

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΒΑΣΙΛΙΚΗ Σ. ΜΕΝΤΕΚΙΔΟΥ

5766

ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΙΛΜΕΝΙΤΗΣ, ΤΙΤΑΝΙΤΗΣ, ΡΟΥΤΙΛΙΟ:
ΔΟΜΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2022



ΒΑΣΙΛΙΚΗ Σ. ΜΕΝΤΕΚΙΔΟΥ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5766

ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΙΑΜΕΝΙΤΗΣ, ΤΙΤΑΝΙΤΗΣ, ΡΟΥΤΙΛΙΟ:
ΔΟΜΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Παπαδοπούλου Λαμπρινή



© Βασιλική Σ. Μεντεκίδου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΙΛΜΕΝΙΤΗΣ, ΤΙΤΑΝΙΤΗΣ, ΡΟΥΤΙΛΙΟ: ΔΟΜΗ, ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ, ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ – *Διπλωματική Εργασία*

© Vasiliki S. Mentekidou, School of Geology, Dept. of Mineralogy – Petrology – Economic Geology, 2022

All rights reserved.

TITANIUM MINERALS: ILMENITE, TITANITE, RUTILE: STRUCTURE, MINERAL CHEMISTRY, OCCURENCES– *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.

Εικόνες Εξωφύλλου: Μακροσκοπικές εικόνες ρουτιλίου, τιτανίτη και ιλμενίτη (<https://sites.google.com/site/concentrationofminerals/>, <https://geology.com/>).



Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	1
Abstract	2
1. Εισαγωγή.....	3
1.1 Γενικά για το τιτάνιο	3
1.2 Το τιτάνιο στα ορυκτά.....	6
2. Ιλμενίτης.....	7
2.1 Δομή	10
2.2 Χημική σύσταση	12
2.3 Εμφάνιση	12
3. Ρουτίλιο	14
3.1 Πολύμορφα	16
Ανατάσης.....	16
Βρουκίτης.....	17
3.2 Δομή	18
3.3 Χημική σύσταση	19
3.4 Εμφάνιση	20
4. Τιτανίτης	23
4.1 Δομή	26
4.2 Χημική σύσταση	29
4.3 Εμφάνιση	30
Επίλογος-Συμπεράσματα	32
Βιβλιογραφία.....	34
Αγγλική βιβλιογραφία	34
Ελληνική Βιβλιογραφία	35





Περίληψη

Το τιτάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο που βρίσκει ευρεία χρήση στην καθημερινότητά μας, κυρίως τις τελευταίες δεκαετίες με την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων εξόρυξης και επεξεργασίας. Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση τριών τιτανιούχων ορυκτών: του ιλμενίτη, του τιτανίτη και του ρουτιλίου. Ύστερα από εκτενή ανάλυση του τιτανίου ως χημικό στοιχείο, παρουσιάζονται πληροφορίες που αφορούν το σχηματισμό, τη δομή, τη χημική σύσταση και την εμφάνιση των προαναφερθέντων ορυκτών στα διάφορα γεωτεκτονικά περιβάλλοντα και πετρώματα. Κλείνοντας επισημαίνεται η καταλυτική σημασία του τιτανίου και των ορυκτών του σε διάφορους επιστημονικούς τομείς, καθώς και στη βιομηχανία. Από την ανάλυση αυτή διαπιστώθηκε ότι το τιτάνιο πέρα του ότι αποτελεί βασικό στοιχείο σε πολλά αντικείμενα που μας εξυπηρετούν σε καθημερινή βάση, βρίσκει εφαρμογή και σε πιο εξελιγμένους κλάδους όπως η αεροπορία και η βιοϊατρική λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του. Για αυτό και η ανάπτυξη οικονομικότερων και πιο αποτελεσματικών μεθόδων εξόρυξης και κατεργασίας είναι επιτακτική.



Abstract

Titanium is a chemical element that is widely used in our lives, especially in recent decades with the development of innovative mining and processing methods. The aim of this Bachelor thesis is the review of three titanium minerals: ilmenite, titanite and rutile. After an extensive analysis of titanium as a chemical element, information is presented regarding the formation, structure, chemical composition and appearance of the minerals mentioned above, in various geotectonic environments and rocks. In the end, the importance of titanium and its minerals in various scientific fields, as well as in industry are pointed out. In addition to being a key element in many objects that are essential to our lives, titanium is used in more advanced applications such as aviation and biomedicine due to its unique properties. That is why the development of more economical and more efficient mining and processing methods is crucial.



1. Εισαγωγή

1.1 Γενικά για το τιτάνιο

Το τιτάνιο (Ti) ανακαλύφθηκε το 1791 εργαστηριακά, με την αποσύνθεση γκριζόμαυρων μαγνητικών ορυκτών κόκκων (ίσως αποσαθρωμένου ιλμενίτη, FeTiO_3), που προέρχονταν από άμμο παραλίας με βαρέα ορυκτά. Μπορεί το μέταλλο αυτό να μην συναντάται ελεύθερο στη φύση, ωστόσο τα ορυκτά που το περιέχουν απαντώνται ευρέως σε μικρές ποσότητες. Το τιτάνιο θεωρείται δευτερεύον αλλά κοινό συστατικό πολλών πυριτικών ορυκτών που σχηματίζουν πετρώματα και αποτελεί κύριο συστατικό ορισμένων από αυτά. Το Ti, επιπλέον, είναι πιο άφθονο από το χαλκό, το μόλυβδο κι άλλα κοινά μέταλλα, εκτός από το σίδηρο. Βρίσκεται σχεδόν πάντα ως συστατικό στα πυριγενή πετρώματα και είναι κοινό στοιχείο στις αργίλους και στα περισσότερα εδάφη. Το μέταλλο ανήκει στην IVB ομάδα του περιοδικού πίνακα και στην 4^η περίοδο. Ο ατομικός του αριθμός είναι 22 και το ατομικό του βάρος 47,9. Η πιο κοινή και ταυτόχρονα σταθερή κατάσταση οξείδωσης είναι η Ti^{4+} . Οι ενώσεις του Ti^{4+} είναι γενικά ομοιοπολικές. Με βάση αυτό, το τιτάνιο μοιάζει σημαντικά με τον κασσίτερο, αλλά και με το πυρίτιο, το γερμάνιο και το μόλυβδο (Milnes and Fitzpatrick, 1989).

Το τιτάνιο είναι ελαφρύ χημικό στοιχείο με ασημί - γκρι χρώμα που έχει υψηλή αντοχή και είναι διαδεδομένο, αφού αποτελεί το 0,44% του γήινου φλοιού. Το στοιχείο αυτό μπορεί να βρεθεί σχεδόν σε όλα τα πετρώματα, την άμμο, τον πηλό και τα εδάφη. Ταυτόχρονα, υπάρχει στους μετεωρίτες και στα αστέρια. Η καθαρή μορφή του μετάλλου απομονώθηκε τελικά το 1910 από τον μεταλλουργό Matthew A. Hunter, με την μέθοδο της αναγωγής του TiCl_4 (τετραχλωριούχο τιτάνιο) με νάτριο (<https://www.britannica.com/>).

Οι οξειδωτικές καταστάσεις που εμφανίζει το τιτάνιο είναι οι +2, +3 και +4, με τις οξυγονούχες ενώσεις να είναι TiO , Ti_2O_3 και TiO_2 αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, στην κατάσταση +2 η χημεία του μετάλλου είναι περιορισμένη. Από την άλλη μεριά, στην +3 κατάσταση οξείδωσης σχηματίζονται πολλές ενώσεις. Πολύ σημαντικό θεωρείται το TiCl_3 που είναι μια κρυσταλλική μορφή και χρησιμοποιείται σαν καταλύτης στον στερεοειδικό πολυμερισμό του προπυλενίου. Επιπλέον, από τις

ενώσεις της κατάστασης +4, η πιο σημαντική θεωρείται το TiO_2 . Το διοξείδιο του τιτανίου, επεξηγηματικά, είναι μη τοξική λευκή σκόνη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν χρωστική ουσία. Εμφανίζεται στη φύση στα εξής ορυκτά: βρουκίτης, οκταεδρίτης, ανατάσης και ρουτίλιο. Μία ακόμα ένωση με ιδιαίτερη εμπορική σημασία είναι το τετραχλωριούχο τιτάνιο που χρησιμοποιείται για την απόκτηση μεταλλικού τιτανίου (<https://www.britannica.com/>).

Οι μοναδικές ιδιότητες του τιτανίου αλλά και των κραμάτων του το καθιστούν κρίσιμο ορυκτό. Ειδικότερα, η αντοχή του στη διάβρωση, το υψηλό σημείο τήξης και η πολύ καλή αναλογία βάρους/αντοχής είναι κάποια από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, καθώς ο συνδυασμός αυτών δεν παρατηρείται σε άλλα μέταλλα. Επιπλέον, δεν υπάρχουν ικανοποιητικά υποκατάστατα για το τιτάνιο αλλά ούτε και για το TiO_2 . Για παράδειγμα το οξείδιο του ψευδαργύρου και το ανθρακικό ασβέστιο, που θεωρούνται υποκατάστατα του TiO_2 , μειώνουν την ποιότητα του προϊόντος και το καθιστούν λιγότερο ασφαλές περιβαλλοντικά (Woodruff et al., 2017).

Το τιτάνιο παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από την εξόρυξη των βαρέων ορυκτών άμμων. Η άμμος αυτή παρατηρείται στο κατώτερο μέρος εκτεθειμένων πυριγενών πετρωμάτων και ειδικότερα γάββρου, νορίτη και ανορθοσίτη (Σχήμα 1.1). Τα πετρώματα αυτά αποτελούνται από ορυκτά που έχουν στη σύστασή τους το τιτάνιο, όπως είναι ο ιλμενίτης, ο ανατάσης, ο βρουκίτης, ο περοβσκίτης, το λευκοξένιο και το ρουτίλιο. Με την αποσάθρωση των παραπάνω πετρωμάτων, τα ορυκτά του τιτανίου αποδεδμεύονται, συγκεντρώνονται, μεταφέρονται σαν κόκκοι άμμου και αποτίθενται σε μία λεκάνη. Η άμμος αυτή εξορύσσεται και επεξεργάζεται με σκοπό να ανακτηθούν τα ορυκτά του Ti, αλλά κι άλλα πολύτιμα ορυκτά. Έπειτα, κι αυτά με τη σειρά τους επεξεργάζονται ώστε να παραχθεί το μέταλλο τιτάνιο ή το διοξείδιο του τιτανίου. Μετά από αυτή τη διαδικασία η άμμος επιστρέφεται στη θέση εξόρυξης κι έτσι η παραλία αποκαθίσταται (<https://geology.com>).



Σχήμα 1.1: Άμμος με βαρέα ορυκτά από τη Νότια Καρολίνα όπου φαίνονται τα λεπτά σκουρόχρωμα στρώματα των βαρέων ορυκτών (<https://geology.com>).

Το τιτάνιο συναντάται μόνο σε πυριτικά ορυκτά ή οξείδια και όχι σε σουλφίδια. Οι περιβαλλοντικές εκτιμήσεις της εξόρυξης γίνονται με βάση τις επιπτώσεις των ιχνοστοιχείων στα ύδατα και στη δημιουργία αποβλήτων. Γενικότερα, η εξόρυξη του τιτανίου υπονομεύει ελάχιστους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, διότι το τιτάνιο είναι αδρανές στο περιβάλλον. Όμως, η διαδικασία της εξαγωγής του από την πρώτη ύλη μπορεί να παράγει βιομηχανικά απόβλητα (Woodruff et al., 2017).

