



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ Ν. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ ΤΣΑΝΙΔΗΣ
ΙΩΑΝΝΑ Γ. ΧΑΡΙΣΟΠΟΥΛΟΥ

ΠΗΓΜΑΤΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΛΙΘΙΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2019





ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ Ν. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ ΤΣΑΝΙΔΗΣ
ΙΩΑΝΝΑ Γ. ΧΑΡΙΣΟΠΟΥΛΟΥ

ΠΗΓΜΑΤΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΛΙΘΙΟΥ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής Βασίλειος Μέλφος

© Δημήτριος Χρήστος Ν. Καραγιάννης Τσανίδης Ιωάννα Γ. Χαρισσοπούλου, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved



© Δημήτριος Χρήστος Ν. Καραγιάννης Τσανίδης, Ιωάννα Γ. Χαρισοπούλου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΠΗΓΜΑΤΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΛΙΘΙΟΥ – Διπλωματική Εργασία

© Dimitrios Christos N. Karagiannis Tsanidis, Ioanna G. Charisopoulou, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic geology, 2019

All rights reserved.

PEGMATITIC DEPOSITS OF LITHIUM – *Bachelor Thesis*

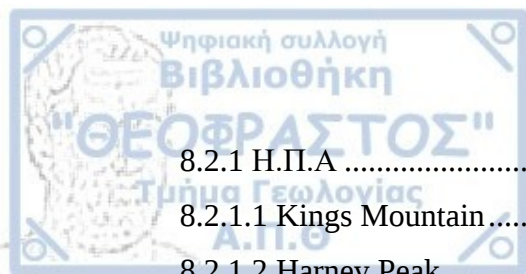
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	1
1. Εισαγωγή.....	3
2. Γενικά χαρακτηριστικά λιθίου	3
2.1 Ιδιότητες	7
2.1.1 Ατομικές και φυσικές ιδιότητες	7
2.1.2 Χημικές ιδιότητες	7
3. Χρήσεις λιθίου.....	9
3.1 Μπαταρίες ιόντων λιθίου	9
3.2 Μπαταρίες λιθίου	10
3.3 Αυτοκινητοβιομηχανία.....	10
3.4 Κεραμικά και γυαλικά.....	12
3.5 Λυπαντικά.	13
3.6 Στρατιωτικές εφαρμογές	13
3.7 Πυρηνικές εφαρμογές.....	14
3.8 Ιατρικές εφαρμογές	15
4 Φυσική παρουσία	17
4.1 Το λίθιο στο σύμπαν.....	17
4.2 Το λίθιο στα διάφορα περιβάλλοντα	18
4.2.1 Υδάτινα περιβάλλοντα	18
4.2.2 Χερσαία περιβάλλοντα.....	20
5 Παραγωγή λιθίου και πόροι	22
6 Εξόρυξη λιθίου και περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	25
6.1 Το μέλλον του λιθίου.....	27
7 Πηγματίτες	28
7.1 Σύνθετοι πηγματίτες.....	30
7.2 Ταξινόμηση των πηγματιτών	31
7.3 Σποδουμένης.....	36
8 Πηγματιτικά κοιτάσματα λιθίου.....	39
8.1 Ευρώπη.....	39
8.1.1 Κεντρική Ιβηρική ζώνη	39
8.1.2 Φινλανδία	42
8.2 Βόρεια και Νότια Αμερική	45



8.2.1 Η.Π.Α	48
8.2.1.1 Kings Mountain	48
8.2.1.2 Harney Peak	51
8.2.2 Καναδάς.....	52
8.2.2.1 Κοίτασμα Tanco	52
8.2.2.2 Κοίτασμα Pressiac-Lacorne	57
8.2.3 Βραζιλία	60
8.3. Ασία.....	65
8.3.1 Κοίτασμα Koktokay	66
8.3.1.1 Δείγματα και αναλυτικές μέθοδοι	68
8.3.1.2 Η εμφάνιση και η ετερογενής σύνθεση της βηρύλλου.....	68
8.3.1.3 Χημικές διακυμάνσεις πρωτογενούς βηρύλλου στις εσωτερικές ζώνες	69
8.3.1.4 Κρυσταλλικά-χημικά χαρακτηριστικά της βηρύλλου.....	70
8.3.2 Πηγματίτης Jiajika.....	74
8.4 Αφρική.....	76
8.4.1 Ζιμπάμπουε	76
8.4.2 Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό	78
8.4.3 Ναμίμπια	81
8.4.4 Αιθιοπία.....	84
8.5 Αυστραλία	86
8.6 Παράγοντες που ελέγχουν το δυναμικό των αποθεμάτων πηγματίτη.....	87
9 Άλμες.....	89
10 Βιβλιογραφία.....	90





Περίληψη

Τίτλος: Πηγματιτικά κοιτάσματα λιθίου

Όνομα: Δημήτριος Χρήστος Ν. Καραγιάννης Τσανίδης, Ιωάννα Γ. Χαρισσοπούλου

Το λίθιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία για την οικονομία σήμερα παγκοσμίως. Η στροφή του ανθρώπου προς το λίθιο συνέβη αρχικά με την προσπάθειά του για ανατροπή της κλιματικής αλλαγής. Αυτό τον ώθησε στην κατασκευή ηλεκτρικών οχημάτων που χρησιμοποιούν μπαταρίες λιθίου για να κινηθούν. Η χρήση βέβαια του λιθίου επεκτάθηκε και πέρα από αυτά με αποτέλεσμα πλέον να αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της υψηλής τεχνολογίας συμβάλλοντας στην παραγωγή τηλεοράσεων, κινητών και υπολογιστών ή μέρος της καθημερινότητας του ανθρώπου με χρήσεις στην υγεία, την μεταλλουργία, καθώς και στρατιωτικές και πυρηνικές εφαρμογές. Η Αργεντινή, η Χιλή και η Βολιβία αντιπροσωπεύουν το ήμισυ των συνολικών αποθεμάτων λιθίου στον κόσμο ενώ η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής στον κόσμο με την μεγαλύτερη παραγωγή μπαταριών. Από τις τρεις πρώτες, η Αργεντινή είναι αυτή που επιτρέπει μέσω παραχωρήσεων από το 2015 την εκμετάλλευσή του. Το λίθιο μπορεί να συναντάται είτε σε πυριγενή κοιτάσματα, τους πηγματίτες στους οποίους βρίσκεται μέσα σε ορυκτά τους, είτε συλλέγεται από ειδικές αλμυρές λίμνες μέσω εξάτμισης. Τα κυριότερα ορυκτά λιθίου των πηγματιτών είναι ο σποδοιμένης, ο πεταλίτης και ο λεπιδολίτης τα οποία έχουν μεγάλη οικονομική σημασία. Στην παρούσα εργασία θα αναλυθούν τα πηγματιτικά κοιτάσματα λιθίου στον κόσμο.



Abstract

Title: Pegmatitic deposits of lithium

By Dimitrios Christos N. Karagiannis Tsanidis, Ioanna G. Charisopoulou

Lithium is one of the most important elements of the world economy today. The man's turn to lithium initially occurred in his attempt to reverse climate change. This prompted him to build electric vehicles using lithium batteries to move. The use of lithium has, of course, expanded beyond that, making it an integral part of high technology contributing to the production of televisions, mobiles and computers or part of human daily use for health, metallurgy, as well as military and nuclear applications. Argentina, Chile and Bolivia account for half of the world's total lithium stocks, while China is the world's largest consumer of the largest batteries. Of the top three, Argentina is the one allowing concessions from 2015 to exploit it. Lithium can be found either in igneous deposits, the pegmatites in which they are found in their minerals, or collected from special salt lakes by evaporation. The main lithium minerals of pegmatites are spodumene, petalite and lepidolite which are of great economic importance. This paper will analyze the lithium deposits in the world.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ενώ εμπνέει τόσο προβληματισμό η μαζική εισβολή της ηλεκτρονικής τεχνολογίας στο τομέα της βιομηχανίας και της παραγωγής, πιο αθόρυβα αλλά σταθερά ολοκληρώνεται μια άλλη ίσως εξίσου, αν όχι περισσότερο, σημαντική ανατροπή στην παγκόσμια οικονομία.

Σήμερα παρατηρείται στροφή από τον «μαύρο χρυσό», όπως δικαιολογημένα έχει χαρακτηριστεί το πετρέλαιο, σε μια όλο και μεγαλύτερη εξάρτησή από ένα άλλο είδος ορυκτού πλούτου, μια άλλη κατηγορία πρώτων υλών: το λίθιο, το κοβάλτιο και τις σπάνιες γαίες. Αυτά τα ορυκτά χρησιμοποιούνται στην παραγωγή κινητών, υπολογιστών, τηλεοράσεων νέας γενιάς, αλλά ακόμη και στο ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα.

Καταλύτης της μετάβασης στο νέο τοπίο υπήρξε η ιλιγγιώδης εξέλιξη της υψηλής τεχνολογίας, χάρη στην οποία αυτές οι πρώτες ύλες κατέστησαν αναγκαίες στο νέο τοπίο της παγκόσμιας οικονομίας με ενδεχομένως μεγάλες γεωπολιτικές επιπτώσεις. Η Κίνα έχει ήδη κατορθώσει να ελέγχει σε ποσοστό σχεδόν παγκόσμιου μονοπωλίου τις σπάνιες γαίες, ενώ παράλληλα κυριαρχεί και στην αγορά των πρώτων υλών για μπαταρίες.

Η υψηλή τεχνολογία επιστρατεύθηκε για να αντιμετωπίσει τη μεγαλύτερη ίσως υπαρξιακή απειλή για την ανθρωπότητα, την κλιματική αλλαγή. Η στροφή στα ηλεκτροκίνητα οχήματα εξωθεί τις αυτοκινητοβιομηχανίες σε έναν αγώνα δρόμου για την έγκαιρη παρουσίαση ηλεκτροκίνητων μοντέλων. Με τη σειρά τους, οι αυτοκινητοβιομηχανίες εξαρτώνται όλο και περισσότερο από τη βιομηχανία μπαταριών και αυτή από τους παραγωγούς κοβάλτιου, λιθίου και γραφίτη.

Σε ανοδική τροχιά βρίσκεται η ζήτηση για το λίθιο, την πρώτη ύλη που είναι αναγκαία στο 99% των ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων. Αναλυτές της τράπεζας UBS εκτιμούν πως οι πωλήσεις ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων θα αυξηθούν σημαντικά τα επόμενα χρόνια και ο παγκόσμιος στόλος τους θα φθάσει στα 14,2 εκατομμύρια οχήματα το 2025 από τα 2 εκατομμύρια σήμερα. Αν και τα ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα δεν έχουν ακόμη προσελκύσει το ευρύ κοινό, δεν ισχύει το ίδιο για τα έξυπνα κινητά, τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, τις τηλεοράσεις με επίπεδη οθόνη και πολλές άλλες ανέσεις που προσφέρει η υψηλή τεχνολογία. Όλες τους έχουν προ πολλού διεισδύσει στην καθημερινότητα του μέσου ανθρώπου και όχι μόνον στον ανεπτυγμένο κόσμο, με αποτέλεσμα να αποτελούν κινητήριο μοχλό της κατανάλωσης και της οικονομικής ανάπτυξης.

2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΛΙΘΙΟΥ

Το λίθιο είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Li. Είναι το 25^ο στοιχείο σε αφθονία στο ηλιακό σύστημα. Το λίθιο είναι ένα στοιχείο με χαμηλό ατομικό αριθμό αφού

έχει ατομικό αριθμό $Z=3$ (έχει δηλαδή 3 πρωτόνια στον πυρήνα του). Ανήκει την ομάδα 1 του περιοδικού πίνακα, δηλαδή στην ομάδα των αλκαλίων¹. Ανακαλύφθηκε από ένα ορυκτό, σε αντίθεση με τα άλλα αλκαλικά μέταλλα που ανακαλύφθηκαν από φυτικό υλικό. Έτσι εξηγείται η προέλευση του ονόματος του στοιχείου από την λέξη 'λίθος' (ελληνικός όρος για 'πέτρα').

Είναι ένα μαλακό, ασημένιο μέταλλο. Έχει τη χαμηλότερη πυκνότητα όλων των μετάλλων κάτι που το καθιστά το ελαφρύτερο μέταλλο και στερεό χημικό στοιχείο γενικότερα. Έχει θερμοκρασία τήξης $180,50\text{ }^{\circ}\text{C}$ και θερμοκρασία βρασμού $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Όπως και τα υπόλοιπα αλκάλια, το λίθιο είναι πολύ δραστικό και εύφλεκτο.

Το λίθιο αντιδρά έντονα με το νερό. Η αποθήκευση είναι ένα πρόβλημα. Δεν μπορεί να διατηρηθεί κάτω από το πετρέλαιο, όπως το νάτριο, επειδή είναι λιγότερο πυκνό και επιπλέει. Έτσι αποθηκεύεται κάτω από βαζελίνη. Κάπως απροσδόκητα δεν αντιδρά με το οξυγόνο αν δεν θερμανθεί στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, αλλά θα αντιδράσει με άζωτο από την ατμόσφαιρα για να σχηματίσει μια κόκκινη-καστανή ένωση νιτρίδιο του λιθίου, Li_3N .

Δεν εμφανίζεται ως μέταλλο στη φύση, αλλά συναντάται σε μικρές ποσότητες σε σχεδόν όλα τα πυριγενή πετρώματα και στα νερά πολλών ιαματικών πηγών. Ο σποδομένης, ο πεταλίτης, ο λεπιδολίτης και ο αμβλυγωνίτης είναι τα πιο σημαντικά μεταλλικά στοιχεία που περιέχουν λίθιο.

Είναι σπάνιο στο σύμπαν, αν και ήταν ένα από τα τρία στοιχεία, μαζί με το υδρογόνο και το ήλιο, που δημιουργήθηκαν στο Big Bang. Το στοιχείο ανακαλύφθηκε στη Γη το 1817 από τον Johan August Arfvedson (1792-1841) στη Στοκχόλμη όταν διερεύννησε τον πεταλίτη, ένα από τα πρώτα ορυκτά λιθίου που ανακαλυφθήκαν. (Παρατήρησε ότι έδωσε μια έντονη πορφυρή φλόγα όταν ρίχτηκε σε μια φωτιά). Υπέθεσε ότι ο πεταλίτης περιείχε ένα άγνωστο μέταλλο, το οποίο ονόμαζε λίθιο από την ελληνική λέξη λίθος, αν και ποτέ δεν είχε παραχθεί τέτοιο μέταλλο. Ο ίδιος ισχυρίστηκε ότι ήταν ένα νέο αλκαλικό μέταλλο και ελαφρύτερο από το νάτριο. Ωστόσο, σε αντίθεση με το νάτριο, το οποίο ο Humphry Davy είχε απομονώσει το 1807 με ηλεκτρόλυση υδροξειδίου του νατρίου, ο Arfvedson δεν μπόρεσε να παράγει λίθιο με την ίδια μέθοδο. Ένα δείγμα μεταλλικού λιθίου εξήχθη τελικά το 1855 μετά από ηλεκτρόλυση τετηγμένου χλωριούχου λιθίου.

¹Αλκάλια ονομάζονται τα στοιχεία της 1ης ομάδας του περιοδικού πίνακα πλην του υδρογόνου. Τα στοιχεία της ομάδας των αλκαλίων είναι το λίθιο (Li), το νάτριο (Na), το κάλιο (K), το ρουβίδιο (Rb), το καίσιο (Cs) και το φράγκιο (Fr), το οποίο είναι ασταθές τεχνητό στοιχείο και δεν συναντάται στη φύση. Όλα τα στοιχεία της ομάδας των αλκαλίων ανήκουν στα μέταλλα και είναι πολύ δραστικά χημικά στοιχεία, γι' αυτό δε συναντώνται ελεύθερα στη φύση, αλλά βρίσκονται μόνο σε χημικές ενώσεις. Όλα τα αλκάλια έχουν στην εξωτερική τους στιβάδα ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί εύκολα να αποσπαστεί από το άτομο.

Μόλις ανακοινώθηκε η ανακάλυψη του λιθίου, άλλοι σύντομα βρήκαν ότι είναι παρόν σε όλα τα είδη των πραγμάτων, όπως σταφύλια, φύκια, καπνό, λαχανικά, γάλα και αίμα.

Το λίθιο είναι ένα στοιχείο πολύτιμο για την παραγωγή γυαλιού, προϊόντων αλουμινίου και μπαταριών. Εξορύσσεται από μεταλλεύματα πεταλίτη ($\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$), λεπιδολίτη $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si},\text{Rb})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$, σποδουμένη ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) καθώς και από άλμες. Η Χιλή και η Αυστραλία είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί λιθίου παγκοσμίως.

Ο σποδουμένης, ο οποίος όπως και ο πεταλίτης είναι πυριτικό αργίλικό ορυκτό λιθίου. Οι εμπορικές ποσότητες αυτών των ορυκτών βρίσκονται σε ειδικά κοιτάσματα πυριγενών πετρωμάτων που ονομάζονται πηγματίτες. Στους πηγματίτες, το μάγμα ψύχεται τόσο αργά ώστε οι κρύσταλλοι έχουν χρόνο να κρυσταλλοποιηθούν πλήρως. Επειδή ο λεπιδολίτης είναι ένας τύπος μαρμαρυγία, οι κρύσταλλοι του αναπτύσσονται σε πολύ λεπτά φύλλα.

Η παγκόσμια παραγωγή ενώσεων λιθίου είναι περίπου 40.000 τόνοι ετησίως και τα αποθέματα υπολογίζονται σε περίπου 7 εκατομμύρια τόνους. Η βιομηχανική παραγωγή του ίδιου του μετάλλου αναφέρεται περίπου σε 7500 τόνους ετησίως και αυτό παράγεται με την ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου καλίου σε χαλύβδινα κύτταρα σε θερμοκρασίες 450°C . Το μεγαλύτερο μέρος του λιθίου παράγεται επί του παρόντος στη Χιλή, από άλμη που παράγουν ανθρακικό λίθιο όταν υποβάλλονται σε κατεργασία με ανθρακικό νάτριο. Το μέταλλο παράγεται με ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου λιθίου και χλωριούχου καλίου.

Το λίθιο χρησιμοποιείται εμπορικά με διάφορους τρόπους. Το οξείδιο του λιθίου εισέρχεται σε γυάλινα και κεραμικά. Το μεταλλικό λίθιο αναμιγνύεται σε κράματα με μαγνήσιο και αλουμίνιο και βελτιώνει την αντοχή τους ενώ τα κάνει ελαφρύτερα. Το κράμα μαγνησίου-λιθίου χρησιμοποιείται σε προστατευτική θωράκιση και το αλουμίνιο-λίθιο μειώνει το βάρος των αεροσκαφών, εξοικονομώντας έτσι καύσιμα. Το στεατικό λίθιο, που παράγεται με αντίδραση στεατικού οξέος με υδροξείδιο του λιθίου, είναι ένα γράσο γενικής χρήσης υψηλής θερμοκρασίας και τα περισσότερα γράσα το περιέχουν. Θα λειτουργήσει ακόμη και σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο -60°C και έχει χρησιμοποιηθεί για οχήματα στην Ανταρκτική.

Η πιο σημαντική χρήση του λιθίου είναι στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές και ηλεκτρικά οχήματα. Το λίθιο χρησιμοποιείται επίσης σε ορισμένες μη επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για πράγματα όπως βηματοδότες καρδιάς, παιχνίδια και ρολόγια.

Το οξείδιο του λιθίου χρησιμοποιείται σε ειδικά γυαλιά και γυάλινα κεραμικά. Το χλωριούχο λίθιο είναι ένα από τα πιο υγροσκοπικά γνωστά υλικά και χρησιμοποιείται σε συστήματα κλιματισμού και βιομηχανικής ξήρανσης (όπως είναι το βρωμιούχο λίθιο). Το στεατικό λίθιο χρησιμοποιείται ως λιπαντικό γενικής χρήσης και υψηλής θερμοκρασίας. Το ανθρακικό λίθιο χρησιμοποιείται στα φάρμακα για τη θεραπεία της μανιακής κατάθλιψης, παρόλο που η δράση του στον εγκέφαλο δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Το υδρίδιο του λιθίου χρησιμοποιείται ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου για χρήση ως καύσιμο.

Το λίθιο δεν έχει γνωστό βιολογικό ρόλο. Είναι τοξικό, εκτός από πολύ μικρές δόσεις.

Οι μπαταρίες λιθίου, οι οποίες λειτουργούν σε 3 V ή περισσότερο, χρησιμοποιούνται σε συσκευές όπου η συνοχή και η ελαφρότητα είναι πολύ σημαντικές. Εμφυτεύονται για να παρέχουν την ηλεκτρική ενέργεια για τους καρδιακούς βηματοδότες. Λειτουργούν με το λίθιο ως ανιόν, το ιώδιο ως στερεό ηλεκτρολύτη και το οξείδιο του μαγγανίου ως κατιόν και έχουν διάρκεια ζωής δέκα ετών. Αυτή η μακροζωία έχει επεκταθεί και στις μπαταρίες λιθίου της πιο συνηθισμένης ποικιλίας των 1,5 V (στις οποίες το κατιόν είναι δισουλφίδιο σιδήρου) που είναι σε καθημερινές συσκευές όπως τα ρολόγια και το λίθιο αρχίζει τώρα να χρησιμοποιείται για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

Το λίθιο συχνά ανακτάται από άλμες ή νερό με υψηλή συγκέντρωση ανθρακικού λιθίου. Οι ημιυπόγειες άλμες που έχουν παγιδευτεί στη γήινο φλοιό αποτελούν τεράστια πηγή ανθρακικού λιθίου. Αυτές οι πηγές είναι λιγότερο δαπανηρές στην εξόρυξη συγκριτικά με τα πετρώματα που φέρουν σποδουμένη, πεταλίτη και άλλα ορυκτά που περιέχουν λίθιο. Η συνολική ποσότητα του λιθίου περιέχεται στο θαλάσσιο νερό είναι πολύ μεγάλη και εκτιμήθηκε ότι είναι 230 δισεκατομμύρια τόνοι. Η σχετικά σταθερή συγκέντρωσή του υπολογίστηκε μεταξύ 140 και 250 ppb. Υψηλότερες συγκεντρώσεις, που πλησιάζουν τα 7 ppm έχουν βρεθεί κοντά σε υδροθερμικές αναβλύσεις. Εκτιμάται ότι στο φλοιό της Γης η συγκέντρωση του λιθίου κυμαίνεται από 20 ως 70 ppm κατά βάρος.

Η παραγωγή λιθίου από άλμες ξεκινά με την πρώτη άντληση της άλμης σε λίμνες εξάτμισης. Σε πάνω από 12 έως 18 μήνες, η συγκέντρωση της άλμης αυξάνεται στα 6.000 ppm Li μέσω της ηλιακής εξάτμισης. Όταν το χλωριούχο λίθιο φθάσει στη βέλτιστη συγκέντρωση, το υγρό αντλείται σε μια μονάδα ανάκτησης και επεξεργάζεται με ανθρακικό νάτριο, κατακρημνίζοντας ανθρακικό λίθιο, το οποίο στη συνέχεια διηθείται, ξηραίνεται και αποστέλλεται.

2.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

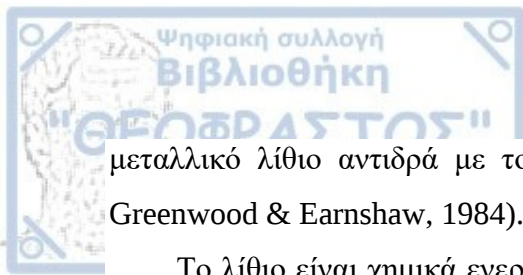
2.1.1 ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Χαρακτηριστικό όλων των στοιχείων της πρώτης κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα είναι ότι περιέχουν ένα ηλεκτρόνιο σθένους. Όταν αποβάλλουν το ηλεκτρόνιο αυτό μετατρέπονται σε θετικά ιόντα, τα κατιόντα. Με αυτό τον τρόπο το λίθιο αποτελεί καλό αγωγό θερμότητας και ηλεκτρισμού. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το λίθιο είναι το λιγότερο δραστικό αλκάλιο. Αυτό οφείλεται στη μικρή ιοντική του ακτίνα που έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη έλξη του ηλεκτρονίου σθένους από τον πυρήνα. Η ιοντική του ακτίνα αιτιολογείται αν αναλογισθεί κανείς ότι μεταξύ του ηλεκτρονίου σθένους και του πυρήνα μεσολαβεί μόνο μια στιβάδα με δύο ηλεκτρόνια τα οποία έχουν μικρή ενέργεια και καμία συμμετοχή σε χημικούς δεσμούς. Άλλο χαρακτηριστικό του λιθίου είναι η μικρή του σκληρότητα κάτι που το καθιστά εύκολο στο κόψιμο με μαχαίρι. Η επιφάνεια που κόβεται μεταβάλλει γρήγορα το χρώμα της από ασημένιο σε γκρι λόγω οξείδωσης. Έχει την υψηλότερη θερμοκρασία βρασμού σε σχέση με τα υπόλοιπα αλκάλια (Lide, 2005).

Η πυκνότητα του λιθίου είναι μικρή, ίση με 534 kg/m^3 κάτι που την καθιστά μικρότερη όλων των χημικών στοιχείων και στερεών. Το αμέσως επόμενο σε πυκνότητα χημικό στοιχείο είναι το κάλιο (K), με $d = 862 \text{ kg/m}^3$. Με εξαίρεση το ήλιο (He) και το υδρογόνο (H_2), το λίθιο έχει την μικρότερη πυκνότητα από όλα τα υγρά ή υγροποιημένα στοιχεία. Το λίθιο στην μεταλλική του μορφή, λόγω της μικρής του πυκνότητας επιπλέει στους υγρούς υδρογονάνθρακες. Μαζί με το νάτριο και το κάλιο είναι τα μόνα μέταλλα που επιπλέουν στο νερό. Το λίθιο έχει διπλάσιο συντελεστή θερμικής διαστολής από το αλουμίνιο και τετραπλάσιο από το σίδηρο. Έχει τη μεγαλύτερη σχετική θερμοχωρητικότητα $3,58 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ από κάθε στερεό χημικό στοιχείο (Hammond, 2000).

2.1.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Σε πολλές από τις ιδιότητές του, το λίθιο παρουσιάζει τα ίδια χαρακτηριστικά με τα πιο κοινά αλκαλιμέταλλα νατρίου και καλίου. Έτσι, το λίθιο, το οποίο επιπλέει στο νερό, είναι πολύ αντιδραστικό με αυτό και με μικρή έκλυση θερμότητας σχηματίζει ισχυρά διαλύματα υδροξειδίου, αποδίδοντας υδροξείδιο του λιθίου (LiOH) και αέριο υδρογόνο. Αν εκτεθεί στην ατμοσφαιρική υγρασία, το μεταλλικό λίθιο γρήγορα καλύπτεται από ένα μαύρο στρώμα που αποτελείται από υδροξείδιο του λιθίου (LiOH), αζωτούχο λίθιο (Li_3N) και ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3), τα οποία εκλύονται από την αντίδραση του υδροξειδίου του λιθίου με το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Το λίθιο είναι το μόνο αλκαλικό μέταλλο που δεν σχηματίζει το ανιόν, Li^- , σε διάλυμα ή σε στερεά κατάσταση. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το



μεταλλικό λίθιο αντιδρά με το αέριο υδρογόνο παράγοντας υδρίδιο του λιθίου (LiH) (Greenwood & Earnshaw, 1984).

Το λίθιο είναι χημικά ενεργό, χάνοντας εύκολα ένα από τα τρία του ηλεκτρόνια για να σχηματίσει ενώσεις που περιέχουν το κατιόν Li^+ . Πολλά από αυτά διαφέρουν σημαντικά σε διαλυτότητα από τις αντίστοιχες ενώσεις των άλλων αλκαλικών μετάλλων. Το ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3) παρουσιάζει την αξιοσημείωτη ιδιότητα της οπισθοδρόμησης διαλυτότητας. Είναι λιγότερο διαλυτό σε ζεστό νερό παρά στο κρύο.

Το λίθιο και οι ενώσεις του προσδίδουν ένα φως χρώματος σε μια φλόγα, η οποία αποτελεί τη βάση μιας δοκιμής για την παρουσία του. Συνήθως διατηρείται σε ορυκτέλαιο επειδή αντιδρά με την υγρασία στον αέρα.

Οι ενώσεις οργανολιθίου, στις οποίες το άτομο λιθίου δεν υπάρχει ως ιόν Li^+ αλλά συνδέεται απευθείας με ένα άτομο άνθρακα, είναι χρήσιμες για την παρασκευή άλλων οργανικών ενώσεων. Το βουτυλολίθιο ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$), το οποίο χρησιμοποιείται στην παρασκευή συνθετικού καουτσούκ, παρασκευάζεται με την αντίδραση βουτυλοβρωμιδίου ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$) με μεταλλικό λίθιο.

Από πολλές απόψεις το λίθιο παρουσιάζει ομοιότητες με τα στοιχεία της ομάδας αλκαλικών γαιών, ιδιαίτερα μαγνησίου, που έχει παρόμοιες ατομικές και ιοντικές ακτίνες. Αυτή η ομοιότητα παρατηρείται στις οξειδωτικές ιδιότητες, με το μονοξείδιο να σχηματίζεται κανονικά σε κάθε περίπτωση. Οι αντιδράσεις των ενώσεων οργανολιθίου είναι επίσης παρόμοιες με τις αντιδράσεις Grignard των ενώσεων οργανομαγνησίου, μια πρότυπη συνθετική διαδικασία στην οργανική χημεία.

Ορισμένες ενώσεις λιθίου έχουν πρακτικές εφαρμογές. Το υδρίδιο λιθίου (LiH), ένα γκρίζο κρυσταλλικό στερεό που παράγεται από τον άμεσο συνδυασμό των συστατικών του στοιχείων σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι μια έτοιμη πηγή υδρογόνου, απελευθερώνοντας αμέσως αυτό το αέριο κατά την επεξεργασία με νερό. Χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή υδριδίου λιθίου αργιλίου (LiAlH_4), το οποίο μειώνει γρήγορα τις αλδεΐδες, τις κετόνες και τους καρβοξυλικούς εστέρες σε αλκοόλες.

Όταν τοποθετούνται πάνω από μια φλόγα, οι ενώσεις του λιθίου δίνουν ένα εντυπωσιακό κόκκινο χρώμα, αλλά όταν καίγονται παρατεταμένα η φλόγα αποκτά έντονο ασημί χρώμα. Το λίθιο στην φυσική μορφή του είναι πολύ εύφλεκτο, ακόμα και εκρηκτικό όταν εκτίθεται στον αέρα και κυρίως στο νερό, καθώς και αν προκύψει φωτιά είναι πολύ δύσκολο να σβηστεί.

Άλλες γνωστές δυαδικές ενώσεις του λιθίου περιλαμβάνουν τα αλογονίδια του όπως το φθοριούχο λίθιο (LiF), το χλωριούχο λίθιο (LiCl), το βρωμιούχο λίθιο (LiBr) και το ιωδιούχο

λίθιο (LiI), το θειούχο λίθιο (Li_2S), το υπεροξείδιο του λιθίου (LiO_2) και το καρβίδιο του λιθίου (Li_2C_2).

3. ΧΡΗΣΕΙΣ ΛΙΘΙΟΥ

3.1 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες που χρησιμοποιούνται συνήθως, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, υψηλή πυκνότητα ισχύος, μεγάλη διάρκεια ζωής και φιλικότητα προς το περιβάλλον και έτσι έχουν ευρεία εφαρμογή στην περιοχή των ηλεκτρονικών καταναλωτικών ειδών. Ωστόσο, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου για οχήματα έχουν μεγάλη χωρητικότητα και μεγάλους σειριακούς αριθμούς, οι οποίοι, σε συνδυασμό με προβλήματα όπως η ασφάλεια, η αντοχή, η ομοιομορφία και το κόστος, επιβάλλουν περιορισμούς στην ευρεία χρήση μπαταριών ιόντων λιθίου στο όχημα. Η στενή περιοχή στην οποία λειτουργούν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου με ασφάλεια και αξιοπιστία απαιτεί αποτελεσματικό έλεγχο και διαχείριση του συστήματος διαχείρισης μπαταριών.

Η αποδοτική αποθήκευση ενέργειας είναι ένα μακροχρόνιο τεχνολογικό και επιστημονικό πρόβλημα που έχει παγκόσμιες επιπτώσεις για όλη την ανθρωπότητα. Οι απαιτήσεις προοδευτικά μικρότερης κλίμακας και μεγαλύτερης χωρητικότητας για ένα ευρύ φάσμα φορητών, αυτοκινητοβιομηχανιών και στατικών συστημάτων εξακολουθούν να αποτελούν ισχυρές κινητήριες δυνάμεις για την ανάπτυξη προηγμένων μπαταριών ιόντων λιθίου. Αν και το λίθιο έχει ενσωματωθεί στα συστήματα συσσωρευτών από τα τέλη της δεκαετίας του 1950, 30-32 εμπορικές δευτερεύουσες μπαταρίες ιόντων λιθίου παραμένουν πρόκληση για πολλές εφαρμογές που απαιτούν συγκράτηση χωρητικότητας σε χιλιάδες κύκλους και προοδευτικά υψηλότερες πυκνότητες αποθήκευσης ενέργειας. Οι πρώιμες εργασίες αποκάλυψαν την τάση των διχλωρογενιδίων μεταβατικού μετάλλου μεικτού σθένους για την παρεμβολή ιόντων αλκαλιμετάλλου. Αυτές οι μελέτες οδήγησαν σε διάφορα εμπορικά πρωτογενή συστήματα μπαταριών λιθίου στη δεκαετία του '70. Από αυτά, το διοξείδιο του θειικού λιθίου (Li / SO_2), το θειονυλοχλωρίδιο του λιθίου ($\text{Li} / \text{SOCl}_2$) και το σουλφουρυλοχλωρίδιο του λιθίου ($\text{Li} / \text{SO}_2\text{Cl}_2$) ήταν σημαντικά. Επιπλέον, διερευνήθηκε επίσης η βιωσιμότητα του μολυβδαινίου και άλλων δισουλφιδίων.

Το υψηλό κόστος των μπαταριών Lilon παραμένει ένα μειονέκτημα και ευθύνεται για τη συνεχιζόμενη παρουσία των NiMH στην αγορά. Καθώς η χρήση του πετρελαίου θα μειώνεται περαιτέρω με την πάροδο των ετών, η φαινομενική υψηλή απόδοση της μπαταρίας LiIon μεταφέρεται στο μέλλον του τομέα μεταφορών (το ηλεκτρικό όχημα σε όλες τις παραλλαγές του: EV, PHEV και HEV0). Η ανάλυση δείχνει ότι ένας κόσμος που εξαρτάται από το λίθιο

για τα οχήματά του θα μπορούσε σύντομα να αντιμετωπίσει ακόμη πιο δύσκολους περιορισμούς στους πόρους όπως αυτούς που αντιμετωπίζει σήμερα με το πετρέλαιο.

Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες μπαταριών ιόντων λιθίου: οι πρωταρχικές μπαταρίες (Primary Batteries) και τις δευτερεύουσες μπαταρίες (Secondary Batteries). Οι πρωταρχικές μπαταρίες δημιουργούν μια μη αμφίδρομη ηλεκτροχημική αντίδραση. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι επαναφορτιζόμενες επομένως δεν χρησιμοποιούνται πάνω από μια φορά. Ο λόγος που προτιμώνται ορισμένες φορές είναι το μικρό τους κόστος. Οι δευτερεύουσες μπαταρίες, δημιουργούν στο εσωτερικό τους μια αμφίδρομη ηλεκτροχημική αντίδραση. Η αντίδραση αυτή συμβάλλει στην παραγωγή ενέργειας και στην κατανάλωση της.

3.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου με μεγαλύτερη ενεργειακή χωρητικότητα και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για εφαρμογές σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, ηλεκτρικά οχήματα και εμφυτεύσιμα ιατρικά βοηθήματα όπως οι βηματοδότες. Το πυρίτιο είναι ένα σύνηθες υλικό ανιόντων για τις μπαταρίες λιθίου επειδή έχει χαμηλό δυναμικό αποφόρτισης και την υψηλότερη γνωστή θεωρητική χωρητικότητα φορτίου (4200 mAh g^{-1}). Αν και η χωρητικότητα του πυριτίου είναι περισσότερο από δέκα φορές υψηλότερη από τα υπάρχοντα ανιόντα γραφίτη και πολύ μεγαλύτερη από τα διάφορα υλικά νιτριδίου και οξειδίου, τα ανιόντα του πυριτίου έχουν περιορισμένες εφαρμογές, επειδή ο όγκος του πυριτίου αλλάζει κατά 400% μετά την εισαγωγή και εκχύλιση του λιθίου που έχει ως αποτέλεσμα την κωνιοποίηση και την ελάττωση της χωρητικότητας.

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, διαφέρουν από τις μπαταρίες μεταλλικού λιθίου, καθότι παράγουν ενέργεια με την κίνηση- διάχυση των ιόντων μέσα σε έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, η κίνηση τους είναι αμφίδρομη καθώς είναι επαναφορτιζόμενες. Είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία επαναφορτιζόμενων μπαταριών, καθώς χρησιμοποιούνται στα κινητά τηλέφωνα και στα ηλεκτρονικά τσέπης (portable electronics).

3.3 ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Ο κόσμος έχει γοητευτεί από τη μπαταρία LiIon. Ενώ η χρήση της μπορεί να είναι βιώσιμη για τα φορητά ηλεκτρονικά προϊόντα, δεν είναι βιώσιμη για εφαρμογές στα ηλεκτρικά οχήματα (EV). Δεν έχει πραγματοποιηθεί ισορροπημένη επιστημονική και οικονομική ανάλυση σχετικά με τη βιωσιμότητα της τεχνολογίας LiIon για εφαρμογές σε ηλεκτρικά οχήματα (EV). Μία από τις πιο αναφερόμενες μελέτες σχετικά με τη διαθεσιμότητα υλικών

για ένα μελλοντικό στόλο ηλεκτρικών οχημάτων είναι αυτή που πραγματοποίησαν ο Bjorn Andersson και ο Inge Rade του Πανεπιστημίου Chalmers. Η μελέτη έχει δείξει ότι υπάρχει αρκετό λίθιο στον γήινο φλοιό για να τροφοδοτήσει 12.000 εκατομμύρια ηλεκτρικά οχήματα (EV) που έχουν μπαταρίες με βάση το μαγγάνιο LiIon. Στην πραγματικότητα, υπάρχει μια πολύ μεγάλη ποικιλία αβεβαιότητας στις εκτιμήσεις του Andersson και του Rade: εκτιμούν ότι ο αριθμός θα μπορούσε να είναι τόσο χαμηλός όσο 200 εκατομμύρια - με άλλα λόγια, υπάρχει ένας συντελεστής 60 μεταξύ των ανώτερων και χαμηλότερων εκτιμήσεών τους.

Σήμερα, περίπου 60 εκατομμύρια αυτοκίνητα παράγονται κάθε χρόνο. Εάν ήταν όλα PHEV20s με μια μικρή μπαταρία 5kWh, θα μπορούσαν να μειώσουν την τρέχουσα κατανάλωση καυσίμου των αυτοκινήτων τύπου "compact" έως και 50%. Οι περαιτέρω εξελίξεις όσον αφορά την αεροδυναμική και το μειωμένο βάρος θα μπορούσαν να βελτιώσουν περαιτέρω αυτό το γεγονός. Οι υπάρχουσες "ενεργειακές μπαταρίες" LiIon / LiMP για EVs απαιτούν περίπου 0,3kg ισοδύναμου μετάλλου λιθίου ανά kWh, με τη μορφή ανθρακικού λιθίου. Η συνολική ποσότητα μεταλλικού λιθίου που απαιτείται για την παραγωγή 60 εκατομμυρίων επαναφορτιζόμενα ηλεκτρικά οχήματα με μικρή μπαταρία 5kWh LiIon θα είναι 90.000 τόνοι - σχεδόν 5 φορές μεγαλύτερη από την τρέχουσα παγκόσμια παραγωγή λιθίου. Ωστόσο, σε όρους ανθρακικού λιθίου (Li_2CO_3) η θέση είναι χειρότερη. Μια μπαταρία LiIon "Energy" απαιτεί μεταξύ 1,4 και 1,5kg Li_2CO_3 ανά kWh χωρητικότητας. Επομένως, τα 60M PHEV20s με μπαταρία 5kWh θα απαιτούσαν τουλάχιστον 420.000 τόνους Li_2CO_3 ετησίως - 6 φορές την τρέχουσα παραγωγή.

Ένα μεγάλο αυτοκίνητο τύπου 'τζιπ' απαιτεί μεγαλύτερη μπαταρία 9.3kWh για να γίνει επαναφορτιζόμενο ηλεκτρικό όχημα. Αυτό θα χρησιμοποιούσε σχεδόν 3kg λιθίου ή 13kg Li_2CO_3 ανά αυτοκίνητο. Μια μπαταρία 5kWh είναι στην πραγματικότητα οριακή. Στην πραγματικότητα, θα χρειαζόταν τουλάχιστον 8kWh χωρητικότητας για να εξασφαλίσει 20 - 30 μίλια ηλεκτρικής αυτονομίας για ένα αυτοκίνητο μικρού μεγέθους. Η συνολική παγκόσμια παραγωγή ανθρακικού λιθίου σήμερα (η οποία καταναλώνεται ήδη από υφιστάμενες εφαρμογές) θα επιτρέψει την παραγωγή περίπου 6 εκατομμυρίων αυτών των μπαταριών - αρκετή για το 10% της παραγωγής οχημάτων. Η παραγωγή των μπαταριών ηλεκτρικών αυτοκινήτων (LiIon EV) είναι σήμερα ασήμαντη, οπότε όλη η προσφορά ανθρακικού λιθίου για μια αναπτυσσόμενη βιομηχανία μπαταριών ηλεκτρικών αυτοκινήτων (LiIon EV) θα πρέπει να προέρχεται από νέα παραγωγή ανθρακικού λιθίου. Τα 60 εκατομμύρια μπαταρίες 8kWh καταναλώνουν 670.000 τόνους Li_2CO_3 ετησίως - σχεδόν 10 φορές την τρέχουσα παραγωγή. Μια τεράστια αύξηση στην παραγωγή ανθρακικού λιθίου θα απαιτηθεί για τη μετατροπή του

υφιστάμενου στόλου αυτοκινήτων σε υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (HEV0s) ή επαναφορτιζόμενα ηλεκτρικά υβριδικά οχήματα (PHEVs) με μπαταρίες LiIon.

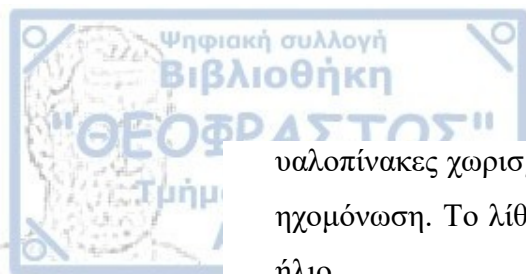
Υπάρχουν επί του παρόντος περίπου 900 εκατομμύρια αυτοκίνητα και επαγγελματικά οχήματα παγκοσμίως. Οι Andersson και Rade δεν συμπεριέλαβαν την τεχνολογία ZnAir στην αξιολόγησή τους. Από την άποψη των πόρων και της βιομηχανίας, καθώς και την απόδοση της μπαταρίας, η βιομηχανία ηλεκτρικών οχημάτων (EV) και επαναφορτιζόμενων υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων (PHEV) θα πρέπει να επικεντρώσει τη στρατηγική των μπαταριών στις τεχνολογίες μπαταριών ZnAir και Zebra NaNiCl / NaFeCl. Οι απεριόριστες ποσότητες της μπαταρίας NaFeCl θα μπορούσαν να κατασκευαστούν από σίδηρο και κοινό αλάτι (με μειωμένη περιεκτικότητα σε νικέλιο). Για πρακτικούς λόγους, δεν υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με τη χρήση της τεχνολογίας ZnAir. Αυτές οι τεχνολογίες είναι πολύ φθηνότερες και απλούστερες από τις διάφορες ποικιλίες LiIon, πολύ πιο ανθεκτικές και σταθερές, απαιτούν απλούστερες και φθηνότερες ηλεκτρονικές συσκευές ελέγχου και ακόμη και υπερβολικές τιμές απόδοσης. Η παραγωγή επαναφορτιζόμενων μπαταριών για επαναφορτιζόμενα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEVs) και ηλεκτρικά οχήματα (EVs) θα πρέπει να δοθεί προτεραιότητα τώρα στη μπαταρία Zebra, η οποία μπορεί να προσφέρει ακατέργαστη απόδοση ανώτερη από το LiIon σήμερα.

