

Μέθοδοι έρευνας Ορυκτών και Πετρωμάτων



Ιωάννης Ηλιόπουλος
Τμήμα Γεωλογίας

Πάτρα
2026

Τροποποιημένο από διαφάνειες:
Δρ. Χρήστος Κανελλόπουλος
2017 (Πρόγραμμα ΑΑΔΕ, ΕΣΠΑ)



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2014-2020
ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη

Συλλογή δειγματος

In situ

Χημική

Ορυκτολογική/Πετρολογική

Μακροσκοπική παρατήρηση

Στην ύπαιθρο
(Λούπα, ψηφιακό
μικροσκόπιο τύπου
Dinolite)

Στο εργαστήριο
(Λούπα,
στερεοσκόπιο)

In situ
χημική ανάλυση
(portable XRF)

Κονιοποίηση

Χημική ανάλυση

Για κύρια στοιχεία
(XRF, ICP-OES/-
AES κτλ)

Για ιχνοστοιχεία
(AAS, ICP-MS,
INAA, LA-ICP-MS
κτλ)

Κονιοποίηση

Περιθλασιομετρία
ακτίνων X (XRD)

Δημιουργία
Παρασκευασμάτων
(Πετρογραφικά και
Μεταλλογραφικά)

Οπτική
μικροσκοπία,
-CL, RAMAN

Μικροανάλυση
(-EDS, -WDS,
QEMSCAN)

Ηλεκτρονική
μικροσκοπία
(SEM, -CL, TEM)

Δημιουργία
Παρασκευασμάτων
Ρευστών
Εγκλεισμάτων

Οπτική μικροσκοπία
- Πετρογραφία, -CL

Μετρήσεις σε
θερμοτράπεζα

Αναλύσεις PE
(RAMAN, LA-ICP-
MS)

Βασικές πληροφορίες για την ανάλυση γεω-υλικών ...



Μονάδες & μετατροπές

1 % = 10.000 ppm = 10.000.000 ppb

1 ppm = 1.000 ppb

1 ppm (parts per million) = 1000 mg/L ή 1000 mg/Kg

1 ppb (parts per billion) = 1000 µg/L ή 1000 µg/Kg

SOS

■ Oxides Conversion Factors

ELEMENT	CONVERSION FACTOR	OXIDE
Al	1.889	Al ₂ O ₃
Ba	1.669	BaSO ₄
	1.116	BaO
Be	2.775	BeO
C	3.666	CO ₂
	1.399	CaO
Ca	2.497	CaCO ₃
	1.461	Cr ₂ O ₃
F	2.055	CaF ₂
	1.266	FeO
Fe	1.430	Fe ₂ O ₃
	1.205	K ₂ O
K	1.658	MgO
	3.468	MgCO ₃
Mg	1.291	MnO
Mn	1.348	Na ₂ O
Na	1.431	Nb ₂ O ₅
Nb	1.273	NiO
Ni	2.291	P ₂ O ₅
P	1.077	PbO
Pb	1.094	Rb ₂ O
Rb	2.497	SO ₃
	2.996	SO ₄
S	2.139	SiO ₂
Si	1.270	SnO ₂
Sn	1.185	SrO
Sr	1.221	Ta ₂ O ₅
Ta	1.138	ThO ₂
Th	1.668	TiO ₂
Ti	1.179	U ₃ O ₈
U	1.785	V ₂ O ₅
V	1.261	WO ₃
W	1.270	Y ₂ O ₃
Y	1.244	ZnO
Zn	1.351	ZrO ₂
Zr		

Μονάδες & μετατροπές

Gold Conversion Factors

1 ppb	0.001 g/tonne
1 ppm	1 g/tonne
1 oz/ton	34.286 grams/tonne
1 gram/tonne	0.0292 oz/ton
1 gram/m ³	0.0421oz/yd ³

Grain Size (Diameter)

Gravel	2 to 4 mm
Sand	63 μm - 2 mm
Silt	4-63 μm
Clay	<4 μm

Common Tyler Sieve Sizes

Mesh	Aperature (μm)
10	1,680
20	841
35	420
60	250
80	177
100	149
150	105
170	88
200	74
250	63
270	53
325	44
400	37

Περιεκτικότητα στοιχείου στόχου στο κοίτασμα ⇔ Περιεκτικότητα ορυκτού ανάκτησης στο κοίταγμα

Παραδείγματος χάριν

Αν το κοίτασμα έχει 1% Pb

<=>

1.15% γαληνίτη (PbS)

Ore Content

1% Cu	2.89% CuFeS ₂ (chalcopyrite)
1% Mo	1.67% MoS ₂ (molybdenite)
1% Pb	1.15% PbS (galena)
1% U	1.18% U ₃ O ₈ (pitchblende)
1% W	1.26% WO ₃ (scheelite)
1% Zn	1.49% ZnS (sphalerite)
1% Fe	2.15% FeS ₂ (pyrite)
1% Fe	1.57% FeS (pyrrhotite)
1% Fe	1.38% Fe ₃ O ₄ (magnetite)
0.1% U ₃ O ₈	2 lbs/ton U ₃ O ₈

<http://acmelab.com/>

Πως το υπολογίζουμε:

Ατομικά βάρη

Pb = 207.2 και

PbS = 207.2 + 32 = 239

(Pb) - 207.2 -> 1%

(PbS) - 239 -> x?

x = 1.15%

Αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος



<https://www.911metallurgist.com/blog/vein-mineral-deposits>



<https://phys.org/news/2012-12-ore-deposits.html>

Κοινοποίηση

SOS

**Το δείγμα
πρέπει να
είναι όσο πιο
αντιπροσω-
πευτικό
γίνεται!!!**

*Στην βιομηχανία τα
δείγματα για την
μελέτη
κοιτασμάτων είναι
της τάξης 2 - 20 Kg.*



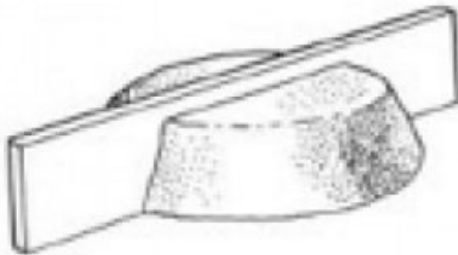
Ομογενοποίηση



Grain mixed and coned



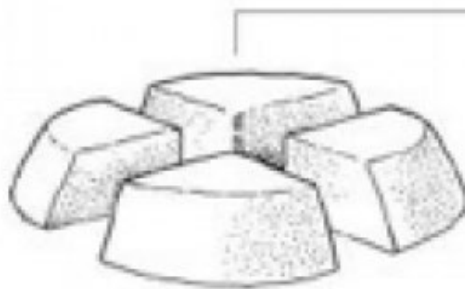
Cone flattened for quartering



First division



Second division



Opposite quarters taken for mixing and forming



The reduced sample

Επιμολύνσεις κατά την κονιοποίηση

Pulverization Contaminants Added

(amount added depends on hardness of material and particle size required)

Mill Type	Contaminant Added
Mild Steel (best choice)	Fe (up to 0.2%)
Hardened Steel	Fe (up to 0.2%), Cr (up to 200 ppm), trace Ni, Si, Mn and C
Ceramic	Al (up to 0.2%), Ba, trace REE
Tungsten Carbide	W (up to 0.1%), Co, C, Ta, Nb and Ti
Agate	Si (up to 0.3%), Al, Na, Fe, K, Ca, Mg, Pb

Κοσκίνισμα

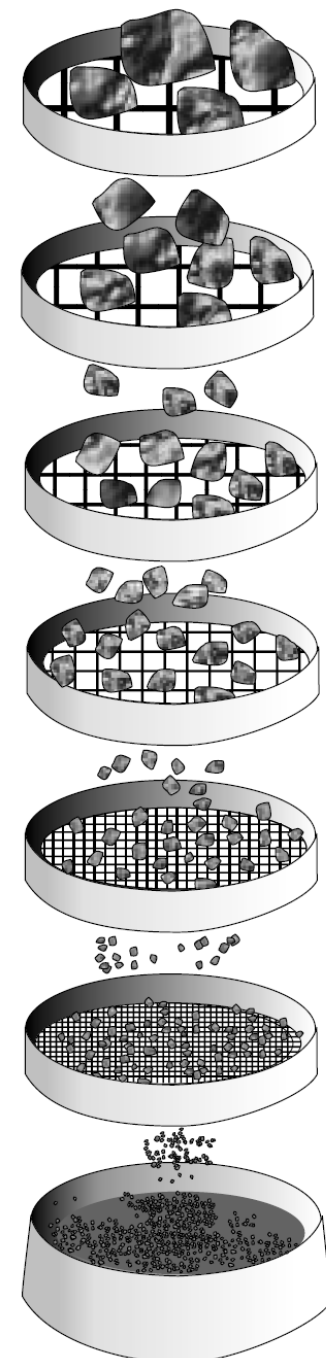


Grain Size (Diameter)

Gravel	2 to 4 mm
Sand	63 μm - 2 mm
Silt	4-63 μm
Clay	<4 μm

Common Tyler Sieve Sizes

Mesh	Aperature (μm)
10	1,680
20	841
35	420
60	250
80	177
100	149
150	105
170	88
200	74
250	63
270	53
325	44
400	37



Boulders

Cobbles

Gravel

Sand

Clay and silt

Χημικές αναλύσεις γεω-υλικών και μεταλλευμάτων....



Increasing Strength →

Distilled H₂O

→ Bioleach⁵
→ Enzyme Selective
→ Extraction⁵

→ **EDTA**

→ Ionic Leach¹, MIG⁵

→ Terra Leach²

→ Magnesium Chloride

→ MMI³



Stronger extractions dissolve more of the endogenic component. This can overwhelm the subtle exogenic signal.

→ **Aqua Regia**

→ **4- Acids**

→ **Fusion**

Τροποποίηση από <http://www.actlabs.com/>

Selective Extractions

Selective Extractions (SE) are a cost-effective method of finding blind mineralization through deep cover such as exotic overburden, lake beds, barren bedrock, or younger volcanic rocks. Very subtle trace element signatures have been added to soil above mineralization by elements migrating to the surface through a variety of mechanisms. Some traps for these signatures include Mn oxides, clay, carbonates, and organic material. Varieties of Selective Extractions target different trap types to release the signal of mineralization. A weaker leach is required to isolate the signal of blind mineralization from that of the overburden. Conventional partial leaches, like aqua regia extraction-ICP, extract metals from sulphides, oxides and silicates. This provides a partial composition of the overburden which will contaminate the signal of the buried mineralization. Pattern recognition is the key to proper interpretation of SE data, since anomaly patterns can be different from conventional geochemical data. Selective extractions have been shown to work effectively in both acidic and alkaline environments, and have been used successfully in desert, tropical, glacial and permafrost terrains.

Enzyme Selective Extraction (ESE) is one of the most discriminating of the selective analytical extractions in use today. This selective extraction targets amorphous mixed oxide coatings. By selectively removing the amorphous manganese dioxide from these coatings, the mixed oxide coatings collapse, releasing trapped trace elements. At this time, the greatest depth of penetration of ESE for a mineral deposit is greater than 800 metres.

Bioleach uses technology proprietary to Actlabs. Through years of research by Actlabs, supported by CAMIRO (Canadian Mining Research Organization) with our SGH technology, it has been proven that microbiological processes are exceptionally important. Electrochemical Redox cells mobilize metals from the mineral deposit to the surface which become adsorbed on soil particles and create unique surficial conditions that bacteria then feed upon. Bioleach digests bacteria and their proteins from the collected surficial samples to analyze for the elements related to the blind mineralization.

MIG (Mobile Ion Geochemistry) isolates the chemically active metal ions which were loosely adsorbed to soil particles. This is a weak leach that uses a solution of organic and inorganic compounds to extract target elements.

Digestion (πέψη, διαλυτοποίηση)

- ▶ Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ)
 - carbonates removed without destroying silicates
 - better grain-size
- ▶ Aqua regia = mixture of concentrated hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) Typical ratio: 3 : 1 (HCl : HNO₃) by volume
 - metals, sulfides, oxides, many silicates (partially), organic matter (oxidation by HNO₃)
- ▶ 4-acid digestion: strong near-total digestion method using a mixture of four concentrated acids: HCl + HNO₃ + HF + HClO₄ (hydrochloric + nitric + hydrofluoric + perchloric acid)
 - This is one of the most aggressive wet-digestion procedures used for near-total dissolution of geological materials
- ▶ Fusion
 - Typical fluxes: Li₂B₄O₇ (lithium tetraborate), LiBO₂ (lithium metaborate), mixture of both (very common), Na₂CO₃ (older method), K₂S₂O₇ (for special cases)
 - Temperature: ~950–1100 °C
 - Containers: Pt–Au crucibles, graphite (sometimes), zirconia (rare)

Method	Total?	Silicates	REE	Typical use
Aqua regia	no	partial	poor	env., soils
4-acid	near-total	yes	good	geochem
HF digestion	near-total	yes	good	ICP
Fusion	total	yes	excellent	XRF / provenance
EDTA	selective	no	no	extraction

Χημικές αναλύσεις γεω-υλικών ...

Γενικά περί υγρών διαλυτοποιήσεων ...

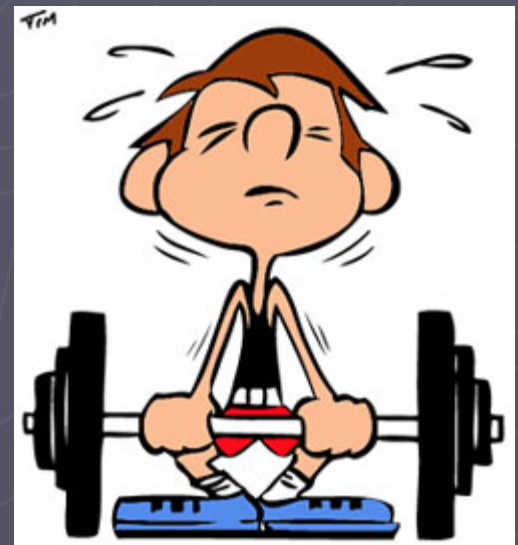


- ▶ **Οι υγρές αναλυτικές τεχνικές απαιτούν την διαλυτοποίηση των στερεών δειγμάτων με χρήση οξέων.**
- ▶ Η ακριβής διαδικασία που ακολουθείται σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από το είδος του δείγματος, τα χημικά στοιχεία που θα προσδιοριστούν και τα επίπεδα της συγκέντρωσής τους.
- ▶ Ανάλογα με το στόχο της χημικής ανάλυσης και τη σύσταση των δειγμάτων, η διαλυτοποίηση των γεωλογικών υλικών (πετρώματα, εδάφη, ιζήματα) μπορεί να είναι εκλεκτική - μερική, ή ολική.

