

TOMEAΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΝΑΥΣΙΚΑ Σ. ΒΟΥΤΑ

Γεωλόγος

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ – ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΤΥΠΟΥ ΗΕU (ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ - ΕΥΛΑΝΔΙΤΗΣ)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ, ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2018

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



ΝΑΥΣΙΚΑ Σ. ΒΟΥΤΑ

Γεωλόγος

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ – ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΤΥΠΟΥ ΗΕU (ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ-ΕΥΛΑΝΔΙΤΗΣ)

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία'. Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι –Περιβάλλον' Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 25/4/2018

<u>Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή</u>

Νικόλαος Καντηράνης, Επίκ. Καθηγητής, Επιβλέπων Ανέστης Φιλιππίδης, Καθηγητής, Μέλος Αντώνιος Κορωναίος, Καθηγητής, Μέλος © Ναυσικά Σ. Βούτα, Γεωλόγος, 2018 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ – ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΥ ΤΟΦΦΟΥ ΤΥΠΟΥ ΗΕU (ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ- ΕΥΛΑΝΔΙΤΗΣ) – Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

© Nafsika S. Vouta, Geologist, 2018

All rights reserved.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

STUDY OF HEAVY METALS LEACHING FROM MIXTURES OF FLY ASH AND HEU-TYPE (CLINOPTILOLITE-HEULANDITE) ZEOLITIC TUFF – *Master Thesis*

Citation:

Βούτα Ν.Σ., 2018. – Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας – ζεολιθικού τόφφου τύπου ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης). Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 102 σελ.

Vouta N.S., 2018. – Study of heavy metals leaching from mixtures of fly ash and HEUtype (clinoptilolite-heulandite) zeolitic tuff. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 102 pp.

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.

ii



EYPETHPIOT	ΠΝΑΚΩΝ	V
EYPETHPIO I	EIKONΩN	v
ΠΡΟΛΟΓΟΣ		vii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ		1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
1.1	ΣΚΟΠΟΣ – ΣΤΟΧΟΙ	3
1.2	ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	3
1.2.1.	ΟΡΙΣΜΟΙ	3
1.2.2.	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ	ΓΕΦΡΑΣ 4
1.2.3.	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	8
1.2.4.	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	
1.3	ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΖΕΟΛΙΘΟΥΣ	
1.3.1.	ΟΡΙΣΜΟΣ	
1.3.2.	ΓΕΝΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	
1.3.3.	ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	
1.3.4.	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	
1.3.5.	ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	39
2.1	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	39
2.2	ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	40
2.3	КОККОМЕТРІКН МЕЛЕТН	40
2.4	ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	41
2.5	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	43
2.6	ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	44
2.7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ	46

ΞΟΦΡΑΣ	ΤΟΣ"	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	Ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	51
А.П.Ө	ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	. 51
3.2	KOKKOMETPIA	. 53
3.3	ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	. 54
3.4	ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	. 58
3.4	ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ – ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ	. 63
3.5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ (ΕΝ-12457-2)	. 65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75
ПЕРІЛНҰН		79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ Α.Π.Θ

)Σ"

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

JΦP

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΣΕΛΙΛΑ	AEZANTA
1	40	Εκατοστιαίες κ.β. αναλογίες ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU και ιπτάμενης τέφρας.
2	44	Όρια ανιχνευσιμότητας (ppm, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά) των μετρημένων ιχνοστοιχείων.
3	55	Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου πριν και μετά την έκπλυση και των μιγμάτων τους μετά την έκπλυση.
4	59	Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων και συντελεστές εμπλουτισμού των οξειδίων των κύριων στοιχείων των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) και φυσικού ζεόλιθου (Φ.Ζ.) πριν την έκπλυση.
5	61	Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων και συντελεστές εμπλουτισμού για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) και φυσικού ζεόλιθου (Φ.Ζ.) πριν την έκπλυση.
6	64	Κατά προσέγγιση χημικές συστάσεις με βάση τα ενεργειακά διαγράμματα EDS σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (%κ.β.)
7	65	Μέση τιμή 23 μικροαναλύσεων του ζεόλιθου τύπου-ΗΕU (%κ.β) από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα στο ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών.
8	66	Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης ΕΝ 12457-2(2003) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΑΡΙΘΜΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ	AEZANTA
1	9	Γενική τάση της συμπεριφοράς ορισμένων στοιχείων με το pH κατά την έκπλυση
2	21	Εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην χώρα μας.
3	28	Δομή τύπου ΗΕU προβάλλεται // προς άξονα c
4	30	Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα
5	35	Εμφανίσεις φυσικών ζεόλιθων στον Ελληνικό χώρο.
6	37	Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Πετρωτών- Πενταλόφου-Μεταξάδων.
7	37	Στρωματογραφική στήλη της ευρύτερης περιοχής Πετρωτών- Πενταλόφου-Μεταξάδων.
8	39	Φωτογραφία δείγματος της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου.
9	39	Φωτογραφία κονιοποιημένου δείγματος του ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU.

X	Ψηφιακή σ Βιβλιο	υλλογή Βήκη	~			
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"						
		ολογίας Θ	Mastersizer 2000 Laser Diffraction Particle Analyzer της εταιρείας Mavern.			
U.S. E	11	42	Περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.			
	12	45	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Jeol JSM-840 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.			
	13	47	Αναμίκτης Heidolph τύπου Reax 20/12 θέσεων του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.			
	14	48	Φυγόκεντρος Rotanta 460 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.			
	15	49	Δείγματα S1-S6 κατά την πειραματική διαδικασία στο στάδιο του διαχωρισμού υγρού – στερεού.			
	16	51	Υαλοφυρικός ιστός (α) Ν// και (β) Ν⊥(5Χ, μεγάλη διάσταση 4mm). Cpt: Κλινοπτιλόλιθος, Qz: Χαλαζίας, Cl: Αργιλικά ορυκτά, Pl: Πλαγιόκλαστο, M: Δευτερογενής Μοσχοβίτης.			
	17	52	Ανάπτυξη ζεόλιθων μέσα σε υαλώδη σφαιρίδια (glass shards) και ζώνη αργιλικών ορυκτών περιμετρικά αυτής, (α) N// και (β) N \perp , (20X, μεγάλη διάσταση 1mm).			
	18	52	 Ανάπτυξη ζεόλιθων και σελαδονίτη μέσα σε υαλώδεις περιοχές (glass shards) και ζώνη αργιλικών ορυκτών περιμετρικά αυτών, (α) N// και (β) Ν⊥ (10Χ, μεγάλη διάσταση 2mm). Cpt: Κλινοπτιλόλιθος, Cl: Αργιλικά ορυκτά και Cel: σελαδονίτης. 			
	19	52	Οπακιτιωμένος βιοτίτης, (α) Ν// και (β) Ν⊥ (20Χ, μεγάλη διάσταση 1mm) Βio: Βιοτίτης.			
	20	53	Απεικόνιση καμπύλης συχνότητας και αθροιστικής καμπύλης συχνότητας δείγματος ιπτάμενης τέφρας			
	21	54	Απεικόνιση καμπύλης συχνότητας και αθροιστικής καμπύλης συχνότητας δείγματος ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU.			
	22	57-58	Μεταβολή των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των μιγμάτων σε σύγκριση με την περιεκτικότητά τους σε φυσικό ζεόλιθο.			
	23	63	Μικροφωτογραφίες κενοσφαιριδίου από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου.			
	24	63	Μικροφωτογραφίες ακανόνιστου σχήματος σωματιδίων από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου.			
	25	64	Μικροφωτογραφίες ακανόνιστου σχήματος σωματιδίων από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου.			
	26	68-70	Γραφική απεικόνιση της αποδέσμευση Al ⁺³ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ και Mg ²⁺ από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU και των μιγμάτων αυτών μέσω των δοκιμών έκπλυσης EN – 12457 (2003).			
	27	71-73	Γραφική απεικόνιση της αποδέσμευση As, Mo, Se, Fe, Cr και Zn από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU και των μιγμάτων αυτών μέσω των δοκιμών έκπλυσης EN – 12457 (2003).			

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» στην κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον». Στοχεύει στην μελέτη της αποδέσμευσης διάφορων συστατικών, επιβλαβών και μη, από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, αλλά εστιάζει και στη συνδυαστική αξιολόγηση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται από μίγματα ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος- ευλανδίτης) και πιο συγκεκριμένα στην επίδραση που έχει ο ζεολιθικός τόφφος στη συγκέντρωση αυτών. Το δείγμα ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκε συλλέχθηκε από τον ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου και το δείγμα ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) από το ρέμα Ντρίστα του χωριού Πετρωτά, του Ν. Έβρου.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον Επίκουρο Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Ν. Καντηράνη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για την άριστη συνεργασία, το ενδιαφέρον του και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ενταχθώ στην ομάδα έρευνάς του. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες και στα άλλα δυο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κ. Α. Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ και κ. Α. Κορωναίο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ για τις συμβουλές και την καθοδήγηση τους προκειμένου να ολοκληρώσω την διατριβή.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Λ. Παπαδοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης και την εταιρεία Omya Hellas S.A που με βοήθησε στις κοκκομετρικές αναλύσεις των δειγμάτων.

Τέλος, τις βαθύτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να τις εκφράσω στην οικογένεια μου και στους κοντινούς μου ανθρώπους, που μου συμπαραστέκονται καθημερινά ώστε να πραγματοποιήσω τους στόχους μου.

Βούτα Σ. Ναυσικά

Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2018



Παρά τις προσπάθειες που γίνονται παγκοσμίως για την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ο άνθρακας θα συνεχίσει να είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για πολλές αναπτυγμένες και σχεδόν όλες τις αναπτυσσόμενες χώρες. Πέρα από τα οφέλη που αποφέρει η χρήση μιας από τις συνηθέστερες πηγές ενέργειας, δημιουργούνται ορισμένες δυσμενείς επιπτώσεις που αφορούν κατά κύριο λόγο το περιβάλλον. Από την παραγωγή ενέργειας με βάση τον άνθρακα παράγονται παγκοσμίως μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας οι οποίες απορρίπτονται προσωρινά σε εξωτερικές σωρούς ή λίμνες.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε μία πρώτη προσέγγιση η επικινδυνότητα της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, ωστόσο οι μεγάλοι όγκοι που αποτίθενται αποτελούν πηγή δυνητικής ρύπανσης διότι περιέχουν ραδιονουκλίδια και ιχνοστοιχεία. Αυτά απελευθερώνονται από την ιπτάμενη τέφρα στις θέσεις απόθεσης όταν αυτή έρχεται σε επαφή με το νερό και στη συνέχεια μεταφέρονται στα υπόγεια και ποτάμια συστήματα, είτε σε διαλυμένη είτε σε σωματιδιακή μορφή. Οι παραπάνω διεργασίες μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στους υδρόβιους οργανισμούς, ενώ οι εισροές μετάλλων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στη δημόσια υγεία (Izquierdo and Querol 2012). Γι αυτό το λόγο, η ιπτάμενη τέφρα που προορίζεται για απόθεση πρέπει να αντιμετωπίζεται ως στερεό απόβλητο, να γίνονται εξειδικευμένες μελέτες και να αξιολογούνται οι πιθανοί περιβαλλοντικοί κίνδυνοι από τη διαχείριση της.

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της αποδέσμευσης διάφορων συστατικών, επιβλαβών και μη, από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, η συνδυαστική αξιολόγηση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται από μίγματα ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος- ευλανδίτης) και η επίδραση που έχει ο ζεολιθικός τόφφος στη συγκέντρωση αυτών. Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθοςευλανδίτης) επιλέχθηκε διότι αποτελεί ένα υλικό με σημαντική δεσμευτική ικανότητα που μπορεί μέσω των διαδικασιών της ρόφησης να επηρεάσει και σε σημαντικό βαθμό την έκπλυση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα.

Δείγματα ιπτάμενης τέφρας συλλέχθηκαν από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου ενώ ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος- ευλανδίτης) από το ρέμα Ντρίστα του χωριού Πετρωτά, του νομού Έβρου. Προηγήθηκε η μικροσκοπική, κοκκομετρική, ορυκτολογική, χημική και μορφολογική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας

1

και ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU ενώ ακολούθησε πείραμα έκπλυσης για να διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας του ζεολιθικού τόφφου στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται και η επιλογή του βέλτιστου μίγματος. Οι βέλτιστες αυτές συνθήκες θα αποτελέσουν μία εναλλακτική στρατηγική για την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας η οποία θα αποσκοπεί στον περιορισμό των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα από τις συνήθεις πρακτικές απόθεσης του συγκεκριμένου στερεού αποβλήτου.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



1.1 ΣΚΟΠΟΣ – ΣΤΟΧΟΙ

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της αποδέσμευσης διάφορων συστατικών, επιβλαβών και μη, από δείγματα ιπτάμενης τέφρας. Επιπλέον, ήταν η συνδυαστική αξιολόγηση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται από μίγματα ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος- ευλανδίτης) και η επίδραση που έχει ο ζεολιθικός τόφφος στη συγκέντρωση αυτών. Ο λόγος για τον οποίο προστέθηκε ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) ήταν για να μελετηθεί αν η παρουσία του ζεόλιθου, που χαρακτηρίζεται ως ένα υλικό με σημαντική δεσμευτική ικανότητα, μπορεί μέσω των διαδικασιών της ρόφησης να επηρεάσει και την έκπλυση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα. Θα διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας του ζεολιθικού τόφφου στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται και θα επιλεχθεί το βέλτιστο μίγμα. Οι βέλτιστες αυτές συνθήκες θα αποτελέσουν μία εναλλακτική στρατηγική για την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας η οποία θα αποσκοπεί στον περιορισμό των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα από τις συνήθεις πρακτικές απόθεσης του συγκεκριμένου στερεού αποβλήτου.

1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

1.2.1. ΟΡΙΣΜΟΙ

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΝ 450 (2005), το οποίο αφορά τα κατασκευαστικά υλικά, η *ιπτάμενη τέφρα* ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό το οποίο αποτελείται κυρίως από σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, τα οποία προέρχονται από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία την δεσμεύουν από τα αέρια απόβλητα των λεβητών καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα.

Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΝ197-1 (2000) διαχωρίζει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με την προέλευση τους:

 Στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες περιέχουν λιγότερο από 10% CaO και παρουσιάζουν ποζολανικές ιδιότητες και Στις ασβεστιτικές τέφρες (W), οι οποίες περιέχουν 10-35% CaO και παρουσιάζουν ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM C 618 (1996), τις διαχωρίζει σε τρεις κατηγορίες:

- Στις τέφρες τύπου Ν, περιέχουν τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ και περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες,
- Στις τέφρες τύπου F, περιέχουν τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και λιγότερο από 5% CaO και παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή βιταμινούχου κάρβουνου και
- Στις τέφρες τύπου C, περιέχουν 50% έως 70% SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και 10 έως 35%.CaO και παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπό-βιταμινούχου κάρβουνου.

Τα προϊόντα της καύσης του άνθρακα (Coal Combustion Products - CCP) ονομάζονται επίσης και απόβλητα της καύσης του άνθρακα (Coal Combustion Wastes - CCW). Χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες με βάση τη φυσική και τη χημική μορφή του κάθε προϊόντος, η οποία εξαρτάται από τις μεθόδους καύσης του άνθρακα και τις διαδικασίες ελέγχου των εκπομπών.

- i. Η τέφρα καπναερίων που διαμέσου των ηλεκτροστατικών φίλτρων διαφεύγει στην ατμόσφαιρα και έχει ιδιαίτερα μεγάλη σημασία για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου εξαιτίας του μεγέθους της <5 μm.
- ii. Η ιπτάμενη τέφρα (fly ash) που κατακρατείται και συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα ή άλλες συσκευές ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Αποτελεί το 60% των προϊόντων της καύσης άνθρακα και το 90% των προϊόντων της καύσης του λιγνίτη.
- iii. Η τέφρα εσχάρας που καταπίπτει διαμέσου της σχάρας του καυστήρα και δημιουργεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα κυρίως με την απόθεσή της σε ακάλυπτες εξωτερικές περιοχές.

Οι ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται από την σύσταση του άνθρακα, το είδος και το ποσοστό των στείρων υλικών που συνυπάρχουν με τον άνθρακα στις λεκάνες απόθεσης, τις συνθήκες καύσης, τα φίλτρα και τον τρόπο συγκράτησης της και τον χώρο απόθεσης της (Sadasivan and Negi 1991, Filippidis et al. 1992, 1996a,b, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Σταματάκης κ.α. 1997, Κολοβός κ.α. 2000, Kolovos et al. 2002a,b,c, Kantiranis et al. 2004a, 2005). Υπολογίζεται ότι η παγκόσμια παραγωγή τους φτάνει περίπου τους 780 εκατομμύρια τόνους. (WWCCPN 2011).

1.2.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηρίστηκα της ιπτάμενης τέφρας είναι η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων της και η ορυκτολογική και χημική σύσταση της. Οι Vassilev and Vassileva (2007) αναφέρουν ότι σε ένα τυπικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας μπορούν να

ανιχνευθούν σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και περίπου 188 ορυκτολογικές φάσεις. Βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει την ιπτάμενη τέφρα είναι η περιεκτικότητά της σε Ca. Όταν η περιεκτικότητα σε Ca είναι χαμηλή, τότε η τέφρα προέρχεται από την καύση βιτουμενιούχων ανθράκων ή ανθρακίτη, ενώ όταν είναι υψηλή προέρχεται από την καύση υποβιτουμενιούχων ανθράκων ή λιγνίτη και ξεχωρίζει για τις ποζολανικές της ιδιότητες.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από την προέλευση και την ομοιομορφία του άνθρακα και έχουν διάσταση μικρότερη από 100μm (Filippidis and Georgakopoulos 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Georgakopoulos et al 1994, Querol et al. 1996a, Vassilev and Vassileva 1996). Το χρώμα των σωματιδίων της μπορεί να είναι λευκό, τεφρό, κίτρινο ή ακόμη και διαφανές και εξαρτάται από την ποικιλία των οξειδίων σιδήρου που περιέχονται στο εσωτερικό της υαλώδους φάσης ή στην επιφάνεια των σωματιδίων (Vassilev and Vassileva, 2007). Ανάλογα με τη διαφάνεια τους διαχωρίζονται σε ημιδιαφανή, αδιαφανή και ανάμεικτα (Hulett and Weinberger 1980).

Το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να διακυμανθεί από ακανόνιστο έως σφαιρικό (Filippidis et al. 1992, Georgakopoulos et al. 1994) και καθορίζεται από τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης της ιπτάμενης τέφρας στο χώρο της καύσης. Τα ακανόνιστα σωματίδια εμφανίζονται ως ημιδιάφανη ή θαμποί κόκκοι, με ελαφρύ έως υψηλό πορώδες. Τα σφαιρικά σωματίδια είναι υαλώδη και κυρίως ημιδιαφανή. Η κατηγορία των σφαιρικών σωματιδίων υποδιαιρείται σε *κενοσφαιρίδια* και πλεροσφαιρίδια (Filippidis et al. 1992, Georgakopoulos et al. 1994). Τα κενοσφαιρίδια είναι σωματίδια ιπτάμενης τέφρας με κενό το εσωτερικό τους ενώ τα πλεροσφαιρίδια περιέχουν στο εσωτερικό τους μικρότερα, σφαιρικά κυρίως, σωματίδια.

Ένα ακόμα βασικό χαρακτηριστικό των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι η σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια τους η οποία οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σφαιριδίων (Hansen and Fisher 1980, Praharaj et al. 2002) και κυμαίνεται από 1,5 έως 3 m²/g (Vassilev and Vassileva 2007). Επίσης, σημαντική είναι η συσχέτιση μεταξύ της ειδικής επιφάνειας και της περιεκτικότητας σε άκαυστο άνθρακα, καθώς η αυξημένη περιεκτικότητα του δεύτερου έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία σωματιδίων με μεγάλο πορώδες και κατά συνέπεια μεγάλη ειδική επιφάνεια (Wang and Zhu 2007).