Παράλληλα, πρέπει να δοθεί προτεραιότητα στην έρευνα για τη βελτίωση της διάρκειας ζωής του επαναφορτιζόμενου συσσωρευτή ZnAir. Πρέπει να μελετηθούν τα οικονομικά στοιχεία της βιομηχανικής παραγωγής.

3.4 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΚΑΙ ΓΥΑΛΙΚΑ

Το λίθιο χρησιμοποιείται ευρύτατα στον τομέα των υαλικών και των κεραμικών για αρκετούς λόγους μερικοί από τους οποίους απαριθμούνται παρακάτω.

1. Μειώνει τη θερμική επέκταση. Τα πυρίμαχα σκεύη τύπου «πυρέξ» είναι το καλύτερο παράδειγμα. Το λίθιο διατηρεί τη μορφή του. Ως αποτέλεσμα, δεν υπάρχει θερμική αντίσταση ή επέκταση. Αυτή είναι η μεγαλύτερη εφαρμογή κατανάλωσης λιθιούχων ενώσεων.
2. Το λίθιο αυξάνει την αντοχή του κεραμικού σώματος. Αυτό βελτιώνει την ανθεκτικότητα.
3. Διασφαλίζει τη συνοχή του χρώματος. Όταν εφαρμόζεται σε μείγματα όπως το τσιμέντο, το λίθιο μειώνει την αλλαγή χρώματος.
4. Βελτιώνει την ανθεκτικότητα. Το λίθιο είναι ένας σημαντικός λόγος για τον οποίο τα παράθυρα δεν πιέζονται. Τα κανονικά παράθυρα έχουν διπλά τζάμια, με δύο



υαλοπίνακες χωρισμένους από ένα κενό αέρα. Αυτό βοηθά στη μόνωση και την ηχομόνωση. Το λίθιο χρησιμοποιείται για την μόνωση των παραθύρων από τον ήλιο.

5. Αυξάνει την ταχύτητα τήξης και μειώνει το ιξώδες. Το λίθιο μειώνει δραστικά τα ποσοστά διάβρωσης. Εξασφαλίζει επίσης ότι το γυαλί διαβρώνεται αργά.

Το οξείδιο του λιθίου (Li_2O) χρησιμοποιείται για τη διεργασία ρευστοποίησης του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), οδηγώντας σε υαλώματα με βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες.

3.5 ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ

Τα γράσα είναι η τρίτη πιο συνηθισμένη εφαρμογή του λιθίου. Τα άλατα λιθίου των υποκατεστημένων με υδρογονάνθρακα ηλεκτρικών οξέων, ειδικά εκείνα στα οποία ο υποκαταστάτης υδρογονάνθρακα είναι ένα πολυμερές ολεφίνης που έχει μοριακό βάρος περίπου 750-5000, είναι αποτελεσματικοί ως παρεμποδιστές σκουριάς σε λιπαντικές συνθέσεις. Επίσης οι λιθιούχοι σάπωνες, που παράγονται από την θέρμανση του υδροξειδίου του λιθίου με ένα λίπος, έχουν την ικανότητα να πυκνώνουν τα έλαια με αποτέλεσμα την παραγωγή γράσου με υψηλές θερμοκρασιακές αντοχές.

3.6 ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η Defense R & D Canada (DRDC) ερευνά την ανάπτυξη πολυμερών μπαταριών ιόντων λιθίου για πιθανή μελλοντική χρήση σε στρατιωτικές επικοινωνίες και στρατιωτικά συστήματα, λόγω της υψηλής ειδικής ενέργειας τους. Οι στρατιωτικές εφαρμογές απαιτούν καλές επιδόσεις στους -20°C , αλλά οι στάνταρ εμπορικές μπαταρίες ιόντων λιθίου δίνουν μόνο περίπου το 30% της χωρητικότητας σε θερμοκρασία δωματίου σε αυτή τη θερμοκρασία. Ο τυπικός ηλεκτρολύτης είναι γνωστό ότι έχει κακή απόδοση στους -20°C , οπότε η DRDC συνεργάζεται με μια канаδική εταιρεία για να παράγει μια μπαταρία που περιέχει έναν ηλεκτρολύτη που αποδίδει καλά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι πρωτότυπες μπαταρίες έχουν κατασκευαστεί και κυκλοφορούν υπό διάφορες μορφές.

Οι εφεδρικές μπαταρίες είναι μπαταρίες που δεν παράγουν ενέργεια μέχρι να ενεργοποιηθούν. Έχουν μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης και δυνατότητες υψηλής ισχύος που τις καθιστούν χρήσιμες για πολλές στρατιωτικές εφαρμογές. Μοντέλα εφεδρικών μπαταριών περιλαμβάνουν αυτά που βασίζονται στην κίνηση ηλεκτρολύτη (θαλασσινό νερό, άργυρος-ψευδάργυρος ή χλωριούχο λίθιο) και θερμικές μπαταρίες, οι οποίες είναι μπαταρίες υψηλής θερμοκρασίας που ενεργοποιούνται με θέρμανση με μηχανισμό εσωτερικής ανάφλεξης. Η αυξανόμενη διάρκεια ζωής των πρωτογενών μπαταριών λιθίου και η υψηλότερη ενεργειακή

πυκνότητα των εφεδρικών μπαταριών λιθίου επιτρέπουν σε αυτές να αντικαταστήσουν τις υδατικές εφεδρικές μπαταρίες σε ορισμένες εφαρμογές. Η αυξημένη πυκνότητα ενέργειας των πρόσφατων θερμικών μπαταριών τις καθιστά ελκυστικότερες για εφαρμογές που έχουν χρησιμοποιήσει προηγουμένως άλλες εφεδρικές μπαταρίες.

Πέρα από όλα αυτά το μεταλλικό λίθιο και σύμπλοκα υδρίδια του μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προωθητικά πυραύλων. Συγκεκριμένα το λιθιοαργιλιοϋδρίδιο έχει την δυνατότητα να λειτουργήσει σαν στερεό καύσιμο. Η τορπίλη Mark 50 που λειτουργεί με σύστημα προώθησης το οποίο χρησιμοποιεί χημική ενέργεια που έχει αποθηκευτεί (Stored Chemical Energy Propulsion System, SCEPS) με την χρήση μιας δεξαμενής εξαφθοριούχου θείου (SF_6). Στην συνέχεια μέσω μιας εξώθερμης αντίδρασης, παράγεται θερμότητα. Η χρήση της θερμότητας αυτής χρησιμοποιείται ώστε να παραχθεί ο ατμός ο οποίος προωθεί την τορπίλη σε έναν κλειστό κύκλο Rankine (Hughes et al., 1983, Emsley, 2001).

3.7 ΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το υδρογόνο των βόμβων υδρογόνου είναι στην πραγματικότητα το σύνθετο υδρίδιο λιθίου, στο οποίο το λίθιο είναι το ισότοπο λιθίου-6 και το υδρογόνο είναι το ισότοπο υδρογόνου (δευτέριο). Αυτή η ένωση είναι ικανή να απελευθερώσει τεράστιες ποσότητες ενέργειας από τα νετρόνια που απελευθερώνονται από την ατομική βόμβα στον πυρήνα της. Αυτά απορροφούνται από τους πυρήνες του λιθίου-6, τα οποία αμέσως αποσυντίθενται για να σχηματίσουν ήλιο και υδρογόνο-3, τα οποία στη συνέχεια αναπτύσσονται για να σχηματίσουν άλλα στοιχεία και καθώς εκτελούν τη βόμβα εκρήγνυται με τη δύναμη εκατομμυρίων τόνων TNT.

Το φθοριούχο λίθιο, όταν εμπλουτίζεται σε υψηλό ποσοστό σε ^7Li σχηματίζει το βασικό συστατικό μίγματος LiF-BeF_2 , που χρησιμοποιείται σε υγρή μορφή στους πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το φθοριούχο λίθιο είναι εξαιρετικά σταθερό χημικά και τα μίγματα LiF-BeF_2 έχουν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τήξης. Επιπλέον, τα νουκλεΐδια ^7Li , Be και F είναι ανάμεσα στα λίγα νουκλεΐδια που παγιδεύουν θερμικά νετρόνια και παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή «δηλητηρίαση» των πυρηνικών αντιδράσεων σχάσης μέσα σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα σχάσης. Σε ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες πυρηνικής σύντηξης, το λίθιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραγάγει τρίτιο σε μαγνητικά σφραγισμένους αντιδραστήρες που θα χρησιμοποιούν δευτέριο και τρίτιο ως πυρηνικά καύσιμα. Το φυσικά υπάρχον τρίτιο είναι εξαιρετικά σπάνιο και πρέπει να παράγεται συνθετικά από το γύρω αντιδρόν πλάσμα, με ένα κάλυμμα που περιέχει λίθιο, όπου τα νετρόνια από την πυρηνική αντίδραση δευτερίου - τριτίου στο πλάσμα θα επιδρούν στο λίθιο παράγοντας περισσότερο τρίτιο.

Το λίθιο, επίσης, χρησιμοποιήθηκε ως πηγή σωματιδίων α , δηλαδή πυρήνων ηλίου (He). Όταν το ${}^7\text{Li}$ βομβαρδίζεται με επιταχυμένα πρωτόνια σχηματίζεται ${}^8\text{Be}$, που διασπάται, με τη σειρά του, σχηματίζοντας δύο σωματίδια α . Αυτή η αντίδραση διαχωρισμού ήταν η πρώτη πλήρως ανθρωπογενής πυρηνική αντίδραση.

Συγκεκριμένα, παράχθηκε το 1932 από τους Cockroft και Walton. Βέβαια, πυρηνικές αντιδράσεις με ανθρωπογενώς κατευθυνόμενη πυρηνική μεταστοιχείωση είχαν ήδη επιτευχθεί από το 1917, αλλά απλώς χρησιμοποιώντας φυσικά υπάρχοντα ραδιοϊσότοπα με σωματίδια α .

Οι πυρηνικοί αντιδραστήρες χρησιμοποιούν λίθιο ως αντίμετρο στις διαβρωτικές επιπτώσεις του βορικού οξέος (H_3BO_3) που προστίθεται στο νερό για να απορροφήσει το πλεόνασμα των νετρονίων. (Baesjr, 1974, Barnaby, 1993, Makhijani et al., 2000 Emsley, 2011)

3.8 ΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι σημαντικότερες μελέτες που διεξάγονται για το λίθιο ασχολούνται με τη χρήση του στη θεραπεία της ψύχωσης και των συναισθηματικών διαταραχών, λόγω της φαρμακολογικής δράσης για την οποία το στοιχείο αυτό είναι πιο γνωστό. Τα άλατα λιθίου έχουν χρησιμοποιηθεί για θεραπευτικούς σκοπούς για πάνω από διακόσια χρόνια. Το λίθιο είναι μέτρια τοξικό, όπως ανακαλύφθηκε στη δεκαετία του 1940, όταν στους ασθενείς δόθηκε χλωριούχο λίθιο ως υποκατάστατο άλατος. Ωστόσο, σε μικρές δόσεις, συνταγογραφείται ως θεραπεία για μανιακή κατάθλιψη (η οποία σήμερα ονομάζεται διπολική διαταραχή).

Η ηρεμιστική της επίδραση στον εγκέφαλο καταγράφηκε για πρώτη φορά το 1949 από έναν Αυστραλό γιατρό, John Cade, του Τμήματος Ψυχικής Υγιεινής της Βικτώριας. Είχε εγχύσει ινδικά χοιρίδια με ένα διάλυμα ανθρακικού λιθίου 0,5% και, προς έκπληξή του, αυτά τα συνήθως αρπακτικά ζώα έγιναν υπάκουοι και ήταν πράγματι τόσο ήρεμοι που θα κάθονταν στην ίδια θέση για αρκετές ώρες. Ο Cade έδωσε έπειτα στον πιο διανοητικώς ενοχλημένο ασθενή του μια ένεση με το ίδιο διάλυμα. Ο άνθρωπος απάντησε τόσο καλά και μέσα σε λίγες μέρες μεταφέρθηκε σε έναν κανονικό νοσοκομειακό θάλαμο και σύντομα επέστρεψε στη δουλειά. Άλλοι ασθενείς ανταποκρίθηκαν ομοίως και η θεραπεία με λίθιο χρησιμοποιείται τώρα σε όλο τον κόσμο για να θεραπεύσει αυτήν την ψυχική κατάσταση.

Η ικανότητά του να επηρεάζει τη διανοητική λειτουργία μπορεί ίσως να εξηγήσει ορισμένες μελέτες που επισημαίνουν ότι σε περιοχές όπου το πόσιμο νερό έχει υψηλές συγκεντρώσεις λιθίου υπάρχει χαμηλότερη συχνότητα βίαιων εγκλημάτων.

Η ανάγκη λήψης λιθίου δεν έχει αποδειχθεί στους ανθρώπους. Παρ' όλα αυτά, η έλλειψη λιθίου ή η πρόσληψη κάτω από 1,5 mg / kg έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της γονιμότητας, το χαμηλό βάρος κατά τη γέννηση και την ηπατική δυσλειτουργία στις αίγες. Έλλειψη λιθίου

ή κατανάλωση κάτω των 15 Vg / kg σε αρουραίους έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη γονιμότητα, χαμηλό βάρος γέννησης, μικρότερα γένια και μικρότερο βάρος θηλαστικών ζώων.

Μελέτες *in vitro*² υποδεικνύουν ότι το λίθιο είναι πιθανόν απαραίτητο για την τόνωση της κυτταρικής ανάπτυξης σε καλλιέργειες και μπορεί ακόμη και να έχει μιμητική δράση ινσουλίνης.

Το λίθιο απορροφάται αποτελεσματικά από το έντερο μέσω παθητικής διάχυσης και αποβάλλεται κυρίως μέσω των ούρων. Ένα υψηλό ποσοστό (πάνω από 90%) χλωριούχου λιθίου απορροφάται και τα οστά είναι ένας από τους ιστούς στον οποίο αποθηκεύεται εύκολα. Η περιεκτικότητα λιθίου του ανθρώπινου σώματος είναι περίπου 350 μg / g. Τα όργανα στα οποία βρίσκονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτού του στοιχείου είναι τα επινεφρίδια (60 ng / g), τα οστά (100 ng / g), οι λεμφαδένες (200 ng / g) και η υπόφυση (135 ng / g).

Οι μελέτες σχετικά με την κατανάλωση λιθίου χαρακτηρίζονται από τη δυσκολία ανάλυσης της περιεκτικότητας λιθίου στα τρόφιμα. Τα τρόφιμα που περιέχουν λίθιο περιλαμβάνουν τα αυγά, το κρέας, το μεταποιημένο κρέας, τα ψάρια, το γάλα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τις πατάτες και τα λαχανικά, αν και η ποσότητα του στοιχείου στα τελευταία τρόφιμα ποικίλλει ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή στην οποία παράγονται.

Εάν οι άνθρωποι χρειάζονται λίθιο, οι απαιτήσεις (με βάση τις μελέτες στέρησης) είναι πιθανώς λιγότερες από 25Vg ημερησίως, πολύ λιγότερο από ότι καταναλώνεται ημερησίως (200-600 μg), σύμφωνα με τις εκτιμήσεις. Οι υψηλές δόσεις λιθίου στους ανθρώπους παρεμβαίνουν στον μεταβολισμό της γλυκόζης και οδηγούν σε τερατογένεση και υποθυρεοειδισμό με βρογχοκήλη. Η φαρμακολογική βάση του θεραπευτικού αποτελέσματος φαίνεται να σχετίζεται με την ιδέα ότι το λίθιο μεταβάλλει την κατανομή των ηλεκτρολυτών στο εσωτερικό του εγκεφάλου.

Το λίθιο δεν είναι ένα ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο. Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης του σε ψυχιατρικές διαταραχές είναι το στενό περιθώριο που υπάρχει μεταξύ θεραπευτικών και τοξικών δόσεων. Περίπου 500 mg λιθίου ημερησίως απαιτούνται για την επίτευξη συγκεντρώσεων στον ορό που είναι αποτελεσματικές στη θεραπεία ψυχικών διαταραχών.³ Αυτή η ποσότητα είναι κοντά σε εκείνη που προκαλεί τοξικά συμπτώματα όπως γαστρεντερικές αλλοιώσεις, μυϊκές κράμπες, τρόμο, υπνηλία και ζάλη. Το σοβαρό τοξικό αποτέλεσμα οδηγεί σε κόμα, τρόμο, σπασμούς και ακόμη και θάνατο.

² Η έκφραση *in vitro* είναι λατινική και σημαίνει μέσα στο γυαλί - δοκιμαστικό σωλήνα. Χρησιμοποιείται ως επιστημονικός όρος στη Βιολογία για την περιγραφή πειραμάτων που πραγματοποιούνται σε δοκιμαστικό σωλήνα ή πιο γενικά για πειράματα που πραγματοποιούνται σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες έξω από τους ζωντανούς οργανισμούς. Έρχεται σε αντιδιαστολή με τον όρο *in vivo* που χρησιμοποιείται για την περιγραφή πειραμάτων που πραγματοποιούνται σε ιστούς ενός ζωντανού οργανισμού.

Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η χρόνια χορήγηση του λιθίου οδηγεί σε υπερθυρεοειδισμό σε ανθρώπους και αρουραίους αν και η αιτία για τον μηχανισμό αυτό είναι άγνωστη. Το λίθιο αναστέλλει άμεσα τη σωληνοειδή επαναπορρόφηση του ασβεστίου και του μαγνησίου, η οποία προκαλείται από την παραθυρεοειδή ορμόνη. Σε ανθρώπους που υποβάλλονται σε θεραπεία με λίθιο, η μειωμένη νεφρική επαναρρόφηση ασβεστίου μπορεί να οδηγήσει σε υπερπαραθυρεοειδισμό.

Συνοπτικά, η σημασία του λιθίου δεν έχει αποδειχθεί στους ανθρώπους. Τα δεδομένα σχετικά με την περιεκτικότητα λιθίου σε διαφορετικά τρόφιμα και η διατροφική πρόσληψη είναι λιγοστά. Θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες για να διερευνηθεί ο πιθανός ρόλος του λιθίου στην κυτταρική ανάπτυξη και στη λειτουργία του εγκεφάλου.

4. ΦΥΣΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑ

4.1 ΤΟ ΛΙΘΙΟ ΣΤΟ ΣΥΜΠΛΗΡ

Τα περισσότερα φτωχά σε μέταλλα θερμά αστέρια ($T_{\text{eff}} \gtrsim 5800 \text{ K}$ και $[\text{Fe} / \text{H}] \lesssim -1.5$) παρουσιάζουν σχεδόν σταθερές αφθονίες λιθίου, ανεξάρτητα από τη μεταλλικότητα ή την αποτελεσματική θερμοκρασία, και έτσι σχηματίζουν το λεγόμενο οροπέδιο Spite. Αυτό αρχικά ερμηνεύθηκε ως αποτέλεσμα του λιθίου που δημιουργήθηκε από τη νουκλεοσύνθεση του Big Bang. Πρόσφατες παρατηρήσεις, ωστόσο, αποκάλυψαν ότι αστέρια με ελαφρά μεταλλικά στοιχεία (UMP αστέρια, $[\text{Fe} / \text{H}] < -4,0$) έχουν σημαντικά χαμηλότερες αφθονίες λιθίου από αυτές του οροπέδιου. Δεδομένου ότι τα περισσότερα από τα αστέρια UMP είναι ασβεστοποιημένα με άνθρακα αστέρια με κακή μεταλλική επιφάνεια, χωρίς περίσσεια στοιχείων δέσμευσης νετρονίων (CEMP-no stars), υπάρχει υποψία για μια σχέση μεταξύ της ενίσχυσης του άνθρακα και της εξάντλησης του λιθίου. Μια απλή προσέγγιση σε αυτό το ερώτημα είναι να διερευνηθούν τα ανθρακούχα-κανονικά UMP αστέρια. Ωστόσο, μόνο ένα αντικείμενο είναι γνωστό σε αυτή την κατηγορία. Ως εναλλακτική λύση, προσδιορίστηκαν οι αφθονίες του λιθίου για δύο αστέρια με μεταλλικές ιδιότητες $[\text{Fe} / \text{H}] \sim -3.0$ CEMP-χωρίς κύρια ακολουθία, όπου υπάρχουν πολυάριθμα αστέρια άνθρακα-κανονικών με διαθέσιμες αφθονίες λιθίου που μπορούν να ληφθούν υπόψη. Η 1D τοπική ανάλυση θερμοδυναμικής ισορροπίας μας υποδεικνύει ότι τα δύο αστέρια CEMP-no έχουν άφθονα λιθίου που συμφωνούν με τις τιμές κοντά στο οροπέδιο, γεγονός που υποδηλώνει ότι η αύξηση του άνθρακα και η μείωση του λιθίου δεν σχετίζονται άμεσα. Αντ' αυτού, τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η εξαιρετικά χαμηλή αφθονία σιδήρου είναι μια θεμελιώδης αιτία απεμπλουτισμένου λιθίου στα αστέρια της UMP.

Το λίθιο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι είναι το μόνο "μέταλλο" που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια του Big Bang. Ο Spite (1982) επισήμανε πρώτα ότι οι φτωχοί από μέταλλα νάνοι ($T_{\text{eff}} \gtrsim 5800 \text{ K}$ και $[\text{Fe} / \text{H}] \lesssim -1.5$) έχουν σχεδόν σταθερή αφθονία λιθίου, ανεξάρτητα από την πραγματική τους θερμοκρασία ή μεταλλικότητα (το αποκαλούμενο "Spite οροπέδιο"). Η περιοχή θερμοκρασιών είναι περιορισμένη, επειδή οι αφθονίες του λιθίου μειώνονται δραματικά στα ψυχρότερα αστέρια λόγω της βαθιάς ροής κατά τη διάρκεια της αστρικής εξέλιξης. Στην περιοχή μεταλλικών επιπέδων $[\text{Fe} / \text{H}] > -1.5$, η παραγωγή λιθίου μέσω, για παράδειγμα, νοναε και κοσμικών ακτίνων μπορεί να επηρεάσει τις αφθονίες του λιθίου σε πλουσιότερα αστέρια με μέταλλα (βλ. Prantzos 2012 για περισσότερες λεπτομέρειες). Θεωρήθηκε λοιπόν πιθανό ότι μέχρι πρόσφατα η σταθερή τιμή του $A(\text{Li}) = 2.2 \pm 0.1$ μεταξύ των ανεπτυγμένων μεταλλικών φτωχών αστεριών (π.χ. Spite & Spite 1982) πιθανόν να αντιπροσωπεύει την αρχική αφθονία του λιθίου που προκύπτει από τη νουκλεοσύνθεση του Big Bang.

4.2 ΤΟ ΛΙΘΙΟ ΣΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

4.2.1 ΥΔΑΤΙΝΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

Το λίθιο βρίσκεται κυρίως σε ιονική μορφή στο νερό. Το μεταλλικό λίθιο αντιδρά με νερό για να σχηματίσει υδροξείδιο του λιθίου και υδρογόνο. Η συγκέντρωση λιθίου σε γλυκό νερό και θαλασσινό νερό είναι στο επίπεδο $\mu\text{g} / \text{L}$ (Kjølholt et al., 2003). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Schrauzer, 2002, Lenntech, 2007), τα επιφανειακά ύδατα περιέχουν λίθιο σε επίπεδα μεταξύ 1 και 10 mg / L , το θαλασσινό νερό περιέχει περίπου 0,17 mg / L σε λίθιο (Mason, 1974) και οι συγκεντρώσεις λιθίου στα υπόγεια ύδατα μπορεί να φτάσουν το 0,5 mg / L . Οι ποταμοί περιέχουν γενικά περίπου 3 $\mu\text{g} / \text{L}$ σε Li, ενώ στις πλούσιες σε λίθιο περιοχές της βόρειας Χιλής, η περιεκτικότητα λιθίου στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να φθάσει τα 5,2 mg / L . Το παγκόσμιο μεταλλικό νερό περιέχει 0.05-1 mg / l λίθιο, ωστόσο, σε μερικά φυσικά μεταλλικά νερά (Schrauzer, 2002) υπάρχουν υψηλότερα επίπεδα έως και 100 mg / l .

Μια έρευνα για το λίθιο στο υδάτινο περιβάλλον στις ΗΠΑ (Kszos and Stewart, 2003) διαπίστωσε ότι το λίθιο ανιχνεύτηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0,002 mg / L) στα μεγάλα ποτάμια των ΗΠΑ. Περαιτέρω μελέτες (Kszos et al., 2003) προσδιόρισαν ότι οι συγκεντρώσεις λιθίου στα επιφανειακά ύδατα ήταν συνήθως κάτω από 0,04 mg / L αλλά θα μπορούσαν να αυξηθούν σε μολυσμένα ρεύματα.

Ο Huh (1998) μελέτησε το λίθιο και τα ισότοπα του στις χαμηλότερες περιοχές 13 μεγάλων ποταμών του κόσμου και σε ορισμένες μεγάλες λίμνες. Η συγκέντρωση λιθίου (εκφρασμένη σε nanomoles (nM)) βρίσκεται στα 96,5 nM για τον ποταμό Αμαζόνιο, 125 nM

για το Κονγκό, 579 nM για τον Γάγγη και 813 nM για τον ποταμό Μισισσιπή. Η ισοτοπική σύνθεση του λιθίου φαίνεται να είναι περισσότερο μια λειτουργία της διεργασίας κλασματοποίησης κατά τη διάρκεια μερικής διάβρωσης των αργιλοπυριτικών πετρωμάτων για σχηματισμό νεοδιαμορφωμένων αργίλων και στην περίπτωση των εβαποριτών (πετρώματα αποτελούμενα από ορυκτά που προέρχονται από την εξάτμιση μεταλλικού νερού), η συγκέντρωση στο διάλυμα από το οποίο καταβυθίστηκαν τα δευτερογενή ορυκτά λιθίου, παρά από την ηλικία ή τον τύπο του πετρώματος που αποτελεί το υπόβαθρο. Η σύγκριση με το κύριο στοιχείο και το σύνολο δεδομένων ισότοπων στροντίου έδειξε ότι οι σημαντικές διεργασίες που επηρεάζουν τις διαλυόμενες στο ποτάμι ισοτοπικές συνθέσεις λιθίου, είναι η ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ διαλύματος και δευτερογενών ορυκτών και ο βαθμός αντοχής στη διάβρωση. Επιπλέον, η επίδραση του τύπου υποβάθρου καθιστά πολύπλοκο το ισοτοπικό σύστημα λιθίου.

Οι Kszos et al. (2003) αξιολόγησαν την τοξικότητα του λιθίου στα *Pimephales promelas* (χονδροκέφαλοι ιχθύες), στα *Ceriodaphnia dubia* και σε ένα σαλιγκάρι γλυκού νερού (*Elimia clavaeformis*). Διαπίστωσαν ότι για τα περισσότερα φυσικά νερά, η παρουσία νατρίου επαρκεί για την πρόληψη της τοξικότητας του λιθίου.

Μελέτες (Lenntech, 2007, US EPA, 2008) έχουν εντοπίσει τα επίπεδα τοξικότητας σε ορισμένους οργανισμούς. Η αποτελεσματική συγκέντρωση (EC_{50} , Effective concentration 50) είναι η συγκέντρωση ενός υλικού σε νερό, μία ξεχωριστή δόση η οποία αναμένεται να προκαλέσει βιολογική επίδραση στο 50% μιας ομάδας πειραματόζωων. Η θανατηφόρος συγκέντρωση (LC_{50} , Lethal concentration) είναι η ποσότητα μιας ουσίας στον αέρα που, όταν χορηγείται με εισπνοή για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο σε ένα καθορισμένο ζωικό πληθυσμό σε ποσοστό 50%. Η συγκέντρωση οξείας περιβαλλοντικής επίδρασης (μετρούμενη ως EC_{50}) στο *Daphnia magna* (Βραγχιονόποδο της οικογένειας των *Daphniidae*) καθορίστηκε ότι είναι 33-197 mg / L, η οποία είναι τουλάχιστον 1000 φορές υψηλότερη από την στάθμη του γλυκού νερού. Τόσο το χλωριούχο λίθιο όσο και το θειικό λίθιο έχουν υψηλή υδατοδιαλυτότητα και οι ενώσεις θα διαχωριστούν σε υδατικό περιβάλλον. Δεν ταξινομούνται ενώσεις του λιθίου για δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Δεν βρέθηκαν δεδομένα σχετικά με τη βιοσυσσωρευση του λιθίου, αλλά με βάση τη χαμηλή συνάφεια με τα σωματίδια, δεν αναμένεται να βιοσυσσωρεύεται.

Συγκέντρωση λιθίου στις σημαντικότερες λίμνες του κόσμου

Όνομα	Λίθιο σε mg/L
Tanganyika	0.014
Κασπία θάλασσα	0.280
Λίμνη Βαϊκάλης	2.0
Νεκρά Θάλασσα	14.0

Πηγή: Huh et al. (1998). Αναπαράγεται με άδεια.

4.2.2 ΧΕΡΣΑΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

Στο έδαφος, το λίθιο μπορεί να βρεθεί ως ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3), χλωριούχο λίθιο (LiCl) ή οξειδίο του λιθίου (Li_2O). Το λίθιο βρίσκεται σε ιχνοστοιχεία σε όλα τα εδάφη κυρίως στο κλάσμα αργίλου και σε μικρότερο βαθμό στο οργανικό κλάσμα εδάφους σε ποσότητες που κυμαίνονται από 7 έως 200 $\mu\text{g} / \text{g}$ (Schrauzer, 2002). Η πηγή του λιθίου είναι συνήθως από ιζηματογενή πετρώματα (Chan et al., 1997). Για παράδειγμα, ανθρακικά ιζήματα που έχουν κατακρημνιστεί από εξατμισμένο νερό λίμνης μπορούν να έχουν υψηλές συγκεντρώσεις λιθίου, όπως καταδεικνύεται από αραγωνίτη της Νεκράς Θάλασσας με 19 ppm λιθίου. Ένα μέρος του λιθίου σε ποτάμια πλούσια σε ανθρακικά άλατα, ειδικά εκείνα που δεν υπάρχουν ιδιαίτερα μεγάλες τιμές εξάτμισης, προέρχεται από τους σχιστόλιθους που σχετίζονται με τους ποταμούς, π.χ. ασβεστολιθικοί σχιστόλιθοι Εθνικού Πάρκου Yellowstone περιείχαν 18 ppm λιθίου.

Οι αυτόχθονοι άργιλοι (εκείνοι που εμφανίζονται στον τόπο όπου δημιουργήθηκαν αρχικά) είναι πλουσιότεροι σε λίθιο (200-500 ppm σε σμεκτίτες) σε σχέση με άλλους τύπους πετρωμάτων (πυριγενή πετρώματα 30 ppm) (Chan et al., 1997). Το Li^+ έχει την ασθενέστερη χημεία απορρόφησης όλων των αλκαλίων και η συγγένειά του με αργίλους θεωρείται ότι οφείλεται στην ισομορφική αντικατάσταση του Mg^{2+} με το Al^{3+} στο οκταεδρικό στρώμα αφήνοντας μια κενή θέση για να φιλοξενήσει το Li^+ . Η εξέταση της ανταλλαγής λιθίου σε σύνθετα λύματα εδάφους και αργιλικά συστήματα ορυκτών έχει δείξει ότι το λίθιο απορροφάται επιλεκτικά από άλλα κατιόντα και προφανώς σταθεροποιείται σε μια μη ανταλλάξιμη μορφή (Anderson, 1989). Οι συγκεντρώσεις λιθίου είναι γενικά ανάλογες με το μαγνήσιο (λόγω των ομοιομορφιών της ιονικής ακτινοβολίας) αλλά μόνο ελάχιστα συσχετίζονται με άλλα κύρια ιόντα, ακόμη και με πυρίτιο και κάλιο. Αυτό συμβαδίζει με την τάση του λιθίου να διατηρείται σε δευτερεύουσες αργίλους, υποκαθιστώντας το Mg^{2+} ή καταλαμβάνοντας την κενή θέση που δημιουργείται από την υποκατάσταση του Al^{3+} από Mg^{2+} .

Το λίθιο απορροφάται από όλα τα φυτά και παρόλο που δεν φαίνεται να απαιτείται για την ανάπτυξη και την εξέλιξή τους, έχει παρατηρηθεί διέγερση της ανάπτυξης των φυτών με την παρουσία του (Schrauzer, 2002, Lenntech, 2007). Η ποσότητα του λιθίου στα φυτά συνήθως βρίσκεται μεταξύ 0,2 και 30 ppm ανάλογα της απορρόφησης ή απόρριψης μεταξύ των ειδών. Φυτά όπως το *Cirsium arvense* και το *Solanum dulcamera* συσσωρεύουν λίθιο σε συγκεντρώσεις τριών έως έξι φορές περισσότερο σε σχέση με άλλα φυτά. Τα είδη των νυχτόβιων φυτών μπορούν να φτάσουν σε συγκεντρώσεις μέχρι 1 mg / g. Τα φυτά ανθεκτικά στο άλας όπως το *Carduus arvense* και το *Holoschoenus vulgaris* μπορούν να φθάσουν σε περιεκτικότητα λιθίου 99,6-226,4 μg / g. Οι συγκεντρώσεις λιθίου στα φυτικά τρόφιμα ποικίλουν σημαντικά από 0,01 ppm στις μπανάνες έως 55 ppm στη βρώμη (Shacklette et al., 1978). Το λίθιο είναι σχετικά τοξικό στα φυτά εσπεριδοειδών.

Φαίνεται ότι υπάρχει μεγαλύτερη πρόσληψη λιθίου από τα φυτά σε όξινα εδάφη. Η οξύτητα του εδάφους αυξάνει τη διαλυτότητα των βαρύτερων μεταλλικών στοιχείων όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και ο χαλκός, και σε κάποιο βαθμό και το αργίλιο, ο μόλυβδος και το κάδμιο. Τα επίπεδα λιθίου των φυτών συσχετίζονται άμεσα και σημαντικά με τις συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων. Το ασβέστιο μπορεί να προστεθεί στο εδάφη για την πρόληψη της τοξικότητας και την πρόσληψη ελαφρότερων ορυκτών (Schrauzer, 2002, Lenntech, 2007).

Το λίθιο σε φυτά και ζώα αλληλεπιδρά με νάτριο και κάλιο καθώς και με ένζυμα που απαιτούν μαγνήσιο. Οι ιδιότητες που έχει και το καθιστούν ικανό να σχηματίζει ενώσεις είναι ισχυρότερες από εκείνες των Na^+ και K^+ αλλά είναι ασθενέστερες από εκείνες του Mg^{2+} . Σε συγκεντρώσεις που επιτυγχάνονται κατά τη διάρκεια της θεραπείας, υπάρχουν Li^+ και Mg^{2+} σε συγκρίσιμες συγκεντρώσεις. Έτσι, το Li^+ δεσμεύεται σε θέσεις που δεν κατέχονται από Mg^{2+} . Όταν όλες οι θέσεις του Mg^{2+} είναι κορεσμένες, το Li^+ αντικαθιστά τα Na^+ και K^+ . Όλα τα ιόντα αλκαλικών μετάλλων ανταλλάσσονται περισσότερο από 1000 φορές πιο γρήγορα από το Mg^{2+} . Αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί το λίθιο επηρεάζει κατά προτίμηση τη δραστηριότητα των ενζύμων που περιέχουν Mg^{2+} (Birch, 1976, 1988).

Σε μία πρώιμη μελέτη (Morris, 1958), ο ζυμομύκητας (*Saccharomyces cerevisiae*) έδειξε ότι λαμβάνει περιορισμένες ποσότητες λιθίου και η αναστολή της ανάπτυξης του εμφανίστηκε σε υψηλά επίπεδα (115-400 ppm). Ο Tsuruta (2005) εξέτασε τη συσσώρευση λιθίου από μικροοργανισμούς. Μεταξύ των 70 στελεχών των 63 ειδών που δοκιμάστηκαν (20 βακτήρια, 18 ακτινομύκητες, 18 μύκητες και 14 ζυμομύκητες), παρατηρήθηκε μεγάλη ικανότητα συσσώρευσης λιθίου από τα στελέχη των βακτηρίων *Arthrobacter nicotianae* (1,0 mg / g ξηρού βάρους) και *Brevibacterium helvovolum* (0,7 mg / g ξηρού βάρους κύτταρα). Εκκρεμούσαν

περαιτέρω εργασίες για την εκπόνηση μιας πρακτικής προσέγγισης για την απομάκρυνση και ανάκτηση λιθίου από υδρόβια συστήματα χρησιμοποιώντας διάφορους μικροοργανισμούς.

Το λίθιο στο περιβάλλον προέρχεται κυρίως από γράσο λιθίου (μονοένυδρο υδροξείδιο του λιθίου) σε οχήματα και με έκπλυση από αλκαλικά γρανιτικά πετρώματα. Η έκθεση των γαιοσκώληκων επί 7 εβδομάδες (*Eisenia fetida*) εντόπισε ποσοστό θνησιμότητας σε συγκεντρώσεις χλωριούχου λιθίου περίπου 70 mg / kg χώματος (US EPA, 2008). Μια περιορισμένη έρευνα των επιπέδων λιθίου και άλλων στοιχείων σε σημαντικές εκπομπές και ροές αποβλήτων πραγματοποιήθηκε στη Δανία το 2001 (Kjølholt et al., 2003). Στη μελέτη της Δανίας, το λίθιο βρέθηκε σε όλα τα περιβαλλοντικά δείγματα, ιδιαίτερα το λίπασμα, τα λύματα, η ιλύ καθαρισμού λυμάτων και τα ιζήματα από τις λεκάνες κατακράτησης απορροής οδοστρώματος (Πίνακας 4). Η συγκέντρωση στα απόβλητα από σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων ήταν χαμηλή και δεν θεωρήθηκε ότι είναι έντονα τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Μια πηγή λιθίου που δημιουργεί αντίκτυπο στο περιβάλλον καταναλώνει μπαταρίες λιθίου. Οι καταναλωτές διαθέτουν συνήθως μπαταρίες μαζί με άλλα απορρίμματα στα αστικά στερεά απόβλητα (NEMA, 2001). Οι χρησιμοποιημένες μπαταρίες λιθίου που διατίθενται με αυτόν τον τρόπο θεωρούνται γενικά ότι δεν αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον ή την ασφάλεια. Αυτό βασίζεται στην υπόθεση ότι το μέταλλο του λιθίου (το οποίο αντιδρά βίαια με το νερό για την παραγωγή εκρηκτικού αερίου υδρογόνου) δεν είναι πλέον αντιδραστικό ως το μεταλλικό λίθιο και μετατρέπεται σε μη αντιδρόν οξείδιο του λιθίου μόλις αποφορτιστεί η μπαταρία. Οι μπαταρίες λιθίου μπορούν συχνά να συνδεθούν με βαρέα μέταλλα όπως το κοβάλτιο και το μαγγάνιο και θα μπορούσαν να περιέχουν ένα διάλυμα οργανικού διαλύτη (ανθρακικό προπυλένιο και 1,2-διμεθοξυαιθάνιο) υπερχλωρικού λιθίου, διάλυμα ακετονιτριλίου με βρωμιούχο λίθιο (US EPA, 1984). Οι μπαταρίες λιθίου θειονυλοχλωριδίου έχουν ένα μη υδατικό διάλυμα θειονυλοχλωριδίου που περιέχει χλωριούχο λίθιο αργίλιο. Υγρό θειονυλοχλωρίδιο εξατμίζεται κατά την έκθεση στον αέρα και οι ατμοί είναι ιδιαίτερα τοξικοί (DPPEA, 2000).

5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΛΙΘΙΟΥ ΚΑΙ ΠΟΡΟΙ

Προηγούμενες μελέτες σχετικά με τη διαθεσιμότητα λιθίου για χρήση σε αυτοκίνητα ηλεκτρικής ενέργειας (EVs) έχουν φθάσει στο γενικά ενθαρρυντικό συμπέρασμα ότι οι πόροι επαρκούν για την κάλυψη της αυξανόμενης ζήτησης για το υπόλοιπο του 21ου αιώνα. Ωστόσο, αυτές οι έρευνες δεν έχουν εξετάσει τις προηγούμενες εκτιμήσεις για τα αποθέματα λιθίου και τους γεωλογικούς περιορισμούς που αφορούν το μέγεθος και τη σύνθεση των κοιτασμάτων

που θα επιτρέψουν την μετατροπή των πόρων σε αποθέματα από τα οποία το λίθιο μπορεί να παραχθεί οικονομικά.

Η σύγκριση δείχνει ότι η μέση απόθεση λιθίου σε άλμη (1,45 Mt Li) είναι παραπάνω από μία από μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από ένα μέσο κοιτάσμα πηγματίτη (0,11 Mt Li). Επίσης τα κοιτάσματα άλμης, ιδιαίτερα οι μεγάλες άλμες στις λίμνες Atacama (Χιλή) και Uyuni (Βολιβία) έχουν έναν πολύ μεγαλύτερο συνολικό απόθεμα λιθίου (21,6 Mt Li). Τα κοιτάσματα αλατιού έχουν σαφώς μεγαλύτερη ικανότητα για μακροπρόθεσμη παραγωγή μεγάλης κλίμακας από ό, τι τα κοιτάσματα πηγματίτη. Ωστόσο, οι μεμονωμένες καταθέσεις άλμης διαφέρουν σημαντικά στο γεγονός ότι η επιτυχής παραγωγή από ένα κοιτάσμα άλμης δεν εξασφαλίζει αναγκαστικά την επιτυχία σε άλλη. Η μετατροπή των πόρων άλμης σε αποθέματα θα εξαρτηθεί από τον βαθμό διαχωρισμού των ταμιευτήρων άλμης, τον βαθμό στον οποίο μπορεί να ανακτηθεί η άλμη χωρίς αραίωση από τα νερά επαναφόρτισης και την υποβάθμιση του πετρώματος ταμιευτήρα που περιέχει άλατα και κατά πόσο άλλα συστατικά της άλμης συμπεριλαμβανομένων, το μαγνήσιο, το βρώμιο και το βόριο, μπορούν να περιορίσουν την επεξεργασία ή την παραγωγική ικανότητα ώστε να ανταποκρίνονται στις μεταβολές της ζήτησης λιθίου.

Παρά το μικρότερο μέγεθος και τους συνολικούς εκτιμώμενους πόρους λιθίου τους (3.9 Mt), οι πηγματίτες θα εξακολουθήσουν να παρουσιάζουν ενδιαφέρον εξαιτίας της ευρύτερης γεωγραφικής τους κατανομής και κατά συνέπεια της μικρότερης ευαισθησίας στις διαταραχές του εφοδιασμού και στις περισσότερες επικρατούσες συστάσεις τους σε λίθιο που θα επιτρέψουν πιο ευέλικτη ανταπόκριση στις αλλαγές της αγοράς. Κάποια κοιτάσματα θα είναι κατάλληλα για μεγάλης κλίμακας εξόρυξη, αλλά σημαντική παραγωγή θα μπορούσε επίσης να προέλθει από επιλεκτική, υπόγεια εξόρυξη μικρών κοιτασμάτων σε περιοχές με χαμηλό κόστος εργασίας. Ακόμα και τα μεγαλύτερα κοιτάσματα πηγματίτη, όπως αυτές των Greenbushes (Αυστραλία) και Manono-Kitolo (Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό) έχουν υπολογίσει πόρους που είναι παρόμοιες με μια μόνο μέση απόθεση άλμης. Για το λόγο αυτό, η συνεχής, μακροχρόνια παραγωγή από πηγματίτες θα απαιτήσει εκτεταμένη εξερεύνηση και ανακάλυψη νέων πηγματιτικών κοιτασμάτων και περιοχών.

Δύο άλλοι τύποι κοιτασμάτων λιθίου, ασυνήθιστα πετρώματα και ασυνήθιστα υγρά, έλαβαν επίσης προσοχή. Τα κοιτάσματα που συνίστανται σε πετρώματα και ορυκτά που εμπλουτίζονται με λίθιο μέσω αλληλεπίδρασης με άλμη και υδροθερμικά διαλύματα, συμπεριλαμβανομένων των μεγάλων κοιτασμάτων Jadar (Σερβία) και King Valley (ΗΠΑ), έχουν υπολογίσει πόρους περίπου 3,4 Mt Li. Οι ασυνήθιστες άλμες στα πετρελαιοφόρα πεδία και το γεωθερμικό πεδίο Salton Sea (ΗΠΑ) περιέχουν περίπου 2 Mt Li. Και οι δύο αυτοί τύποι

αποθεμάτων θα απαιτήσουν νέες μεθόδους επεξεργασίας, αλλά είναι πιθανό να γίνουν σημαντικοί εξαιτίας της πλούσιας σε λίθιο σύνθεσής τους και του σχετικά μεγάλου μεγέθους.

