_3$  (Πίνακας 3). Σπάνια συναντώνται εγκλείσματα σιδηροπυρίτη μεγέθους περίπου 100μm (Εικόνα 2Β) και αρσενοπυρίτη. Οι σποραδικά αυξημένες συγκεντρώσεις Sn και W που δεν συσχετίζονται με το Sb είναι ένδειξη για ασθενή παρουσία κασσιτερίτη-βολφραμίτη μέσα στον αντιμονίτη.

##### *Αντιμονίτης-Βολφραμίτης, Πιλάφ Τεπέ*

Αντίθετα με την σχετική καθαρότητα του αντιμονίτη στις άλλες θέσεις, ο αντιμονίτης που συνοδεύει τον βολφραμίτη στο Πιλάφ Τεπέ εμφανίζεται πλουσιότερος σε προσμίξεις-εξαλλοιώσεις. Φλεβίδια οξειδίων του σιδήρου συνοδεύουν τον αντιμονίτη και φιλοξενούν μικροσκοπικούς κόκκους αρσενοπυρίτη και πυρίτη (Εικόνα 2C). Σε δείγματα αντιμονίτη από τις προαναφερόμενες περιοχές είχαν εντοπισθεί παλαιότερα συγκεντρώσεις As (Ντόντος 1979α). Αξιοσημείωτο είναι ότι σε πολλά κοιτάσματα Sb εντοπίζεται το As σαν ιχνοστοιχείο (Chovan et al. 1995, Protano and Riccobono 1997). Εν τούτοις, στα δείγματα που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζεται θετική συσχέτιση Sb-As (Πίνακας 4 & 5).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται χημικές αναλύσεις ορυκτών εξαλλοιώσης και προσμίξεων από το Πιλάφ Τεπέ. Η μέση περιεκτικότητα του εμπλουτισμένου μεταλλεύματος σε αντιμόνιο είναι περίπου 75.77% με τυπική απόκλιση 4.20%. Το εύρος των τιμών του αντιμονίου φαίνεται στον Πίνακα 2. Η μικρή απόκλιση δείχνει ότι το εμπλουτισμένο μετάλλευμα παρουσιάζεται ομοιογενές όσον αφορά την περιεκτικότητά του σε Sb. Εν τούτοις, το Sb ευρίσκεται με την μορφή  $Sb_2S_3$ , όσο και δευτερευόντως με την μορφή οξειδίων του (Πίνακας 3).

##### *Βολφραμίτης, Πιλάφ Τεπέ*

Γενικά, ο βολφραμίτης εμφανίζεται εξαλλοιωμένος (Εικόνα 2D). Σε μερικά δείγματα παρατηρείται σύμφυση

βολφραμίτη-αντιμονίτη, όπου μεγάλοι κρύσταλλοι αντιμονίτη εγκλείονται σε θραυσμένους κόκκους βολφραμίτη (Εικόνα 2Ε). Ο βολφραμίτης εμφανίζεται με την τυπική χημική σύσταση  $\text{FeWO}_4$  (φερμπερίτης) (Πίνακας 3). Το Mn γενικά κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Διαδοχικές διεργασίες εξαλλοίωσης οδήγησαν στον σχηματισμό ένυδρων οξειδίων W-Fe-Sb και οσοραδικά As από τα οποία απουσιάζει το S (Πίνακας 3, Εικόνα 2F).

Το Sb και το As των δευτερογενών ορυκτών που συμψύονται με τον βολφραμίτη πιθανόν να έχουν προέλθει από εξαλλοίωση πρωτογενών ορυκτών και μετακίνησή τους υπό μορφή ιόντων από υπόγεια νερά, τα οποία στη συνέχεια εξαλλοίωσαν μερικώς και τον βολφραμίτη και απέθεσαν σύνθετα ορυκτά Sb-W-O-As στην ζώνη οξείδωσης (Πίνακας 3). Εν τούτοις, δεν παρουσιάζεται συσχέτιση As με W ή Sb (Πίνακας 4).