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που συναντώνται στην ιπτάμενη τέφρα περιλαμβάνουν πολύμορφα του πυριτίου, αργιλοπυριτικές φάσεις, ανθρακικά και θειικά άλατα και οξείδια. Ο χαλαζίας είναι το πιο συνηθισμένο ορυκτό που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα, σε ποσοστό από 26 έως 37% (Vassilev et al. 2003), και χαρακτηρίζεται από

5

γωνιώδεις έως στρογγυλεμένους κόκκους μεγέθους από 5 έως 70μm. Οι αργιλοπυριτικές φάσεις περιέχουν καολινίτη, ιλλίτη, μοσχοβίτη, πλαγιόκλαστα, Κ-ούχους αστρίους, μουλίτη και ορυκτά της ομάδας του μελίλιθου. Οι φάσεις των ανθρακικών και θειικών αλάτων περιλαμβάνουν ασβεστίτη, μαγνησίτη, γύψο και ανυδρίτη, ενώ των οξειδίων αιματίτη, άσβεστο και περίκλαστο (Vassilev and Vassileva 1996).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ορυκτολογικές φάσεις καλύπτουν το 17 με 31% του ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας ενώ το υπόλοιπο αποτελεί την άμορφη υαλώδη φάση (Vassilev et al. 2003, Moreno et al. 2005, Kostakis 2009). Το ποσοστό του άκαυστου άνθρακα εξαρτάται από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και κυμαίνεται συνήθως από 3 έως 4% και εμφανίζεται με τη μορφή πορωδών σωματιδίων με σκελετική δομή (Filippidis et al. 1992).

Στο εξορυσσόμενο άνθρακα προϋπάρχουν ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο χαλαζίας, οι άστριοι, ο μοσχοβίτης, ο ιλλίτης, ο καολινίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο βαρύτης και το ζιρκόνιο. Κατά την καύση των ανθράκων ή κατά τη διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας δημιουργούνται νέες ορυκτολογικές φάσεις (Mitchell and Gluskoter 1976, Φιλιππίδης κ.α. 1991, Γεωργακόπουλος κ.α. 1992, Filippidis and Georgakopoulos 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Filippidis et al. 1992, 1996a, Finkelman 1994). Κατά την καύση των ανθράκων δημιουργούνται ο αιματίτης (Fe₂O₃), ο ανυδρίτης (CaSO₄), το ελεύθερο CaO (CaO), το περίκλαστο (MgO), ο πορτλανδίτης (Ca(OH)₂), ο γκελενίτης (Ca₂Al₂SiO₇), ο μερβινίτης (Ca₃Mg(SiO₄)₂), ο καλσιοφερρίτης (Ca₂Fe₂O₅), ο μετα-καολινίτης (Al₂O₃.2SiO₂) και ο μουλλίτης (Al₆Si₂O₁₃). Κατά τη διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας δημιουργούνται ο εττρινγκίτης (Ca₆Al₂(CO₃)₃(OH)₁₂.26H₂O) και ο τομπερμορίτης (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂.4-8H₂O) ενώ τέλος η γύψος μπορεί να είναι συστατικό των ανθράκων ή να δημιουργείται από τη διαβροχή της τέφρας.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται στον άνθρακα κατά τη διεργασία της καύσης έδειξε ότι η γύψος (CaSO₄2H₂O) μετατρέπεται σε μπασσανίτη (CaSO₄^{1/2} H₂O) στους 120°C, ακολούθως ο μπασσανίτης μετατρέπεται σε ανυδρίτη (CaSO₄) στους 250-300°C, ο σιδηροπυρίτης (FeS₂) και ο μαρκασίτης μετατρέπονται σε αιματίτη και μαγνητίτη και ο καολίνης σε μετα-καολινίτη στους 450-510°C. Στους 540-640°C ξεκινάει η διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτη και δολομίτη) και αρχίζει ο σχηματισμός του ελεύθερου CaO, του περίκλαστου και των ορυκτών της ομάδος των μελιλίθων. Στους 820-880°C ο χαλαζίας αρχίζει να αντιδρά με το ελεύθερο CaO και ξεκινά ο σχηματισμούς του μερβινίτη, ενώ παράλληλα συνεχίζεται ο σχηματισμός του ανυδρίτη, του περίκλαστου και των μελιλίθων. Στους 915-990 °C γίνεται η έναρξη της δημιουργίας του μπραουνμιλλερίτη και συνεχίζεται ο σχηματισμός του ανυδρίτη, των μελιλίθων και του μερβινίτη (Filippidis and Georgakopoulos 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Filippidis et al. 1992,1996a, Georgakopoulos et al. 1994).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας καθορίζεται από τα αρχικά χαρακτηριστικά του άνθρακα και την τεχνολογία καύσης που χρησιμοποιείται. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των χημικών αναλύσεων σε διάφορες δημοσιευμένες εργασίες που αναφέρονται σε δείγματα από την ίδια περιοχή οφείλεται στην διαφορετική σύσταση του καυσίμου υλικού (Filippidis et al. 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1992). Οι Moreno et al. (2005) συγκέντρωσαν δείγματα ιπτάμενης τέφρας που παράγονται σε μονάδες καύσης άνθρακα στην Ευρώπη και υπολόγησαν ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V και Zn είναι μεγαλύτερες από τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Kabata-Pendias 2011) φανερώνοντας μία σαφή τάση εμπλουτισμού τους στην ιπτάμενη τέφρα.

Η χημική συγγένεια των στοιχείων στον λιγνίτη, καθορίζει τη συμπεριφορά των στοιχείων κατά την καύση του άνθρακα, την ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων της καύσης και τον εμπλουτισμό τους στην ιπτάμενη τέφρα ή στην τέφρα εσχάρας και ακολούθως στους αέριους ρύπους δηλαδή την ιπτάμενη ή τέφρα καπναερίων (Γεωργακόπουλος κ.α. 1992, Georgakopoulos et al 1992, 1994, 1995, 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, 1993, Finkelman 1994, 1995, Φιλιππίδης κ.α.. 1997α, Filippidis et al. 1992, 1996b, 1997, Ιορδανίδης 1998). Συγκρίνοντας τη συσχέτιση τους γίνεται μια σύνδεση των στοιχείων με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος του λιγνίτη. Ανόργανη συγγένεια έχουν τα Al, Cu, Si, Ti, Fe, Ba, Na, Ni και συγκεντρώνονται κυρίως στη τέφρα εσχάρας κατά τη καύση. Οργανική συγγένεια έχει το F και είναι ενδεχομένως πτητικό (τέφρα καπναερίων), ενώ ενδιάμεση σύνδεση έχουν τα K, Cr, W, P, Mo, Mn, Pb, B, S,Mg, Sb, Ca, Sr, Cd, Co και Zn (Ιορδανίδης 1998).

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των συστατικών που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα γίνεται ως προς την τάση πτητικότητας (Demir et al. 2001, Xu et al. 2003). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα συστατικά τα οποία δεν είναι πτητικά κατά την καύση του άνθρακα, τήκονται και καταλήγουν στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα εσχάρας (π.χ. Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Pb, Sc, Sm, Sr, Ta, Th, Ti). Στην δεύτερη κατηγορία κατατάσσονται τα συστατικά τα οποία είναι πτητικά κατά την καύση και συμπυκνώνονται ή προσροφώνται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην ιπτάμενη τέφρα καθώς ψύχονται. (As, Ce, Cu, Ca, Pb, Sb, Se, Zn). Και στην τρίτη κατηγορία ταξινομούνται τα συστατικά τα οποία

7

παραμένουν σχεδόν εξ' ολοκλήρου στην αέρια φάση (Hg, Se, Cl, Br). Τα συστατικά Cr, Sc, Na, Ni, U και V κατατάσσονται μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης κατηγορίας.

Η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται παγκοσμίως σε διάφορες εφαρμογές όπως στην παραγωγή τσιμέντου, στην παραγωγή σκυροδέματος, στην παρασκευή κονιαμάτων τσιμεντενέσεων, στην οδοποιία, στην παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων, στη σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων και απορρύπανση υγρών αποβλήτων, στην παραγωγή κεραμικών και τούβλων, στη γεωργία και στην αποκατάσταση χώρων εξόρυξης ανθράκων (Ferraiolo et al. 1990, Mondragon et al. 1990, Viraraghavan and Rao 1991, Diamadopoulos et al. 1993, Shigemoto et al. 1993, Singer and Berkgaut 1995, Querol et al. 1995, 1997a,b, 2000, Amrhein et al. 1996, Σταματάκης κ.α. 1997, Φιλιππίδης κ.α. 1997α, Filippidis et al. 1997, Gupta and Torres 1998, Steenbruggen and Hollman 1998, Μουχτάρης κ.α. 1999, 2000, Κούκουζας κ.α. 2000, Nugteren et al. 2001, Janos et al. 2003, Mouhtaris et al. 2003, Brake et al. 2004, Asokan et al. 2005, Kantiranis et al. 2005, 2006a, Mittra et al. 2005, Yunusa et al. 2006, Wang et al. 2008, Basu et al. 2009, Βογιατζής 2009, Pandey and Singh 2010).

1.2.3. ВАРЕА МЕТАЛЛА

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ορυκτολογικές φάσεις που προϋπάρχουν στον άκαυστο άνθρακα μπορεί να υποστούν μετασχηματισμούς κατά την καύση του σε υψηλές θερμοκρασίες (αποσύνθεση, εξαέρωση, σύντηξη, συσσωμάτωση ή συμπύκνωση) και να καταστήσουν τα ιχνοστοιχεία ευαίσθητα στην έκπλυση (Jones 1995). Μετά την καύση τα αέρια ψύχονται και τα πτητικά στοιχεία As, B, Hg, Cl, Se και S, συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας σχηματίζοντας ενώσεις με μεταβλητή διαλυτότητα. Το Cd, ο Cu, το Mo, το Sb, το V και ο Zn επικάθονται στην επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας ενώ το Ba, το Co, το Cr, το Mn, το Ni και ο Pb κατανέμονται πιο ομοιόμορφα από την επιφάνεια μέχρι και το εσωτερικό των σωματιδίων (Jones 1995). Τα στοιχεία που εμπλουτίζονται στους πυρήνες των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας δεν εκτίθενται άμεσα στην έκπλυση ενώ αντιθέτως τα στοιχεία που σχετίζονται με την επιφάνεια των σωματιδίων διαλύονται πιο εύκολα, δείχνουν να είναι πιο τοξικά και πιο ευαίσθητα στην έκπλυση σε υδατικό περιβάλλον (Iyer 2002).

Η απελευθέρωση των στοιχείων στο νερό, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το pH (de Groot et al. 1989), το οποίο με τη σειρά του ελέγχεται από τις συγκεντρώσεις του Ca και του S και μπορεί η τιμή του να αλλάξει με τη πάροδο του χρόνου (Querol et al. 2001), αλλά και από την παρουσία άλλων αλκάλιων ή αλκαλικών γαιών όπως το Mg (Ward et al. 2009) στην ιπτάμενη τέφρα.

8



Εικόνα 1: Γενική τάση της συμπεριφοράς ορισμένων στοιχείων με το pH κατά την έκπλυση (Izquierdo and Querol 2012).

Κύρια στοιχεία

1. Αργίλιο (Al)

Γενικά, το αργίλιο δεν εκπλένεται σε μεγάλες ποσότητες, ιδιαίτερα αν αναλογιστούμε το μεγάλο ποσοστό που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα. Το χαμηλό ποσοστό Al που εκπλένεται οφείλεται στον αργό ρυθμό διαλυτοποίησης της υαλώδους φάσης και των κρυστάλλων αργιλοπυριτικής σύστασης (Dudas 1981). Η εκπλυσιμότητα του καθορίζεται από το pH (Eíκ. 1). Έτσι σε pH 5 έως 7, σημειώνεται χαμηλή διαλυτότητα εξαιτίας της παρουσίας του άμορφου Al(OH)₃ (Fruchter et al. 1990) που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα (Dudas 1981), ενώ σε pH 9 έως 11, η διαλυτότητα του αυξάνεται απότομα και το αργίλιο εμφανίζεται με τη μορφή Al(OH)₄. Σε pH ≈11,5 παρατηρείται πάλι πτώση της διαλυτότητας του. Κάτι ανάλογο συμβαίνει με το Si και με άλλα οξυ- υδροξείδια και η πτώση αυτή συνδέεται άμεσα με την καθίζηση του εττρινγκίτη (Cornelis et al. 2008, Jones 1995).

2. Ασβέστιο (Ca)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το ασβέστιο περιέχεται στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες κρυσταλλικές φάσεις όπως άσβεστος, ανυδρίτης, ασβεστίτης, αλλά και εντός της υαλώδους φάσης. Αποτελεί το πιο συνηθισμένο κατιόν που αποδεσμεύεται από την ιπτάμενη τέφρα ανεξάρτητα από το ρευστό που χρησιμοποιείται κατά την έκπλυση (Kim et al. 2003). Οι συγκεντρώσεις του Ca στα ρευστά των δοκιμών έκπλυσης εξαρτώνται από τον τρόπο εμφάνισης, τη συγκέντρωση του Ca και την αναλογία κάθε φάσης στην ιπτάμενη τέφρα, αλλά και τη δοκιμή έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση όπου το υγρό που χρησιμοποιείται στην δοκιμή έκπλυσης είναι το νερό, οι ποσότητες του Ca που αποδεσμεύονται μπορούν να φτάσουν τις τιμές 100-15000 mg/kg (Iwashita et al. 2005, Moreno et al. 2005; Medina et al. 2010, Izquierdo et al. 2011).

Η παρουσία του Ca δεν θεωρείται ανησυχητική, αλλά αποτελεί δείκτη για τον προσδιορισμό της ποιότητας της τέφρας. Ανάλογα με την ποιότητα της τέφρας και κατ' επέκταση την ποσότητα του Ca, μεταβάλλεται η τιμή του pH του συστήματος τέφρας-νερού και κατά συνέπεια επηρεάζεται η συμπεριφορά της διαλυτότητας που θα εμφανίζουν τα ιχνοστοιχεία. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα και η διαλυτότητα του Ca, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του pH του συστήματος τέφρας-νερού.

Η παρουσία του Ca είναι επίσης απαραίτητη για την καθίζηση του εττρινγκίτη και άλλων δευτερογενών φάσεων ενυδατωμένου Ca που είναι πιθανό να ενσωματώσουν συστατικά όπως το As, το Cr ή το Se. Συνοπτικά, θεωρείται ότι το Ca ελέγχει τη σύσταση των εκπλυμάτων και την έκπλυση των ιχνοστοιχείων.

3. Θείο (S)

Το θείο αποτελεί, μαζί με το Ca, το πιο διαλυτό στοιχείο στην σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαιτίας της συσχέτισής του με την επιφάνεια των σωματιδίων αυτής και της διαλυτότητας των περισσότερων ενωσεών του. Η εκπλυσιμότητα του θείου εξαρτάται από το pH και τη συγκέντρωσή του στην ιπτάμενη τέφρα (Iwashita et al. 2005, Izquierdo et al. 2008), ενώ εμφανίζεται κυρίως με την μορφή SO_4^{2-} (Fruchter et al. 1990). Οι ποσότητες έκπλυσης θείου για τις αλκαλικές τέφρες κυμαίνονται από 700 έως 15000 mg/kg SO_4^{2-} (Izquierdo et al. 2011, Moreno et al. 2005). Το μαγνήσιο είναι εμπλουτισμένο στην υαλώδη φάση της ιπτάμενης τέφρας (Warren and Dudas 1989) γι' αυτό και εμφανίζει χαμηλή διαλυτότητα. Φαίνεται να είναι ελαφρώς διαλυτό σε όξινο pH και αδιάλυτο σε αλκαλικές συνθήκες (Ward et al. 2003, Kim et al. 2003). Οι συγκεντρώσεις Mg που εκπλένονται με το νερό δεν ξεπερνούν τα 50 mg/kg (Iwashita et al. 2005, Moreno et al. 2005).

5. Νάτριο και Κάλιο (Να και Κ)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

4. Μαγνήσιο (Mg)

Το νάτριο και το κάλιο συσχετίζονται με τους αστρίους και τις αργίλους που βρίσκονται στο ανόργανο μέρος των ανθράκων (Kim and Kazonich 2004). Το Na και το K δεσμεύονται εντός της υαλώδους μάζας γι' αυτό και έχει παρατηρηθεί ότι λιγότερο από 2% εκπλένεται από την ιπτάμενη τέφρα (Moreno et al. 2005, Ward et al. 2003). Οι ποσότητες Na και K που εκπλένονται στο νερό κυμαίνονται από 20 έως 2000 mg/kg (Moreno et al. 2005).

6. Πυρίτιο (Si)

Οι Querol et al. (2001) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η υαλώδης φάση είναι η βασική πυριτιούχα φάση που εκπλένεται. Οι ίδιοι υποστήριξαν ότι το Si απελευθερώνεται αργά και ο ρυθμός διάλυσης της υαλώδους φάσης επιταγχύνεται από την παρουσία OH⁻ στο διάλυμα. Η διαλυτότητα του Si εμφανίζει τη χαμηλότερη τιμή της σε τιμές pH περίπου 10 ενώ αυξάνεται προς τα όξινα και αλκαλικά άκρα του πεδίου των τιμών pH και μειώνεται σε pH μεγαλύτερο από 11,5. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Si έχουν μετρηθεί σε πολλών ετών αποθέσεις τέφρας, λόγω της προηγμένης υάλωσης μετά την απόθεση (Ward et al. 2009).

7. Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος περιέχεται στην σύσταση της ιπτάμενης τέφρας κυρίως με τη μορφή μαγνητίτη, αιματίτη και οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου (Dudas 1981, Kukier et al. 2003). Έχει την τάση να διαλύεται σε pH <1,5 (Seidel and Zimmels 1998) και να καθιζάνει με τη μορφή άμορφου οξυ-υδροξείδιου με την παράλληλη αύξηση των τιμών του pH (Warren and Dudas 1988).

Γενικά, οι ποσότητες του Fe που απομακρύνονται κατά τη διάρκεια των δοκιμών έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ μικρές (Ward et al. 2003). Σε σχεδόν ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα εκπλένονται λιγότερα από 10 mg/kg Fe (Kim et al. 2003, Moreno et al. 2005). Το τιτάνιο συνήθως αντικαθιστά το Si στα αργιλικά ορυκτά. Τα ορυκτά αυτά περιέχονται στο ανόργανο τμήμα των ανθράκων και δημιουργούν τις υαλώδεις φάσεις της ιπτάμενης τέφρας κατά τη διάρκεια της καύσης. Οι Warren and Dudas (1988) επεσήμαναν την παρουσία του Ti σχεδόν αποκλειστικά στο εσωτερικό των υαλωδών σωματιδίων τέφρας. Παρόλο, που το Ti αναμένεται να ακολουθήσει το τρόπο έκπλυσης του Si, είναι ουσιαστικά ακίνητο σε όλο το εύρος των τιμών του pH. Ενδεικτικά, τα επίπεδα έκπλυσης του Ti από ιπτάμενες τέφρες του Ευρωπαϊκού χώρου τόσο σε αλκαλικές, όσο και σε όξινες συνθήκες ήταν από 0,2 έως από 0,5 mg/kg (Moreno et al. 2005).

Ιχνοστοιχεία

1. Αντιμόνιο (Sb)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

8. **Τιτάνιο** (Ti)

Το αντιμόνιο βρίσκεται μέσα στους άνθρακες σε σουλφίδια, κυρίως μαζί με σιδηροπυρίτη (Finkelman 1995). Οι ενώσεις αυτές απελευθερώνουν το Sb ως πτητικό συστατικό κατά την καύση του άνθρακα. Η συγκέντρωση του μέσα στην ιπτάμενη τέφρα είναι συνήθως <10 mg/kg (Swaine 1995), αλλά ο τρόπος εμφάνισής του μέσα σε αυτή δεν είναι πλήρως κατανοητός. Οι Kim and Kazonich (2004) διαπίστωσαν ότι συνδέεται κυρίως με τις πυριτικές φάσεις και δευτερευόντως με τις μη πυριτικές (ασβεστο - θειούχες φάσεις). Παρ' ότι το Sb που συνδέεται με τις πυριτικές φάσεις είναι μη εκπλύσιμο από αυτές, η οποία έκλπυση του παρατηρείται προέρχεται από τις μη πυριτικές φάσεις σε αλκαλικά pH. Αυτό σημαίνει ότι πλούσιες σε Ca και S τέφρες ευνοούν την έκπλυση του Sb (Ward et al. 2003). Σύμφωνα με τους Cornelis et al. (2008), σε pH ≈11,5 το Sb δεσμεύεται στον νεοσχηματιζόμενο εττρινγκίτη.