Οι συνολικοί πόροι λιθίου σε αυτές τις εμφανίσεις (31,1 Mt Li) υπερβαίνουν κατά πολύ την υπολογιζόμενη ζήτηση λιθίου έως και 20 Mt Li (συμπεριλαμβανομένης της ανακύκλωσης) σε όλες τις αγορές έως το 2100. Η αξιολόγηση της οικονομικής δυνατότητας εξαγωγής αυτών των πόρων θα απαιτήσει μεγάλες επενδύσεις και θα οδηγήσει σε μερική μόνο επιτυχία. Ωστόσο, αν οι τιμές είναι ενθαρρυντικές και η εξερεύνηση λιθίου συνεχισθεί, οι πόροι λιθίου θα πρέπει να διατεθούν για τον επόμενο αιώνα.

Οι δύο κύριες πηγές ορυκτών λιθίου είναι:

- Αλμυρές λίμνες και ορυκτό αλάτι που παράγουν το διαλυτό άλας Χλωριούχου λιθίου. Τα περισσότερα κοιτάσματα άλμης λιθίου βρίσκονται σε πρόσφατα κλειστές γεωλογικές λεκάνες που περιέχουν εβαπορίτες που παράγονται από υψηλότερο βαθμό εξάτμισης σε σχέση με τα κατακρημνίσματα. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα εβαποριτών βρίσκονται στις κεντρικές Άνδεις και την Κίνα, και πιο μικρά κοιτάσματα βρίσκονται στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες και στη βόρεια Αφρική. Οι εβαπορίτες και τα συναφή κοιτάσματα άλμης έχουν ένα ευρύτερο εύρος σύνθεσης από ότι οι θαλάσσιοι εβαπορίτες και είναι πιο πιθανό να εμπλουτιστούν τοπικά με λίθιο. Υπάρχει έλλειψη συμφωνίας για την πηγή λιθίου που εμπλουτίζεται σε αυτά τα κοιτάσματα άλμης. Το πιθανότερο είναι η ύπαρξη αστριούχων ηφαιστειακών πετρωμάτων ή η γεωθερμική δραστηριότητα που σχετίζεται με τα κοντινά ηφαιστειακά συστήματα ή τα υποκείμενα σώματα μάγματος (Ide και Kunasz, 1989, Zheng and Liu, 2009, Lowenstein and Risacher, 2009, Munk et al. al., 1980, Zhu et al., 1990). Οι αντιδράσεις βράχων και νερού πιστεύεται επίσης ότι τροποποιούν τις συνθέσεις άλμης με μία συνήθως αναφερόμενη αντίδραση που είναι η καθίζηση του χλωρίτη, ο οποίος αντικαθιστά το μαγνήσιο της άλμης.

- Οι πηγματίτες: Το λίθιο που προέρχεται από κοιτάσματα πηγματιτών αντιπροσωπεύει πάνω από το ένα τρίτο της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου. Αν και το λίθιο εμφανίζεται σε περίπου 145 ορυκτά, ο σποδουμένης και ο πεταλίτης είναι τα κυριότερα ορυκτά από τα οποία παράγουμε μεταλλικό λίθιο.

Οι γρανιτικοί πηγματίτες αποτελούν σημαντική πηγή σπάνιων μετάλλων, όπως το λίθιο, ο κασσίτερος, το ταντάλιο, το νιόβιο, το βηρύλλιο, το καίσιο, το ρουβίδιο, το σκάνδιο, το θόριο, το ουράνιο και οι σπάνιες γαίες (London, 2008). Αν και οι γρανιτικοί πηγματίτες είναι ευρέως διαδεδομένοι και σχετικά συνηθισμένοι, οι πηγματίτες σπάνιων μετάλλων αποτελούν μόνο το 0,1% του συνόλου και οι αυτοί που είναι πλούσιοι σε λίθιο αποτελούν ακόμη μικρότερη υποδιαίρεση (Laznicka, 2006). Σχεδόν όλοι οι πηγματίτες που είναι πλούσιοι σε

λίθιο περιέχουν μερικά άλλα σπάνια μέταλλα, συνήθως κασσίτερο, βηρύλλιο και ταντάλιο-νιόβιο και πολλές πηγματιτικές περιοχές που προκαλούν ενδιαφέρουν τώρα για το λίθιο, προσέλκυσαν αρχικά την προσοχή άλλων σπάνιων μετάλλων, ιδιαίτερα κασσίτερου και ταντάλιου. Όπου το λίθιο είναι το κυρίαρχο σπάνιο μέταλλο, (Li) απαιτούνται για την οικονομική εξαγωγή ποιότητες 0.6% Li_2O (28% Li), αν και οι χαμηλότεροι βαθμοί ήταν αποδεκτοί σε πηγματίτες που παράγουν περισσότερα από ένα μέταλλα (Norton, 1977). Ο σποδουμένης είναι το πιο σημαντικό ορυκτό του λιθίου στους πηγματίτες, ο αμβλυγωνίτης ($\text{LiAlPO}_4(\text{F},\text{OH})$) είναι ευρέως διαδεδομένος, αλλά σπανίως οικονομικής σημασίας και ο πετάλιτης, το ευκρυπίτης (LiAlSiO_4) και ο λεπιδολίτης ($\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) είναι λιγότερο κοινά.

Συχνά οι πηγματίτες αποτελούν πηγές για βιομηχανικά μη-μεταλλικά ορυκτά όπως χαλαζίας, άστριοι, μαρμαρυγίες και για πολύτιμους λίθους.

6. ΕΞΟΡΥΞΗ ΛΙΘΙΟΥ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι σημαντικότεροι τόποι παραγωγής λιθίου είναι στη Νότια Αμερική (Χιλή και Αργεντινή). Σε μεγάλες λίμνες άλατος, το ανθρακικό λίθιο παράγεται μέσω εξάτμισης και έκπλυσης με ανθρακικό νάτριο σε μεγάλες λεκάνες απορροής από πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) (Garrett 2004). Σε μικρότερο βαθμό, τα μεταλλεύματα σποδουμένης ως ο κύριος μεταφορέας λιθίου εξορύσσεται, για παράδειγμα, στη Δυτική Αυστραλία. Σε αντίθεση με την εξόρυξη μεταλλευμάτων, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εξαγωγής λιθίου μέσω εξάτμισης είναι ελάχιστα κατανοητές, αλλά πρέπει να αξιολογηθούν προσεκτικά.

Ένα καλό παράδειγμα για να φανεί η παρενέργεια της εκχύλισης λιθίου είναι η βολιβιανή άλμη Salar de Uyuni, που φιλοξενεί το δεύτερο μεγαλύτερο, αλλά ανέγγιχτο απόθεμα λιθίου (~ 5,4 εκατομμύρια τόνους, USGS 2008). Η άλμη πλημμυρίζει περιστασιακά από τον ποταμό Rio Grand του Uyuni που παρέχει γλυκό νερό για τη γεωργία στην περιοχή (Messerli et al., 1997). Επιπλέον, ο ποταμός και η άλμη δημιουργούν ένα σημαντικό αλλά εύθραυστο βιότοπο για τη φυσική βιοποικιλότητα. Λόγω της φυσικής ομορφιάς της, η λίμνη είναι το πιο δημοφιλές τουριστικό αξιοθέατο στη Βολιβία και θεωρείται μία από τις σημαντικότερες πηγές εισοδήματος για τους κατοίκους της περιοχής (AguilarFernandez 2009).

Η επεξεργασία λιθίου στην περιοχή αυτή μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στη διαθεσιμότητα γλυκών υδάτων και τη ρύπανση των υδάτων με σοβαρές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία και τη φυσική βιοποικιλότητα. Τα φράγματα PVC για τις λεκάνες εξάτμισης ενδέχεται να διαρρέουν χημικές ουσίες όπως τα μαλακτικά στο περιβάλλον. Μια αξιολόγηση

των σωλήνων πόσιμου νερού PVC αποκάλυψε ότι διάφορες ενώσεις δημιουργούν σοβαρά προβλήματα αναπαραγωγής και λειτουργικής υγείας στους ανθρώπους (Stern 2006). Η χημική διαρροή μπορεί να είναι χειρότερη για το υλικό που εμπλέκεται στην εκχύλιση λιθίου και δεν σχετίζεται με την ανθρώπινη κατανάλωση. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η υδατική ποικιλομορφία στους Neotropics επηρεάζεται έντονα από τη ρύπανση των υδάτων (Barletta et al., 2010), το τοπίο τροποποιήθηκε και εισήχθησαν ιζήματα (Donohue & Molinos 2009). Οι αρνητικές επιπτώσεις στην εγχώρια βιοποικιλότητα ενδέχεται να έχουν εκτεταμένες συνέπειες, αντανakλώντας επίσης την επιστροφή στους τοπικούς πληθυσμούς. Για παράδειγμα, η πειραματική μείωση των φλαμίνγκο που τροφοδοτούν τα κυανοβακτήρια στη Salar de Uyuni (Bauld 1981) άλλαξε τη δομή του οικοσυστήματος αυξάνοντας τη μικροβιακή βιομάζα (Hurlbert & Chang 1983). Παρόλο που η τοξικότητα των κυανοβακτηρίων σε ότι αφορά την υπερυπαλινή³ είναι ελάχιστα κατανοητή, μια έρευνα σε συνθήκες αλμυρού νερού στις ΗΠΑ αποκάλυψε ότι το 85% όλων των ειδών παρήγαγαν ανιχνεύσιμα επίπεδα μικροκυτίνης (Hudnell 2008). Η μικροκυτίνη, μία τοξίνη που παράγεται από διάφορα κυανοβακτήρια, μπορεί να έχει θανατηφόρες συνέπειες για τον άνθρωπο και τη βιοποικιλότητα (Chen et al., 2009, Hamilton 2009). Ως εκ τούτου, η εξόρυξη λιθίου θα ωφελήσει μόνο τη φτωχότερη χώρα της Νότιας Αμερικής (όπως προτείνει η Aguilar-Fernandez 2009), εάν ληφθούν υπόψη οι επιπτώσεις στο περιβάλλον, τη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, πρέπει να διαβεβαιωθεί ότι δεν θα επαναληφθούν οι εκμεταλλευτικές στρατηγικές, όπως παρατηρήθηκαν κατά την προηγούμενη εξαγωγή αργύρου στη Βολιβία.

Εκτός από τις εμπορικές ακολουθίες, το λίθιο εξορύσσεται επίσης από τα ορυκτά των πηγματιτών, για παράδειγμα στη Ζιμπάμπουε και τον Καναδά. Η επεξεργασία του σποδουμένη, του κύριου φορέα λιθίου σε μαγματικά πετρώματα, απαιτεί κόστος και ενέργεια επειδή τα πυριτικά ορυκτά που περιέχουν λίθιο πρέπει να διαχωρίζονται και να μετατρέπονται κυρίως σε ανθρακικά για περαιτέρω επεξεργασία. Για την εξόρυξη μεταλλευμάτων και την επεξεργασία γενικά, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως οι φυσικές ανακατατάξεις του εδάφους (που μπορούν να επηρεάσουν τα υπόγεια ύδατα που μεταφέρουν τα υπόγεια ύδατα) και τα απόβλητα είναι καλά τεκμηριωμένες και απαιτούν διαχείρισης (Bridge 2004). Τα συγκλονιστικά παραδείγματα προέρχονται από την ανατολική Αφρική, όπου η κακοδιαχείριση της εξόρυξης χρυσού έχει οδηγήσει σε υπερβολικές συγκεντρώσεις υδραργύρου σε ποτάμια που απειλούν την υδατική ποικιλομορφία και τις κατάντη κοινότητες. Εκεί, οι εργαζόμενοι

³ Η υπερυπαλινή είναι λίμνη με μεγάλη περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου ή άλλου αλατος με επίπεδα αλατιού μεγαλύτερα των ωκεανών

υπέφεραν επίσης από σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία που προκλήθηκε από την εισπνοή πυριτικής σκόνης και την αυξήθηκε ο κίνδυνος ελονοσίας (Ogola et al., 2002). Είναι ευθύνη των μεταλλευτικών εταιρειών να εφαρμόζουν μια αειφόρο πρακτική εξόρυξης, συμπεριλαμβανομένης της κατάλληλης τεχνολογίας εξόρυξης (δηλαδή χαμηλού αντίκτυπου).

Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος των δεξαμενών εξάτμισης μπορεί να είναι χαμηλότερος από αυτόν της εξόρυξης λιθίου ή χρυσού. Ωστόσο, είναι σημαντικό να συμπεριληφθούν περιβαλλοντικές πτυχές στη συζήτηση σχετικά με τον τρόπο διαχείρισης βιώσιμων πόρων λιθίου με την ανακύκλωση και τις πρόσθετες τεχνολογίες.

6.1ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ ΤΟΥ ΛΙΘΙΟΥ

Συνολικά, πιθανόν να αντιμετωπιστεί μια έλλειψη λιθίου με οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Όπως και στις ΗΠΑ, οι κυβερνήσεις θα πρέπει να καταβάλουν προσπάθεια να διαθέσουν κεφάλαια για έργα ανακύκλωσης λιθίου (Hamilton 2009, USDE 2009). Η άμεση εφαρμογή της ανακύκλωσης λιθίου θα ωφελήσει τους επενδυτές, τους φυσικούς πόρους και τους κατοίκους της περιοχής, καθώς το κόστος εκμετάλλευσης των πόρων και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις μπορούν να μειωθούν. Δεδομένου ότι η ανακύκλωση δεν μπορεί να αποτρέψει την έλλειψη πόρων, η τεχνολογία λιθίου πρέπει να συμπληρωθεί με εναλλακτικές έννοιες ενέργειας. Επιπλέον, η αποτελεσματική ανακύκλωση είναι απαραίτητη επειδή η κατανάλωση των απαιτητικών συσκευών λιθίου αυξάνεται συνεχώς και ως εκ τούτου, πρέπει να είναι βιώσιμη.

Υπάρχουν ήδη διάφορες εναλλακτικές μορφές ενέργειας. Οι μπαταρίες μεταλλικού αέρα φαίνονται για παράδειγμα ελπιδοφόρες αλλά δεν μπορούν να εξυπηρετήσουν ακόμη μια μεγάλη αγορά ενέργειας (ανεπαρκής τροφοδοσία, μικρή διάρκεια ζωής της μπαταρίας, ανεπαρκής τεχνολογία επαναφόρτισης και ευρύχωρο σχεδιασμό, MacKay 2008). Το σχέδιο της βιοηλεκτρικής μπαταρίας δεν απαιτεί φυσικούς πόρους καθώς παράγει ενέργεια, για παράδειγμα, από τη γλυκόζη (Palmore 2004), αλλά η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος είναι ακόμη πολύ περιορισμένη (GRS 2010). Για τα ηλεκτρικά οχήματα, τα αυτοκίνητα με υδρογόνο που λειτουργούν με κυψέλες καυσίμου με υδρογόνο και παράγονται από καθαρές πηγές ενέργειας φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη. Ωστόσο, αυτή η τεχνολογία πρέπει να γίνει οικονομικά προσιτή για το κοινό, ώστε να αναπτυχθεί ένας νέος μεγάλος κλάδος μεταφορών σε αυτόν τον τομέα (Zhang & Cooke 2009).

Για την οικονομική ανάπτυξη, τα προϊόντα φτιάχνονται με τρόπο τέτοιο ώστε να έχουν μικρή διάρκεια ζωής, ενώ οι διαφημίσεις υποδηλώνουν ότι ο καταναλωτής πρέπει πάντα να αγωνίζεται για το πιο πρόσφατο προϊόν. Ως εκ τούτου, απαιτείται επείγοντως ανακύκλωση

λιθίου, αλλά η ίδια η διαδικασία ανακύκλωσης πρέπει να είναι βιώσιμη. Ειδικότερα σε φτωχές περιοχές του κόσμου, όπου η εργασία είναι φθηνή και τα περιβαλλοντικά πρότυπα είναι χαμηλά, η διαδικασία ανακύκλωσης πρέπει να ακολουθείται αυστηρά. Τελος, οι παραγωγοί πρέπει να βρουν μια καλύτερη ισορροπία μεταξύ της οικονομικής ανάπτυξης και της αυξημένης μακροβιότητας των προϊόντων, ενώ η χρήση τοξικών υλικών πρέπει να ελαχιστοποιηθεί. Σημαντικές δράσεις πολιτικής θα πρέπει να ρυθμίζουν αυστηρά τις δράσεις απόσυρσης και τις δραστηριότητες ανακύκλωσης.

7. ΠΗΓΜΑΤΙΤΕΣ

Κατά την κύρια κρυστάλλωση δεν σχηματίζονται κοιτάσματα γιατί κρυσταλλώνονται τα δύστηκτα πυριτικά ορυκτά και δημιουργούνται μόνο πετρογενετικές παραγενέσεις. Το μεγαλύτερο μέρος των κοιτασμάτων μεταλλευμάτων σχηματίζεται κατά την τελική κρυστάλλωση. Στο στάδιο αυτό το μάγμα εμπλουτίζεται σε πτητικά που μεταφέρουν σύμπλοκα ιόντα μετάλλων. Το πηγματιτικό στάδιο αποτελεί την έναρξη της τελικής κρυστάλλωσης του μάγματος. Το «πηγματιτικό τήγμα» χαρακτηρίζεται από τη συγκέντρωση μεγάλης ποσότητας στοιχείων όπως Si, Na, K, Al και πτητικών συστατικών. Τα κοιτάσματα που σχηματίζονται κατά το στάδιο αυτό της τελικής κρυστάλλωσης ονομάζονται πηγματιτικά.

Για την δημιουργία των πηγματιτικών κοιτασμάτων πραγματοποιείται σταδιακά η κλασματική κρυστάλλωση και ελαττώνεται η πίεση και η θερμοκρασία. Στην πορεία μεταβάλλεται προοδευτικά η σύσταση του πηγματιτικού ρευστού. Έτσι αρχικά σχηματίζεται απλός πηγματίτης και στην συνέχεια πραγματοποιείται μερική ή ολική αντικατάστασή του. Σε όλη την διάρκεια της διαδικασίας αυτής συμμετέχουν τα πτητικά συστατικά που περίσσεψαν από την κρυστάλλωση του μάγματος όπως νερό σε αέρια φάση (water vapor), CO₂, B, F, P. Από τη δράση αυτών των συστατικών δημιουργείται ταχύτατη ανάπτυξη και σχηματίζονται οι γιγαντιαίοι κρύσταλλοι.

Οι πηγματίτες αποτελούν πυριγενή φλεβικά, όξινα πετρώματα που σχετίζονται με άλλα μαγματικά πετρώματα, και αναπτύσσονται είτε μέσα σε αυτά είτε στα γειτονικά πετρώματα. Εμφανίζονται με μορφή φλεβών ή παρείσακτων κοιτών, των οποίων το πάχος κυμαίνεται από λίγα εκατοστά ως εκατοντάδες μέτρα. Κατά κανόνα είναι άφθονοι στα περιφερειακά τμήματα του μητρικού γρανίτη και στα γύρω από αυτόν πετρώματα, αν και μερικές φορές βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις από το μητρικό πέτρωμα, με αποτέλεσμα να μη γίνεται αντιληπτή η σύνδεσή τους με αυτό. Φέρουν ασυνήθιστα μεγάλους φαινοκρυστάλλους (μεγέθους άνω των 5 cm). Χαρακτηρίζονται από αδρόκοκκο ιστό. Η ορυκτολογία των πηγματιτών μπορεί να είναι απλή ή πολύ σύνθετη.

Οι πηγματίτες είναι μαγματικής προέλευσης και τα πηγματιτοειδή είναι προϊόντα ανατηκτικών φαινομένων (μιγματίτες). Οι πηγματίτες διακρίνονται σε απλούς και σύνθετους. Οι απλοί πηγματίτες έχουν απλή ορυκτολογική σύσταση, είναι ομοιόμορφοι και δεν παρουσιάζουν καλά ανεπτυγμένη ζώνωση. Αυτοί οι τύποι πηγματιτών είναι ομοιογενείς με μόνο μια εξωτερική ζώνη επαφής που διαφέρει ως προς τη σύνθεση από την μάζα του πηγματίτη. Ωστόσο, οι περισσότεροι πηγματίτες είναι ζωνώδεις και αποτελούνται από έντεκα ορυκτολογικά διακριτές κοινά ομόκεντρες ζώνες που χαρακτηρίζονται εσωτερικά από ζώνες πλούσιες σε άστρο, μέσω ενδιάμεσων ζωνών που μπορεί να περιέχουν ορυκτά σπάνιων στοιχείων προς έναν πυρήνα που εμπλουτίζεται έντονα με χαλαζία (Cameron κ.ά., 1949 · Jahns, 1955). Η προέλευση της ζώνωσης στους πηγματίτες έχει αποδοθεί στη διαδοχική κρυστάλλωση ενός μόνο ρευστού, επαναλαμβανόμενες εκχύσεις υγρών διαφορετικής σύνθεσης ή κρυστάλλωση τόσο από το μητρικό πυριτικό τήγμα όσο και από το αργότερα σχηματισμένο υδατικό ρευστό (Cameron κ.ά., 1949, Jahns and Burnham, 1969, Munoz, 1971, Stewart, 1978, Patterson, 2009). Οι ασυνήθιστα μεγάλοι κρύσταλλοι, όπως τα ορυκτά λιθίου που βρίσκονται στο Helicon και Rubicon (Ναμίμπια), Etta (Νότια Ντακότα), Harding (Νέο Μεξικό) και στον πηγματίτη Tanco (Manitoba), είναι συνηθέστεροι στους ζωνώδεις πηγματίτες και πιστεύεται ότι σχηματίζονται από πλούσια σε ρευστά τήγματα στα οποία τα ποσοστά κρυστάλλωσης και ψύξης είναι παρόμοια (London, 2008a, 2008b, Patterson, 2009).

Οι πηγματίτες βρίσκονται σε ένα σχετικά ευρύ φάσμα γεωλογικού βάθους, αλλά είναι συνηθέστεροι σε βαθιά διαβρωμένα εδάφη με υψηλό έως μέτριο βαθμό μεταμόρφωσης. Κυμαίνονται από έντονα φυλλώδεις και μεταμορφωμένοι σε μαζώδεις με λίγη φύλλωση και εμφανίζονται να σχηματίστηκαν τόσο κατά τη διάρκεια της τεκτονικής παραμόρφωσης όσο και μετά την τεκτονική παραμόρφωση. Πολλοί πηγματίτες βρίσκονται γύρω από τα περιθώρια μεγάλων γρανιτικών διεισδύσεων, συχνά πάνω από αυτούς, και οι σύγχρονες ισοτοπικές ηλικίες του συνόλου των διεισδύσεων και των πηγματιτών δείχνουν μια γενετική σχέση μεταξύ των δύο πετρωμάτων (Kish, 1977, Selway et al., 2005). Οι περιοχές που περιέχουν πηγματίτες λιθίου συχνά φιλοξενούν άλλους, συχνά άγονους, πηγματίτες και, όπου οι πηγματίτες συνδέονται με διεισδύσεις, οι πηγματίτες λιθίου είναι πιο απομακρυσμένοι από την διείσδυση (Mulja et al., 1995, Norton 1975). Αν και είναι σπάνιοι τύποι πετρωμάτων, οι πηγματίτες λιθίου είναι ευρέως διαδεδομένοι παγκοσμίως, υποδηλώνοντας ότι οι ειδικές διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό τους δεν περιορίζονται σε μικρές γεωλογικές επαρχίες.

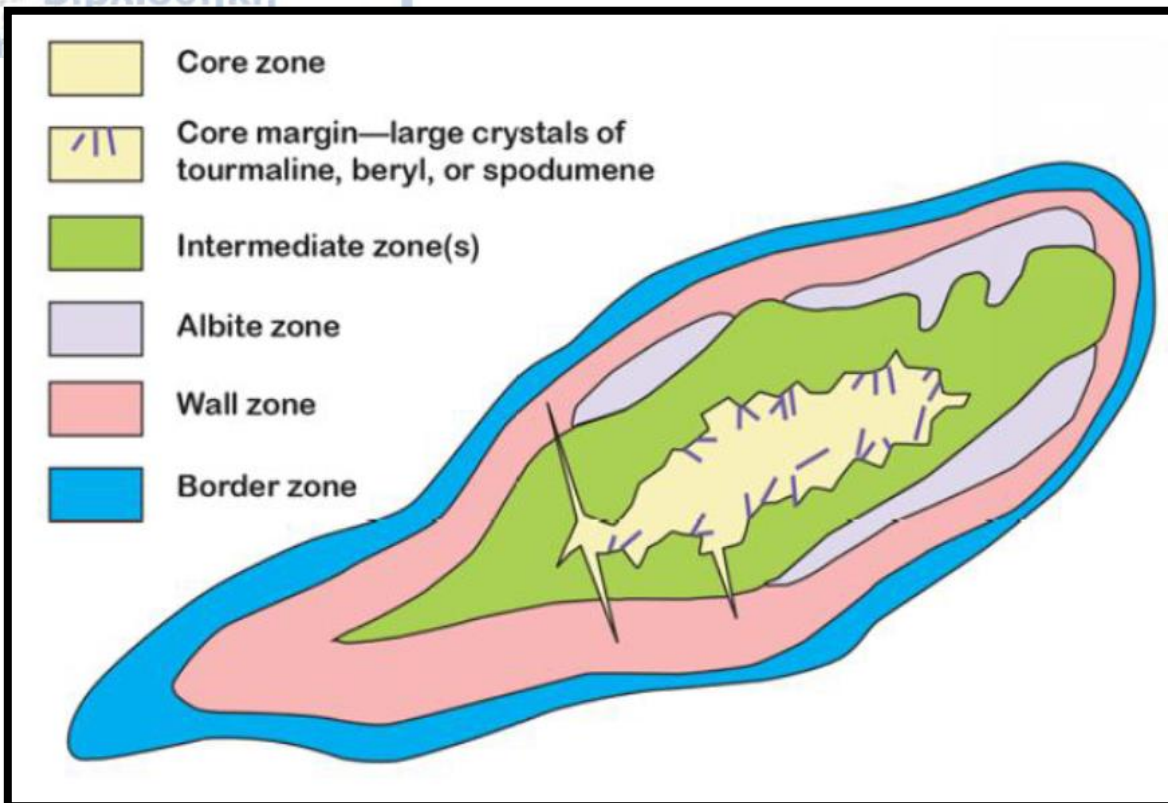


Εικόνα 1 Πηγματίτης στο Γουινσκόκσιν των ΗΠΑ, mindat.org

7.1 ΣΥΝΘΕΤΟΙ ΠΗΓΜΑΤΙΤΕΣ

Στους σύνθετους πηγματίτες συγκεντρώνονται σπάνια στοιχεία με πολύ μικρού (Li, Be, B) ή πολύ μεγάλου (U, Th) μεγέθους ιοντική ακτίνα. Τα στοιχεία αυτά παραμένουν στο τελικό στάδιο κρυστάλλωσης γιατί δεν μπορούν να μπουν στο πλέγμα των ορυκτών που σχηματίζονται κατά την κύρια κρυστάλλωση. Χαρακτηριστικά των σύνθετων πηγματιτών:

- Προέρχονται μόνον από μαγματική δράση.
- Δείχνουν ζωνώδη διάταξη ορυκτών. Η ζωνώδης δομή, εκφράζεται με ιστολογικές διαφορές και σε λεπτομερή εξέταση, με διαφορετική ορυκτολογική σύσταση (παραδείγματος χάριν, οι μαρμαρυγίες από την περιφέρεια προς το κέντρο αντιπροσωπεύονται από βιοτίτη, μοσχοβίτη, ζινβαλδίτη και λεπιδόλιθο). Οι ζώνες αυτές από την περιφέρεια προς το πυρήνα είναι: 1. Περιφερειακή ζώνη, 2. Ζώνη τοιχώματος, 3. Ενδιάμεση ζώνη, 4. Πυρήνας
- Περιέχουν γιγαντιαίους κρυστάλλους ορυκτών σε εσωτερικές ζώνες που προέκυψαν από πλούσιο σε πτητικά «πηγματιτικό μάγμα».
- Αποτελούν σημαντικές πηγές μετάλλων όπως Ta, Nb, Be, Li, La, Sn, U, REE, Y, Ce



Εικόνα 2: Παρουσίαση της ζώνωσης των σύνθετων πηγματιτών, Βασίλης Μέλφος Πηγματιτικά κοιτάσματα λιθίου

1. Περιφερειακή ζώνη. Είναι πολύ λεπτή και λόγω ταχείας ψύξης έχει απλιτικό ιστό: λεπτόκοκκο υλικό. Ορυκτά: άστριοι, χαλαζίας, μοσχοβίτης – γρανάτης, τουρμαλίνης, βήρυλλος. Απουσιάζουν τα χρήσιμα μεταλλικά ορυκτά.
2. Ζώνη τοιχώματος. Τα ορυκτά είναι πιο αδρόκοκκα και αποτελούνται από πλαγιόκλαστα, περθίτες, χαλαζία, μοσχοβίτη, γρανάτης, τουρμαλίνης, βήρυλλος, βιοτίτης και απατίτης. Σε ορισμένες περιέχει χρήσιμα μεταλλικά ορυκτά.
3. Ενδιάμεση ζώνη. Περιέχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε μεταλλικά ορυκτά πλούσια σε U, Th, Li, Ce, Nb, Ta, REE. Επικρατούν άστριοι, χαλαζίας και μοσχοβίτης. Οι κρύσταλλοι μερικές φορές είναι γιγαντιαίοι (giant crystals).
4. Πυρήνας. Αρχικά δημιουργούνται ορυκτά που αφήνουν μεγάλα κενά και με την κυκλοφορία των διαλυμάτων σχηματίζονται τεράστιοι κρύσταλλοι χαλαζία και αστρίων, καθώς και τουρμαλίνη και σποδομένη. Δεν περιέχει μεταλλικά ορυκτά.

7.2 Η ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΜΑΤΙΤΩΝ

Η ταξινόμηση των γρανιτικών πηγματιτών επιχειρήθηκε συχνά κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα, με ποικίλους βαθμούς επιτυχίας. Η ταξινόμηση τους έχει επιχειρηθεί να γίνει με βάση την εσωτερική τους δομή, τις παραγενετικές τους σχέσεις, την μαζώδη χημική σύνθεση, πετρογενετικές πτυχές, την φύση του γονικού μηχανισμού και γεωχημικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, όλα τα σχέδια σηματοδοτήθηκαν από τους σύγχρονους βαθμούς

κατανόησης αυτών των παραμέτρων και οι περισσότερες προσπάθειες παρεμποδίστηκαν από την αγνόηση της παρατήρησης των διαφορών στο γεωλογικό περιβάλλον. Σημαντική πρόοδος επιτεύχθηκε μόνο από τα τέλη της δεκαετίας του '70.

Τα σύγχρονα συστήματα ταξινόμησης πηγματίτη επηρεάζονται έντονα από την ταξινόμηση των γρανιτικών πετρωμάτων σε βαθιές ζώνες που δημοσιεύθηκε από τον Buddington (1959), και από τους Ginsburg et al. (1979), η οποία ταξινόμησε τους πηγματίτες σύμφωνα με το βάθος εναπόθεσής τους και τη σχέση τους με τον μεταμορφικό τους βαθμό και τους γρανιτικούς πλουτωνίτες. Η αναθεώρηση αυτού του συστήματος ταξινόμησης από τον Černý (1991) είναι η πλέον διαδεδομένη ταξινόμηση των πηγματιτών σήμερα. Η ταξινόμησή του είναι ένας συνδυασμός βάθους εναπόθεσης, του βαθμού μεταμόρφωσης και των στοιχείων που περιέχονται σε ελάχιστες ποσότητες. Η ταξινόμησή του για το 1991 έχει 4 κύριες κατηγορίες ή τάξεις. Αυτοί οι πηγματίτες είναι οι: Αβυσσικοί (υψηλού βαθμού, υψηλής έως χαμηλής πίεσης), Μοσχοβιτικοί (υψηλή πίεση, χαμηλότερη θερμοκρασία), Σπάνιων στοιχείων (χαμηλή θερμοκρασία και πίεση) και Μυαρολιθικοί⁴ (ρηχό επίπεδο). Η περαιτέρω υποδιαίρεση των περισσότερων υποκατηγοριών σε τύπους και υποτύπους ακολουθεί πιο λεπτές διαφορές στις γεωχημικές συστάσεις ή στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της στερεοποίησης, που εκφράζονται με ποικίλες ομάδες δευτερευόντων ορυκτών. Η τάξη των πηγματιτών Σπάνιων Στοιχείων υποδιαιρείται με βάση τη σύνθεση σε τύπους LCT και NYF: LCT για εμπλουτισμό Λίθιο, Καίσιο και Ταντάλιο (Lithium, Cesium, and Tantalum enrichment) και NYF για εμπλουτισμό με Νιόβιο, Ύτριο και Φθόριο (Niobium, Yttrium, and Fluorine enrichment). Η κατηγορία πηγματιτών Σπάνιων Στοιχείων υποδιαιρείται περαιτέρω σε τύπους και υποτύπους σύμφωνα με τα ορυκτολογικά / γεωχημικά χαρακτηριστικά.

Πολλοί πηγματίτες συμπίπτουν ωραία με αυτές τις κατηγορίες, αλλά κατά την τελευταία δεκαετία διάφορες έρευνες έχουν αποκαλύψει πηγματίτες που δεν ταιριάζουν σε αυτές. Πιο συγκεκριμένα, οι πηγματίτες της NYF οικογένειας έχουν απαιτήσει μια λεπτομερέστερη ταξινόμηση, καθώς περισσότερες μελέτες αποκάλυψαν μεγαλύτερη ποικιλία πηγματιτών τύπου NYF. Ένα πρόβλημα αποτελεί η ταξινόμηση ορισμένων πηγματιτών ως NYF που

⁴ Οι μυαρολιθικές κοιλότητες (miarolitic cavities) ή η μυαρολιθική υφή (miarolitic texture) είναι συνήθως ακανόνιστες κοιλότητες που απαντώνται συχνότερα στους γρανιτικούς πηγματίτες και επίσης σε μια ποικιλία πυριγενών πετρωμάτων. Τα κεντρικά τμήματα των πηγματιτών είναι συχνά μυαρολιθικές, καθώς οι πηγματιτικές φλέβες κρυσταλλώνονται από έξω προς το κέντρο. Τα πτητικά συστατικά του μάγματος αποκλείονται βαθμιαία από τις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις μέχρις ότου παγιδευτούν εντός του σώματος του πηγματίτη και σχηματίζουν τις κοιλότητες οι οποίες συχνά περιέχουν ορυκτά ασυμβίβαστων στοιχείων με την τυπική πυριτική γρανιτική ορυκτολογία. Οι μυαρολιθικές κοιλότητες και οι μυαρολιθικοί πηγματίτες είναι πηγές σπάνιων και ασυνήθιστων μεταλλικών στοιχείων που περιέχουν στοιχεία που δεν απαντώνται σε αφθονία σε φυσιολογικούς πυριγενείς βράχους. Περιλαμβάνονται ορυκτά που περιέχουν λίθιο, ρουβίδιο, βηρύλλιο, βόριο, νιόβιο, ταντάλιο, κασσίτερο, βισμούθιο, φθόριο και άλλα στοιχεία.

περιέχουν λίγο ή καθόλου ύτριο ή άλλων που περιέχουν λίγο ή καθόλου νιόβιο. Πολλοί πηγματίτες από τη Μαδαγασκάρη που περιγράφει ο Pezzotta που είναι υπερεμπλουτισμένοι σε καίσιο Cs δεν εμπίπτουν σε αυτές τις κατηγορίες. Επιπλέον, ορισμένοι τύποι πηγματίτη παρουσιάζουν "μικτά χαρακτηριστικά των NYF και LCT κατηγοριών και αυτοί δεν εξετάζονται στην ταξινόμηση. Επιπλέον, οι προσπάθειες να συσχετιστούν τύποι ή υποτύποι πηγματιτών με τη μαγματική προέλευση ή τα τεκτονικά συστήματα όπως επιχειρήθηκε σε ταξινομήσεις γρανιτών δεν είναι ικανοποιητικές (Simmons et al., 2003). Επίσης, η ταξινόμηση του 1991 από το Černý αποτυγχάνει να αντιμετωπίσει την πιθανότητα σχηματισμού πηγματιτών με άμεση αναστροφή. Κατά συνέπεια, τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί αρκετές νέες τροποποιήσεις της ταξινόμησης της Černý.

Μια βασική ταξινόμηση για τους πηγματίτες της Μαδαγασκάρης, που βασίζεται εν μέρει στην ταξινόμηση του 1991 από τον Černý, παρουσιάστηκε από τον Pezzotta (2001). Η ταξινόμηση αυτή διατηρεί μεγάλο μέρος της ονοματολογίας και του πλαισίου των παλαιότερων συστημάτων ταξινόμησης που σχετίζονται με το βάθος, αλλά τροποποιείται από ορυκτολογία πηγματίτη που σχετίζεται με την χημεία του μαζώδους πηγματίτη. Εισήχθησαν νέοι τύποι και υποτύποι που αντιπροσωπεύουν καλύτερα τις συνθέσεις μερικών από τους πηγματίτες της Μαδαγασκάρης που είναι ουσιαστικά μοναδικές. Η κατηγορία 1 του Pezzotta, η τάξη των Αβυσσικών πηγματιτών, ισχύει για τους πηγματίτες που βρίσκονται σε χαμηλή έως υψηλή πίεση και τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Γενικά, αυτοί οι πηγματίτες είναι ελάχιστα κρυσταλλωποιημένοι, αλλά μπορεί να περιέχουν κεραμικά υλικά τα οποία τους καθιστούν οικονομικής σημασίας. Η τάξη II των πηγματιτών, αυτή των Σπάνιων Στοιχείων, είναι η πιο κρυσταλλοποιημένη και διαθέτει την μεγαλύτερη ποικιλία από ορυκτά. Υποδιαιρείται με βάση χαρακτηριστικών ομάδων ορυκτών για τον πηγματίτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προσδιορίζεται η διάκριση ως προς τους τύπους NYF και LCT. Η τάξη των πηγματιτών III, η Μυαρολιθική τάξη NYF, βασίζεται σε καθεστώς χαμηλής πίεσης. Αυτοί οι τύποι πηγματιτών είναι πλούσιοι σε μυαρολιθικές κοιλότητες και τυπικά εμφανίζονται σε σχετικά μικρό βάθος.

Ο Wise (1999) εισήγαγε μια νέα διευρυμένη ταξινόμηση των πηγματιτών της NYF οικογένειας. Η ταξινόμησή του αναφέρεται σε πηγματίτες με γεωχημεία NYF σε γρανιτικούς πλουτωνίτες τύπου Α. Αυτός συσχετίζει αυτούς τους πηγματίτες σε μετατεκτονικούς και ανορογενετικούς πλουτωνίτες που σχηματίζονται σε ηπειρωτικές ή ωκεάνιες ζώνες ρήξης. Η ταξινόμησή του έχει τρεις βασικές κατηγορίες που βασίζονται στον κορεσμό σε αργίλιο του

γρανίτη-μητρικού πετρώματος. Οι τρεις ομάδες είναι τα υπαλκαλικά⁵, μεταργιλικά⁶ και υπεραργιλικά⁷ πετρώματα. Σε κάθε ομάδα, οι τύποι πηγματιτών διακρίνονται από ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά. Αυτή η ταξινόμηση αποτελείται από 6 τύπους και 9 υποτύπους. Η ταξινόμησή του αναφέρεται στην ορυκτολογία του NYF πηγματίτη σε μεταβολές στην αλκαλικότητα των γονικών γρανιτικών τηγμάτων.

Οι Zagorsky, Makagon & Shmakina (1999) πρότειναν μια νέα ταξινόμηση με βάση την πίεση, τον σχηματισμό πηγματιτών, τις γεωχημικές / ορυκτολογικές ακολουθίες και τους δομικούς τύπους. Οι μυαρολιθικές κοιλότητες μπορεί να εμφανιστούν και στους 3 τύπους. Προτείνουν την ιδέα των μυαρολιθικών φαινομένων που μπορεί να εμφανιστούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό σε σχεδόν οποιαδήποτε αλληλουχία πηγματίτη.

Κατά την εξέταση περισσότερων από 500 περιγραφών πηγματίτη, ο Ercit (2004) βρήκε έναν χαμηλό βαθμό συσχέτισης μεταξύ των δευτερευόντων ορυκτών και του βάθους της εναπόθεσης για τους πηγματίτες της οικογένειας NYF. Βασιζόμενος στην ταξινόμηση Wise, πρότεινε ότι οι πηγματίτες της NYF ανήκουν στην τάξη των Αβυσσικών, Μοσχοβιτικών-σπάνιων στοιχείων, καθώς και στις τάξεις των πηγματιτών σπάνιων στοιχείων και Μυαρολιθικών. Επίσης, υποδιαιρέθηκε η τάξη των αβυσσικών σε δύο υποδιαιρέσεις: τον υποτύπο αλλανίτη-μοναζίτη-ουρανινίτη και τον υποτύπο ύτριο, σπάνιες γαίες (Y, REE)-οξείδιο νιόβιου. Στην κατηγορία των σπάνιων στοιχείων, ο τύπος σπάνιων γαίων φθορίου ορίζεται και υποδιαιρείται σε τρεις υποδιαιρέσεις με βάση τον τύπο HREE⁸ έναντι LREE⁹ και ορυκτολογία: υποτύποι αλλανίτη, μοναζίτη, ευξενίτη και γαδολινίτη.

Ένα νέο σύστημα ταξινόμησης από τους Černý και Ercit (2005) μόλις προτάθηκε στη συνάντηση GAC / MAC στο Χάλιφαξ του Καναδά την περασμένη εβδομάδα και βρίσκεται στον Τύπο. Αυτό το σχήμα συνδυάζει τις ταξινομήσεις του Černý 1991 και του Ercit 2004 και εισάγει μια νέα πετρογενική ταξινόμηση στην οποία διακρίνονται τρεις οικογένειες: "οικογένεια πηγματιτών NYF με προοδευτική συσσώρευση Nb, Y και F (εκτός από Be, REE,

⁵ Υπεραλκαλικά (peralkaline) πετρώματα: $Al_2O_3/(K_2O+Na_2O)<1$. Τυπικά ορυκτά των υπεραλκαλικών πετρωμάτων είναι οι νατριούχοι πυρόξενοι και οι αμφίβολοι, όπως είναι ο αιγιρίνης, ο αιγιρινικός αυγίτης, ο ρειβεκίτης και ο αρφβεδσονίτης. Υπεραλκαλικά πετρώματα σχηματίζονται στις τελευταίες φάσεις της κλασματικής κρυστάλλωσης των νατριούχων μαγμάτων.

⁶ Μεταργιλικά (metaluminous) πετρώματα: $Al_2O_3/(K_2O+Na_2O)>1>Al_2O_3/(K_2O+Na_2O+CaO)$. Στην ομάδα αυτή τυπικά σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά είναι η κεροστίλβη και οι αργιλιούχοι αυγίτες. Πιο σπάνια εμφανίζεται ο βιοτίτης, το επίδοτο, ο ολιβίνης, κ.ά.

⁷ Υπεραργιλικά (peraluminous) πετρώματα: $Al_2O_3/(K_2O+Na_2O+CaO)>1$. Η περίσσεια του Al_2O_3 εμφανίζεται στο μοσχοβίτη, το βιοτίτη, το κορούνδιο, το τοπάζιο και τον Fe-Al γρανάτη. Πολλά από τα πετρώματα αυτά ανήκουν στα όξινα.

⁸ HREE (Heavy Rare Earth Elements) βαριές σπάνιες γαίες από γαδολίνιο Gd έως λουθίριο Lu

⁹ LREE (Light Rare Earth Elements) ελαφρές σπάνιες γαίες από λανθάνιο La έως σμαμάριο Sm

Sc, Ti, Zr, Th και U), κλασματοποιημένους από υπαργιλικούς¹⁰ έως μεταργιλικούς γρανίτες τύπου A και I, που παράγονται από μια ποικιλία διεργασιών που περιλαμβάνουν συνεισφορά φλοιού και / ή μανδύα. Μια υπεραργιλική οικογένεια LCT που χαρακτηρίζεται από προεξέχουσα συσσώρευση των Li, Cs και Ta (εκτός από τα Rb, Be, Sn, B, P και F) προερχόμενα κυρίως από γρανίτες τύπου S, λιγότερο συχνά από γρανίτες τύπου I, και μια μικτή οικογένεια NYF + LCT διαφόρων προελεύσεων.