- ▶ Στις περιβαλλοντικές μελέτες ο στόχος είναι να επιλεγεί μια μέθοδος που να διευκολύνει τη διαφοροποίηση των γεωχημικών ανωμαλιών (geochemical contrast) από την τιμή του γεωχημικού πλαισίου.
- ▶ Σε πολλές γεωχημικές έρευνες, καλύτερο contrast μπορεί να επιτευχθεί με εκλεκτική εξαγωγή μόνο ορισμένων μορφών του στοιχείου, παρά με εξαγωγή του ολικού περιεχομένου του στοιχείου.

► Δύο γενικές κατηγορίες διαλυτωποίησης:

- **ισχυρή όξινη προσβολή:** απελευθερώνονται στοιχεία που συγκρατούνται στο πλέγμα πρωτογενών πυριτικών ορυκτών (ολική διαλυτοποίηση με ισχυρά οξέα και σύντηξη).
- **ασθενή προσβολή οξέων:** απελευθερώνονται στοιχεία προσροφημένα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών, οξειδίων Fe/ Mn, ή οργανικής ύλης



Χημικές αναλύσεις γεω-υλικών ...

Είδη διαλυτοποιήσεων ...



Ολική διαλυτοποίηση

► Χρησιμοποιείται συνήθως σε κοιτασματολογικές έρευνες.

► Περιλαμβάνει

- νιτρικό οξύ (HNO_3)
- υδροφθορικό οξύ (HF)
- υπερχλωρικό οξύ (HClO_4)



► Η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την οξείδωση της οργανικής ύλης με χρήση νιτρικού οξέος (HNO_3) και ακολούθως θέρμανση με υδροφθορικό οξύ (HF) ή μίγμα νιτρικού (HNO_3), υπερχλωρικού (HClO_4) και υδροφθορικού οξέων (HF).

Ολική διαλυτοποίηση

- ▶ Πραγματοποιείται προσβολή του πυριτικού πλέγματος των ορυκτών και η απελευθέρωση όλων των συστατικών τους στο διάλυμα.
- ▶ Η περίσσεια του πυριτίου απομακρύνεται από το δείγμα υπό τη μορφή του αερίου SiF_4 .
- ▶ Ορισμένα ανθεκτικά ορυκτά, όπως ο **βαρίτης** και το **ζιρκόνιο** δεν διαλύονται πλήρως.



Ολική διαλυτοποίηση

► ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ:

- Χρησιμοποιούνται χωνευτήρια από **Teflon** και ποτέ σε υάλινα σκεύη τα οποία προσβάλλονται από το HF.
- Όταν οι στόχοι της ανάλυσης περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό πτητικών χημικών στοιχείων, π.χ. As, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κλειστά δοχεία ώστε να αποφεύγεται η διαφυγή τους από το δείγμα.
- δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε σουλφίδια απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες (>120 °C) για την ολική διαλυτοποίησή τους (βλ. χρήση αυτόκλειστων).



Σύντηξη

► Για τον προσδιορισμό των σπανίων γαιών και του πυριτίου απαιτείται σύντηξη.

► Αρχικά πραγματοποιείτε αποβολή του νερού από το δείγμα με θέρμανση στους 105 °C, έπειτα πραγματοποιείται σύντηξη με θερμό μίγμα μεταβορικό ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) / τετραβορικό λίθιο (LiBO_2) στους 1050 °C.

► Το προϊόν της σύντηξης είναι ένα ομογενές, άμορφο, στερεό διάλυμα, το οποίο στη συνέχεια διαλυτοποιείται με την επίδραση αραιών οξέων και οδηγείται για ανάλυση.



The Katan X-600 fluxer is the next generation in electric fusion offering new enhanced features for unparalleled results. Our fluxers combine exceptional fusion accuracy with all the advantages of electric power combined with speed, simplicity and a robust design for the experienced or novice user.

- ① High performance furnace
 - Heating elements impervious to flux
 - No exposed metal in furnace
 - Heats up quickly
- ② Integrated auto-locking safety shield protects the user during the fusion process.
- ③ Low noise level during heating, melting and standby.
- ④ Easy clean, ceramic mold holders inert to flux. Mold holder system is user-configurable to 30, 32, 35 or 40mm molds.
- ⑤ Extraction chimneys allows for direct ventilation of halogens from each crucible position.
- ⑥ Control panel is adjustable to user's height and features a USB connection for firmware updates.

- VOLTAGE: 205-250 VAC single phase
- FREQUENCY: 50-60 Hz
- MAXIMUM POWER: 4000 W
- BREAKER: built in (20A)
- WEIGHT: 95 kg / 210 lbs
- HEIGHT: 56 cm / 22"
- WIDTH: 105 cm / 41"
- DEPTH: 69 cm / 27"



Μερική διαλυτοποίηση

- ▶ **Βασιλικό Νερό (*aqua regia*):** διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού (HCl) και νιτρικού οξέος (HNO₃) σε αναλογία 3 : 1.
- ▶ $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$
- ▶ Διαλύει τα ακόλουθα:
 - σουλφίδια
 - οξείδια του σιδήρου
 - απατίτη
 - οξείδια του ουρανίου
 - οξείδια του μολυβδαινίου
 - έχει περιορισμένη δράση επί των πυριτικών ενώσεων.



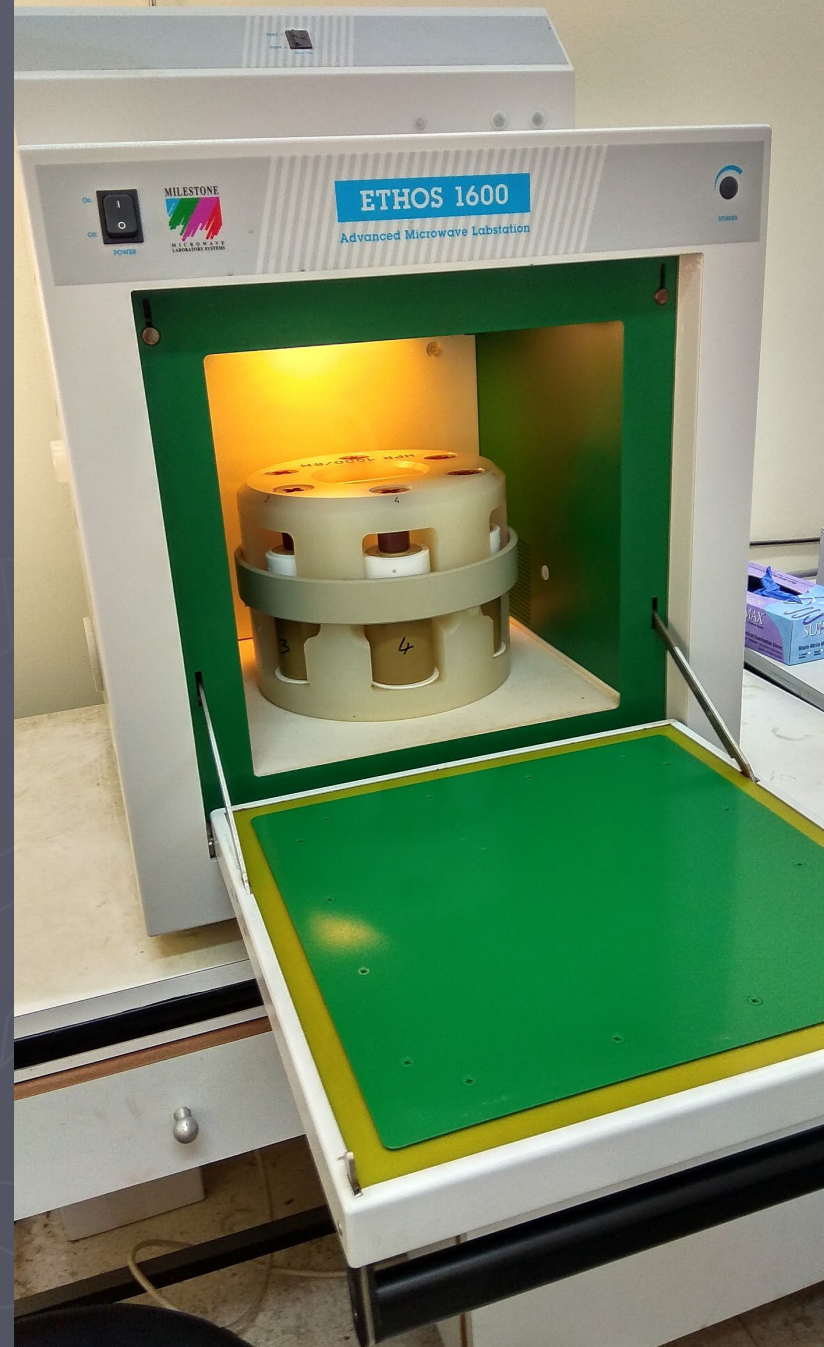
Μερική διαλυτοποίηση

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ:

Το *βασιλικό νερό* είναι ακατάλληλο για διαλυτοποιήσεις δειγμάτων με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ύλης.

- ▶ Τέτοια δείγματα πρέπει να πυρώνονται πριν την επίδραση των οξέων.
- ▶ Μέταλλα τα οποία βρίσκονται στο πλέγμα των πυριτικών ορυκτών μένουν ανέπαφα στο στερεό υπόλειμμα.





Εκλεκτική εκχύλιση

- ▶ Χρησιμοποιείται για την απελευθέρωση συγκεκριμένων χημικών στοιχείων στο διάλυμα και αφήνει στερεό υπόλειμμα.
- ▶ Συνήθως περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια, στα οποία επιδρούμε στο στερεό δείγμα αρχικά με ασθενή οξέα και στην εξέλιξη της διαδικασίας με ολοένα και ισχυρότερα αντιδραστήρια.
- ▶ Η μέθοδος δίνει πληροφορίες για τη δυνητική βιοδιαθεσιμότητα των στοιχείων, μέσω του προσδιορισμού της ικανότητας απόσπασής και διύλισής τους με ειδικά χημικά αντιδραστήρια που επιδρούν επιλεκτικά στις στερεές φάσεις του αναλυόμενου υλικού.

Ζύγιση 1.0 g δείγματος

Προσθήκη 8 ml 1M MgCl₂ (pH 7.0), συνεχής ανάδευση για 60' σε θερμοκρασία δωματίου

Φυγοκέντριση

Εκπύωμα 1
Προσροφημένο κλάσμα [απταλλάξιμη φάση]

Κλάσμα διαλύματος 4 ml

Υπόλειμμα 1

Προσθήκη 8 ml 1M NaOAc (pH 5.0), συνεχής ανάδευση για 5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου

Φυγοκέντριση

Εκπύωμα 2
Ανθρακικά και ειδικά προσροφημένο κλάσμα [ανθρακική φάση]

Κλάσμα διαλύματος 1 ml

Υπόλειμμα 2

Προσθήκη 20 ml 0.04M NH₃ OH.HCl εντός 25% (v/v) HOAc, περιοδική ανάδευση για 6 ώρες σε θερμοκρασία 96°C. Ακόλουθη αραιώση του εκπυώματος με 20 ml απεσταγμένου νερού και συνεχής ανάδευση για 10'.

Φυγοκέντριση

Εκπύωμα 3
Οξείδια Fe, Mn [αναγωγή φάση]

Κλάσμα διαλύματος 15 ml

Υπόλειμμα 3

Προσθήκη:
α) 5 ml 30% H₂O₂ (pH 2.0 με HNO₃) σταδιακή θέρμανση στους 85°C για 2 ώρες με περιοδική ανάδευση.
β) 3 ml 30% H₂O₂ (pH 2.0 με HNO₃) σταδιακή θέρμανση στους 85°C για 3 ώρες με περιοδική ανάδευση.
Ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου.
γ) 5 ml 3.2M NH₄OAc εντός 20% (v/v) HNO₃. Ακόλουθη αραιώση του εκπυώματος με 20 ml απεσταγμένου νερού και συνεχής ανάδευση για 30'.

Φυγοκέντριση

Εκπύωμα 4
Οργανικές/θειούχες ενώσεις [αξιδόσημη φάση]

Κλάσμα διαλύματος 15 ml

Υπόλειμμα 4

Προσθήκη : α) 5 ml HNO₃ και θέρμανση μέχρι ξήρανση στους 80'
β) 5 ml HF + 4ml HClO₄ + 1ml HNO₃ και θέρμανση στους 120°C μέχρι να απομείνει μια γέλη
γ) Προσθήκη 6 ml αραιού HNO₃, 0.06M (1ml HNO₃ και 5ml απεσταγμένο νερό με πιπέτα)

Φυγοκέντριση

Εκπύωμα 4
Υπολειμματικό κλάσμα (πορτικές ενώσεις) [υπολειμματική φάση]

Μεθοδολογία διαδοχικής εκχύλισης χημικών στοιχείων (Li and Thornton, 2001).

Χημικές αναλύσεις γεω-υλικών ...

Τί είδους διαλυτοποίηση χρειάζομαι?

*Τί εύρος συγκεντρώσεων θέλω να μετρήσω
(*lower και upper detection limit*)?*

*Άρα τί όργανα ανάλυσης πρέπει να
χρησιμοποιήσω?*




Increasing Strength →

Distilled H₂O

→ Bioleach⁵
→ Enzyme Selective
→ Extraction⁵

→ **EDTA**

 Stronger extractions dissolve more of the endogenic component. This can overwhelm the subtle exogenic signal.