1.2 Το τιτάνιο στα ορυκτά

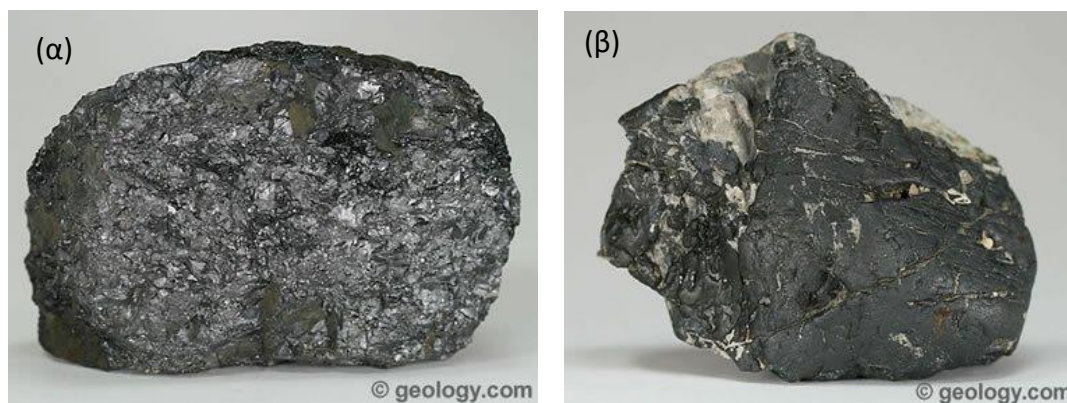
Το τιτάνιο συναντάται στα ορυκτά στην τετρασθενή κατάσταση και ενώνεται συνήθως οκταεδρικά με το οξυγόνο. Σύμφωνα με τις αρχές της κρυσταλλικής χημείας για την αναλογία των ακτίνων, η ιοντική του ακτίνα, σε αυτό το περιβάλλον, είναι 0,061 nm. Από την άλλη μεριά σε κάποια σπάνια ορυκτά και σε ορισμένες συνθετικές ενώσεις, το τετρασθενές τιτάνιο περιβάλλεται από πέντε οξυγόνα. Στην περίπτωση αυτή η ιοντική ακτίνα είναι 0,069 nm (Milnes and Fitzpatrick, 1989).

Τα σημαντικότερα ορυκτά του τιτανίου είναι τα οξείδια ρουτίλιο (TiO_2) και ιλμενίτης (FeTiO_3) και λιγότερα σημαντικά είναι ο περοβσκίτης (CaTiO_3) και ο τιτανίτης (CaTiSiO_5). Ειδικότερα, το ρουτίλιο είναι η τετραγωνική μορφή του TiO_2 , ενώ ο βρουκίτης αποτελεί το ορθορομβικό πολύμορφο. Επιπλέον, τα ορυκτά που χαρακτηρίζονται με τον όρο 'titanates' αντιπροσωπεύονται από μέλη της σειράς του ιλμενίτη (ιλμενίτης, γκεϊκίλιτης και πυροφανίτης), τη σειρά αρμαλκολίτη (ψευδοβρουκίτης, τιελίτης, σιδηροψευδοβρουκίτης, αρμαλκολίτης), ορισμένους σπινελίους και περοβσκίτη. Τα τιτανοπυριτικά ορυκτά αντιπροσωπεύονται από τον τιτανίτη και τον μπενιτοΐτη (Milnes and Fitzpatrick, 1989).

Η σημασία των τιτανιούχων ορυκτών και των ορυκτών των εδαφών που περιέχουν τιτάνιο καθορίζεται από τις παραγενέσεις των ορυκτών και από την σχετική αφθονία των μητρικών πετρωμάτων. Ειδικότερα, το ρουτίλιο, ο ιλμενίτης και τα μέλη της ομάδας του σπινέλιου κατανέμονται ευρέως ως επουσιώδη ορυκτά σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία συνθέτουν μεγάλο μέρος του γήινου φλοιού. Επιπλέον, ο περοβσκίτης θεωρείται κοινό ορυκτό στα βασικά και αλκαλικά πυριγενή πετρώματα, καθώς και στα ασβεστοπυριτικά μεταμορφικής προέλευσης. Από τα πυριτικά ορυκτά, ο τιτανίτης συναντάται στα πυριγενή πετρώματα και μπορεί να αποτελεί το κυρίαρχο ορυκτό τιτανίου σε κάποια ενδιάμεσα και όξινα πλουτωνικά (Milnes and Fitzpatrick, 1989).

2. Ιλμενίτης

Ο ιλμενίτης με χημικό τύπο FeTiO_3 , είναι ένα ορυκτό από το οποίο προέρχεται το τιτάνιο. Είναι ένα ασθενώς μαγνητικό ορυκτό του τιτανίου-σιδήρου, το οποίο είναι σιδηρόμαυρο ή ατσάλινο τεφρό και εμφανίζει μεταλλική ή ημιμεταλλική λάμψη. Κατά καιρούς μπορεί να σχηματίσει λαμπερούς κρυστάλλους με περίπλοκη όψη ή ακτινωτά συμπλέγματα διατεταγμένα σε μορφή ροζέτας (<https://cargohandbook.com>). Είναι ένα οικονομικά σημαντικό ορυκτό κυρίως λόγω του ρόλου του στην παραγωγή χρωστικών τιτανίου (Wilson et al., 2005). Με μια μόνο ματιά εύκολα συγχέεται με τον αιματίτη και το μαγνητίτη (<https://geology.com>). Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται 2 διαφορετικές μορφές του ιλμενίτη στην περιοχή του Καναδά και στην περιοχή της Νότιας Αυστραλίας αντίστοιχα. Στο Σχήμα 2.1 (α) διακρίνεται το χαρακτηριστικό σιδηρόμαυρο χρώμα του ενώ στο Σχήμα 2.1 (β) παρατίθεται ιλμενίτης που δεν παρουσιάζει μεταλλική λάμψη.



Σχήμα 2.1: (α) Ιλμενίτης με μεταλλική λάμψη στο Saint-Urbain, Quebec, του Καναδά , (β) Ιλμενίτης με ημιμεταλλική λάμψη στο Normanville της Νότιας Αμερικής (<https://geology.com>).

Ο ιλμενίτης, είναι ένα φυσικό ορυκτό παρόν σε πυριγενή πετρώματα που προέρχονται από τον ανώτερο μανδύα μέχρι βάθη περίπου 400 km και συνεπώς πιέσεις 12–13 GPa (Wilson et al., 2005). Είναι επίσης ένα κοινό επουσιώδες ορυκτό σε πυριγενή πετρώματα, ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα σε πολλά μέρη του κόσμου (<https://geology.com>).

Σαν συστατικό σε πυριγενές πέτρωμα σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αργής ψύξης των μαγματικών θαλάμων και συγκεντρώνεται μέσω της διαδικασίας της μαγματικής

διαφοροποίησης. Ένας μεγάλος υπόγειος θάλαμος μάγματος μπορεί να χρειαστεί αιώνες για να ψυχθεί. Καθώς ψύχεται, οι κρύσταλλοι ιλμενίτη θα αρχίσουν να σχηματίζονται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αυτοί οι κρύσταλλοι είναι βαρύτεροι από το περιβάλλον τήγμα και βυθίζονται στον πυθμένα του μαγματικού θαλάμου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ιλμενίτης και ορυκτά παρόμοιας θερμοκρασίας, όπως ο μαγνητίτης, να συσσωρεύονται σε ένα στρώμα στον πυθμένα του μαγματικού θαλάμου. Ο ιλμενίτης κρυσταλλώνεται επίσης σε φλέβες και σε κοιλότητες και μερικές φορές εμφανίζεται ως καλοσχηματισμένος κρύσταλλος στους πηγματίτες (<https://geology.com>).

Είναι συνήθως πιο ανθεκτικό από τα άλλα ορυκτά στα πυριγενή πετρώματα στα οποία υπάρχει άφθονο. Για το λόγο αυτό, τα θραύσματα που προέρχονται από τη διάβρωση αυτών των πετρωμάτων είναι ιδιαίτερα πλούσια σε ιλμενίτη. Λόγω του σχετικά υψηλού ειδικού βάρους του ο ιλμενίτης συγκεντρώνεται σε προσχωματικές αποθέσεις όπως χρυσού, πολύτιμων λίθων και άλλων βαρέων ορυκτών (<https://geology.com>).

Όταν πετρώματα που περιέχουν ιλμενίτη διαβρώνονται, οι κόκκοι ιλμενίτη διασκορπίζονται με το ίζημα. Το υψηλό ειδικό βάρος των κόκκων του ιλμενίτη αναγκάζει τον διαχωρισμό τους κατά τη μεταφορά του ρεύματος και τη συσσώρευσή τους ως «βαριά ορυκτή άμμος». Αυτές οι άμμοι έχουν μαύρο χρώμα και αναγνωρίζονται εύκολα από τους γεωλόγους. Οι «αναζητήσεις μαύρης άμμου» είναι από καιρό μια μέθοδος εύρεσης προσχωματικών κοιτασμάτων βαρέων ορυκτών. Ο περισσότερος ιλμενίτης που κυκλοφορεί στο εμπόριο ανακτάται με την εκσκαφή ή τη βυθοκόρηση αυτών των άμμων, οι οποίες στη συνέχεια υποβάλλονται σε επεξεργασία για την αφαίρεση των βαρέων ορυκτών κόκκων όπως ο ιλμενίτης, το λευκοξένιο, το ρουτίλιο και το ζirkόνιο (<https://geology.com>).

Μόνο το ρουτίλιο, με τύπο TiO_2 , ανταγωνίζεται τον ιλμενίτη ως προς το ποιο αποτελεί την κύρια πηγή τιτανίου. Παρόλο που το ρουτίλιο είναι το πιο κοινό ορυκτό και έχει υψηλότερο ποσοστό τιτανίου στη σύνθεσή του, δεν συγκεντρώνεται σε πυριγενή κοιτάσματα όπως ο ιλμενίτης και επομένως είναι λιγότερο χρήσιμο ως μέταλλευμα. Ωστόσο, σε ιζηματογενή αποθέματα γνωστά ως "προσχωματικά", και τα δύο ορυκτά μπορούν να συγκεντρωθούν σε χρήσιμα μεταλλεύματα. Οι αποθέσεις εμφανίζονται σε στροφές ποταμών ή πίσω από εμπόδια ποταμών και σε αποθέσεις

άμμου στις ακτές των ωκεανών όπου τα πιο αργά ρεύματα νερού επιτρέπουν στα βαρύτερα ορυκτά να καθιζάνουν. Τα προσχωματικά κοιτάσματα, περιέχουν συχνά και ρουτίλιο και ιλμενίτη και υπάρχουν αρκετά από αυτά τα κοιτάσματα σε όλο τον κόσμο για να μας προμηθεύουν τιτάνιο για δεκαετίες, αν όχι για αιώνες (<https://cargohandbook.com>). Πιστεύεται ότι οι συγκεντρώσεις ρουτιλίου σχηματίζονται λόγω φυσικής αλλοίωσης του ιλμενίτη. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αλλοίωσης, ο ιλμενίτης οξειδώνεται και ο σίδηρος απομακρύνεται σταδιακά με έκπλυση αφήνοντας ρουτίλιο. Οι αντιδράσεις οξείδωσης θα μπορούσαν επομένως να γραφούν αναλόγως ως εξής (Bhogeswara Rao and Rigaud, 1975):



Οι Fetisov et al. ερεύνησαν πρόσφατα τους ρυθμούς αναγωγής του οξειδωμένου και μη οξειδωμένου ιλμενίτη χρησιμοποιώντας υδρογόνο ως αναγωγικό παράγοντα. Στο εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν, 973-1273°K η αγωγιμότητα του οξειδωμένου ιλμενίτη είναι υψηλότερη από αυτό του μη οξειδωμένου. Η διαφορά στα ποσοστά μειώθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας αλλά παρέμεινε σημαντική (Bhogeswara Rao and Rigaud, 1975).