Το νέο (GAC / MAC 2005) είναι η πρόταση του Martin & De Vito (2005) που υποστηρίζει ότι η ταξινόμηση με βάση το βάθος δεν μπορεί να αντιστοιχεί στις δύο κύριες γεωχημικές κατηγορίες πηγματιτών: LCT και NYF. Προτείνουν ότι η τεκτονική διεργασία καθορίζει τη φύση του μητρικού μάγματος και των παραγώγων μαγμάτων με σπάνια στοιχεία. Έτσι, οι πηγματίτες LCT δημιουργούνται σε ορογενετικές διεργασίες και οι NYF από ανορογενετικές. Οι μικτοί NYF και LCT προτείνεται να είναι το αποτέλεσμα μόλυνσης, είτε στο μαγματικό είτε στο μεταμαγματικό στάδιο, στο οποίο τα εξελιγμένα πετρώματα NYF "εμπότισαν" με ένα υγρό που φέρνει όχι μόνο Li και B, αλλά και Ca και Mg από το πέτρωμα ξενιστή, έτσι ώστε ένα μέρος του σώματος του πηγματίτη μπορεί να περιέχει δραβίτη, ελβαίτη και λιδικοατίτη τουρμαλίνη, και άλλα εξωτικά είδη όπως microlite, fersmite, londonite και pezzottatite. Προτείνουν ότι ορισμένοι από τους εξωτικούς πηγματίτες της Μαδαγασκάρης με ένα υβριδικό ή "μικτό" χαρακτήρα NYF / LCT μπορεί να προκληθούν από την επανάτηξη απλώς σχηματισμένων πηγματιτών NYF από τέτοια μετασωματικά υγρά. Προτείνουν επίσης ότι οι πηγματίτες μπορούν να σχηματιστούν με ανάταξη τόσο από τα πετρώματα του φλοιού όσο και από τα πετρώματα του μανδύα, τα οποία μπορεί να έχουν αλλοιωθεί μετασωματικά.

Είναι σαφές ότι εμφανίζεται μια τάση προς μια πετρογενετική ταξινόμηση. Μια πετρογενετική ταξινόμηση που μπορεί να συσχετίσει τους πηγματίτες με τις τεκτονικές διεργασίες και τις σχετικές διαδικασίες δημιουργίας μάγματος είναι απαραίτητη για να προωθηθεί η κατανόησή μας για την προέλευση του πηγματίτη μέσα στις ευρύτερες διεργασίες της γης. Η ταξινόμηση των Martin και De Vito (2005) αποτελεί σημαντικό βήμα προς αυτή την κατεύθυνση. Ίσως τώρα είναι η στιγμή να αναπτυχθεί μια επιτροπή για την αντιμετώπιση των προβλημάτων της ταξινόμησης πηγματιτών όπως έγινε για την ταξινόμηση των πυριγενών πετρωμάτων από το IUGS.

¹⁰ Υπαργιλικά (subaluminous) πετρώματα: $Al_2O_3/(K_2O+Na_2O) \sim 1$. Επειδή το Al_2O_3 δύσκολα επαρκεί για το σχηματισμό των αστρίων και των αστριοειδών, εμφανίζονται φεμικά ορυκτά μη αργιλούχα, όπως είναι ο ολιβίνης, οι ορθοπυρόξενοι, κ.ά.

7.3 ΣΠΟΔΟΥΜΕΝΗΣ

Το λίθιο βρίσκεται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση στα πυριγενή πετρώματα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις λιθίου σε ορυκτά βρίσκονται σε γρανιτικούς πηγματίτες. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι ο σποδουμένης που είναι πυριτικό άλας λιθίου και αργιλίου ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) και ο πεταλίτης ($\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$). Ο σποδουμένης έχει θεωρητικά 8,03% περιεκτικότητα σε Li_2O . Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε λίθιο, ο σποδουμένης θεωρείται το πιο σημαντικό ορυκτό λιθίου και βρίσκεται σε συμπυκνωμένη μορφή. Μια τυπική περιεκτικότητα μεταλλεύματος λιθίου μπορεί να περιέχει 1-2% Li_2O , ενώ ένα τυπικό συμπύκνωμα σποδουμένης κατάλληλο για παραγωγή ανθρακικού λιθίου περιέχει 6-7% Li_2O (75%-87% σποδουμένη). Μέχρι το 1997, το μεγαλύτερο μέρος του ανθρακικού λιθίου που παράχθηκε ελήφθη από τον σποδουμένη. Η είσοδος της SQM στην αγορά το 1997 με μεγάλους όγκους φτηνών ανθρακικών αλάτων που παράγονται σε άλμη οδήγησε σε συγκρούσεις τιμών και οι παραγωγοί σποδουμένης εγκατέλειψαν την αγορά. Η εταιρία Sons of Gwalia της Αυστραλίας άρχισε την παραγωγή Li_2CO_3 από το σποδουμένη το 1996, με μια εγκατάσταση χωρητικότητας 5.000 tpy¹¹ αλλά σταμάτησε το 1998. Τα τεχνικά προβλήματα αντιμετωπίστηκαν εξ αρχής με τον διαχωρισμό της περιεκτικότητας σε αργίλιο. Σήμερα, η διαδικασία αυτή δεν θα επέφερε οικονομικό όφελος σε μεγάλη κλίμακα ενώ επίσης απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για την επεξεργασία της. Το 2002 οι Κινέζοι εξακολουθούσαν να παράγουν περίπου 13.000 τόνους ανθρακικού λιθίου από εγχώριο και εισαγόμενο σποδουμένη. Ωστόσο η εισαγωγή αυτή θα μειωθεί λόγω χαμηλού κόστους Li_2CO_3 που έρχεται στην αγορά από τις εγχώριες αλατούχες λίμνες. Ένας λόγος για τον οποίο οι Κινέζοι αποφάσισαν να αναπτύξουν τις λίμνες άλατος είναι να εξαλείψουν την εξάρτηση από εισαγωγές ορυκτών λιθίου.

¹¹ Tpy: τόνοι ανά χρόνο.

Για να παραχθεί Li_2CO_3 από το σποδουμένη, το ορυκτό τίθεται μέσω της ακόλουθης διαδικασίας:

- Άλεσμα σε σκόνη
- Θέρμανση στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$
- Κατεργασία με θειικό οξύ στους $250\text{ }^\circ\text{C}$
- Διάλυση με νερό για εκχύλιση θειικού λιθίου
- Διαχωρισμός θειικού αργιλίου
- Καταβύθιση του Li_2CO_3 με ανθρακικό νάτριο



Εικόνα 3: Σποδουμένης, Λάγκμαν Αφγανιστάν , mindat.org



Εικόνα 4: Σποδουμένης, Βόρεια Καρολίνα ΗΠΑ mindat.org

Λιγότερο από το ένα πέμπτο του λιθίου στον κόσμο (σε σχετικά συγκεντρωμένες αποθέσεις) βρίσκεται με τη μορφή σποδουμένη ή άλλων σκληρών πετρωμάτων. Επομένως, όταν εξετάζουμε τη μελλοντική διαθεσιμότητα του λιθίου, μπορούμε να βασιζόμαστε μόνο στις αποθέσεις αλατιού. Αυτά θα περιοριστούν στη Νότια Αμερική και την Κίνα. Η Βολιβία κατέχει πάνω από το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων και η έναρξη της παραγωγής δεν είναι καν επίσημα προγραμματισμένη.

Οι λόγοι για τις διακυμάνσεις της περιεκτικότητας λιθίου στους όγκους των πηγματιτών είναι ελάχιστα γνωστοί αλλά περιλαμβάνουν σαφώς τη βασική ορυκτολογική τους σύσταση. Ο ευκρυπτίτης, ο οποίος έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε λίθιο, σχηματίζεται μόνο από πολύ πλούσια σε λίθιο τήγματα. Τα τήγματα αυτής της σύστασης είναι σχετικά σπάνια, αν και δεν είναι γνωστό σε ποιο βαθμό η εμφάνισή τους εξαρτάται από τον εμπλουτισμό λιθίου στο μητρικό γρανιτικό μάγμα σε σύγκριση με τις συνθήκες κρυστάλλωσης τελικού σταδίου. Η πίεση είναι ένας παράγοντας ελέγχου της ορυκτολογικής σύστασης. Ο σποδουμένης, ο οποίος έχει τη δεύτερη υψηλότερη περιεκτικότητα σε λίθιο, είναι το πιο σημαντικό ορυκτό που σχηματίζεται στα περισσότερα άλλα λιθιούχα τήγματα εκτός από εκείνα που σχηματίζονται σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση όπου κυριαρχεί ο πεταλίτης. Ο πεταλίτης μπορεί επίσης να σχηματιστεί σε πηγματίτες υψηλής πίεσης, αλλά μετατρέπεται σε σποδουμένη και χαλαζία

κατά την ψύξη (Stewart, 1978). Τα ορυκτά που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λίθιο είναι πιο επιθυμητά, φυσικά επειδή ελαχιστοποιούν τον όγκο του συμπυκνωμένου υλικού που πρέπει να υποβληθεί σε χημική επεξεργασία για να ανακτηθεί το λίθιο.

8. ΠΗΓΜΑΤΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΛΙΘΙΟΥ

Τα κυριότερα κοιτάσματα Li-Ce-Ta σε πηγματίτες (Bradley and McCauley 2013).

8.1 ΕΥΡΩΠΗ

Η σημερινή παραγωγή λιθίου στην Ευρώπη προέρχεται κυρίως από το πεδίο Frengeneda-Almendra των 5000 km² στην Πορτογαλία και στην Ισπανία.

Πρόσφατη εξερεύνηση του προηγούμενως γνωστού συστήματος πηγματιτών της Ullava Lånttä στην Φινλανδία έδειξε ότι αποτελείται από 32 χωριστά σώματα με γνωστό μήκος 450 m και συνολικό πλάτος 40 m και μέση σύνθεση 56% αδρανή υλικά, 25% χαλαζία και 16% σποδουμένη με απόθεμα 2.947 Mt που περιέχει 0.43% λίθιο (Li), (0.013 Mt Li) (Keliber Nordic Mining, 2012). Στη Φινλανδία, το κοιτάσμα Larritta περιέχει αρκετό μετάλλευμα για να επιτρέψει την παραγωγή 6.000tpa ανθρακικού άλατος για 15 χρόνια με προγραμματισμένη κατασκευή για το 2008. Το απόθεμα εκτιμάται σε περίπου 14.000 τόνους Li. Η ιδιοκτησία ανήκει στην Keliber Resources, στην οποία η Nordic Resources έχει ποσοστό ενδιαφέροντος 60%.

Το κοιτάσμα Koralpa που βρίσκεται 20 χιλιόμετρα δυτικά του Βόλφσμπουργκ στην Αυστρία, έχει εξερευνηθεί σε βάθος 450 μέτρων και περιέχει περίπου 100.000 τόνους Li.

8.1.1 ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΙΒΗΡΙΚΗ ΖΩΝΗ

Η επαρχία περιέχει εκατοντάδες σώματα απλιτών και απλιτών-πηγματιτών τα οποία έχουν χωριστεί σε τρεις ομάδες: στείρο, Fe-Mn-P-Cs-Rb και Li-Sn (Roda et al., 2007). Η ομάδα Li-Sn έχει υποδιαιρεθεί περαιτέρω σε ζώνες πεταλίτη, λεπιδολίτη-σποδουμένη και λεπιδολίτη, οι οποίες βρίσκονται μακρύτερα από τις επαφές με γρανίτες (Martin-Izard et al., 1992, Roda et al., 2007). Οι μεμονωμένοι πηγματίτες που φέρουν λίθιο στην περιοχή έχουν μέγιστο μήκος 380 m και πλάτος 37 m, αποδίδουν αρκετές χιλιάδες τόνους μεταλλεύματος ετησίως και περιέχουν περίπου 0,3% Li (Anonymous, 1998).

Οι γρανιτικοί πηγματίτες είναι ευρέως διαδεδομένοι σε ένα συγκρότημα σχιστώδων μεταμορφωμένων πετρωμάτων στην περιοχή Frengeneda-Almendra (Κεντρική Ιβηρική Ζώνη). Διεισδύουν σε προ-ορδοβίγια μετα-ιζηματογενή πετρώματα και παρουσιάζουν ζωνώδη κατανομή που σχετίζεται με το γρανιτικό σύμπλεγμα Meda-Penedono-Lumbrals, από τα

άγονα σε εκείνο εμπλουτισμένα σώματα σε Li, F, Sn, Nb> Ta, P και Be. Με βάση τα ορυκτολογικά κριτήρια, αυτοί οι τύποι πηγματιτών ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες: στους άγονους πηγματίτες, τους ενδιάμεσους πηγματίτες και αυτούς που περιέχουν σπάνια στοιχεία. Κάθε ένας από τους παραπάνω τύπους περιλαμβάνει διάφορους υποτύπους. Τα φωσφορικά άλατα είναι παρόντα σε πολλούς πηγματίτες που συνήθως εμφανίζονται ως λεπτόκοκκα δευτερεύοντα ορυκτά. Η πιο πολύπλοκη συσχέτιση τέτοιων ορυκτών περιλαμβάνει πολυάριθμα φωσφορικά άλατα Fe-Mn που απαντώνται στους ενδιάμεσους πηγματίτες. Τα φωσφορικά άλατα αργιλίου (Al) είναι χαρακτηριστικά των πλούσιων σε λίθιο πηγματιτών. Η ηλεκτρονιακή ανάλυση των αντιπροσωπευτικών φωσφορικών αλάτων αντανακλούν τις διαφορές στη σύνθεση των πηγματιτών, ανάλογα με τον τύπο του πηγματίτη. Η αναλογία φωσφορικών αλάτων $Fe / (Fe + Mn)$ τείνει να μειώνεται καθώς ο βαθμός εξέλιξης των πηγματιτών αυξάνεται.

Πολλοί γρανιτικοί πηγματίτες χαρακτηρίζονται από ομάδες ορυκτών που περιέχουν φωσφορικά άλατα, εκ των οποίων ο απατίτης είναι μακράν ο πιο συνηθισμένος στα πηγματιτικά πετρώματα. Ωστόσο, οι γρανιτικοί πηγματίτες μπορεί επίσης να περιέχουν μια ποικιλία φωσφορικών αλάτων ως αποτέλεσμα ενός σχετικού εμπλουτισμού σε φώσφορο μέσω κλασματικής κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια διαφόρων γεωχημικών διεργασιών. Η παρουσία φωσφορικών αλάτων σε εξελιγμένους γρανίτες και πηγματίτες δεν οφείλεται μόνο στη διαλυτότητα του P_2O_5 στα γρανιτικά τήγματα και τα υδροθερμικά ρευστά, αλλά είναι επίσης συνάρτηση της περιορισμένης ικανότητας των κοινών ορυκτών που σχηματίζουν τα πετρώματα να απομονώσουν τον φωσφόρο στις δομές τους.

Τα φωσφορικά άλατα είναι συνηθισμένα δευτερεύοντα ορυκτά στους περισσότερους πηγματίτες στην Κεντρική Ιβηρική Ζώνη (Gallego 1992, Fuertes-Fuente και Martín-Izard 1998, Lima et al., 1999, Lima 2000, Neiva et al 2001, Martins 2009). Το ποσοστό των φωσφορικών αλάτων στους πηγματίτες είναι συνήθως χαμηλό, αλλά υπάρχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένους τύπους πηγματιτών (π.χ., Roda-Robles et al., 1998, Roda et al., 2004). Παρόλο που οι ενώσεις φωσφορικού άλατος περιγράφηκαν στο παρελθόν για την περιοχή Fregeneda (Roda et al., 1996), πρόσφατες μελέτες έχουν εντοπίσει νέα φωσφορικά άλατα και άλλους τύπους πηγματίτη όπου τα φωσφορικά είναι συνήθη (Roda et al., 2007).

Η περιοχή Fregeneda-Almendra βρίσκεται στην Κεντρική Ιβηρική χερσόνησο, στο δυτικό τμήμα μιας στενής μεταμορφικής ζώνης διευθύνσεως Α-Δ. Αυτή η ζώνη συνορεύει με

το γρανιτικό σύμπλεγμα που δημιουργήθηκε κατά την βαρίσκια ή ερκύνια ορογένεσ¹² Meda-Penedono-Lumbrals στα νότια και με τους γρανίτες Saucelle στα βορειοανατολικά (Carnicero 1981). Τα γρανιτικά πετρώματα στην Κεντρική Ιβηρική χερσόνησο ταξινομούνται ανάλογα με τη σχέση τους ως προς την Βαρίσκια ορογένεση σε δύο κατηγορίες: (1) προ-τεκτονικά σώματα, και (2) μετα-τεκτονικά γρανιτοειδή. Το γρανιτικό σύμπλεγμα Meda-Penedono-Lumbrals και οι γρανίτες Saucelle είναι και οι δυο μαρμαρυγικοί, υπεραργλικοί¹³ γρανίτες και ανήκουν στην πρώτη ομάδα συντεκτονικών πλουτωνιτών. Αυτοί οι γρανίτες και οι περισσότεροι από τους πηγματίτες διεισδύουν σε προ-ορδοβισιακά μεταιζήματα ενός σχιστολιθικού συγκροτήματος. Στην περιοχή Fregeneda-Almendra, ο μεταμορφωτικός βαθμός αυξάνεται προς τα νότια, παράλληλα με την επαφή γρανιτικού συμπλέγματος Meda-Penedono-Lumbrals, όπου φθάνει τοπικά στον βαθμό μεταμόρφωσης του σιλλιμανίτη.

Οι περισσότεροι πηγματίτες από το πεδίο Fregeneda-Almendra είναι απλοί, ανεπαρκώς εξελιγμένοι και μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες (Roda et al., 2007): (i) άγονοι πηγματίτες με χαλαζία, Κ-αστρίους > αλβίτης, μοσχοβίτης, τουρμαλίνης ± ανδalousίτης ± γρανάτης, (τύποι 1, 2, 3 και 4) και (ii) ενδιάμεσοι πηγματίτες (τύποι 5 και 6). Οι τελευταίοι πηγματίτες χαρακτηρίζονται από την παρουσία φωσφορικών αλάτων Fe Mn, μοντεβραζίτη και μοσχοβίτη, βιοτίτη και αστρίους με υψηλότερα περιεχόμενα σε Rb και Cs από αυτά που υπάρχουν. Μια τρίτη κατηγορία πηγματιτών, αν και λιγότερο άφθονη, είναι συνήθης και περιλαμβάνει (iii) πηγματίτες, εμπλουτισμένους κυρίως σε ορυκτά του λιθίου (Li) (τύποι 7, 8, 9 και 10) ή / και κασσιτερίτη (τύπος 11). Όχι μόνο οι ορυκτολογικές ενώσεις της κατηγορίας πηγματιτών iii είναι πιο περίπλοκες από εκείνες των κατηγοριών i και ii, αλλά η εσωτερική τους δομή είναι συχνά πιο περίπλοκη, συμπεριλαμβάνοντας ζώνωση, στρώσεις, σώματα αντικατάστασης και / ή των θραύσματα ρωγμών. Οι πηγματίτες της πρώτης κατηγορίας είναι ενδογρανικοί (τύποι 1 και 3), καθώς και σύμμορφοι στα πετρώματα των ξενιστών, που βρίσκονται κοντά στην επαφή με τον γρανίτη (τύποι 2 και 4). Οι πηγματίτες των κατηγοριών ii και iii είναι σαφώς ασύμφωνοι, και οι δύο με παράταξη N~010-030 ° E, και έχουν σχεδόν κάθετες βυθίσεις. Πρόκειται για γεμίσματα ρωγμών που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια ενός τεκτονικού συμβάντος στο τέλος της Βαρίσκιας ορογένεσης. Αυτοί οι τύποι πηγματιτών βρίσκονται, γενικά, πέρα από την επαφή του γρανίτη, προς τα βόρεια. Τα

¹² Ερκύνια ή Βαρίσκια ορογένεση: Έλαβε χώρα κατά το μέσο με άνω Παλαιοζωικό. Οι κυριότερες φάσεις της χρονολογούνται μεταξύ Δεβονίου-Λιθανθρακοφόρου και Άνω Λιθανθρακοφόρου-Κάτω Περμίου

¹³ Χρησιμοποιώντας το Al_2O_3 ως χημικό κριτήριο, τα πετρώματα υποδιαιρούνται σε:

- Υπεραργλικά (peraluminous) πετρώματα: $Al_2O_3 / (K_2O + Na_2O + CaO) > 1$
- Μεταργλικά (metaluminous) πετρώματα: $Al_2O_3 / (K_2O + Na_2O) > 1 > Al_2O_3 / (K_2O + Na_2O + CaO)$
- Υπαργλικά (subaluminous) πετρώματα: $Al_2O_3 / (K_2O + Na_2O) \sim 1$
- Υπεραλκαλικά (peralkaline) πετρώματα: $Al_2O_3 / (K_2O + Na_2O) < 1$

κύρια ορυκτά που φέρουν λίθιο Li ή ομάδες ορυκτών στους πλούσιους σε λίθιο πηγματίτες περιλαμβάνουν πεταλίτη, σποδουμένη, λεπιδολίτη + σποδουμένη και λεπιδολίτη. Οι πλούσιες σε κασσίτερο (Sn) φλέβες είναι αναπτύσσονται και διακόπτονται από μια φλέβα με λεπιδόλιθο + σποδουμένη στην ανοικτή κοιλάδα του Feli, στο βόρειο τμήμα του πεδίου.

8.1.2 ΦΙΝΛΑΝΔΙΑ

Η πηγματιτική περιοχή των Smeru-Tammela η οποία περιέχει σπάνια στοιχεία (RE) βρίσκεται στη ζώνη Häme, μεταξύ της πόλης Somero και του δήμου Tammela στη ΝΔ Φινλανδία. Η ζώνη Häme αποτελείται κυρίως από ηφαιστειακά πετρώματα που διεισδύουν σε γραουβάκες και μεταπελίτες. Η διαδοχή αυτή αποτελείται από γάββρους, διορίτες, γρανοδιορίτες, τοναλίτες και νεότερα μαγματικά πετρώματα, όπως Καλιούχοι-γρανίτες καθώς και πηγματίτες. Μια τοπικής κλίμακας μελέτη με προοπτική μοντελοποίησης πραγματοποιήθηκε στην επαρχία σπάνιων στοιχείων Somero-Tammela στον πηγματίτη λιθίου (Leväniemi 2013). Σκοπός της μελέτης ήταν η διερεύνηση της καταλληλότητας των διαφόρων περιφερειακών συνόλων δεδομένων και η κατασκευή και επικύρωση ενός χάρτη προοπτικής για την περιοχή.

Η περιοχή Somero-Tammela περιέχει 56 γνωστούς πηγματίτες σπάνιων στοιχείων. Από αυτούς, τουλάχιστον εννέα περιέχουν ορυκτά λιθίου. Σύμφωνα με την Alviola (2003), οι πηγματίτες λιθίου ανήκουν στην οικογένεια LCT (Li, Cs, Ta) του Černý (1998). Τα δύο πιο σημαντικά κοιτάσματα πηγματιτών λιθίου ονομάζονται Hirvikallio και Kietyönmäki. Ο Hirvikallio, είναι ο μεγαλύτερος γνωστός πηγματίτης πεταλίτη ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) στη Φινλανδία, έχει μήκος 170 m και πλάτος 5-25 m. Περιέχει 200 kt με 1.78% περιεκτικότητα κατά βάρος Li_2O στο βάθος των 50 m. Το πλήθος φλεβών του Kietyönmäki αποτελείται από έξι πηγματίτες που φέρουν Li, από τους οποίους ο μεγαλύτερος έχει μήκος 200 m και πλάτος 10 m (Alviola 1989). Περιέχει 300 kt με 1,5% περιεκτικότητα κατά βάρος Li_2O . Στο Kietyönmäki, ο περισσότερος από τον πεταλίτη μεταβάλλεται σε σποδουμένη ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) + χαλαζία, και μόνο μια φλέβα περιέχει μαγματικό πεταλίτη. Είναι πιθανό ότι εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετοί μη ανακαλυφθέντες πηγματίτες σπάνιων στοιχείων στην περιοχή Somero-Tammela. Δεδομένου ότι οι πηγματίτες λιθίου είναι σχετικά μικροί σε μέγεθος, η αναλύσεις που υπάρχουν για αυτούς σε περιφερειακά σύνολα δεδομένων είναι χαμηλές και λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων τα κοιτάσματα είναι δύσκολο να ανιχνευθούν σε γεωφυσικά σύνολα δεδομένων (π.χ., Cerny & Trueman 1982). Επομένως, επιλέχθηκε μια εμπειρική μέθοδος μοντελοποίησης που ονομάζεται Βάρος αποδεικτικών στοιχείων (weights of evidence) (Bonham-Carter 1994) για την προοπτική μοντελοποίησης. Η μέθοδος συγχωνεύει τα

περιφερειακά σύνολα δεδομένων (στοιχειοθετημένα στοιχεία), όπως αερογεωφυσικά ή γεωχημικά δεδομένα, και γνωστά κοιτάσματα (σημεία εκπαίδευσης) σε ένα Bayesian¹⁴ μοντέλο πιθανοτήτων βασισμένο στον Bayesian με τέτοιο τρόπο ώστε το μοντέλο να επισημαίνει τομείς όπου τα στοιχεία υποδηλώνουν υψηλή πιθανότητα για την εμφάνιση κοιτασμάτων.

Αρκετά περιφερειακά στρώματα αποδεικτικών στοιχείων που δοκιμάστηκαν για το μοντέλο δεν είχαν επαρκή στατιστική σχέση με την κατανομή των σημείων εκπαίδευσης και ως εκ τούτου δεν μπορούσαν να συμπεριληφθούν στο μοντέλο. Η τελική μοντελοποίηση διεξήχθη χρησιμοποιώντας μόνο τέσσερα στρώματα αποδείξεων (ένα παράγωγο του αερομαγνητικού συνόλου δεδομένων, η αναλογία αερομεταφερόμενου ηλεκτρομαγνητικού σε φάση προς τετραγωνισμό, η αναλογία ραδιομετρικού ουρανίου προς θόριο και ένα παράγωγο του ψηφιακού μοντέλου ανύψωσης σύνολο δεδομένων) και με το 70% των γνωστών κοιτασμάτων ως σημεία κατάρτισης. Παρά τον μικρό αριθμό των στρώσεων εισόδου, οι παράμετροι επικύρωσης επιβεβαιώνουν ότι το μοντέλο θα εκτελέσει αρκετά καλά όταν επικυρωθεί έναντι των υπόλοιπων γνωστών κοιτασμάτων. Εάν στο μέλλον υπάρξουν πιο κατάλληλα σύνολα δεδομένων, το μοντέλο θα μπορούσε να ενημερωθεί και να βελτιωθεί.

Η εφαρμοσμένη μέθοδος εμπειρικής μοντελοποίησης αποδείχθηκε κατάλληλη για τη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης, όπου οι συσχετισμοί μεταξύ των κοιτασμάτων και των περιφερειακών συνόλων δεδομένων αναμενόταν να είναι διφορούμενα. Η μοντελοποίηση, αφού ολοκληρωθεί, θα παρέχει επίσης χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις σχέσεις μεταξύ των διαφόρων περιφερειακών συνόλων δεδομένων και των γνωστών κοιτασμάτων. Για να μελετήσουμε περαιτέρω την απόδοση του μοντέλου, ορισμένες επιλεγμένες θέσεις που επισημαίνονται από το μοντέλο ελέγχθηκαν στην περιοχή κατά τη διάρκεια του 2014.

Η περιοχή Kaustinen της Κεντρικής Ostrobothnia στη Δυτική Φιλανδία είναι γνωστή εδώ και πολύ καιρό για τις δυνατότητές της για τα υψηλής τεχνολογίας μέταλλα και ιδιαίτερα για το λίθιο. Η περιοχή έχει εξερευνηθεί από πολλές ιδιωτικές εταιρείες κατά τις τελευταίες

¹⁴ Η Bayesian πιθανότητα είναι μια ερμηνεία της έννοιας της πιθανότητας, στην οποία, αντί της συχνότητας ή της τάσης κάποιου φαινομένου, η πιθανότητα ερμηνεύεται ως εύλογη προσδοκία που αντιπροσωπεύει μια κατάσταση γνώσης ή ως ποσοτικοποίηση μιας προσωπικής πεποίθησης. Η Bayesian ερμηνεία της πιθανότητας μπορεί να θεωρηθεί ως μια επέκταση της προτεινόμενης λογικής που επιτρέπει την αιτιολογία με υποθέσεις. Δηλαδή προτάσεις, των οποίων η αλήθεια ή η ψευδαίσθηση είναι αβέβαιη. Στην Bayesian άποψη, μια πιθανότητα αποδίδεται σε μια υπόθεση, ενώ κάτω από συχνή εξαγωγή, μια υπόθεση δοκιμάζεται τυπικά χωρίς να της δοθεί μια πιθανότητα. Η Bayesian πιθανότητα ανήκει στην κατηγορία των αποδεικτικών πιθανοτήτων. Για να αξιολογήσει την πιθανότητα μιας υπόθεσης, η Bayesian πιθανότητα προσδιορίζει μια προηγούμενη πιθανότητα. Αυτή, με τη σειρά της, στη συνέχεια επικαιροποιείται σε μια μεταγενέστερη πιθανότητα υπό το πρίσμα νέων, σχετικών δεδομένων (αποδεικτικών στοιχείων). Η Bayesian ερμηνεία παρέχει ένα πρότυπο σύνολο διαδικασιών και τύπων για τον υπολογισμό αυτό.

δεκαετίες. Η Geological Survey of Finland (GTK) διερευνά την περιοχή τα τελευταία 10 χρόνια. Τρία κοιτάσματα λιθίου έχουν αναφερθεί στο Υπουργείο Απασχόλησης και Οικονομίας (Ministry of Employment and Economy (MEE)): το Leviäkangas και το Synvärvi το 2010 και το Rapasaaret το 2012. Η εξερεύνηση της GTK στην περιοχή περιλαμβάνει κυρίως χαρτογράφηση ογκόλιθων, γεώτρηση για εύρεση διαμαντιών, γεωφυσικές έρευνες εδάφους και επανεξέταση παλιού δειγματοληπτικού υλικού.

Η επαρχία λιθίου Kaustinen βρίσκεται στη ζώνη σχιστόλιθου του Pohjanmaa, μεταξύ του γρανιτοειδούς συμπλέγματος της Κεντρικής Φινλανδίας στα ανατολικά και του συμπλέγματος μίγματιτών του Vaasa στα δυτικά. Σύμφωνα με τους Alviola et al. (2001), οι πηγματίτες λιθίου στην περιοχή Kaustinen ανήκουν στην υποομάδα αλβίτη-σποδουμένη της οικογένειας των πηγματιτών των LCT (Li, Cs, Ta) των Černý & Ercit (2005). Αυτοί οι παλαιοπροτεροζωϊκοί, 1.79 Ga ετών (Alviola et al., 2001), πηγματίτες διέσχισαν διακόπτουν τα επιφανειακά πετρώματα Svecofennian, σαφώς μεταχρονολογημένα μετά τα 1.89-1.88 Ga όπου έγινε η κορυφή των φαινομένων μεταμόρφωσης από χαμηλό σε υψηλό βαθμό (Mäkitie et al., 2001).

Σήμερα, υπάρχουν 7 γνωστά κοιτάσματα στην περιοχή Kaustinen, σε συνδυασμό με έναν in situ γεωλογικό πόρο 12 Mt και μέση τιμή περίπου 1,0% Li₂O (Lönén & Meriläinen 2011, Ahtola & Kuusela 2013).

Κατά το δεύτερο μισό της δεκαετίας του '70, η GTK συγκέντρωσε περισσότερα από 10.000 δείγματα στην περιοχή Kaustinen ως μέρος ενός περιφερειακού προγράμματος δειγματοληψίας. Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά μήκος των γραμμών με ένα διάστημα 500-2000 m μεταξύ των γραμμών και 100-400 m μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας. Οι γραμμές δειγματοληψίας σχεδιάστηκαν να είναι κάθετες προς την κατεύθυνση της παγετώδους μετακίνησης πάγου. Το μέσο βάθος δείγματος ήταν περίπου 2 m. Δεν πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για το Li τότε, αλλά το υλικό του δείγματος διατηρήθηκε σε αποθήκη στην εγκατάσταση του GTK στο Kuopio για σχεδόν 40 χρόνια.

Το 2010, το έργο KaLi του GTK (πόροι λιθίου της περιοχής Kaustinen), που υποστηρίχθηκε εν μέρει από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΠΤΑ), επανεξέτασε παλαιά δειγματοληπτικά υλικά για να καταγράψει το δυναμικό του λιθίου Li σε περιφερειακή κλίμακα. Δοκιμαστική παρτίδα 542 δειγμάτων αποτελούμενα από κλάσμα 0,06-0,5 mm υποβλήθηκαν στο εργαστήριο Labtium Oy για ανάλυση χρησιμοποιώντας τεχνική σύντηξης υπεροξειδίου του νατρίου με τελείωμα ICP¹⁵ (κωδικός 720P του Labtium Oy). Τα

¹⁵ Η φασματοσκοπία ICP (Inductively Coupled Plasma) είναι μια αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τη μέτρηση στοιχείων για την ανάλυση χημικών δειγμάτων. Η διαδικασία βασίζεται στον ιονισμό ενός δείγματος από ένα εξαιρετικά καυτό πλάσμα, συνήθως κατασκευασμένο από αέριο αργόν.

αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά και η έρευνα συνεχίστηκε μεταγενέστερα σε ένα έργο της GTK κατά τη διάρκεια του 2011 και του 2012. Για την έρευνα χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα K (0,06-0,5 mm) του δείγματος και το ελάχιστο βάθος των δειγμάτων ήταν 10 dm. Το μέσο βάθος όλων των δειγμάτων ήταν περίπου 24 dm. Η προετοιμασία του δείγματος περιλάμβανε την κονιορτοποίηση ολόκληρου του δείγματος σε δοχείο από ανθρακούχο χάλυβα (μέθοδος 40 / Labtium Oy) και υπο-δειγματοληψία 0,2 g για τις δοκιμές.

Συνολικά 9658 δείγματα από την περιοχή Kaustinen προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική που περιγράφηκε παραπάνω και για τα περισσότερα από τα δείγματα (8979 δείγματα) διεξήχθη ένα πρόσθετο πακέτο ανάλυσης πολλαπλών στοιχείων (41 στοιχεία) με aqua regia¹⁶ και ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) και ολοκλήρωση με ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) (κωδικός 515PM). Τα αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί σε αναφορές αρχείων της GTK (Kontoniemi 2011, 2012, 2013).

Βασικά, μερικά από τα γνωστά κοιτάσματα λιθίου Li (Leviäkangas, Rapasaaret, Jänislampi και Emmes) αντανakλώνται πολύ καλά στην γεωχημεία των δειγμάτων, ενώ τα κοιτάσματα Outovesi, Synäjärvi και Länttä δεν αντανakλώνται επαρκώς στη γεωχημεία τους. Υπάρχουν πολλές περιοχές έξω από την γνωστή επαρχία λιθίου (περιοχή Länttä-Emmes) με υψηλή περιεκτικότητα σε λίθιο Li. Η περιοχή Kaitfors-Rasmus και η περιοχή γύρω από το χωριό Rita, ειδικότερα, έχουν μεγάλες δυνατότητες εκμετάλλευσης. Οι ίδιες περιοχές έχουν επίσης κάποια υψηλά περιεχόμενα σε βήρυλλο. Στην περιοχή των Alikylä-Emmes, του Tunkkari-Kortjärvi και του Liedes, υπάρχουν ανομοιογενείς ανωμαλίες λιθίου σε δείγματα, οι οποίες μπορεί να δείχνουν άγνωστη πηγή κοιτάσματος.

Συνολικά, η έρευνα αυτή αποκάλυψε νέες ανωμαλίες του λιθίου και πιθανές περιοχές για έρευνα. Στο μέλλον, θα μπορούσαν επίσης να ανακαλυφθούν νέοι πλούσιοι σε λίθιο πηγματίτες και η περιοχή της ιστορικής επαρχίας λιθίου θα μπορούσε να επεκταθεί.

8.2 ΒΟΡΕΙΑ ΚΑΙ ΝΟΤΙΑ ΑΜΕΡΙΚΗ

Τα μεγαλύτερα και σημαντικότερα πηγματιτικά κοιτάσματα λιθίου στη Βόρεια Αμερική βρίσκονται στην πηγματιτική ζώνη Kings Mountain, μια ζώνη πλάτους 0,5 έως 3 km που εκτείνεται περίπου 50 χλμ. Βορειοανατολικά από το όριο της Βόρειας Καρολίνας-Νότιας Καρολίνας. Μια σύνθετη διείσδυση γνωστή ως ο χαλαζιακός μονζονίτης Cherryville καταλαμβάνει τη δυτική πλευρά της πηγματιτικής ζώνης και είναι της ίδιας ηλικίας με τους

¹⁶ Το Aqua regia είναι ένα μίγμα του νιτρικού οξέος και του υδροχλωρικού οξέος κατά βέλτιστο τρόπο σε μοριακή αναλογία 1:3.

πηγματίτες που φέρουν λίθιο και τους άγονους πηγματίτες στη ζώνη (Kish, 1977). Αν και το αρχικό ενδιαφέρον για τους πηγματίτες στην περιοχή επικεντρώθηκε στην περιεκτικότητά τους σε κασσίτερο, μετέπειτα μετατοπίστηκε στο λίθιο καθώς διατέθηκαν περισσότερες πληροφορίες για αυτό (Kesler, 1942, Kesler, 1955). Οι διεισδύσεις των πηγματιτών λιθίου στην ζώνη είναι διατεταγμένες παράλληλα με την φύλλωση των γύρω βράχων και οι επιφανειακές διαστάσεις τους κυμαίνονται από μόνο λίγα μέτρα έως 90 μέτρα πλάτος και μήκος 1 χιλιομέτρου (Kesler, 1976). Η μέση σύνθεση τους είναι 20% σποδουμένης, 32% χαλαζίας, 41% άστριοι και 6% μοσχοβίτης, με το υπόλοιπο 1% συμπεριλαμβανομένων σχεδόν 50 άλλων ορυκτών (Kesler, 1961, White 1981). Αυτοί οι πηγματίτες είναι αξιοσημείωτα ομοιογενείς, με ουσιαστικά καμία εσωτερική ζώνωση, καθιστώντας το μέταλλευμα αρκετά απλούστερο εδώ από ότι στους περισσότερους πηγματίτες. Μια ιδέα για το μέγεθος των καλύτερων πηγματιτικών ζωνών στην περιοχή παρέχεται από εκτιμήσεις σε 45,6 Mt κατά μέσο όρο περίπου 0,7% Li (0,32 Mt λίθιο) στην εναπόθεση Kings Mountain και 62,3 Mt κατά μέσο όρο 0,67% Li (0,42 Mt λίθιο) στο Bessemer (Kesler, 1978). Και οι δύο εκτιμήσεις αντιπροσωπεύουν μια ομάδα μερικών μεγάλων σωμάτων πηγματίτη που έχουν υποστεί διάβρωση.

Η μόνη άλλη περιοχή των Η.Π.Α. με σημαντική ιστορική παραγωγή λιθίου βρίσκεται στα περιθώρια του βαθόλιθου του Harney Peak στους Black Hills της Νότιας Ντακότα. Ο σποδουμένης είναι και το κυρίαρχο ορυκτό λιθίου, αν και αυτοί οι πηγματίτες διαφέρουν σημαντικά από εκείνους του Kings Mountain και είναι πολύ χονδρόκοκοι και έντονα ζωνώδεις, με λίθιο συγκεντρωμένο στις ενδιάμεσες και κεντρικές ζώνες (Page, 1953). Σε άλλες περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών, οι πηγματίτες λιθίου έχουν εξερευνηθεί ή εξορύσσονται στην περιοχή Pala της Καλιφόρνια, στην περιοχή White Picacho στην Αριζόνα, στα κοιτάσματα Harding και Pidlite στο Νέο Μεξικό και με μικρότερες προοπτικές στο Κολοράντο, το Γουαϊόμινγκ, τη Γιούτα και τη Νέα Αγγλία (Kunasz, 1975).

Το πιο σημαντικό από αυτά είναι το κοιτάσμα Tanco στην περιοχή Bernic Lake της Manitoba, η οποία αποτελεί πηγή λιθίου, ταντάλιου και καισίου. Αποτέθηκε μετα-τεκτονικά σε πολύπλοκα παραμορφωμένα και μεταμορφωμένα πετρώματα και θεωρείται ότι σχετίζεται με μια μη εκτεθειμένη γρανιτική διείσδυση (Cerny and Trueman, 1978). Ο πηγματίτης έχει μήκος περίπου 1,5 χλμ. πλάτος 1 χλμ και πάχος περίπου 100 μ. Είναι σχεδόν καλυμμένος και ανακαλύφθηκε από γεωχημικές και βαρυτικές έρευνες (Trueman, 1978). Ως μη επιφανειακό κοιτάσμα, παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των μη καταγεγραμμένων σωμάτων πηγματίτη. Έχει μια γρανιτική μαζώδη σύσταση, αλλά είναι έντονα ζωνώδης με εννέα, σε μεγάλο βαθμό ομόκεντρες εσωτερικές ζώνες, που περιλαμβάνουν δύο ενδιάμεσες

ζώνες που αποτελούν περίπου το 50% του συνολικού όγκου του πηγματίτη. Περιέχει κατά μέσο όρο 26% χαλαζία, 43% άστριο, 22% πεταλίτη, 1,9 % σποδουμένη, 1,3% αμβλυγωνίτη και 0,7% ευκρυπτίτη (Stilling et al., 2006). Αυτές οι δύο ζώνες ανέρχονται συνολικά σε 22,3 Mt με περιεκτικότητα κατά μέσο όρο 0,64% Li (0,14 Mt λίθιο).

Άλλοι σημαντικοί πηγματίτες λιθίου βρίσκονται στο Κεμπέκ, γύρω και ανατολικά των γρανιτών Pressiac-Lamotte, καθώς και στα βόρεια του James Bay στα βόρεια. Οι πηγματίτες στην περιοχή Pressiac-Lamotte εμπλουτίζονται με βηρύλλιο και λίθιο και περιλαμβάνουν τόσο σποδουμένη όσο και βήρυλλο-σποδουμένη, και οι δύο είναι συνήθως ζωνώδεις (Mulja et al., 1995). Οι μεμονωμένοι πηγματίτες είναι σχετικά στενοί και μέτρια βυθισμένοι, αλλά οι ζώνες που περιέχουν πολλούς πηγματίτες φθάνουν σε εξορύξιμο πλάτος. Το μεγαλύτερο κοιτάσμα λιθίου είναι του Κεμπέκ με απόθεμα περίπου 47 Mt και περιεκτικότητα κατά μέσο όρο 0,23% Li (0,11 Mt λίθιο) (Canada Lithium Corp., 2012). Το πιο πρόσφατα εξερευνημένο κοιτάσμα είναι του James Bay στο βόρειο Κεμπέκ με απόθεμα περίπου 22,2 εκατ. τόνους και περιεκτικότητα 0,58% Li κατά μέσο όρο (0,13Mt λιθίου) (SRK Consulting, 2010). Σε άλλες περιοχές του Καναδά, τα κοιτάσματα FI, Thor, Violet, Nama Creek και Lac la Croix έχουν συνολικό απόθεμα περίπου 0.6 Mt Li (Sinclair, 1996).

Στη Νότια Αμερική, η μεγαλύτερη προσοχή επικεντρώθηκε στις επαρχίες Αραζουαί και São João del Rei της επαρχίας Minas Gerais της Βραζιλίας. Οι πηγματίτες που φέρουν λίθιο εμφανίζονται στους Minas Gerais και Ceara. Οι ποσότητες είναι μέτριες και ο Ramos (2001) ανέφερε αποθέματα 85.000 τόνων Li. Οι πηγματίτες στην περιοχή São João del Rei, που περιλαμβάνει την περιοχή Volta Grande, είναι προ- και μετα-τεκτονικοί με σποδουμένη στη δεύτερη ομάδα (Heinrich, 1964). Οι πηγματίτες με σποδουμένη τοποθετήθηκαν παράλληλα με τη φύλλωση των περιβάλλοντων βράχων με μέγιστες διαστάσεις μέχρι 1,7 χλμ. Πλάτους 150 μ. Και πάχους 20 μέτρων. Στα περισσότερα μέρη σχηματίζουν επίπεδα, οριζόντια καλύμματα (Heinrich, 1964, Lagache και Quemeneur, 1997). Είναι ασθενώς ζωνώδη με μια ενδιάμεση ζώνη που αποτελεί το 75-80% του όγκου, που είναι κατά μέσο όρο 20-30% χαλαζία, 20-30% σποδουμένης, 25-35% άστριος και 3-5% μοσχοβίτης, και μια ζώνη στον πυρήνα που το 15-20% του όγκου της αποτελείται από 60-80% σποδουμένη (Heinrich, 1964, Lagache και Quemeneur, 1997).