→ Ionic Leach¹, MIG⁵

Αν θέλω να μετρήσω στοιχεία προσροφημένα στην επιφάνεια ορυκτών, οξειδίων, οργανικής ύλης -> ασθενής προσβολή

Αν θέλω να μετρήσω στοιχεία που βρίσκονται στο πλέγμα πυριτικών ορυκτών -> ισχυρή προσβολή

→ Terra¹

→ Magnesium Chloride

→ MMI³

→ **Aqua Regia**

→ **4- Acids**

→ **Fusion**

Τροποποίηση από <http://www.actlabs.com/>

Selective Extractions

Selective Extractions (SE) are a cost-effective method of finding blind mineralization through deep cover such as exotic overburden, lake beds, barren bedrock, or younger volcanic rocks. Very subtle trace element signatures have been added to soil above mineralization by elements migrating to the surface through a variety of mechanisms. Some traps for these signatures include Mn oxides, clay, carbonates, and organic material. Varieties of Selective Extractions target different trap types to release the signal of mineralization. A weaker leach is required to isolate the signal of blind mineralization from that of the overburden. Conventional partial leaches, like aqua regia extraction-ICP, extract metals from sulphides, oxides and silicates. This provides a partial composition of the overburden which will contaminate the signal of the buried mineralization. Pattern recognition is the key to proper interpretation of SE data, since anomaly patterns can be different from conventional geochemical data. Selective extractions have been shown to work effectively in both acidic and alkaline environments, and have been used successfully in desert, tropical, glacial and permafrost terrains.

Enzyme Selective Extraction (ESE) is one of the most discriminating of the selective analytical extractions in use today. This selective extraction targets amorphous mixed oxide coatings. By selectively removing the amorphous manganese dioxide from these coatings, the mixed oxide coatings collapse, releasing trapped trace elements. At this time, the greatest depth of penetration of ESE for a mineral deposit is greater than 800 metres.

Bioleach uses technology proprietary to Actlabs. Through years of research by Actlabs, supported by CAMIRO (Canadian Mining Research Organization) with our SGH technology, it has been proven that microbiological processes are exceptionally important. Electrochemical Redox cells mobilize metals from the mineral deposit to the surface which become adsorbed on soil particles and create unique surficial conditions that bacteria then feed upon. Bioleach digests bacteria and their proteins from the collected surficial samples to analyze for the elements related to the blind mineralization.

MIG (Mobile Ion Geochemistry) isolates the chemically active metal ions which were loosely adsorbed to soil particles. This is a weak leach that uses a solution of organic and inorganic compounds to extract target elements.

► Μείγμα πυκνών, ισχυρών οξέων (HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4) εν θερμώ διαλυτοποιεί:

- Fe-Mn οξειδία,
- αργιλικά ορυκτά,
- ανθρακικά και
- μερικά πυριτικά(ολιβίνη)

***Σημείωση 1:** τα ιχνοστοιχεία σε πυρόξενους και αμφίβολουσ απελευθερώνονται μερικώς.*

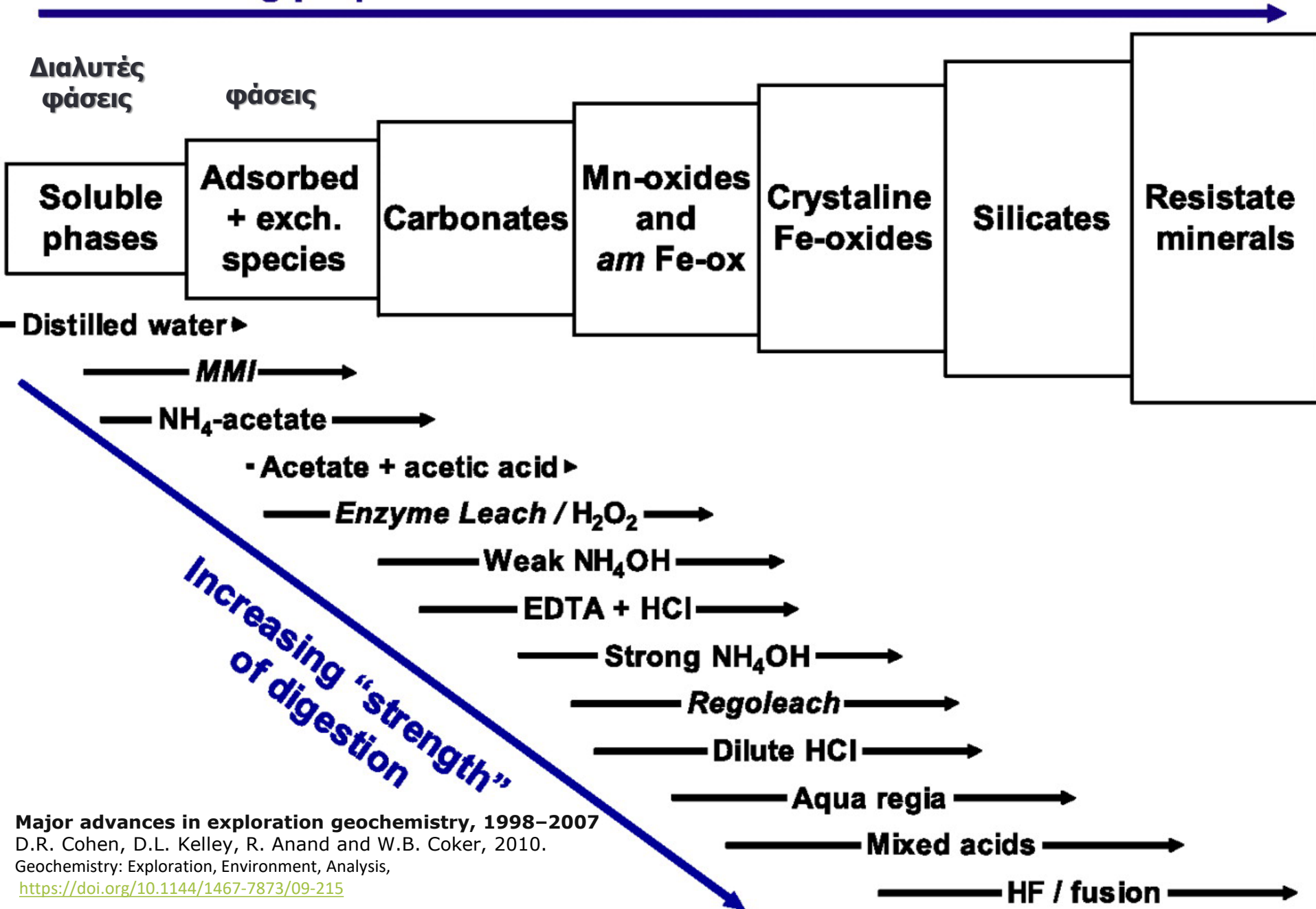
► Πλήρη καταστροφή των πυριτικών ορυκτών και πολλών άλλων ορυκτών επιτυγχάνω με χρήση **HF** και άλλων οξέων εν θερμό.

***Σημείωση 2:** προσοχή γιατί το HF διαβρώνει το γυαλί -> χρησιμοποιώντας χωνευτήρια Teflon.*

***Σημείωση 3:** μεγάλη ΠΡΟΣΟΧΗ στην χρήση HF, γιατί προκαλεί αναισθητοποίηση των κυττάρων και δεν εξουδετερώνεται πλήρως με το νερό.*

***Σημείωση 4:** Στοιχεία όπως As, Sb, Cr, Se, Mn, Re, Ge, Mo και άλλα μπορεί να χαθούν κατά τη διαλυτοποίηση με υπερχλωρικό οξύ HClO_4 .*

Increasing proportion of total mineral + metal content dissolved



Χημικές αναλύσεις γεω-υλικών ...

Τί είδους διαλυτοποίηση χρειάζομαι?

*Τί εύρος συγκεντρώσεων θέλω να μετρήσω
(*lower και upper detection limit*)?*

*Άρα τί όργανα ανάλυσης πρέπει να
χρησιμοποιήσω?*



Πρακτική προσέγγιση - Κόστος – Lower Detection Limit (LDL) – Upper Detection Limit (UDL)

- Πόσα χημικά στοιχεία θέλω να αναλύσω?
- Πόσο χαμηλές συγκεντρώσεις θέλω να μετρήσω (LDL)?
- Πόσο υψηλές συγκεντρώσεις θέλω να μετρήσω (UDL)?
- Κόστος (*Μέθοδοι που μετράνε ένα στοιχείο κάθε φορά π.χ. έχουν υψηλότερο κόστος αν θέλω να μετρήσω πολλά στοιχεία*)
- Υπάρχει 1 μέθοδος που να με καλύπτει ή πρέπει να κάνω συνδυασμό μεθόδων?

Table 2: Simplified comparison of ICP-MS, ICP-OES, Flame AAS, GF-AAS

	ICP-MS	ICP-OES	Flame AAS	GF-AAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	all elements 2-6 min	5-30 elements /min	15 seconds/ element	4 min/element
Linear dynamic range	10 ⁵ (10 ⁶ with range extension)	10 ⁴ to 10 ⁸	10 ³	10 ²
Precision:				
Short term (in-run)	1-3%	0.3-1%	0.1-1%	1-5%
Long term (4hrs)	< 5% *	< 3% *		
Isotopes	yes	no	no	no
Dissolved solids max. concentration	0.1-0.4	1-30	0.5-3	> 30
No. of elements	> 75	> 75	> 68	> 50
Sample usage	low	low	very high	very low
Semi-quant analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Routine operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended operation	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high

* Precision improves with use of internal standards

AAS, GF-AAS
VS
ICP-OES
VS
ICP-MS

AAS, GF-AAS
VS
ICP-OES
VS
ICP-MS

Comparison of detection limits in µg/L at 3 sigma

Element	ICP-MS	ICP-OES	Flame AAS	GF-AAS
As	<0.050	<5	<500	<1
Al	<0.010	<0.5	<50	<0.5
Ba	<0.005	<0.05	<50	<1.5
Be	<0.050	<0.05	<5	<0.05
Bi	<0.005	<5	<100	<1
Br *	ND	<100	ND	ND
Cd	<0.010	<0.5	<5	<0.03
Cl *	ND	<200	ND	ND
Ce	<0.005	<5	<200000	ND
Co	<0.005	<1	<10	<0.5
Cr	<0.005	<1	<10	<0.15
Cu	<0.010	<1	<5	<0.5
Gd	<0.005	<5	<4000	ND
Ho	<0.005	<1	<80	ND
I	ND	<10	ND	ND
In	<0.010	<20	<80	<0.5
La	<0.005	<0.05	<4000	ND
Li	<0.020	<1	<5	<0.5
Mn	<0.005	<0.1	<5	<0.06
Ni	<0.005	<1	<20	<0.5
Pb	<0.005	<5	<20	<0.5
Se	<0.10	<5	<1000	<1.0
Tl	<0.010	<5	<40	<1.5
U	<0.010	<20	<100000	ND
Y	<0.005	<0.5	<500	ND
Zn	<0.02	<0.5	<2	<0.01

* Only possible with far UV capable spectrometers (<155nm)

ICP-MS, ICP-OES, Flame AAS: Detection limits defined with 3 standard deviations

GF-AAS: Sensitivity (0.0044 absorbance) measured with 20 µL

ND ■ not determined

XRF

ICP-ES

ICP-MS

AAS

ELEMENT	DETECTION LIMIT	UPPER LIMIT
Iron Ore Standard suite, 11 elements		
SiO ₂	0.01 %	100.0 %
Al ₂ O ₃	0.01 %	100.0 %
Fe	0.01 %	75.0 %
CaO	0.01 %	50.0 %
MgO	0.01 %	50.0 %
K ₂ O	0.01 %	15.0 %
MnO	0.01 %	50.0 %
TiO ₂	0.01 %	20.0 %
P	0.001 %	10.0 %
Cr	0.001 %	10.0 %
LOI	0.1 %	100.0 %
Iron Ore Extended suite, 23 elements		
V	0.002 %	5.0 %
Ba	0.005 %	10.0 %
Ni	0.001 %	8.0 %
Co	0.001 %	5.0 %
Cu	0.002 %	5.0 %
Pb	0.005 %	8.0 %
Zn	0.001 %	1.5 %
As	0.002 %	1.5 %
Sr	0.001 %	3.0 %
Zr	0.001 %	1.0 %
S	0.001 %	5.0 %
Na ₂ O	0.01 %	8.0 %

Requires at least 12 g per sample weight.