2. Αρσενικό (As)

Στους περισσότερους άνθρακες το As περιέχεται στον σιδηροπυρίτη ο οποίος κατά τη διάρκεια της καύσης αποσαθρώνεται (Finkelman 1995). Το As που απελευθερώνεται από το σιδηροπυρίτη την καύση των ανθράκων συγκεντρώνεται στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας ως ελαφρώς διαλυτά αρσενικικά άλατα (Goodarzi et al. 2008, Huggins et al. 2000b). Η εκπλυσιμότητα του As επηρεάζεται από ένα συνδυασμό παραγόντων και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο τρόπος που συμπεριφέρεται διότι το As είναι ένα ιδιαίτερα κινητικό στοιχείο σε μεγάλο πεδίο τιμών pH. Ως εκ τούτου, η διαλυτότητα του εξαρτάται έντονα από το pH και εμφανίζει υψηλές τιμές έκπλυσης σε τιμές pH από 7 έως 11. Η διαλυτότητά του σε εκπλύματα αλκαλικής ιπτάμενης τέφρας είναι αρκετά χαμηλή <0,01 mg/kg (Grisafe et al.

1988, Izquierdo et al. 2011), ενώ σε ελαφρά αλκαλική ιπτάμενη τέφρα σημειώνεται μεγαλύτερη απελευθέρωση της τάξεως των 0,6-3 mg/kg.

Αυτή η μεταβλητότητα οφείλεται στις διεργασίες προσρόφησης και στην αλληλεπίδραση του As με άλλα είδη. Επιπλέον, η παρουσία το Ca στην έκπλυση του As είναι αξιοσημείωτη. Σε μια ιπτάμενη τέφρα αλκαλική και με χαμηλή συγκέντρωση σε Ca η αποδέσμευση του As κορυφώνεται στα αρχικά στάδια και σταδιακά εξασθενεί. Ενώ, σε μια αλκαλική ιπτάμενη τέφρα με υψηλή συγκέντρωση σε Ca η κορυφή διευρύνεται και μετατοπίζεται προς υψηλότερες αναλογίες L / S.

Σε pH >11,5, όπου παρατηρείται ο σχηματισμός του εττρινγκίτη, η συγκέντρωση του As αρχίζει να μειώνεται στο διάλυμα, όπως αντίστοιχα παρατηρείται και στο Al, στο Si, στο S και σε άλλα οξυ-υδροξείδια (Jones 1995, Cornelis et al. 2008). Σύμφωνα με τους Hassett et al. (2005), το As στην ανιονική του μορφή είναι πολύ μεγάλο για να χωρέσει στη δομή του εττρινγκίτη, αλλά μπορεί να δεσμευτεί από ήδη σχηματισμένο εττρινγκίτη. Σε αυτό το εύρος τιμών του pH λειτουργεί ως ενδιάμεση φάση για το σχηματισμό δυσδιάλυτων αρσενικικών αλάτων του As (Van der Hoek et al. 1994). Επιπλέον, ο μουλίτης μπορεί επίσης να απορροφήσει το As σε ουδέτερο pH (Van der Hoek et al. 1994), όμως τα οξυ-υδροξείδια του Fe και σε λιγότερο βαθμό τα οξείδια του Al και του Mn ρυθμίζουν την έκλπυση του As σε pH από 3 έως 8 (Cornelis et al. 2008, Jones 1995, Turner 1981). Σε τιμές pH>8, παρατηρείται αυξημένη εκπλυσιμότητα του As. Τέλος, η συν-απόθεση του As με φωσφορικά και ανθρακικά άλατα διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του κατά τη διαδικασία της έκλπυσης (Jones 1995, Cornelis et al. 2008).

3. **Βανάδιο** (V)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το βανάδιο μπορεί να εμφανιστεί τόσο σε αργιλικά ορυκτά, όσο και στο οργανικό υλικό των ανθράκων και είναι ιδιαίτερα πτητικό κατά την καύση (Finkelman 1995). Στην ιπτάμενη τέφρα το V συγκεντρώνεται κυρίως στην επιφάνεια της υαλώδους φάσης (Spears and Martinez-Tarrazona 2004).

Το Ca λειτουργεί ανταγωνιστικά ως προς το V και έχει διαπιστωθεί ότι το τελευταίο εκπλένεται ευκολότερα από μια ιπτάμενη τέφρα χαμηλής συγκέντρωσης σε Ca. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι ο σχηματισμός του εττρινγκίτη συμβάλλει στη δέσμευση του V και επομένως στη μικρή του παρουσία μέσα στη ρευστή φάση (Kumarathasan et al. 1990).

Το βάριο στην ιπτάμενη τέφρα σχηματίζει διαλυτές ενώσεις με ανθρακικά και θειικά άλατα (Fruchter et al. 1990). Η εκπλυσιμότητα του Ba δεν εξαρτάται από το pH, αλλά επηρεάζεται από την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων Ca. Η παρουσία του Ca στα διαλύματα οδηγεί στην κατακρίμνηση δυσδιάλυτου θειικού άλατος του Ca και πιθανότατα στην ταυτόχρονη κατακρίμνηση του Ba ως (Ba,Sr)SO₄ (Fruchter et al. 1990). Συνεπώς, το Ba κατακριμνίζεται ως θειικό άλας σε όλες τις τιμές του pH και η εκπλυσιμότητά του κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 2% της συνολικής του ποσότητας στην ιπτάμενη τέφρα.

5. Βολφράμιο (W)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

4. **Βάριο** (**Ba**)

Το βολφράμιο είναι σχετικά μη πτητικό στοιχείο, ενώ η εξασθενής του μορφή είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερή στην τέφρα και στα εκπλύματά της (Cornelis et al. 2008). Το W είναι αδιάλυτο σε pH κάτω από 5, καθώς όμως αυξάνεται, αυξάνεται και η διαλυτότητά του φτάνοντας στο μέγιστο της εκπλυσιμότητας σε τιμές pH από 8 έως 11. Επομένως, είναι αναμενόμενο μεγαλύτερες ποσότητες W να εκπλύνονται από αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες.

6. Θάλλιο (Tl)

Σύμφωνα με την EPRI (2008a) ο τύπος του άνθρακα παίζει σημαντικό ρόλο στην παρρουσία και έκπλυση του Tl, καθώς τα επίπεδά του είναι γενικά υψηλότερα στις τέφρες βιτουμενιούχων ανθράκων σε σύγκριση με αυτές των υπο-βιτουμενιούχων. Η έκπλυση του θαλλίου είναι χαμηλή και σε πολλές περιπτώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου μέτρησης (EPRI 2008a). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Tl σε εκπλύματα φαίνεται να παρατηρούνται σε σχεδόν ουδέτερο και πολύ χαμηλό pH. Σε εκπλύσεις αλκαλικής ιπτάμενης τέφρας από την ΕΕ η συγκέντρωσης του Tl στη ρευστή φάση κυμάνθηκε μεταξύ 0,001 και 0,005 mg/kg (Moreno et al. 2005).

7. Θόριο (Th)

Το θόριο συνδέεται με τα ορυκτά που υπάρχουν στον άνθρακα (Finkelman 1995) και εμφανίζεται στην υαλώδη φάση της ιπτάμενης τέφρας. Οι Warren and Dudas (1988) εκτιμούν ότι το 50% του συνολικού Th είναι στη λιγότερο διαλυτή φάση της ιπτάμενης τέφρας και ότι είναι πιθανό να απορροφηθεί από ή να συν-καθιζάνει με οξυ-υδροξείδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το Th να εκπλένεται ελάχιστα π.χ. μεταξύ 0,007 και 0,018 mg/kg από μία αλκαλική ιπτάμενη τέφρα (Moreno et al. 2005). Το κάδμιο είναι ένα στοιχείο ιδιαίτερα τοξικό και διαλυτό όταν βρίσκεται σε υδάτινα συστήματα. Η διαλυτότητα του μειώνεται προς σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH και παραμένει ουσιαστικά αδιάλυτο σε τιμές pH πάνω από 7. Οι συγκεντρώσεις που εκπλύνονται με το νερό σπάνια ξεπερνούν τα 0,01 mg/kg σε αλκαλικής φύσης ιπτάμενη τέφρα (Fruchter et al. 1990, Medina et al. 2010, Moreno et al. 2005, Nathan et al. 1999).

9. **Καίσιο** (Cs)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

8. Κάδμιο (Cd)

Σύμφωνα με τους Warren and Dudas (1988) το καίσιο συνδέεται με το λιγότερο διαλυτό πυρήνα των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας και αποδεσμεύεται δύσκολα στη ρευστή φάση. Η ιπτάμενη τέφρα που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Ca μπορεί να εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις Cs (έως 0,2 mg/kg) εξαιτίας του εμπλουτισμού της σε εύκολα διαλυτά άλατα, κυρίως θειικά, που φέρουν αλκάλια (Izquierdo et al. 2011). Οι Querol et al. (2001) διαπίστωσαν ότι το Cs παρουσιάζει γρηγορότερη διάλυση στα πρώτα στάδια της έκπλυσης (0,003 mg/kg) που ακολουθείται από μια απότομη μείωση στη συνέχεια (<0,1 μg/L).

10. Κοβάλτιο (Co)

Οι Hansen et al. (1981) ισχυρίστηκαν ότι η παρουσία των στοιχείων Co, Ni και Mn μέσα στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται περισσότερο από ομοιότητες στις ιονικές ακτίνες παρά από τον χαλκόφιλο ή λιθόφιλο χαρακτήρα των στοιχείων. Τέτοιες ομοιότητες θα ευνοούσαν την παρουσία τους σε οξείδια του Fe. Από την άλλη, οι Kukier et al. (2003) διαπίστωσαν ότι το Co συσχετίζεται με το μη μαγνητικό κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας και παρατήρησαν ότι ήταν πολύ πιο κινητικό από αυτό που περιέχεται στο μαγνητικό κλάσμα, ιδιαίτερα σε όξινες συνθήκες.

Οι Jankowski et al. (2004) και Moreno et al. (2005) διαπίστωσαν ελάχιστη έκπλυση του Co σε τιμές pH από 9 έως 10 και αύξηση αυτής κατά 10 φορές σε pH 12, δημιουργώντας μια αμφοτερική καμπύλη διαλυτότητας σχήματος U. Οι μεγαλύτερες ποσότητες αυτού του στοιχείου εκπλένονται όξινες τιμές pH (Kim et al. 2003).

11. Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο, σύμφωνα με τους Kim and Kazonich (2004) και Warren and Dudas (1988), συνδέεται με τα σιδηρομαγνητικά σωματίδια και/ή με την υαλώδη φάση που περιέχονται στην τέφρα. Και οι δυο τρόποι εμφανίσης του, παρουσιάζουν ιδιαίτερα αργό

ρυθμό εκπλυσιμότητας (Querol et al. 2001) και πιο διαλυτό δείχνει να είναι στην υαλώδη φάση παρά στο μαγνητικό κλάσμα (Kukier et al. 2003).

Το Mn τείνει να είναι αδιάλυτο κάτω από ουδέτερες έως αλκαλικές συνθήκες με τα επίπεδα της εκπλυσιμότητας να φτάνουν τα 0,1 mg/kg. Όσο όμως η τιμή του pH μειώνεται, η διαλυτότητα του αυξάνεται και φτάνει μέχρι και τα 25 mg/kg (Kim et al. 2003).

12. Μολυβδαίνιο (Μο)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σύμφωνα με τους Querol et al. (1995), το μολυβδαίνιο συγκεντρώνεται στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Σε pH από 7 έως 12, η έκπλυση του Mo είναι πολύ σταθερή, αλλά αρχίζει να μειώνεται σε pH 11,5 καθώς ενσωματώνεται στη δομή του εττρινγκίτη. Η πρόσληψη του $MoO_4^{2^-}$ από τον εττρινγκίτη είναι χαμηλότερη συγκριτικά με άλλα οξυ- υδροξείδια εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους του (Kumarathasan et al. 1990). Το Mo παρουσιάζει σημαντική μείωση της διαλυτότητας σε pH κάτω από 5 (Ward et al. 2009) κάτι που πιθανότατα προκαλείται από την αυξημένη προσρόφηση σε Fe οξυ-υδροξείδια σε pH 3 έως 4 και Al οξυ-υδροξείδια σε pH 4 έως 5 (Jones 1995).

Το Μο αποδεσμεύεται εύκολα από την ιπτάμενη τέφρα ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του Ca στα ρευστά των δοκιμών έκπλυσης (Dreesen et al. 1977, Nugteren et al. 2001, Querol et al. 2001, Ward et al. 2003, Izquierdo et al. 2011) και αυτό αποτελεί ένδειξη της υψηλής διαλυτότητας των Ca-Mo-αλάτων. Τέλος, λόγω της κινητικότητάς του, το Mo θεωρείται δείκτης της μόλυνσης υπόγειων υδάτων από εκπλύματα κυρίως αλκαλικών ιπτάμενων τεφρών (Hjelmar 1990).

13. Μόλυβδος (Pb)

Περίπου το 50-60% του μολύβδου εκτιμάται ότι έχει επιφανειακή συσχέτιση στην ιπτάμενη τέφρα (Spears and Martinez-Tarrazona 2004) και αυτό οφείλεται στη συσχέτιση του Pb με τα σουλφίδια που περιέχονται στον λιγνίτη. Οι Warren and Dudas (1988) υποστηρίζουν ότι ο Pb συνδέεται με την υαλώδη φάση της ιπτάμενης τέφρας και συνεπώς δεν αποδεσμεύεται εύκολα ακόμη και σε όξινες συνθήκες.

Όσον αφορά τη διαλυτότητα του Pb, είναι ανεξάρτητη από το pH και εμφανίζεται εξαιρετικά δυσδιάλυτος τόσο σε όξινες, όσο και σε αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες (Kim et al. 2003, Moreno et al. 2005, Nathan et al. 1999, Praharaj et al. 2002, Ward et al. 2003). Επομένως, η έκπλυση του Pb δεν ενέχει κίνδυνο για το περιβάλλον ανεξάρτητα από το συνολικό περιεχόμενό του στην ιπτάμενη τέφρα. Σύμφωνα με τους Dubikova et al. (2006), η κινητικότητα του Pb ελέγχεται από τον σχηματισμό των φωσφορικών ανόργανων ουσιών, οι

οποίες είναι εξαιρετικά αδιάλυτες σε ευρύ φάσμα pH. Ως μέταλλο που εμφανίζει αμφοτερικό χαρακτήρα, η διαλυτότητα του Pb πιστεύεται ότι μειώνεται στο ελάχιστο γύρω από pH 9 - 10 και εν συνεχεία παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε pH > 11,5 ως αποτέλεσμα του σχηματισμού περισσότερων διαλυτών ανιονικών υδροξυλικών συμπλοκών (Jones 1995).

14. Νικέλιο (Ni)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το νικέλιο που βρίσκεται στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας δείχνει να έχει ανόργανη συγγένεια με τους άνθρακες. Συγκεντρώνεται τόσο στο πυριτικό κλάσμα, όσο και στο μαγνητικό κλάσμα της τέφρας κατά τη καύση (Finkelman 1995, Hower et al. 1999, Kukier et al. 2003, Kim and Kazonich 2004) με το πρώτο να θεωρείται πιο διαλυτό. Τα χαμηλότερα επίπεδα αποδέσμευσης του Νi παρατηρούνται σε τιμές pH που κυμαίνονται από 8 έως 10 και μπορούν να φτάσουν έως και τα 0,2 mg/kg όσο αυξάνεται το pH.

15. Ουράνιο (U)

Οι Warren and Dudas (1988) εκτιμούν ότι το ουράνιο κατανέμεται περίπου εξίσου μεταξύ των ευκόλως διαλυτών και σχετικά αδιάλυτων φάσεων των σωματιδίων της τέφρας. Επιπλέον, οι Querol et al. (1996a,b) διαπίστωσαν ότι το U στην ιπτάμενη τέφρα είναι εύκολα ανταλλάξιμο αλλά όχι υδατοδιαλυτό. Οι Moreno et al. (2005) απέδειξαν ότι εκπλένεται με νερό από την ιπτάμενη τέφρα σε συγκεντρώσεις 0,005 mg/kg. Οι έκπλυση του U σε όξινες συνθήκες ελέγχεται από την παρουσία ορισμένων ουρανιλιούχων φάσεων.

16. Σελήνιο (Se)

Το σελήνιο είναι ένα έντονα εμπλουτισμένο στοιχείο στον άνθρακα συγκριτικά με άλλα πετρώματα, γι' αυτό το λόγο τα προϊόντα καύσης του άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως κύρια πηγή αυτού του στοιχείου (Dubikova et al. 2006). Οι κύριοι τρόποι εμφάνισης του Se στον άνθρακα είναι θειούχες και οργανικές ενώσεις, οι οποίες κυριαρχούν σε άνθρακες χαμηλής περιεκτικότητας σε S (Finkelman 1995, Yudovich and Ketris 2006). Το Se μπορεί να εμφανιστεί ως απορροφημένο σεληνικό άλας σε οξειδωμένους άνθρακες (Yudovich and Ketris 2006) και επίσης μπορεί να συνδεθεί με οξείδια του Fe (Riley et al. 2007). Είτε περιέχεται σε σιδηροπυρίτη είτε συνδυάζεται με οργανικά, το Se απελευθερώνεται εύκολα και σχεδόν εξ' ολοκλήρου μεταπίπτει στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της καύσης. Ανεξάρτητα από τον τρόπο εμφάνισής του στους άνθρακες, το Se μπορεί να αντιδράσει με το Ca και να σχηματίσει σταθερές ενώσεις όπως το CaSeO₃ (Shah et al. 2008) που συμπυκνώνεται στην επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας. Επιπλέον, το οξείδιο του Se μοιάζει με το θειικό άλας σε δομή και φορτίο και σχηματίζει ένα μερικό στερεό διάλυμα (CaSeO⁴-CaSO₄) $2H_2O$ (Freyer and Voigt 2003).

To Se⁴⁺ φαίνεται να είναι το κυρίαρχο κατιόν στην ιπτάμενη τέφρα και στα εκπλύματά της (Cornelis et al. 2008, Iwashita et al. 2005, Shah et al. 2008, van der Hoek et al. 1994). Σελινώδη και σελινικικά άλατα είναι σχετικά ευκίνητα και παρουσιάζουν υψηλότερη διαλυτότητα σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά άλατα (Cornelis et al. 2008). Παρουσιάζει μια σύνθετη συμπεριφορά έκπλυσης εξαρτώμενη από το pH. Όταν το pH είναι <2,5 το κυρίαρχο είδος είναι το ουδέτερο H₂SeO₃, το οποίο δεν απορροφάται εύκολα στην επιφάνεια της τέφρας, αλλά παραμένει στο διάλυμα (EPRI 2008b). Καθώς αυξάνεται το pH, τα HSeO3 και SeO3², μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια της τέφρας και να απομακρυνθούν με τα εκπλύματα (EPRI 2008b, Otero-Rey et al. 2005). Η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε σχεδόν ουδέτερο pH (van der Hoek et al. 1994), και η προσρόφηση μειώνεται με την αύξηση του pH (EPRI 2008b). Αυτό εξηγεί γιατί η κινητικότητα του Se σε όξινη ιπτάμενη τέφρα είναι γενικά χαμηλότερη από εκείνη της αλκαλικής τέφρας (Ward et al. 2003). Η διαλυτότητα του Se φτάνει στο μέγιστο σε pH από 10 έως 12 και συχνά έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωσή του στο νερό σε συγκεντρώσεις >1 mg/kg (Moreno et al. 2005). Αυτό ενισχύει το Se ως στοιχείο μείζονος ενδιαφέροντος για την μελέτη ρύπανσης από ιπτάμενη τέφρα λόγω της κινητικότητάς του. Τα σεληνιακά άλατα θεωρείται ότι αποτελούν την πιο σταθερή μορφή αλκαλικών εκπλυμάτων (Jones 1995) και συμμετέχουν στον εττρινγκίτη κατά το σχηματισμό του σε pH =11,5 (Cornelis et al. 2008, Hassett et al. 2005).