Η περιεκτικότητα του συμπαγούς μεταλλεύματος σε W δείχνει μεγάλη απόκλιση (Πίνακας 1), λόγω των ισχυρών εξαλλοιώσεων του βολφραμίτη σε ένυδρα σιδηρούχα οξείδια (Πίνακας 3). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το Sb στα ίδια δείγματα όπου ακραίες τιμές του φθάνουν και το 73% με μέση περιεκτικότητα 7.8%. Αξιοσημείωτη είναι η σχετικά υψηλή τιμή του As (μέση τιμή 0.49%) στο μέταλλευμα βολφραμίου. Η συσχέτιση των στοιχείων στο μέταλλευμα W δείχνει τα κάτωθι: Ο Fe συσχετίζεται θετικά με το οξυγόνο και αρνητικά με το W, ένδειξη μετακίνησης του Fe από τον πρωτογενή βολφραμίτη και σχηματισμό οξειδίων. Το W δεν συσχετίζεται με το Sb, αν και εντοπίστηκαν δευτερογενή σύνθετα ορυκτά Sb-W. Το As συσχετίζεται με το Ca. Το S συσχετίζεται μόνο με το Sb, πιστοποιώντας την ύπαρξη αντιμονίτη στο μέταλλευμα. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία Sn από τον βολφραμίτη του Πιλάφ Τεπέ, ενώ δεν εντοπίστηκε Au, ο οποίος συνοδεύει πολλές φορές μεταλλοφορίες Sb-W (Chovan et al. 1995, Gray et al. 1998).

### **Β. Εψησιμότητα μίγματος πρώτων υλών**

Στον Πίνακα 6 δίνεται ο λόγος του % fCaO κάθε φαρίνας με πρόσθετο προς το % fCaO της αμιγούς φαρίνας (fCaO ratio). Ο ίδιος λόγος δίνεται και για τον δείκτη εψησιμότητας (BC ratio). Είναι προφανές ότι τιμές του fCaO ratio μικρότερες του 1 και τιμές του BC ratio μεγαλύτερες του 1 δείχνουν ότι το πρόσθετο ευνόει τη διαδικασία της έψησης.

Από τον Πίνακα 6 προκύπτει ότι τα ορυκτά βολφραμίτης/αντιμονίτης και αντιμονίτης ευνοούν την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και η θετική αυτή επίδραση αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής τους. Το ορυκτό βολφραμίτης/αντιμονίτης είναι αυτό που δείχνει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Ο καθαρός βολφραμίτης έχει αρνητική επίδραση σε ποσοστά έως και 1.5%, ενώ για προσθήκη 2% προσεγγίζει την εψησιμότητα της φαρίνας αναφοράς.

Η ορυκτολογική μελέτη με XRD των κλίνκερ που παρασκευάστηκαν έδειξε ότι αυτά ανταποκρίνονται σε ένα τυπικό κλίνκερ με σύσταση  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ . Μελέτη στο SEM έδειξε ότι τα κλίνκερ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό έψησης και καλή κρυστάλλωση των ορυκτολογικών φάσεων, ενώ συγχρόνως δεν διαπιστώνεται σχηματισμός ανεπιθύμητων ενώσεων ( $\gamma\text{C}_2\text{S}$ ). Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων εντοπίζονται στην ασβεσταργλική και φερριτική φάση και οφείλονται στην εκλεκτική συγκέντρωση των προσμίξεων στις φάσεις αυτές και τις αλλαγές που προκαλούνται στη χημική σύσταση και τη δομή τους. Η εμβάθυνση στην ορυκτολογική μελέτη των παρασκευασθέντων κλίνκερ είναι αντικείμενο άλλης εργασίας.