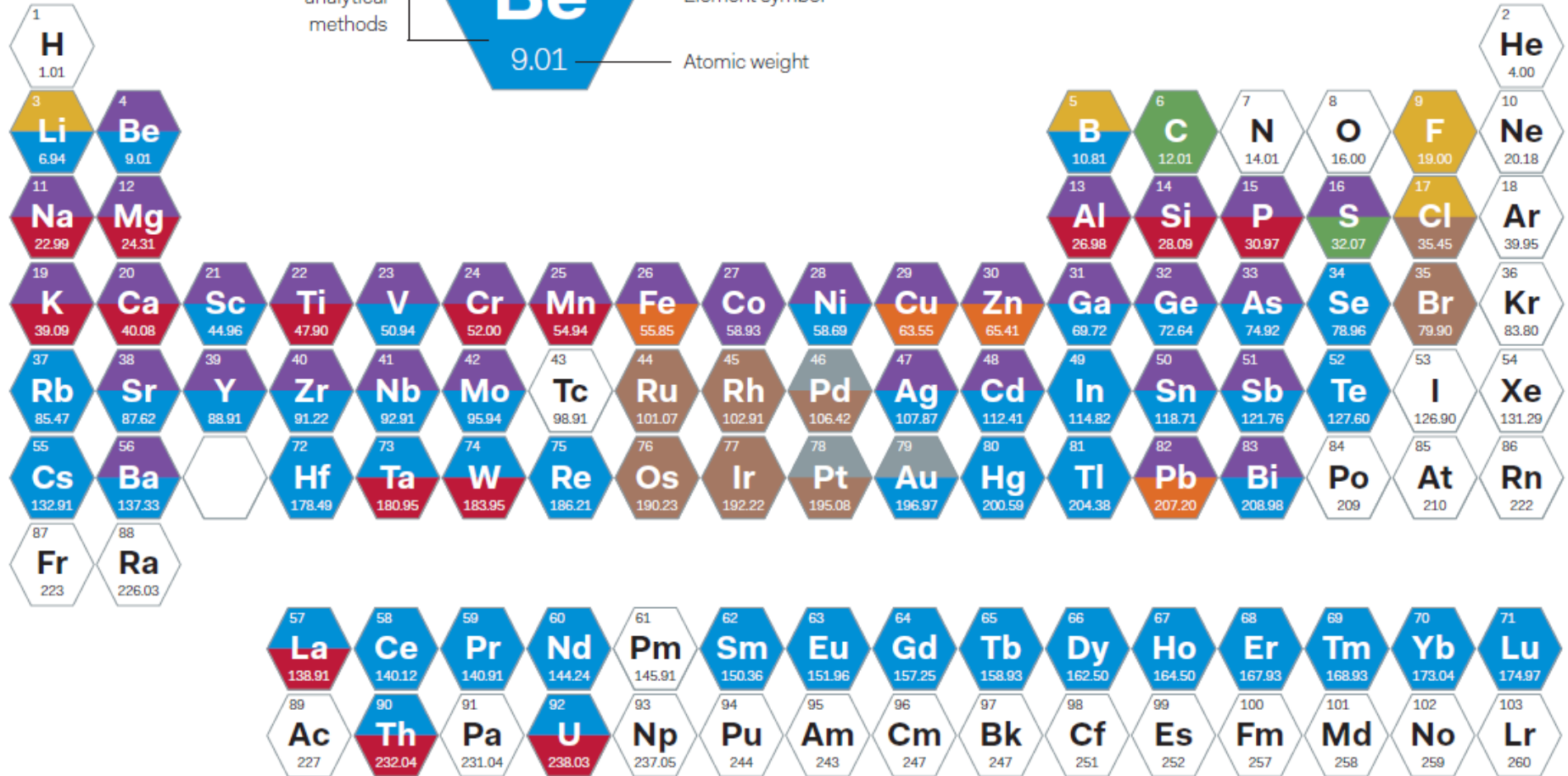
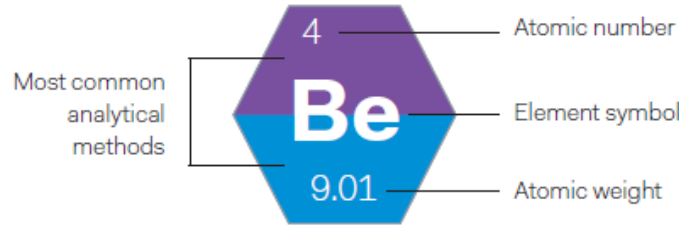
ELEMENT	DETECTION LIMIT	UPPER LIMIT
Multi Acid ICP-ES, 23 elements		
Ag	2 GM/T	1500 GM/T
Al	0.01 %	40 %
As	0.02 %	10 %
Bi	0.01 %	2 %
Ca	0.01 %	50 %
Cd	0.001 %	2 %
Co	0.001 %	2 %
Cr	0.001 %	5 %
Cu	0.001 %	10 %
Fe	0.01 %	60 %
K	0.01 %	40 %
Mg	0.01 %	40 %
Mn	0.01 %	20 %
Mo	0.001 %	5 %
Na	0.01 %	25 %
Ni	0.001 %	10 %
P	0.01 %	25 %
Pb	0.02 %	10 %
S	0.05 %	30 %
Sb	0.01 %	1 %
Sr	0.01 %	1 %
W	0.01 %	1 %
Zn	0.01 %	40 %
Multi Acid ICP-ES, any 1 element		

ELEMENT	DETECTION LIMIT	UPPER LIMIT
Multi Acid ICP-ES/MS, 41 elements		
Ag	0.5 ppm	1500 ppm
Al	0.01 %	40 %
As	5 ppm	100000 ppm
Ba	5 ppm	50000 ppm
Be	5 ppm	5000 ppm
Bi	0.05 ppm	20000 ppm
Ca	0.01 %	50 %
Cd	0.5 ppm	20000 ppm
Ce	5 ppm	10000 ppm
Co	1 ppm	20000 ppm
Cr	1 ppm	50000 ppm
Cu	0.5 ppm	100000 ppm
Fe	0.01 %	60 %
Hf	0.5 ppm	5000 ppm
K	0.01 %	40 %
La	0.5 ppm	10000 ppm
Li	0.5 ppm	10000 ppm
Mg	0.01 %	40 %
Mn	5 ppm	200000 ppm
Mo	0.5 ppm	50000 ppm
Na	0.01 %	25 %
Nb	0.5 ppm	10000 ppm
Ni	0.5 ppm	100000 ppm
P	0.01 %	25 %
Pb	0.5 ppm	100000 ppm
Rb	0.5 ppm	10000 ppm
S	0.05 %	30 %
Sb	0.5 ppm	10000 ppm
Sc	1 ppm	1000 ppm
Se	5 ppm	5000 ppm
Sn	0.5 ppm	10000 ppm
Sr	5 ppm	10000 ppm
Ta	0.5 ppm	2000 ppm
Th	0.5 ppm	20000 ppm
Ti	0.001 %	10 %
U	0.5 ppm	20000 ppm
V	10 ppm	50000 ppm
W	0.5 ppm	10000 ppm
Y	0.5 ppm	5000 ppm
Zn	5 ppm	400000 ppm
Zr	0.5 ppm	10000 ppm

ELEMENT	DETECTION LIMIT	UPPER LIMIT
Ag	1 ppm	800 ppm
Cu	0.001 %	10 %
Fe	0.01 %	10 %
Zn	0.01 %	10 %
Pb	0.01 %	10 %
Mo	0.001 %	10 %
Cu	0.001 %	10 %
Ag	2 ppm	1500 ppm
Cu	0.01 %	30 %
Fe	0.01 %	30 %
Zn	0.01 %	30 %
Pb	0.01 %	20 %

Common Analytical Methods

-  Lead Collection Fire Assay
-  ICP Atomic Emission Spectroscopy
-  Atomic Absorption Spectroscopy
-  ICP Mass Spectroscopy
-  Fusion / Wet Assay Procedures
-  Leco Analysis
-  Lithium Borate Fusion / X-Ray Fluorescence
-  Instrumental Neutron Activation Analysis



Periodic table of the elements

Atomic number 6
Element symbol C
Atomic mass 12.01
Name Carbon

18

Substrate type

- Rock
- Vegetation
- Water

Preferred Analytical Method

- █ ICP-MS
 - █ ICP-OES
 - █ INAA
 - █ Fire Assay
 - █ CV-FIMS
 - █ Ion Chromatography
 - █ ISE
 - Infrared
 - XRF
- ICP-MS on vegetation is based on ash*

1 (1s)																	17 (3p 1c)	18 VII A					
1 IA H 1.0079 Hydrogen																	13 (3s)	14 (4s)	15 (1p 3s)	16 (2p 2s)	17 (3p 1c)	2 VIII A He 4.0026 Helium	
3 Li 6.941 Lithium	4 Be 9.0122 Beryllium																	5 B 10.811 Boron	6 C 12.011 Carbon	7 N 14.007 Nitrogen	8 O 15.999 Oxygen	9 F 18.998 Fluorine	10 Ne 20.18 Neon
11 Na 22.99 Sodium	12 Mg 24.305 Magnesium	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII B	9	10	11 IB	12 IIB	13 Al 26.982 Aluminum	14 Si 28.086 Silicon	15 P 30.974 Phosphorus	16 S 32.065 Sulfur	17 Cl 35.453 Chlorine	18 Ar 39.948 Argon						
19 K 39.098 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.956 Scandium	22 Ti 47.867 Titanium	23 V 50.942 Vanadium	24 Cr 51.995 Chromium	25 Mn 54.938 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.933 Cobalt	28 Ni 58.693 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.38 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.64 Germanium	33 As 74.922 Arsenic	34 Se 78.96 Selenium	35 Br 79.904 Bromine	36 Kr 83.798 Krypton						
37 Rb 85.468 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.906 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.906 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdenum	43 Tc [98] Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 102.91 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.87 Silver	48 Cd 112.41 Cadmium	49 In 114.82 Indium	50 Sn 118.71 Tin	51 Sb 121.75 Antimony	52 Te 127.60 Tellurium	53 I 126.90 Iodine	54 Xe 131.29 Xenon						
55 Cs 132.91 Cesium	56 Ba 137.33 Barium	57 La 138.91 Lanthanum	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.95 Tantalum	74 W 183.84 Tungsten	75 Re 186.21 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.22 Iridium	78 Pt 195.08 Platinum	79 Au 196.97 Gold	80 Hg 200.59 Mercury	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98 Bismuth	84 Po [209] Polonium	85 At [210] Astatine	86 Rn [222] Radon						
67 Fr [223] Francium	88 Ra [226] Radium	89 Ac [227] Actinium	104 Rf [261] Rutherfordium	105 Db [262] Dubnium	106 Sg [266] Seaborgium	107 Bh [264] Bohrium	108 Hs [270] Hassium	109 Mt [268] Meitnerium	110 Ds [271] Darmstadtium	111 Rg [272] Roentgenium	112 Cn [285] Copernicium	113 Uut [284] Ununtrium	114 Uuq [289] Ununquadium	115 Uup [288] Ununpentium	116 Uuh [291] Ununhexium	117 Uuo [294] Ununseptium	118 Uuo [294] Ununoctium						
		Lanthanoid series		58 Ce 140.12 Cerium	59 Pr 140.91 Praseodymium	60 Nd 144.24 Neodymium	61 Pm [145] Promethium	62 Sm 150.36 Samarium	63 Eu 151.96 Europium	64 Gd 157.25 Gadolinium	65 Tb 158.93 Terbium	66 Dy 162.5 Dysprosium	67 Ho 164.93 Holmium	68 Er 167.26 Erbium	69 Tm 168.93 Thulium	70 Yb 173.05 Ytterbium	71 Lu 174.97 Lutetium						
		Actinoid series		90 Th 232.04 Thorium	91 Pa 231.04 Protactinium	92 U 238.03 Uranium	93 Np [237] Neptunium	94 Pu [244] Plutonium	95 Am [243] Americium	96 Cm [247] Curium	97 Bk [247] Berkelium	98 Cf [251] Californium	99 Es [252] Einsteinium	100 Fm [257] Fermium	101 Md [258] Mendelevium	102 No [259] Nobelium	103 Lr [262] Lawrencium						

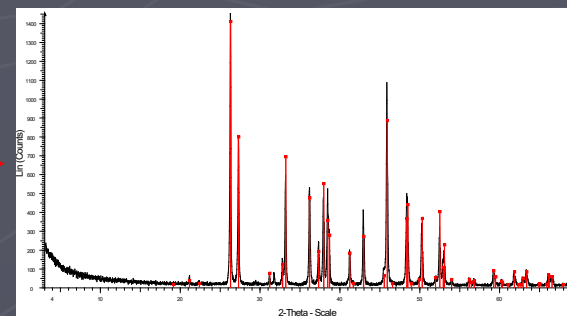
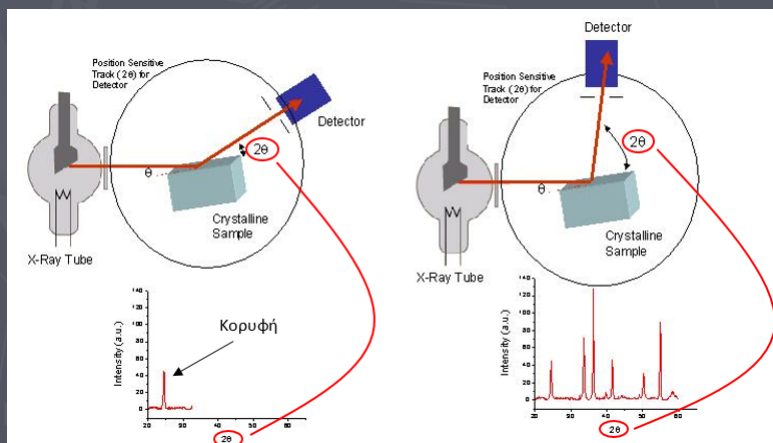
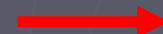
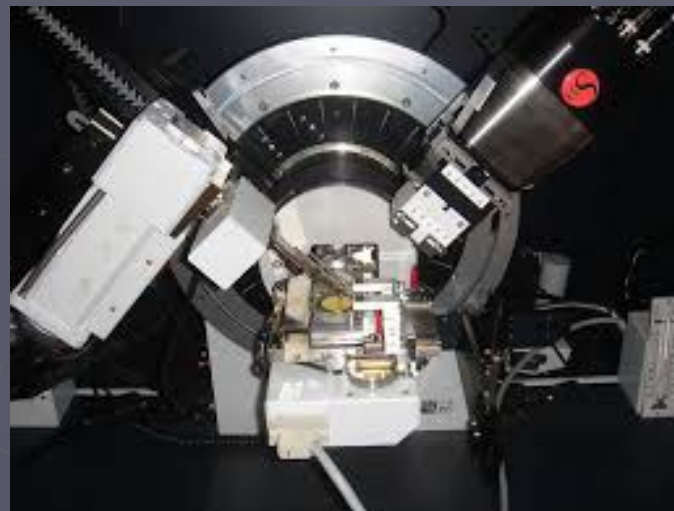
Standard states (25 C; 101 kPa)

- Ne - gas
- Br - liquid
- Fe - solid
- Pm - synthetic

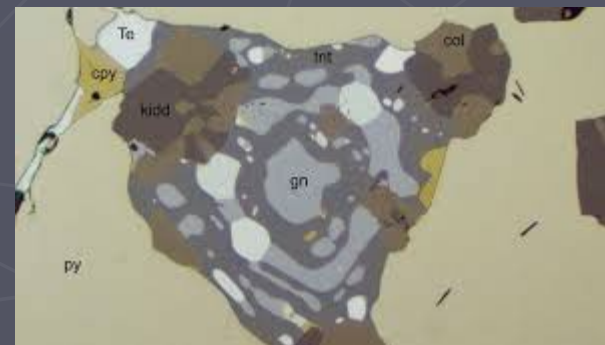
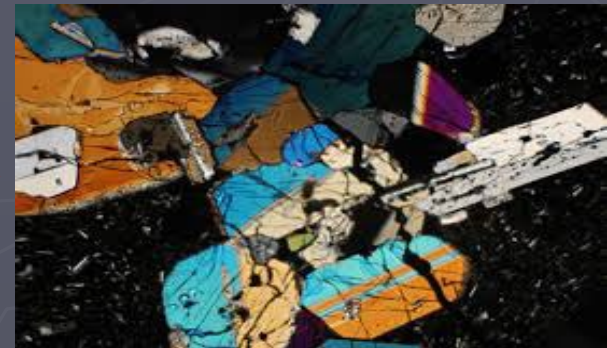
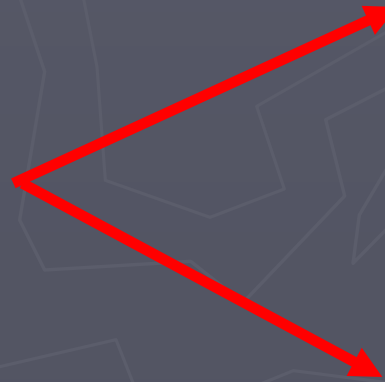
*Ορυκτολογικές αναλύσεις γεω-υλικών
και μεταλλευμάτων...*