17. Υδράργυρος (Hg)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο υδράργυρος βρίσκεται στην σύσταση των ανθράκων και απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης ως πτητικό συστατικό. Επιπλέον, συνδέεται πολύ στενά με την παρουσία χλωρίου και θείου αφού η παρουσία αυτών των δυο στοιχείων ενισχύουν την απορρόφηση του Hg στη ιπτάμενη τέφρα (Meij 1995). Καθώς συγκεντρώνεται στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας εμφανίζεται με την υδατοδιαλυτή του μορφή HgCl₂, η οποία είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη και μπορεί να προκαλέσει μόλυνση των υπόγειων υδάτων.

Αν και ο Hg είναι ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο, η απελευθέρωση του δεν δημιουργεί μείζων περιβαλλοντικό πρόβλημα διότι οι συγκεντρώσεις που αποδεσμεύονται είναι πολύ χαμηλές. Οι συγκεντρώσεις του Hg στα υγρά έκπλυσης δεν δείχνουν εξάρτηση από το pH και φαίνεται να είναι πολύ χαμηλές σε εύρος τιμών pH από 4,5 έως 13 (Nathan et al. 1999, Pflughoeft- Hassett 2004, Sanchez et al. 2006).

Ο χαλκός συγκεντρώνεται στο μαγνητικό και μη μαγνητικό κλάσμα της τέφρας ανεξάρτητα όμως από τον τρόπο εμφάνισης τους δείχνει κάποιο βαθμό κινητικότητας κυρίως σε όξινα περιβάλλοντα. Οι Querol et al. (1996b) ισχυρίστηκαν ότι σε άνθρακες πλούσιους σε Al, ο Cu απορροφάται με ευκολία μέσα στο γυαλί και δεν απελευθερώνεται εύκολα. Αντιθέτως, η οξείδωση των Cu-Fe σουλφιδίων στον άνθρακα οδηγεί σε μεγαλύτερη κινητικότητα του Cu στην ιπτάμενη τέφρα.

Πειράματα έκπλυσης σε αλκαλική ιπτάμενη τέφρα έδωσαν ότι η απελευθέρωση του Cu είναι περίπου 0.05 mg / kg (Moreno et al. 2005, Ward et al. 2003) ενώ σε όξινη ιπτάμενη τέφρα οι τιμές της απελευθέρωσης μπορεί να αυξηθούν καθώς η κινητικότητα του σε pH \approx 1 μπορεί να αγγίζει το 8% (Dreesen et al. 1977, Kim et al. 2003).

19. Χρώμιο (Cr)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

18. Χαλκός (Cu)

Το χρώμιο εμφανίζεται κυρίως μέσα στους βιτουμενιούχους άνθρακες ως Cr^{3+} και συνδέεται με την οργανική φάση και τον ιλλίτη (Goodarzi et al 2008, Huggins and Huffman 2004, Huggins et al. 2000a, Ruppert et al. 1996). Υπάρχουν λίγες περιπτώσεις εμφανισής του ως Cr^{6+} στην ιπτάμενη τέφρα διότι το Cr^{6+} που υπάρχει στον άνθρακα μειώνεται εύκολα κατά την καύση (Huggins et al. 1999, 2000a). Αρκετοί συγγραφείς έχουν εκτιμήσει ότι το κλάσμα του Cr^{6+} στην ιπτάμενη τέφρα είναι <5% (Goodarzi et al. 2008, Huggins et al. 1999).

Εμφανίσεις ανθράκων που γειτνιάζουν με υπερβασικά πετρώματα συνήθως είναι υψηλά εμπλουτισμένες σε Cr^{3+} , εξαιτίας της συναπόθεσης με το οργανικό υλικό ανόργανων φάσεων που είναι πλούσιες σε χρωμιούχους σπινέλιους (Foscolos et al 1989, Izquierdo et al. 2011, Ruppert et al 1996).

Η έκπλυση του Cr εμφανίζει άμεση εξάρτηση με το pH. Σε σχεδόν ουδέτερο pH παρουσιάζει χαμηλές τιμές έκλπυσης (0,02 mg/kg) και σε pH 8 έως 12 η τιμή αρχίζει να σταθεροποιείται (τυπικά περίπου 5 mg/kg).

Οι Soco και Kalembkiewicz (2009) κατέληξαν στο συμπέρασμα, ύστερα από μελέτες σε ιπτάμενη τέφρα της Πολωνίας, ότι το 8,2% του συνολικού Cr μπορεί να εκπλυθεί και στη συνέχεια να περάσει στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Υπό αλκαλικές και οξειδωτικές συνθήκες, διαλυτό Cr είναι πιθανό να εμφανίζεται μέσα σε χρωμίτες. Η Εικόνα 1 απεικονίζεται η συγγένεια του εττρινγκίτη με το CrO_4^{2-} και πώς η απόθεση της ένωσης συμβάλλει στην απομάκρυνση αυτού του στοιχείου (Cornelis et al. 2008).

Γενικά η εκπλυσιμότητα του Cr από μια ιπτάμενη τέφρα φθάνει τα 20 mg/kg (Izquierdo et al. 2011). Ορισμένα δείγματα ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν έως και 20% Cr με

τη μορφή Cr^{6+} (Huggins et al. 1999). Η παρουσία οργανικού υλικού πλούσιο σε οξυγόνο μέσα στον άνθρακα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μεγαλύτερου ποσοστού χρωμικών αλάτων κατά την καύση. Επιπλέον, η διαφορετική συμπεριφορά κατά την έκπλυση μπορεί να οφείλεται και στο καθεστώς απόθεσης του αρχικού σχηματισμού. Το Cr^{3+} που εκπλένεται από τη διάβρωση υπερβασικών πετρωμάτων μπορεί να φτάσει στα λιγνιτικά στρώματα σε διαλυτή μορφή, όπως αναφέρεται και για το Ni²⁺ (Foscolos et al. 1989, Ruppert et al. 1996) και παραμένουν οργανικά συνδεδεμένες. Οι οργανικοί δεσμοί ενισχύουν την πτητικότητα του Cr κατά τη διάρκεια της καύσης, της οξείδωσης και της καθίζησης των διαλυτών χρωμικών αλάτων στην ιπτάμενη τέφρα.

20. Ψευδάργυρος (Zn)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Σύμφωνα με τους Querol et al. (1996b), η υψηλή κινητικότητα του Zn στην τέφρα οφείλεται στο γεγονός ότι μεγάλο μέρος του Zn συσχετίζονταν με ενώσεις σουλφιδίων στον αρχικό άκαυστο άνθρακα. Οι Kim and Kazonich (2004) διαπίστωσαν ομοιόμορφη κατανομή του Zn μεταξύ των πυριτικών και μη πυριτικών φάσεων της ιπτάμενης τέφρας.

Ο Zn συγκριτικά με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα παρουσιάζει υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα και η διαλυτότητα του ως προς το pH απεικονίζεται στο διάγραμμά του με τη μορφή ενός σχήματος U, καθώς ανήκει στα μέταλλα.με αμφοτερικό χαρακτήρα Στις αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες η έκπλυση κυμαίνεται μεταξύ 0,02 και 0,2 mg/kg και σε ουδέτερες και όξινες ιπτάμενες τέφρες σε 1 mg/kg (Izquierdo et al. 2011 Moreno et al. 2005, Soco and Kalembkiewicz 2009).

Η κινητικότητα του αυξάνεται προοδευτικά με τη μείωση του pH, με τις εκπλύσιμες ποσότητες να κυμαίνονται στο 3-9% της αρχικής συγκέντρωσης σε pH \approx 1-2 (Dreesen et al. 1977, Kim and Hesbach 2009, Kim et al. 2003). Επίσης, μια ασθενής αύξηση της έκπλυσης του Zn κάτω από έντονα αλκαλικές συνθήκες οδηγεί στο σχηματισμό οξυ- υδροξειδίων (Dreesen et al. 1977, van der Sloot 1990).

1.2.4. ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η Ελλάδα κατέχει τη πέμπτη θέση στην παραγωγή λιγνίτη σε παγκόσμια κλίμακα και την δεύτερη μεταξύ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα συνολικά βεβαιωμένα αποθέματα λιγνίτη στη χώρα ανέρχονται σε περίπου 5 δις τόνους, αλλά από αυτά περίπου οι 3,2 δις τόνοι είναι κατάλληλοι για ενεργειακή εκμετάλλευση (www.dei.gr). Τα κοιτάσματα σχηματίζονται σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες γι αυτό και παρουσιάζουν αξιοσημείωτη γεωγραφική εξάπλωση στον ελληνικό χώρο. Τα κυριότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη βρίσκονται στις περιοχές (Εικόνα 2) της Πτολεμαΐδας, του Αμυνταίου και της Φλώρινας με βέβαια αποθέματα 1,8 δις τόνους (59,3%), στην περιοχή της Δράμας με βέβαια αποθέματα 900 εκ. τόνους (28,0%), στην Πελοπόννησο στην περιοχή της Μεγαλόπολης, με βέβαια αποθέματα περίπου 257,5 εκ. τόνους (8,1%) και στην περιοχή της Ελασσόνας με βέβαια αποθέματα 146 εκ. τόνους (4,6%). Η θερμογόνος δύναμη κυμαίνεται από 1261-1615 kcal/kg στην περιοχή Πτολεμαΐδας, Αμυνταίου και την Ελασσόνα (www.dei.gr).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 2: Εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην χώρα μας (www.dei.gr).

Επιπλέον, μικρά τελματοδελταϊκά λιγνιτικά κοιτάσματα συναντάμε στην Ορεστιάδα, στην Αλεξανδρούπολη, στις Σέρρες, στο Παγγαίο, στα Ιωάννινα, στην Πρέβεζα, στο Αλιβέρι, στον Ωρωπό, στα Μέγαρα, στο Αίγιο, στον Πύργο, στην Ολυμπία, στην Πελλάνα Λακωνίας, στην Πλακιά Ρεθύμνης και στα Χανιά (Κούκουζας κ.α 2000, Varvarousis et al. 2000). Η ποιότητα των Ελληνικών λιγνιτών είναι χαμηλή άλλα έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε S.

Εξαιτίας των σημαντικών λιγνιτικών κοιτασμάτων που είναι συγκεντρωμένα σε τρεις περιοχές-λεκάνες κατά μήκος του άξονα Φλώρινα-Αμύνταιο-Πτολεμαΐδα-Κοζάνη-Σέρβια, δημιουργήθηκε στην περιοχή της Κοζάνης-Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου ένα από τα μεγαλύτερα Λιγνιτικά Κέντρα όχι μόνο της Ευρώπης αλλά του κόσμου. Το Λιγνιτικό Κέντρο Δυτικής Μακεδονίας βρίσκεται 160 km δυτικά της Θεσσαλονίκης και εκεί λειτουργούν σήμερα τέσσερα επιφανειακής εξόρυξης λιγνιτωρυχεία. Το Ορυχείο Νοτίου Πεδίου είναι το μεγαλύτερο και έχει ετήσια παραγωγή 24 εκατ. τόνους λιγνίτη και ακολουθούν το Ορυχείο Καρδιάς, το Ορυχείο Κυρίου Πεδίου και το Ορυχείο Αμυνταίου (συμπεριλαμβανομένου και του ορυχείου στη Φλώρινα). Στο Λιγνιτικό Κέντρο Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου λειτουργούν πέντε ατμοηλεκτρική σταθμοί: ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (620MW), ΑΗΣ Καρδιάς (1250MW), ΑΗΣ Αγ. Δημήτριου (1595MW), ΑΗΣ Αμυνταίου (600MW) και ΑΗΣ Φλώρινας (330MW) (Γεωργακόπουλος 2002, Kolovos et al. 2002a,b,c, Kantiranis et al. 2004 a,b).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας των ατμοηλεκτρικών σταθμών της Ελλάδας ποικίλει και καθορίζεται από τα αρχικά χαρακτηριστικά του άνθρακα και την τεχνολογία καύσης που χρησιμοποιείται. Στην Ελλάδα χρησιμοποιείται η ίδια τεχνολογία σε όλες τις μονάδων παραγωγής ενέργειας (συμβατική καύση άνθρακα). Έτσι, ο διαφορετικός λιγνίτης που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στα διάφορα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας οδηγεί στην παραγωγή διαφορετικής ποιότητας τέφρας για κάθε ΑΗΣ (Filippidis et al. 1992).

Οι Suloway et al. (1983) σύγκριναν τα κύρια στοιχεία που εμπεριέχονται στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας των σταθμών της Ελλάδας και κατέταξαν την ιπτάμενη τέφρα των σταθμών της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαΐδας σε τύπου F, δηλαδή πυριτικές, ενώ των σταθμών του Αμυνταίου, Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου σε τύπου C δηλαδή ασβεστιτικές. Δηλαδή, η ιπτάμενη τέφρα των ατμοηλεκτρικών σταθμών της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαΐδας έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε Si και Al συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα των άλλων σταθμών που είναι εμπλουτισμένες σε Ca.

Η παρουσία ορισμένων ιχνοστοιχείων αποτυπώνει το διαφορετικό γεωλογικό καθεστώς που επικρατεί μεταξύ των λιγνιτικών αποθέσεων όπως για παράδειγμα το Cr και το Ni μπορεί να προέρχονται από βασικά και υπερβασικά πετρώματα .Η ιπτάμενη τέφρα της Μεγαλόπολης δείχνει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Mo, Sr, U και V από ότι η ιπτάμενη τέφρα που παράγεται από την καύση του λιγνίτη στη Βόρεια Ελλάδα. Επίσης η συγκέντρωση του Br στην τέφρα της Μεγαλόπολης είναι πολύ χαμηλότερη. Τα στοιχεία Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, και Zn παρουσιάζουν κάποιες διαφορές μεταξύ των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής εξαιτίας του διαφορετικού γεωλογικού περιβάλλοντος. Οι τιμές των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων παρουσιάζουν παρόμοια επίπεδα συγκέντρωσης και στα δύο λιγνιτικά κέντρα της Ελλάδας (Georgakopoulos et al 2002a,b).

Ο μεγάλος όγκος της παραγόμενης τέφρας και των αποθέσεων αυτής αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα καθώς ορισμένα στοιχεία μεταφέρονται με το νερό της βροχής στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα. Οι Georgakopoulos et al (2002a,b)

μελέτησαν τη σχετική μάζα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που εκπλύνονται (%) από την ιπτάμενη τέφρα όταν αυτή εκτίθεται σε νερό στους χώρους απόθεσης σε όλους τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Ελλάδας Το pH των υγρών εκπλυμάτων του AHΣ Αμυνταίου ήταν 12,4, του AHΣ Αγίου Δημητρίου 12,5, του AHΣ Πτολεμαΐδας 11,9, του AHΣ Καρδιάς 12,5 και του AHΣ Μεγαλόπολης 11,5. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε επίσης ότι το S και το Ca δείχνουν χαμηλότερα ποσοστά έκπλυσης στους AHΣ Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας, ενώ το W εκπλύνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από την ιπτάμενη τέφρα των AHΣ Αμυνταίου, Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου. Το Na και το Li εκπλύνεται περισσότερο στους AHΣ Μεγαλόπολης και Καρδιάς, ενώ ο Ag στον AHΣ Πτολεμαΐδας. Το B, το Ba, ο Sn και το Cr εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό έκλπυσης στο σταθμό τα Αγίου Δημητρίου, ενώ το Cd και το V στον AHΣ Καρδιάς. Τέλος, το Se δίνει χαμηλότερο ποσοστό έκπλυσης στον AHΣ Πτολεμαΐδας, και ο Zn υψηλότερο στους AHΣ Αμύνταιου και Αγίου Δημητρίου.

Όσον αφορά τον ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου τα στοιχεία Ca, As, Br, Cd, Co, Cs, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, U, V, W, Y και Zn τείνουν να είναι εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Georgakopoulos et al 2002a,b). Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά την έκπλυση και την κινητικότητά τους, τα στοιχεία της τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες. Στα υψηλής κινητικότητας ανήκουν τα στοιχεία S, Ca, Br, I, Mo και Sr, στα μέτριας κινητικότητας τα στοιχεία K, Na, Ti, B, Ba, Cd, Cr, Cs, Li, Rb, Sb, Se, Sn, W και Zn και στα χαμηλής κινητικότητας τα στοιχεία Si, Al, Fe, Mg, Ag, As, Be, Bi, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Ga,Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb και Zr. Στην πρώτη κατηγορία το ποσοστό της σχετικής μάζας των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων που εκπλύνονται κυμαίνεται μεταξύ 5 και 30%, στη δεύτερη το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 5%, ενώ στην τρίτη ομάδα εκπλύνεται λιγότερο από 0,5% (Georgakopoulos et al 2002a,b).

1.3 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΖΕΟΛΙΘΟΥΣ

1.3.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ως φυσικός ζεόλιθος ορίζεται το πέτρωμα το οποίο αποτελείται από ένα ή περισσότερα ορυκτά που ανήκουν στην ομάδα των ζεόλιθων. Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



 $M_{2/n}O \ Al_2O_3 \ xSiO_2 \ yH_2O$

όπου $\mathbf{M}=$ αλκάλιο ή αλκαλική γαία,

- $n = \sigma θ$ ένος κατιόντος,
- x =αριθμός από 2 μέχρι 10,
- y =αριθμός από 2 μέχρι 7.

Το 1756 έγινε για πρώτη φορά η αναγνώριση του ζεόλιθου ως ορυκτό από το σουηδό ορυκτολόγο Alex Fredrik Cronstedt. Ο Cronstedt παρατήρησε ότι κατά τη ταχεία θέρμανση του υλικού στιλβίτης (Ca(Al₂Si₇O₁₈)·7H₂O) παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό που είχε απορροφηθεί από το υλικό. Βασιζόμενος σε αυτήν του την ιδιότητα, να αφρίζει όταν θερμαίνεται στους 200°C, ονόμασε το υλικό αυτό ζεόλιθο που προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ζέων» και «λίθος» που υποδηλώνει το λίθο που βράζει.

Μέχρι και σήμερα έχουν αναγνωριστεί περισσότερα από 65 είδη φυσικών ζεόλιθων. Συνήθως, ο κλινοπτιλόλιθος, ο χαμπαζίτης, ο φιλλιψίτης και το ανάλκιμο μπορούν να θεωρηθούν οικονομικού ενδιαφέροντος υλικά διότι συναντώνται σε ικανοποιητικές ποσότητες. Στη φύση δεν απαντώνται καθαροί φυσικοί ζεόλιθοι, καθώς στην πλειοψηφία τους περιέχουν και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζία, αστρίους, μαρμαρυγίες κ.ά. Όσον αφορά του συνθετικούς ζεόλιθους, αυτοί παράγονται για συγκεκριμένες χρήσεις και αριθμούν περίπου 100 διαφορετικούς τύπους. Το κόστος των φυσικών ζεόλιθων είναι πολύ πιο χαμηλό συγκριτικά με αυτό των συνθετικών. Η τιμή του φυσικού ζεόλιθου για βιομηχανικές και γεωργικές εφαρμογές ανέρχεται στα 30-70€/t (>400μm) και 50-120€/t (45-400μm) και του επεξεργασμένου φυσικού ζεόλιθου για άμμο υγιεινής, κατεργασία λυμάτων και απόσμηση στα 0,50-4,0 €/kg. Η τιμή του συνθετικού ζεόλιθου είναι πολύ υψηλότερη και μπορεί να φτάσει τα 600€/t ανάλογα με τη χρήση (Τσιραμπίδης 1991, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2005).

Η ομοιομορφία και η καθαρότητα είναι τα κυρίαρχα κριτήρια που πρέπει να πληρούν οι φυσικοί ζεόλιθοι που προορίζονται για εμπορικές εφαρμογές (Mumpton 1977, Sand and Mupton 1978, Colella and Mumpton 2000, Baerlocher et al. 2001, Bish and Ming 2001, Φιλιππίδης 2005). Ο Φιλιππίδης (2009) έχει διαχωρίσει τους φυσικούς ζεόλιθους ως προς την ποιότητά τους σε εκείνους που έχουν: α) φτωχή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο (\leq 55%), β) χαμηλή (56-65%), γ) μέτρια (66-75%), δ) υψηλή (76-85%) και ε) πολύ υψηλή (>85%).