**Πίνακας 1: Χημική ανάλυση εμπλουτισμένου μεταλλεύματος βολφραμίου του Λαχανά (%)**

**Table 1: Chemical analysis of W ore, Lachanas (%)**

|    | Mean  | St.Dev. | Min. | Max.  |
|----|-------|---------|------|-------|
| Si | 0,21  | 0,69    | 0,00 | 3,15  |
| Al | 0,02  | 0,10    | 0,00 | 0,57  |
| Fe | 30,13 | 22,74   | 0,00 | 65,50 |
| Mn | 0,26  | 0,46    | 0,00 | 1,53  |
| Mg | 0,04  | 0,14    | 0,00 | 0,50  |
| Ca | 0,29  | 0,57    | 0,00 | 2,50  |
| Na | 1,64  | 9,15    | 0,00 | 50,96 |
| O  | 23,46 | 7,60    | 0,00 | 31,03 |
| S  | 1,70  | 6,56    | 0,00 | 27,74 |
| W  | 33,94 | 26,24   | 0,99 | 69,07 |
| Sb | 7,82  | 20,60   | 0,00 | 73,22 |
| As | 0,50  | 1,72    | 0,00 | 7,37  |

**Πίνακας 2: Χημική ανάλυση εμπλουτισμένου μεταλλεύματος αντιμονίου του Λαχανά (%)**

**Table 2: Chemical analysis of Sb ore, Lachanas (%)**

|    | Mean  | St.Dev. | Min.  | Max.  |
|----|-------|---------|-------|-------|
| Si | 0,16  | 0,39    | 0,00  | 1,40  |
| Al | 0,21  | 0,53    | 0,00  | 1,95  |
| Fe | 0,00  | 0,00    | 0,00  | 0,00  |
| Mn | 0,00  | 0,00    | 0,00  | 0,00  |
| Mg | 0,00  | 0,00    | 0,00  | 0,00  |
| Ca | 0,00  | 0,00    | 0,00  | 0,00  |
| Na | 0,62  | 1,29    | 0,00  | 3,52  |
| O  | 7,93  | 8,82    | 0,00  | 19,07 |
| S  | 14,75 | 13,90   | 0,00  | 28,27 |
| W  | 0,29  | 0,80    | 0,00  | 2,83  |
| Sb | 75,77 | 4,20    | 71,73 | 83,87 |
| As | 0,14  | 0,37    | 0,00  | 1,26  |
| Sn | 0,10  | 0,44    | 0,00  | 1,97  |

Πίνακας 3: Χημικές αναλύσεις ορυκτών (%): 1: Βολφραμίτης (Φερμπερίτης), 2: Βολφραμίτης με Mn, 3: Αντιμονίτης, 4: Εξαλλοιωμένος βολφραμίτης, 5 & 6: Εξαλλοιωμένος Αντιμονίτης, 7 & 8 & 9: Προϊόντα εξαλλοίωσης βολφραμίτη και αντιμονίτη

Table 3: Microprobe analysis of minerals (%): 1:Wolframite (Ferberite), 2:Wolframite with Mn, 3: Stibnite 4: Altered Wolframite 5 & 6: Altered Stibnite, 7 & 8 & 9: Alteration products of wolframite and stibnite

|    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   |
| Al | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   |
| Fe | 15,91 | 15,50 | BDL   | 33,88 | BDL   | BDL   | 11,59 | BDL   | 50,33 |
| Mn | BDL   | 0,74  | BDL   | 1,53  | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   |
| Mg | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   |
| Ca | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | 2,50  |
| Na | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   |
| O  | 21,70 | 20,90 | BDL   | 25,21 | 16,28 | 16,13 | 30,76 | 15,77 | 27,61 |
| S  | BDL   | BDL   | 27,23 | BDL   | 2,16  | BDL   | BDL   | 0,24  | BDL   |
| W  | 62,38 | 62,46 | BDL   | 39,38 | BDL   | BDL   | 37,49 | 2,83  | 9,73  |
| Sb | BDL   | BDL   | 72,77 | BDL   | 81,56 | 83,87 | 19,79 | 79,18 | 3,51  |
| As | BDL   | 0,40  | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | 6,33  |
| Sn | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | BDL   | 1,97  | BDL   |