ΑΚΤΙΝΕΣ Χ (XRD)



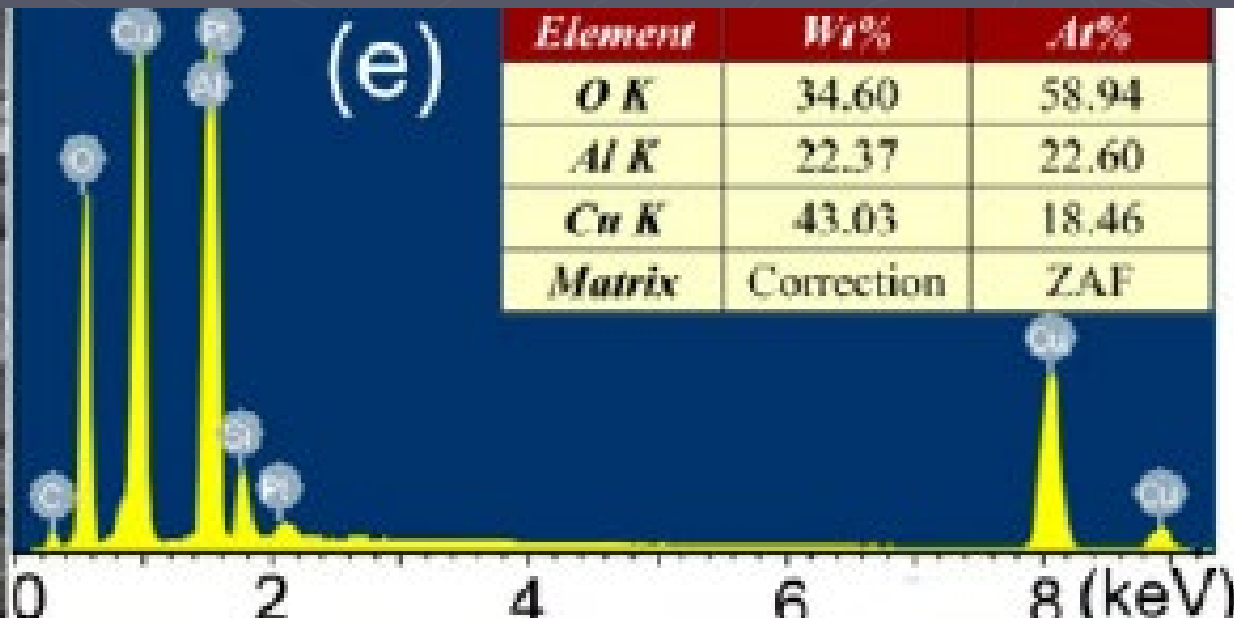
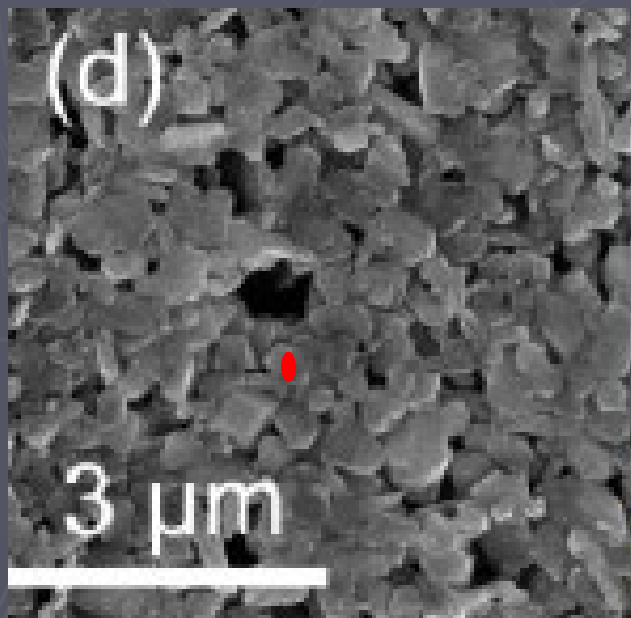
Οπτικό μικροσκόπιο



Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM...) και μικροανάλυση (EDS...)



SEM στο Πανεπιστήμιο της Γενεύης



Xiong D., Zeng X., Zhang W., Wang H., Zhao X., Chen W., Cheng Y., 2014. Synthesis and Characterization of CuAlO₂ and AgAlO₂ Delafossite Oxides through Low-Temperature Hydrothermal Methods. *Inorg. Chem.*, 53 (8), 4106–4116

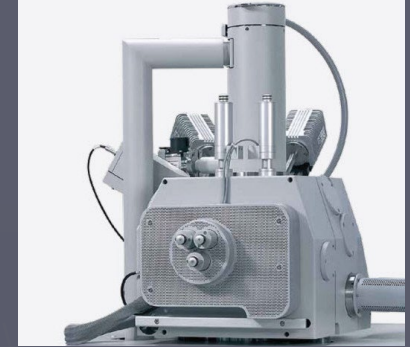
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM...)

και

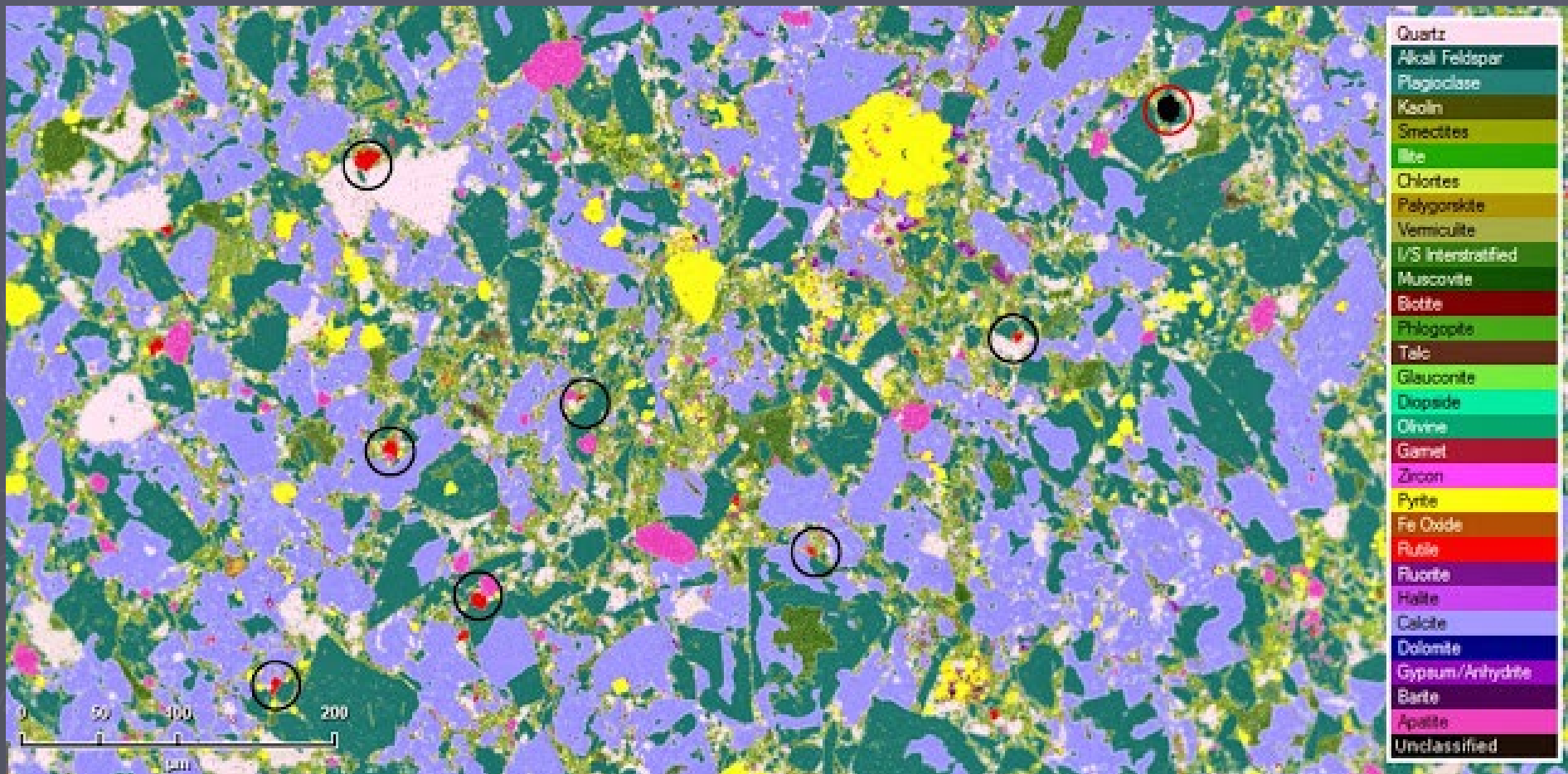
μικροανάλυση (EDS...)

και

αυτόματη ορυκτολογική αναγνώριση (QEMSCAN)



QEMSCAN στο Πανεπιστήμιο της Γενεύης



Ρευστά εγκλείσματα και αναλύσεις Raman



Θερμοτράπεζα μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων στο Πανεπιστήμιο της Γενεύης



Συσκευή Raman για την μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων στο Πανεπιστήμιο της Γενεύης

***Δημιουργία παρασκευασμάτων
για το
οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο***



Είδη παρασκευασμάτων

▶ Λεπτή τομή



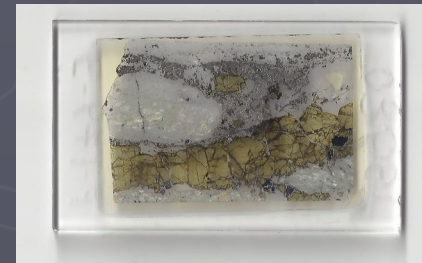
<https://www.struers.com/en/Knowledge/Special-applications/Mineralogy-and-Thin-sectioning#>

▶ Στιλπνή τομή



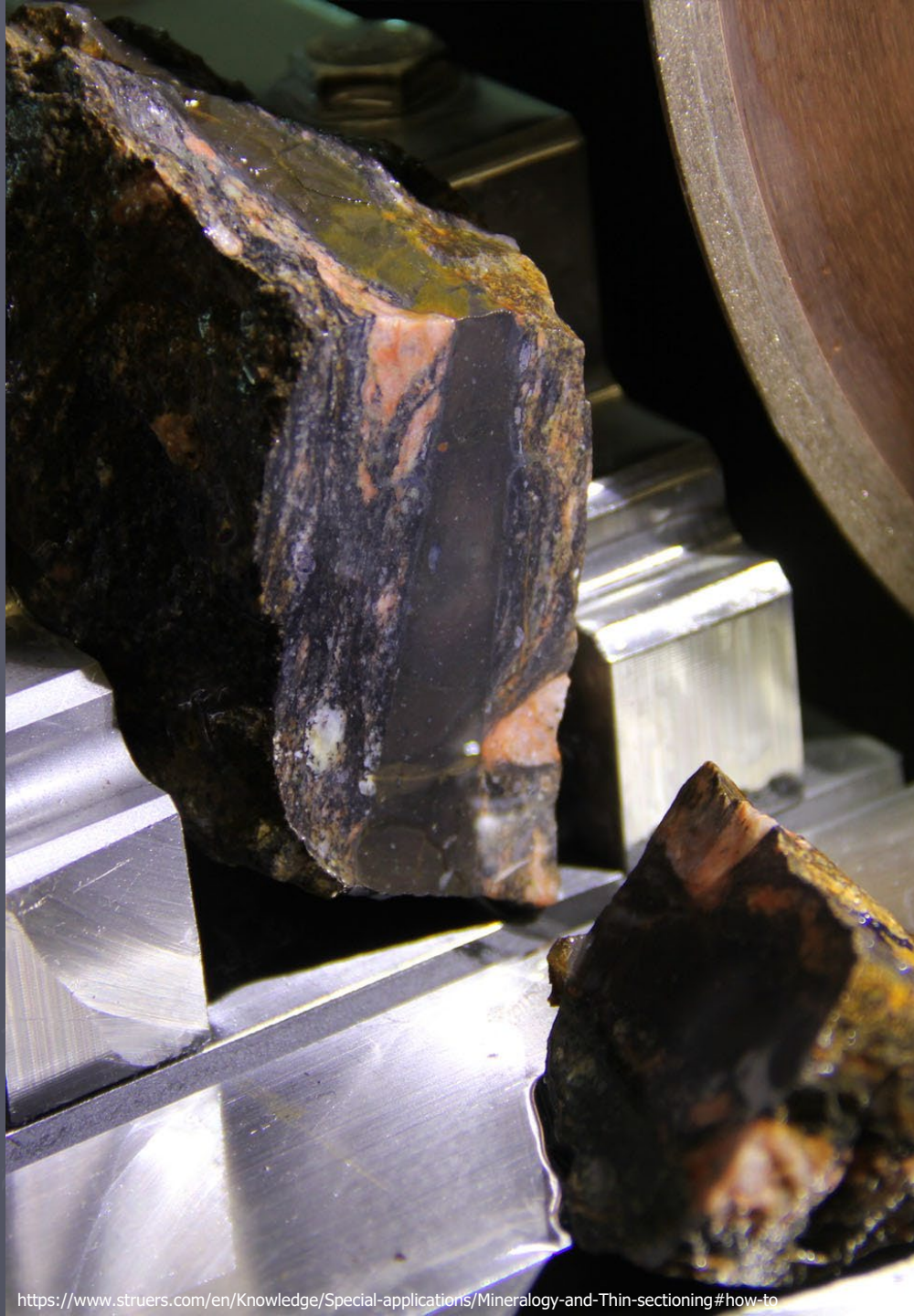
<https://www.struers.com/en/Knowledge/Special-applications/Mineralogy-and-Thin-sectioning#>

▶ Τομή μελέτης λεπτών εγκλεισμάτων



▶ Μεταλλογραφικό παρασκεύασμα





- ▶ Κοπή του δείγματος και λεπτομερή εξέταση.
- ▶ Εντοπισμός περιοχής ενδιαφέροντος