Οι μαγνητικές του ιδιότητες και αυτές των στερεών διαλυμάτων ιλμενίτη-αιματίτη έχουν ιδιαίτερη σημασία στην εμπορική εξαγωγή μέσω μαγνητικού διαχωρισμού. Η μαγνητική συμπεριφορά του στερεού διαλύματος είναι επίσης ζωτικής σημασίας για τις μελέτες στις οποίες ο μαγνητισμός πετρωμάτων χρησιμοποιείται για να ερμηνεύσει τις ιστορικές διακυμάνσεις στο μαγνητικό πεδίο της γης καθώς πετρώματα εμφανίζουν αντιστροφή στο μαγνητισμό -δηλαδή τον μαγνητισμό που συμβαίνει καθώς το πέτρωμα που ψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία Curie αντιτίθεται στο εφαρμοζόμενο πεδίο (Wilson et al., 2005).

Πέρα από τις επίγειες εμφανίσεις του ορυκτού έχει βρεθεί μικρή αλλά σημαντική ποσότητά του σε πετρώματα στη σελήνη. Οι αστροναύτες του Apollo βρήκαν βασάλτες πλούσιους σε ιλμενίτη σε πολλές τοποθεσίες στη Σελήνη (Σχήμα 2.2). Οι περισσότεροι από αυτούς τους βασάλτες ήταν εξαιρετικά παλιοί και σχηματίστηκαν πριν από τουλάχιστον 3 δισεκατομμύρια χρόνια. Γενικά επικρατεί η

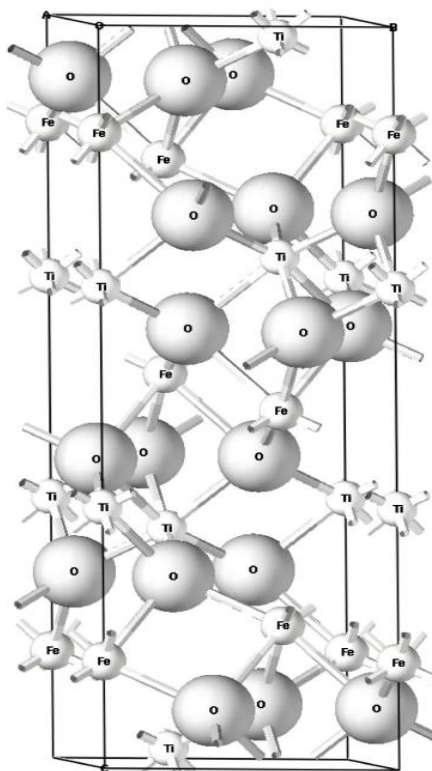
άποψη ότι δημιουργήθηκαν από ηφαιστειακές εκρήξεις κατά την πρώιμη σεληνιακή ιστορία (<https://geology.com>).



Σχήμα 2.2: Βασάλτης από την σελήνη με ποσότητες ιλμενίτη (<https://geology.com>).

2.1 Δομή

Το σύστημα κρυστάλλωσης του ιλμενίτη είναι το τριγωνικό ενώ η ομάδα συμμετρίας χώρου που τον χαρακτηρίζει είναι R3. Οι κρύσταλλοι εμφανίζονται πλακώδεις ή ρομβοεδρικοί (Θεοδωρίκας Σ., 2017). Παρακάτω φαίνεται η δομή του κρυστάλλου FeTiO_3 , όπου διακρίνεται ο τρόπος σύνδεσης των ιόντων μεταξύ τους για τον σχηματισμό του ιλμενίτη (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 :Δομή του ιλμενίτη (Wilson et al.,2005)

Στοιχεία με σύνθεση ABO_3 τείνουν να υιοθετούν είτε τη μορφή κυβικού περοβσκίτη υψηλής συμμετρίας είτε τη δομή τριοξειδίου χαμηλότερης συμμετρίας. Οι δύο κοινές δομές τριοξειδίου είναι ο ιλμενίτης και οι δομές νιοβικού λιθίου.

Το $FeTiO_3$ υιοθετεί τη δομή του ιλμενίτη, του νιοβικού λίθιου ή του περοβσκίτη ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση, με τη δομή του ιλμενίτη να είναι η σταθερή φάση σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η πίεση μετάβασης από τον ιλμενίτη στον περοβσκίτη είναι 16 GPa σε θερμοκρασία δωματίου, με τη φάση νιοβικού λιθίου να είναι μια φάση απότομης ψύξης από τη δομή περοβσκίτη. Η δομή του νιοβικού λιθίου μετατρέπεται αναστρέψιμα σε περοβσκίτη σε πίεση 16 ± 1 GPa σε θερμοκρασία δωματίου (Wilson et al., 2005).

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3 για τον ιλμενίτη το κάθε κατιόν ενώνεται με έξι άτομα O, και τα παραμορφωμένα οκτάεδρα που προκύπτουν συνδέονται για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο μοιράζοντας κοινές έδρες κατά μήκος του [0001] και μοιράζοντας άκρες σε άλλες κατευθύνσεις. Στρώματα μετάλλων εναλλάσσονται με επίπεδα οξυγόνου κατά μήκος του [0001], αλλά μια διατεταγμένη σειρά κενών θέσεων εντός πιθανών οκταεδρικών θέσεων στα μεταλλικά στρώματα επισημαίνεται από τον Lindsley (1976). Οι μονάδες Fe - O_3 - Ti είναι διατεταγμένες σε

(0001) έτσι ώστε τα στρώματα οξυγόνου να εναλλάσσονται με στρώματα μετάλλων, μέσα στα οποία υπάρχει εναλλαγή μεταξύ στρωμάτων Fe^{2+} και Ti^{4+} (Milnes and Fitzpatrick, 1989).

Η εξάρτηση της δομής του ιλμενίτη από τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύστασή του συνδέεται στενά με τις ηλεκτρονικές, μαγνητικές και οπτικές του ιδιότητες σύμφωνα με τους Wilson et al. (2005).

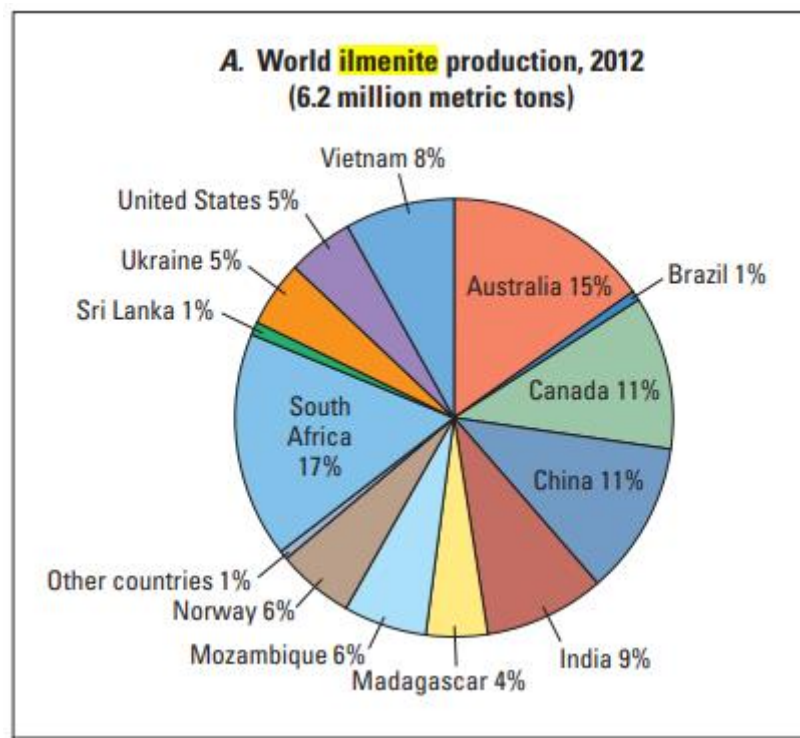
2.2 Χημική σύσταση

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι το μοριακό βάρος του είναι 151,73 g, ενώ τα επιμέρους στοιχεία που συνθέτουν τον FeTiO_3 βρίσκονται στις εξής αναλογίες: 31,56 % Ti, 36,8 % Fe και 31,63 % O. Αν μελετήσουμε συνολικά τη σύστασή του σε οξείδια, καταλήγουμε ότι το TiO_2 συναντάται σε ποσοστό 52,65 % και το FeO 47,35 % (<http://webmineral.com>). Πολλές φορές το μαγγάνιο αλλά και το μαγνήσιο αντικαθιστούν τα κατιόντα σιδήρου για αυτό και ο χημικός τύπος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το συγκεκριμένο ορυκτό παίρνει αυτή την μορφή $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{TiO}_3$. Η χημική σύσταση αλλά και η δομή του ιλμενίτη μεταφράζεται σε σκληρότητα 5-6 στην κλίμακα Mohs (Θεοδωρίκας Σ., 2017). Η πυκνότητά του έχει υπολογιστεί στα 4,789 g/cm³ και οι παράμετροι των κελιών είναι $a = 5,08854(7) \text{ \AA}$, $c = 14,0924(3) \text{ \AA}$. Από τις διαστάσεις αυτές των αξόνων προκύπτει ότι ο λόγος $a:c < 1$ (1:2,769) (<https://www.mindat.org>).

2.3 Εμφάνιση

Τα πετρώματα που φέρουν ιλμενίτη είναι συχνά ο γάββρος, ο νορίτης ή ανορθοσίτης και οι πηγματιτικές φλέβες, ενώ όπως ήδη αναφέρθηκε η παρουσία του είναι σημαντική στη μαύρη άμμο (<https://geology.com>). Στην Ελλάδα απαντάται κυρίως σε ιζηματογενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Πιο συγκεκριμένα σε άμμους στην Αλεξανδρούπολη, στην Ουρανούπολη, στα λουτρά Ελευθερών Καβάλας, στο Γαλλικό Ποταμό, σε χλωριτικούς σχιστολίθους στο Σουφλί και στη Θάσο σε μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους (Θεοδωρίκας Σ., 2017).

Σε παγκόσμια κλίμακα εμφανίσεις είναι ευρέως διαδεδομένες στην τοποθεσία από όπου πήρε το όνομά του, τη λίμνη Ίλμεν στα όρη Ίλμεν, στα νότια τμήματα της Ουραλικής Οροσειράς, στη Ρωσία καθώς και στη Σουηδία. Επίσης σημαντικές ποσότητες εντοπίζονται σε αρκετές περιοχές της Γερμανίας στη Νορβηγία στο Πακιστάν, στον Καναδά, στη Φινλανδία τις ανατολικές ακτές της Αυστραλίας και της Βραζιλίας, στη Σρι Λάνκα, στην Κίνα, στην Ταϊλάνδη, στη Νότια Αφρική, στην Ινδία, στη Μαλαισία, στη Σιέρα Λεόνε και στην Κομητεία Όραντζ. Επίσης εντοπίζονται στην Κομητεία Έσσεξ της Νέας Υόρκης, στη Μασαχουσέτη, αρκετές τοποθεσίες στην Καλιφόρνια και κατά μήκος της ανατολικής ακτής των Ηνωμένων Πολιτειών (<https://cargohandbook.com>). Στο Σχήμα 2.4 φαίνονται αναλυτικά και οι χώρες που παράγουν ιλμενίτη για το έτος 2012. Για την μεγαλύτερη παραγωγή ιλμενίτη σύμφωνα με το σχήμα αυτό υπεύθυνη είναι η Νότια Αφρική (17%) ενώ η Αυστραλία συμβάλλει και αυτή σε μεγάλο βαθμό για την παραγωγή του (15%).



Σχήμα 2.4: Παγκόσμια παραγωγή ιλμενίτη για το έτος 2012 (Woodruff et al., 2017).