Πίνακας 4: Πίνακας συσχέτισης στοιχείων από το μετάλλευμα βολφραμίου  
Table 4: Correlation matrix of chemical components of W ore

|    | Si    | Al    | Fe    | O     | Mn    | Mg    | S     | Ca    | Na    | W     | Sb    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| As | -0,09 | -0,05 | 0,27  | 0,17  | -0,16 | -0,10 | -0,08 | 0,87  | -0,05 | -0,28 | -0,06 |
| Sb | 0,37  | -0,07 | -0,44 | -0,58 | -0,21 | -0,12 | 0,81  | -0,15 | -0,07 | -0,41 |       |
| W  | -0,26 | 0,06  | -0,55 | -0,22 | 0,40  | -0,12 | -0,32 | -0,47 | -0,10 |       |       |
| Na | -0,06 | -0,03 | -0,25 | 0,10  | -0,10 | 0,61  | -0,05 | 0,17  |       |       |       |
| Ca | -0,16 | -0,10 | 0,45  | 0,33  | -0,30 | 0,11  | -0,14 |       |       |       |       |
| S  | -0,08 | -0,05 | -0,34 | -0,82 | -0,15 | -0,09 |       |       |       |       |       |
| Mg | -0,10 | -0,06 | -0,03 | 0,13  | -0,06 |       |       |       |       |       |       |
| Mn | -0,17 | 0,50  | -0,17 | -0,04 |       |       |       |       |       |       |       |
| O  | 0,20  | 0,04  | 0,61  |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Fe | -0,07 | 0,01  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Al | -0,06 |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

Πίνακας 5: Πίνακας συσχέτισης στοιχείων από το μετάλλευμα αντιμονίου  
Table 5: Correlation matrix of chemical components of Sb ore

|    | Si    | Al    | O     | S     | Na    | W     | Sb    | As    |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sn | -0,11 | -0,11 | 0,25  | -0,29 | -0,13 | 0,88  | 0,22  | -0,10 |
| As | 0,70  | 0,74  | 0,16  | -0,12 | 0,37  | -0,14 | -0,28 |       |
| Sb | -0,05 | -0,07 | 0,79  | -0,83 | 0,08  | 0,40  |       |       |
| W  | -0,16 | -0,15 | 0,35  | -0,40 | -0,18 |       |       |       |
| Na | 0,82  | 0,81  | 0,60  | -0,55 |       |       |       |       |
| S  | -0,47 | -0,45 | -1,00 |       |       |       |       |       |
| O  | 0,53  | 0,52  |       |       |       |       |       |       |
| Al | 0,98  |       |       |       |       |       |       |       |

**Πίνακας 6. fCaO ratio, BC ratio = f(ορυκτό, ποσοστό συμμετοχής, θερμοκρασία)**  
**Table 6. fCaO ratio, BC ratio = f(mineral, % addition, temperature)**