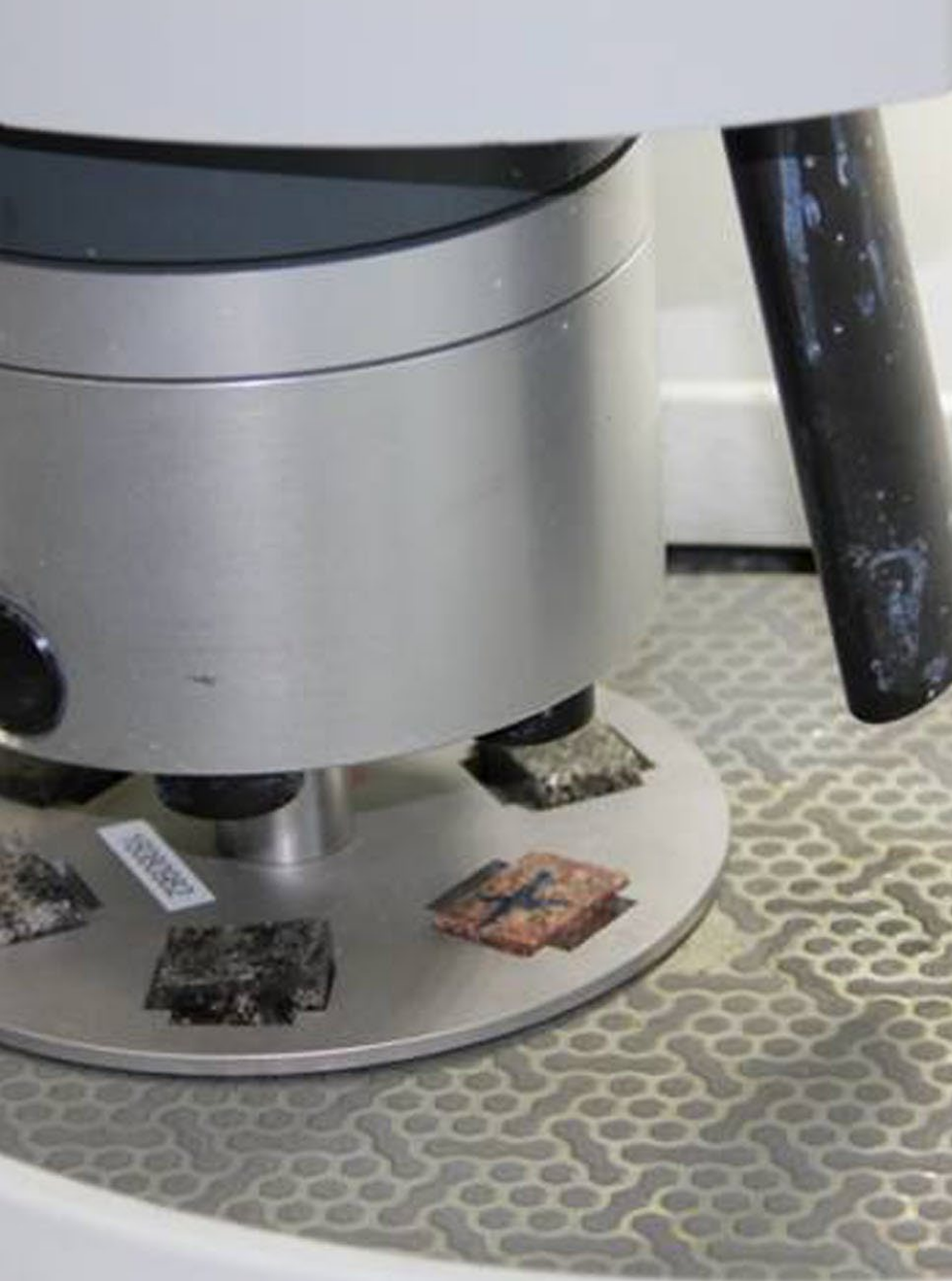


- ▶ Κοπή της περιοχής ενδιαφέροντος σε διαστάσεις 2x3 cm (περίπου στις διαστάσεις της αντικειμενοφόρου πλάκας) και πάχος > 1cm.

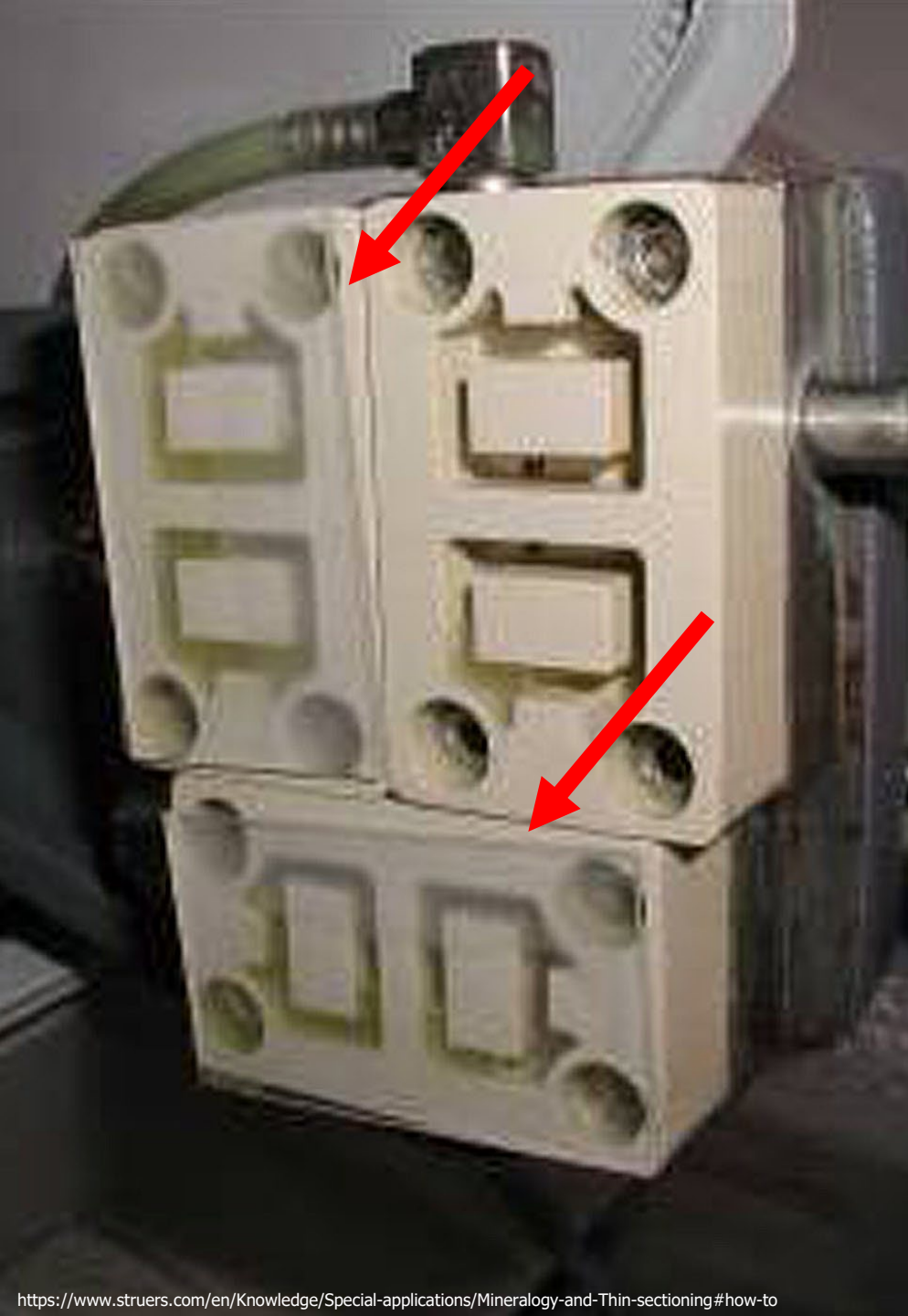




- ▶ Αν το δείγμα:
 - Έχει έντονο πορώδες
 - ή είναι σαθρόΤότε κάνουμε εμποτισμό του δείγματος σε ρητίνη.



- ▶ Λείασμα των παρασκευασμάτων με σκοπό να γίνει ομαλή η μια επιφάνεια.



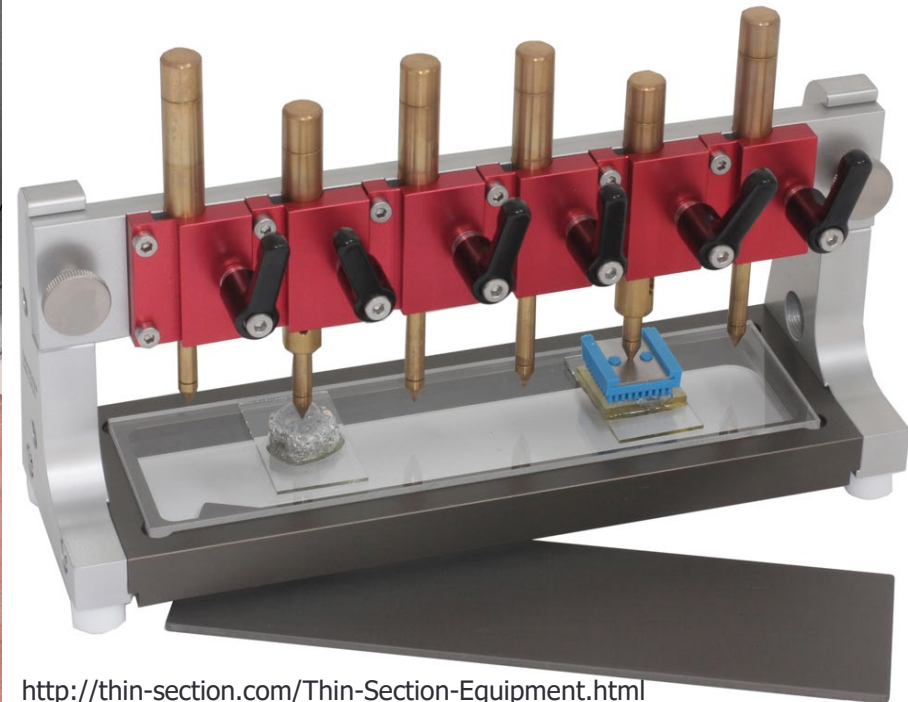
- ▶ Λείανση της αντικειμενοφόρου πλάκας.



► Κολλάμε το δείγμα με την αντικειμενοφόρο πλάκα και το αφήνουμε σε θερμοτράπεζα.



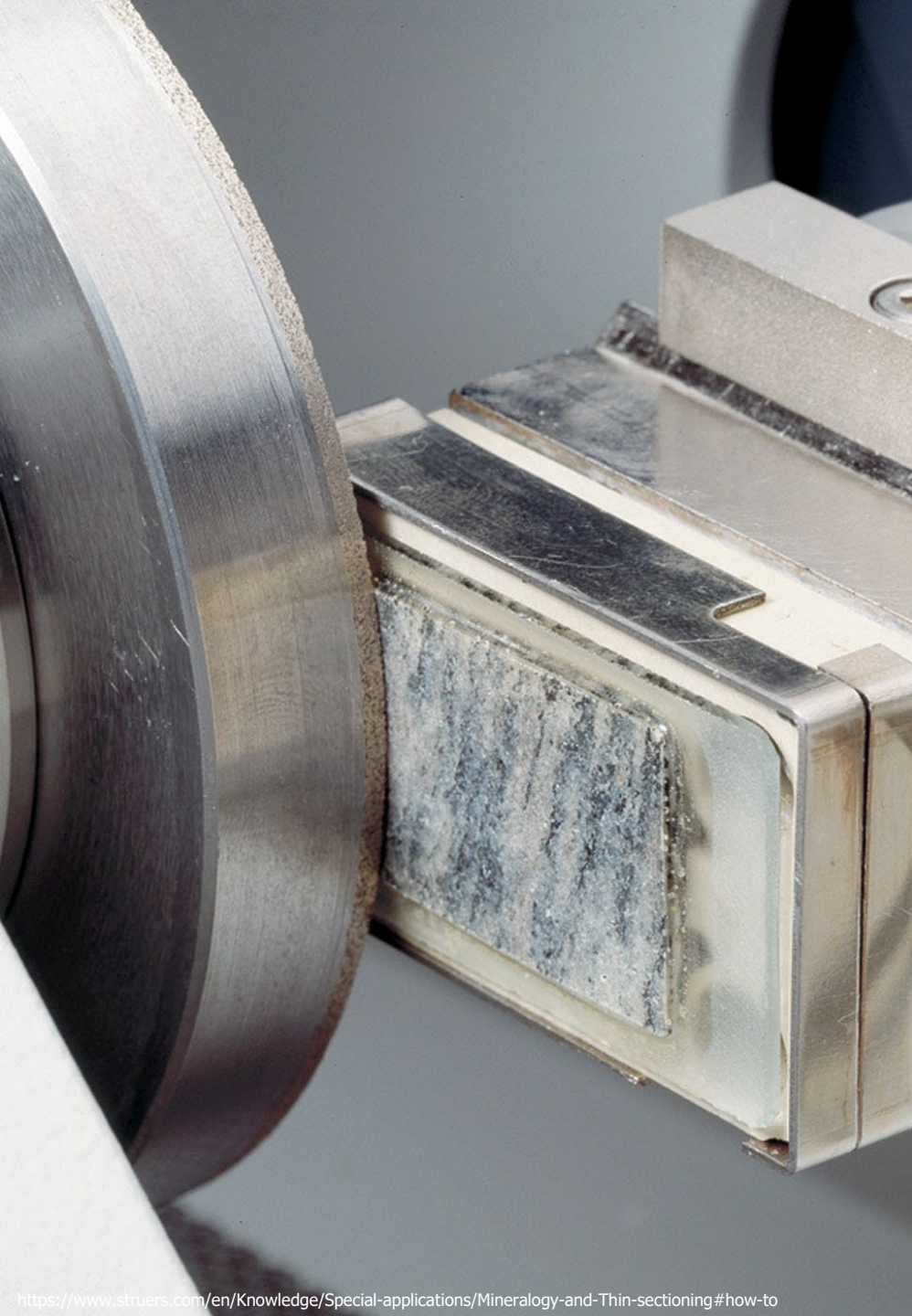
<https://davehirsch.com/other/thinsections/>



<http://thin-section.com/Thin-Section-Equipment.html>



- Κατεβάζουμε το πάχος του παρασκευάσματος στα 0,5-2mm.



- ▶ Λείανση του παρασκευάσματος αποσκοπώντας να φτάσει σε πάχος τα 80 μm .