Για όλες τις χρήσεις, ο φυσικός ζεόλιθος τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθου-ευλανδίτη):

 Δεν πρέπει να περιέχει ίνες, ινώδεις ζεόλιθους (π.χ., εριονίτη, μορντενίτη, ρογγιανίτη, μαζίτη, κ.ά.) ή άλλα ινώδη ορυκτά.

- 2) Δεν πρέπει να περιέχει χαλαζία όταν προορίζεται ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο. Οι ινώδεις ζεόλιθοι και ο χαλαζίας, εισπνεόμενα ή με ένεση ή με κατάποση είναι τοξικά, καρκινογόνα και ιδιαίτερα παθογόνα σε ανθρώπους και ζώα.
- 3) Η περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου πρέπει να είναι ≥80 %κ.β.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- 4) Η περιεκτικότητα των αργιλικών ορυκτών, πρέπει να είναι ≤20 %κ.β. ενώ η περιεκτικότητα των διογκούμενων αργιλικών ορυκτών με ποζολανική δράση πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή, εκτός αν προορίζονται για τη βιομηχανία κατασκευών και την παραγωγή τσιμέντου.
- 5) Δεν πρέπει να είναι επιβαρυμένος με κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και ραδιονουκλίδια (ραδιενέργεια) και οι συγκεντρώσεις τους, δεν πρέπει να υπερβαίνουν τις οριακές τιμές γεωργικών εδαφών, την παγκόσμια μέση ετήσια αποτελεσματική δόση ακτινοβολίας από φυσικές πηγές και γενικά δεν πρέπει να είναι εμπλουτισμένα σε σύγκριση με τις μέσες τιμές των πετρωμάτων και του φλοιού της Γης.
- 6) Η βιοδιαθεσιμότητα και εκπλυσιμότητα των επικίνδυνων-επιβλαβών μετάλλων, ιχνοστοιχείων και χημικών ενώσεων, πρέπει να είναι μηδενική ή πολύ χαμηλή (Davis 1993, Driscoll 1993; Ross et al. 1993, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015, Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013, Filippidis 2013, 2016, Φιλιππίδης 2015α, 2016, Φιλιππίδης & Καντηράνης 2016, Filippidis et al. 2016a).

1.3.2. ΓΕΝΕΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι φυσικοί ζεόλιθοι σχηματίζονται σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα κάτω από ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών συνθηκών. Η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος, η σύσταση των αρχικών υλικών, αλλά και της ρευστής φάσης που συμμετέχει στις αντιδράσεις της ζεολιθοποίησης είναι οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στο σχηματισμό ενός συγκεκριμένου τύπου ζεόλιθου. Τα συνηθέστερα αρχικά υλικά από τα οποία σχηματίζονται οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορεί να είναι ηφαιστειακά υλικά, όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης, αργιλικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης, μικροκρυσταλλικός χαλαζίας και άστριοι ή προϋπάρχοντες ζεόλιθοι που μπορούν να μετασχηματιστούν σε διαφορετικού τύπου ζεόλιθους, μέσα στο πέτρωμα το οποίο τους φιλοξενεί.

Συναντώνται στα κενά και στις κοιλότητες βασαλτών και άλλων βασικών πετρωμάτων, όπου οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι τους φθάνουν μέχρι μερικές δεκάδες εκατοστά. Οι οικονομικού ενδιαφέροντος όμως εμφανίσεις φυσικών ζεόλιθων έχουν σχεδόν αποκλειστικά αυθιγενή προέλευση και σχηματίζονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών σχηματισμών κατά την επίδραση υδατικών διαλυμάτων κατά τη διαγένεση.

Οι Sheppard and Gude (1973), Mumpton (1973) και Munson and Sheppard (1974) κατηγοριοποίησαν τις αποθέσεις των ζεόλιθων βάση της γεωλογικής τους θέσης, της ορυκτολογίας τους και τον τρόπο γένεσης τους ως εξής:

Ζεόλιθοι κλειστού συστήματος

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι αποθέσεις αυτές προέρχονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού μέσα σε κλειστά υδρολογικά συστήματα στα οποία το νερό δεν μπορεί να μετακινηθεί ελεύθερα από έξω προς τα μέσα και το αντίστροφο. Σε αυτού του είδους τις αποθέσεις σχηματίζονται κυρίως ο εριονίτης, ο χαμπαζίτης και ο φιλλιψίτης πάχους μερικών εκατοστών έως μερικών μέτρων.

Οι Sheppard and Gude (1968, 1969, 1973), περιέγραψαν το κλειστό σύστημα και παρατήρησαν ότι οι τόφφοι χαρακτηρίζονται από μεταγενέστερη ζώνωση, εξωτερικά από μια ζώνη με ανάλκιμο και στο τέλος από έναν πυρήνα με αυθιγενή καλιούχο άστριο. Ο σχηματισμός των ζεόλιθων προϋποθέτει υψηλή αλκαλικότητα και ο πυθμένας των λεκανών να είναι πλούσιος σε HCO₃ ρίζες.

Ζεόλιθοι ανοιχτού συστήματος

Οι αποθέσεις αυτές προέρχονται κυρίως από την εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού μέσα σε ανοικτά υδρολογικά συστήματα στα οποία ελεύθερο νερό διεισδύει και κινείται ελεύθερα μέσω των πόρων των πετρωμάτων. Σε αυτού του είδους τις αποθέσεις σχηματίζονται κυρίως κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης.

Ζεόλιθοι από θαπτική μεταμόρφωση

Οι αποθέσεις αυτές προέρχονται από μεγάλες σε πάχος ηφαιστειακές ακολουθίες που επηρεάζονται από φαινόμενα αγχιμεταμόρφωσης εξαιτίας της αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας από το βάρος των υπερκείμενων ιζημάτων. Οι ζεόλιθοι και τα συσχετιζόμενα ορυκτά εμφανίζονται συνήθως σε παχιές ακολουθίες θαλάσσιων στρωμάτων.

Ζεόλιθοι σε υδροθερμικό περιβάλλον ή θερμές πηγές

Σε αυτούς του είδους τις αποθέσεις, συναντάμε ζεόλιθους που σχετίζονται με υδροθερμική εξαλλοίωση και κυρίως αυτές που συνδέονται με θερμές πηγές. Οι ζεόλιθοι σε γεωθερμικές περιοχές δείχνουν μια κάθετη ζώνωση και η προς τα κάτω συγκέντρωση των ορυκτών δείχνει να συνδέεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ζεόλιθοι σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας

Οι πιο συνηθισμένοι θαλάσσιοι ζεόλιθοι είναι ο κλινοπτιλόλιθος και ο φιλλιψίτης και σχηματίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες σε περιβάλλον βαθιάς θάλασσας. Δεν εμφανίζονται σε ισορροπία με το θαλασσινό νερό, αλλά προφανώς πρόκειται για μια μεταβατική φάση που μετασχηματίζεται σε χαλαζία ή αστρίους (Iigima 1978).

• Ζεόλιθοι ζώνης αποσάθρωσης

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι ζεόλιθοι που σχηματίζονται σε τέτοιου είδους περιβάλλοντα δεν έχουν ιδιαίτερα σημαντικό οικονομικό ενδιαφέρον και προέρχονται από την αποσάθρωση διαφόρων ειδών πετρωμάτων.

1.3.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Το χρώμα των ζεόλιθων είναι λευκό έως λευκοπράσινο, αλλά απαντώνται και άχρωμοι. Έχουν υαλώδη έως μεταξώδη λάμψη και το σχήμα των κρυστάλλων είναι σανιδοειδές έως βελονοειδές με εξαίρεση το σχήμα των κρυστάλλων του ανάλκιμου που είναι τραπεζοειδές.

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών, μαζί με τον χαλαζία και τους αστρίους, όπου κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται σε δύο γειτονικά τετράεδρα και η αναλογία (Si + Al)/Ο είναι ίση με 1:2. Είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με απεριόριστες τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές (Gottardi and Galli 1985, Baerlocher et al. 2001). Η κρυσταλλική τους δομή είναι πανομοιότυπη με αυτή των αστρίων και των αστριοειδών. Η μόνη διαφοροποίηση που έχουν είναι ότι η δομή των ζεόλιθων είναι πιο «ανοιχτή» (ειδικά βάρη=2,0-2,2) και ο όγκος των κενών μπορεί να φτάσει το 50% του αφυδατωμένου μέλους, ενώ η αντίστοιχη κρυσταλλική δομή του χαλαζία και των αστρίων είναι ιδιαίτερα πυκνή (ειδικά βάρη=2,6-2,7) (Mumpton 1977, Sand and Mumpton 1978, Gottardi. and Galli 1985, Baerlocher et al 2001, Bish and Ming 2001).

Οι κενοί χώροι που υπάρχουν μέσα στο πλέγμα των ζεόλιθων, αγωγοί ή κανάλια διαμέτρου μέχρι 8Å, οδηγούν σε μεγάλες κοιλότητες μέσα στις οποίες μπορούν να
απορροφηθούν μεγάλες μοριακές ενώσεις. Οι θέσεις μέσα στις κοιλότητες μπορούν να πληρωθούν με χαλαρά συνδεδεμένα μόρια ύδατος και με ελεύθερα κατιόντα. Η χαρακτηριστική αυτή δομή επιτρέπει στα μόρια ύδατος και στα κατιόντα να μετακινούνται εντός των καναλιών και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, όταν έρχονται σε επαφή με διαλύματα, προσδίδοντας έτσι μια ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων χωρίς όμως να καταστρέφεται η δομή του κρυστάλλου. Τα μόρια ύδατος που εισέρχονται στο πλέγμα και γεμίζουν τα κενά σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα (Mumpton 1977, Sand and Mumpton 1978, Gottardi and Galli 1985, Γκοντελίτσας 1995, Bish and Ming 2001, Mitchell et al. 2012). Τα συνηθέστερα ελεύθερα κατιόντα που καλύπτουν τις θέσεις είναι αυτά του Να⁺, του Ca²⁺, του K⁺ και σε μικρότερες αναλογίες του Ba²⁺ και του Sr²⁺. Η κινητικότητα των ιόντων εξαρτάται από τις διαστάσεις των καναλιών και την περιεχόμενη ποσότητα σε νερό. Τα κατιόντα είναι πιο ευκίνητα σε ζεόλιθους με μικρή ποσότητα προσροφημένου νερού. Ανάλογα με τα ανταλλάξιμα κατιόντα που εισέρχονται στο πλέγμα, προκύπτουν και οι διαφορετικοί τύποι ζεόλιθων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η δομή των ζεολίθων τύπου HEU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη) χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη πέντε διακριτών θέσεων (A1, A2, A3, B και C) όπου μπορούν να φιλοξενηθούν τα ανταλλάξιμα κατιόντα (Εικόνα 3) (Kantiranis et al. 2011). Οι θέσεις όπου φιλοξενούνται τα ανταλλάξιμα κατιόντα και το προσροφημένο νερό εξαρτώνται από τη φύση των ανταλλάξιμων κατιόντων ενώ η μορφολογία των καναλιών εξαρτάται από την αναλογία Si/Al στη δομή του ζεόλιθου και το προσροφημένο νερό (Armbruster and Gunter 2001, Gunter et al. 1994).



Εικόνα 3: Δομή τύπου ΗΕU προβάλλεται // προς άξονα c (Kantiranis et al 2011).

1.3.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι κύριες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους ζεόλιθους είναι η υψηλού βαθμού ενυδάτωση/αφυδάτωση, η ικανότητα ρύθμισης του pH, η σταθερότητα της κρυσταλλικής τους δομής, η μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η ομοιομορφία των καναλιών τους, η ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών) και η ικανότητα κατάλυσης.

Ο ζεόλιθος αποτελεί ένα βιομηχανικό ορυκτό το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλούς τομείς της γεωργίας, της κτηνοτροφίας, της βιομηχανίας, του περιβάλλοντος και των οικοδομικών κατασκευών (Colella and Mumpton 2000, Colella et al. 2001, Kallo 2001, Ming and Allen 2001, Tchernev 2001, Harben 2002, Filippidis 2010a,b, 2013, 2016, Φιλιππίδης 2012). Έχει παρατηρηθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η δεσμευτική ικανότητα των ζεόλιθων που χρησιμοποιούνται, τόσο πιο θετικά είναι τα αποτελέσματα που παρουσιάζουν.

Η δέσμευση ιόντων και μορίων από φυσικά υλικά επιτυγχάνεται με τις διεργασίες της απορρόφησης, της προσρόφησης και της επιφανειακής επικάθισης (Εικόνα 4). Στα μικροπορώδη ορυκτά, η ιοντοανταλλαγή γίνεται κυρίως με τη διεργασία της απορρόφησης (Tsitsishvili et al. 1992, Misailides et al. 1993,1994,1995a,b, Godelitsas et al. 1996a,b,1999,2001,2003, Collela and Mumpton 2000, Kallo 2001, Filippidis 2010a,b). Ot ζεόλιθοι, που ανήκουν στην κατηγορία των ορυκτών με μικρό/νάνο-πόρους διότι έχουν τρισδιάστατο πλέγμα 10-μελών και 8-μελών δακτυλίων με διαστάσεις 7,5x3,1Å, 4,6x3,6Å και 4,7x2,8Å (Gottardi. and Galli 1985, Baerlocher et al. 2001, Mitchell et al. 2012), έχουν στη δομή τους όξινες και βασικές ενεργείς θέσεις (κατά Broensted και Lewis) με αποτέλεσμα να αντιδρούν σε υδάτινα συστήματα με οποιαδήποτε θετικά ή αρνητικά φορτισμένα χημικά συστατικά αλλά και με μόρια σε αέρια κατάσταση. Οι ιοντοανταλλακτικές διεργασίες οφείλονται σε φυσικογημικά φαινόμενα ρόφησης και καθήλωσης ιόντων και μορίων στους κενούς χώρους στο εσωτερικό των κρυστάλλων των ζεόλιθων (μικρό/νάνο-πόροι), αλλά και στους μέσο- και μάκρο- πόρους του φυσικού ζεόλιθου. Αυτή την ικανότητα παρουσιάζουν σε μικρότερη έκταση και ορισμένα φυλλοπυριτικά ορυκτά (όπως π.χ. ορισμένα ορυκτά της αργίλου), καθώς και σε διάφορα φυσικά οξείδια και υδροξείδια (όπως π.χ. του Fe και του Mn).

Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάθιση αφορούν διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Η προσρόφηση μπορεί να είναι ειδική ή μη ειδική. Ειδική προσρόφηση γίνεται όταν τα προσροφούμενα είδη χημειοροφώνται σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς με ομάδες (π.χ. άτομα οξυγόνου) της επιφάνειας του κρυστάλλου, ενώ η μη ειδική προσρόφηση γίνεται όταν τα προσροφούμενα είδη συνδέονται με την επιφάνεια με δυνάμεις Coulomb ή δεσμούς υδρογόνου. Στις περιπτώσεις όπου τα προσροφούμενα είδη μπορεί να συνδέονται πολύ χαλαρά (π.χ. δυνάμεις Van der Waals), τότε η προσρόφηση αναφέρεται ως φυσιορόφηση (physisorption). Η επιφανειακή επικάθιση γίνεται όταν ευδιάκριτες στερεές φάσεις (π.χ. οξείδια ή υδροξείδια) αποθέτονται πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού και συγκρατούνται εκεί με χαλαρούς ή ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Εάν οι επικαθήμενες φάσεις προέρχονται τόσο από το διάλυμα, όσο και από το στερεό (π.χ. είδη που οφείλονται σε διαλυτοποίηση της επιφάνειας), τότε το φαινόμενο αναφέρεται ως επιφανειακή συνεπικάθιση (Pond and Mumpton 1984, Sposito 1984, Hochella and White 1990, Stumm 1992, Tsitsishvili et al. 1992, Misaelides et al. 1993,1994, 1995a,b, Ming and Mumpton 1995, Vaughan and Pattrick 1995, Γκοντελίτσας 1995, Φιλιππίδης κ.α. 1997β, 2006, Godelitsas et al. 1996a,b, 1999,2001,2003, Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



Εικόνα 4: Μηχανισμοί ρόφησης μετάλλων από ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Γκοντελίτσας 1995).

Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων.

Ι. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-ΗΕU συμβάλλει στην εξυγίανση και προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων έχοντας την ικανότητα να δεσμεύει από 20 έως και 100% των ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών ενώσεων, βαρέων και τοξικών μέταλλων και κυανοβακτηρίων (Carr 1994, Misaelides et al. 1995a,b, Φιλιππίδης κ.α. 1997β, 2007α,β, Filippidis and Kassoli Fournaraki 2000, Φιλιππίδης 2005) και αποτελεί ιδανικό μοριακό φίλτρο προσρόφησης αερίων όπως NH₃, H₂S, CO₂, CO, SO₂, H₂O, O₂ κ.α. (Mumpton 1977, Sand and Mumpton 1978, Colella and Mumpton 2000, Filippidis et al. 2005).

Λειτουργεί ως ρυθμιστής του pH των υδάτων προς το ουδέτερο, οξυγονώνει το σύστημα και συμβάλει στην αποσκλήρυνση του νερού. Η αύξηση του pH οφείλεται κυρίως στη δέσμευση των H⁺ στις επιφανειακές βασικές ενεργές θέσεις (κατά Lewis) του ζεόλιθου μέσω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής ενώ η μείωση του pH οφείλεται στη μετακίνηση πρωτονίων από τις επιφανειακές όξινες ενεργές θέσεις (κατά Brønsted) και από τα μόρια του νερού γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα του ζεόλιθου (Misaelides et al. 1995a,b, Filippidis et al. 1996c, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, 2001, 2003, Φιλιππίδης 2005,2009, 2010, Filippidis and Kantiranis 2007, Filippidis 2010a,b, Carr 1994).

Ακόμη, βελτιώνει τις συνθήκες διαβίωσης των οργανισμών και των φυτών γιατί μειώνει την ανάπτυξη φυτοπλαγκτόν και φυκιών και αποτρέπει το φαινόμενο του ευτροφισμού. Η υπερβολική αύξηση του ποσοστού των φυτοπλαγκτόν στα υδάτινα συστήματα είναι δείκτης κακής ποιότητας νερού και προκαλεί προβλήματα στην οικολογικής ισορροπίας. Τέλος, έχει την ιδιότητα να απομακρύνει κυανοβακτήρια από κλειστά υδάτινα συστήματα, όπως λίμνες, μέσω της προσρόφησης και της επιφανειακής επικάθισης των κυανοβακτηρίων στους μέσο- και μακρο- πόρους του ζεόλιθου (Mumpton 1977, Sand and Mumpton 1978, Pond and Mumpton 1984, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Misaelides et al. 1994, Baykal and Guven 1997, Φιλιππίδης κ.α. 1997β, 2011, Colella and Mumpton 2000, Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000, Bish and Ming 2001, Kallo 2001, Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη 2000, 2002, Harben 2002, Φιλιππίδης 2005, 2007, Filippidis and Kantiranis 2007, Βογιατζής κ.α. 2008, Filippidis et al. 2010a,b).

Επιπλέον, χρησιμοποιείται στην επεξεργασία αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών υγρών αποβλήτων. Η ανάμειξη λυματολάσπης με ζεόλιθο παράγει τη ζεο-λυματολάσπη και τη ζεο-λάσπη, οι οποίες αποτελούν άοσμα και συνεκτικά υλικά που μπορούν να αποτεθούν στο περιβάλλον με ασφάλεια, καθώς είναι δυο υλικά φιλικά προς τα φυτά, το περιβάλλον και

τον άνθρωπο. Η απόθεση αυτών των υλικών βελτιώνει την ποιότητα του εδάφους και των υδάτων, καθώς εμποδίζουν την έκπλυση των επιβλαβών χημικών στοιχείων και ενώσεων όταν έρχονται σε επαφή με το νερό της βροχής και την μετακίνηση τους από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, είτε επιφανειακό είτε υπόγειο (Φιλιππίδης 2007, 2009, 2010, 2012, 2015α, Φιλιππίδης κ.α. 2007α, 2008α, β, γ, 2009, 2012, Filippidis 2013, 2016).