Η περιοχή Αραζουαί προς βορρά περιέχει περισσότερα από 300 κοιτάσματα πηγματίτη, συμπεριλαμβανομένου του πεδίου Itinga, το οποίο περιέχει πηγματίτες που φέρουν λίθιο στο ορυχείο Cachoeira (CBL). Το ορυχείο CBL περιέχει ένα σύνολο σωμάτων πηγματίτη που κυμαίνονται σε πάχος από 1 έως περίπου 30 μ. και μήκη μέχρι 300μ. (Pedrosa-Soares et al., 2009). Οι περισσότεροι από τους πηγματίτες παρουσιάζουν λίγη ή καθόλου ζώνωση όσον

αφορά τη σύνθεση τους, αν και το μέγεθος των κρυστάλλων σποδουμένη μειώνεται με το βάθος από περίπου 1 έως 0,2 m σε μήκος (Romeiro και Pedrosa-Soares, 2005). Η μόνη εκτίμηση πόρων για αυτές τα κοιτάσματα είναι $\sim 0,01$ Mt για την περιοχή Araçuaí (Afgouni and Silva, 1978). Οι πηγματίτες που φέρουν λίθιο υπάρχουν επίσης σε μεγάλες περιοχές της πολιτείας Rio Grande do Norte και Ceara στη βορειοανατολική Βραζιλία, καθώς και στην επαρχία Governador Valadares στο κράτος Minas Gerais (Afgouni and Silva, 1978). Τα βορειοανατολικά κοιτάσματα εξορύσσονται για το βηρύλλιο και το ταντάλιο (Johnston, 1945).

8.2.1 ΗΠΙΑ

8.2.1.1 KINGS MOUNTAIN

Πριν από μερικά χρόνια, μετά το Judge Harry E. Way του Custer, στη Νότια Ντακότα, εντοπίστηκαν σπάνια αλκαλικά μέταλλα σε έναν σκούρο καφέ μαρμαρυγία από έναν πηγματίτη που περιείχε πολλουσίτη και άλλα ορυκτά λιθίου. Στο Tin Mountain, 7 μίλια δυτικά του Custer, συλλέχθηκε καστανός μαρμαρυγίας, ο οποίος είχε αναπτυχθεί κυρίως σε μαρμαρυγιακό σχιστόλιθο κατά την επαφή του με παρόμοια μάζα πηγματίτη περίπου μισό μίλι ανατολικά του Tin Mountain. Ο J. J. Fahey της Γεωλογικής Υπηρεσίας των Ηνωμένων Πολιτειών ανέλυσε τον μαρμαρυγία και αποδείχθηκε ότι περιέχει σπάνια αλκαλικά μέταλλα και είναι σημαντικά διαφορετικός από οποιαδήποτε μαρμαρυγία που έχει βρεθεί παλαιότερα. Αν και τα ανόργανα άλατα που φέρουν καίσιο που ήταν πριν γνωστά (πολλουσίτης, λεπιδολίτης, και βήρυλλος) προέρχονταν από τη ζώνη υψηλότερης θερμοκρασίας στον πηγματίτη, ο συγκεκριμένος καστανός μαρμαρυγίας προερχόταν από τη ζώνη με τη χαμηλότερη θερμοκρασία.

Το περιστατικό αυτό φυσικά υποδεικνύει ότι εφόσον βρέθηκε καφέ μαρμαρυγίας που αναπτύχθηκε στα όρια ενός πηγματίτη, ειδικά ενός που φέρει ορυκτά λιθίου, θα πρέπει να εξεταστεί για σπάνια αλκαλικά μέταλλα. Όπως διαπιστώθηκε από τον Judge Way, οι δοκιμές στο βιοτίτη από το Tin Mountain έδωσαν ισχυρές γραμμές λιθίου και ρουβιδίου και αδύναμες γραμμές καυσίου. Γραμμές λιθίου παρουσιάστηκαν σε βιοτίτη από τα σύνορα του πηγματίτη του Morefield, ένα μίλι νότια του Winterham, Virginia, αλλά ρουβίδιο και καίσιο δεν ανιχνεύθηκαν. Οι παρόμοια τοποθετημένοι καφέ μαρμαρυγίες από το Newry και το Hodgeon Hill, κοντά στο Buckfield, Maine, έδωσαν αρνητικά αποτελέσματα. Οι δοκιμές από τον Dr Charles E. White σε μια γυαλιστερό καφέ μαρμαρυγία από τον πηγματίτη Chestnut Fiat κοντά στο Spruce Pine της Βόρειας Καρολίνας έδωσαν ισχυρές γραμμές λιθίου και ασθενέστερες καυσίου. Ο βιοτίτης από τον πηγματίτη Corner Rock κοντά Craggy Gardens, Βόρεια Καρολίνα, βρέθηκε από τον Morris Slavin του Γραφείου Ορυχείων ότι δίνει ισχυρές γραμμές λιθίου.

Πρόσφατα εξετάστηκαν οι πηγματίτες με σποδουμένη που περικλείονται σε ρωγμές με υλικό πλήρωσης μαρμαρυγία στο αγρόκτημα W. A. Ware, περίπου 2 μίλια νοτιοδυτικά του Kings Mountain, στη Βόρεια Καρολίνα. Σε αυτούς βρέθηκε φακοειδής μάζα γυαλιστερού καφέ μαρμαρυγία με πάχος 4 ιντσών (10cm), μήκους 8 ιντσών(20cm) και πλάτους 6 ιντσών(15cm). Ήταν στην επιφάνεια κοντά στην άκρη του πηγματίτη. Αναπτύσσεται στο εσωτερικό του πηγματίτη, και αναμφίβολα προήλθε από τη σχιστότητα στην επαφή. Κανένας κρύσταλλος όμως δεν βρέθηκε σε κάποιο σημείο του πηγματίτη. Οι Keith και Sterretts παρατήρησαν τέτοιους διαχωρισμούς και δήλωσαν: "Η αντίδραση του πετρώματος με την φλέβα είναι επίσης εμφανής από την ασυνήθιστη τραχύτητα του μαρμαρυγία του πετρώματος σε πολλά σημεία". Υπάρχει κάποιος λευκός μαρμαρυγίας στη μάζα ο οποίος διαχωρίζεται εύκολα και σε αυτόν ο R. C. Wells, με δοκιμή με ένα φασματοσκόπιο τσέπης, δεν βρήκε γραμμές λιθίου ή σπάνιων αλκαλικών μετάλλων.

Τα σπάνια αλκάλια προσδιορίστηκαν με μεθόδους που περιγράφονται από τους Wells και Stevens. Τα αλκάλια σε ένα δείγμα 0,5 γραμμαρίων εκχυλίστηκαν με τη μέθοδο του J. Lawrence Smith και το κάλιο, το ρουβίδιο και το καίσιο χωρίστηκαν ως χλωρικά της σειράς της πλατίνας αδιάλυτα σε αλκοόλη 80 τοις εκατό. Από το διαλυτό τμήμα, που περιέχει νάτριο και λίθιο, απομακρύνεται λευκόχρυσος με μεθανικό οξύ και το νάτριο και το λίθιο διαχωρίζονται με τη μέθοδο Palkin, με βάση την αδιαλυτότητα χλωριούχου νατρίου σε διάλυμα αιθέρα αλκοόλης. Το νάτριο και το λίθιο στη συνέχεια ζυγίστηκαν χωριστά ως θειικά άλατα.

Οι δύο μαρμαρυγίες έχουν μια πολύ όμοια σύνθεση. Η πιο μεγάλη διαφορά τους είναι στο σίδηρο και το πυρίτιο. Ο μαρμαρυγίας από τον ανοιχτόχρωμο πηγματίτη της Βόρειας Καρολίνας, όπως ίσως αναμένεται, φέρει πολύ λιγότερο σίδηρο από αυτούς των πιο χρωματιστών πετρωμάτων των Black Hills, και έτσι δημιουργείται και η διαφορά στο πυρίτιο. Τα οξείδια αλκαλίων ανέρχονται σε 12,79% στον μαρμαρυγία Kings Mountain και σε 12,18% στον μαρμαρυγία Custer, με αναλογία 1,05 προς 1. Ο μοριακός λόγος αυξάνεται σε 1,18 προς 1, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων των ελαφριών αλκαλικών μετάλλων στον μαρμαρυγία στην νότια περιοχή. Ο καθένας μεταφέρει λιγότερο από το μισό μαγνήσιο ενός συνηθισμένου φλογοπίτη. Ο σίδηρος, ακόμη και στον μαρμαρυγία της Νότιας Ντακότα, είναι χαμηλός και οι δύο όμως φαίνεται να ταιριάζουν καλύτερα στους βιοτίτες. Οι μαρμαρυγίες σπανίων αλκαλίων αυτού του είδους φαίνεται γενικά να έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο και αντίθετα εκείνα με χαμηλή περιεκτικότητα σε φθόριο δεν περιέχουν σπάνια αλκάλια. Ένας βιοτίτης παρόμοιας εμφάνισης, που συλλέχθηκε από τον W. T. Schaller στο Ridgway, Va., Περιείχε

μόνο 1,40% φθόριο και δεν υπήρχαν σπάνια αλκάλια. Το λίθιο στον πρώτο μαρμαρυγία είναι σε ποσοστό 1,2% και στον δεύτερο 0,6%.

Με μια άλλη μελέτη που έκανε ο Kesler, έγινε μια εκτίμηση του τυπικού σφάλματος της εκτίμησης της περιεκτικότητας σε Li_2O ομογενών πηγματιτών πλούσιων σε λίθιο μπορεί να ληφθεί από την παραδειγματική περιγραφή στα κοιτάσματα Kings Mountain, NC, που βρέθηκαν από τον Kesler (1961). Δοκιμές για Li_2O από 226 δείγματα πυρήνα, τα οποία έχουν ως επί το πλείστον μήκος 20 ποδιών, αντιπροσωπευτικά πολλών εκατομμυρίων τόνων πηγματίτη. Από γραφική παράσταση αυτών των αναλύσεων έχει βρεθεί μια κανονική κατανομή και μόνο μικρή διαφορά ως προς τις χαμηλές τιμές. Ο μέσος όρος της συστοιχίας είναι 1,53% κατά βάρος Li_2O , και η τυπική απόκλιση, σ , είναι 0,32% Li_2O . Ο Kesler (1961) έδωσε επίσης μετρημένο μέσο περιεχόμενο Li_2O για αναλύσεις από 14 διατομές. Ο μέσος όρος των δεδομένων για αυτές τις διατομές είναι 1,54% κατά βάρος Li_2O και σ : 0,15% Li_2O , ή το ήμισυ της τυπικής απόκλισης για μεμονωμένες αναλύσεις. Πιθανώς η καλύτερη προσέγγιση της τυπικής απόκλισης θα ήταν ότι από τις ομαδοποιημένες αναλύσεις για τις διατομές και συνεπώς τα όρια εμπιστοσύνης 95% (2 σ) για την περιεκτικότητα Li_2O αυτής της μάζας πηγματίτη θα μπορούσαν να είναι 1,23 και 1,85% Li_2O . Ο Kesler ανέφερε ότι ο μετρημένος μέσος βαθμός όλων των παραγόμενων μετάλλων από το 1954 έως το 1960 ήταν 1,56 % Li_2O .

Ο Kesler (1961) αντιπροσώπευε τη διανομή του Li_2O μεταξύ των κυριότερων ορυκτών. 97,6% κατά βάρος του Li_2O ήταν παρόν σε σποδουμένη, που είχε μέση περιεκτικότητα σε Li_2O 7,46% κατά βάρος σε σύγκριση με το θεωρητικό 8,04%. Χρησιμοποιώντας αυτές τις πληροφορίες, οι οποίες είναι σπάνια διαθέσιμες, μπορούμε να μετατρέψουμε την τυπική απόκλιση του Li_2O σε εκείνη του σποδουμένη, 4.2% σποδουμένη σε μεμονωμένα δείγματα ή 2.1% σποδουμένη σε ομαδοποιημένα δείγματα. Τα συγκρίσιμα δεδομένα για άλλα ορυκτά θα παρουσιάζουν αναμφίβολα τυπικές αποκλίσεις ως μεγάλες. Η τυπική απόκλιση που πρέπει να συσχετιστεί με εκτιμήσεις λιγότερο βάσιμες μπορεί να είναι ακόμα μεγαλύτερη και αποτελεί έναν παράγοντα που πρέπει να ληφθεί υπόψη στις συγκρίσεις μεταξύ των πηγματιτών που ακολουθούν. Το θέμα συζητείται επίσης από τους Norton και Page (1956) και το Norton (1970).

Ο Kesler (1961) ανέφερε ότι στα Kings Mountain εμφανίστηκαν επίσης και χαλαζιακοί μονζονιτικοί πηγματίτες και πως όταν αυτοί οι πηγματίτες γειτνιάζουν με πηγματίτη πλούσιο σε σποδουμένη, ο χαλαζίας και οι άστριοι τους αποτελούν σύγχρονα ορυκτά. Τα δεδομένα για 168 δείγματα ομογενών πηγματιτών στην περιοχή Kings Mountain που συγκεντρώθηκαν από τον W. R. Griffitts χρησιμοποιήθηκαν από τον T. G. Lovering (1958) ως ένα γεωλογικό παράδειγμα μιας διττής (bimodal) κατανομής. Συνδυάζοντας τις παραπάνω εκτιμήσεις για την

αφθονία του σποδουμένη και το 95% όρια εμπιστοσύνης συμπεραίνεται η ύπαρξη δύο τύπων ομογενών πηγματιτών. Ο ένας τύπος έχει μια σημαντική ποσότητα σποδουμένη (περίπου 20%), και ο άλλος δεν έχει σχεδόν καθόλου. Εκτός από τις πληροφορίες σχετικά με την αξιοπιστία των διαφόρων εκτιμήσεων για την περιεκτικότητα σε σποδουμένη, είναι προφανές ότι χρειάζεται κάποια εξήγηση για την αφθονία του, όπως παρατηρείται και στους ζωνώδεις πηγματίτες. Εάν για οικονομικούς ή άλλους λόγους απαιτείται ένας βαθμός σποδουμένη στον πηγματίτη περίπου 35% για να εξορυχθεί, θα ήταν σχεδόν απίθανο να επιτευχθεί σε οποιοδήποτε σημαντικό πέτρωμα της περιοχής αυτής.

8.2.1.2 HARNEY PEAK

Ο γρανίτης Harney Peak (1.7 b.y.) στο Black Hills, Νότια Ντακότα, είναι ένα καλά εκτεθειμένο γρανιτικό σύμπλεγμα που περιβάλλεται από ένα πεδίο πηγματιτών που φέρουν σπάνια στοιχεία (πηγματίτες εμπλουτισμένους σε Nb-, Ta-, Be, Li-). Αποτελείται από ένα πλήθος από μεγάλες και μικρές φλέβες, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στην υφή, την ορυκτολογία και τη γεωχημεία. Αυτός ο γρανίτης είναι μέτρια έως έντονα υπεραργιλικός με την ακόλουθη ορυκτολογία: πλαγιόκλαστο (An_0 - An_{21}) + καλιούχοι άστριοι (Or_{70-96}) + χαλαζία + μοσχοβίτη ± απατίτη ± βιοτίτη ± γρανάτη ± τουρμαλίνη. Οι γρανιτικές διεισδύσεις στο εσωτερικό του συμπλέγματος έχουν παρόμοιες αναλογίες (> 190), ενώ αυτή η αναλογία μειώνεται και είναι ποικίλει για διεισδύσεις οι οποίες είναι δομικά υψηλότερες ή κατά μήκος της περιμέτρου του συμπλέγματος. Οι αντικαταστάσεις των (Fe,Mn) Mg_{-1} στα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, το $NaCa_{-1}$ στο πλαγιόκλαστο και το RbK_{-1} στον μοσχοβίτη και τους καλιούχους αστρίους αυξάνονται στους περιμετρικούς γρανίτες και ποικίλλουν συστηματικά με K/Rb. Αυτές οι πιο εξελιγμένες διεισδύσεις εμπλουτίζονται συνήθως σε ασυμβίβαστα στοιχεία όπως Nb, Li, Cs, Be και B και εξαντλούνται σε Ba, Ca και Sr σε σχέση με τον εσωτερικό, πρωταρχικό γρανίτη. Οι ομάδες ορυκτών που φέρουν βιοτίτη είναι κοινές στους εσωτερικούς γρανίτες αλλά αντικαθίστανται από γρανίτες που φέρουν τουρμαλίνη στις πιο εξελιγμένες διεισδύσεις. Μία σειρά από ασυνεχείς αντιδράσεις μπορεί να εξηγήσει αυτή τη μεταβολή στις ομάδες ορυκτών.

Οι παρατηρήσεις και η μοντελοποίηση των ιχνοστοιχείων υποδηλώνουν ότι: (1) σε μεμονωμένες ενότητες οι πτητικοί μηχανισμοί μεταφοράς έχουν οδηγήσει σε ορυκτό και χημικό διαχωρισμό, (2) το 75-80% της κλασματικής κρυστάλλωσης ενός πρωτογενούς βιοτιτικού-μοσχοβιτικού γρανίτη ήταν ο κυρίαρχος μηχανισμός στην παραγωγή των πιο εξελιγμένων γρανιτών που φέρουν τουρμαλίνη και (3) η ακραία κλασματική κρυστάλλωση

που υποβοηθήθηκε από την υψηλή πτητική δραστηριότητα παρήγαγε τους συναφείς πηγματίτες που φέρουν σπάνια στοιχεία.

8.2.2 ΚΑΝΑΔΑΣ

8.2.2.1 ΚΟΙΤΑΣΜΑ TANCO

Το κοίτασμα του πηγματίτη Tanco στη λίμνη Bernic, στη νοτιοανατολική Manitoba του Καναδά, είναι ένα σχεδόν εντελώς κρυμμένο, ουσιαστικά μη παραμορφωμένο, σχεδόν οριζόντιο σώμα με σχήμα σέλας, μήκους 1520 m, πλάτους 1060 m και πάχους έως 100 m. Ο εξαιρετικά ζωνώδης πηγματίτης της οικογένειας LCT¹⁷, κατηγορίας σπάνιων στοιχείων, υποτύπου πεταλίτης, αποτελείται από εννέα εσωτερικές ζώνες. Οι εξωτερικές ζώνες είναι ομόκεντρες, ενώ οι εσωτερικές ζώνες είναι σε στρώσεις και τοπικά πολύπλοκες. Μια τρισδιάστατη αναπαράσταση μοντέλου σε υπολογιστή του πηγματίτη βοήθησε στον υπολογισμό των όγκων και των συνθέσεων των μεμονωμένων ζωνών και ολόκληρου του πηγματίτη, με βάση 1355 ερευνητικές γεωτρήσεις σε βάθος 102 km, υπόγειες παρατηρήσεις, μετρημένες και εκτιμώμενες μεταλλικές λειτουργίες των ζωνών, τις συνθέσεις και την πυκνότητα των ορυκτών και τον βαθμό του μεταλλεύματος. Οι πρώτες εξωτερικές ζώνες τείνουν να παρουσιάζουν γρανιτικό τύπο, αλλά οι εσωτερικές ζώνες αποκλίνουν έντονα σε αναλογίες των αστρίων ή με υψηλό εμπλουτισμό σε ορυκτά λιθίου και μερικές από τις ζώνες αποτελούνται σχεδόν μόνο από ένα ορυκτό. Ο μαζώδης τύπος του πηγματίτη Tanco είναι γρανιτικός, με εξαίρεση τον πεταλίτη ~ 9% κατά όγκο (περιλαμβανομένων των ψευδομορφών του σποδομένη + χαλαζία). Παρά το γεγονός ότι είναι οικονομικά σημαντικός για το Cs, Ta και Li, ο πηγματίτης περιέχει λιγότερο από 1% κατά όγκο οποιωνδήποτε άλλων μη μαμαρυγιακών ορυκτών και λιγότερο από το 0,1% των περισσότερων από αυτά. Η μαζώδης χημική σύνθεση αντικατοπτρίζει απόλυτα τις σχέσεις μεταξύ των μορφών: είναι υπεραργιλική¹⁸ και γρανιτική, με εμφανή εμπλουτισμό σε Li, Rb, Cs και F, μέτρια περιεκτικότητα σε Tl, Be, B, Ga, Sn, Nb και Ta και αξιοσημείωτη εξάντληση Fe, Mn, Mg, Ca, Ba, Sc, Ti και Zr. Ένας πολύ υψηλός βαθμός κλασμάτωσης παρουσιάζεται για τον όγκο πηγματίτη με τις αναλογίες $K / Rb = 4.7$, $K / Cs = 9.3$, $Rb / Cs = 2.0$, $Rb / Tl = 137$, $Fe / Mn = 0.63$,

¹⁷ Ο διαχωρισμός των πηγματιτών που περιέχουν σπάνια στοιχεία γίνεται σε δύο κατηγορίες με βάση την σύνθεσή τους: LCT και NYF. LCT for Lithium, Cesium, and Tantalum enrichment= εμπλουτισμός με λίθιο, καίσιο και ταντάλιο και NYF for Niobium, Yttrium, and Fluorine enrichment = εμπλουτισμός με Νιόβιο, Ύτριο και Φθόριο

¹⁸ Υπεραργιλικά (peraluminous) πετρώματα: $Al_2O_3 / (K_2O + Na_2O + CaO) > 1$. Η περίσσεια του Al_2O_3 εμφανίζεται στο μοσχοβίτη, το βιοτίτη, το κορούνδιο, το τοπάζιο και τον Fe-Al γρανάτη. Πολλά από τα πετρώματα αυτά ανήκουν στα όξινα.

Mg / Li=0.02, Al/Ga=917, Zr/Hf=2.6, Zr/Sn=0.21 και Nb/Ta=0.19. Η ζωνώδης και η μαζώδης χημική σύσταση είναι σύμφωνες με την πειραματική θερμική κοιλότητα στο σύστημα Ab + Qtz + Ec στα 2 kbar P (H₂O), αλλά μετατοπίστηκε προς την κορυφή Ab από τα αυξημένα B, P και F και από το ογκώδες τοίχωμα- ζώνη. Η σύνθεση της ζώνης τοιχώματος (20) είναι αξιοσημείωτα παρόμοια με εκείνη της μάζας του Tanco, εκτός από την αυξημένη περιεκτικότητα σπάνιων στοιχείων στην τελευταία που συμπεκνώνονται στις ενδιάμεσες και τις εσωτερικές ζώνες. Με τη σειρά της, η ζώνη είναι πολύ κοντά στη σύνθεση των κοντινών, κάπως λιγότερο κλασματοποιημένων υπεραργιλικών λευκογρανιτών που είναι γονικές προς τις τοπικές γενετικά σχετικές ομάδες πηγματιτών. Η ζώνη τοιχώματος, η οποία συνθέτει το 44% του όγκου του Tanco, αντιπροσωπεύει κατά αναλογία μια πετρογενετική σύνδεση μεταξύ ενός μη αποκαλυφθέντος γονικού λευκογρανίτη και του κοιτάσματος Tanco. Αυτές οι σχέσεις αποδεικνύουν την παραγωγή του πηγματίτη Tanco και των αναλόγων του αλλού με διαφοροποίηση πυριγενών πετρωμάτων από ένα γόνιμο λευκογρανιτικό μάγμα.

Στην μορφή, ο πηγματίτης Tanco περιγράφεται καλύτερα ως ένα επίπεδο, υποριζόντιο, περίπου τριγωνικό, σε σχήμα σέλας, βυθισμένο προς βορρά, και διπλά βυθισμένο σώμα ανατολικά και δυτικά. Ο πηγματίτης εμφανίζεται με μορφή πολλών παράλληλων φλεβών κατά το μεγαλύτερο μέρος του περιθωρίου του. Το μέγιστο πάχος του πηγματίτη είναι ελαφρώς μεγαλύτερο των 100 m. Ο πηγματίτης μπορεί να ανιχνευθεί για 1520 m κατά μήκος της παράταξης. Στην διεύθυνση βορρά-νότου, ο πηγματίτης έχει πλάτος 1060 m. Τα πλευρικά όρια του πηγματίτη είναι πλήρως παρεντεθέντα δια διατήρησης με διαμάντια. Η μόνη αβεβαιότητα αφορά τη λεπτή δυτική επέκταση, η οποία θα επεκτείνει το μήκος κατά επιπλέον 450 m. Υπάρχει ένα κενό πλάτους 150 m στο δίκτυ γεώτρησης στην αρχή της πιθανής επέκτασης, έτσι δεν μπορεί να εξαχθούν οριστικά συμπεράσματα σχετικά με το δυτικό όριο του πηγματίτη.

Ο πηγματίτης Tanco είναι εσωτερικά έντονα διαφοροποιημένος. Αποτελείται από εννέα ζώνες, αριθμημένες από το (10) έως το (90) (Stilling 1998), με διαφορετική ορυκτολογία, υφή και θέση. Οι Ζώνες (10) και (20) συνθέτουν ομόκεντρους φακέλους που μοιάζουν με κέλυφος, συνήθως πολύ παχύτεροι κατά μήκος της επαφής με την εξωτερική ζώνη από ό, τι στην εξωτερική ζώνη. Οι ζώνες (40) και (50), συνδέονται με βαθμιαία μετάβαση μεταξύ τους, σχηματίζοντας επίσης ένα ομόκεντρο κέλυφος. Σε αντίθεση, οι ζώνες (30),(60),(70),(80) και (90) και σχηματίζουν περισσότερο ή λιγότερο ασυνεχείς στρώσεις. Τα περισσότερα από αυτά τα επίπεδα φακοειδή σώματα περιορίζονται στο άνω κεντρικό τμήμα του πηγματίτη και στα κεντρικά τμήματα των ανατολικών και δυτικών του λοβών.

Στο ανατολικό-δυτικό τμήμα του, ο πηγματίτης εμφανίζει μια ξεχωριστή συμμετρία. Στην κεντρική κορυφή του, το μεγαλύτερο μέρος του πάχους του πηγματίτη καταλαμβάνεται

από τις πλούσιες σε Li ζώνες (40) και (50). Αυτά τα δύο διαχωρίζονται και στους δύο λοβούς από την ενδιάμεση ζώνη (60), και επικαλύπτονται από τα χαλαζία και τα σώματα πολλουσίτη των ζωνών (70) και (80) αντίστοιχα. Τα περισσότερα τμήματα της ζώνης λεπιδολίτη (90) εμφανίζονται εντός και ακριβώς επάνω από τα δύο τμήματα της ζώνης (60) και είναι εν μέρει μεταβεί σε αυτή τη ζώνη. Η ζώνη (30) ακολουθεί τις επαφές της ζώνης χαλαζία (70) με γειτονικές ζώνες και διεισδύει ιδιαίτερος στις ζώνες (20) και (60). Εντούτοις, οι τελευταίες φλέβες που αποτελούνται από χονδρόκοκκο σε λεπτόκοκκο αλβίτη που διακόπτουν και αντικαθιστούν τοπικά τις περισσότερες από τις βασικές ζώνες δεν συνδέονται κατ' ανάγκη με τον κύριο πλούσιο σε αλβίτη απλίτη (30).

Η περιφερειακή ζώνη (10) αποτελείται κυρίως από την σακχαροειδή ομάδα ορυκτών του λευκίτη και χαλαζία κατά μήκος των επαφών πηγματίτη-τοίχωμα και αντικαθιστά τοπικά τη ζώνη (20). Έχει επίσης αμελητέο πάχος (≤ 30 cm, με μέσο όρο πάχους περίπου 15 cm).

Η ζώνη τοίχου (20) φθάνει πάχος 35 m κατά μήκος της επαφής ποδιού¹⁹. Ένας τεράστιος μικροκλινικός περθίτης (≤ 3 m) σε σύσταση από χαλαζία, μέσης κοκκομετρίας λευκίτη και πλακώδη πρασινωπό μοσχοβίτη (≤ 10 cm) είναι τα κύρια συστατικά της. Λευκίτης με άλλη διαφορετική υφή, λιθιούχος μοσχοβίτης και μερικά δευτερεύοντα ορυκτά εμφανίζουν τοπικά μετασωματικά χαρακτηριστικά.

Η πλούσια σε αλβίτη απλιτική ζώνη (30) σχηματίζει στρώσεις πάχους ≤ 16 m, καθώς και μικρότερα, ασυνεχή σώματα στον ανατολικό λοβό του πηγματίτη, όπου υπάρχουν κατά μήκος των επαφών της ζώνης τοιχώματος (20) με τις υπερκείμενες ζώνες (60) και (70) ή κατατάσσονται στη ζώνη (60). Ένα περιθώριο κρύσταλλων βηρύλλων αναπτύσσεται συνήθως κατά μήκος των εξωτερικών επαφών. Στον δυτικό λοβό του πηγματίτη, η ζώνη (30) διασκορπίζεται ως ένα δίκτυο εντός της ζώνης (60) και των επαφών της με τις ζώνες (20) και (40). Ο λευκίτης είναι ως επί το πλείστον σακχαροειδής ή λιγότερο κοινώς μεσαίας κοκκομετρίας, ενώ ο λεπτόκοκκος αλβίτης είναι ασυνήθιστος. Αυτή η ζώνη φέρει σημαντική κρυσταλλοποίηση ορυκτών Ta και Sn, μαζί με ελάχιστες ποσότητες Be, Nb, Zr και Hf.

Η κατώτερη ενδιάμεση ζώνη (40) βρίσκεται κυρίως στα κατώτερα κεντρικά τμήματα του πηγματίτη, φθάνοντας μέγιστο πάχος περίπου 25 m. Η διαμόρφωση της υφής και της σύστασης είναι χαρακτηριστική, αλλά υπάρχουν δύο κυρίαρχες ομάδες ορυκτών και υφές. Η μία ομάδα αποτελείται από κρυστάλλους μικροκλινή, περθίτη και σποδομένη + ψευδομορφές χαλαζία μετά από πεταλίτη (και τα δύο ≤ 2 m) ενσωματωμένο σε μεσόκοκκο χαλαζία, αλβίτη και μαρμαρυγίες, με ή χωρίς διάσπαρτα στρώματα του πλούσιου σε αλβίτη απλίτη. Η άλλη ομάδα

¹⁹ Επαφή ποδιού εννοείται ως το χαμηλότερο μέρος του κοιτάσματος.

αποτελείται από χαλαζιακούς λοβούς (0,5 έως 2 μέτρα σε μήκος), τα οποία βρίσκονται με αμβλυγωνίτη και σποδουμένη + χαλαζιακά συσσωματώματα. Ακτινωτές φλέβες λεπτόκοκκου λευκίτη και μαρμαρυγίες γύρω από τους καλιούχους αστρίους και σποδουμένη + χαλαζιακές ψευδομορφές συνήθως τα διαχωρίζουν από τα συσσωματώματα του χαλαζία.

Η άνω ενδιάμεση ζώνη (50), πάχους ≤ 24 m, εξελίσσεται σταδιακά και κυρίως προς τα πάνω, από τη ζώνη (40), με σχεδόν την πλήρη εξαφάνιση του λευκίτη και των μαρμαρυγιών. Το μεγάλο μέγεθος των συστατικών είναι χαρακτηριστικός: ο αμβλυγωνίτης και ο πολλουσίτης που εμφανίζεται σε μορφή λοβών, φθάνουν μήκος ≤ 2 μέτρα, ενώ οι κρύσταλλοι πεταλίτη και ο μικροκλινικός περθίτης έχουν μήκος τουλάχιστον 13 και 10 m, αντίστοιχα. Αυτή η ζώνη είναι η κύρια οικονομική πηγή πεταλίτη, σποδουμένη + ψευδομορφών χαλαζία, αμβλυγωνίτη και χαλαζία. Οι κοιλότητες που δημιουργούνται από την υδροθερμική αλλοίωση με ομάδες ορυκτών χαμηλής θερμοκρασίας είναι τοπικά άφθονες.

Η κεντρική ενδιάμεση ζώνη (60) χωρίζεται σε δύο τμήματα που βρίσκονται στα κεντρικά τμήματα των ανατολικών και δυτικών λοβών του πηγματίτη. Η κύρια σύσταση της ζώνης αυτής είναι περθιτική, μικροκλινική, χαλαζιακή και μοσχοβιτική. Περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις τανταλίου Ta, ορυκτά οξειδία νιοβίου Nb, ζirkόνιο, βήρυλλο, καθώς και σπάνιες μυαρολιθικές²⁰ κοιλοτήτες.

Η ζώνη χαλαζία (70) δεν σχηματίζει τον κλασικό χαλαζιακό πυρήνα, χαρακτηριστικό των ζωνώδων γρανιτικών πηγματιτών, αλλά σχηματίζει αρκετά φακοειδή σώματα που βρίσκονται ασύμμετρα, προς την κορυφή του πηγματίτη. Ο μαζικός, λευκός έως ελαφρώς ροζ χαλαζίας φέρει πολύ μικρές ποσότητες πεταλίτη, πρωτογενούς σποδουμένη και αμβλυγωνίτη ως κύριες δευτερεύουσες φάσεις.

Η ζώνη του πολλουσίτη (80) αποτελείται από πολλά φακοειδή σώματα που βρίσκονται κυρίως κατά μήκος των άνω επαφών της ζώνης (50) με την άνω ζώνη τοιχώματος (20). Ο μεγαλύτερος φακός της ζώνης (80) είναι ο μόνος που βρίσκεται στον ανατολικό λοβό

²⁰ Οι μυαρολιθικές κοιλότητες (miarolitic cavities) ή η μυαρολιθική υφή (miarolitic texture) είναι συνήθως ακανόνιστες κοιλότητες ή vugs (Στη γεωλογία, ένα vug αναφέρεται σε μια μικρή κοιλότητα μέσα σε ένα πέτρωμα που σχηματίζεται μέσω διαφόρων διεργασιών και μπορεί να γεμίσει εν μέρει με διάφορα ορυκτά όπως ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας.) που απαντώνται συχνότερα στους γρανιτικούς πηγματίτες και επίσης σε μια ποικιλία πυριγενών πετρωμάτων. Τα κεντρικά τμήματα των πηγματιτών είναι συχνά μυαρολιθικά, καθώς οι πηγματιτικές φλέβες κρυσταλλώνονται από έξω προς το κέντρο. Τα πτητικά συστατικά του μάγματος αποκλείονται βαθμιαία από τις σχηματιζόμενες κρυσταλλικές φάσεις μέχρις ότου παγιδευτούν εντός του σώματος του πηγματίτη και σχηματίσουν τις κοιλότητες οι οποίες συχνά περιέχουν ορυκτά ασυμβίβαστων στοιχείων με την τυπική πυριτική γρανιτική ορυκτολογία. Οι μυαρολιθικές κοιλότητες και οι μυαρολιθικοί πηγματίτες είναι πηγές σπάνιων και ασυνήθιστων μεταλλικών στοιχείων που περιέχουν στοιχεία που δεν απαντώνται σε αφθονία σε φυσιολογικούς πυριγενή πετρώματα. Περιλαμβάνονται ορυκτά που περιέχουν λίθιο, ρουβίδιο, βήρυλλιο, βόριο, νιόβιο, ταντάλιο, κασσίτερο, βισμούθιο, φθόριο και άλλα στοιχεία.

(180×75×12 m σε μέγεθος) του πηγματίτη. Πολλά μικρότερα σώματα βρίσκονται στον δυτικό λοβό. Πετρολογικά, αυτοί οι φακοί του πολλουσίτη ανήκουν στη ζώνη (50), η οποία δείχνει τον εμπλουτισμό σε πολλουσίτη κατά μήκος της βαθμιαίας επαφής με τη ζώνη (20). Ωστόσο, τα μεγάλα σώματα πολλουσίτη αντιμετωπίζονται ως ξεχωριστή ζώνη λόγω των μεγάλων διαστάσεων και των ιδιαίτερων τοποθεσιών τους. Αυτή η ζώνη αντιπροσωπεύει μια μάλλον μοναδική οικονομική συγκέντρωση με περίπου 75% καθαρού πολλουσίτη. Οι φλέβες του πολλουσίτη από μαρμαρυγίες, χαλαζία και αστρίους είναι ευρέως διαδεδομένες.

Η ζώνη λεπιδολίτη (90) σχηματίζει δύο επίπεδα επιμήκη στρώματα προς την διεύθυνση ανατολής-δύσης, με πάχος ≤ 18 m και μερικά μικρότερα σώματα εντός της κεντρικής ενδιάμεσης ζώνης (60) ή κατά μήκος των επαφών μεταξύ των ζωνών (40) και (50). Ο λεπτόκοκκος λιθιούχος μοσχοβίτης κυριαρχεί πάνω από τις φάσεις λεπιδολίτη, ενώ και οι δύο συνήθως αναπτύσσονται με μικροκλινή και χαλαζία κατά μήκος των επαφών με τη ζώνη (60). Το ρουβίδιο Rb και το καίσιο Cs των λιθιούχων μαρμαρυγιών που φέρουν και τα οξείδια ορυκτών τανταλίου-νιόβιου Ta-Nb παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον σε αυτή τη ζώνη.

Τα τεκμηριωμένα στοιχεία δείχνουν ότι η ομόκεντρη εσωτερική στερεοποίηση δημιούργησε τις εξωτερικές ζώνες (10) και (20) (Thomas et al., 1988, Černý' et al., 1998, Stilling 1998, Černý'2005). Σε μερικά τμήματα του πηγματίτη, η στερεοποίηση προχώρησε από την ζώνη (20) διαμέσου της ζώνης (30) έως τα σώματα χαλαζία (70) και σε άλλες μέσω των κατώτερων και άνω ενδιάμεσων ζωνών (40) και (50) μέσα στα ανώτερα τμήματα του σώματος του πηγματίτη. Οι μεταβατικές σχέσεις μεταξύ των ζωνών (40) και (50) υποδεικνύουν σχεδόν ταυτόχρονη εσωτερική. Η κεντρική ενδιάμεση ζώνη (60), τμήματα της ζώνης λεπιδολίτη (90) και τα περισσότερα από τα σώματα χαλαζία (70) στερεοποιούνται εντός αυτού του εσώτατου ομόκεντρου κελύφους, τα ανώτερα τμήματα των οποίων περιέχουν τις συγκεντρώσεις πολλουσίτη (80) ως ενσωματωμένο στοιχείο.

Τα υγρά και τα παραγενετικά χαρακτηριστικά υποδηλώνουν έντονα ότι ο όγκος και των εννέα ζωνών παρήχθη με πρωτογενή κρυστάλλωση από ένα τήγμα $\pm$ υδατική υγρή φάση. Εντούτοις, οι ζώνες (10), (30) και εν μέρει επίσης η (90) παρουσιάζουν τοπικά μετασωματικές σχέσεις με τις γειτονικές ζώνες, και αντικαταστάσεις μικρής κλίμακας και πολύ χαμηλού όγκου παρατηρούνται μέσα σε καθεμία από τις ζώνες 20 και 40 στην (90) (Černý' et al. 1998, Černý' 2005).

8.2.2.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ PREISSAC-LACORNE

Εξήντα επτά ξεχωριστά ορυκτά και σαράντα πέντε πετρώματα από τους βαθολίθους²¹ Preissac-Lamotte-Lacorne στο δυτικό Κεμπέκ έχουν αναλυθεί για Li με φασματοχημική μέθοδο. Τα βαθολιθικά πετρώματα περιλαμβάνουν τους αμφιβολίτες, τους κεροστιλβικούς μονζονίτες, τους βιοτιτικούς γρανοδιορίτες, τον βιοτιτικό - μοσχοβιτικό γρανίτη, τον απλίτη και τον πηγματίτη. Οι γρανίτες είναι ασυνήθιστα πλούσιοι σε λίθιο που περιέχεται κυρίως στον βιοτίτη και μοσχοβίτη. Έτσι, η περιοχή συγκροτεί μια γεωχημική επαρχία πλούσια σε λίθιο, η οποία αποδεικνύεται επίσης από την παρουσία πηγματιτών πλούσιων σε σποδουμένη με οικονομική αξία.

Η πηγή των πηγματιτών που περιέχουν σποδουμένη έχει αποδοθεί στην κλασματική κρυστάλλωση των βαθολιθικών μαγμάτων με βάση προηγούμενες έρευνες της περιοχής.

Η περιοχή Rouyn-Val D'Or-Amos του βόρειου Κεμπέκ υπήρξε μια μεγάλη περιοχή παραγωγής χρυσού και βάση μετάλλων για πολλά χρόνια. Πιο πρόσφατα, στο βορειοανατολικό τμήμα της περιοχής έχουν ανακαλυφθεί πολυάριθμοι πηγματίτες που περιέχουν σποδουμένη, που σχετίζονται με ένα βαθολιθικό σύμπλεγμα από χαλαζιοαστριούχα πλουτωνικά πετρώματα από. Ο σποδουμένης εξορύσσεται επί του παρόντος σε λίγους από αυτούς τους πηγματίτες από την Quebec Lithium Corporation. Λόγω του οικονομικού ενδιαφέροντος αυτών των πηγματιτών έχει γίνει πολλές γεωλογικές εργασίες στην περιοχή και έχει βρεθεί το συμπέρασμα ότι οι πηγματίτες είναι γενετικά συγγενικοί με τα βαθολιθικά πετρώματα. Τα τελευταία εμφανίζονται σε τρεις κύριες μάζες, γνωστές ως συμπλέγματα Lacorne, Lamotte και Preissac από τους δήμους στους οποίους εκτίθενται.

Ο L. B. Halferdahl (1954) πραγματοποίησε μια έρευνα σχετικά με τη διανομή μικρών στοιχείων σε πετρώματα της περιοχής, χρησιμοποιώντας φασματοχημικές μεθόδους ανάλυσης. Το έργο του περιελάμβανε ορισμένους προσδιορισμούς λιθίου, αλλά λόγω της χαμηλής ευαισθησίας της φασματικής γραμμής που χρησιμοποιήθηκε, δεν υπήρχαν επαρκή δεδομένα για να μελετηθεί λεπτομερώς η κατανομή του λιθίου ή να διερευνηθεί άμεσα η πηγή της κρυστάλλωσης του λιθίου.

Πολλή αναγνώριση και λεπτομερής γεωλογική χαρτογράφηση πραγματοποιήθηκε στην περιοχή Preissac-Lacorne. Τα πετρώματα των βαθολίθων Preissac Lamotte-Lacorne

²¹ Ένας βαθόλιθος (από το ελληνικό, βάθος + λίθος) είναι μια μεγάλη μάζα από διεισδυτικά πυριγενή πετρώματα (που ονομάζονται επίσης πλουτωνικά πετρώματα), μεγαλύτερα από 100 τετραγωνικά χιλιόμετρα σε έκταση που σχηματίζονται σε βάθος στο φλοιό της Γης από μάγμα που ψύχεται. Οι βαθόλιθοι σχεδόν πάντα κατασκευάζονται κυρίως από όξινους ή ενδιάμεσους τύπους πετρωμάτων, όπως ο γρανίτης, ο χαλαζιακός μονζονίτης ή ο διορίτης.

εμφανίζονται σε μια προκάμβρια ζώνη ιζηματογενών και ηφαιστειακών πετρωμάτων που εκτείνεται περίπου με διεύθυνση Ανατολής-Δύσης και περιλαμβάνει τις ομάδες Kinojevis, Malartic, και Kewagama. Οι ομάδες Kinojevis και Malartic κυριαρχούνται από ροές και πυροκλάστες (τώρα σχιστόλιθοι) με πυριτική, ενδιάμεση, βασική και υπερβασική σύσταση. Η ομάδα Kewagama αποτελείται από σχιστόλιθους κυρίως ιζηματογενούς προέλευσης που προέρχονται από γραουβάκες, ψαμμίτες και συσσωματώματα. Σε αυτά τα πετρώματα διείσδυσαν μικρά σώματα βασικών έως όξινων πυριγενών πετρωμάτων, μετά από τα οποία τοποθετήθηκαν οι βαθόλιθοι. Οι φλέβες διαβασών που χρονολογούνται στο Άνω Προκάμβριο είναι τα νεότερα εδραιωμένα πετρώματα στην περιοχή.

Ο βαθόλιθος Lacorne ξεπροβάλλει στο ανατολικό τμήμα της περιοχής και εμφανίζεται σε μέρη των δήμων Lacorne, Fiedmont, Senneville, Vassan και Lamotte. Η μάζα Lamotte εμφανίζεται στα βορειοδυτικά στις περιοχές Lamotte, Preissac, Figuery και Villemontel, ενώ ο βαθόλιθος Preissac βρίσκεται στους δήμους Preissac και Lamotte, που βρίσκονται νότια της μάζας Lamotte. Παρόμοιοι τύποι πετρωμάτων εμφανίζονται και στους τρεις βαθόλιθους, που θεωρούνται μαγματικά σώματα από κοινή μητρική πηγή (βλέπε Tremblay, 1950), πιθανότατα προερχόμενα από κλασματική κρυστάλλωση. Μόνο η μάζα Lacorne είναι αρκετά μεγάλη για να χαρακτηριστεί ως βαθόλιθος, αλλά τα τρία σώματα εκτείνονται σε μια περιοχή που ξεπερνά τα 250 τετραγωνικά μίλια.