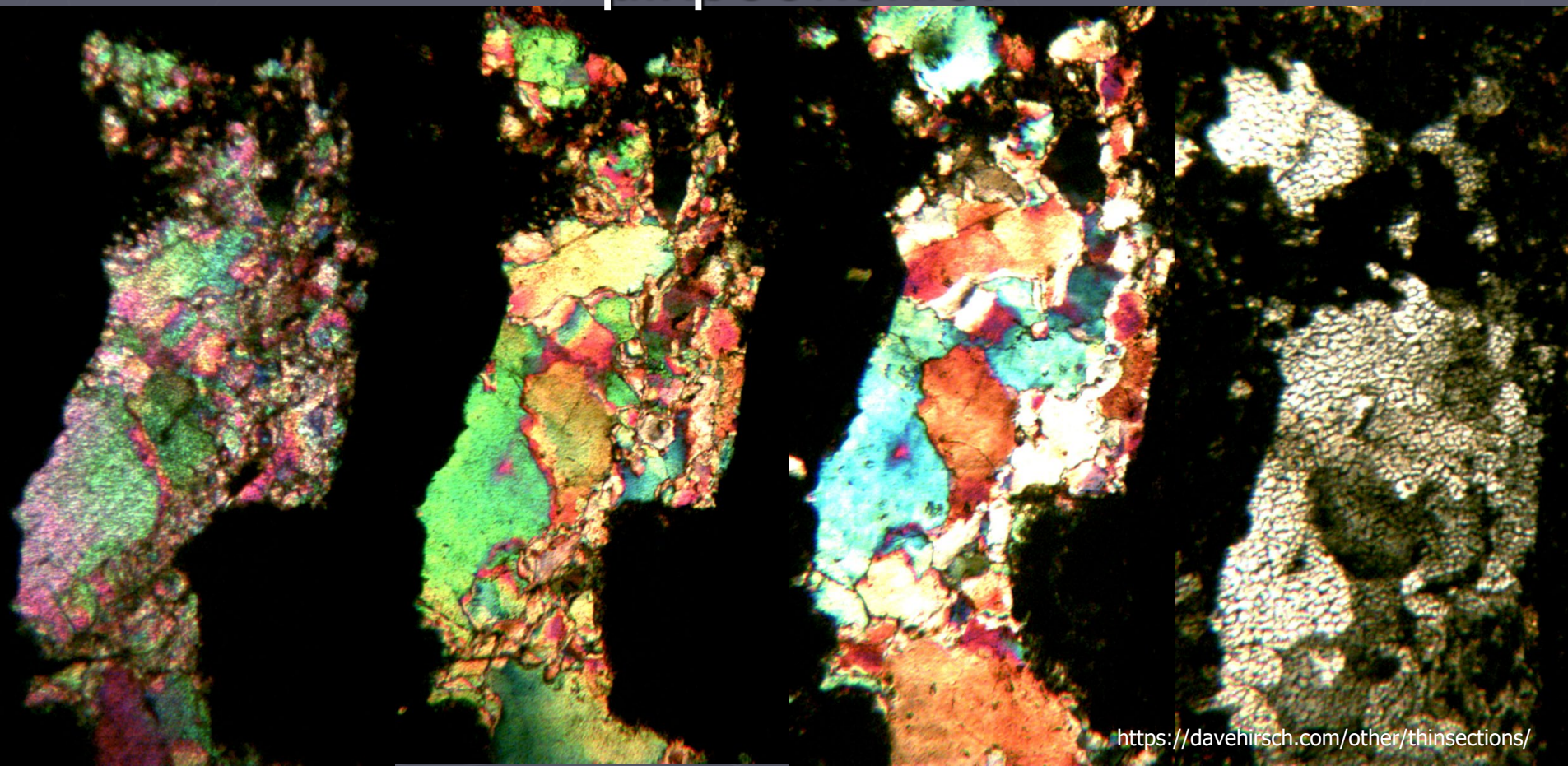
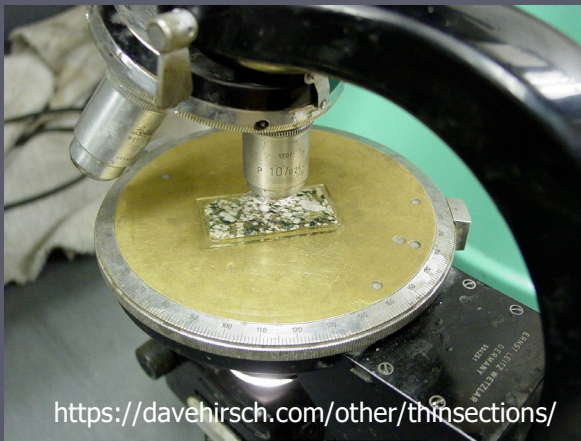


- ▶ Περαιτέρω λείανση έως τελικού πάχους 30 μm .



- ▶ Τελικό στάδιο λείανσης, με σκοπό να φτάσουμε στο επιθυμητό πάχος π.χ. 10 μm .

► Στα τελευταία στάδια η λείανση γίνεται με ταυτόχρονο έλεγχο του πάχους του παρασκευάσματος σε οπτικό μικροσκόπιο.



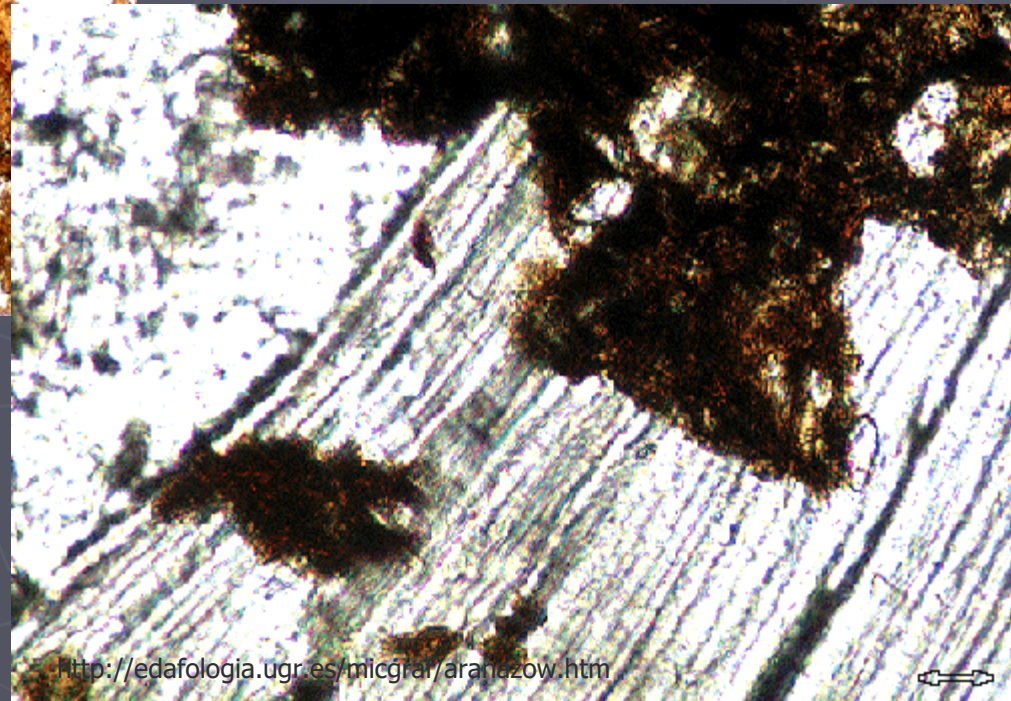
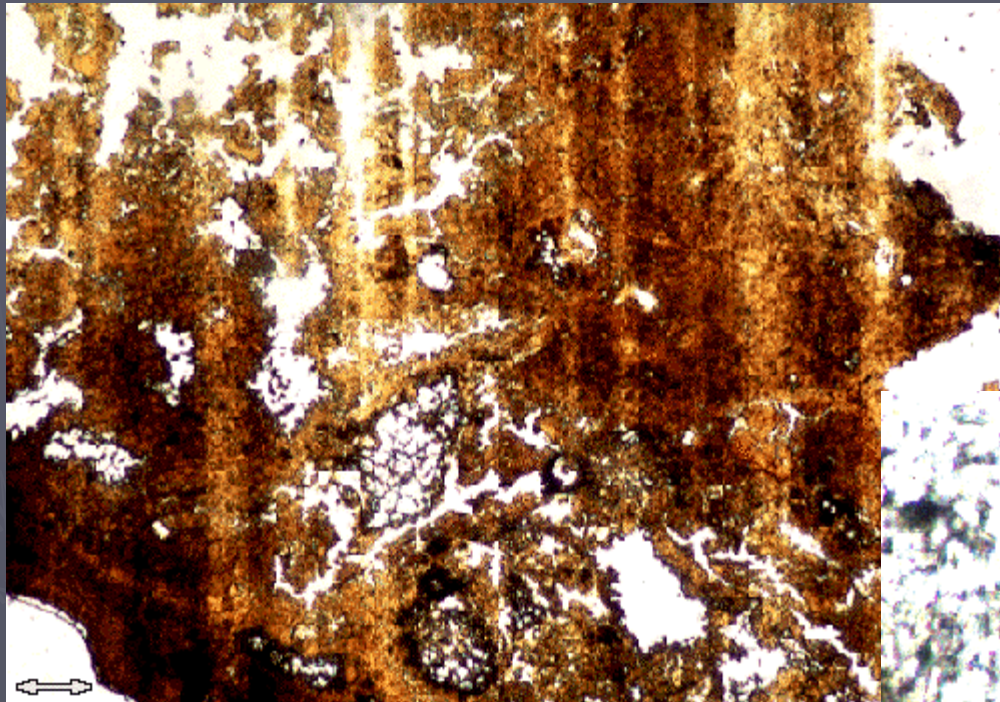
Αν το παρασκεύασμα **ΔΕΝ** πρόκειται να μελετηθεί ορυκτοχημικά -> μπορούμε να προσθέσουμε καλυπτήριά



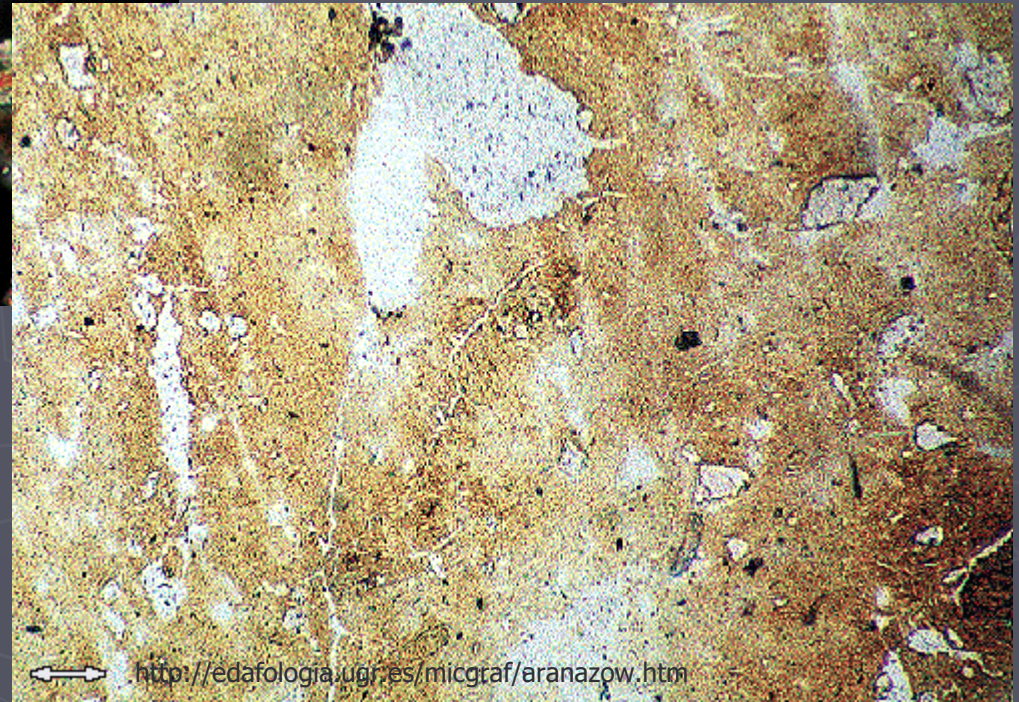
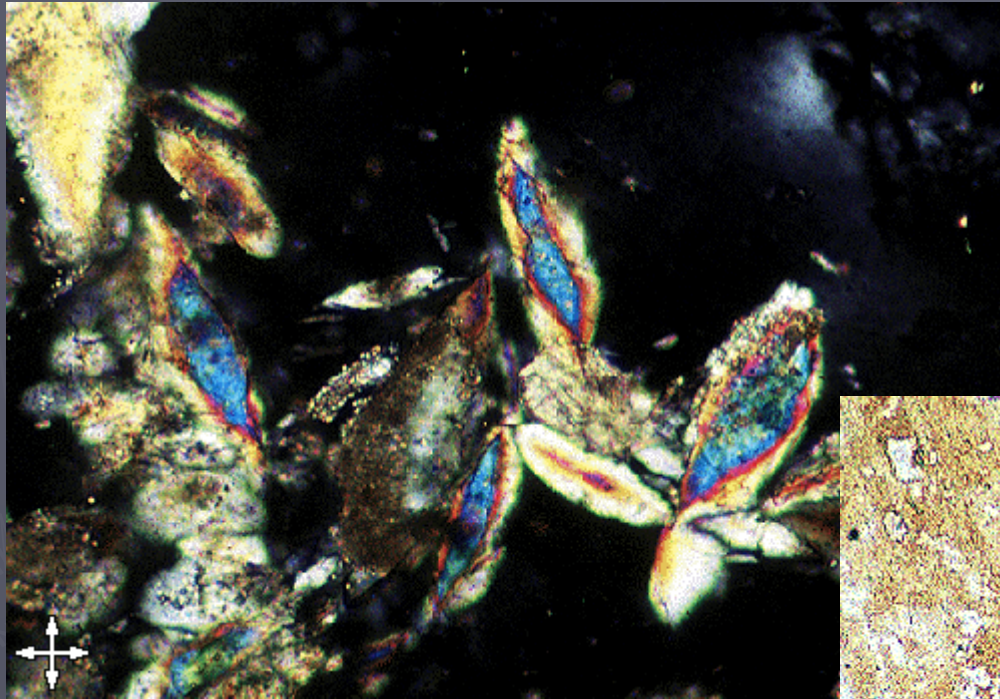
Προβλήματα - Αστοχίες διαδικασίας