| Προστιθέμενο<br>ορυκτό      | Ποσοστό<br>ορυκτού<br>(%) | fCaO ratio       |      |      |      |      |      |      | BC<br>ratio |
|-----------------------------|---------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|-------------|
|                             |                           | Θερμοκρασία (°C) |      |      |      |      |      |      |             |
|                             |                           | 1450             | 1400 | 1350 | 1300 | 1200 | 1100 | 1000 |             |
| –                           | –                         | 1.00             | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00        |
| Βολφραμίτης                 | 0.5                       | 1.39             | 1.38 | 0.79 | 1.18 | 1.27 | 1.14 | 1.23 | 0.86        |
|                             | 1.0                       | 1.37             | 1.17 | 0.79 | 1.18 | 1.55 | 1.08 | 1.15 | 0.86        |
|                             | 1.5                       | 0.93             | 1.02 | 0.79 | 1.12 | 1.44 | 1.05 | 1.11 | 0.91        |
|                             | 2.0                       | 0.94             | 0.77 | 0.53 | 0.92 | 1.36 | 0.97 | 1.01 | 1.03        |
| Βολφραμίτης/<br>Αντιμονίτης | 0.5                       | 0.92             | 0.71 | 0.61 | 0.82 | 1.21 | 0.97 | 0.93 | 1.09        |
|                             | 1.0                       | 0.86             | 0.71 | 0.60 | 0.78 | 1.16 | 0.95 | 0.93 | 1.11        |
|                             | 1.5                       | 0.62             | 0.59 | 0.56 | 0.76 | 1.13 | 0.93 | 0.91 | 1.16        |
|                             | 2.0                       | 0.66             | 0.26 | 0.53 | 0.68 | 0.76 | 0.92 | 0.86 | 1.33        |
| Αντιμονίτης                 | 0.5                       | 1.39             | 0.76 | 0.58 | 0.86 | 1.36 | 0.97 | 0.98 | 1.03        |
|                             | 1.0                       | 0.93             | 0.75 | 0.55 | 0.83 | 1.33 | 0.96 | 0.98 | 1.06        |
|                             | 1.5                       | 0.73             | 0.64 | 0.54 | 0.80 | 1.27 | 0.96 | 0.96 | 1.09        |
|                             | 2.0                       | 0.73             | 0.60 | 0.47 | 0.72 | 1.19 | 0.94 | 0.92 | 1.16        |

## 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων και κυρίως τη γεωλογική έρευνα, τις παρατηρήσεις υπαίθρου και τις χημικές αναλύσεις, προκύπτουν τα κάτωθι:

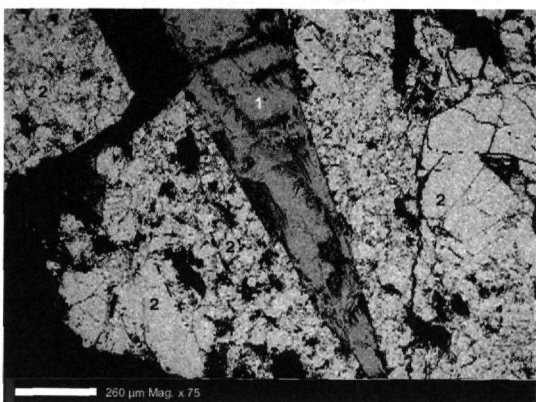
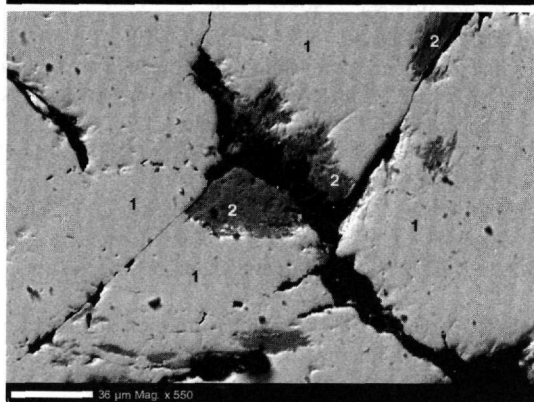
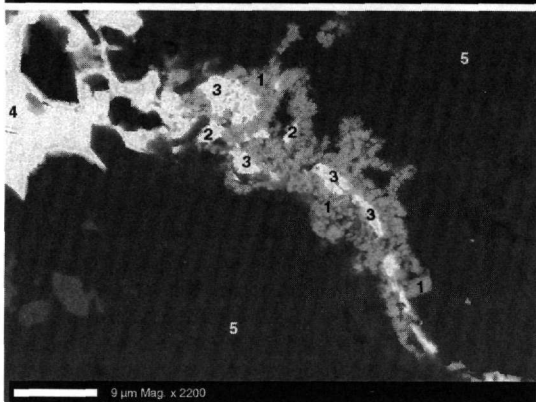
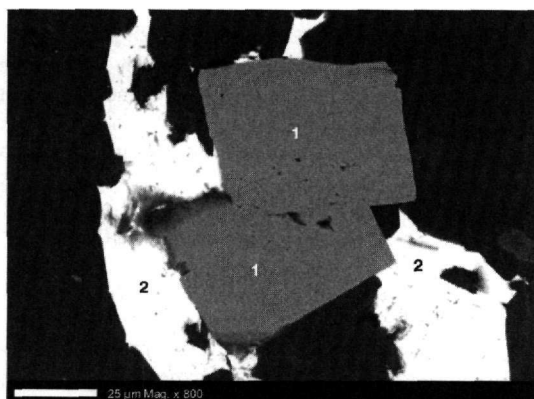
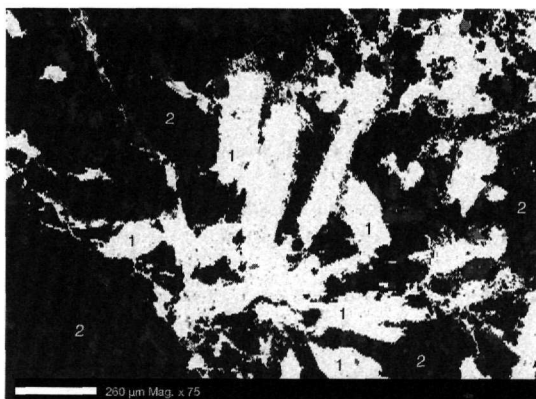
Το μέταλλευμα αντιμονίτη-βολφραμίτη αντιπροσωπεύει ένα από τους γνωστούς χαρακτηριστικούς τύπους μικτών κοιτασμάτων Sb-W. Παρόμοια κοιτάσματα αναφέρονται από περιοχές της Γουατεμάλας, Κίνας και Αλάσκας (Gray et al. 1998, Guillemette and Williams-Jones 1993, Yang and Blum 1999). Εμπλουτισμοί της μεταλλοφορίας Sb-W σε χρυσό δεν εντοπίστηκαν, σε αντιδιαστολή με πολλά γνωστά κοιτάσματα του είδους (Yang and Blum 1999). Το μέταλλευμα του αντιμονίτη γενικά εμφανίζεται πιο συμπαγές και σε σημαντικότερα μεγάλυτερα ποσά σε σχέση με το μέταλλευμα βολφραμίτη. Τόσο ο αντιμονίτης, αλλά κυρίως ο βολφραμίτης έχουν οξειδωθεί μερικώς από κυκλοφορούντα μετεωρικά ή υπόγεια ύδατα, με αποτέλεσμα την μετακίνηση στοιχείων και τον σχηματισμό οξειδίων και άλλων δευτερογενών ορυκτών. Λόγω της εξαλλοίωσης και της μετακίνησης ιόντων στο περιβάλλον, έχουν σχηματισθεί σύνθετα δευτερογενή ορυκτά των Sb-W-O-As. Ο σχηματισμός αυτών των δευτερογενών ορυκτών υποβιβάζει την ποιότητα του υλικού ως προς την τελική τους περιεκτικότητα σε βολφραμίτη και αντιμονίτη. Εν τούτοις η οξείδωση των ανωτέρω μεταλλευμάτων δεν οδηγεί κατ' ανάγκην σε ακατάλληλες προς χρήση πρώτες ύλες ως ευθηκτικά υλικά για την παρασκευή κλίνκερ.