3. Ρουτίλιο

Το ρουτίλιο, είναι η πιο άφθονη από τις τρεις φυσικές μορφές διοξειδίου του τιτανίου. Σχηματίζει κόκκινους έως κοκκινωπούς καστανούς, σκληρούς, λαμπερούς μεταλλικούς, λεπτούς κρυστάλλους, που συχνά περιβάλλονται πλήρως από άλλα ορυκτά. Το ρουτίλιο είναι ένα εμπορικά σημαντικό ορυκτό τιτανίου, αν και το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του τιτανίου παράγεται από ιλμενίτη (<https://www.britannica.com>). Το όνομα "ρουτίλιο" προέρχεται από το λατινικό rutilus λόγω του βαθύ κόκκινου χρώματος που παρατηρείται σε ορισμένα δείγματα. Το ρουτίλιο μπορεί να είναι ημιδιαφανές ή αδιαφανές. Κιτρινωπά και καστανά χρώματα είναι επίσης πολύ κοινά (Meinhold, 2009). Είναι εξαιρετικά σταθερό στα περισσότερα γεωλογικά περιβάλλοντα, το οποίο εξηγεί την παρουσία του σε ένα ευρύ φάσμα πετρωμάτων και ως κοινό επουσιώδες ορυκτό (Woodruff et al., 2017).

Βρίσκεται σε πυριγενή, μεταμορφωμένα και ιζηματογενή πετρώματα σε όλο τον κόσμο. Το ρουτίλιο εμφανίζεται επίσης με τη μορφή βελονοειδών κρυστάλλων σε άλλα ορυκτά. Περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο ορυκτό, έχει μια τάση να αναπτύσσεται ως κρύσταλλος σε σχήμα πρίσματος μέσα σε άλλα ορυκτά. Τα μακρά πρίσματα του ρουτιλίου εμφανίζονται σε πολλά διαφορετικά ορυκτά πολύτιμων λίθων. Ο χαλαζίας, το κορούνδιο (ρουμπίνι και ζαφείρι), ο γρανάτης και ο ανδαλουσίτης είναι μερικά από τα πιο γνωστά (<https://geology.com>). Στο Σχήμα 3.1 διακρίνεται το παρασιτικό φαινόμενο ανάπτυξης του ρουτιλίου μέσα σε ένα χαλαζία, όπου παρατηρείται η βελονοειδής μορφή του.



Σχήμα 3.1: Κρύσταλλος χαλαζία μέσα στον οποίο έχουν αναπτυχθεί βελόνες ρουτιλίου (<https://geology.com>).

Μερικές φορές αυτές οι βελόνες είναι χονδροειδείς και σαφώς ορατές μέσα στο πετράδι, όπως σε πολλά δείγματα ρουτιλιωμένου χαλαζία. Αυτές οι βελόνες παράγουν ελκυστικά και ενδιαφέροντα πετράδια όταν έχουν καλαίσθητο χρώμα και διάταξη. Σε ορισμένους πολύτιμους λίθους, όπως το ρουμπίνι και το ζαφείρι, οι αντανάκλασεις του φωτός από ένα δίκτυο λεπτών κρυστάλλων ρουτιλίου μέσα σε ένα σωστά κομμένο cabochon (ειδικά διαμορφωμένο κρύσταλλο) θα παράγουν ένα όμορφο "αστέρι" φωτός στην επιφάνεια του πολύτιμου λίθου. Ρουμπίνια και ζαφείρια με αυτά τα αστέρια είναι γνωστά στο εμπόριο ως «φαινόμενοι πολύτιμοι λίθοι», και το φαινόμενο του αστεριού είναι γνωστό ως «αστερισμός». Σε άλλους πολύτιμους λίθους, μια κατεύθυνση παράλληλων κρυστάλλων θα σχηματίσει μια γραμμή φωτός στην επιφάνειά του γνωστή ως "μάτι της γάτας". Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως "chatoyance" και οι πολύτιμοι λίθοι που παρουσιάζουν αυτό το φαινόμενο λέγεται ότι είναι "chatoyant". Ο πιο γνωστός πολύτιμος λίθος που εμφανίζει το φαινόμενο "chatoyance" είναι η χρυσοβήρυλλος (<https://geology.com>). Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζονται οι 2 αυτές μορφές ανάπτυξης του. (α) το αστέρι της Ινδίας (ζαφείρι, που βρέθηκε στη Σρι Λάνκα) και (β) χαλαζίας που εμφανίζει το φαινόμενο του ματιού της γάτας και βρέθηκε στη Βραζιλία.



Σχήμα 3.2: (α) Αστέρι της Ινδίας, από τη Σρι Λάνκα, (β) χαλαζίας με ρουτίλιο που εμφανίζει το φαινόμενο «μάτι της γάτας» (<https://geology.com>).

Το ρουτίλιο είναι ένα σημαντικό οικονομικά ορυκτό λόγω της χρήσης του στην παραγωγή λευκών χρωστικών διοξειδίου του τιτανίου, που αποτελούν συστατικά σε

προϊόντα της καθημερινής μας ζωής όπως χρώμα, χαρτί, πλαστικά, οδοντόκρεμα και αντηλιακή κρέμα (Meinhold, 2009). Το οξείδιο του τιτανίου είναι επίσης μη τοξικό και χημικά σταθερό. Αυτές οι ιδιότητες του επιτρέπουν να χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε τρόφιμα, καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα (<https://geology.com>). Εμφανίζει σκληρότητα 6 - 6,5 στην κλίμακα Mohs δηλαδή είναι πιο σκληρό ορυκτό συγκριτικά με τον ιλμενίτη (<http://webmineral.com>).

Είναι πολύμορφο με τον ανατάση και τον βρουκίτη. Μοιράζονται τον ίδιο χημικό τύπο, TiO_2 (διοξείδιο του τιτανίου), αλλά έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή και άλλες γεωλογικές ιδιότητες. Τα ρουτίλια έχουν μεγαλύτερη σκληρότητα και τιμές ειδικού βάρους από τους ανατάσεις και τους βρουκίτες (<https://www.gemsociety.org>). Τελειώνοντας, το ειδικό βάρος (specific gravity: sg) του ρουτιλίου ποικίλλει σε σχέση με τα ιχνοστοιχεία του. Έτσι αν περιέχει σίδηρο (Fe) το ειδικό βάρος κυμαίνεται από 4,2 μέχρι 4,4, ενώ περιέχει νιόβιο (Nb) και ταντάλιο (Ta) το ειδικό βάρος παίρνει τιμές από 4,2 μέχρι 5,6 (<https://www.gemsociety.org>). Η παρουσία ιχνοστοιχείων εξαρτάται εν μέρει από τη διαθεσιμότητα αυτών των συστατικών κατά τον σχηματισμό ρουτιλίου (Woodruff et al., 2017).

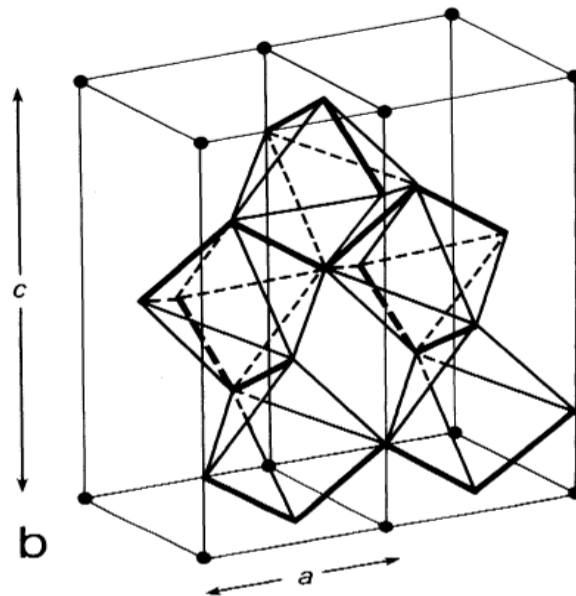
3.1 Πολύμορφα

Ανατάσης

Ο ανατάσης είναι ένα από τα 3 πολύμορφα του TiO_2 . Συναντάται ως σκληρός, λαμπερός κρύσταλλος τετραγωνικής συμμετρίας και ποικίλων χρωμάτων σε φλέβες σε πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα και συνήθως σε κλαστικές αποθέσεις (<https://www.britannica.com>). Εμφανίζει σκληρότητα 5,5 - 6 στη κλίμακα Mohs ενώ το ειδικό του βάρος κυμαίνεται από 3,79 - 3,97. Ονομάστηκε το 1801 από τον Rene Just Haüy από τον ελληνικό όρο ανάταση ("anataxis") δηλαδή "επέκταση", γιατί το μήκος των πυραμιδικών όψεων είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τις βάσεις τους από ό,τι σε πολλά άλλα τετραγωνικά ορυκτά (<https://www.mindat.org>).

Η αξονική αναλογία $c:a > 1$ και τα στοιχεία O - Ti - O βρίσκονται παράλληλα στο [001]. Υπάρχουν τέσσερα ψευδομόρια TiO_2 ανά κυψελίδα. Σε αυτή τη δομή, παραμορφωμένα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις άκρες O-O, δύο στην κορυφή και δύο

στη δεξιά γωνία στο κάτω μέρος του οκτάεδρου. Το οκτάεδρο οριοθετεί έτσι ένα τρισδιάστατο δίκτυο, παρά αλυσίδες όπως στο ρουτίλιο. Σε αντίθεση με το ρουτίλιο, το πλαίσιο του οξυγόνου προσεγγίζει το κυβικό σχήμα (Milnes and Fitzpatrick, 1989). Στο Σχήμα 3.3 φαίνεται η δομή του ανατάση και μπορεί να διακριθεί το πλέγμα που σχηματίζεται από την ένωση των ιόντων με τον τρόπο που περιγράφηκε.



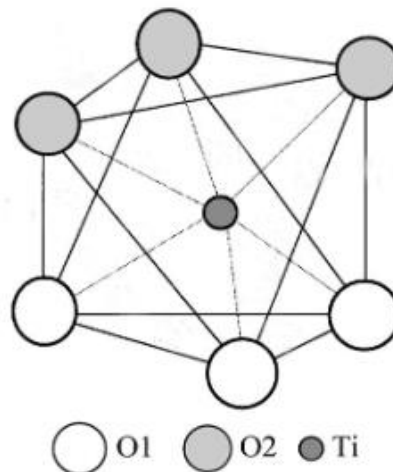
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της δομής του ανατάση (Milnes and Fitzpatrick, 1989).

Βρουκίτης

Από την άλλη ο βρουκίτης εμφανίζεται συνήθως ως καστανός, μεταλλικός κρύσταλλος σε φλέβες σε πετρώματα όπως ο γνεύσιος και ο σχιστόλιθος. Βρίσκεται επίσης σε προσχωματικά κοιτάσματα και, σπανιότερα, σε ζώνες μεταμόρφωσης επαφής. Ο βρουκίτης σχηματίζει κρυστάλλους που ανήκουν στο ορθορομβικό σύστημα (<https://www.britannica.com>).

Η δομή αποτελείται από παραμορφωμένα οκτάεδρα, το καθένα με ένα άτομο τιτανίου στο κέντρο του και άτομα οξυγόνου στις γωνίες του. Τα οκτάεδρα μοιράζονται τρεις ακμές με γειτονικά οκτάεδρα σχηματίζοντας ρομβοεδρική δομή. Τα μήκη των δεσμών μεταξύ του τιτανίου και του οξυγόνου είναι όλα διαφορετικά. Τα άτομα οξυγόνου στο οκτάεδρο κατανέμονται στις δύο όψεις σχεδόν κάθετες στη διεύθυνση (100). Η μία όψη έχει άτομα οξυγόνου τύπου O1. Η άλλη, άτομα οξυγόνου τύπου O2. Κάθε οκτάεδρο μοιράζεται τρεις ακμές: η μία από αυτές καθορίζει την κατανομή των

κρυστάλλων κατά μήκος της κατεύθυνσης (100), και οι άλλες δύο καθορίζουν την κατανομή κατά μήκος της κατεύθυνσης (001) (Di Paola et al., 2013). Στο Σχήμα 3.4 δίνεται η κατανομή και η σύνδεση των ιόντων στον κρύσταλλο.