Εφαρμόζεται ακόμη, στον καθαρισμό ραδιενεργών υγρών αποβλήτων διότι μπορεί να δεσμεύει ραδιενεργά νουκλίδια όπως Cs, Sr, Th και U (Mumpton 1977, Sand and Mumpton 1978, Tsitsishvili et al. 1992, Holmes 1994, Μισαηλίδης κ.α. 1994, Misaelides et al. 1995a,b, Collela and Mumpton 2000, Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000, Bish and Ming 2001, Harben 2002, Krestou et al. 2003, Filippidis et al. 2005).

Τέλος, βοηθάει στη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού επιστρέφοντας διαυγές και καθαρό νερό απαλλαγμένο από οσμές και βελτιωμένο σε χρώμα, αιωρούμενα σωματίδια, φωσφορικά, χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και αμμώνια κατά 96,3-99,9%. Τέλος, χρησιμοποιείται στον καθαρισμό πετρελαιοκηλίδων, αλλά και στον καθαρισμό, στην ξήρανση αερίων και στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με οξυγόνο.

ΙΙ. ΓΕΩΡΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-ΗΕU εφαρμόζεται στο τομέα των αγροτικών καλλιεργειών γιατί εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας μπορεί να δεσμεύει τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους και να τα διατηρεί κοντά στο ριζικό σύστημα των φυτών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, βελτιώνει τις φυσικομηχανικές ιδιότητες του εδάφους. Λειτουργεί ως ρυθμιστής του pH όξινων και αλκαλικών εδαφών προς το ουδέτερο και προστατεύει την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, καθώς αποτρέπει την έκπλυση επιβλαβών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον και τη μετακίνηση των ιχνοστοιχείων από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον (Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη 2000, Φιλιππίδης 2007, 2010, 2015α, Φιλιππίδης κ.α. 2007γ). Προστίθεται ως συστατικό σε λιπάσματα, εφαρμόζεται στα υποστρώματα των θερμοκηπίων και της ανθοκομικής και χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των δεξαμενών των υδατοκαλλιεργειών. Τέλος, η ζεολυματολάσπη και η ζεο-λάσπη, παρά το γεγονός ότι αποτελεί ένα βιομηχανικό απόβλητο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό διότι μπορεί να αυξήσει την παραγωγή και την ποιότητα των γεωργικών προϊόντων (Filippidis & Kantiranis 2005, Filippidis 2010a, 2016, Φιλιππίδης κ.α. 2011, 2012, Φιλιππίδης 2012).

ΙΙΙ. ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η χρήση του ζεολιθικού τόφφου τύπου ΗΕU αυξάνει την παράγωγη και βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων ζωικής προέλευσης (Tsitsishvili et al 1992, Tserveni-Gousi et al 1997, Collela and Mumpton 2000, Yannakopoulos et al. 2000, Φιλι $\pi\pi$ ίδης 2007). Για όλες τις χρήσεις, ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο, ο φυσικός ζεόλιθος τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθου-ευλανδίτη), ιζηματογενούς προέλευσης, πρέπει να υπακούει στον κανονισμό EE 651/2013. O κλινοπτιλόλιθος ιζηματογενούς προέλευσης, υπάγεται στην κατηγορία πρόσθετων υλών «τεχνολογικές πρόσθετες ύλες» και στη λειτουργική ομάδα «συνδετικά μέσα» και «αντισυσσωματοποιητικοί παράγοντες», εγκρίνεται για χρήση ως πρόσθετη ύλη στη διατροφή των ζώων, με τους όρους που καθορίζονται στον Κανονισμό ΕΕ αριθ 651/2013, ο οποίος είναι δεσμευτικός ως προς όλα τα μέρη του και ισχύει άμεσα σε κάθε κράτος μέλος. Ο κανονισμός ΕΕ 651/2013 επίσης αναφέρει «Για ασφάλεια: συνιστάται να χρησιμοποιούνται μέσα προστασίας των ματιών και της αναπνοής και γάντια ασφάλειας κατά τον χειρισμό» και για τον προσδιορισμό του κλινοπτιλόλιθου ορίζεται η φασματοσκοπία διάθλασης ακτίνων Χ (XRD).

IV. BIOMHXANIKE Σ E Φ APMOFE Σ

Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου HEU μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία, στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας, στην χαρτοβιομηχανία, στην παραγωγή μεθανίου, στην παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων και οδοντόπαστας, στη βιομηχανία καταλυτών, στην παρασκευή απορρυπαντικών και στον κλιματισμό κτιρίων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων (Βογιατζής κ.α. 2008, Vogiatzis et al. 2012) και στην ενυδάτωση του τσιμέντου (Perraki et al 2003).

1.3.5. ΖΕΟΛΙΘΟΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Συνολικά υπάρχουν 68 θέσεις που εμφανίζονται ζεόλιθοι στην Ελλάδα. Οι περισσότερες από αυτές συνδέονται με την εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικού υλικού και ελάχιστες αποτελούν προϊόντα δευτερογενούς απόθεσης. Ζεόλιθοι βαθιάς θάλασσας εμφανίζονται σε ορισμένες θέσεις σε περιοχές του Ιονίου. Στον Ελληνικό χώρο συναντώνται οι εξής τύποι: κλινοπτιλόλιθος, ευλανδίτης, μορντενίτης, ανάλκιμο, στιλβίτης, λομοντίτης, φιλλιψίτης, χαμπαζίτης, σκολεσίτης και εριονίτης. Οι 33 από τις 68 θέσεις φυσικών ζεόλιθων, είναι ακατάλληλες για εκμετάλλευση διότι περιέχουν ινώδεις ζεόλιθους. Οι σημαντικότερες εμφανίσεις εντοπίζονται στον Νομό του Έβρου (Μεταξάδες, Πεντάλοφος, Πετρωτά), στον Νομό των Κυκλάδων (Σαντορίνη, Μήλο, Κίμωλο και Πολύαιγο) και στη Νήσο Σάμο. Μικρότερης έκτασης εμφανίσεις ζεόλιθων εντοπίζονται στα Ιόνια νησιά Ζάκυνθος, Κεφαλονιά και Λευκάδα (Εικ 5).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Πιο αναλυτικά, στον Νομό του Έβρου εντοπίζονται 38 περίπου θέσεις ζεολιθικών τόφφων, ευλανδίτη-κλινοπτιλόλιθου, μορντενίτη, στιλβίτη και λομοντίτη στις περιοχές Μεταξάδες-Αβδέλλα-Παλιούρι, Δαδιά-Λευκίμμη, Φέρρες-Κίρκη και Σαμοθράκη που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη, μορντενίτη, λομοντίτη, στιλβίτη με περιεκτικότητες 39 %κ.β. (11-53% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 29% κ.β. (5-50 %κ.β.) μορντενίτης και 51% κ.β. (2-88 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης+μορντενίτης (Tsirambides et al. 1989, Filippidis 1993, Hall et al. 1994, 2000, Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Βλάχου 2003, Μάραντος κ.α. 2004, Φιλιππίδης και Καντηράνης 2005, Filippidis et al. 2007).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι όλων των 48 θέσεων της Θράκης (38 του Νομού Έβρου και 9 του Νομού Ροδόπης), αλλά και των 68 της Ελλάδας, είναι ακατάλληλοι για χρήση ως πρόσθετη ύλη ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και ως συμπλήρωμα διατροφής για τον άνθρωπο, διότι όλες περιέχουν χαλαζία ±χριστοβαλίτη ±τριδυμίτη, μάλιστα 24 εξ αυτών περιέχουν ινώδης ζεόλιθους (Filippidis et al. 2016a, Φιλιππίδης 2017).

Στον Νομό των Κυκλάδων εντοπίζονται ζεολιθικοί τόφφοι στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, στο Πολύαιγος και Θήρα που περιέχουν κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη, μορντενίτη και ανάλκιμο με μέση περιεκτικότητα 46% κ.β. (33-70% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 45% κ.β. (23-75% κ.β.) μορντενίτης και 62% κ.β. (53-72 %κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης+μορντενίτης (Tsolis-Katagas and Katagas 1989, Hall et al. 1994, Kitsopoulos and Dunham1996, 1998, Stamatakis et al. 1996, Fragoulis et al. 1997, Kitsopoulos 1997a,b, Kitsopoulos et al. 1998, 2001, Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Filippidis et al. 2007).

Στη Νήσο Σάμο εντοπίζονται ζεολιθικοί τόφφοι που περιέχουν κλινοπτιλόλιθοευλανδίτη, μορντενίτη, ανάλκιμο, φιλλιψίτη, χαμπαζίτη και εριονίτη με μέση περιεκτικότητα 75% κ.β. (διακύμανση 34-91% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης, 64% κ.β. μορντενίτης, 62% κ.β. (27-72% κ.β.) ανάλκιμο, 66% κ.β. χαμπαζίτης, 80% κ.β. (78-81% κ.β.) κλινοπτιλόλιθοςευλανδίτης + μορντενίτης, 53% κ.β. (51-55% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + ανάλκιμο και 47% κ.β. (46-47% κ.β.) κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης + φιλλιψίτης (Stamatakis 1989a,b, Pe-Piper and Tsolis-Katagas 1991, Hall and Stamatakis 1992, Stamatakis et al. 1996, Φιλιππίδης και Κασώλη-Φουρναράκη 2002, Kantiranis et al. 2004b, 2006b, 2010, 2011, Filippidis et al. 2005, 2007, Μυτιγλάκη κ.ά. 2015).



Εικόνα 5:Εμφανίσεις φυσικών ζεόλιθων στον Ελληνικό χώρο (Kantiranis et al. 2002).

Περιοχή των Πετρωτών-Πενταλόφου-Μεταξάδων

Η ευρύτερη περιοχή των Πετρωτών-Πενταλόφου-Μεταξάδων ανήκει στην Περιροδοπική Μάζα. Στο Ν. Έβρου υπήρξαν δυο περίοδοι ηφαιστειακής δραστηριότητας που είναι στενά συνδεδεμένες με το σχηματισμό ιζηματογενών λεκανών εξαιτίας έντονων εκτατικών επεισοδίων. Η πρώτη έλαβε χώρα κατά το Ολιγόκαινο (33.4-25.4 Ma) και η δεύτερη στις Αρχές του Μειοκαίνου (22.0-19.5 Ma) Τα ηφαιστειακά πετρώματα είναι όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης και αποτελούνται από ανδεσίτες, δακίτες και ρυόλιθους (Christofides et al. 2004). Στην περιοχή εμφανίζονται (Εικόνες 6-7):

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Η σειρά των Κομάρων που αποτελείται από κροκαλοπαγή και ψαμμίτες με κατά θέσεις λεπτές στρώσεις αργίλων και μαργών. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία ηφαιστειακών κροκάλων στην περιοχή των Πετρωτών.
- Η σειρά του Πενταλόφου που αποτελείται από συνεκτικά ψηφιτολατυποπαγή, χαλαρά λατυποπαγή και ηφαιστειακούς τόφφους. Οι ηφαιστειακοί τόφφοι είναι προϊόν της έντονης ηφαιστειακής δραστηριότητας, είναι τοποθετημένοι πάνω στα κροκαλοπαγή ψαμμίτες της σειράς των Κομάρων και αποτέθηκαν κατά το Κάτω- Μέσο Ολιγόκαινο (Fytikas et al. 1984, Tsirambides et al. 1993, Koutles et al. 1995).
- Η Ανώτερη Ψαμμιτική σειρά η οποία αποτελείται από λεπτόκοκκους ψαμμίτες, κιτρινοπράσινου έως τεφρού χρώματος, με αφθονία σε βιοτίτη και σερικίτη και λεπτές ενστρώσεις αργίλων. Κάθονται με συμφωνία πάνω στα συνεκτικά λατυποπαγή. Η σειρά καλύπτεται από σποραδικές μικρές εμφανίσεις ανωηωκαινικού ασβεστόλιθου πλούσιο σε απολιθώματα. (IΓΜΕ 1978, Tsirampides et al. 1993, Koutles et al. 1995, Tsolis-Katagas & Katagas 1990, Μάραντος & Περδικάτσης 1994).

Οι Kirov et al. (1990) ισχυρίστηκαν ότι ο σχηματισμός των ζεολίθων οφείλεται στην υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικών πετρώματα. Η παρουσία του κλινοπτιλόλιθου υποδηλώνει ότι η εξαλλοίωση έγινε σε περιβάλλον χαμηλής αλατότητας (Tsirambides et al. 1993).



Εικόνα 6: Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Πετρωτών-Πενταλόφου-Μεταξάδων (ΙΓΜΕ 1978).



Εικόνα 7:Στρωματογραφική στήλη της ευρύτερης περιοχής Πετρωτών-Πενταλόφου-Μεταξάδων (ΙΓΜΕ 1978).

Στην περιοχή των Πετρωτών, εντοπίστηκαν έντεκα (11) θέσεις ζεολιθικών τόφφων, όλες περιέχουν χαλαζία (3-11%) και χριστοβαλίτη (2-15%), μια περιέχει τον ινώδη ζεόλιθο μορντενίτη (45%) και δέκα (10) περιέχουν κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (47-89%). Στην περιοχή της Πενταλόφου, εντοπίστηκαν τέσσερις (4) θέσεις ζεολιθικών τόφφων, όλες περιέχουν χαλαζία (4-7%), χριστοβαλίτη (3-7%) και κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (55-77%). Στην περιοχή των Μεταξάδων-Αβδέλλας-Παλιουρίου, εντοπίστηκαν τρείς (3) θέσεις ζεολιθικών τόφφων, όλες περιέχουν χαλαζία (7-12%), χριστοβαλίτη (6-21%) και κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (53-55%). Στην περιοχή Δαδιάς-Λευκίμμης, εντοπίστηκαν τρείς (3) θέσεις ζεολιθικών τόφφων, όλες περιέχουν χαλαζία (6-9%), χριστοβαλίτη (23-29%) και κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (51-53%). Στην περιοχή Φερρών-Κίρκης, εντοπίστηκαν οκτώ (8) θέσεις ζεολιθικών τόφφων, όλες περιέχουν χαλαζία (4-21%), χριστοβαλίτη (2-10%), μία κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (49%), μία τον ινώδη ζεόλιθο μορντενίτη (32%) και έκι (6) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (23-56%) + μορντενίτη (8-32%). Στην περιοχή Σκαλώματος-Δαρμένης του Νομού Ροδόπης, εντοπίστηκαν τρείς (3) θέσεις ζεολιθικών τόφφων, όλες περιέχουν χαλαζία (10-37%), χριστοβαλίτη (4-16%), μία ανάλκιμο (24%) και δύο (2) κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη (23-30%) + μορντενίτη (20-33%) (Filippidis et al. 2016a).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ 2.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Το δείγμα ιπτάμενης τέφρας για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας συλλέχθηκε από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (Εικόνα 8). Ο συγκεκριμένος ΑΗΣ τροφοδοτείται από το ορυχείο Νοτίου Πεδίου, το οποίο είναι το μεγαλύτερο στη Ελλάδα. Αποτελεί ένα σταθμό εγκατεστημένης ισχύος 1585 MW με πέντε θερμικές μονάδες (2×300 MW, 2×310 MW, 1×365 MW) όπου παράγεται το 29% της συνολικής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα. Από το χώρο συγκέντρωσης της ιπτάμενης τέφρας που συγκρατείται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα των μονάδων καύσης του ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου λήφθηκε ποσότητα περίπου 15 Kg ιπτάμενης τέφρας. Η δειγματοληψία έγινε τον Μάιο του 2017. Αντιπροσωπευτικό υλικό από αυτή την ποσότητα χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα έκπλυσης της συγκεκριμένης εργασίας.



Εικόνα 8: Φωτογραφία δείγματος της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου.

Το δείγμα ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) συλλέχθηκε από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα ζεολιθικού τόφφου στο ρέμα Ντρίστα του χωριού Πετρωτά, του νομού Έβρου (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Φωτογραφία κονιοποιημένου δείγματος του ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU.

Στη συνέχεια προετοιμάστηκαν έξι δείγματα (S1-S6) με διαφορετικές εκατοστιαίες % κ.β. αναλογίες μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του ζεολιθικού τόφφου (Πί7νακα 1). Τα δείγματα S1 και S2 αποτελούν τα δείγματα αναφοράς και αντιστοιχούν σε 100% ιπτάμενη τέφρα και 100% ζεολιθικό τόφφο-HEU, αντίστοιχα. Στα δείγματα S3-S6 η αναλογία ιπτάμενης τέφρας : ζεολιθικού τόφφου-HEU αυξάνεται σταδιακά προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του ζεολιθικού τόφφου-HEU στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που εκπλύνονται από την ιπτάμενη τέφρα.

Δείγματα	Ζεόλιθος τύπου-ΗΕU (% κ.β.)	Ιπτάμενη τέφρα (% κ.β.)		
S1	0	100		
S2	100	0		
S 3	5	95		
S4	10	90		
S5	25	75		
S6	50	50		

Πίνακας 1: Εκατοστιαίες κ.β. αναλογίες ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU και ιπτάμενης τέφρας.

2.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα ζεολιθικού τόφφου με ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) από το ρέμα Ντρίστα του χωριού Πετρωτά, του νομού Έβρου, κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο παρασκευής λεπτών τομών του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης λεπτές-στιλπνές τομές για μικροσκοπική μελέτη.

Η μικροσκοπική εξέταση πραγματοποιήθηκε με σκοπό να προσδιοριστούν τα ιστολογικά χαρακτηριστικά και η ορυκτολογική σύσταση του εξεταζόμενου ζεολιθικού τόφφου.

2.3 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Η κοκκομετρική μελέτη των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU έγινε με τη συσκευή Mastersizer 2000 Laser Diffraction Particle Analyzer, Mavern στο εργαστήριο της εταιρίας Omya Hellas S.A. (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Mastersizer 2000 Laser Diffraction Particle Analyzer της εταιρείας Mavern (www.malvern.com).

Η διάθλαση με laser είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική η οποία εφαρμόζεται για τη μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων για υλικά που κυμαίνονται από εκατοντάδες νανόμετρα έως και αρκετά χιλιοστά σε μέγεθος.

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής βασίζεται στον υπολογισμό της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων μετρώντας τη γωνιακή μεταβολή της έντασης του φωτός που σκεδάζεται, καθώς μια δέσμη laser διέρχεται από ένα διασκορπισμένο σωματιδιακό δείγμα. Τα μεγάλου μεγέθους σωματίδια διασκορπίζουν το φως σε μικρές γωνίες σε σχέση με τη δέσμη laser και τα μικρού μεγέθους σωματίδια διασκορπίζουν το φως σε μεγάλες γωνίες. Στη συνέχεια αναλύονται τα δεδομένα εντάσεως γωνιακής σκέδασης για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων που είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία του σχήματος σκέδασης, χρησιμοποιώντας τη θεωρία Mie σκέδασης φωτός. Το μέγεθος των σωματιδίων αναφέρεται ως διάμετρος σφαίρας ισοδύναμης όγκου.

2.4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU και των μιγμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασιόμετρο τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Εικόνα 11). Το περιθλασιόμετρο

είναι εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη Cu_{Ka} ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 3-63° και η ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min. Πριν την ακτινογράφηση, προηγήθηκε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του οργάνου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί ποιοτικά και ποσοτικά η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων και να υπολογιστεί το ποσοστό των μη κρυσταλλικών φάσεων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Η προετοιμασία των παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης ήταν όμοιες για όλα τα δείγματα. Αντιπροσωπευτική ποσότητα από τα εξεταζόμενα δείγματα κονιοποιήθηκαν στο χέρι με αχάτινο γουδί μέχρι να ομογενοποιηθεί και τοποθετήθηκε με τυχαίο προσανατολισμό σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες. Στη συνέχεια, ακολούθησε ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν. Διορθώσεις των αποτελεσμάτων έγιναν με χρήση εξωτερικών πρότυπων μιγμάτων των περισσότερων ορυκτών που συμμετέχουν στα εξεταζόμενα δείγματα.



Εικόνα 11: Περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Από τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματος μπορούμε να αντιληφθούμε την παρουσία άμορφου υλικού ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου) μεταξύ 10-50° 2θ (Guinier 1963), αλλά πιο συχνά ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ 10-18° 2θ (Kantiranis et al. 1999). Η εκτίμηση του συνολικού ποσοστού του άμορφου υλικού επιτεύχθηκε με τη σύγκριση του εμβαδού κάθε πλατιάς ανάκλασης με την ανάλογη περιοχή πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και διαφορετικών ποσοστών φυσικού άμορφου υλικού (Kantiranis et al. 2004a, Δρακούλης κ.α 2005). Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι $\pm 1\%$ κ.β. για τα ορυκτά και $\pm 3\%$ κ.β. για το άμορφο υλικό (Kavτηράνης κ.α. 2004, Kantiranis et al. 2006a).