Ιδιαίτερη σημασία θα πρέπει να δοθεί στην ύπαρξη αρσενικού σε μερικά δείγματα αντιμονίτη ή/και βολφραμίτη, το οποίο αν και δεν περιορίζεται από κάποιο κανονισμό για χρήση του σε δομικά υλικά, η παρουσία του είναι γενικά μη επιθυμητή. Αξίζει αν σημειωθεί ότι το αρσενικό συνοδεύει σχεδόν πάντα τα ορυκτά και τα συνθετικά προϊόντα του αντιμονίου. Το Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που χρησιμοποιείται κατά κόρον σαν υλικό πυροπροστασίας σε πλαστικά και υφάσματα σε παγκόσμια κλίμακα, αναφέρονται περιεκτικότητες αρσενικού έως 400ppm (Manfred 2000).

Το φυσικό μίγμα βολφραμίτη/αντιμονίτη και ο αντιμονίτης ευνοούν την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και η θετική αυτή επίδραση ευνοείται με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής τους. Το μίγμα βολφραμίτη/αντιμονίτη είναι αυτό που δείχνει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Τα ανωτέρω ορυκτά, ως πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου, μπορούν να δώσουν προϊόν μειωμένης ενεργειακής κατανάλωσης.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει αποτελέσματα 18μηνιας ερευνητικής εργασίας (ΠΕΝΕΔ 99ΕΔ 568) η οποία έχει ολικώς χρηματοδοτηθεί από την Γενική γραμματεία Έρευνας & Τεχνολογίας και προς την οποία οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους. Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνονται στον Δρ. Σ. Κίλια για τις παρατηρήσεις του επί του κειμένου και στον κ. Ε. Μιχαηλίδη ηλεκτρονικό τεχνικό του Πανεπιστημίου Αθηνών για την βοήθειά του στις ηλεκτρονικές μικροαναλύσεις.



Εικόνα 2: Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Α: Πρισματικοί κρύσταλλοι αντιμονίτη(1) μέσα σε χαλαζία(2). Β: Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη(1) σε σύμφυση με αντιμονίτη(2). Γ: Φλεβίδια ένυδρων οξειδίων του σιδήρου(1) με μικροσκοπικούς κοκκούς αρσеноπυρίτη(2) και σιδηροπυρίτη(3) σε επαφή με αντιμονίτη (4) μέσα σε χαλαζία(5). Δ: Πρώιμο στάδιο εξαλλοίωσης(2) κρυστάλλων βολφραμίτη(1). Ε: Πρισματικός κρύσταλλος αντιμονίτη(1) διεισδύει σε θραυσμένο βολφραμίτη(2). F: Φλεβίδια ένυδρων οξειδίων του σιδήρου και βολφραμίου(1) διασχίζουν ψευδόμορφους κατα βολφραμίτη κρυστάλλους ένυδρων οξειδίων του σιδήρου πτωχούς σε W(2).