Οι τύποι πετρωμάτων που συνιστούν και προέρχονται από τους βαθόλιθους περιλαμβάνουν αμφιβολίτες, κεροστιλβικούς μονζονίτες, βιοτιτικούς κεροστιλβικούς γρανοδιορίτες, βιοτιτικούς γρανοδιορίτες, βιοτικούς-μοσχοβιτικούς γρανίτες, απλίτες και πηγματίτες. Οι ακόλουθες πετρογραφικές περιγραφές προέρχονται από τις αναφορές των Tremblay και Jones.

Ο αμφιβολίτης υπάρχει με τη μορφή ακανόνιστων μαζών με έκταση έως και μισό τετραγωνικό μίλι και έχει βρεθεί μόνο στον βαθόλιθο Lacorne. Η κεροστίλβη σχηματίζει κόκκους έως και μία ίντσα κατά μήκος: αποτελεί το 65-95% του πετρώματος και συνήθως υπερβαίνει τα 80%. Το πλαγιόκλαστο (An 28) είναι το άλλο κύριο συστατικό, αλλά υπάρχουν μικρές ποσότητες από αυγίτη, μικροκλινή και χαλαζία. Ο Jones (1956) αναγνωρίζει επίσης έναν διορίτη, ο οποίος μοιάζει με τον αμφιβολίτη, αλλά περιέχει «λιγότερο κεροστίλβη (50-70%) και ένα πιο νατριούχο πλαγιόκλαστο (An 20).

Ο κεροστιλβικός μονζονίτης αποτελείται κυρίως από κεροστίλβη, ζωνώδες πλαγιόκλαστο (An 10-26) και μικροκλινή. Οι αναλογίες είναι οι εξής: κεροστίλβη 34% πλαγιόκλαστο 40%, μικροκλινή, 22 % και δευτερογενή χαλαζία. Στα περιθώρια της μάζας Lacorne ο μονζονίτης έχει υποστεί υδροθερμική αλλοίωση (Tremblay, op. cit.) για να

σχηματίζει έναν βιοτιτικό κεροστιλβικό γρανοδιορίτη με τον ακόλουθο τύπο: βιοτίτης, 3,5% κεροστίλβη 15%, πλαγιόκλαστο 52%. μικροκλινής 10%, χαλαζίας 15%. Περαιτέρω αλλοίωση στην ανατολική επαφή στον δήμο Fiedmont δημιούργησε βιοτιτικό γρανοδιορίτη χωρίς κεροστίλβη (Jones, 1955). Ο μαγνητίτης, ο τιτανίτης, ο απατίτης και το ζirkόνιο είναι δευτερεύοντα ορυκτά σε όλα τα κεροστιλβικά πετρώματα, ενώ ο σερίκίτης, το επίδοτο, ο χλωρίτης και ο βιοτίτης σχηματίστηκαν μετέπειτα.

Τα κύρια σώματα του βιοτιτικού γρανοδιορίτη περιέχουν ζωνώδες πλαγιόκλαστο στη μάζα Lacorne σύμφωνα με το Tremblay (1950). Οι αναλογίες ορυκτών έχουν ως εξής: βιοτίτης 10%, πλαγιόκλαστο 54-70%, μικροκλινής 5%, χαλαζίας 15-27%, δευτερεύον επίδοτο, χλωρίτη, μοσχοβίτη και μαγνητίτη.

Τα πετρώματα από βιοτίτη-μοσχοβίτη περιέχουν περίπου 40% πλαγιόκλαστο 24% μικροκλινή, 30% χαλαζία και περίπου 5% φεμικά ορυκτά: τα τελευταία περιλαμβάνουν μοσχοβίτη, βιοτίτη, γρανάτη και τα συνηθισμένα δευτερεύοντα ορυκτά. Στην μάζα του Lacorne ο Tremblay (1950) βρήκε το πλαγιόκλαστο να είναι λευκίτης (Απ 4-7) και αποκάλεσε το πέτρωμα γρανίτη. Στη μάζα του Lamotte ο Jones (1956) βρήκε ένα πιο ασβεστούχο άστριο (Απ 11-13) μαζί με διάμεσο αλβίτη και καλεί το πέτρωμα χαλαζιακό μονζονίτη. Η διαφορά είναι μικρή και, για λόγους ευκολίας, και οι δύο μπορούν να θεωρηθούν γρανίτες.

Ο Jones (1956) διαπίστωσε ότι το πλαγιόκλαστο τόσο του βιοτιτικού γρανοδιορίτη όσο και του βιοτιτικού μοσχοβιτικού γρανίτη (χαλαζιακού μονζονίτη) είναι περισσότερο ασβεστιούχο στο Lamotte παρά στη μάζα Lacorne.

Η μάζα του Lacorne είναι η μόνη που δείχνει όλους τους τύπους πετρωμάτων που περιεγράφηκαν παραπάνω, αλλά στο σημερινό επίπεδο διάβρωσης, περίπου το 75% του βαθόλιθου αποτελείται από τον μονζονίτη και κεροστίλβη ενώ συνίσταται κυρίως από φεμικά ορυκτά. Οι μάζες Lamotte και Preissac περιέχουν κυρίως γρανίτες (95% του πρώτου και το 45% του τελευταίου), ενώ το υπόλοιπο αποτελείται από βιοτιτικούς γρανοδιορίτες με εμφάνιση μαρμαρυγιών.

Τα σώματα των απλιτών και των πηγματιτών είναι άφθονα, τόσο στα βαθολιθικά πετρώματα όσο και στους γειτονικούς σχιστόλιθους. Συνήθως συνυπάρχουν, παρουσιάζοντας βαθμιαίες επαφές. Οι απλίτες συνήθως αποτελούνται από χαλαζία και δύο αστρίους, με ελάχιστο μοσχοβίτη και γρανάτη. Οι περισσότεροι από τους πηγματίτες είναι παρόμοιοι σε σύσταση με τους απλίτες, αλλά αυτοί που παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον περιέχουν επίσης σποδουμένη, βήρυλλο, λεπιδολίτη, κολουμβίτη-τανταλίτη. Έχουν εντοπιστεί πολλά άλλα σπάνια ορυκτά. Μια πλειονότητα των πηγματιτών δόθηκε από τον Rowe (1953), ο οποίος δηλώνει ότι δεν υπήρχαν σύνθετοι πηγματίτες στο συγκρότημα Preissac ή κοντά σε αυτό. Οι

περισσότεροι από τους σύνθετους πηγματίτες εμφανίζονται σε μια ζώνη με διεύθυνση περίπου ανατολής-δύσης κοντά στα βόρεια περιθώρια των μαζών Lamotte και Lacorne και ο Halferdahl (1954) δηλώσε ότι ο βαθόλιθος του Lacorne περιέχει τρεις φορές περισσότερους πηγματίτες που φέρουν λίθιο από τη μάζα Lamotte. Οι Derry (1946), Tremblay (1950), Rowe (1953) και Halferdahl (1954) προσφέρουν όλα τα στοιχεία από υπαίθριες μελέτες και εργαστηριακές αναλύσεις ότι οι πηγματίτες λιθίου κρυσταλλώθηκαν από ένα υπολειμματικό υγρό από τον βιοτιτικό μοσχοβιτικό γρανίτη.

Οι γενετικές πτυχές της σειράς έχουν μελετηθεί από τον Tremblay (1950 σελ. 49-58), ο οποίος υιοθετεί μια υπόθεση μαγματικής διαφοροποίησης ενός βασικού μάγματος επαρκούς για να εξηγήσει τα παρατηρούμενα γεγονότα: οι λεπτομέρειες του μηχανισμού διαφοροποίησης δεν εξηγούνται στην έκθεση του Tremblay.

8.2.3 ΒΡΑΖΙΛΙΑ

Η Βραζιλία, είναι μια από τις μεγαλύτερες χώρες του κόσμου τόσο στην επικράτεια όσο και στον πληθυσμό. Διαθέτει μια τεράστια ποικιλία ορυκτών πόρων, καθώς και μία μεγάλη βιομηχανική μονάδα σε πλήρη ανάπτυξη. Η χώρα είναι τόσο παραγωγός λιθίου όσο και καταναλωτής σε μέτριο επίπεδο σήμερα και υπάρχει ενδεχόμενο/δυνατότητα για μεσαίας κλίμακας ανάπτυξης. Η πρόβλεψη για το μέλλον της βιομηχανίας λιθίου στη Βραζιλία είναι δύσκολη λόγω των αβεβαιοτήτων τόσο στις παραγωγικές όσο και στις καταναλώτριες βιομηχανίες. Η πίεση της ζήτησης θα είναι ο κύριος παράγοντας κινήτρων για την εξερεύνηση και την παραγωγή μεταλλευμάτων λιθίου στη Βραζιλία.

Επί του παρόντος, η Βραζιλία χρησιμοποιεί τα μεταλλεύματα λιθίου για την παραγωγή κεραμικών, σμάλτων και ειδικών γυαλιών και καταναλώνει ετησίως περίπου 1.600 τόνους πεταλίτη, 1.200 τόνους λεπιδολίτη και 800 τόνους σποδομένη. Η Βραζιλία χρησιμοποιεί επίσης χημικά προϊόντα με βάση το λίθιο και καταναλώνει περίπου 1.000 τόνους αμβλυγωνίτη ετησίως για την παρασκευή τους. Όλα αυτά τα ορυκτά παράγονται στο έδαφος της Βραζιλίας και οι δίκαιες ποσότητες του πλεονάζοντος πεταλίτη εξάγονται στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία φτάνοντας περίπου 2.500 τόνους ετησίως.

Η Βραζιλιάνικη παραγωγή λιθίου προέρχεται εξ'ολοκλήρου από κοιτάσματα πηγματίτη που βρίσκονται στο ανατολικό τμήμα της ασπίδας της Βραζιλίας και κυρίως στην περιοχή Araçuaí-Itinga (βόρειο κράτος Minas Gerais²²). Τα γνωστά αποθέματα πηγματιτών λιθίου δεν έχουν εκτιμηθεί σωστά, αλλά τα διαθέσιμα στοιχεία δείχνουν ότι τα μικρά μεγέθη αυτών των

²² Η Minas Gerais είναι μία από τις 26 ομόσπονδες πολιτείες της Βραζιλίας. Αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές πολιτείες αφού έρχεται δεύτερη σε πληθυσμό, τρίτη σε μέγεθος οικονομίας και τέταρτη σε έκταση.

σωμάτων σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα του Kings Mountain, Bikita και αλλού στον κόσμο αντισταθμίζονται σε μεγάλο βαθμό από τον μεγάλο αριθμό και την γεωγραφική τους εξάπλωση. Αυτά τα χαρακτηριστικά παρουσιάζουν τη πιθανότητα σημαντικών αποθεμάτων, ιδιαίτερα του σποδουμένη και του πεταλίτη. Τα αποθέματα αυτά δεν είναι λιγότερα από 25.000 τόνους λιθίου, βάσει μελετών που έχουν ήδη πραγματοποιηθεί σε ορισμένα κοιτάσματα. Επιπλέον, υπάρχουν στοιχεία ότι στην περιοχή Araçuaí-Itinga υπάρχουν εμφανίσεις άλμεων λιθίου σε λεκάνες συσσώρευσης. Αυτό μπορεί να ισχύει και για ορισμένες περιοχές της βορειοανατολικής Βραζιλίας. Για να αποδείξει αυτή την υπόθεση, η Arqueana de Minérios e Metais ετοιμάζει ένα πρόγραμμα συστηματικής δειγματοληψίας.

Η κατανάλωση λιθίου της Βραζιλίας για συμβατικούς σκοπούς, είτε από μεταλλεύματα είτε από χημικά προϊόντα με βάση το λίθιο, θα αυξηθεί με την ανάπτυξη της οικονομίας της. Η Βραζιλία έχει ακόμα πολύ δρόμο να φτάσει στο επίπεδο κατανάλωσης της Αμερικής, της Ευρώπης και της Ιαπωνίας. Ως παράδειγμα αυτής της προοπτικής, αξίζει να αναφερθεί ότι η Βραζιλία δεν χρησιμοποιεί ακόμη ανθρακικό λίθιο για τη μείωση του αλουμινίου, ούτε χρησιμοποιεί μεταλλεύματα λιθίου για την κατασκευή θερμοανθεκτικού γυαλιού και κεραμικών. Εκτός από αυτούς τους δυνητικούς παράγοντες για την αύξηση της κατανάλωσης, πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο νέων χρήσεων λιθίου όπως η παραγωγή θερμοπυρηνικής ενέργειας, η ανάπτυξη της οποίας βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη στη Βραζιλία. Μια άλλη νέα χρήση είναι στις μπαταρίες λιθίου για τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και, εάν η εφαρμογή αυτή γίνει πραγματικότητα, η Βραζιλία θα είναι ένας μεγάλος καταναλωτής, τοποθετημένος στο ίδιο επίπεδο με τις πιο ανεπτυγμένες χώρες στον κόσμο, με το πλεονέκτημα ότι είναι μία από τις λίγες χώρες ικανή να παράγει τη δική της πρώτη ύλη.

Οι πηγματίτες λιθίου της Βραζιλίας είναι γεωλογικά ανεπαρκώς γνωστοί, αλλά αναγνωρίζονται σε δύο κύριες περιοχές: 1. Η περιοχή της βόρειας Βραζιλίας, στις πολιτείες Rio Grande do Norte, Paraíba και Ceará. 2. Η περιφέρεια São João del Rei του Minas Gerais, στην οποία οι πηγματίτες εξορύσσονταν για κασσιτερίτη και πολλά άλλα ορυκτά. Από αυτά τα ορυκτά παρατηρήθηκε μικρό ενδιαφέρον για τον σποδουμένη.

Οι λίγες και σύντομες δημοσιευμένες αναφορές για την περιοχή São João del Rei έδειξαν ότι πιθανότατα υπήρχε σποδουμένη σε ποσότητα, αλλά δεν έδωσαν δεδομένα σχετικά με τη διανομή του ή με τις δομές των πηγματιτών - ένας σημαντικός παράγοντας στην αξιολόγηση των κοιτασμάτων πηγματιτών που περιέχουν σποδουμένη.

Η επαρχία πηγματιτών São João del Rei βρίσκεται στο νότιο τμήμα της πολιτείας Minas Gerais, περίπου 200 χιλιόμετρα βορειοδυτικά του Ρίο ντε Τζανέιρο και περίπου 150 χιλιόμετρα νοτιοδυτικά του Belo Horizonte. Η μεγαλύτερη πόλη στην περιοχή, São João del Rei,

βρίσκεται στο ανατολικό άκρο της περιοχής, η οποία εκτείνεται κατά προσέγγιση από τα ανατολικά στα δυτικά. Ο άξονας ανατολής-δύσης έχει μήκος περίπου 30 Km και η περιοχή έχει 10-15 Km πλάτος (βορρά-νότου). Το São João del Rei είναι προσβάσιμο από το Rio de Janeiro ή από το Belo Horizonte.

Το São João del Rei είναι μια μεγάλη εσωτερική πόλη στο νότιο τμήμα του Rio das Mortes. Ήταν ένας από τους πρώτους οικισμούς που δημιουργήθηκε στη Βραζιλία, πριν από περίπου 400 χρόνια, όταν ο χρυσός ανακαλύφθηκε στις πλαγιές του Rio das Mortes.

Από το São João del Rei στο Nazare, το χωριό που βρίσκεται πλησιέστερα στο κοίτασμα Volta Grande, είναι περίπου 50 χιλιόμετρα οδικώς.

Οι πηγμιτίτες του São João del Rei βρίσκονται σε ένα ημιορεινό έδαφος που ονομάζεται Planalto Brasileiro, το ευρέως διαδεδομένο ορεινό τμήμα νοτιοανατολικής και κεντρικής Βραζιλίας. Η ορεινή αυτή περιοχή φθάνει γενικά σε υψόμετρο 600-1.000 m. Οι τοπικές κορυφές ή κορυφογραμμές ανέρχονται στα 1.100-1.300 m. Στη Volta Grande οι λόφοι βρίσκονται σε υψόμετρο 900 m, ενώ το Rio das Mortes ρέει στα 815 m. Τα δάπεδα της κοιλάδας, εκτός από τα μεγαλύτερα ρέματα, είναι απαλλαγμένα από προσμείξεις. Οι τοπογραφικές επιφάνειες είναι κατά κύριο λόγο στρογγυλεμένες, εκτός από τις περιοχές που υποκρύπτονται κάτω από τον χαλαζίτη, το μοναδικό πέτρωμα ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες στην περιοχή.

Έχουν παρατηρηθεί αρκετές εκτεταμένες παλιές επιφάνειες διάβρωσης σε διαφορετικά επίπεδα. Το κεντρικό και νότιο Minas Gerais έχει σχεδόν συνεχή διάβρωση από την αρχαιότερη εποχή των Παλαιοζωικών χρόνων και τα νεότερα ιζήματα μέσω των οποίων θα μπορούσε να γίνει χρονολόγηση απουσιάζουν.

Οι εμφανίσεις του μη αποσαθρωμένου ή μερικώς αποσαθρωμένου πετρώματος είναι εξαιρετικά σπάνιες. Οι έρευνες γίνονται σε μεγάλα βάθη και το νέο πέτρωμα μπορεί να βρεθεί μόνο:

1. Στις κορυφές ή τις κορυφογραμμές που υποκρύπτονται από ανθεκτικούς τύπους πετρωμάτων όπως ο χαλαζίτης.
2. Αραιά διάσπαρτα κατά μήκος της όχθης μεγάλων ρεμάτων.
3. Σε πολύ βαθιά εξόρυξη ή εργασίες απογύμνωσης της περιοχής.

Το μέγιστο γνωστό βάθος των εξερεύνησης στο Minas Gerais είναι 210 m. Σε μερικές περιπτώσεις στο κοίτασμα Volta Grande ο διαβρωμένος βράχος εκτείνεται σε 30 m., αλλά οι περισσότερες θέσεις της ζώνης πηγματίτη έχουν πάχος 5 έως 15 m. Ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης οι πηγματίτες αποτελούνται από τρεις ζώνες διαχωρισμού. από την επιφάνεια προς τα κάτω είναι:

1. Πλήρως καολινιομένος πηγματίτης. Ο άστριος έχει μετατραπεί τελείως σε καολίνη. Ο σποδουμένης καταστρέφεται εντελώς και μετατρέπεται σε ένα πολύ λεπτόκοκκο συσσωμάτωμα καολινίτη και χαλαζία, με πλήρη ή σχεδόν πλήρη έκπλυση του λιθίου και επίσης κάποιας ποσότητας αλουμινίου και πυριτίου. Στη ζώνη αυτή, των βασικών ορυκτών, δεν επηρεάζονται ο χαλαζίας και ο μοσχοβίτης. Μπορεί να παραμείνουν τα περιγράμματα πρώιμων κρυστάλλων σποδουμένης, αλλά γενικά είναι ασαφή ή πολύ ασθενώς καθορισμένα. Το υλικό αυτής της ζώνης είναι πολύ μαλακό και μπορεί να σκαφθεί με το χέρι. Εξαιτίας της παρουσίας αυτών των πυκνών καολινιομένων ζωνών πάνω από τα σώματα του πηγματίτη έχει γίνει δυνατή η εξόρυξη χαμηλού βαθμού κοιτασμάτων για κασσιτερίτη και άλλα ορυκτά.

2. Ημι-μαλακός πηγματίτης στον οποίο οι άστριοι είναι μερικώς καολινισμένοι, αλλά μπορεί να είναι κοκκώδεις. Ο σποδουμένης είναι εύκολα αναγνωρίσιμος και οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα από τη μάζα του. Αυτό το υλικό απομακρύνεται εύκολα, μπορεί να συνθλιβεί και πλένεται για κασσιτερίτη και τανταλίτη.

3. Σκληρός, ουσιαστικά αμετάβλητος πηγματίτης.

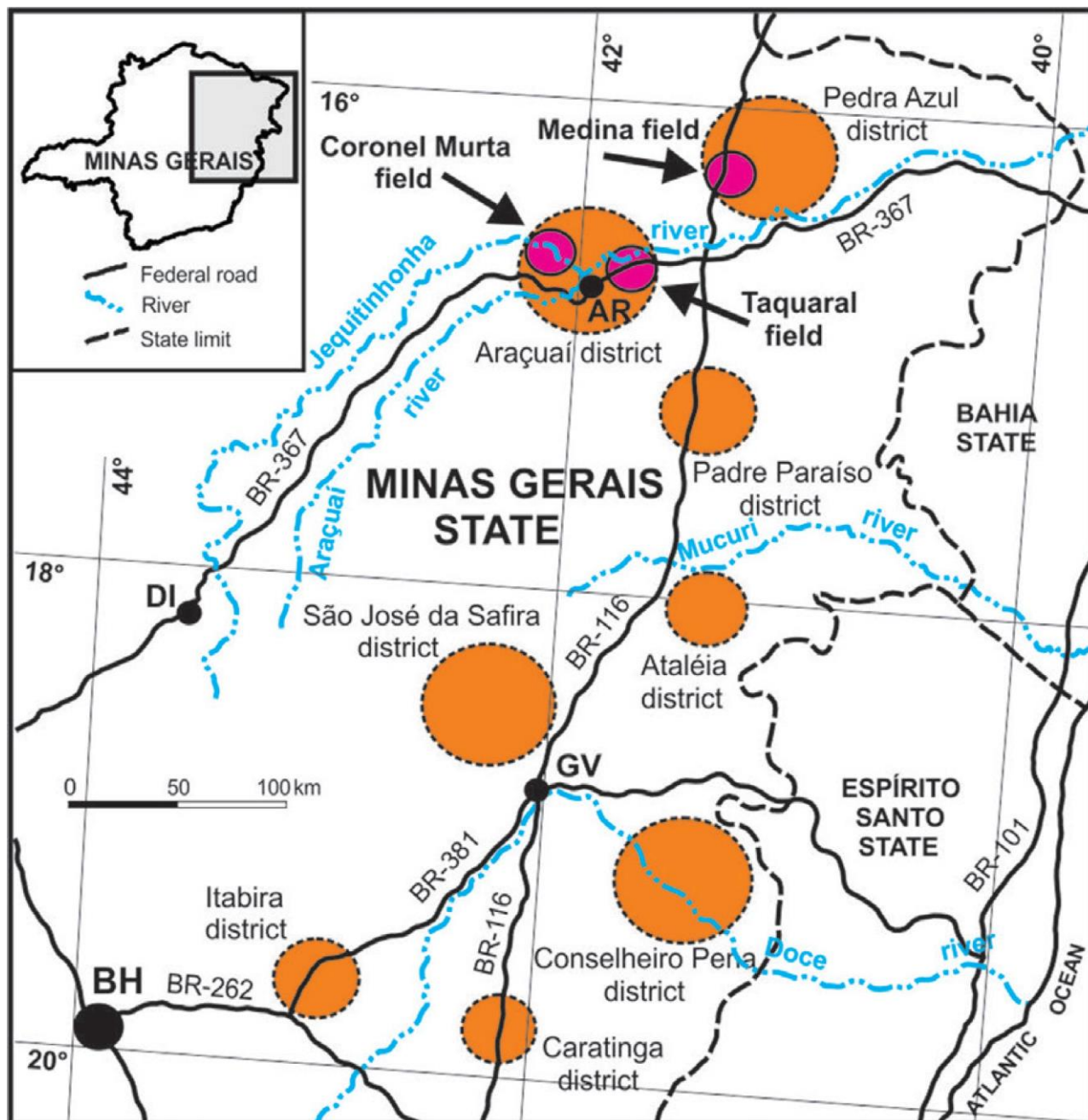
Μεταξύ των ζωνών 2 και 3 υπάρχει μια μεταβατική ζώνη στην οποία οι άστριοι είναι σκληροί αλλά καολινιομένοι, και ο σποδουμένης έχει επίσης χάσει τη λάμψη του. Αυτό το υλικό δεν μπορεί να εξορυχθεί για κασσιτερίτη σύμφωνα με τις παρούσες μεθόδους.

Ο νέος σποδουμένης στο Volta Grande είναι γνωστό ότι περιέχει 5,5-6% Li_2O . Ο σποδουμένης στον μερικώς καολινιομένο πηγματίτη (ζώνη 2) περιέχει μόνο 1,3% Li_2O .

Οι εργασίες εξόρυξης από την Companhia de Estanho στο São João del Rei ξεκίνησαν το 1943. Οι εργασίες ανοικτής εξόρυξης στο Volta Grande, οι οποίες διεξάγονται με μπουλντόζες και καδοφόρους εκσκαφείς, εκτείνονται σε μια περιοχή περίπου 750 μέτρων σε διάμετρο και ευρείες τάφρους κατά μήκος των πηγματιτών. Δεδομένου ότι οι πηγματίτες βυθίζονται νότια και οι πλαγιές ανεβαίνουν προς αυτή την κατεύθυνση, οι λειτουργίες στο νότιο άκρο της περιοχής του ορυχείου απαιτούν την απομάκρυνση ενός αυξανόμενου πάχους υπερκείμενου μεταμορφωμένου πετρώματος, το οποίο το 1957 είχε φτάσει σε πάχος 25 m τοπικά. Οι διαδικασίες απογύμνωσης είναι πολύπλοκες στο νότιο άκρο επειδή βαρύ υπερκείμενο υλικό πέφτει κατακόρυφα πάνω στον πηγματίτη με αποτέλεσμα μερικές από τις μάζες να ολισθαίνουν κατά μήκος του ομαλού επιπέδου.

Μια συγκέντρωση από πολλά πηγματιτικά σώματα εμφανίζεται στο κεντρικό τμήμα της ζώνης Mineiro στα νότια σύνορα του São Francisco craton (Βραζιλία), σχηματίζοντας την πηγματιτική επαρχία του São João del Rei. Αυτά τα σώματα είναι γενετικά συγγενή με μια κοινή πηγή, πρόδρομη του γρανιτικού μαγματισμού των γρανитоειδών της Ritópolis, της

οποίας η ηλικία 2121 ± 7 Ma και σηματοδοτεί τον τελευταίο στοιχείο του παλαιοπροτεροζωικού πλουτωνισμού στη ζώνη Mineiro.



Εικόνα 5: Χάρτης της πολιτείας Minas Gerais. Με πορτοκαλί σημειώνονται οι θέσεις των κοιτασμάτων λιθίου, http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-167X2016000300301

8.3 ΑΣΙΑ

Η ζώνη Altai-Sayan στη Ρωσία περιέχει αρκετά μεγάλα κοιτάσματα πηγματίτη που περιέχουν λίθιο, συμπεριλαμβανομένων των Goltzovoe και Vishnyakovskoe. Το Vishnyakovskoe φιλοξενεί τρεις ομάδες ελαφρώς βυθισμένων πηγματιτών που καταλαμβάνουν όγκο πλάτους περίπου 1 έως 3 km και πάχους 500 μέτρων. Οι ομάδες διαχωρίζονται από περίπου 40 έως 120 μέτρα από στείρο υλικό, ενώ μεμονωμένοι πηγματίτες εντός των ομάδων έχουν πάχος έως 12 μέτρα. Η ζώνωση υπάρχει τόσο στους μεμονωμένους πηγματίτες όσο και στις ομάδες, με λίθιο που παρουσιάζεται με τη μορφή πεταλίτη και σποδουμένη που είναι πιο άφθονα στις βαθύτερες ομάδες πηγματιτών. Οι συνδυασμένες ομάδες έχουν αποθέματα λιθίου 42 Mt με κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0,49% Li (0,206 Mt Li) (Seltmann et al., 2010). Το Goltzovoe περιέχει πηγματίτες με μεγάλη ποικιλία ορυκτών συνθέσεων, συμπεριλαμβανομένων μερικών με σποδουμένη με κατά μέσο όρο περίπου 0,37% Li, αν και το κύριο απόθεμα στους πηγματίτες είναι το ταντάλιο. Άλλες καταθέσεις πηγματίτη που φέρουν λίθιο στην περιοχή περιλαμβάνουν Belovechenskoye, Urikskoe και Tastyq. Το Tastyq αποτελείται από μια ομάδα 1Km με σχεδόν κάθετες φλέβες πάχους 1 έως 20 m. Αυτές έχουν άφθονο σποδουμένη με περιεκτικότητα Li περίπου 1,86% (Kuznetsova και Prokofev, 2009). Το λίθιο είναι επίσης παρόν στα κοιτάσματα πηγματίτη στο Zavitskoye και τα περιμετρικά σώματα γρανίτη που φέρουν λεπιδόλιτη (στα οποία τα κύρια στοιχεία ενδιαφέροντος είναι κασσίτερος και ταντάλιο) στα Orloskoe, Etykinskoe (Etyka) και Alakha (Seltmann et al., 2010). Η Ουκρανία φιλοξενεί επίσης ένα πεδίο πηγματίτη, συμπεριλαμβανομένων των ζωνών, καταλοίπων που φέρουν σποδουμένη στα Galetsky, Zaritsky και Knyazev (Matviyenko, 1993).

Ο μεγαλύτερος καταγεγραμμένος πηγματίτης που φέρει λίθιο στην Κίνα είναι ο Jiajika στο ανατολικό τμήμα του οροπεδίου του Θιβέτ. Ο πηγματίτης που φέρει σποδουμένη αναφέρεται ότι έχει απόθεμα λιθίου 0,48 Mt, αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για τα γεωλογικά χαρακτηριστικά του (Li et al., 2006). Ο Jiajika ανήκει πλέον στην Sichuan Mineral Industry (480.000 Li), στη Maerkang (αποθεματικά που αναφέρονται σε 80.000 και 225.000 τόνους Li) που ανήκουν στην εταιρεία Sichuan Ni and Co, Daoxian (125.000 τόννοι) και Lushi (9.000 τόννοι) Επιχειρήσεις Ομίλου και ορυχείο Sichuan Dexin στο Jumeihuan (50.000 τόννοι). Μια συντηρητική εκτίμηση των κινεζικών αποθεμάτων πηγματιτών σε 750.000 τόνους και πολλές από αυτές τις πηγές παρέχουν ζωοτροφές για χημική παραγωγή.

Ένας άλλος πηγματίτης στην περιοχή, Barkam, αναφέρεται ότι περιέχει 0,22 Mt Li (Έρευνα στην Κίνα, 2009). Το πεδίο πηγματίτη Altai στη βορειοδυτική Κίνα εκτείνεται σε περίπου 150 χιλιόμετρα σε βορειοδυτική-νοτιοανατολική κατεύθυνση και περιέχει χιλιάδες

πηγματίτες, μερικοί από τους οποίους έχουν έκταση μήκους έως και 0,7 Km. Ο μεγαλύτερος από αυτούς από την άποψη της παραγωγής είναι ο πηγματίτης του Koktokay, ο οποίος έχει μια πλάγια προεξοχή που μετρά περίπου 120 με 220 μέτρα (Zhang et al., 2008). Είναι συγκεντρωτικά ζωνώδης με σποδουμένη και τοπικό λεπιδολίτη καθώς και δευτερεύοντα Cs και Ta ορυκτά, πιο άφθονα στις εσωτερικές ζώνες, που αποτελούν περίπου το 30% του συνολικού όγκου. Η περιοχή Nanping στη νοτιοανατολική Κίνα περιέχει τουλάχιστον 500 σώματα πηγματίτη, τα οποία εξορύσσονται για κασσίτερο, λίθιο, καίσιο, βηρύλλιο και ταντάλιο (Rao et al., 2009, Yang κ.ά., 1988). Οι πηγματίτες στην περιοχή αυτή είναι σε μικρό βάθος σχετικά, ασύμφωνα τοποθετημένοι και είναι έντονα ζωνώδεις με σποδουμένη και λιγότερο αμβλυγωνίτη στις κεντρικές ζώνες. Έχουν πλάτος έως 10 m και μήκος 600 m. Το μεγαλύτερο αποτελείται από ένα σύμπλεγμα τεσσάρων ξεχωριστών σωμάτων που μετρά περίπου 100 μ έως 200 μ. και περιέχει περίπου 80% πηγματίτη.

8.3.1 ΚΟΙΤΑΣΜΑ KOKTOKAY

Ο πηγματίτης Koktokay No 3 (Altai, βορειοδυτική Κίνα), ανήκει σε μια υποκατηγορία έντονα ζωνώδων πηγματιτών οι οποίοι περιέχουν σποδουμένη και αποτελείται από εννέα εσωτερικές ζώνες. Έχει δημιουργήσει την πιο σημαντική παραγωγή σπάνιων μετάλλων (Ta, Nb, Li, Be, Cs) στην Κίνα. Σημαντική πρόοδος στην κατανόηση της γεωχημικής εξέλιξης και του βαθμού κρυστάλλωσης της χημικής ετερογένειας ορισμένων σπάνιων στοιχείων των ορυκτών σε αυτόν τον πηγματίτη έγινε πρόσφατα (π.χ. σε ζirkόνιο και ορυκτά οξειδίων του Nb και του Ta, Zhang et al., 2004, Pollucite, Wang et al., 2006, στους πλούσιους σε Cs-λεπιδολίτες, Wang RC et al., 2007). Το μοναδικό μέταλλευμα ορυκτού του βηρυλλίου στον πηγματίτη Koktokay No 3 είναι η βήρυλλος. Αυτό το ορυκτό παρουσιάζει ενδιαφέρον όχι μόνο λόγω της εμπλουτισμένης με Cs-Na σύνθεσης (μέχρι 2,6% κατά βάρος Na_2O και ιδιαίτερα 8% κατά βάρος Cs_2O) και πολύ εκτεταμένης εμφάνισης στις εσωτερικές ζώνες του πηγματίτη. Ειδικότερα παρουσιάζει όμως ενδιαφέρον λόγω της πολύ σύνθετης εσωτερικής υφής των ξεχωριστών κρύσταλλων, που μέχρι στιγμής δεν έχουν περιγραφεί σε καμία άλλη τοποθεσία.

Ο πηγματίτης Koktokay No 3 (ή "Altai No.3 πηγματίτης") είναι ένας από τις χιλιάδες πηγματιτικές φλέβες στην περιοχή πηγματιτών Altai στην ΒΔ Κίνα. Αυτός ο πηγματίτης, με διεύθυνση NW-SE, χρονολογήθηκε ως ένα ινδονησιακό μαγματικό προϊόν ($218,4 \pm 5,8$ Ma, με μέθοδο γεωχρονολόγησης Rb-Sr, Zhu κ.ά., 2006, 220 ± 9 Ma, με μέθοδο SHRIMP U-Pb σε ζirkόνια, Wang T. , 2007).

Ο γρανιτικός πηγματίτης Koktokay No3 έχει ασυνήθιστο σχήμα. Το συνολικό σχήμα του σώματος μοιάζει με ένα στερεό καπέλο. Αποτελείται από δύο μεγάλα μέρη: μία ελαφρώς

βυθισμένη επίπεδη επιφάνεια και έναν πιο βυθισμένο τρούλο που προεξέχει από την επιφάνεια προς τα πάνω. Παρουσιάζει μια καλά αναπτυγμένη εσωτερική ζώνωση της υφής, τόσο στο επίπεδο και εκτεταμένο υποβυθισμένο τμήμα του πυθμένα, όσο και στον τρούλο. Οι τροποποιημένες ομάδες ορυκτών στις εσωτερικές ζώνες δίδονται από τον Zhang et al. (2004). Από την εξωτερική υφή της ζώνης προς τα μέσα, οι ακόλουθες εννέα ζώνες μπορούν να διακριθούν σύμφωνα με τις ομάδες ορυκτών (Wang et al., 1981. Zhu et al., 2000). Η ζώνη I χαρακτηρίζεται από τυπική γραφική υφή χαλαζία με μικροκλινή. Σε αυτή τη ζώνη, ο ελβαΐτης-σορλίτης και η βήρυλλος είναι ελάχιστα. Η ζώνη II αποτελείται από κυρίαρχο λεπτόκοκκο αλβίτη, που συνδέεται με μοσχοβίτη, κολουμβίτη, γρανάτη και βήρυλλο. Ο τουρμαλίνης είναι πολύ σπάνιος. Η ζώνη III περιέχει μεγάλους κρυστάλλους μικροκλινή (30 cm), που σπάνια περικλείουν μαύρα συσσωματώματα ελβαΐτη-σορλίτη. Η ζώνη IV αποτελείται κυρίως από μοσχοβίτη και χαλαζία, τοπικά με ένυδρους λευκούς κρυστάλλους βηρύλλου. Ο γρανάτης, ο ελβαΐτης-σορλίτης και ο κολουμβίτης εμφανίζονται ως δευτερεύοντα ορυκτά. Η ζώνη V αποτελείται κυρίως από λευκόχρυσο, σποδουμένη και χαλαζία. Άλλα ανόργανα άλατα είναι αμβλυγωνίτης, πολλουσίτης, ελβαΐτης, τανταλίτης και άσπρη βήρυλλος. Η ζώνη VI αποτελείται κυρίως από χαλαζία και σποδουμένη, με λευκόχρυσο, μικροκλινή, ελβαΐτη, τανταλίτη, πολλουσίτης και Cs-λεπιδολίτη ως δευτερεύοντα ορυκτά. Η ζώνη VII αποτελείται κυρίως από λευκόχρυσο και μια ζώνη μοσχοβίτη και περιέχει λευκή ή γαλακτώδη βηρύλλο, τανταλίτη, μικροκλινή, αμβλυγωνίτη και πολλουσίτη ως δευτερεύοντα ορυκτά. Δεν υπάρχει τουρμαλίνης στη ζώνη αυτή. Η ζώνη VIII εμφανίζεται ως συσσωματώματα με Cs-λεπιδολίτη, μοσχοβίτη, αλβίτη και βήρυλλο. Οι σπάνιοι πράσινοι ελαστικοί κρύσταλλοι του ελβαΐτη συνδέονται στενά με το μοσχοβίτη. Η ζώνη IX ως πυρήνας πηγματίτη αποτελείται από τετράγωνο χαλαζία και μικροκλινή.

Μελέτες σχετικά με την ύπαρξη τηγμάτων / υγρών στα ορυκτά παρέχουν σημαντικές ενδείξεις για τη μαγματική-υδροθερμική εξέλιξη του σχηματισμού του πηγματίτη στο Koktokay (Lu et al., 1997, Zhu et al., 2000). Τα τηγμένα πυριτικά εγκλείσματα εντοπίζονται κυρίως σε χαλαζία, μικροκλινή, γρανάτη και βήρυλλο από τις ζώνες I έως IV, οι οποίες ομογενοποιούνται στην περιοχή θερμοκρασιών 610-900 ° C. Αν και μπορούν να παρατηρηθούν υγρά εγκλείσματα στη βήρυλλο από τις ζώνες III έως IV, απαντώνται συχνότερα σε συνδυασμό με ρευστά εγκλείσματα σε σποδουμένη, βήρυλλο και χαλαζία από τις εσωτερικές ζώνες με θερμοκρασίες ομογενοποίησης 310-420 C. Ο χαλαζίας από τη ζώνη του πυρήνα περιέχει μόνο υγρά εγκλείσματα, με θερμοκρασίες ομογενοποίησης 300-320 C. Αυτά τα είδη μελέτης συμπερίληψης μαζί με την παρατήρηση των ενδοζωνικών ορυκτολογικών παραλλαγών (Zhang et al., 2004, 2008a and b, Liu & Zhang, 2005, Wang et

al., 2006) έχουν προτείνει ότι οι εξωτερικές και εσωτερικές ζώνες κρυσταλλώνονται σε δύο στάδια και κάτω από διαφορετικές μαγματικές-υδροθερμικές συνθήκες. Η μαγματική κρυστάλλωση με την παρουσία εκλυμένων μαγματικών υγρών χαρακτηρίζει το πρώτο στάδιο, που αντιστοιχεί στις εξωτερικές ζώνες (ζώνες I-IV). Η κλασματική κρυστάλλωση συνεχίστηκε από τις εξωτερικές προς τις εσωτερικές ζώνες, αλλά θα πρέπει να ακολουθείται από εκτεταμένη ανάλυση υγρής φάσης. Επομένως, η κρυστάλλωση σε ένα δεύτερο στάδιο που οδηγεί στον σχηματισμό εσωτερικών υφασμάτων ζωνών πιθανότατα επηρεάστηκε από την υγρή φάση.

8.3.1.1 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Μια συλλογή από δείγματα βηρύλλου για τη μελέτη αυτή συλλέχθηκε από ένα λατομείο του πηγματίτη Koktokay No 3. Στην παρούσα μελέτη, εξετάσθηκαν δεκατρία δείγματα βηρύλλου από επτά ζώνες (ζώνες I-VII) του πηγματίτη. Τα δείγματα βηρύλλου παρατίθενται μαζί με λεπτομέρειες σχετικά με τη γενική μορφολογία και το χρώμα σε μεμονωμένες ζώνες του πηγματίτη στον Πίνακα 1. Τα στιλβωμένα λεπτά τμήματα των επιλεγμένων δειγμάτων εξετάσθηκαν αρχικά με τη χρήση της μεθόδου backscattered electron (BSE) ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου JEOL JXA 8800 (EMP) στο Τμήμα Επιστημών Γης, Πανεπιστήμιο Nanjing, προκειμένου να χαρακτηριστεί η εσωτερική χημική ετερογένεια της βηρύλλου. Οι ανόργανες συνθέσεις προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το ίδιο όργανο σε τρόπο διασποράς μήκους κύματος. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν οι εξής: επιταχυνόμενη τάση 15 kV, ρεύμα δέσμης 20 nA, διάμετρο δέσμης 1 mm. Τόσο τα φυσικά όσο και τα συνθετικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν: Amelia αλβίτης (Na La), Tanco πολλουσίτης (Cs Ka, Al La, Si La), ορθόκλαστο (K Ka), κεροστίλβη (Ka), φαυαλίτης (Mn Ka). Το πρόγραμμα ZAF χρησιμοποιήθηκε για τη μείωση των δεδομένων (Armstrong, 1989). Το ρουβίδιο μετρήθηκε, αλλά είναι γενικά κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Τα περιεχόμενα του βηρυλλίου και του λιθίου εκτιμήθηκαν με στοιχειομετρία, υποθέτοντας ότι $Li = Na + K + Rb + Cs$ και $Be = 3 - Li$.

8.3.1.2 Η ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΚΑΙ Η ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΒΗΡΥΛΛΟΥ

Σε συμφωνία με τις προηγούμενες περιγραφές (Wang et al., 1981), η βήρυλλος βρίσκεται σε διαφορετικές ποσότητες σε επτά εσωτερικές ζώνες του πηγματίτη Koktokay No 3 (ζώνες I-VII, Πίνακας 1). Δύο ομάδες βηρύλλων μπορούν να υποδιαιρεθούν σύμφωνα με τον τρόπο διανομής: πρωτογενής βήρυλλος και δευτερογενής βήρυλλος.

Η πρωταρχική βήρυλλος θεωρείται ότι αντιπροσωπεύεται από μεγάλους, πρισματικούς κρυστάλλους που συνδέονται στενά με ορυκτά που σχηματίζουν πετρώματα (άστριοι,

χαλαζία, μοσχοβίτης ή σποδουμένης) σε διαφορετικές ζώνες πηγματίτη που κρυσταλλώνονται απευθείας από το μαγματικό σύστημα. Στις εξωτερικές ζώνες του πηγματίτη, οι κύριοι κρύσταλλοι βηρύλλου είναι συνήθως πράσινοι ή πρασινωποί. Ορισμένα πρόσωπα κρυστάλλων βηρύλλων διαβρώνονται κυρίως από μοσχοβίτη και χαλαζία (ζώνη I, IV), ή από τον K-άστριο (ζώνη III), αλλά έντονα από σακχαροειδή αλβίτη στη ζώνη II. Στις εσωτερικές ζώνες του πηγματίτη, η βηρύλλος είναι λευκή ή ροζ-λευκή και συνυπάρχει σε συνδυασμό με λευκίτη, αλλά ροζ κρύσταλλοι βηρύλλου βρίσκονται μεταξύ του χαλαζία και του λευκόχρυσου στη ζώνη V και VI. Ο μεγαλύτερος κρύσταλλος είναι 5×8 cm και βρέθηκε στη ζώνη VI. Μικρότεροι κρύσταλλοι βηρύλλου, της τάξης των 2×4 cm που βρέθηκαν στη ζώνη VII περιβάλλονται από χαλαζία και μοσχοβίτη.