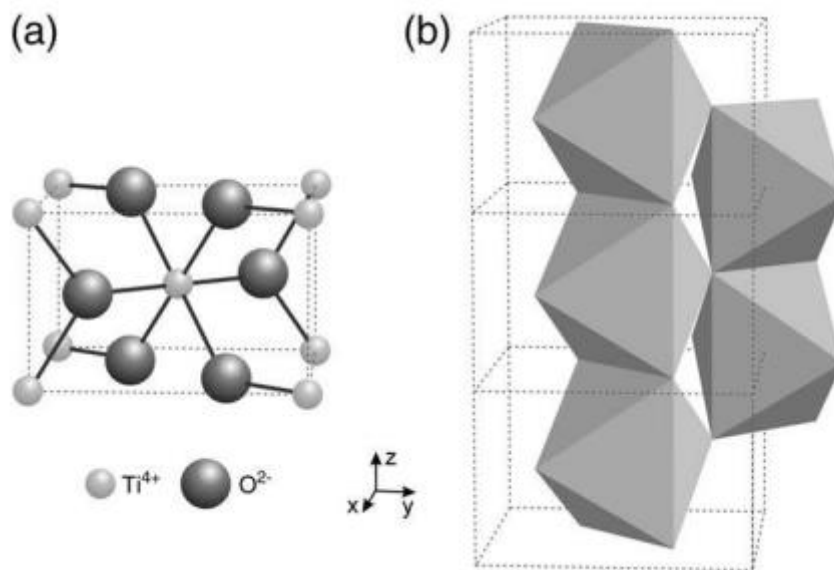
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του βρουκίτη (Di Paola et al., 2013).

3.2 Δομή

Το σύστημα κρυστάλλωσης του ρουτίλιου είναι το τετραγωνικό και τα στοιχεία συμμετρίας που το χαρακτηρίζουν είναι $4/m\ 2/m\ 2/m$ ή $4/mmm$. Η ομάδα συμμετρίας χώρου είναι $P4_2/mnm$ ενώ η μορφή των κρυστάλλων είναι πρισματική ή πολλές φορές μπορεί να είναι τετραγωνική αμφιπυραμίδα. Υπάρχει η πιθανότητα εμφάνισης τριδυμίας κατά (011) (Θεοδωρίκας Σ., 2017). Η δομή του αμιγούς ρουτίλιου περιγράφεται ως εξής: σε κάθε κυψελίδα κάθε ιόν Ti^{4+} περιβάλλεται από έξι οξυγόνα στις γωνίες ενός ελαφρώς παραμορφωμένου, κανονικού οκτάεδρου ενώ κάθε οξυγόνο που περιβάλλεται από τρία ιόντα Ti^{4+} βρίσκεται σε ένα επίπεδο στις γωνίες ενός περίπου ισόπλευρου τριγώνου. Στην πραγματικότητα το ρουτίλιο συνήθως περιέχει διάφορα ιχνοστοιχεία όπως Nb, V και Fe όπως έχει ήδη αναφερθεί (Meinhold, 2009). Οι διαστάσεις της κυψελίδας του αμιγούς ρουτίλιου είναι $a = 4,593 \text{ \AA}$ και $c = 2,959 \text{ \AA}$ (Θεοδωρίκας Σ., 2017).

Σε συνέχεια λοιπόν όσων έχουν ειπωθεί η δομή του κρυστάλλου δίνεται στο Σχήμα 3.5. Πιο συγκεκριμένα στο Σχήμα 3.5(a) φαίνεται η διάταξη των ιόντων του

οξυγόνου και του τιτανίου και στο Σχήμα 3.5(b) φαίνεται η πολυεδρική όψη της σύνδεσης των κυψελίδων για τον σχηματισμό του ορυκτού.



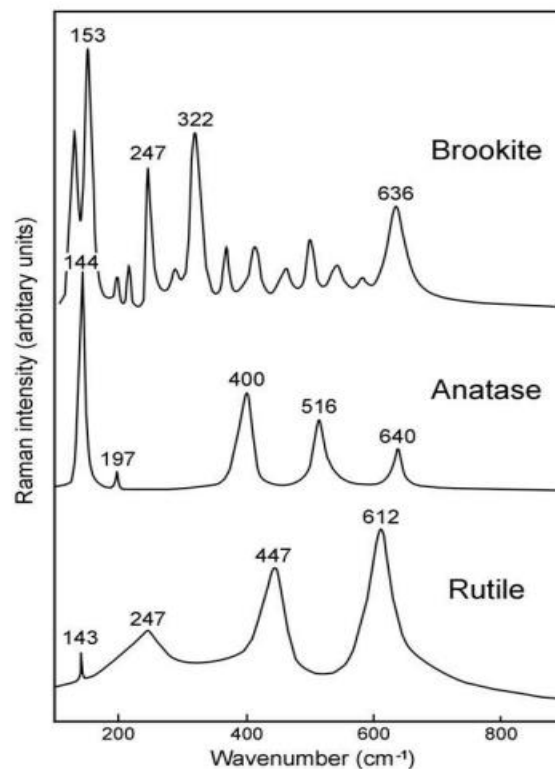
Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της δομής του ρουτίλιου (Meinhold, 2009).

3.3 Χημική σύσταση

Τα χημικά συστατικά του ορυκτού αυτού είναι το τιτάνιο και το οξυγόνο. Αυτά συναντώνται με αναλογία 60% Ti και 40% O. Όπως ήδη έχει αναφερθεί το TiO₂ είναι πολύμορφο (τρίμορφο), με το ρουτίλιο και τον ανατάση να κρυσταλλώνονται στο τετραγωνικό σύστημα και έχουν ομάδα συμμετρίας χώρου (I4₁/amd) και τον βρουκίτη που κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα και έχει ομάδα συμμετρίας χώρου (Pbca) (Θεοδωρίκας Σ., 2017).

Επειδή τα ορυκτά πολύμορφα του TiO₂ δεν μπορούν να διακριθούν από τη χημική τους σύσταση άλλες μέθοδοι αναγνώρισης, όπως περίθλαση ακτίνων X και μικροσκοπία ανακλώμενου φωτός πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Η πιο αξιόπιστη τεχνική για την αναγνώριση ορυκτών πολύμορφων είναι η φασματοσκοπία Raman. Το ρουτίλιο αναγνωρίζεται από ζώνες με μήκη κύματος 143, 247, 447 και 612 cm⁻¹, ενώ ο ανατάσης από μπάντες με μήκη κύματος 144, 197, 400, 516 και 640 cm⁻¹. Οι βρουκίτες χαρακτηρίζονται από πολλές μπάντες. Οι κύριες μπάντες εντοπίζονται στα

μήκη κύματος 153, 247, 322 και 636 cm^{-1} . Στο παρακάτω Σχήμα 3.6 διακρίνονται οι μπάντες στις οποίες γίνεται η αναγνώριση του κάθε ορυκτού (Meinhold, 2009).



Σχήμα 3.6: Φάσματα Raman των πολυμόρφων TiO_2 (Meinhold, 2009).

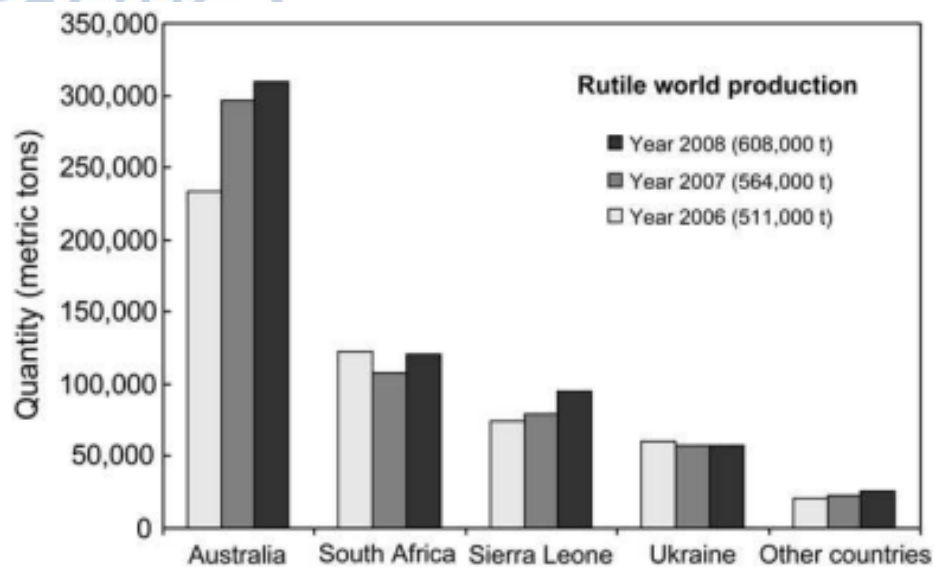
Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να προσδιοριστεί η ύπαρξη βρουκίτη μέσα στο πέτρωμα λόγω της περίπλοκης φασματικής του απόκρισης σε σχέση με άλλα πολύμορφα TiO_2 , όπως για παράδειγμα ο ανατάσης που χαρακτηρίζεται από απλούστερη απόκριση λόγω ανώτερης κρυσταλλικής συμμετρίας (Di Paola et al., 2013).

3.4 Εμφάνιση

Το ρουτίλιο εμφανίζεται ως επουσιώδες ορυκτό σε πλουτωνικά πυριγενή πετρώματα όπως ο γρανίτης και σε πυριγενή πετρώματα μεγάλου βάθους όπως ο περιδοτίτης και ο λαμπροίτης (<https://geology.com>). Στα μεταμορφωμένα πετρώματα,

το ρουτίλιο σχηματίζεται κυρίως σε υψηλού και μέσου βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα αλλά μπορεί επίσης να σχηματιστεί και σε χαμηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα. Τέτοια πετρώματα είναι ο γνεύσιος, ο σχιστόλιθος και ο εκλογίτης (Meinhold, 2009). Καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι ρουτιλίου βρίσκονται μερικές φορές στον πηγματίτη και σε ζώνες μεταμόρφωσης επαφής. Επιπλέον, μαζί με μια σειρά από άλλα μεταλλεύματα, εξορύσσεται από ιζηματογενή κοιτάσματα γνωστά ως «βαριά ορυκτή άμμος». (<https://geology.com>). Τα μεγαλύτερα ιζηματογενή κοιτάσματα ρουτιλίου στον κόσμο και το μεγαλύτερο ορυχείο ρουτιλίου βρίσκονται και τα δύο στη Σιέρα Λεόνε. Άλλα κοιτάσματα ρουτιλίου στην Αφρική εμφανίζονται στο Καμερούν, στη Γκάμπια, στη Γουινέα, στην Κένυα, στο Μαλάουι και στη Νότια Αφρική. Προσχωματικές αποθέσεις ρουτιλίου εμφανίζονται επίσης στην Αυστραλία, την Ινδία, την Κεϋλάνη και τις Η.Π.Α (Meinhold, 2009). Στην Ελλάδα το συναντάμε στους γρανίτες ως επουσιώδες ορυκτό καθώς και σε μεταμορφωμένα πετρώματα, στη σμύριδα Νάξου και σε άμμους σύμφωνα με τον Θεοδορίκα (2017).

Τα παγκόσμια αποθέματα ρουτιλίου υπολογίζεται ότι ανέρχονται στους 45 εκατομμύρια τόνους και τα αποθέματα ιλμενίτη στους 680 εκατομμύρια τόνους, με τον ιλμενίτη να καλύπτει το 92% των παγκόσμιων αναγκών σε ορυκτά του τιτανίου (Meinhold, 2009). Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.7) δίνεται η κατανομή της παραγωγής ρουτιλίου ανά χώρα για 3 έτη (2006-2008).



Σχήμα 3.7: Παγκόσμια παραγωγή του ρουτιλίου ανά χώρα για την περίοδο 2006-2008 (Meinhold, 2009).