2.5 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Για την πλήρη γνώση της χημικής σύστασης των αρχικών υλικών ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου τύπου – ΗUE πραγματοποιήθηκε μια σειρά από χημικές αναλύσεις. Αντιπροσωπευτικό δείγμα 10g από τα δυο υλικά στάλθηκε στα εργαστήρια της εταιρίας Activation Laboratories Ltd. στον Καναδά όπου και πραγματοποιήθηκαν οι χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των κύριων στοιχείων (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ και Απώλεια πύρωσης) έγινε με τη μέθοδο ICP (Inductively Coupled Plasma) σε υαλοποιημένα δισκία (FUS-ICP (Fusion- ICP)) μετά από με σύντηξη των εξεταζόμενων δειγμάτων με μεταβορικό λίθιο (LiBO₂) και τετραβορικό λίθιο (Li₂B₄O₇). Με τη μέθοδο INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) μετρήθηκαν τα ιχνοστοιχεία Au, As, Br, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, W και Yb. O Ag μετρήθηκε με τη συνδυαστική μέθοδο INAA/TD-ICP και το Ba με την INAA/FUS-ICP. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία Bi, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb και Zn μετρήθηκαν με TD-ICP (Total Digestion –ICP) μετά από ολική διαλυτοποίηση σε ένα διάλυμα HClO4, HNO₃, HCl και HF στους 200 °C μέχρι πλήρους εξάτμισης και στη συνέχεια αραίωση σε βασιλικό νερό. Τα όρια ανιχνευσιμότητας παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Πίνακας 2: Όρια ανιχνευσιμότητας (ppm, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά) των μετρημένων ιχνοστοιχείων (www.actlabs.com).

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Element	Detection Limit	Reported By	Element	Detection Limit	Reported By
Ag	0.3	ICP&INAA	Mn	1	ICP
Al	0.01%	ICP	Mo	1	ICP
As	0.5	INAA	Na	0.01%	INAA
Au	2 ppb	INAA	Nd	5	INAA
Ba	50	INAA	Ni	1	ICP&INAA
Be	1	ICP	Р	0.001%	ICP
Bi	2	ICP	Pb	3	ICP
Br	0.5	INAA	Rb	15	INAA
Ca	0.01%	ICP	\mathbf{S}^+	0.01%	ICP
Cd	0.3	ICP	Sb	0.1	INAA
Ce	3	INAA	Sc	0.1	INAA
Co	1	INAA	Se	3	INAA
Cr	2	INAA	Sm	0.1	INAA
Cs	1	INAA	Sn	0.02%	INAA
Cu	1	ICP	Sr	1	ICP
Eu	0.2	INAA	Та	0.5	INAA
Fe	0.01%	INAA	Tb	0.5	INAA
Hf	1	INAA	Th	0.2	INAA
Hg	1	INAA	Ti	0.01%	ICP
Ir	5 ppb	INAA	U	0.5	INAA
K	0.01%	ICP	V	2	ICP
La	0.5	INAA	W	1	INAA
Li	1	ICP	Y	1	ICP
Lu	0.05	INAA	Yb	0.2	INAA
Mg	0.01%	ICP	Zn	1	ICP&INAA

2.6 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η δημιουργία της σχηματικής εικόνας και μικροανάλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDS). Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Jeol JSM-840 του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης προκειμένου να μελετηθούν τα μορφολογικά και χημικά χαρακτηριστικά των συστατικών των εξεταζόμενων υλικών (Εικόνα 12). Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν: τάση 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης <3 nA και διαμέτρου 1 μm.



Εικόνα 12: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Jeol JSM-840 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής μέρη: α) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, β) τον έλεγχο ευθυγράμμισης, γ) την αεροστεγής βαλβίδα, δ) τους συμπυκνωτές φακούς, ε) το διάφραγμα, στ) τα πηνία σάρωσης, ζ) τον αντικειμενικό φακό, η) την τράπεζα και θ) τον θάλαμο δείγματος.

Το ηλεκτρονικό τηλεβόλο αποτελεί την πηγή του φωτός. Εκεί παράγονται, επιταχύνονται και εστιάζονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης. Η ηλεκτρονική δέσμη παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου (σχήματος "V") και αποτελεί την κάθοδο (αρνητικό δυναμικό). Μόλις εφαρμοστεί ρεύμα, το νήμα πυρακτώνεται και εκπέμπει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η άνοδος (θετικό δυναμικό) έλκει τα ηλεκτρόνια ώστε αυτά να επιταχύνονται. Η δέσμη διέρχεται από τη στήλη του μικροσκοπίου και από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών. Οι φακοί βοηθούν ώστε να μειωθεί η διάμετρος της δέσμης και να ελέγξει τη φωτεινότητα της ηλεκτρονικής δέσμης που πέφτει πάνω στο δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός σχηματίζει το είδωλο του δείγματος και συνδυάζεται με το διάφραγμα. Τέλος, τα πηνία σάρωσης δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο που αναγκάζει τη δέσμη να κινείται μπρος πίσω σαρώνοντας έτσι την επιφάνεια του δείγματος.

Το διάγραμμα ενέργειας που καταγράφεται δίνει πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Με αυτόν το τρόπο μπορεί να γίνει στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος και η μέθοδος αυτή ονομάζεται μικροανάλυση. Σε περίπτωση χρήσης διαγράμματος έντασηςενέργειας γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς (EDS) σε αντίστοιχο φασματόμετρο. Η διαδικασία χρήσης μικροαναλυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) την προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση, β) την προετοιμασία οργάνου, και γ) την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ιδιαίτερα όταν εξετάζονται ζεολιθικά δείγματα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα οι συνθήκες λειτουργίας να είναι κατάλληλες για να αποφεύγονται φαινόμενα απώλειας αλκαλίων και αλκαλικών γαιών από τη δομή των ζεολίθων λόγω εξαέρωσης κατά την μικροανάλυση.

2.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Οι τεχνικές που προτείνονται για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων περιλαμβάνουν την εφαρμογή διάφορων δοκιμών έκπλυσης οι οποίες βασίζονται σε διάφορα διεθνή και εθνικά πρότυπα (van der Sloot 1996, Kosson et al. 2002). Συνήθως χρησιμοποιούνται η δοκιμή συμμόρφωσης για κοκκώδη στερεά απόβλητα και λάσπες (EN 12457/1-4 2003), η δοκιμή TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), η δοκιμή διαθεσιμότητας (NEN 7341 1995), η δοκιμή επίδρασης του pH στην έκπλυση (EN 14927 -1 2001 και EN 14997 2006 και η δυναμική δοκιμή (NEN 7343 1995 και ISO 14405). Στόχος τους είναι η εκτίμηση της αποδέσμευσης ορισμένων συστατικών από τα στερεά απόβλητα, προσομοιώνοντας διάφορες συνθήκες έκπλυσης.

Για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας εφαρμόστηκε το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN-12457 1-4 (2003) που παρέχει πληροφορίες σχετικά με το χαρακτηρισμό των αποβλήτων, την έκπλυση και τη δοκιμή συμβατότητας της αποστράγγισης αποβλήτων κοκκώδους μορφής και ιλύος υπό εργαστηριακές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, η αναλογία υγρού προς στερεό είναι 10 L/kg (10:1) όταν τα υλικά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά των οποίων το μέγεθος των σωματιδίων τους είναι κάτω των 4mm (με ή χωρίς μείωσης του μεγέθους τους).

Στόχος του Ευρωπαϊκού πρότυπου έκπλυσης είναι ο προσδιορισμός των προϊόντων έκπλυσης, αλλά και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους σύμφωνα με τις κατάλληλες μεθόδους. Εξετάζονται κυρίως τα ανόργανα συστατικά των αποβλήτων και γι' αυτό δεν λαμβάνονται υπόψη τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των μη πολικών οργανικών συστατικών και οι συνέπειες των μικροβιολογικών διεργασιών των οργανικά διασπώμενων αποβλήτων.

Η αρχή λειτουργίας του συγκεκριμένου πρότυπου είναι ότι ένα υλικό-δείγμα, μεγέθους σωματιδίων κάτω από 4 mm, φέρεται σε επαφή με το νερό κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Το Ευρωπαϊκό πρότυπο βασίζεται στην υπόθεση ότι επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ των υγρών και στερεών φάσεων κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το στερεό υπόλειμμα διαχωρίζεται από το υγρό με τη μέθοδο της διήθησης και στη συνέχεια καταγράφονται οι συνθήκες όσο αφορά το pH, την αγωγιμότητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Οι ιδιότητες του προϊόντος έκπλυσης υπολογίζονται εφαρμόζοντας μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να γίνει ανάλυση του νερού και είναι προσαρμοσμένες έτσι ώστε να πληρούν τα κριτήρια για την ανάλυση των εκπλυμάτων (ENV 12506 2003, ENV 13370 2001 και άλλες).

2.7.1 Εξοπλισμός - Αντιδραστήρια

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη δοκιμή έκπλυσης βρίσκονται στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και είναι:

- εξοπλισμός για τη σύνθλιψη: θραυστήρας με σιαγόνες ή συσκευή κοπής,
- εξοπλισμός κοσκινίσματος με κόσκινα των 4mm,
- γυάλινες ή υψηλής πυκνότητας φιάλες από πολυαιθυλένιο σύμφωνα με το EN ISO 5667-3 (500ml),
- συσκευή ανάδευσης Heidolph® τύπου Reax 20/12 που προκαλεί περιστροφική ανάδευση των φιαλών έως και 15 rpm (Εικόνα 13),
- συσκευή φιλτραρίσματος, είτε μια συσκευή διήθησης σε κενό (μεταξύ 30kPa και 70kPa) είτε μία συσκευή διήθησης υψηλής πίεσης (<0,5 MPa), είτε φυγοκεντρική πλύση σε πολύ υψηλές στροφές (>4000 rpm).
- φίλτρα μεμβράνης για τη διήθηση 0,45μm,
- φυγόκεντρος Rotanta 460 (Εικόνα 14),



Εικόνα 13: Αναμίκτης Heidolph τύπου Reax 20/12 θέσεων του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.



Εικόνα 14: Φυγόκεντρος Rotanta 460 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

- συσκευή μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας,
- συσκευή μέτρηση του pH (Hanna Instruments), σύμφωνα με ENV 12506 (2003),
- δύο θερμόμετρα μέτρησης των πιθανών αλλαγών της θερμοκρασίας του αέρα και των εκπλυμάτων,
- μετρητή οξειδοαναγωγικού δυναμικού,
- ογκομετρικοί κύλινδροι για τον προσδιορισμό του όγκου με 1% ακρίβεια,
- αποσταγμένο νερό, απιονισμένο νερό, νερό ισοδύναμης καθαρότητας με αγωγιμότητα <0,5mS/m σύμφωνα με το EN ISO 3696 (1987),
- νιτρικό οξύ (HNO₃).

2.7.2 Δειγματοληψία και προετοιμασία του δείγματος

Συλλέγονται τουλάχιστον 10kg υλικού που προορίζεται για εξέταση του οποίου το μέγεθος των σωματιδίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 95% μικρότερο από 4 mm. Γι' αυτό το λόγο, το δείγμα πρέπει να περάσει από διάταξη κοσκινίσματος. Το υλικό μεγέθους πάνω από 4 mm που συγκρατείται από το κόσκινο πρέπει να περαστεί από τη συσκευή σύνθλιψης μέχρι περισσότερο από το 95% του υλικού να διέλθει από τα 4 mm.

Το πρότυπο έκπλυσης αποτελείται από το στάδιο της έκπλυσης και το στάδιο διαχωρισμού υγρού από στερεό. Οι παραπάνω διεργασίες πρέπει να γίνουν σε θερμοκρασία δωματίου δηλαδή 20±5 °C. Στο στάδιο της έκπλυσης τοποθετείται το στερεό δείγμα σε

κατάλληλη φιάλη και προστίθεται ποσότητα από το υγρό που θα χρησιμοποιηθεί στη δοκιμή έκπλυσης. Ρυθμίζεται η αναλογία υγρού προς στερεό η οποία πρέπει να είναι 10 L/kg κατά την ολοκλήρωση της έκπλυσης. Σε αυτό το στάδιο είναι πολύ σημαντικό να γίνει καλή μίξη του στερεού και του υγρού. Η φιάλη τοποθετείται στη συσκευή ανάδευσης και αναδεύεται για $24 \pm 0,5$ ώρες. Η εξαγωγή του υλικού από τη φιάλη πρέπει να γίνει με προσοχή ώστε να μην υπάρξει υπόλειμμα υλικού στη φιάλη.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Κατά το στάδιο διαχωρισμού υγρού από στερεό η φιάλη αφήνεται για 15±5 λεπτά σε ηρεμία ώστε τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια να καθιζάνουν (Εικόνα 15). Φιλτράρεται το διάλυμα που ανακτάται από τη δοκιμή έκπλυσης. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμοστεί φυγονετρικός διαχωρισμός των δύο φάσεων (στερεή- υγρή) σε πολύ υψηλές ταχύτητες (>4000 rpm). Στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε η εφαρμογή της μεθόδου της φυγοκέντρου σε συνθήκες 7000 rpm. Κατόπιν, το ρευστό διέρχεται από μεμβράνη διήθησης 0,45μm, που εφαρμόζεται στη συσκευή φιλτραρίσματος και μετριέται ο όγκος του διαλύματος που ανακτάται από τη δοκιμή έκπλυσης. Μετριέται αμέσως η αγωγιμότητα (σε mS/m ή μS/m), η θερμοκρασία, το pH και προαιρετικά το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος που ανακτάται από τη δοκιμή έκπλυσης.



Εικόνα 15: Δείγματα S1-S6 κατά την πειραματική διαδικασία στο στάδιο του διαχωρισμού υγρού – στερεού.

Τέλος, το διάλυμα που ανακτάται από τη δοκιμή έκπλυσης διαιρείται σε επιμέρους δείγματα για τις διαφορετικές χημικές αναλύσεις και αποθηκεύεται σύμφωνα με τις

απαιτήσεις του ΕΝ ISO 5667-3 (2012). Στη παρούσα εργασία η πρότυπη μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να υπολογιστεί η τιμή του pH ήταν η 4500-H+B και της αγωγιμότητας η 2510-B. Τέλος, για τον υπολογισμό των κατιόντων χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες μέθοδοι ανάλυσης 3111 B, 3500 Ca B και 3500 Mg B ενώ για των ιχνοστοιχείων τη μέθοδος 3113 B. Όλες οι χημικές αναλύσεις των εκπλυμάτων έγιναν στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΑΠΘ.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

88



3.1 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Α.Π.Θ

Εξετάζοντας τη στιλπνή λεπτή τομή του ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU στο πολωτικό μικροσκόπιο αναγνωρίστηκαν κρύσταλλοι ζεόλιθων, χαλαζία, αστρίων, μαρμαρυγιών (οπακιτιωμένο βιοτίτη και δευτερογενή μοσχοβίτη), αργιλικών ορυκτών και εξαλλοιωμένης υαλώδους μάζας (Εικόνες 16-19). Ο ιστός του πετρώματος χαρακτηρίζεται ως υαλοφυρικός (Εικόνα 16) ενώ η υαλώδης μάζα (glass shards) έχει εξαλλοιωθεί σε ζεόλιθο με μικροκρυσταλλική μορφή και σανιδοειδές έως πινακοειδές σχήμα. Εξωτερικά των υαλωδών ζεολιθοποιημένων θραυσμάτων αναπτύσσεται μία ζώνη αργιλικών ορυκτών χαρακτηριστική της ζεολιθοποίησης. Οι κρύσταλλοι των ζεόλιθων αναπτύσσονται κατά το στάδιο της διαγένεσης, όπου τα υαλώδης μάζα (glass shards) του ηφαιστειοκλαστικού υλικού και οι κρύσταλλοι των αστρίων κάτω από ειδικές συνθήκες διαγένεσης (εξαλλοίωση και αυθιγένεση) μετατρέπονται σε κρυστάλλους ζεολίθων. Η παρουσία επιπλέον του σελαδονίτη που αποτελεί ένα τυπικό διαγενετικό ορυκτό, επιβεβαιώνει τη ζεολιθοποίηση κατά τη διάρκεια της διαγένεσης (Εικόνα 18). Οι κρύσταλλοι του χαλαζία και των αστρίων είναι άχρωμοι με γωνιώδες έως υπογωνιώδες σχήμα (Εικόνες 16, 19), με τους αστρίους επιπλέον να είναι εξαλλοιωμένοι. Οι μαρμαρυγίες έχουν άλλοτε καστανό χρώμα και τραπεζοειδές σχήμα και είναι βιοτίτης (Εικόνα 19) και άλλοτε είναι άχρωμοι και επιμηκυσμένοι με κυανάκυανοπράσινα χρώματα διπλοθλαστικότητας και είναι δευτερογενής μοσχοβίτης (Εικόνα 16). Εμφανίζουν ορθή κατάσβεση και μαρμαρυγή στη θέση κατάσβεσης, ενώ ο βιοτίτης είναι πάντα οπακιτιωμένος (Εικόνα 19).



Εικόνα 16: Υαλοφυρικός ιστός (α) Ν// και (β) ΝL(5Χ, μεγάλη διάσταση 4mm). Cpt: Κλινοπτιλόλιθος, Qz: Χαλαζίας, Cl: Αργιλικά ορυκτά, Pl: Πλαγιόκλαστο, Μ: Δευτερογενής Μοσχοβίτης.



Εικόνα 17: Ανάπτυξη ζεόλιθων μέσα σε υαλώδη σφαιρίδια (glass shards) και ζώνη αργιλικών ορυκτών περιμετρικά αυτής, (α) Ν// και (β) Ν⊥, (20Χ, μεγάλη διάσταση 1mm).



Εικόνα 18: Ανάπτυξη ζεόλιθων και σελαδονίτη μέσα σε υαλώδεις περιοχές (glass shards) και ζώνη αργιλικών ορυκτών περιμετρικά αυτών, (a) Ν// και (β) Ν⊥ (10Χ, μεγάλη διάσταση 2mm). Cpt: Κλινοπτιλόλιθος, Cl: Αργιλικά ορυκτά και Cel : σελαδονίτης.



Εικόνα 19: Οπακιτιωμένος βιοτίτης, (α) Ν// και (β) Ν⊥ (20Χ, μεγάλη διάσταση 1mm) Bio: Βιοτίτης.

Εξετάζοντας την καμπύλη συχνότητας του δείγματος ιπτάμενης τέφρας προκύπτει ότι η τιμή Mode (Mo) είναι 35μm και η λοξότητα είναι θετική (υψηλή παρουσία πολύ λεπτομερούς υλικού). Η παρατήρηση αυτή έρχεσαι σε συμφωνία και με τους Filippidis and Georgakopoulos (1992), Kassoli-Fournaraki et al. (1993), Georgakopoulos et al (1994) και Vassilev and Vassileva.(1996). Από το διάγραμμα (Εικόνα 20) προκύπτει ότι στην αθροιστική καμπύλη η τιμή του d10 είναι 3,7μm,του d50 είναι 25,1 μm και του d90 είναι 148,3 μm, επομένως οι τιμές αυτές επιβεβαιώνουν ότι το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας είναι λεπτόκοκκο υλικό.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

KOKKOMETPIA

3.2



Εικόνα 20: Απεικόνιση καμπύλης συχνότητας και αθροιστικής καμπύλης συχνότητας δείγματος ιπτάμενης τέφρας.