8.3.1.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΒΗΡΥΛΛΟΥ ΣΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ

Οι αναλύσεις ηλεκτρονίων-μικροσωματιδίων πρωτογενούς βηρύλλου δίδονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Αναλύσεις ηλεκτρονίων-μικροσωματιδίων της πρωτογενούς βηρύλλου, R.C. Wang, X.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang

Zone	Outer zones				Inner zones		
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Probe No	19	6	16	5	5	1	1
SiO ₂	64.69	65.34	65.24	64.62	63.81	63.54	63.99
Al ₂ O ₃	16.16	16.41	16.90	16.62	17.01	16.89	17.24
FeO	0.86	0.75	0.36	0.86	0.13	0.07	0.01
MnO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
MgO	0.18	0.10	0.03	0.12	0.02	0.00	0.00
CaO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
BeO*	12.66	12.68	12.28	12.58	11.23	11.39	11.04
Li ₂ O*	0.48	0.55	0.77	0.52	1.22	1.10	1.36
Na ₂ O	0.95	1.11	1.58	1.04	1.74	1.42	1.94
K ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Cs ₂ O	0.18	0.09	0.10	0.07	3.56	3.86	3.93
Total	96.20	97.04	97.28	96.46	98.75	98.28	99.54
Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Be	2.821	2.798	2.714	2.806	2.537	2.583	2.488
Li	0.179	0.202	0.286	0.194	0.463	0.417	0.512
Sum	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.766	1.776	1.832	1.819	1.885	1.880	1.906
Fe ²⁺	0.067	0.058	0.028	0.067	0.011	0.005	0.000
Mn	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Mg	0.025	0.014	0.004	0.016	0.002	0.000	0.000
Sum	1.862	1.848	1.864	1.902	1.898	1.885	1.907
Ca	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Na	0.170	0.197	0.281	0.188	0.318	0.259	0.353
K	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002
Cs	0.007	0.004	0.004	0.003	0.143	0.156	0.157
□	0.821	0.798	0.714	0.806	0.537	0.583	0.488

Σημείωση 1: Οι διαρθρωτικοί τύποι υπολογίστηκαν βάσει Si = 6. Τα BeO και Li₂O εκτιμήθηκαν με στοιχειομετρία, υποθέτοντας Li + Na + K + Rb + Cs και Be = 3 - Li.

8.3.1.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ-ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΒΗΡΥΛΛΟΥ

Η βήρυλλος ιδανικά το $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, είναι ένα κυκλοπυριτικό ορυκτό. Πολλά κατιόντα μπορούν να ενσωματωθούν στη δομή της βηρύλλου, οδηγώντας σε πολύπλοκες αντικαταστάσεις. Δεδομένου ότι το Li και Be υπολογίστηκαν με έμμεσο στοιχειομετρικό υπολογισμό σε αυτή τη μελέτη, τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της βηρύλλου που περιγράφονται παρακάτω βασίζονται σε δομικές πληροφορίες που προέρχονται από τη βιβλιογραφία (π.χ., Cerny & Hawthorne, 1977, Viana et al., 2002, Gatta et al., 2006).

Το ιόν Al^{3+} στην οκταεδρική θέση μπορεί να αντικατασταθεί από ιόντα που έχουν συγκρίσιμου μεγέθους, κυρίως Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} (Turner et al., 2007). Στην περίπτωση της ολικής οκταεδρικής υποκατάστασης, το ανάλογο Fe^{3+} της βηρύλλου είναι ο νέος ανασταλτικός παράγοντας. Αν και η περιεκτικότητα σε Fe είναι μάλλον χαμηλή, η $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Al}$ αντικατάσταση σε βήρυλλο από τον πηγματίτη Koktokay No 3 υποδεικνύεται από αρνητική σχέση μεταξύ Al και Fe (MgMn).

Το λίθιο Li, το καίσιο Cs και το νάτριο Na είναι γενικά τα κύρια αλκάλια καταγράφονται σε βήρυλλο. Τα υποκατάστατα λιθίου για το Be^{2+} στην τετραεδρική θέση, συνοδευόμενα από την εισαγωγή του Na και Cs εξισορρόπησης φορτίου στα κανάλια (βλέπε Hawthorne & Crenny, 1977, Sherriff κ.ά., 1991, Artioli κ.ά., 1993, Cerny', 2002, Hawthorne & Huminicki, 2002). Στον πηγματίτη Koktokay No 3, η βήρυλλος περιέχει άφθονα αλκάλια (κυρίως το Na και το Cs). Η κρυσταλλική-χημική συμπεριφορά μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι τεσσάρων τύπων με βάση τα δεδομένα που παριστάνονται στο τριγωνικό διάγραμμα «(κενή θέση) - Cs - Na (K, Ca)».

Η κόκκινη βήρυλλος, ιδανικά $\text{CsBe}_2\text{LiAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, είναι ένα ανάλογο Cs της βηρύλλου, που βρέθηκε για πρώτη φορά στον πηγματίτη Sakavalana, στην κεντρική Μαδαγασκάρη (Hawthorne et al., 2004). Η αντικατάσταση $\text{Cs}^+ + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Be}^{2+}$ βρέθηκε στη βήρυλλο του πηγματίτη Koktokay No3 με βάση τα σημεία που διανέμονται ακριβώς παράλληλα με το Cs. Η πληρότητα του Cs στο κανάλι ποικίλλει πολύ, με μέγιστο 0,33 apfu Cs βάση 6 Si), ή περίπου 32% συστατικό $\text{CsBe}_2\text{LiAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (κόκκινη βήρυλλος).

Πίνακας 2: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ηλεκτρονίων και μικροσωματιδίων φλεβών πλούσιων σε Cs σε πρωτογενή βήρυλλο (ζώνες I-IV) από τον Koktokay No 3., R.C. Wang, X.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang

Zone	I		II		II		III		IV		IV	
Sample	Kp516		Kp-9		Kp-104		Kp-77		Kp-4		K56-2	
No.	11	21	1	11	3	6	4	7	18	25	4	16
SiO ₂	65.01	65.79	64.95	63.27	63.03	63.54	64.58	64.67	64.12	64.04	61.80	61.80
Al ₂ O ₃	16.70	16.77	16.58	16.04	16.07	16.27	16.51	16.62	17.08	17.06	16.42	16.74
FeO	0.14	0.09	0.14	0.30	0.55	0.54	0.32	0.35	0.06	0.07	0.31	0.24
MnO	0.03	0.00	—	—	—	0.04	—	0.00	0.04	0.00	—	0.00
MgO	0.03	0.00	0.01	0.06	0.08	0.06	0.04	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02
CaO	—	0.00	0.03	0.01	—	0.02	—	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
BeO*	11.47	11.84	11.84	11.80	11.69	11.80	11.89	11.86	10.79	11.27	9.66	10.32
Li ₂ O*	1.23	1.10	1.00	0.82	0.85	0.85	0.92	0.96	1.52	1.23	1.91	1.52
Na ₂ O	2.14	1.94	1.90	1.43	1.59	1.63	1.66	1.66	2.26	1.70	2.18	1.42
K ₂ O	0.01	0.01	—	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02
Cs ₂ O	1.82	1.54	0.74	1.11	0.76	0.53	1.12	1.43	4.11	3.83	8.03	7.75
Total	98.57	99.09	97.19	94.86	94.62	95.29	97.05	97.56	99.98	99.21	100.39	99.84
Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Be	2.544	2.595	2.629	2.688	2.674	2.677	2.655	2.643	2.427	2.537	2.254	2.408
Li	0.456	0.405	0.371	0.312	0.326	0.323	0.345	0.357	0.573	0.463	0.746	0.592
Sum	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.817	1.803	1.806	1.794	1.803	1.811	1.808	1.818	1.884	1.883	1.879	1.915
Fe ²⁺	0.011	0.007	0.011	0.024	0.043	0.043	0.025	0.027	0.005	0.005	0.025	0.019
Mn	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Mg	0.003	0.000	0.002	0.008	0.011	0.009	0.005	0.000	0.000	0.001	0.006	0.003
Sum	1.833	1.810	1.818	1.825	1.857	1.866	1.838	1.845	1.892	1.890	1.911	1.937
Ca	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002
Na	0.383	0.344	0.339	0.263	0.294	0.298	0.299	0.299	0.409	0.308	0.410	0.268
K	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001	0.002
Cs	0.072	0.060	0.029	0.045	0.031	0.021	0.044	0.057	0.164	0.153	0.333	0.321
□	0.544	0.595	0.629	0.688	0.674	0.677	0.655	0.643	0.427	0.537	0.254	0.408

Σημείωση 2: Οι διαρθρωτικοί τύποι υπολογίστηκαν βάσει Si = 6. Τα BeO και Li₂O εκτιμήθηκαν με στοιχειομετρία, υποθέτοντας Li = Na + K + Rb + Cs και Be = 3 - Li. κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

Πίνακας 3: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ηλεκτρονίων-μικροσωματιδίων φάσεων τύπου μωσαϊκού σε πρωτογενή βήρυλλο (ζώνη V, δείγμα Kp-328) από τον πηγματίτη Koktokay No 3., R.C. Wang, X.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang

No.	Primary beryl		Brl-B1			Brl-B2			
	1	23	24	31	Average n = 27	26	23	27	Average n = 18
SiO ₂	64.10	64.92	65.15	65.61	64.86(0.75)	64.51	63.50	63.88	64.40(0.72)
Al ₂ O ₃	16.86	17.34	17.06	17.18	16.92(0.15)	16.90	17.03	17.32	17.04(0.24)
FeO	0.17	0.03	0.15	0.13	0.16(0.11)	0.04	0.07	0.06	0.06(0.03)
MnO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01(0.00)	—	—	0.02	0.00(0.01)
MgO	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02(0.01)	—	0.01	0.02	0.01(0.01)
CaO	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00(0.01)	0.02	0.02	—	0.01(0.01)
BeO*	11.24	11.27	12.14	12.42	12.08(0.30)	10.98	10.33	10.76	11.24(0.44)
Li ₂ O*	1.26	1.34	0.85	0.74	0.85(0.14)	1.46	1.73	1.51	1.29(0.20)
Na ₂ O	1.82	1.97	1.47	1.30	1.44(0.20)	2.14	2.42	1.86	1.85(0.24)
K ₂ O	0.04	0.00	0.03	0.04	0.03(0.01)	0.03	0.01	0.02	0.01(0.01)
Cs ₂ O	3.45	3.68	1.19	0.86	1.37(0.63)	3.91	5.13	5.68	3.65(0.98)
Total	98.98	100.56	98.04	98.32	97.73	99.99	100.23	101.12	99.56
Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Be	2.527	2.501	2.687	2.730	2.684	2.453	2.344	2.428	2.516
Li	0.473	0.499	0.313	0.270	0.316	0.547	0.656	0.572	0.484
Sum	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.860	1.889	1.852	1.852	1.845	1.852	1.897	1.917	1.871
Fe ²⁺	0.013	0.003	0.011	0.010	0.013	0.003	0.005	0.005	0.005
Mn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000
Mg	0.004	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.001	0.003	0.001
Sum	1.878	1.891	1.863	1.865	1.860	1.855	1.903	1.926	1.878
Ca	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001
Na	0.330	0.353	0.263	0.230	0.258	0.386	0.444	0.339	0.335
K	0.004	0.000	0.004	0.005	0.003	0.004	0.001	0.002	0.002
Cs	0.138	0.145	0.047	0.034	0.054	0.155	0.209	0.231	0.146
□	0.527	0.501	0.687	0.730	0.684	0.453	0.344	0.428	0.516

Σημείωση 3: Οι δομικοί τύποι υπολογίστηκαν βάσει του Si = 6. Τα BeO και Li₂O εκτιμήθηκαν με στοιχειομετρία, υποθέτοντας Li = Na + K + Rb + Cs και Be = 3 - Li. κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις έχουν τυπική απόκλιση 2σ. n = αριθμός αναλύσεων μικροσωματιδίων ηλεκτρονίων.

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης επιτρέπουν τα ακόλουθα συμπεράσματα για τη βηρύλλο του πηγματίτη Koktokay No 3.

(1) Μια πρώιμη πρωτογενής και μια δευτερογενής βηρύλλος σχηματίστηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα, ή με άλλα λόγια, κατά τη διάρκεια των μαγματικών (πηγματιτικών) και υδροθερμικών σταδίων, αντίστοιχα.

(2) Η πρωτογενής βηρύλλος παρουσιάζει διττή σύνθεση ιχνοστοιχείων. Η πρωτογενής βηρύλλος στις εξωτερικές ζώνες περιέχει έως 0,92% κατά βάρος FeO, 0,39-1,87% κατά βάρος Na₂O και 0,5% κατά βάρος Cs₂O, του πηγματίτη Koktokay No3.

- Φλέβες εμπλουτισμένες με καίσιο με έως 8% κ.β. Cs₂O και 2,2% κ.β. Na₂O εμφανίζονται σε πρωτογενή βηρύλλο από όλες τις εξωτερικές ζώνες, οι οποίες προέκυψαν απευθείας από την κατακρήμνιση πλούσιων σε Cs υγρών κατά μήκος ρωγμών σε πρωτογενείς κρύσταλλους βηρύλλου.
- Οι υφές που μοιάζουν με μωσαϊκό αποτελούνται από δύο συστάσεις δευτερογενούς φάσεως βηρύλλου, μια φτωχή σε νάτριο και καίσιο φάση και μια πλούσια σε νάτριο και καίσιο υπό μορφή φλεβών, γενικά γύρω από τους πρωτογενείς κρύσταλλους βηρύλλου. Η υδροθερμική μεταβολή έχει συμβεί σε δύο διαδοχικά βήματα για τον σχηματισμό αυτών των φάσεων.
- Ο τρίτος είναι ο εμπλουτισμένος της βηρύλλου με νάτριο ως περιθωριακή ζώνη πρωτογενούς βηρύλλου ή ως δίκτυο φλεβών σε πρωτογενή βηρύλλο και σχετίζεται με την υδροθερμική αντικατάσταση της πρωτογενούς βηρύλλου με ρευστά πλούσια σε νάτριο.

(3) Η σύνθετη ετερογένεια της σύνθεσης είναι πιθανό ένα γενικό χαρακτηριστικό της βηρύλλου, τουλάχιστον στο περιβάλλον του πηγματίτη (Feklitchev, 1964). Δυστυχώς, αυτός ο τύπος χαρακτηριστικών δεν έχει μελετηθεί λεπτομερώς μέχρι στιγμής. Η πρώτη μας εξέταση της σύνθετης ετερογένειας της βηρύλλου από τον πηγματίτη Koktokay No3 επισημαίνει τη σημασία του σχηματισμού βηρύλλου στο τέλος του σταδίου από διαφορετικά υδροθερμικά υγρά σε διαφορετικούς χρόνους. Εντούτοις, οι μηχανισμοί της καθυστερημένης επανεξισορρόπησης μεταξύ βηρύλλου και υγρού παραμένουν προς προσδιορισμό, π.χ. έκλυση, με ρωγμές που σχετίζονται με μετασωματική αντικατάσταση ή διάλυση-επανακαταβύθιση.

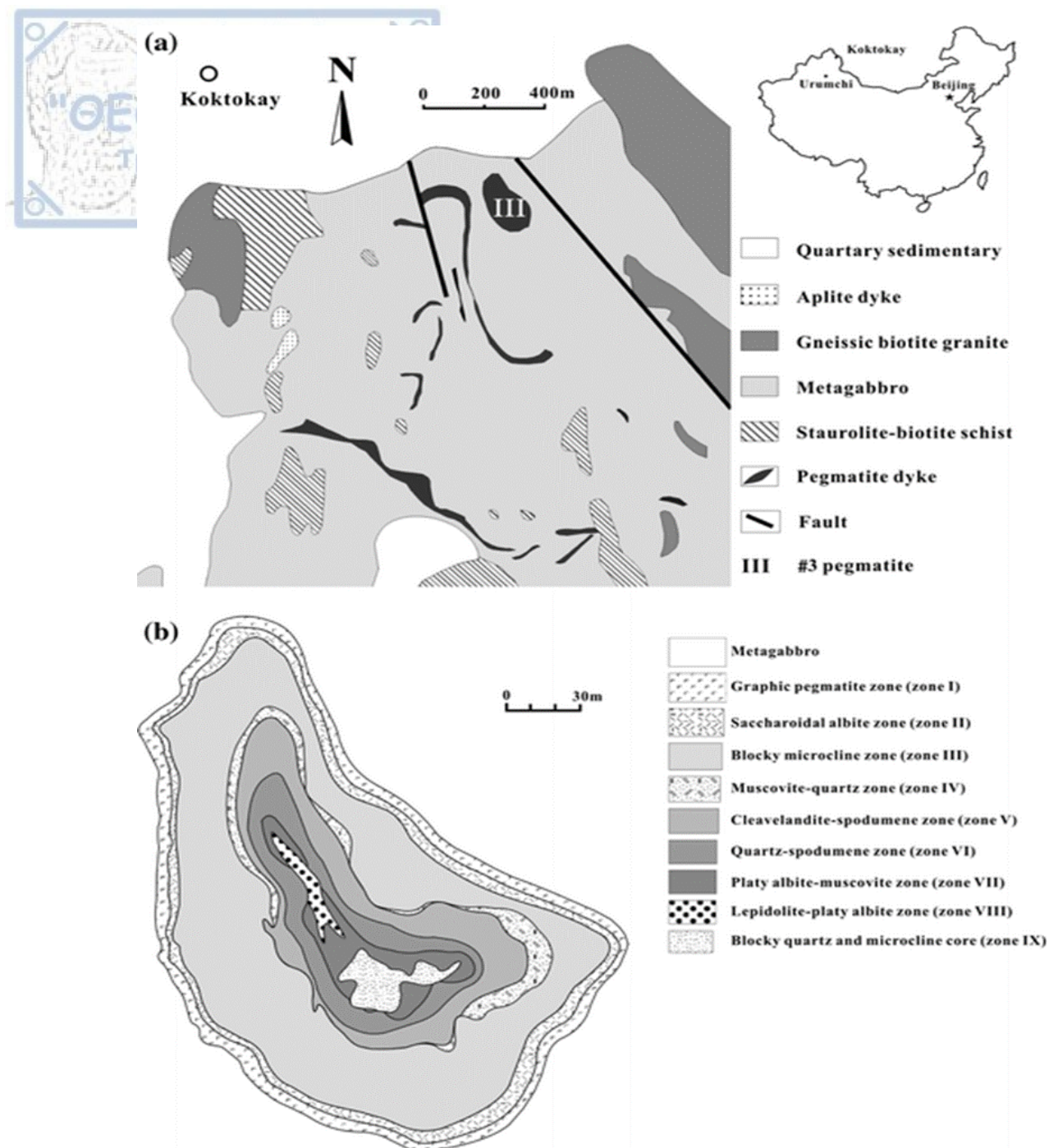
Πίνακας 4: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ηλεκτρονίων και μικροσωματιδίων πλούσιων σε Na φάσεων σε πρωτογενή βήρυλλο (ζώνη VII, δείγμα Kr-88) από τον πηγματίτη Koktokay No3., R.C. Wang, X.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang

No.	Primary beryl		Brl-D1					Average n = 21
	14	16	3	4	5	7	27	
SiO ₂	64.39	64.74	65.44	65.11	65.07	65.14	64.98	64.65(0.78)
Al ₂ O ₃	16.94	17.02	17.30	17.23	17.34	17.39	16.98	17.01(0.24)
FeO	0.02	0.01	0.03	0.03	0.12	0.05	0.06	0.08(0.05)
MnO	0.00	0.00	0.04	0.07	0.01	0.00	0.00	0.01(0.02)
MgO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01(0.01)
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01(0.01)
BeO*	11.64	11.72	11.68	11.29	11.63	11.51	11.67	11.79(0.21)
Li ₂ O*	1.05	1.05	1.16	1.35	1.14	1.22	1.10	1.00(0.14)
Na ₂ O	1.32	1.31	2.27	2.64	2.19	2.38	2.01	1.81(0.34)
K ₂ O	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01(0.01)
Cs ₂ O	3.79	3.92	0.61	0.69	0.78	0.69	1.24	1.12(0.55)
Total	99.19	99.77	98.53	98.42	98.31	98.40	98.06	97.48
Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Be	2.606	2.609	2.572	2.501	2.576	2.547	2.590	2.629
Li	0.394	0.391	0.428	0.499	0.424	0.453	0.410	0.371
Sum	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.861	1.860	1.869	1.871	1.885	1.888	1.848	1.861
Fe ²⁺	0.001	0.001	0.002	0.002	0.009	0.004	0.005	0.006
Mn	0.000	0.000	0.003	0.005	0.001	0.000	0.000	0.001
Mg	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.000	0.001
Sum	1.862	1.861	1.875	1.882	1.897	1.893	1.853	1.868
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Na	0.239	0.235	0.404	0.472	0.391	0.425	0.360	0.325
K	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Cs	0.151	0.155	0.024	0.027	0.031	0.027	0.049	0.044
□	0.606	0.609	0.572	0.501	0.576	0.547	0.590	0.629

Σημείωση 4: Οι διαρθρωτικοί τύποι υπολογίστηκαν βάσει Si = 6. Τα BeO και Li₂O εκτιμήθηκαν με στοιχειομετρία, υποθέτοντας Li = Na + K + Rb + Cs και Be = 3 - Li. κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις έχουν τυπική απόκλιση 2σ. n = αριθμός αναλύσεων μικροσωματιδίων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 6: Πηγματίτης Koktokay No 3, R.C. Wang, X.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang



Εικόνα 7: Ο περιφερειακός γεωλογικός χάρτης (α) και ο εσωτερικός κορμός (β) του γρανιτικού πηγματίτη Koktokay No 3, Altai, Βορειοδυτική Κίνα (τροποποιημένος μετά από Wang et al., 1981, Zhu et al. 2000) R.C. Wang, X.D. Che, W.L. Zhang, A.C. Zhang, H. Zhang,

8.3.2 Πηγματίτης Jiajika

Οι πόροι λιθίου υποστηρίζουν την ανάπτυξη βιομηχανιών υψηλής τεχνολογίας. Η Κίνα διαθέτει άφθονους πόρους λιθίου που διανέμονται κυρίως στο Θιβέτ και στις επαρχίες Qinghai, Sichuan και Jiangxi. Οι αλμυρές λίμνες στην Κίνα έχουν σημαντικά αποθέματα λιθίου, αλλά το λίθιο παράγεται κυρίως από σκληρές λιθιοαποθέσεις πετρωμάτων, διότι η εκχύλιση από αλατούχες λίμνες απαιτεί περαιτέρω βελτιώσεις. Τα κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων λιθίου εμφανίζονται κυρίως στο γρανιτικό πηγματίτη στην περιοχή Altay του Xinjiang και στο

κοίτασμα Jiajika στη δυτική επαρχία Sichuan. Σχηματίστηκαν κυρίως στον Μεσοζωικό αιώνα και εμφανίστηκαν σε σχετικά σταθερό στάδιο κατά τη διάρκεια των ορογενετικών διεργασιών. Με βάση τις πληροφορίες από 151 κοιτάσματα λιθίου, εντοπίστηκαν 14 μεταλλογενείς σειρές λιθίου και οι γρανιτικοί πηγματίτες, οι γρανίτες και τα ιζηματογενή πετρώματα θεωρήθηκαν οι κύριοι τύποι μελλοντικών κοιτασμάτων λιθίου. Διαιρέθηκαν δώδεκα ζώνες ορυκτών λιθίου και σχεδιάστηκε μια σειρά χαρτών που δείχνουν τη μεταλλοφορία του λιθίου στην Κίνα. Εξάγεται έτσι το συμπέρασμα ότι το λίθιο από λιθιούχα πετρώματα και άλμες ενδεχομένως να έχουν παρόμοια πηγή λιθίου που σχετίζεται με τον μαγματισμό. Τα μεταλλογενή χαρακτηριστικά του λιθίου στην Κίνα συσχετίστηκαν με το ξεχωριστό ιστορικό της τεκτονικής-μαγματικής δραστηριότητας στην Κίνα.

Ο πηγματίτης Jiajika στη δυτική επαρχία Sichuan της Κίνας είναι το μεγαλύτερο κοίτασμα μεταλλικού λιθίου στην Ασία. Αποτελείται από πηγματιτικές φλέβες, οι οποίες περιβάλλουν το σώμα του γρανίτη τόσο σε οριζόντια όσο και σε κατακόρυφη κατεύθυνση. Τα wall rock²³ του μαρμαρυγιακού γρανίτη και του πηγματίτη είναι σχιστόλιθοι μεταμορφωμένοι από τις αρχές του Τριαδικού, ιλυόλιθοι και ψαμμίτες. Τα κύρια τεκτονικά χαρακτηριστικά που ελέγχουν τη διανομή των πηγματιτών είναι οι ρωγμές και οι σχισμές που σχηματίστηκαν πριν ή κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης. Τα πετρώματα που φιλοξενούν τον γρανίτη Jiajika υποβλήθηκαν σε πολυεπίπεδη μεταμόρφωση κατά τη διάρκεια του μαγματισμού, γεγονός που οδήγησε στην ανάπτυξη των πέντε διαφορετικών μεταμορφικών ζωνών που περιβάλλουν τον γρανίτη (από το εσωτερικό έως το εξωτερικό): η ζώνη διοψίδιου, σταυρόλιθου, ανδαλουσίτη-σταυρόλιθου, ανδαλουσίτη και βιοτίτη. Η συνολική έκταση των μεταμορφικών ζωνών είναι περίπου 200 km².

Στο κοίτασμα Jiajika, συνολικά περισσότερες από 500 πηγματιτικές φλέβες διανέμονται σε μια περιοχή περίπου 60 km². Βάσει των ορυκτών παραγενέσεων, κάθε πηγματιτική φλέβα μπορεί να χωριστεί σε 3 έως 5 ζώνες ορυκτών. Αυτές οι ζώνες βασίζονται σε ένα τυπομορφικό ορυκτό, έτσι ώστε οι πηγματιτικές φλέβες να μπορούν να χωριστούν σε πέντε τύπους: (I) πηγματίτης με μικροκλινή, (II) πηγματίτης με μικροκλινή-λευκίτη, (III) πηγματίτης με λευκίτη, (IV) πηγματίτης με σποδομένη και (V) πηγματίτης με λεπιδολίτη (μοσχοβίτη). Οι φλέβες διακλαδίζονται γύρω από την γρανιτική διείδυση τόσο οριζόντια όσο και κατακόρυφα από την εσωτερική προς την εξωτερική ακολουθία. Τα κυρίαρχα ορυκτά των πηγματιτών του πεδίου Jiajika είναι ο μικροκλινής, ο αλβίτης, ο χαλαζίας και ο μοσχοβίτης. Συνυπάρχουν με

²³ Ένα πέτρωμα από το οποίο διέρχεται ένα ρήγμα ή μια φλέβα

ορυκτά που φέρουν σπάνια στοιχεία, όπως ο σποδουμένης, ο τανταλίτης, η βήρυλλος, θορίτης και σικλερίτης (Li, Mn) (PO₄)), καθώς και τουρμαλίνη και φθορίτη.

Στο πεδίο του μεταλλεύματος Jiajika, βρίσκονται 134 φλέβες, οι οποίες βρίσκονται σε απόσταση 1,8 χιλιομέτρων από την γρανιτική διείσδυση του Jiajika. Είναι ο μεγαλύτερος πηγματίτης με εκτιμώμενο απόθεμα Li₂O περίπου 500.000 τόνων λιθίου (με βαθμό Li₂O 1,2%) σε περιοχή μήκους περίπου 1055 m και πλάτους 20-100 m. Οι 134 φλέβες φιλοξενούνται από έναν αλλοιωμένο ανδαλουσιτικό-σταυρολιθικό μαρμαρυγικό σχιστόλιθο, ο οποίος χαρακτηρίστηκε πως είχε υποστεί κορδιερίτιωση, σερικιτίωση και χλωριτίωση. Οι ζώνες αλλοίωσης κατανέμονται σε κυκλικό σχήμα γύρω από την πηγματιτική φλέβα. Αυτή η φλέβα μπορεί να χωριστεί σε μια εσωτερική ζώνη σποδουμένη και μια εξωτερική ζώνη αλβίτη. Η ζώνη σποδουμένη καταλαμβάνει περίπου το 90% όγκου της φλέβας και αποτελείται κυρίως από σποδουμένη, χαλαζία, αλβίτη και μοσχοβίτη. Δεν παρατηρήθηκε πεταλίτης ή τα κατάλοιπά του. Οι κρύσταλλοι του σποδουμένη είναι ελαστικές πλάκες με λευκό ή υπόλευκο χρώμα (10-100) × (5-10) mm σε μέγεθος και έχουν σαφείς επαφές με κρυστάλλους χαλαζία και αλβίτη. Ο χαλαζίας αναπτύσσεται στο διάστημα μεταξύ των κρυστάλλων του σποδουμένη.

8.4 ΑΦΡΙΚΗ

Οι πηγματίτες λιθίου είναι ευρέως διαδεδομένοι στην Αφρική, αν και η συστηματική εξερεύνηση νέων κοιτασμάτων έχει καθυστερήσει σε άλλες περιοχές (von Knorring and Condcliffe, 1987).

8.4.1 ΖΙΜΠΑΜΠΟΥΕ

Πριν από την επιβολή οικονομικών κυρώσεων από τα Ηνωμένα Έθνη κατά της Ροδεσίας²⁴, η Bikita Minerals ήταν η κυρίαρχη πηγή ορυκτών λιθίου για άμεση χρήση σε γυαλί, γυάλινα κεραμικά και σμάλτα λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας των μετάλλων σε σίδηρο.

Ο πηγματίτης Bikita στη Ζιμπάμπουε είναι γνωστός για περισσότερο από έναν αιώνα. Η πρώτη παραγωγή ορυκτών ταντάλιου, κασσίτερου, βήρυλλίου και καυσίτου έχει απομακρύνει μεγάλο μέρος του πηγματίτη, αφήνοντας αποθέματα από υλικό που φέρει λίθιο (Symons, 1961). Το αρχικό σώμα πηγματίτη στο Bikita ήταν μήκους τουλάχιστον 1,7 Km. και πάχους 40 έως 70 μέτρων με μικρό βάθος. Το κοίτασμα είναι εξαιρετικά υψηλού βαθμού και περιλαμβάνει έναν κλασικό ζωνώδη πηγματίτη στο νότιο άκρο του που διέρχεται προς βορρά

²⁴ Η Ροδεσία ήταν ένα μη αναγνωρισμένο κράτος στην νότια Αφρική από το 1965 έως το 1979. Σήμερα βρίσκεται στα εδάφη της σύγχρονης Ζιμπάμπουε.

σε ένα περίπλοκο μείγμα πεταλίτη, χαλαζία-σποδουμένη και μικρές ποσότητες ευκρυπτίτη. Ήταν έντονα ζωνώδης με δεκατρείς ζώνες που χωρίστηκαν σε εξωτερικές, ενδιάμεσες και κεντρικές ομάδες (Cerny et al., 2003). Μία ιδιαίτερα μεγάλη ποικιλία ορυκτών λιθίου υπάρχει στον πηγματίτη, με τον σποδουμένη και τον τοπικά άφθονο πεταλίτη στις άνω ενδιάμεσες ζώνες και τον λεπιδολίτη στην κατώτερη ενδιάμεση ζώνη καθώς και στον πυρήνα όπου είναι μαζώδης (Cooper, 1964, Symons, 1961). Οι αρχικές εκτιμήσεις αποθεμάτων για το Bikita υποδεικνύουν 10,8 Mt με περιεκτικότητα κατά μέσο όρο 1,4% Li (0,15 Mt) (Kesler, 1978), αν και ο Clarke (2011) ανέφερε χαμηλότερο βαθμό 0,58% (0,06 Mt) Li για την ίδια ποσότητα μετάλλων.

Ο λεπιδολίτης στην ζωνώδη περιοχή παρέχει το υπό για την παραγωγή περίπου 30% του αποθέματος υδροξειδίου του λιθίου της Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών. Το κοίτασμα αξιολογήθηκε αρχικά με βάση το γεγονός ότι τα προϊόντα θα συλλεγόταν με το χέρι στα + 75mm και + 25mm, ώστε όλο το μέταλλευμα με μικρότερα μεγέθη κρυστάλλων θα αγνοούνταν. Έτσι, δεν αξιολογήθηκαν μεγάλα τμήματα του μήκους του κύριου πηγματίτη και ενός παράλληλου πηγματίτη που περιέχει σποδουμένη. Επί του παρόντος, τα διάφορα ορυκτά διαχωρίζονται από ένα σύστημα μέσου βάρους με αποθέματα υλικού μικρότερου μεγέθους από προηγούμενη συλλογή ως κύρια πηγή.

Τα βεβαιωμένα, τα πιθανά αποθέματα και οι πιθανοί πόροι (βαθμολόγηση 1,4% Li) υπολογίστηκαν από την ομάδα σε 56 700 τόνους Li.

Πολυάριθμοι πηγματίτες που περιέχουν πεταλίτη είναι γνωστοί στη Ζιμπάμπουε και δεν υπάρχουν δημοσιευμένα στοιχεία για τα αποθέματα του μεγάλου κοιτάσματος κασσίτερου-σποδουμένη Kamitivi που βρίσκεται στα βορειοδυτικά της χώρας.

Επίσης στη Ζιμπάμπουε, η ζώνη Kamativi μήκους 20 Km φιλοξενεί πηγματίτες τουρμαλίνη καθώς και πηγματίτες με μια σειρά περιεχομένων κασσίτερου και λιθίου. Γενικά, οι συγκεντρώσεις λιθίου είναι οι υψηλότερες σε πηγματίτες με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κασσίτερο (Fick, 1960). Αυτοί οι τύποι πηγματίτη σχηματίζουν θόλους από φύλλα που τοποθετήθηκαν σε μεταμορφωμένα βράχια υψηλής ποιότητας, κόβοντας όλα τα άλλα χαρακτηριστικά. Τα φύλλα είναι πάχους 1 έως 6 m κοντά στο κέντρο των θόλων, με πλευρικές διαστάσεις τουλάχιστον 1 km. Οι πηγματίτες είναι ζωνώδεις με σποδουμένη που είναι πιο συνηθισμένος σε μια ενδιάμεση ζώνη και λιγότερο, δευτερογενές πεταλίτη πιο διαδεδομένο με μέση σύνθεση 50-60% άστριο, 10-15% χαλαζία, 15-20% μαρμαρυγία και 5-10% σποδουμένη (Fick, 1960, Riiks και van der Veen, 1972). Μια εκτίμηση αποθεμάτων έδωσε ύψος 100 Mt με περιεκτικότητα κατά μέσο όρο 0.28% Li (0.28 Mt λίθιο), που πιθανώς αντιπροσωπεύει μια σειρά από αρκετά σώματα πηγματίτη που καταλαμβάνουν τη δομή (Sinclair, 1996), είναι

ισοδύναμη με εκείνη των κοιτασμάτων λιθίου υψηλότερης ποιότητας. Άλλοι πηγματίτες που φέρουν λίθιο είναι παρόντες στην περιοχή Benson κοντά στο Mtoko (von Knorring and Condliffe, 1987).

8.4.2 ΛΑΪΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΤΟΥ ΚΟΝΓΚΟ

Η μεσοπροτεροζωική ζώνη Kibara της κεντρικής Αφρικής στην επαρχία Katanga της Λαϊκής Δημοκρατίας του Κονγκό σχηματίζει μια μεταλλογονική επαρχία που φιλοξενεί μια ποικιλία γρανιτοειδών, πλούσια σε κασσιτερίτη, κολουμβίτη - τανταλίτη, βολφραμίτη / φερβεριτή, σποδουμένη και βήρυλλο. Αυτού του τύπου τα ορυκτά υπάρχουν κυρίως σε πηγματίτες και χαλαζιακές φλέβες που σχετίζονται με τη νεότερη γενεά γρανιτών στη ζώνη Kibara. Ο Manono-Kitotolo είναι ένας από τους μεγαλύτερους πλούσιους σε Sn, Nb-Ta και Li πηγματίτες στον κόσμο, με μεγάλους πόρους σποδουμένη, κολουμβίτη-τανταλίτη και κασσιτερίτη που εξακολουθούν να παραμένουν. Οι ζώνες, Manono και Kitolo, έχουν μήκος περίπου 4 και 6 km, αντίστοιχα, και πλάτη που κυμαίνονται από περίπου 50 έως 800 m και κατά μέσο όρο 400 m (Kokonyangi et al., 2006). Αυτές οι διαστάσεις δεν είναι ενδεικτικές της έκτασης των σωμάτων των πηγματιτών, επειδή οι ζώνες των προεξοχών βρίσκονται στον άξονα ή κοντά στον άξονα ενός περιφερειακού αντιμόρφου αποτελούμενο από ένα ή περισσότερα σώματα πηγματίτη. Τα μεμονωμένα σώματα πηγματίτη είναι 10 έως 200 m πάχος περίπου και βυθίζονται ομαλά και στις δύο πλευρές της αξονικής ζώνης προβολής (Bassot and Morio, 1989). Οι πηγματίτες τοποθετήθηκαν μετα-τεκτονικώς αλλά γενικά είναι παράλληλοι με την φύλλωση των εγκλεισμένων σχισμών, οι οποίες περιέχουν άφθονο μετασωματικό τουρμαλίνη και είναι ζωνώδεις με εξωτερικές πλούσιες σε αστρίους ζώνες και έναν κεντρικό πλούσιο σε λίθιο πυρήνα που περιέχει 25% έως 30% σποδουμένη (Bassot and Morio, 1989, Ngulube, 1994). Η έκταση του πηγματίτη πέρα από την αξονική ζώνη προβολής δεν είναι καλά τεκμηριωμένη.

Οι εκτιμήσεις των αποθεμάτων ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό και περιλαμβάνουν 7.86 Mt με κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0.76 Mt Li (Bassot and Morio, 1989), 35 Mt με κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0.6% Li (0.21 Mt Li) (Sinclair, 1996), 120 Mt με κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0.6% Li Mt Li) (Kesler, 1978) και 0,84 Mt Li σε μη καθορισμένη ποσότητα μετάλλων (Clarke, 2011). Οι υψηλότερες εκτιμήσεις υποθέτουν ότι οι ζώνες πηγματίτη έχουν πλάτος αρκετών εκατοντάδων μέτρων και μέσου πάχους 20 m.

Οι πηγματίτες έχουν διεισδύσει κατά μήκος της φύλλωσης των μεσοπροτεροζωικών μεταϊζηματογενών πετρωμάτων και των δολεριτών της περιοχής Manono-Kitotolo. Οι πηγματίτες έχουν τοποθετηθεί πολύ αργά κατά τη διάρκεια της ανύψωσης του ορογενούς της

ζώνης Kibaran, πιθανώς κατά τη μετάβαση από την ορογενετική κατάρρευση σε τεκτονική επέκτασης, με βάση τη δομική τους θέση. Η τοποθέτηση των πηγματιτών οδήγησε σε μια έντονη μεταβολή των δολεριτών και μεταϊζηματογενών πετρωμάτων-ξενιστών, με αποτέλεσμα την μετατροπή σε μοσχοβίτη, τουρμαλίνη και πυριτικοποίηση. Έχει προσδιοριστεί μια ορυκτολογική και γεωχημική ζώνωση χαρακτηριστική για τους γρανιτικούς πηγματίτες που επηρεάστηκε από τη μετασωματική / υδροθερμική εξαλλοίωση. Ένα πρώτο στάδιο με Nb-Ta, Li και ελάχιστο Sn, όμως, σχηματίστηκε ήδη πριν την αλλοίωση που άμεσα συνδεδεμένη με την κρυστάλλωση του πηγματίτη. Η χρονολόγηση με μέθοδο ^{40}Ar - ^{39}Ar σε μοσχοβίτη των αναλλοίωτων πηγματιτών έδειξε ηλικίες $938,8 \pm 5,1$ Ma και $934,0 \pm 5,9$ Ma. Αυτές οι ηλικίες αλληλεπικαλύπτονται με την ηλικία που προέκυψε με την μέθοδο χρονολόγησης U-Pb της κρυστάλλωσης νιοβίου-τανταλίου (Nb-Ta) ($940 \pm 5,1$ Ma). Η μασχοβιτική ηλικία της μεθόδου ^{40}Ar - ^{39}Ar ενός ορυκτοποιημένου greisen²⁵ είναι $923,3 \pm 8,3$ Ma, η οποία είναι νεότερη αλλά εν μέρει σε σφάλμα των ηλικιών των ^{40}Ar - ^{39}Ar των αναλλοίωτων πηγματιτών. Με βάση τη μερική αλληλοεπικάλυψη της ηλικίας, αλλά και τις σχέσεις των παραγενέσεων και στη σταθερότητα των ισοτόπων των υγρών, αυτή η greisenization²⁶ και η συνακόλουθη κρυστάλλωση του κασσιτερίτη του μπορεί να συνδεθεί ακόμα με την κρυστάλλωση του πηγματίτη.

Το Manono-Kitotolo βρίσκεται στη ζώνη Kibara της Κεντρικής Αφρικής, η οποία μαζί με τη ζώνη Karagwe στο Ανκόλε²⁷ σχηματίζουν μια μεσοπρωτεροζωική γεωλογική δομή (Tack et al., 2010) που εκτείνεται από το νότιο τμήμα της επαρχίας Katanga στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό έως το νοτιοδυτικό τμήμα της Ουγκάντας (Cahen et al., 1984). Οι δύο ζώνες χωρίζονται από ένα ρουσιζιανό²⁸ υπόβαθρο που ανεβαίνει και αντιπροσωπεύει την επέκταση της παλαιοπρωτεροζωικής ζώνης Ubende (ΝΔ Τανζανία) ΒΔ πέρα από τη λίμνη Tanganyika. Η ζώνη Kibara (KIB) εμφανίζεται στην επαρχία Katanga στα νοτιοδυτικά της Λαϊκής Δημοκρατίας του Κονγκό, ενώ η ζώνη Karagwe στο Ανκόλε (KAB) περιλαμβάνει τη Ρουάντα, το Μπουρούντι, την Ουγκάντα, τη βορειοδυτική Τανζανία και την περιοχή Kivu Maniema στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (Fernandez-Alonso et al., 2012, Tack κ.ά., 2010). Η ζώνη Kibara σχηματίζει μια ζώνη Παλαιοπρωτεροζωικών και Μεσοπρωτεροζωικών ενοτήτων του άνω φλοιού, που αποτελούνται ως επί το πλείστον από μεταϊζηματογενή πετρώματα και μικρά μεταηφαιστειακά πετρώματα, στα οποία έχουν διεισδύσει με ογκώδη

²⁵ Ένα ισχυρά αλλοιωμένο γρανιτικό πέτρωμα που περιέχει χαλαζία και μαρμαρυγίες

²⁶ Η διαδικασία μετατροπής του πετρώματος του γρανίτη ή πηγματίτη σε greisen

²⁷ Το Ανκόλε είναι ένα εκ των τεσσάρων παραδοσιακών βασιλείων της Ουγκάντας.

²⁸ Ο Δήμος Ρουσίζι βρίσκεται στη Ρουάντα και ανήκει στην Δυτική Επαρχία. Έχει πρωτεύουσα την Κυανγκουκού. Ένα υπόβαθρο αυτού του δήμου εκτείνεται μεταξύ των ζωνών Kibara και Karagwe.

μεσοπρωτοζωικού "S-τύπου" γρανιτοειδή (Cahen κ.ά., 1984, Kokonyangi et al. 2001, 2004, 2006). Οι ζώνες Kibara και Karagwe φιλοξενούν μια μεγάλη μεταλλογονική επαρχία που περιέχει πολυάριθμα κοιτάσματα ορυκτών που σχετίζονται με το γρανίτη, με τον τυπικό συνδυασμό μετάλλων Sn-W-Nb-Ta. Τα μέταλλα αυτά κυριαρχούν σε πηγματίτες ή χαλαζιακές φλέβες (π.χ., Dewaele et al., 2011, Pohl κ.ά., 2013). Οι πηγματίτες μπορούν να ανευρεθούν με νιόβιο-ταντάλιο (Nb-Ta), κασσιτερίτη, αμβλυγωνίτη, σποδομένη, βήρυλλο κλπ., ενώ οι χαλαζιακές φλέβες περιέχουν κυρίως κασιταιρίτη ή βολφραμίτη. Κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, η ανανεωμένη μεταλλογενετική έρευνα σχετικά με την κρυστάλλωση Sn, W και Nb-Ta στις ζώνες KAB και KIB έχουν οδηγήσει σε νέες ιδέες στο σχηματισμό ορυκτών σχετικών με γρανίτη στην περιοχή Great Lakes (e.g., Günther and Pohl, 1991: Pohl, 1994: Dewaele et al., 2011: Goldmann et al., 2013: Hulsbosch et al., 2013, 2014: Lehmann et al., 2014: Melcher et al., 2015).