4. Τιτανίτης

Ο τιτανίτης (CaTiSiO_5) αποτελεί νησοπυριτικό ορυκτό του ασβεστίου και του τιτανίου (<https://www.rmag.org/>). Αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τον Marc August Pictet το 1787 ως μια 'νέα ορυκτή ουσία' και περιγράφηκε από τον Martin Klaproth το 1795, ο οποίος του έδωσε το όνομα 'τιτανίτης' λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε τιτάνιο. Το 1801, ο René Just Haüy χαρακτήρισε το ορυκτό με τον όρο 'σφήνα' λόγω των χαρακτηριστικών σφηνοειδών κρυστάλλων του που συχνά εμφανίζονται σε λεπτές τομές (Brooks, 2019). Το 1982, η Διεθνής Ορυκτολογική Εταιρεία (International Mineralogical Association: IMA) συνέστησε την επίσημη χρήση της ονομασίας 'τιτανίτης'. Παρά την υποτίμηση του όρου, η σφήνα (Σχήμα 4.1) εξακολουθεί να είναι μια άτυπη ονομασία μεταξύ των γεωεπιστημόνων και συναντάται συχνά στο εμπόριο πολύτιμων λίθων και ορυκτών (Kohn, 2017).



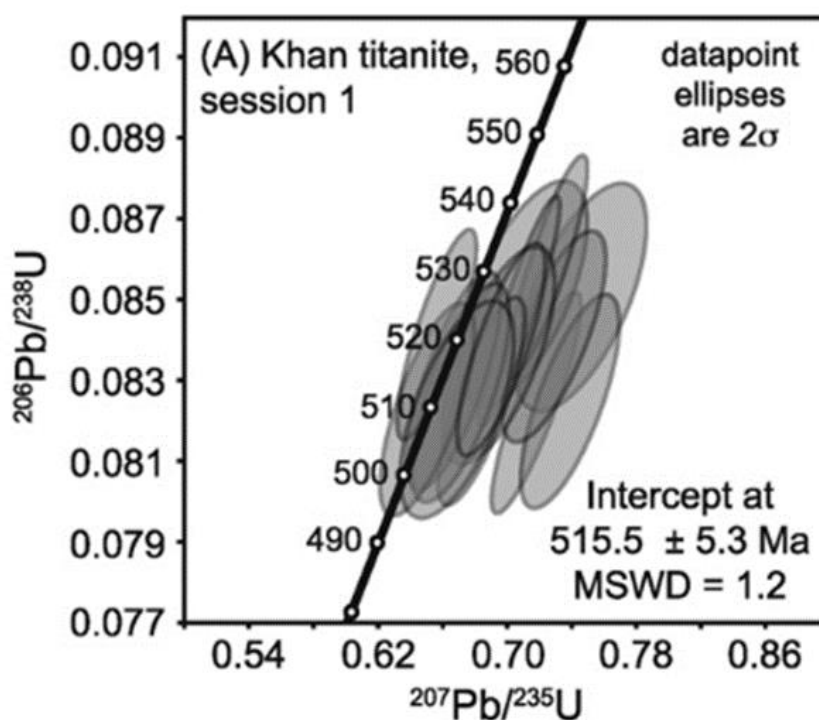
Σχήμα 4.1: Χρωμούχος Σφήνα με εξαιρετική λαμπρότητα (<https://www.arkraregems.com/>).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο τιτανίτης είναι μείζονος σημασίας πηγή τιτανίου στο γεωχημικό κύκλο ωστόσο, τα κοιτάσματα που είναι πλούσια σε τιτανίτη σπανίζουν. Εκτός από αυτό, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης διπλοθλαστικότητάς του δύναται να δώσει λαμπρούς κρυστάλλους οι οποίοι σε συνδυασμό με τα φωτεινά χρώματα συγκαταλέγονται σε πολύτιμες ποικιλίες. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής του σκληρότητας δε προτιμάται συνήθως, στη κοσμηματοποιία. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο τιτανίτης είναι ένα από τα ελάχιστα ορυκτά που διαθέτουν μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από το διαμάντι (<https://www.rmag.org/>). Επιπλέον, η μεταβολή της χημικής του σύστασης σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο σχηματισμού του επομένως, ο τιτανίτης χρησιμοποιείται με επιτυχία ως γεωθερμόμετρο, ως δείκτης αποσάθρωσης ή ως δείκτης διεργασιών μαγματικής κρυστάλλωσης. Παρά τις προφανείς δυνατότητες που απορρέουν από αυτά τα χαρακτηριστικά, η χρήση του στις γεωλογικές έρευνες είναι σπάνια. Ταυτόχρονα, ορισμένες επιτυχημένες εφαρμογές σχετίζονται με κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού, ειδικότερα με την αξιολόγηση πλουτωνιτών για πιθανή μελλοντική εκμετάλλευση. Υπάρχει αυξημένη ζήτηση για την ανάπτυξη νέων μεθόδων ανίχνευσης κοιτασμάτων, ιδιαίτερα στα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων (volcanogenic massive sulfide: VMS). Καθώς ο τιτανίτης εμφανίζεται σε πετρώματα του ωκεάνιου φλοιού, μπορεί να έχει τη δυνατότητα να αποτελέσει ένδειξη των κοιτασμάτων VMS τύπου Κύπρου (Kiss and Zaccarini, 2020).

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά του τιτανίτη είναι η χρήση του ως γεωθερμοβαρόμετρο. Ειδικότερα, θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό καθώς διατηρεί πληροφορίες πολλαπλών γεγονότων στο υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών (~600°C έως 1000°C). Το 2006, οι Hayden, Watson και Wark διαπίστωσαν ότι η σχετική συγκέντρωση του Zr^{4+} στον συνθετικό και φυσικό τιτανίτη σχετίζεται συστηματικά με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Από αυτή την εργασία, το θερμοβαρόμετρο «ζirkονίου-τιτανίτη» έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που βρίσκει εφαρμογή σε μια μεγάλη ποικιλία πετρωμάτων και γεωτεκτονικών περιβαλλόντων. Εκτός από τη γεωθερμοβαρομετρία, ο τιτανίτης χρησιμοποιείται και στις γεωχρονολογήσεις. Πιο συγκεκριμένα, για την γεωχρονολόγηση του U-Pb καθώς, είναι ευρέως διαδεδομένος, ενσωματώνει ουράνιο στο κρυσταλλικό του πλέγμα (το οποίο αντικαθιστά το Ca^{2+}) και έχει υψηλή θερμοκρασία κλεισίματος για το μόλυβδο. Η ανάπτυξη του τιτανίτη ως γεωχρονόμετρο ολοκληρώθηκε για πρώτη φορά από τους Tilton και Grunenfelter το 1968. Από τότε,

ο τιτανίτης έχει χρησιμοποιηθεί πολλάκις στη χρονολόγηση πολλών πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων σε ποικίλα ορογενετικά περιβάλλοντα. Από τις πρώιμες εργασίες χρονολόγησης των τιτανιτών προέκυψε ότι η διάχυση του μολύβδου είναι υψηλή (πάνω από 600°C), υποδηλώνοντας έτσι ότι οι χρονολογήσεις τιτανιτών αντικατοπτρίζουν τα γεγονότα ψύξης και όχι κρυστάλλωσης. Πιο πρόσφατες εργασίες δείχνουν ότι η διάχυση Pb στον τιτανίτη είναι 2-4 τάξεις μεγέθους πιο αργή από προηγούμενες εκτιμήσεις, κάτι το οποίο δείχνει ότι ο τιτανίτης δύναται να αποθηκεύει πληροφορίες των διαφόρων διαδικασιών και από το μέσο τμήμα του φλοιού (ψύξη και κρυστάλλωση) (<https://www.rmag.org/>).

Στο Σχήμα 4.2 φαίνονται τα αποτελέσματα γεωχρονολόγησης ενός δείγματος τιτανίτη, η ηλικία του οποίου υπολογίζεται στα $515,5 \pm 5,3$ εκατομμύρια χρόνια με τη βοήθεια ισοτόπων του Pb-U.



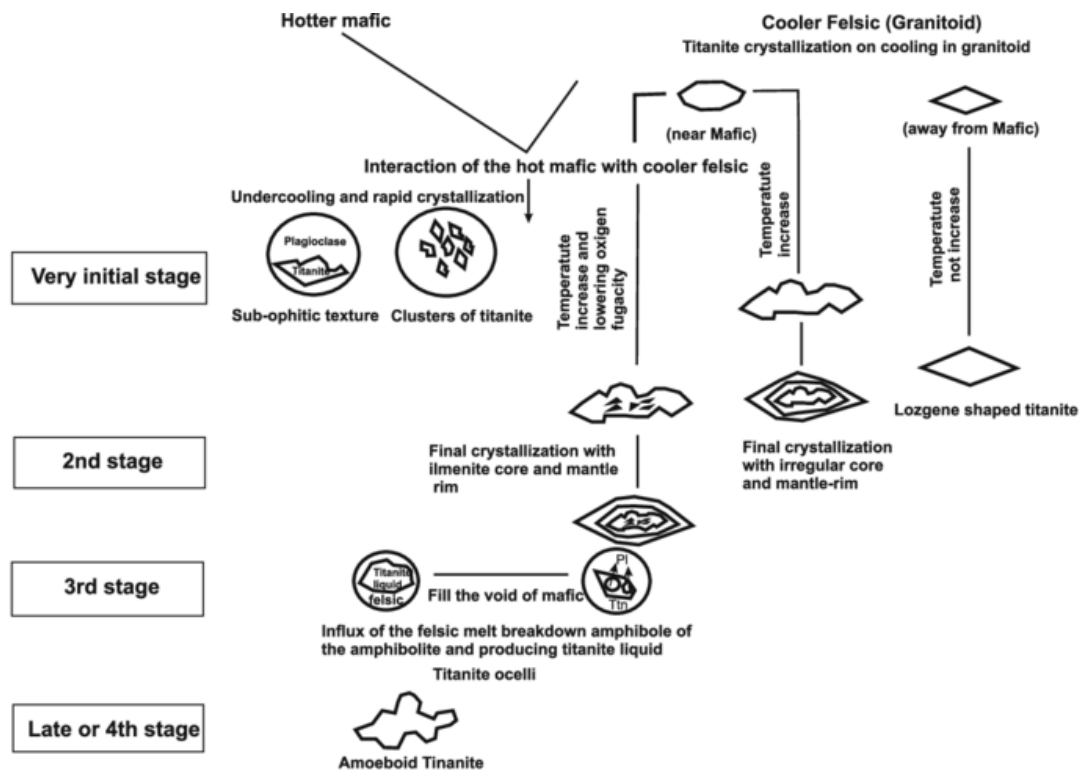
Σχήμα 4.2: Γεωχρονολόγηση τιτανίτη με ισότοπα $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Spandler et al., 2016).

Ο τιτανίτης κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με στοιχεία συμμετρίας (2/m) και ομάδα συμμετρίας χώρου $P 2_1/a$. Οι κρύσταλλοί του είναι επιμήκεις πρισματικοί/πλακώδεις, αλλοτριόμορφοι ή χαρακτηριστικά σφηνοειδείς ενώ, πολύ συχνά παρουσιάζουν διδυμία επαφής κατά (100) (<https://www.mindat.org>). Οι χαρακτηριστικοί σφηνοειδείς κρύσταλλοι του παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3: Η χαρακτηριστική σφηνοειδής εμφάνιση του τιτανίτη σε δείγμα από λατομείο της Γερμανίας (<https://www.mindat.org>).