Γρατσουνιές και παράλληλες ραβδώσεις

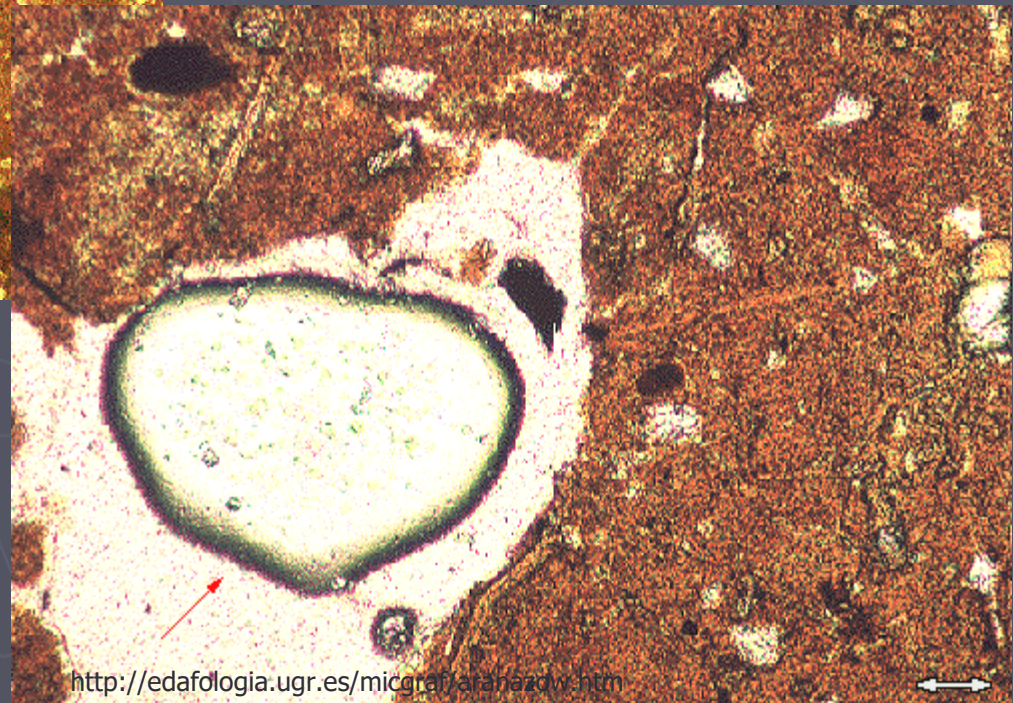
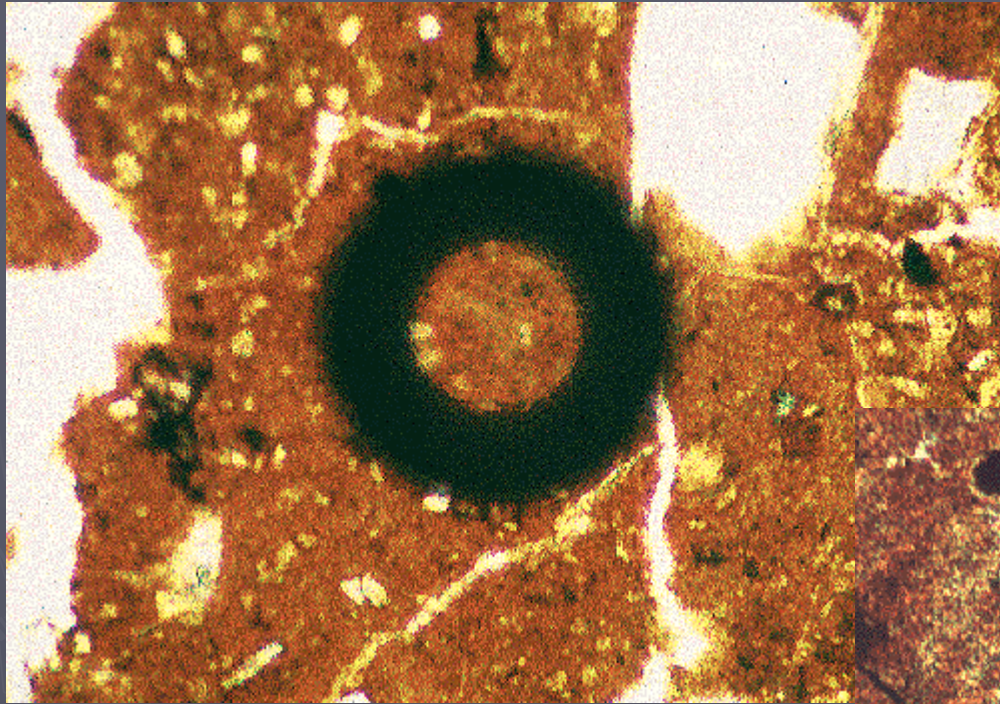


Ανομοιογενείς λείανση

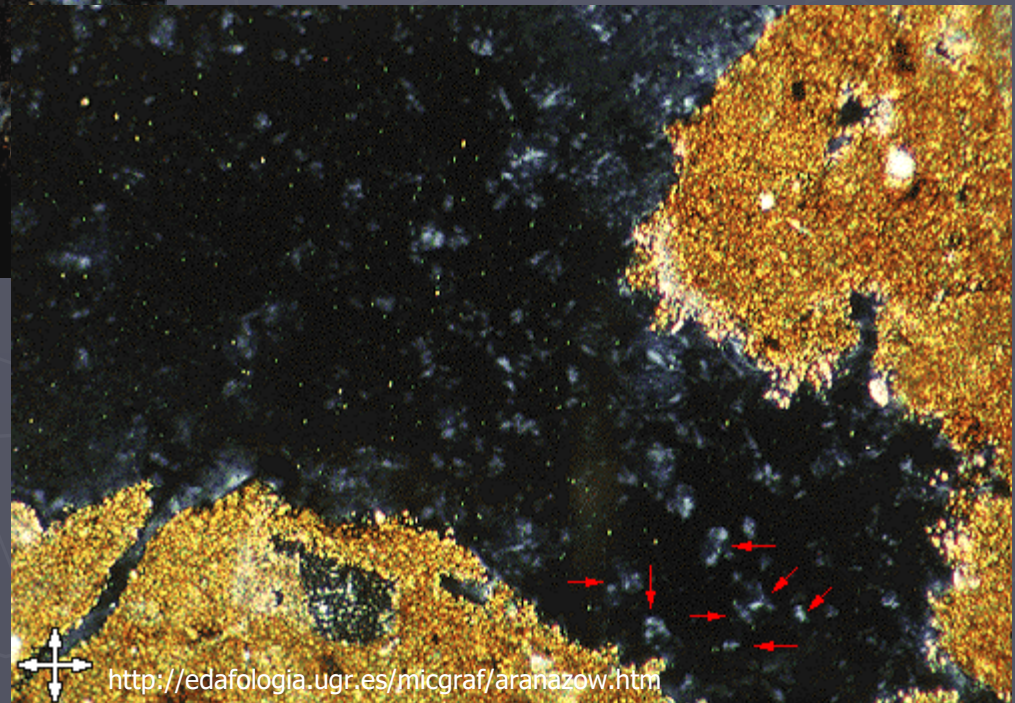
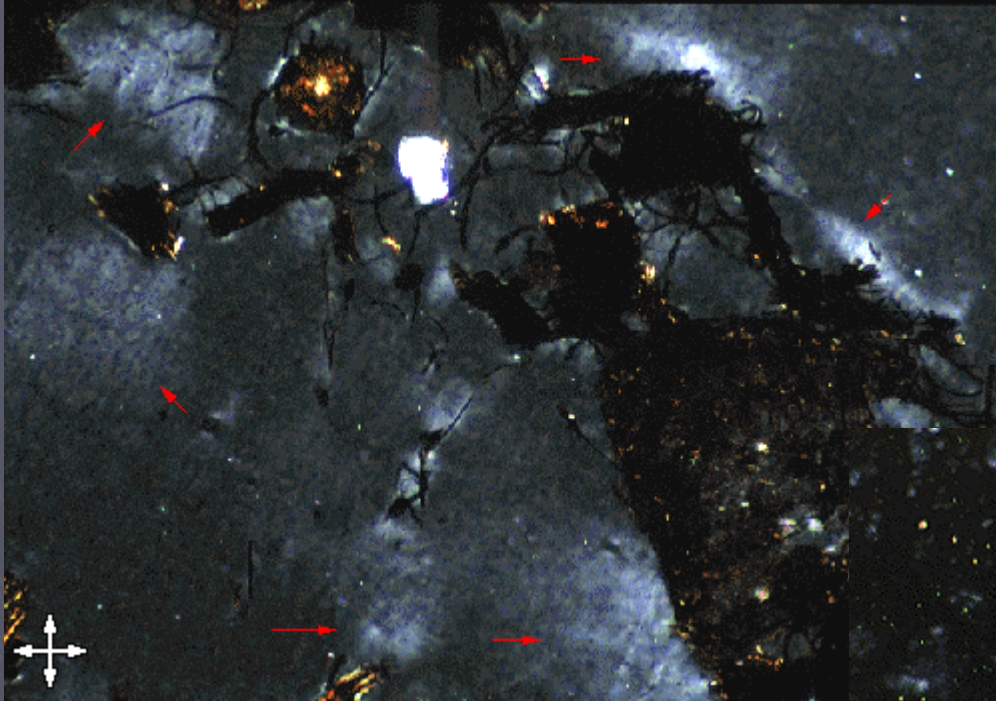


<http://edafologia.ugr.es/micgraf/aranazow.htm>

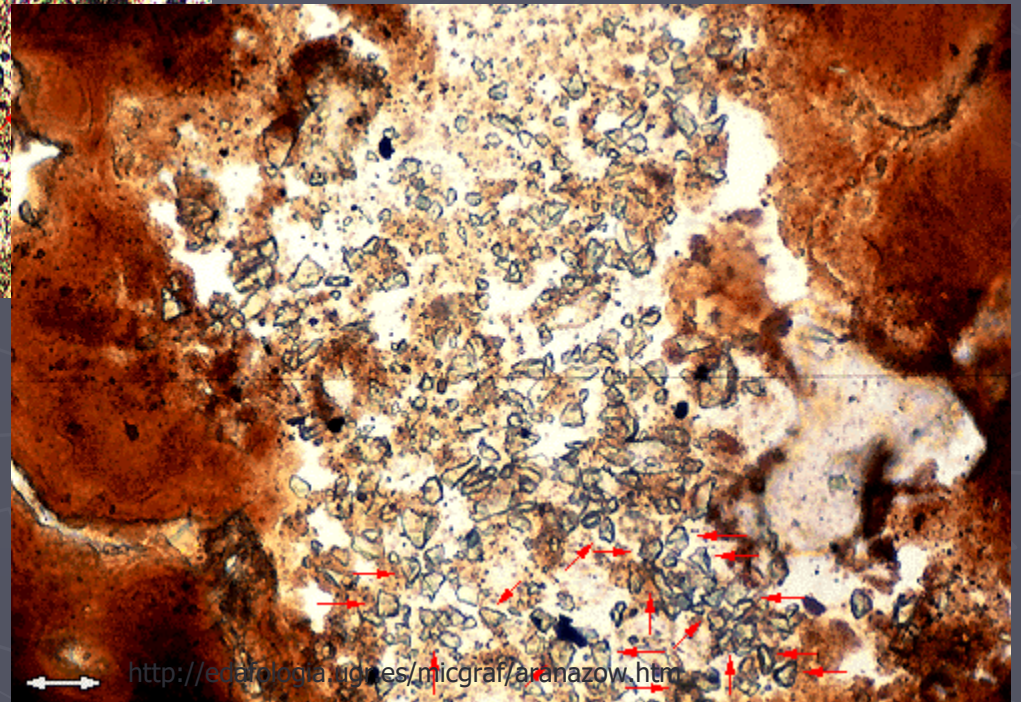
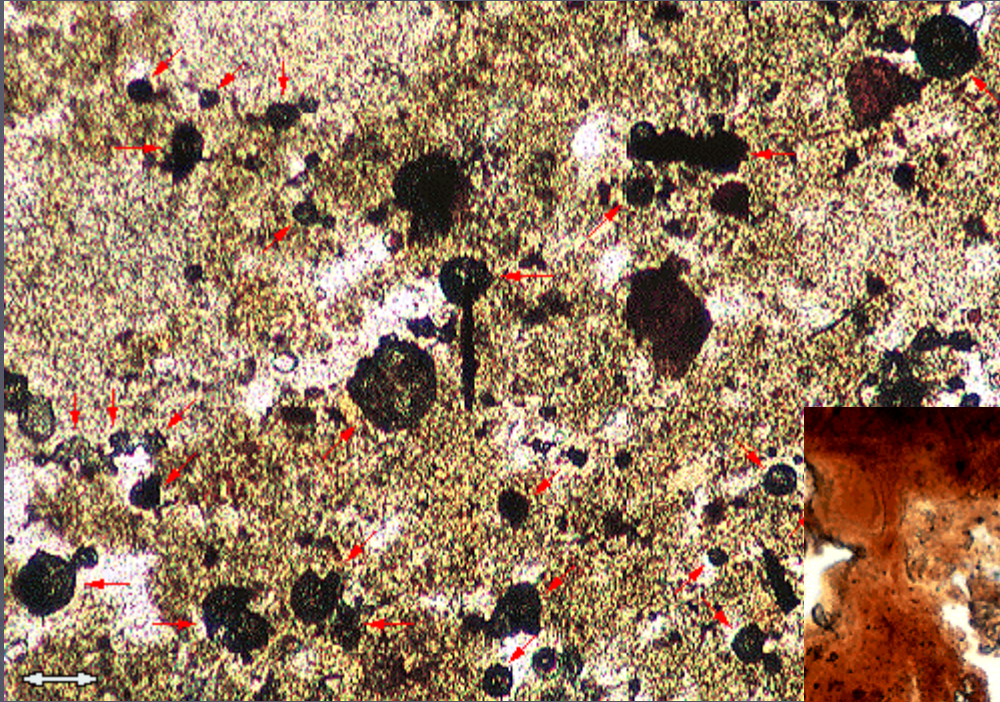
Εγκλωβισμός φυσαλίδων αέρα



Ανισορροπία ρητίνης



Επιμόλυνση



Μεταλλογραφικά παρασκευάσματα