Το Manono-Kitotolo είναι ένας πολύ μεγάλος πηγματίτης σπάνιων μετάλλων που βρίσκεται στο βόρειο τμήμα της επαρχίας Katanga της Λαϊκής Δημοκρατίας του Κονγκό, ~ 500 Km βορειοδυτικά του Lubumbashi, το οποίο έχει εκμεταλλευτεί κυρίως για κασσιτερίτη, κολουμβίτη και τανταλίτη (Landa et al, 1950, Thoreau, 1950, Bassot and Morio, 1989). Το κοιτάσμα Manono-Kitotolo αποτελείται από πολλά ορυχεία ανοικτού τύπου εξόρυξης που εκτείνονται σε μια περιοχή πλάτους 800m και που μήκους πάνω από 15 Km. Από το ξεκίνημα του το 1915 μέχρι τη λήξη της εκμετάλλευσης του στα μέσα της δεκαετίας του 1980, το κοιτάσμα παρήγαγε περίπου 140.000 τόνους συμπυκνωμένου κασσιτερίτη και 4.500 τόνους συμπυκνωμένου κολουμβίτη-τανταλίτη (μη δημοσιευμένα αρχεία Géomines στο Βασιλικό Μουσείο Κεντρικής Αφρικής - RMCA). Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών εκμετάλλευσης, η παραγωγή μειωνόταν συνεχώς όχι μόνο λόγω τεχνικών προβλημάτων αλλά και λόγω της εξάντλησης των μεταποιημένων και ευκόλως εκμεταλλεύσιμων επιφανειακών αποθεμάτων, με αποτέλεσμα την αυξανόμενη σημασία του αναλλοίωτου πηγματίτη. Ο μη τροποποιημένος πηγματίτης εκτιμάται ότι έχει δυναμικό πόρων περίπου 200.000 τόνων κασσιτερίτη και 10.000 τόνους συμπυκνωμένου κολουμβίτη-τανταλίτη (μη δημοσιευθέντα αρχεία Géomines, RMCA), γεγονός που θα καταστήσει το Manono-Kitotolo κοιτάσμα παγκόσμιας κλάσης. Επιπλέον, τα αποθέματα του σποδομένη έχουν αξιολογηθεί στις αρχές της δεκαετίας του '80 και έχουν εκτιμηθεί σε 330.000 τόνους Li (μη δημοσιευμένα αρχεία Géomines, RMCA), που θα το καθιστούσαν το Manono-Kitotolo την τέταρτη μεγαλύτερη διεύθυνση πηγματίτη λιθίου στον κόσμο. Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν επίσης στην ευρύτερη περιοχή των λατομείων του Manono-Kitotolo (Laterite Kitotolo Nord, Flat Lukushi κ.λπ.), όπου έχουν αναφερθεί σημαντικά αποθέματα. Μια γεώτρηση στο δυτικό τμήμα του

λατομείου Kitolo έδειξε ότι ο πηγματίτης των σπάνιων μετάλλων συνεχίζει σε βάθος τουλάχιστον 100 μέτρων και εξακολουθεί να είναι ανοιχτός προς βάθος.

Για λόγους διοικητικής μέριμνας και ασφάλειας, το Manono-Kitotolo ήταν σε μεγάλο βαθμό απρόσιτο κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Επιπλέον, μετά την έναρξη της εκμετάλλευσης, τα κύρια λατομεία έχουν πλημμυρίσει, γεγονός που περιπλέκει τη μελέτη των αναλλοίωτων πηγματιτών.

8.4.3 NAMIMPIA

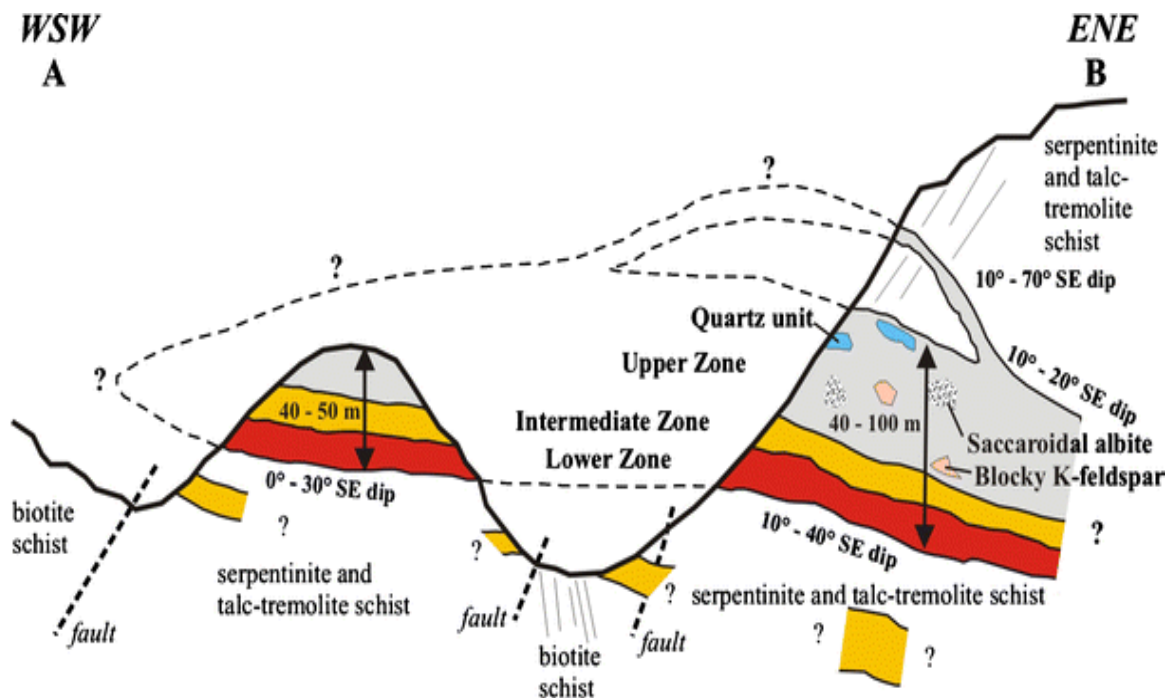
Το Rubicon, Helikon και άλλοι πηγματίτες στην περιφέρεια Karibib της Ναμίμπια εξορύσσονται για το λίθιο, καθώς και το βηρύλλιο, το ταντάλιο και το καίσιο. Οι πηγματίτες φιλοξενούνται από μετασχηματισμένους γρανίτες Νέο-Πρωτεροζωικής ηλικίας. Είναι ζωνώδεις και περιέχουν κυρίως πεταλίτη, μαζί με κάποιο λεπιδολίτη και αμβλυγωνίτη (Blackfire Minerals, 2012, Richards, 1986). Το μέγιστο επιφανειακό μήκος των πηγματιτών είναι περίπου 1,6Km. με πλάτος έως 30m., αν και τα περισσότερα είναι μικρότερα. Τα εκτιμώμενα αποθέματα στην περιοχή είναι περίπου 1,1 Mt με κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 1,4% Li (0,15 Mt Li) (Kesler, 1978).

8.4.4 ΑΙΘΙΟΠΙΑ

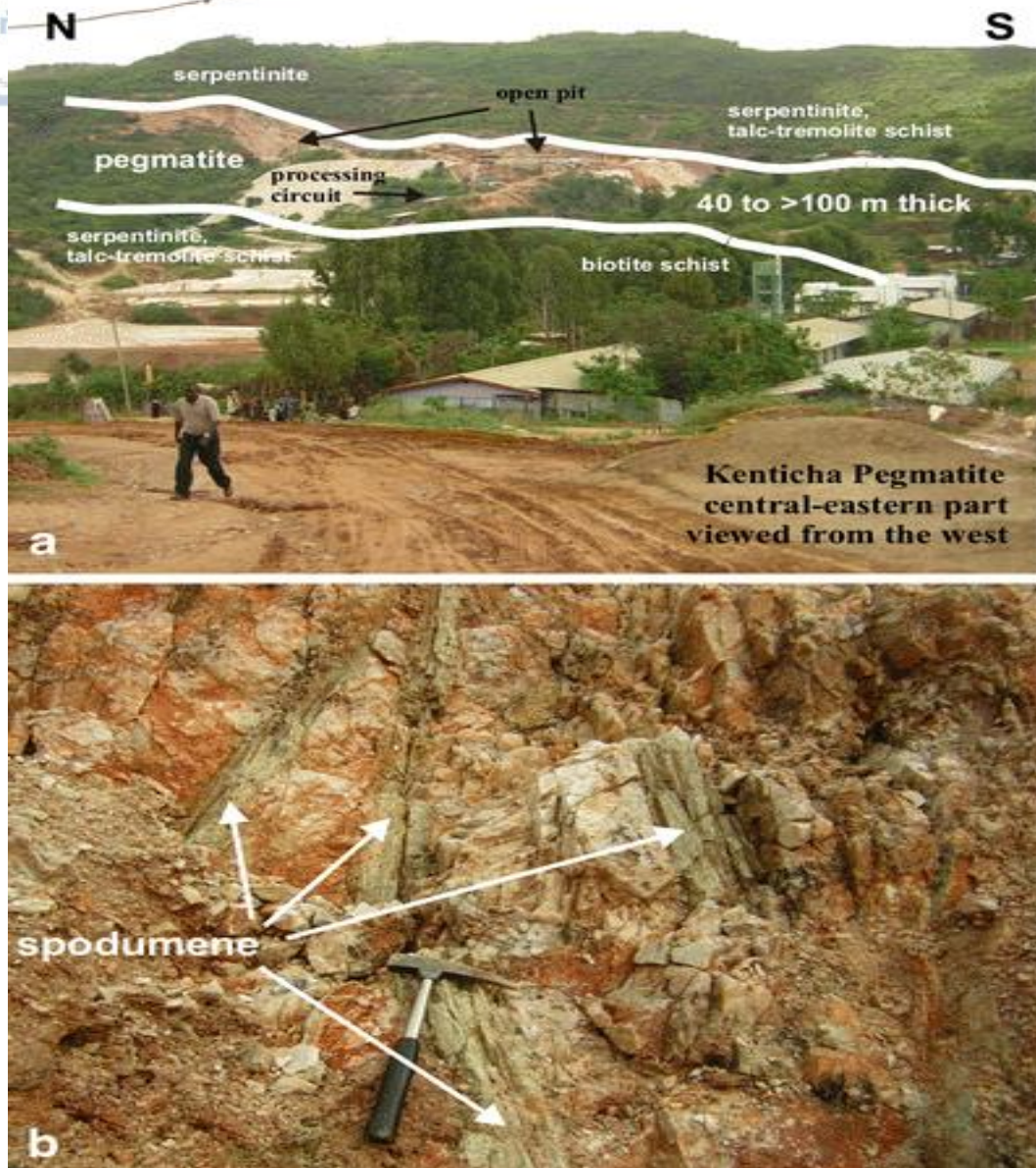
Το βορειοδυτικό τμήμα της νεοπροτεροζωικής βάσης της Νότιας Αιθιοπίας είναι γνωστό ως ζώνη Adola, που σχηματίζεται συλλογικά από το συγκρότημα Adola γρανιτών-γνευσίων και δύο οφιολιθικών ζωνών: οι ζώνες Kenticha και Megado.

Ο πηγματίτης σπάνιων στοιχείων Kenticha, είναι μια παγκοσμίως σημαντική πηγή τανταλίτη στη νεοπροτεροζωική ζώνη Adola της νότιας Αιθιοπίας και αποτελεί ένα έντονα κερματισμένο, τεράστιο (2.000 m πλάτος και πάχος έως 100 m), φυλλώδες, πέτρωμα ξενιστή. Αντιστοιχεί στον υποτύπο σποδουμένη της κατηγορίας πηγματιτών που περιέχουν σπάνιες γαίες και ανήκει στην πετρογενική οικογένεια λιθίου-καισίου-ταντάλιου. Ο πηγματίτης Kenticha είναι ασύμμετρα ζωνωποιημένος και από κάτω προς τα πάνω χωρίζεται σε τρεις ζώνες: γρανιτική κατώτερη ζώνη, ενδιάμεση ζώνη χωρίς σποδουμένη, και άνω ζώνη που φέρει σποδουμένη. Μία μονόμεικτη ενότητα που αποτελείται μόνο από χαλαζία αναπτύσσεται ασυνεχώς στην ανώτερη ζώνη. Τα δεδομένα που διατίθενται για όλο το πέτρωμα υποδεικνύουν μια εσωτερική γεωχημική διαφοροποίηση του φυλλώδους πηγματίτη που εξελίσσεται από την κατώτερη ζώνη με περιεκτικότητες (K/Rb ~36, K/Cs ~440, Al/Ga ~2,060, Nb/Ta ~2.6) και στην ανώτερη ζώνη με περιεκτικότητες (K/Rb ~19, K/Cs ~96, Al/Ga ~1,600, Nb/Ta ~0.7). Η τελευταία εμπλουτίζεται έντονα με Li₂O (μέχρι 3,21%), Rb (μέχρι 4,570 ppm),

Cs (μέχρι 730 ppm), Ga (έως 71 ppm) και Ta (έως 554 ppm). Παρόμοιες τάσεις αυξανόμενης κλασμάτωσης από την κατώτερη ζώνη στην ανώτερη παρατηρήθηκαν στον μοσχοβίτη (K / Rb 23-14, K / Cs 580-290, K / TI 6,790-3,730, Fe / Mn 19-10, Nb / Ta 6,5-3,8) και στον κολλουμβίτη-τανταλίτη ($Mn / Mn + Fe$ 0,4-1, $Ta / Ta + Nb$ 0,1-0,9). Η διαφοροποίηση από κάτω προς το άνω του πηγματίτη Kenticha και η κρυστάλλωση του Ta στο ανώτερο τμήμα του αποδίδονται κυρίως στην προς τα πάνω *in situ* κλασματική κρυστάλλωση ενός υπολειμματικού λευκογρανιτικού έως πηγματιτικού τήγματος, σε μεγάλο βαθμό υπό συνθήκες κλειστού συστήματος. Τα υψηλά περιεχόμενα MgO (μέχρι 5,05%) σε τμήματα της άνω ζώνης είναι το αποτέλεσμα της μεταμαγματικής υδροθερμικής αλλοίωσης και μόλυνσης από σερπεντινίτη. Η μέθοδος γεωχρονολόγησης U-Pb του Mn-τανταλίτη στις δύο ζώνες του πηγματίτη Kenticha έδωσε ηλικίες $530,2 \pm 1,3$ και $530,0 \pm 2,3$ Ma. Ο Mn-τανταλίτης του πηγματίτη Buro, που βρίσκεται 9 χιλιόμετρα βόρεια της Kenticha, έδωσε ηλικία $529,2 \pm 4,1$ Ma, υποδεικνύοντας την ταυτόχρονη τοποθέτηση των δύο πηγματιτών. Η τοποθέτηση των πηγματιτών σχετίζεται χρονικά με το μεταορογενετικό γρανιτικό μαγματισμό, που παράγει ελαφρώς υπεραργίλικους, πλουτωνίτες I τύπου στην περιοχή γύρω από την πηγματιτική περιοχή της Kenticha.



Εικόνα 8 Σχηματική απεικόνιση (ΑΝΔ-ΑΒΑ) του πηγματίτη Kenticha. Δεν υπάρχει απόλυτη κλίμακα, Küster, D., Romer, R.L., Tolessa, D. et al. *Miner Deposita* (2009)



Εικόνα 9 α) το νότιο-κεντρικό τμήμα του πηγματίτη Kenticha, β) τμήμα της ανώτερης ενδιάμεσης ζώνης με πρασινωπό σποδουμένη, Küster, D., Romer, R.L., Tolessa, D. et al. *Miner Deposita* (2009)

Παρόλο που οι γρανιτικοί πηγματίτες βρίσκονται σε όλες τις λιθοτεκτονικές ενότητες της ζώνης Adola (Poletayev et al., 1991), εμφανίζεται ένα ξεχωριστό σύμπλεγμα στην Kenticha OFTB νοτιοανατολικά του Shakisso. Αυτοί οι πηγματίτες αναφέρονται ως πηγματιτικό πεδίο Kenticha, το οποίο καταλαμβάνει μια έκταση περίπου 2.500 km². Οι πηγματίτες τοποθετήθηκαν κοντά, αλλά κυρίως δυτικά της της BBA-NNΔ ζώνης διάτμησης Kenticha. Οι περισσότεροι από τους πηγματίτες της Kenticha έχουν διεύθυνση B-N ή BBA-NNΔ. Εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στο μέγεθος (από μερικές δεκάδες μέτρα έως περισσότερο από 1 Km Μήκος), σχήμα, την εσωτερική ζώνωση, την ορυκτολογία και τη γεωχημεία τους (Poletayev et al., 1991). Ο Zerihun (1991) χρησιμοποίησε τις παραγενέσεις των ορυκτών και την γεωχημεία των ιχνοστοιχείων μασχοβιτών και μικροκλινών για να ταξινομήσει τους

πηγματίτες της Kenticha σε i) αστριούχους-μοσχοβιτικούς και ii) διάφορους τύπους σπάνιων στοιχείων πηγματίτες. Σύμφωνα με το παραγενετικό-γεωχημικό σχέδιο του Černý (1991), οι τελευταίοι πηγματίτες χωρίζονται σε τύπου βηρύλλου, σύνθετου τύπου σποδουμένη και τύπου αλβίτη-σποδουμένη. Όλοι οι πηγματίτες σπάνιων στοιχείων της Kenticha ανήκουν στην υποκατηγορία REL-Li με βάση το επικαιροποιημένο σύστημα ταξινόμησης του Černý και Ercit (2005).

8.5 ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ

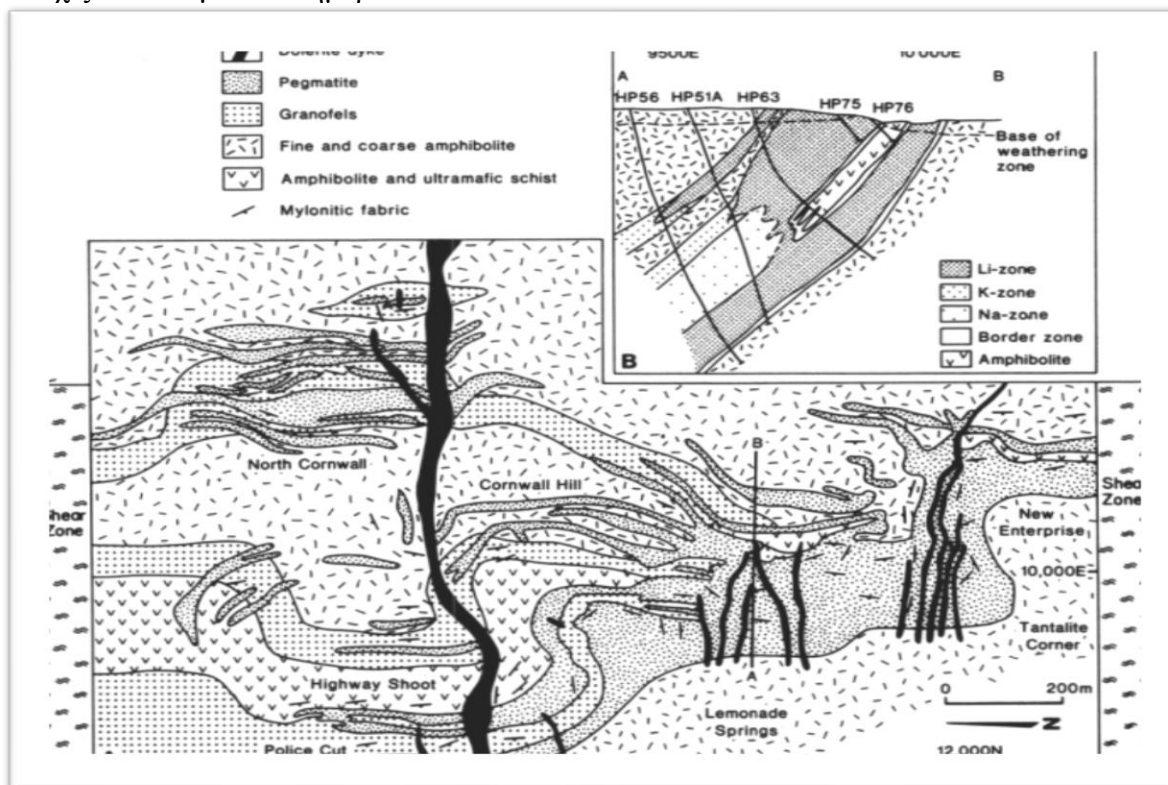
Το μεγαλύτερο κοίτασμα λιθίου στην Αυστραλία είναι ο πηγματίτης του Greenbushes στη νοτιοδυτική γωνία της Δυτικής Αυστραλίας, που εξορύσσεται για το ταντάλιο και το λίθιο. Το Greenbushes είναι ένα σύνθετο σύστημα συντεκτονικών πηγματιτικών φλεβών και λοβών που είναι επιμήκεις και παράλληλες με την φύλλωση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων στα οποία εγκλείονται. Η κύρια πηγματιτική ζώνη Greenbush έχει μήκος σχεδόν 3 Km., πλάτος 300 m., και πέφτει περίπου 45 μοίρες δυτικά (Hatcher και Clynick, 1990, Partington et al., 1995). Ο πηγματίτης είναι περίπλοκα ζωνώδης με τέσσερις μεγάλες και τέσσερις επιπλέον δευτερεύουσες ζώνες, αν και αυτές οι ζώνες δεν διανέμονται συγκεντρωτικά. Αντ' αυτού, ο πηγματίτης που φέρει σποδουμένη συγκεντρώνεται κατά μήκος του σώματος του πηγματίτη (Partington et al., 1995). Οι ζώνες πηγματίτη που φέρουν σποδουμένη αποτελούν ένα μεταλλικό σώμα μήκους περίπου 2 Km το οποίο περιέχει μετρημένα και αποδεδειγμένα αποθέματα 31,4 Mt με μέση τιμή 1,44% Li (0,45 Mt λίθιο). Αυτό αποτελεί μέρος ενός ορυκτού πόρου που ανέρχεται σε 70,4 Mt με περιεκτικότητα κατά μέσο όρο 1,2% Li (0,85 Mt λίθιο) (Ingham et al., 2011). Το μικρότερο κοίτασμα του Mt.Cattlin, το οποίο βρίσκεται περίπου 200 Km ανατολικά του Greenbushes, είναι περίπου οριζόντιο και περιέχει 13,8 Mt με κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0,67% Li (0,09 Mt Li).

Το Greenbushes ξεχωρίζει καθώς έχει ασυνήθιστα υψηλή ποιότητα και μεγάλο μέγεθος. Αν και η χωροταξική σύνθεση μπορεί να αντιπροσωπεύει μέρος αυτού του υψηλού βαθμού λιθίου, οι πλούσιες σε λίθιο ζώνες αποτελούν ένα τόσο μεγάλο κλάσμα του συνολικού πηγματίτη, ώστε η μαζώδης σύσταση του να πρέπει επίσης να εμπλουτιστεί σημαντικά σε λίθιο σε σχέση με άλλους πηγματίτες. Η ευκολία στην εξόρυξη είναι συνάρτηση της μορφής των πηγματιτών και της θέσης τους σε σχέση με την επιφάνεια. Η ανοιχτή εξόρυξη θα είναι πιθανόν απαραίτητη στα περισσότερα κοιτάσματα απλώς και μόνο για να δημιουργηθούν επαρκώς υψηλοί όγκοι παραγωγής. Όταν οι πηγματίτες είναι εκτεθειμένοι, μπορούν να εξορύσσονται με μεθόδους ανοιχτής εξόρυξης εάν είναι αρκετά συμπαγείς για να αποφευχθεί η κατολίπωση.

Συμπαγείς, σχεδόν κάθετοι πηγματίτες, όπως στο Kings Mountain και στο Greenbushes, είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για εξόρυξη.

Σχετικά λίγα σώματα πηγματίτη εξορύσσονται με σύγχρονες υπόγειες μεθόδους. Η μικρότερη κλίμακα υπόγειων ορυχείων, που μπορεί να πραγματοποιηθεί με χαμηλότερο κόστος στις αναπτυσσόμενες χώρες, μπορεί να επιτύχει σημαντική παραγωγή λιθίου σε τοπικό επίπεδο, ανάλογα με το μέγεθος των κοιτασμάτων. Τα κοιτάσματα πηγματιτών είτε εξορύσσονται επιφανειακά είτε με υπόγειες μεθόδους. Η ζώνωση των κοιτασμάτων είναι σημαντική. Όταν οι ζώνες είναι υψηλού επιπέδου, είναι πιθανόν να εξορύσσονται επιλεκτικά. Η αξιοποίηση μόνο αυτών των ζωνών (υψηλού επιπέδου) μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την παραγωγή και άλλων ορυκτών από τις ζώνες χαμηλής περιεκτικότητας σε λίθιο του πηγματίτη, όπως έγινε στο Greenbushes. Οι περισσότεροι πηγματίτες που έχουν αξιοποιηθεί οικονομικά μέχρι σήμερα έχουν εξορυχθεί ως μεμονωμένα σώματα ή ομάδες μόνο λίγων σωμάτων. Η προσοχή στο μέλλον πιθανότατα θα μετατοπιστεί προς την αξιολόγηση μεγαλύτερων ομάδων πηγματιτών που θα μπορούσαν να εξορυχθούν ως μονάδα και θα βοηθηθούν στην αύξηση των τιμών λιθίου.

Επί του παρόντος, η Αυστραλία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός λιθίου στον κόσμο. Το λίθιο της Αυστραλίας βρίσκεται κατά βάση στην περιοχή Greenbushes, όπου η παραγωγή συνεχίζεται ακόμα και σήμερα.



Εικόνα 10: (A) Γεωλογικός χάρτης της ομάδας των πηγματιτών του Greenbushes, (B) δείχνει τη ζώνωση στον πηγματίτη, Google.com



Εικόνα 12: Πηγματίτης Greenbushes, ΝΑ Αυστραλία, Google.com

8.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥΝ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ ΠΗΓΜΑΤΙΤΗ

Η καταλληλότητα των αποθεμάτων πηγματίτη για την παραγωγή λιθίου εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε λίθιο (βαθμός) και το συνολικό δυναμικό λιθίου, τον βαθμό στον οποίο το περιεχόμενο λίθιο είναι ζωνώδες και την ευκολία εξόρυξης των κοιτασμάτων. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία και ευρύ φάσμα τόσο στις ποιότητες όσο και στις συνολικές λιθιοαποθέσεις των κοιτασμάτων πηγματιτών. Τα κοιτάσματα για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία έχουν περιεκτικότητες από 0,3 έως 1,4% Li, περιεκτικότητα περίπου 0,01 έως 0,85 Mt Li και συνολική ποσότητα 3,9 Mt Li. Λαμβάνοντας υπόψη την εξαιρετικά ανομοιογενή κατανομή του λιθίου σε πηγματίτες, το μέσο μέγεθος των αποθεμάτων πηγματίτη αντιπροσωπεύεται καλύτερα από τον τρόπο στη λογαριθμική τους κανονική κατανομή, η οποία είναι περίπου 0,11 Mt Li. Τα περισσότερα γνωστά κοιτάσματα λιθίου έχουν εν μέρει διαβρωθεί και επομένως δεν αντιπροσωπεύουν πλήρη κοιτάσματα. Ο πληθυσμός των μη κατανεμημένων κοιτασμάτων θα είχε πιθανώς ένα κάπως μεγαλύτερο απόθεμα. Μεταξύ των μη κατανεμημένων κοιτασμάτων, το Tanco δεν είναι σημαντικά μεγαλύτερο από τις διαβρωμένες αποθέσεις, ενώ το Kamativi και ίσως το Manono-Kitolo είναι μεγαλύτερα, αλλά λιγότερο επιδεκτικά εξόρυξης λόγω των σχεδόν οριζόντιων, σχετικά λεπτών φακοειδών πηγματιτών.

Οι Greenbushes ξεχωρίζουν καθώς έχουν ασυνήθιστα υψηλή ποιότητα και μεγάλο μέγεθος. Αν και η χωροταξική σύνθεση μπορεί να αντιπροσωπεύει μέρος αυτού του υψηλού βαθμού λιθίου, οι πλούσιες σε λίθιο ζώνες αποτελούν ένα τόσο μεγάλο κλάσμα του συνολικού πηγματίτη, ώστε η μαζώδης σύσταση του να πρέπει επίσης να εμπλουτιστεί σημαντικά σε λίθιο σε σχέση με άλλους πηγματίτες. Οι λόγοι για τις διακυμάνσεις της περιεκτικότητας λιθίου στους όγκους των πηγματιτών είναι ελάχιστα γνωστοί αλλά περιλαμβάνουν σαφώς τη βασική ορυκτολογική τους σύσταση. Ο ευκρυπτίτης, ο οποίος έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε λίθιο, σχηματίζεται μόνο από πολύ πλούσια σε λίθιο τήγματα. Τα τήγματα αυτής της σύστασης είναι σχετικά σπάνια, αν και δεν είναι γνωστό σε ποιο βαθμό η εμφάνισή τους εξαρτάται από τον εμπλουτισμό λιθίου στο μητρικό γρανιτικό μάγμα σε σύγκριση με τις συνθήκες κρυστάλλωσης τελικού σταδίου. Η πίεση είναι ένας παράγοντας ελέγχου της ορυκτολογίας. Ο σποδουμένης, ο οποίος έχει τη δεύτερη υψηλότερη περιεκτικότητα σε λίθιο, είναι το πιο σημαντικό ορυκτό που σχηματίζεται στα περισσότερα άλλα λιθιούχα τήγματα εκτός από εκείνα που σχηματίζονται σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση όπου κυριαρχεί ο πεταλίτης. Ο πεταλίτης μπορεί επίσης να σχηματιστεί σε πηγματίτες υψηλής πίεσης, αλλά επιστρέφει σε σποδουμένη και χαλαζία κατά την ψύξη (Stewart, 1978). Τα ορυκτά που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λίθιο είναι πιο επιθυμητά, φυσικά επειδή ελαχιστοποιούν

τον όγκο του συμπυκνωμένου υλικού που πρέπει να υποβληθεί σε χημική επεξεργασία για να ανακτηθεί το λίθιο.

Η ευκολία στην εξόρυξη είναι συνάρτηση της μορφής των πηγματιτών και της θέσης τους σε σχέση με την επιφάνεια. Η ανοιχτή εξόρυξη θα είναι πιθανόν απαραίτητη στα περισσότερα κοιτάσματα απλώς και μόνο για να δημιουργηθούν επαρκώς υψηλοί όγκοι παραγωγής. Όταν οι πηγματίτες είναι εκτεθειμένοι, μπορούν να εξορύσσονται με μεθόδους ανοιχτής εξόρυξης εάν είναι αρκετά συμπαγείς για να αποφευχθεί η κατολίσθηση. Συμπαγείς, σχεδόν κάθετοι πηγματίτες, όπως στο Kings Mountain και στις Greenbushes, είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για εξόρυξη. Ωστόσο, οι πηγματίτες που σχηματίζουν φακούς σχεδόν παράλληλους προς την επιφάνεια, όπως το Manono-Kitolo και ιδιαίτερα το Kamativi, είναι πιο δύσκολο να εξορυχθούν χωρίς σημαντική κατολίσθηση, εκτός εάν είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Αυτό υποδηλώνει ότι κάποιος βαθμός τεκτονικής περιστροφής είναι χρήσιμος κατά την μελέτη πυκνών πηγματιτών ή ομάδων πηγματίτη για εξόρυξη ανοιχτών ανθρακωρυχείων.

Σχετικά λίγα σώματα πηγματίτη εξορύσσονται με σύγχρονες υπόγειες μεθόδους. Η πιο επιτυχημένη από αυτές, στο Tanco, οφείλεται εν μέρει στην οριζόντια θέση του και στο σημαντικό πάχος του. Η μικρότερη κλίμακα υπόγειων ορυχείων, όπως μπορεί να πραγματοποιηθεί με χαμηλότερο κόστος στις αναπτυσσόμενες χώρες, μπορεί να επιτύχει σημαντική παραγωγή λιθίου σε τοπικό επίπεδο, ανάλογα με το μέγεθος των κοιτασμάτων. Είτε εξορύσσεται επιφανειακά είτε με υπόγειες μεθόδους. Η ζώνωση των κοιτασμάτων είναι σημαντική. Όταν οι ζώνες είναι υψηλού επιπέδου, είναι πιθανόν να εξορύσσονται επιλεκτικά. Αυτή η πρόκληση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την παραγωγή άλλων ορυκτών από τις ζώνες χαμηλού Li πηγματίτη, όπως έγινε στις Tanco και Greenbushes. Οι περισσότεροι οικονομικά παραγωγικοί πηγματίτες μέχρι σήμερα έχουν εξορυχθεί ως μεμονωμένα σώματα ή ομάδες μόνο λίγων σωμάτων. Η προσοχή στο μέλλον πιθανότατα θα μετατοπιστεί προς την αξιολόγηση μεγαλύτερων ομάδων πηγματιτών που θα μπορούσαν να εξορυχθούν ως μονάδα και θα βοηθηθούν στην αύξηση των τιμών λιθίου. Η ενσωμάτωση αυτής της μετατόπισης σε εκτιμήσεις παγκόσμιων πόρων θα απαιτήσει βελτιωμένες πληροφορίες σχετικά με το φάσμα των μεγεθών των δομών πηγματίτη εντός των τυπικών περιοχών.

9. ΑΛΜΕΣ

Το θέμα της εργασίας αφορά πηγματιτικά κοιτάσματα λιθίου. Επειδή το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από τις άλμες, σκόπιμο είναι να αναφερθούν οι μεγαλύτερες κατηγορίες τους. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα άλμεων σε ποσοστό πάνω από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής βρίσκονται στην Νότια Αμερική. Η χρήση του σε ποικίλες εφαρμογές κάνει το λίθιο το «πετρέλαιο της νέας εποχής» και την Λατινική Αμερική τη «νέα Σαουδική Αραβία».

ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΕΣ ΑΛΜΕΣ

Αυτές οι άλμες με το λίθιο που προέρχεται κυρίως από την έκπλυση ηφαιστειακών πετρωμάτων ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό στην περιεκτικότητα λιθίου κυρίως λόγω της έκτασης στην οποία έχουν υποβληθεί σε εξάτμιση. Αυτές οι άλμες κυμαίνονται από 30 έως 60 ppm στην Great Salt Lake της Utah, όπου οι ρυθμοί εξάτμισης είναι μέτριοι και η αραίωση είναι σταθερή λόγω του μεγάλου όγκου εισροής γλυκού νερού μέσω των υπόγειων άλμεων. Στη Searles Lake California (μια πρώην θέση παραγωγής λιθίου) και στη Silver Peak της Νεβάδας (σύγχρονη πηγή) στις μεγάλου υψομέτρου άλμες, στη Βολιβία, την Αργεντινή, τη Χιλή, το Θιβέτ και την Κίνα, οι συγκεντρώσεις λιθίου μπορεί να είναι πολύ υψηλές.

ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΕΣ ΑΛΜΕΣ

Μικρές ποσότητες περιέχονται σε άλμη στον οικισμό Wairakei της Νέας Ζηλανδίας (13ppm Li), στην περιοχή Reykanes Field (8ppm) και σε άλλες περιοχές στην Ισλανδία και στο El Tatio στη Χιλή (47ppm). Οι πιο γνωστές εμφανίσεις βρίσκονται στην περιοχή Brawley νότια της θάλασσας του Salton στη νότια Καλιφόρνια.

OILFIELD ΑΛΜΕΣ

Μεγάλες ποσότητες λιθίου περιέχονται σε αλατούχα πετρελαιοειδή στη Βόρεια Ντακότα, στο Ουαϊόμινγκ, στην Οκλαχόμα, στο ανατολικό Τέξας και στο Αρκάνσας, όπου είναι γνωστό ότι υπάρχουν άλμες με βαθμό μέχρι 700mg / Li. Άλλες άλμες λιθίου υπάρχουν στη λεκάνη Paradox, στην Utah.

ΑΡΓΙΛΟΙ ΕΚΤΟΡΙΤΗ

Ο εκτορίτης είναι ένας μαγνησιούχος σμεκτίτης που περιέχει λίθιο και η άργιλος βρίσκεται σε αρκετές περιοχές στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Το μεγαλύτερο γνωστό κοιτάσμα σχετίζεται με τα ηφαιστειακά πετρώματα της καλντέρας McDermitt που διασχίζει τα σύνορα Nevada / Oregon όπου εμφανίζεται σε μια σειρά επιμήκων φακών.

Αντώνιος Κορωνάιος Καθηγητής, Σημειώσεις πετρολογίας πυριγενών πετρωμάτων

Βασίλης Μέλφος Αναπληρωτής Καθηγητής ΑΠΘ, Πηγματιτικά Κοιτάσματα

Εισαγωγή Διεθνής Οικονομίας 14.01.2019, Άρθρο: Το νέο «πετρέλαιο» της παγκόσμιας οικονομίας, Ρουμπίνα Σπάθη, εφημερίδα Η καθημερινή

Φιλιππάτος, Π. Π. (2019). 312 MAX Phases: Ελαστικές ιδιότητες και Λίθιο.

Afgouni, K., & Sa, J. S. (1978). Lithium ore in Brazil. In Lithium Needs and Resources (pp. 247-253). Pergamon.

Ahtola, T., & Leväniemi, H. (2014, May). PROSPECTIVITY MODELLING OF THE LITHIUM PEGMATITES IN THE SOMERO-TAMMELA RE PEGMATITE REGION. In Current Research: 2nd GTK Mineral Potential Workshop, Kuopio, Finland, May 2014 (Vol. 207, pp. 12-13). Geological Survey of Finland.

Aral, H., & Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment—a literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(3), 349-356.

Bourcier, W., M. Lin and G. Nix, 2003, Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA, 18pp.

Brown, K. L. and K. G. Bacon, 2000, Manufacture of Silica Sols from Separated Geothermal Water, Proceedings of the World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, pp 533- 537.

Černý, P., & Ercit, T. S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6), 2005-2026.

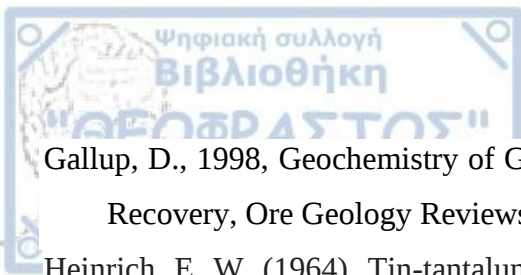
Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2008). High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 3(1), 31.

Dewaele, S., Hulsbosch, N., Cryns, Y., Boyce, A., Burgess, R., & Muchez, P. (2016). Geological setting and timing of the world-class Sn, Nb–Ta and Li mineralization of Manono-Kitotolo (Katanga, Democratic Republic of Congo). *Ore Geology Reviews*, 72, 373-390.

Entingh, D. and L. Vimmerstedt, 2005, Geothermal Studies and Analysis; Geothermal Chemical Byproducts Recovery: Markets and Potential Revenues, Princeton Energy Resources International, LLC, Rockville MD, USA, 55 pp.

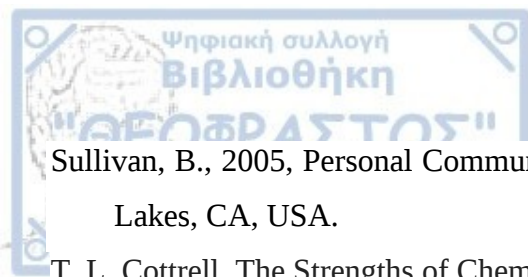
Evans, R. K. (2008). An abundance of lithium. Santiago: World Lithium.

Faulstich, F. R. L., Ávila, C. A., Neumann, R., Silveira, V. S., & Callegario, L. S. (2016). Gahnite From the São João Del Rei Pegmatitic Province, Minas Gerais, Brazil: Chemical Composition and Genetic Implications. *The Canadian Mineralogist*, 54(6), 1385-1402.



- Gallup, D., 1998, Geochemistry of Geothermal Fluids and Well Scales, and Potential for Mineral Recovery, *Ore Geology Reviews*, vol. 12, pp 225-236.
- Heinrich, E. W. (1964). Tin-tantalum-lithium pegmatites of the São João del Rei district, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, 59(6), 982-1002.
- Hess, F. L., & Stevens, R. E. (1937). A rare-alkali biotite from Kings Mountain, North Carolina. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 22(10), 1040-1044.
- Hill, I. R., & Andrukaitis, E. E. (2004). Lithium-ion polymer cells for military applications. *Journal of power sources*, 129(1), 20-28.
- J. S. Coursey, D. J. Schwab, J. J. Tsai, and R. A. Dragoset, *Atomic Weights and Isotopic Compositions* (version 4.1), 2015, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, accessed November 2016.
- Jiankang, L., Tianren, Z., Xifang, L., Denghong, W., & Xin, D. (2015). The metallogenetic regularities of lithium deposits in China. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 89(2), 652-670.
- John Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, New York, 2nd Edition, 2011.
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48, 55-69.
- Küster, D., Romer, R. L., Tolessa, D., Zerihun, D., Bheemalingeswara, K., Melcher, F., & Oberthür, T. (2009). The Kenticha rare-element pegmatite, Ethiopia: internal differentiation, U–Pb age and Ta mineralization. *Mineralium Deposita*, 44(7), 723.
- Le, S. W. M. (1967). U.S. Patent No. 3,351,552. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Li, J., & Chou, I. (2017). Homogenization experiments of crystal-rich inclusions in spodumene from Jiajika lithium deposit, China, under elevated external pressures in a hydrothermal diamond-anvil cell. *Geofluids*, 2017.
- Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., & Ouyang, M. (2013). A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of power sources*, 226, 272-288.
- Lyublinski, I. E., Vertkov, A. V., & Evtikhin, V. A. (2009). Application of lithium in systems of fusion reactors. 1. Physical and chemical properties of lithium. *Plasma Devices and Operations*, 17(1), 42-72.

- Matsuno, T., Aoki, W., Suda, T., & Li, H. (2017). Lithium in CEMP-no stars: A new constraint on the lithium depletion mechanism in the early universe. *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 69(2).
- Pérez-Granados, A. M., & Vaquero, M. P. (2002). Silicon, aluminium, arsenic and lithium: essentiality and human health implications. *Journal of Nutrition Health and Aging*, 6(2), 154-162.
- Ritchie, A. G. (1996). Military applications of reserve batteries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 354(1712), 1643-1652.
- Roda-Robles, E., Vieira, R., Pesquera, A., & Lima, A. (2010). Chemical variations and significance of phosphates from the Fregeneda-Almendra pegmatite field, Central Iberian Zone (Spain and Portugal). *Mineralogy and Petrology*, 100(1-2), 23-34.
- Selway, J. B., Breaks, F. W., & Tindle, A. G. (2005). A review of rare-element (Li-Cs-Ta) pegmatite exploration techniques for the Superior Province, Canada, and large worldwide tantalum deposits. *Exploration and Mining Geology*, 14(1-4), 1-30.
- Shearer, C. K., Papike, J. J., & Laul, J. C. (1987). Mineralogical and chemical evolution of a rare-element granite-pegmatite system: Harney Peak Granite, Black Hills, South Dakota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), 473-486.
- Simmons, W. B. (2005). A look at pegmatite classifications. In *Crystallization Processes in Granitic Pegmatites-International Meeting Abstracts-23rd-29th May*.
- Siroonian, H. A., Shaw, D. M., & Jones, R. E. (1959). Lithium geochemistry and the source of the spodumene pegmatites of the Preissac-Lamotte-Lacorne region of western Quebec. *The Canadian Mineralogist*, 6(3), 320-338.
- Smart, M., 1998, *Silicates and Silicas*, Chemical Economics Handbook Marketing Research Report 766.40000, SRI International.
- Stephenson, T., Li, Z., Olsen, B., & Mitlin, D. (2014). Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 209-231.
- Stewart, D. B. (1978). Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. *American Mineralogist*, 63(9-10), 970-980.
- Stilling, A., Černý, P., & Vanstone, P. J. (2006). The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. Zonal and bulk compositions and their petrogenetic significance. *The Canadian Mineralogist*, 44(3), 599-623.



Sullivan, B., 2005, Personal Communication, Mammoth Pacific Power Plant Manager, Mammoth Lakes, CA, USA.

T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworth, London, 1954.

Tables of Physical & Chemical Constants, Kaye & Laby Online, 16th edition, 1995. Version 1.0 (2005), accessed December 2014.

Tahil, W. (2007). The trouble with lithium. Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand. Martainville: Meridian International Research

Tarascon, J. M. (2010). Is lithium the new gold?. Nature chemistry, 2(6), 510.

USGS, 1999, U.S. Geological Survey Minerals Information: Minerals Yearbook 1999, silica, Reston, VA, USA

Vine, J. D. (1975). Lithium in sediments and brines-How, why, and where to search. US Geological Survey J. Res, 3, 479-485.

W. M. Haynes, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 95th Edition, Internet Version 2015, accessed December 2014.

Wang, R. C., Che, X. D., Zhang, W. L., Zhang, A. C., & Zhang, H. (2009). Geochemical evolution and late re-equilibration of Na–Cs-rich beryl from the Koktokay# 3 pegmatite (Altai, NW China). European Journal of Mineralogy, 21(4), 795-809.

Wanger, T. C. (2011). The Lithium future—resources, recycling, and the environment. Conservation Letters, 4(3), 202-206.