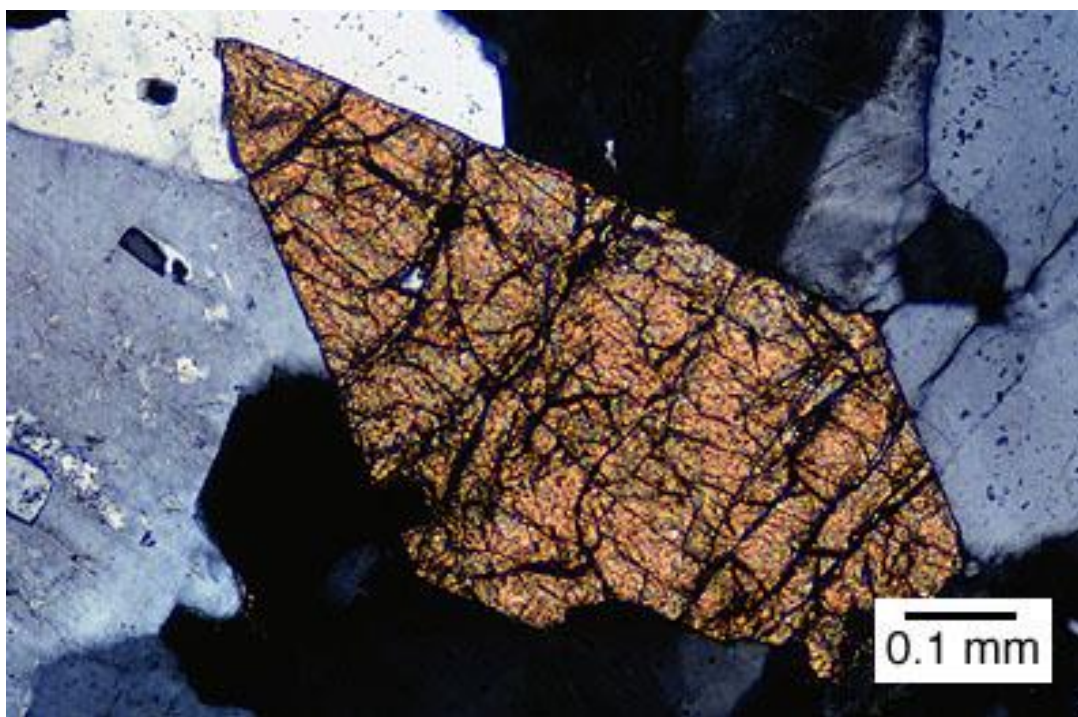
Από την άλλη στο Σχήμα 4.4 διακρίνονται οι διάφορες διεργασίες που επιτελούνται ώστε τελικά να σχηματιστούν διαφορετικές μορφές κρυστάλλων. Όπως φαίνεται στο σχήμα υπάρχουν στάδια κρυστάλλωσης και το είδος του κρυστάλλου που θα προκύψει εξαρτάται από την θερμοκρασία την σύσταση των μαγμάτων από τα οποία προέρχονται (αν είναι όξινα ή βασικά) και τον ρυθμό ψύξης και κρυστάλλωσης του μάγματος.



Σχήμα 4.4: Οι διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές τιτανίτη που προκύπτουν ανάλογα με τις διεργασίες εξέλιξης του μάγματος (Deb and Mallik, 2022).

Ο τιτανίτης έχει σκληρότητα 5 έως 5½ στην κλίμακα Mohs και διακριτό σχισμό κατά {110}. Είναι δηλαδή και αυτός λιγότερο σκληρός από τον ιλμενίτη. Τα αξονικά μήκη του τιτανίτη είναι $a = 6,56\text{\AA}$, $b = 8,72\text{\AA}$ και $c = 7,44\text{\AA}$ καταλήγοντας σε αξονική αναλογία ($a:b:c$) 0,752 : 1 : 0,853. Η γωνία β (μεταξύ των κρυσταλλογραφικών αξόνων a και c) είναι 119,43°, δίνοντας στον τιτανίτη τη “κεκλιμένη” εμφάνιση των ρομβόμορφων κρυστάλλων του. Ο τιτανίτης είναι συνήθως καστανός, αλλά μπορεί να είναι κίτρινος, πράσινος ή τεφρός και έχει ρητινώδη, έντονα υαλώδη ή αδαμάντινη λάμψη. Διακρίνεται εύκολα από όμοια ορυκτά με τη βοήθεια της σκληρότητας: είναι σκληρότερος από τον σφαλερίτη και πιο μαλακός από τον σταυρόλιθο. Έχει πολύ χαρακτηριστικές οπτικές ιδιότητες: υψηλή διπλοθλαστικότητα (2,0) και δείκτη διάθλασης (1,3). Όταν παρατηρείται σε λεπτή τομή κάτω από πολωμένο φως, ο τιτανίτης είναι εύκολα ορατός λόγω του πολύ μεγάλου θετικού αναγλύφου του. Η υψηλή διπλοθλαστικότητα καλύπτει τα πολύ υψηλά χρώματα πολώσεως με

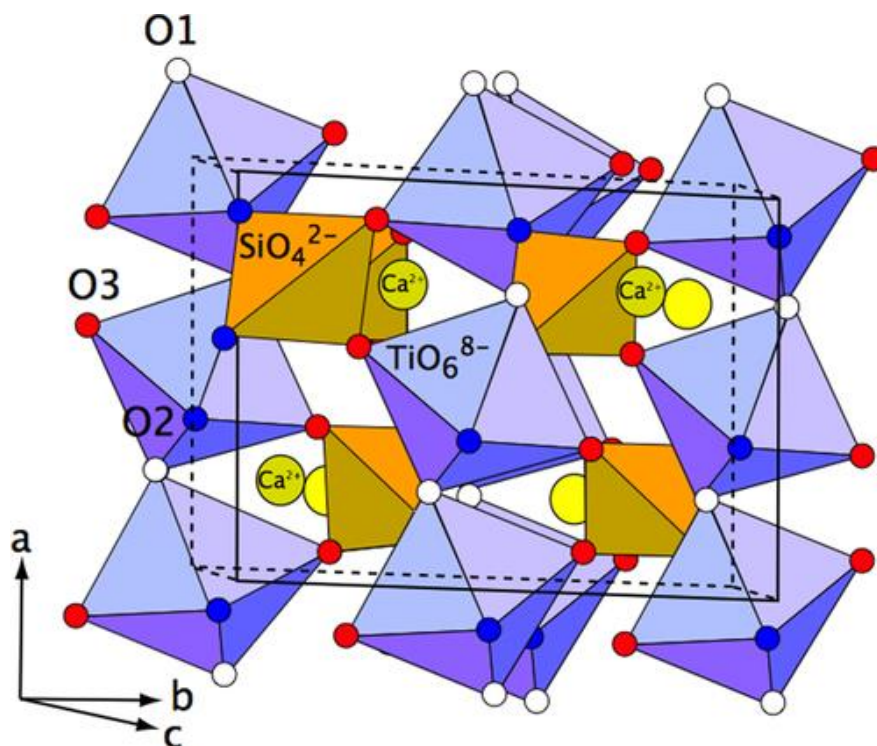
αποτέλεσμα η εικόνα του με παράλληλα και διασταυρωμένα Nicols να είναι παρόμοια (<https://www.rmag.org/>). Η μικροσκοπική εικόνα του με διασταυρωμένα Nicols μέσα σε ένα πέτρωμα συνηίτη φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 4.5, όπου διακρίνεται η χαρακτηριστική μορφή του κρυστάλλου.



Σχήμα 4.5: Μικροσκοπική εικόνα από δείγμα συνηίτη με πολωτή και αναλυτή (www.geolab.unc.edu).

Το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από οκτάεδρα TiO_6^{8-} τα οποία δημιουργούν αλυσίδες παράλληλες με τον x-άξονα του κρυστάλλου και συνδέονται με ανεξάρτητα τετράεδρα SiO_4 (μοιράζοντας έτσι τα 4 οξυγόνα από τα οκτάεδρα TiO_6). Αποτέλεσμα αυτού είναι ένα πλαίσιο $[\text{TiOSi}_4]^{2-}$ με μεγάλα διάκενα τα οποία εγκλωβίζουν τα κατιόντα Ca^{2+} . Τα 20 άτομα οξυγόνου καταλαμβάνουν 3 διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6, ωστόσο ένα σε κάθε περίπτωση μένει ελεύθερο για να ενωθεί με άλλα ιόντα ή να αντικατασταθεί από (OH^- , F). Το πλέγμα μπορεί να διαταραχθεί από ραδιενέργεια, συχνά από ουράνιο, το οποίο εσωκλείεται στον κρύσταλλο ωστόσο, θέρμανση στους 800 βαθμούς Κελσίου μπορεί να το επαναφέρει σε ισορροπία (Brooks, 2019). Αντικατάσταση του Ti^{4+} στη δομή του τιτανίτη μπορεί να προκύψει από Nb^{5+} , Ta^{5+} αλλά και από Al^{3+} και Fe^{3+} ενώ, του Ca^{2+} από σπάνιες γαίες όπως το ουράνιο, το θόριο και το μαγγάνιο (Σολδάτος και Χριστοφίδης, 2011). Στη πραγματικότητα, η ομάδα του τιτανίτη συνίσταται από 3

μέλη: $\text{CaTi}(\text{SiO}_5)$ - $\text{CaAl}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ - $\text{CaAl}(\text{SiO}_4)(\text{F})$ και όλες οι εκδοχές του στη φύση (ιδιαίτερα οι μεταμορφικές) περιέχουν σημαντικές ποσότητες Al. Το (OH) υπερτερεί σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες ενώ, το (F) σε υψηλές (Brooks, 2019).



Σχήμα 4.6: Η εσωτερική δομή του τιτανίτη (Brooks, 2019).

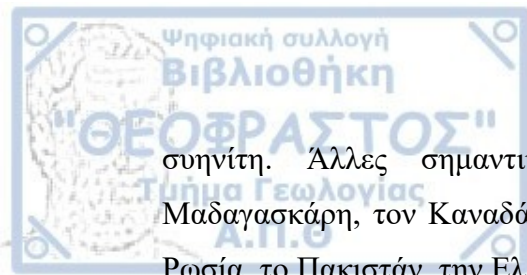
4.2 Χημική σύσταση

Η ορυκτοχημεία του τιτανίτη είναι πιο πολύπλοκη από τα άλλα ορυκτά του τιτανίου. Ο ακριβής χημικός τύπος του είναι $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)(\text{O},\text{OH},\text{F})$ (Brooks, 2019). Κύριο χημικό στοιχείο του είναι το οξυγόνο και ακολουθούν το ασβέστιο, το τιτάνιο το πυρίτιο και σε μικρότερα ποσοστά συναντώνται το αργίλιο, ο σίδηρος, το φθόριο και άλλα ιχνοστοιχεία (La, Ce, Pr, Nd, Sm). Πιο αναλυτικά τα στοιχεία απαντώνται στα εξής ποσοστά : 39,64 % O, 19,25 % Ca, 18,16 % Ti, 14,20 % Si, 2,73 % Al, 1,41 % Fe, 0,96 % F, 3,64 % REE. Αν θελήσουμε λοιπόν να αναλύσουμε τη σύστασή του σε οξείδια προκύπτει ότι το οξείδιο του ασβεστίου συμμετέχει με ποσοστό 26,94 % μέσα στο ορυκτό, το διοξείδιο του τιτανίου με ποσοστό 30,29 %, τα οξείδια του σιδήρου με ποσοστό 2,02 %, το διοξείδιο του πυριτίου με 30,38 % και τα οξείδια του αργιλίου, του φθορίου και των σπάνιων γαιών με ποσοστά 5,16 %, 0,96 % και 4,25 %, αντίστοιχα. Το μοριακό του βάρος ξεπερνά αυτό του ιλμενίτη κατά πολύ καθώς

υπολογίζεται ότι είναι 197,76 g. Τέλος η μέση πυκνότητά του έχει υπολογιστεί στα 3,48g/cm³ (<http://webmineral.com>).