Picture 2: Photographs from scanning electron microscope. A: Prismatic stibnite crystals (1) in quartz (2). B: Automorphic crystals of pyrite (1) in adhesion with stibnite (2). C: Small veins of hydrous ferric oxides (1) with small grains of arsenopyrite (2) and pyrite (3) in adhesion with stibnite (4) in quartz (5). D: First stage of weathering (1) of wolframite (2). E: A prismatic stibnite crystal (1) penetrates into fragmented wolframite (2). F: Small veins of hydrous ferric oxides of Fe and W (1) cross-cutting pseudomorphous wolframite-like crystals of hydrous ferric oxides poor in W (2).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ανώνυμος. 1974. Επεξηγηματικό τεύχος του Μεταλλογενετικού Χάρτη 1965, 1:100.000, εκδόσεις Ι.Γ.Ε.Υ., Αθήνα.
- BHATTY, J. I., 1995. Role of minor elements in cement manufacture and use. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A.
- BUCCHI R., 1981. Features on the role of minor compounds in cement clinker. Part I, World Cement Technology, 12, pp.210-231
- CHOVAN, M., HURAI, V., SACHAN, H. K., KANTOR, J. 1995. Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralisation at Dubrava (Nizke Tatry Mts, western Carpathians). Mineralium-Deposita, 30(1), pp 48-54.
- ΔΗΜΟΥ Ε. 1989. Αυτοφυή μέταλλα σε πετρώματα-μεταλλοφορίες της Ελλάδος και η σημασία τους. Δελτίο ΕΓΕ, Τόμος XXIII/2, σ. 207-223.
- GRAY J.E., GENT C.A., SNEE L.W., THEODORAKOS P.M. 1998. Age, isotopic, and geochemical studies of the Fortyseven creek Au-As-Sb-W prospect and vicinity, southwestern Alaska. US-Geological-Survey-Professional-Paper, (1595): 17-29.
- GUILLEMETTE N., WILLIAMS-JONES A. E. 1993. Genesis of the Sb-W-Au deposits at Ixtahuacan, Guatemala: evidence from fluid inclusions and stable isotopes. Mineralium-Deposita. 28(3), pp 167-180.
- KATYAL N. K., PARKASH R., ALHUWALIA S. C., SAMUEL G., 1999. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate, Cem Concr Res, 29 (2), pp. 355-359
- KOCKEL F., MOLAT H. ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ Π. & ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ Κ. 1970. Γεωλογικός χάρτης 1:50.000, ΦΥΛΛΟ ΛΑΧΑΝΑΣ, ΙΓΜΕ, ΑΘΗΝΑ.
- KOLOVOS K, TSIVILIS S., KAKALI G., 2000. The Effect of Foreign Ions on the Reactivity of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system. Part I: Anions, Cement and Concrete Research, accepted for publication.
- MANFRED W., 2000. Mineral flame-retardants. Overview and future trends. Industrial Minerals N° 389, p. 19-27.
- MURRAY C.G., 1987. Tectonic evolution and metallogenesis of the New England Fold Belt, eastern Australia. Pacific Rim International Congress 1987, Gold Coast, Queensland, Australia. Proceedings, Australasian Institute of Mining & Metallurgy (Editor), p. 353-358.
- NTONTOΣ Α. 1979α. Αντιμόνο. Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος. Εκδόσεις Συνδέσμου μεταλλευτικών Επιχειρήσεων. Αθήνα. σελ. 263-266.
- NTONTOΣ Α. 1979β. Βολφράμιο. Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος. Εκδόσεις Συνδέσμου μεταλλευτικών Επιχειρήσεων. Αθήνα. σελ. 275-276.
- ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΣ Γ.Μ., 1958. Η γένεσις των Βολφραμιούχων και Αντιμονιούχων κοιτασμάτων της περιοχής Λαχανά εν τη Κεντρική Μακεδονία. Annales Geologique des Pays Hellenique, V. 9, σελ. 227-241.
- PEDERSEN J.L. AND STENDAL H. 1987. Geology and geochemistry of tungsten-antimony vein mineralization on Ymers O, East Greenland. IMM Transactions-B, V. 96, p. B31-B36.
- PROTANO G., RICCOBONO F. 1997. Antimony and arsenic contents in fresh waters and stream sediments of the Monti Romani area (southern Tuscany, Italy). Mineralogica et Petrographica Acta., 40(-): 213-226.
- ΤΣΙΜΑΣ Σ. ΚΑΙ ΤΣΙΒΙΑΔΗΣ Σ. 2001. Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου, ΕΜΠ, Αθήνα, 123 σελ.
- YANG S.X AND BLUM N., 1999. A fossil hydrothermal system or a source-bed in the madiyi Formation near the Xiangxi Au-Sb-W deposit, NW Hunan, PR China. Chemical Geology, V. 155 (1-2), p. 151-169.
- ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ Α. 1981. Ορυκτολογική και πετρολογική μελέτη των αμφιβολιτικών πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής Μάζας. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 231 σελ.