4.3 Εμφάνιση

Ο τιτανίτης εμφανίζεται συχνά ως επουσιώδες ορυκτό σε ένα μεγάλο εύρος πυριγενών πετρωμάτων ιδίως σε αυτά με ενδιάμεση ή όξινη σύσταση (διορίτης, συηνίτης, νεφελινικός συηνίτης, γρανίτης) όπου και αποτελεί την κύρια πηγή τιτανίου. Βρίσκεται επίσης σε πηγματίτες και σε μεταμορφωμένα πετρώματα εμπλουτισμένα σε Ti και Ca, συμπεριλαμβανομένων των γνευσίων, των μεταβασάλτων, των χλωριούχων σχιστολίθων, των μαρμάρων, των ζωνών μεταμόρφωσης επαφής και των πυροξενιτών (<https://www.rmag.org/>). Ο τιτανίτης βρίσκεται συχνά σε εξελιγμένα γαββροειδή πετρώματα, συμπεριλαμβανομένου του αμφιβολιτικού γάββρου, του γαββρο-νορίτη, του ολιβινούχου γάββρου, του τροκτόλιθου, του χαλαζιακού διοριτικού, των τοναλιτικών φλεβών και των διαφόρων μετασωματικών ισοδυνάμων τους. Ως εκ τούτου, είναι ευρέως διαδεδομένο στον ωκεάνιο φλοιό. Η γεωχημεία των ιχνοστοιχείων του τιτανίτη στον ωκεάνιο φλοιό που σχηματίζεται με ποικίλους ρυθμούς εξάπλωσης, δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη κατανόηση των συνθηκών κρυστάλλωσης (σύσταση τήγματος, πίεση, θερμοκρασία και κατάσταση οξείδωσης), τις μετασωματικές αντιδράσεις και τη φύση των υδροθερμικών ρευστών στις μεσωκεάνειες ράχες (<https://ui.adsabs.harvard.edu/>). Άλλα ορυκτά που συνήθως συνδέονται με τον τιτανίτη περιλαμβάνουν τον αλβίτη, χλωρίτη, επίδοτο, απατίτη, αλλανίτη μαγνητίτη, ιλμενίτη, βιοτίτη, διοψίδιο, πυροξένο, αμφιβόλους, σκαπόλιθο και χαλαζία (<https://www.rmag.org/>). Η σταθερότητά του είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την πίεση, συναντάται ασταθής στην αμφιβολιτική φάση στους σχιστόλιθους και σταθερός στη γρανουλιτική φάση ενώ, στη γλαυκοφανιτική φάση αντικαθίσταται συχνά από ρουτίλιο. Λόγω του σχετικά μεγάλου ειδικού του βάρους (~3,5) μπορεί να βρεθεί συγκεντρωμένος ως αποσαθρωμένο υλικό σε αμμώδεις αποθέσεις μαζί με άλλα πολύτιμα ορυκτά όπως, ο ιλμενίτης, το ζirkόνιο και ο μοναζίτης τα οποία και είναι εκμεταλλεύσιμα ως πηγή τιτανίου και ζirkονίου σε χώρες όπως η Αυστραλία, η Ινδία και η Βραζιλία. Οι καλύτεροι κρύσταλλοι προέρχονται από υδροθερμικές φλέβες αλπικού τύπου (Brooks, 2019). Σημαντικές ποσότητες τιτανίτη βρίσκονται στη χερσόνησο Κολα της Ρωσίας, όπου εξορύσσεται τιτάνιο από νεφελινικό



συνήντη. Άλλες σημαντικές τοποθεσίες περιλαμβάνουν την Αυστρία, τη Μαδαγασκάρη, τον Καναδά, το Μεξικό, τη Βραζιλία, τη Σουηδία, τη Γερμανία, τη Ρωσία, το Πακιστάν, την Ελβετία, την Ιταλία και τη Νορβηγία. Στις ΗΠΑ, ο τιτανίτης βρίσκεται σε αφθονία στις πεδιάδες Adirondacks και Adirondack του Upstate New York, στο New Jersey και στο Riverside της Καλιφόρνια (<https://www.rmag.org/>).

Επίλογος-Συμπεράσματα

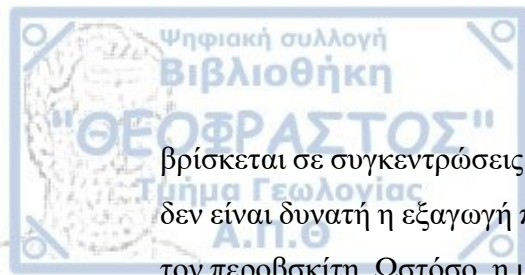
Το τιτάνιο βρίσκει εφαρμογή τόσο στην αεροπορική βιομηχανία όσο και στη βιοϊατρική. Ενδεικτικά λοιπόν αναφέρεται ότι η αεροπορική βιομηχανία είναι το κύριο πεδίο εφαρμογής των υλικών του τιτανίου, ιδιαίτερα στον κινητήρα και στα συστήματα ατράκτου όπου αποτελεί το 36% και 7% αντίστοιχα. Όσον αφορά τον τομέα της βιοϊατρικής η χρήση κραμάτων τιτανίου ως βιοϋλικά έχει αυξηθεί λόγω του μειωμένου συντελεστή ελαστικότητας τους, της καλής βιοσυμβατότητας τους, της εξαιρετικής αναλογίας αντοχής προς το βάρος τους και της ενισχυμένης αντοχής σε διάβρωση σε σύγκριση με το συμβατικό ανοξείδωτο χάλυβα και τα κράματα Co-Cr (Veiga et al., 2012).

Η βελτίωση της βιοσυμβατότητας μέσω της εξάλειψης πιθανών τοξικών στοιχείων όπως το Al και το V, και μειώνοντας το μέτρο ελαστικότητας σε μια τιμή παρόμοια με αυτή των οστών είναι από τα κύρια προβλήματα για την ανάπτυξη νέων κραμάτων τιτανίου για βιοϊατρικές εφαρμογές (Veiga et al., 2012).

Οι ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία που σχετίζονται με το τιτάνιο είναι ελάχιστες. Το τιτάνιο μπορεί να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα με κατάποση ή εισπνοή, αλλά το μεγαλύτερο μέρος του τιτανίου που προσλαμβάνεται αποβάλλεται χωρίς να απορροφάται. Εξαίρεση αποτελούν ορισμένες βιομηχανικές εκθέσεις εισπνοής σε υψηλές ποσότητες σκόνης κατά την επεξεργασία τιτανίου. Οι διεργασίες εξόρυξης σε μεταλλεύματα ιλμενίτη ή σε βαριές ορυκτές άμμους μπορεί να δημιουργήσουν μεγάλες ποσότητες αερομεταφερόμενης σκόνης και απαιτούνται μέτρα ελέγχου για τη μείωση της έκθεσης των εργαζομένων (Woodruff et al., 2017).

Πρόσφατα ευρήματα υποδηλώνουν ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 , που συνήθως ορίζονται ως σωματίδια που είναι μικρότερα από 100 νανόμετρα σε τουλάχιστον δύο διαστάσεις, μπορεί να είναι τοξικά για ορισμένους υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς. Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιούνται σε μια σειρά προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων αντηλιακών, καλλυντικών, χρωμάτων και οικοδομικών υλικών και έχει αποδειχθεί ότι συμπεριφέρονται διαφορετικά στο περιβάλλον από τα μεγαλύτερα σωματίδια της ίδιας σύστασης. Επειδή οι εφαρμογές για νανοσωματίδια αυξάνονται, κατά συνέπεια, αυτή η μορφή τιτανίου μπορεί να επιφέρει αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία στο μέλλον (Woodruff et al., 2017).

Τελειώνοντας αξίζει να αναφερθεί ότι η εκμετάλλευση του τιτανίου δεν έχει ακόμα τελειοποιηθεί. Αυτό γιατί παρόλο που το τιτάνιο είναι ένα άφθονο στοιχείο και



βρίσκεται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 20 % σε πολλά ορυκτά, επί του παρόντος δεν είναι δυνατή η εξαγωγή προϊόντος τιτανίου υψηλής ποιότητας από τον τιτανίτη και τον περοβσκίτη. Ωστόσο, η μεγάλης κλίμακας ανάκτηση τιτανίου από οξείδια χαμηλής περιεκτικότητας τιτανίου, όπως ο τιτανιομαγνητίτης, βρίσκεται κυρίως στο στάδιο της έρευνας. Μια ιδέα για μελλοντική έρευνα για τους πόρους τιτανίου περιστρέφεται γύρω από την ικανότητα ανάπτυξης οικονομικών μεθόδων εξόρυξης για ορυκτά τιτανίου πέρα από ανατάση, βρουκίτη, ιλμενίτη, και ρουτίλιο (Woodruff et al., 2017).

- Bhogeswara Rao, D., & Rigaud, M. (1975). Kinetics of the oxidation of ilmenite. *Oxidation of Metals*, 9(1), 99-116.
- Brooks, K. (2019). Minerals explained 56: Sphene (titanite), *Geology Today*, 35(1), 196-200.
- Deb, T., & Mallik, J. (2022). Successive stages of interaction between felsic and mafic magma in the Bundelkhand craton, India: A petrographic investigation. *Journal of Earth System Science*, 131(1), 1-18.
- Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36-73.
- Hayden, Leslie A., E. Bruce Watson and David A. Wark, 2008, A Thermobarometer for Sphene (Titanite), *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4): 529-540.
- Kiss, G., Zaccarini, F. (2020). Compositional Variations of Titanite: A Possible New Tool for Cyprus-Type Volcanogenic Massive Sulfide Deposit Prospecting, *Geosciences*, 10(8), 1
- Kohn, Matthew J., 2017, Titanite Petrochronology, Chapter 13 in *Petrochronology: Methods and Applications*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Volume 83, ed. by. Matthew J. Kohn, Martin Engi and Pierre Lanari, Mineralogical Society of America 419-442.
- Lindsley, D.H. 1976a. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. p. L-I-L-60. In D. Rumble III (ed.) *Reviews in mineralogy*. Vol. 3. Oxide minerals. Mineralog. Soc. Amer., Washington, De.
- Meinhold, G. (2010). Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, 102(1-2), 1-28.
- Milnes, A. R., & Fitzpatrick, R. W. (1989). Titanium and zirconium minerals. *Minerals in soil environments*, 1, 1131-1205.
- Spandler, C., Hammerli, J., Sha, P., Hilbert-Wolf, H., Hu, Y., Roberts, E., & Schmitz, M. (2016). MKED1: a new titanite standard for in situ analysis of Sm–Nd isotopes and U–Pb geochronology. *Chemical Geology*, 425, 110-126.
- Tilton, G. R. and M. H. Grunefelder, 1968, Sphene: Uranium-Lead Ages: *Science*, 159: 1458-61.



V. B. Fetisov, L. I. Leont'yev, B. Z. Kudinov, and S. V. Ivanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal* 2, 47 (1968) (Russ.); *Russian Metallurgy (Metally)* 2, 35 (1968) (Engl. transl.).

Veiga, C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2), 133-148.

Wilson, N. C., Muscat, J., Mkhonto, D., Ngoepe, P. E., & Harrison, N. M. (2005). Structure and properties of ilmenite from first principles. *Physical review B*, 71(7), 075202.

Woodruff, L. G., Bedinger, G. M., & Piatak, N. M. (2017). *Titanium* (No. 1802-T). US Geological Survey.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Θεοδωρίκας, Σ. (2013). Ορυκτολογία–Πετρολογία.

Χριστοφίδης Γ., Σολδάτος Τ. (2011). Οπτική Ορυκτολογία

Λιαδικτυακές πηγές:

<https://www.arkraregems.com/>

<https://www.britannica.com>

<https://cargohandbook.com>

<https://www.gemsociety.org>

<https://www.geolab.unc.edu/>

<https://geology.com>

<https://www.mindat.org>

<https://www.rmag.org/>

<https://ui.adsabs.harvard.edu/>

<http://webmineral.com>