Η καμπύλη συχνότητας του δείγματος ζεολιθικού τόφφου-ΗΕU δείχνει να έχει διαφορετική απεικόνιση. Πιο αναλυτικά, στο δείγμα αυτό η κατανομή των κόκκων είναι διπλυθησμιακή, επομένως παρουσιάζονται δυο τιμές Mode(Mo), η μια 55μm και η άλλη 2,5μm και η λοξότητα είναι θετική δηλαδή η παρουσία πολύ λεπτομερούς υλικού είναι υψηλή. Από το διάγραμμα (Εικόνα 21) προκύπτει ότι στην αθροιστική καμπύλη το d10 είναι 2,2μm,το d50 είναι 24μm και το d90 είναι 156,4μm. Άρα, το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου-HEU είναι λεπτόκοκκο υλικό και έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες των Φιλιππίδης κ.ά. (1991, 1997α), Georgakopoulos et al. (1992, 1994) και Filippidis et al. (1997).



Εικόνα 21: Απεικόνιση καμπύλης συχνότητας και αθροιστικής καμπύλης συχνότητας δείγματος ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU.

Τέλος, συμπεραίνουμε ότι στα μίγματα που δημιουργήθηκαν (S3-S6) για τα πειράματα έκπλυσης χρησιμοποιήθηκαν δυο λεπτόκοκκα υλικά συγκρίσιμου μεγέθους τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν ομοιογενή μίγματα. Η ειδική επιφάνεια των εξεταζόμενων δειγμάτων παίζει σημαντικό ρόλο διότι όσο μικρότερη είναι η ειδική επιφάνεια άρα και το μέγεθος των σωματιδίων τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού που έρχεται σε επαφή με το ρευστό.

3.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού ορυκτολογικού προσδιορισμού που έγιναν στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας (S1) και ζεολιθικού τόφφου (S2), πριν και μετά την έκπλυση, αλλά και των μιγμάτων αυτών (S3-S5) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Το αρχικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου περιέχει άσβεστο 50% κ.β., ανυδρίτη 14% κ.β., ασβεστίτη 9% κ.β., γκαιλενίτη 7% κ.β., χαλαζία 7% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 1% κ.β. και άμορφο υλικό 14% κ.β.. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με παλαιότερες μελέτες που έχουν γίνει σε δείγματα από τον ίδιο ΑΗΣ (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Φιλιππίδης κ.α. 1997a, Filippidis et al. 1997, Kantiranis et al. 2005, Βογιατζής 2009, Kostakis 2009). Μετά την έκπλυση παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, που συνοδεύονται και από τον σχηματισμό νέων ορυκτολογικών φάσεων. Πιο αναλυτικά, το εκπλυμένο στερεό δείγμα ιπτάμενης τέφρας περιέχει ασβεστίτη 29% κ.β., πορτλανδίτη 22%

κ.β., εττρινγκίτη 14% κ.β., χαλαζία 6% κ.β., γκαιλενίτη 5% κ.β., ορτσαλίτη [orschallite, $Ca_3(SO_3)_2(SO_4)*12(H_2O)$] 3% κ.β., άσβεστο 2% κ.β., γύψο 2% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 1% κ.β. και άμορφο υλικό 16% κ.β. Τόσο ο πορτλανδίτης, όσο και ο εττρινγκίτης, η γύψος και ο ορτσαλίτης σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση της τέφρας. Ο ασβεστίτης περιέχεται στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και μερικώς σχηματίζεται κατά την ξήρανση της εκπλυμένης τέφρας, ενώ οι υπόλοιπες ορυκτές φάσεις είναι αρχικά συστατικά της ιπτάμενης τέφρας. Το άμορφο υλικό παραμένει σχεδόν αμετάβλητο πριν και μετά την ενυδάτωση της ιπτάμενης ιπτάμενης τέφρας.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

	Ιπτάμεν (S	η τέφρα 51)	Ζεολιθικ (S	ός τόφφος 52)	Μίγματα*			
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	S 3	S4	S5	S6
Άσβεστος	50	2	-	-	2	2	2	2
Πορτλανδίτης	-	22	-	-	39	28	16	4
Ασβεστίτης	9	29	-	-	15	21	25	22
Εττρινγκίτης	-	14	-	-	10	9	7	6
Ανυδρίτης	12	-	-	-	-	-	-	-
Γύψος	-	2	-	-	2	3	2	3
Γκαιλενίτης	7	5	-	-	6	6	4	3
Ορτσαλίτης	-	3	-	-	-	-	-	-
Χαλαζίας	7	6	4	4	5	7	7	6
Μαρμαρυγίας + Αργιλικά ορυκτά	1	1	3	3	1	1	1	1
Κλινοπτιλόλιθος	-	-	86	86	4	9	21	42
Πλαγιόκλαστο	-	-	3	3			1	2
Κ-ούχος άστριος	-	-	2	2	-	-	1	2
Χριστοβαλίτης + Τριδυμίτης	-	-	2	2	-	-	2	2
Άμορφο υλικό	14	16	-	-	16	14	12	7
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100	100

Πίνακας 3:Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου πριν και μετά την έκπλυση και των μιγμάτων τους μετά την έκπλυση.

 $S_{3} = 95\%$ IT-5% Z, S4 = 90% IT-10% Z, S5 = 75% IT-25% Z kai S6 = 50% IT-50% Z.

Το αρχικό δείγμα ζεολιθικού τόφφου είναι πλούσιο σε ζεόλιθο τύπου-HEU, καθώς περιέχει κλινοπτιλόλιθο 86% κ.β., χαλαζία 4% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 4% κ.β., πλαγιόκλαστο 3% κ.β., Κ-ούχους αστρίους 2% κ.β. και χριστοβαλίτη + τριδυμίτη 2% κ.β. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί και σε προηγούμενες μελέτες δείγματα από την περιοχή των Πετρωτών όπου η τιμή του ζεόλιθου τύπου-HEU κυμαίνεται μεταξύ 86-89% κ.β. (Filippidis & Kantiranis 2007, Filippidis 2008, 2010a,b, 2013, 2016, Filippidis et al. 2008a,b, 2009, 2010a-c, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015a,b, 2016a,b, Tsirambides & Filippidis 2012, Φιλιππίδης 2005, 2007, 2009, 2010, 2015α,β, 2016, 2017, Φιλιππίδης κ.ά. 2006, 2007α-γ, 2008α-γ, 2009, 2011, 2012, Βογιατζής κ.ά. 2008, Βογιατζής 2009, Φιλιππίδης & Τσιραμπίδης 2012, 2015). Από την ορυκτολογική ανάλυση που υπολογίστηκε στο ζεολιθικό δείγμα μετά την έκπλυση.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Από την ορυκτολογική ανάλυση διαπιστώνουμε ότι κάποιες ορυκτολογικές φάσεις, όπως της άσβεστου, της γύψου, του γκαιλενίτη, του χαλαζία, των μαρμαρυγίων + αργιλικών ορυκτών και των αστρίων, μένουν σχεδόν αναλλοίωτες όσο κι αν αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου. Ο κλινοπτιλόλιθος όπως ήταν αναμενόμενο αυξάνεται όσο το ποσοστό συμμετοχής του ζεολιθικού τόφφου αυξάνεται. Η περιεκτικότητα του πορτλανδίτη δείχνει να έχει αρνητική συσχέτιση ως προς την περιεκτικότητα του ζεολίθου. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και με τον εττρινγκίτη (Εικόνα 22). Ο πορτλανδίτης και ο εττρινγκίτης σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση της τέφρας. Η παρουσία του ζεόλιθου οδηγεί στη ρόφηση νερού με αποτέλεσμα να μην επιτρέπεται ο σχηματισμός των παραπάνω ορυκτολογικών φάσεων. Αρνητική συσχέτιση δείχνει να έχει και το άμορφο υλικό κάτι που αποδίδεται στην αύξηση της συμμετοχής του ζεόλιθου. Τέλος, η περιεκτικότητα του ασβεστίτης τείνει να έχει θετική συσχέτιση με την περιεκτικότητα του ζεολίθου.





Εικόνα 22:Μεταβολή των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των μιγμάτων σε σύγκριση με την περιεκτικότητά τους σε φυσικό ζεόλιθο.

3.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Στα εξεταζόμενα δείγματα ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού πετρώματος υπολογίστηκε ο εμπλουτισμός τους σε στοιχεία που είτε προέρχονται από τα περιβάλλοντα πετρώματα είτε αποδίδεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ο συντελεστής εμπλουτισμού

υπολογίζεται για κάθε οξείδιο κύριου στοιχείου ή ιχνοστοιχείου ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Mason and Moore 1982, Krauskopf and Bird 1995). Επίσης η ιπτάμενη τέφρα συγκρίθηκε ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών (Hansford and Boerngen 1984, Kabata- Pendias 2011) εξαιτίας της διαχείρισης και διασποράς αυτής που παρατηρείται στα εδάφη της ευρύτερης περιοχής του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (Kazakis et al 2017, 2018). Επιπλέον, υπολογίστηκε ο εμπλουτισμός του εξεταζόμενου ζεολιθικού πετρώματος ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και των ψαμμιτικών πετρωμάτων (Turekian and Wedepohl, 1961). Σύμφωνα με τον Håkanson (1980), οι τιμές του εμπλουτισμού διαχωρίζονται στις εξής τάξεις:<1 πτωχευμένο δείγμα, 1-3 μέτρια εμπλουτισμένο δείγμα, 3-6 σημαντικά εμπλουτισμένο και >6 πολύ εμπλουτισμένο δείγμα.

3.4.1. Κύρια Στοιχεία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους.

	Περιεκτικότητα (% κ.β.)						Συντελεστές Εμπλουτισμού				
Οξείδιο	I.T.	Ф.Z.	Н.Ф. ¹	Ε. Δ. ²	Ψ. ³	$\Sigma_{\rm IT1}$	$\Sigma_{\rm IT2}$	Σ_{Z1}	Σ_{Z2}		
SiO ₂	24,48	68,34	60,2	66,3	78,73	0,41	0,37	1,16	0,87		
TiO ₂	0,49	0,14	0,7	0,5	0,25	0,70	0,99	0,20	0,56		
Al ₂ O ₃	10,39	12,46	15,2	13,6	4,72	0,68	0,76	0,82	2,64		
Fe ₂ O _{3(T)}	4,18	0,98	6,7	3,7	1,4	0,62	1,13	0,15	0,7		
MnO	0,04	0,03	0,1	0,07	-	0,4	0,57	0,3	-		
MgO	3,23	1,00	3,1	1,5	1,16	1,04	2,15	0,32	0,86		
CaO	43,76	2,72	5,5	3,4	5,47	7,96	12,87	0,49	0,50		
Na ₂ O	0,22	0,50	3	1,6	0,44	0,07	0,14	0,17	1,14		
K ₂ O	0,74	2,93	2,9	1,8	1,29	0,26	0,41	1,01	2,27		
P_2O_5	0,29	0,01	0,24	0,1	0,04	1,21	2,9	0,04	0,25		
SO ₃	6,02	0,04	0,6	0,4	0,06	10,03	15,05	0,07	0,7		
L.O.I.	5,73	11,34									
Σύνολο	99,573	100,5									

Πίνακας 4: Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων και συντελεστές εμπλουτισμού των οξειδίων των κύριων στοιχείων των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) και φυσικού ζεόλιθου (Φ.Ζ.) πριν την έκπλυση.

*ΗΦ¹:Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού (Mason and Moore 1982, Krauskopf and Bird 1995), $E\Delta^2$:Παγκόσμια Μέση Σύσταση Εδαφών (Kabata-Pendias, 2011), Ψ³: Μέση Σύσταση Ψαμμιτών (Turekian and Wedepohl, 1961), Σ_{IT1}: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Ιπτάμενη Τέφρα/ Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού), Σ_{IT2}: Συντελεστής Ρύπανσης (Ιπτάμενη Τέφρα/Παγκόσμια Μέση Σύσταση Εδάφους), Σ_{Z1}: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Φυσικός Ζεόλιθος/ Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού), Σ_{Z2}: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Φυσικός Ζεόλιθος/ Μέση Σύσταση Ψαμμιτών)

Το δείγμα είναι πτωχευμένο έως μέτρια εμπλουτισμένο σε όλα τα κύρια στοιχεία, εκτός από το CaO και το SO3. Το CaO είναι πολύ εμπλουτισμένο ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών. Επομένως, επιβεβαιώνεται και η κατάταξη της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου ως μια ασβεστιτική τέφρα σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΝ197-1. Ο υψηλός εμπλουτισμός του αποδίδεται στη διάβρωση των ανθρακικών πετρωμάτων που περιβάλλουν την λεκάνη της Πτολεμαΐδας και στη συνεξόρυξη των λιγνιτικών αποθεμάτων με στείρα ενδιάμεσα στρώματα πλούσια σε Si και Ca. Επιπλέον, μπορεί να οφείλεται και στην ύπαρξη ανθρωπογενούς επιβάρυνσης. Η έντονη παρουσία του SO3 στο δείγμα οφείλεται στον εξορυσσόμενο λιγνίτη οποίος είναι πολύ πλούσιος σε οργανικές και ανόργανες φάσεις του S. Παρόμοια εξήγηση αποδίδεται στην προέλευση του P2O5 ο οποίος προέρχεται αποκλειστικά από τον λιγνίτη. Τέλος, η υψηλή συγκέντρωση του MgO αποδίδεται στην συνεξόρυξη και καύση των ανόργανων μαργαΐκών οριζόντων που εναλλάσσονται μεταξύ των λιγνιτικών στρωμάτων και στην παρουσία υλικού υπερβασικής σύστασης που συναποθέτονται εντός της λεκάνης από τη διάβρωση των οφιολιθικών σχηματισμών που την περιβάλλουν. Οι παρατηρήσεις αυτές είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που αφορούσαν δείγματα τέφρας και λιγνίτη από τον ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου (Filippidis and Georgakopoulos 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Georgakopoulos et al. 1994, 1996, Φιλιππίδης et al. 1997α, Fillipidis et al. 1997, Μουχτάρης κ.α.1999, 2000, Iordanidis et al. 2001a,b, Megalovasilis et al. 2013, Kazakis et al. 2017, 2018).

Το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου είναι πτωχευμένο ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών σε όλα τα κύρια στοιχεία.

3.4.2. Ιχνοστοιχεία

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου που εξετάστηκαν καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους.

60

Πίνακας 5: Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων και συντελεστές εμπλουτισμού για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας (Ι.Τ.) και φυσικού ζεόλιθου (Φ.Ζ.) πριν την έκπλυση.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- 88

X	А.П.О		6				Συντελεστές Εμπλουτισμού			
OX		I.T.	Ф.Z.	<u>Η.Φ.¹</u>	$E.\Delta.^2$	Ψ.3	Σ_{IT1}	$\Sigma_{\rm IT2}$	Σ_{Z1}	Σ_{Z2}
Au	ppb	< 5	< 5	4	3	-	-	-	-	-
Ag	ppm	< 0.5	< 0.5	0,06	0,13	0,01	-	-	8,33	50
As	ppm	20	6	1,8	6,8	1	11,11	2,94	3,33	6
Ba	ppm	245	171	400	460	10	0,61	0,53	0,43	17,1
Be	ppm	2	6	3	1,3	-	0,67	1,54	2	-
Bi	ppm	< 2	< 2	0,2	0,42	-	-	-	-	-
Br	ppm	27	< 1	2	10	1	13,5	2,7	-	-
Cd	ppm	0,9	< 0.5	0,1	0,41	-	9	2,2	-	-
Со	ppm	17	15	10	11,3	0,3	1,7	1,5	1,5	50
Cr	ppm	234	8	100	59,5	35	2,34	3,93	0,08	0,23
Cs	ppm	9,2	11	3	5,06	0,1	3,07	1,82	3,67	110
Cu	ppm	30	1	55	38,9	-	0,55	0,77	0,02	-
Hf	ppm	3,3	5	3	6,4	3,9	1,1	0,52	1,67	1,28
Hg	ppm	< 1	< 1	0,07	0,07	0,03	-	-	-	-
Ir	ppb	< 5	< 5	0,1	-	-	-	-	-	-
Mo	ppm	5	< 2	1,5	1,1	0,2	3,33	4,55	-	-
Ni	ppm	168	3	20	29	2	8,4	5,79	0,15	1,5
Pb	ppm	18	43	15	27	7	1,2	0,67	2,87	6,14
Rb	ppm	50	200	90	68	60	0,56	0,74	2,22	3,33
Sb	ppm	1,8	< 0.2	0,2	0,67	0,01	9	2,69	-	-
Sc	ppm	10,5	2,3	11	11,7	1	0,95	0,9	0,21	2,3
Se	ppm	< 3	< 3	0,05	0,44	0,05	-	-	_	-
Sr	ppm	370	270	375	175	20	0,99	2,11	0,72	13,5
Та	ppm	< 1	< 1	2	1,39	0,01	-	-	_	-
Th	ppm	9,7	33,9	7,2	9,2	1,7	1,35	1,05	4,71	19,94
U	ppm	30,8	13,5	2	3	0,45	69	46	3,5	15.56
V	ppm	138	7	135	129	20	1,02	1,07	0,05	0,35
W	ppm	3	29	1.5	1.7	1.5	2	1.76	19.33	19.33
Y	ppm	20	20	33	23	40	0.61	0.87	0.61	0.5
Zn	ppm	45	39	70	70	16	0.64	0.64	0.56	2.44
Zr	ppm	126	142	165	267	220	0.76	0.47	0.86	0.65
La	ppm	32.9	32.2	30	27	30	1.2	1.22	1.07	1.07
Ce	ppm	70	50	60	=. 56.7	92	1 17	1 23	0.83	0.54
Nd	ppm	26	13	28	26	37	0.93	1	0.46	0.35
Sm	ppm	43	28	47	4.6	10	0,95	0.93	6	0.28
5m Fu	ppm	т, <i>э</i> 11	0.2	т, <i>і</i> 1 2	-,0 1 /	16	0.92	0,79	0.17	0.12
EU Th	ppm	1,1 < 0.5	0,2 < 0.5	1,2	1,4	1,0	0,92	0,79	0,17	0,12
10 T	ppm	< 0.05	0.3	0,0	0,05	1.0				
	ppm	< 0.05	0,41	0,5	0,37	1,2			-	
Mass	ppm	1,042	1,181							

*ΗΦ¹:Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού (Mason and Moore 1982, Krauskopf and Bird 1995), $E\Delta^2$:Παγκόσμια Μέση Σύσταση Εδαφών (Kabata-Pendias, 2011), Ψ³: Μέση Σύσταση Ψαμμιτών (Turekian and Wedepohl, 1961), Σ_{ITI}: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Ιπτάμενη Τέφρα/ Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού), Σ_{IT2}: Συντελεστής Ρύπανσης (Ιπτάμενη Τέφρα/Παγκόσμια Μέση Σύσταση Εδάφους), Σ_{Z1}: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Φυσικός Ζεόλιθος/ Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού), Σ_{Z2}: Συντελεστής Εμπλουτισμού (Φυσικός Ζεόλιθος/ Μέση Σύσταση Ψαμμιτών)

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το εξεταζόμενο δείγμα είναι πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένο ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε As, Br, Cd, Cs, Mo, Ni, Sb και U. Επίσης είναι πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένο ως προς τη παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών σε Cr. Mo, Ni, Sb, Sr, και U. Παρόμοιες τιμές περιεκτικότητας έχουν παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες σε δείγματα του ΑΗΣ της ίδιας περιοχής (Filippidis and Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1992, 1994, 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Φιλιππίδης et al. 1997α, Fillipidis et al. 1997, Μουχτάρης κ.α.1999, 2000, Iordanidis et al. 2001a,b, Megalovasilis et al. 2013, Kazakis et al. 2017, 2018). Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία είναι φτωχά έως μέτρια εμπλουτισμένα. Σύμφωνα με τους Kazakis et al. (2017, 2018), πέριξ του ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου παρατηρείται σημαντική διασπορά της ιπτάμενης τέφρας η οποία οδηγεί σε επιβάρυνση σε Cr και άλλα βαρέα μέταλλα. Το Co, Cr και Ni αποτελούν συστατικά των υπερβασικών πετρωμάτων που περιβάλλουν τη λεκάνη της Πτολεμαΐδας και μέσω των διεργασιών της αποσάθρωσης, μεταφοράς και απόθεσης καταλήγουν είτε μέσα στα λιγνιτικά αποθέματα είτε στα ενδιάμεσα στείρα που συνεξορύσσονται με τα λιγνιτικά αποθέματα με αποτέλεσμα να καίγονται και να καταλήγουν στην τέφρα (Nragu and Nieboer, 1988, Kazakis et al. 2017, 2018). Επιπλέον, το Cr μπορεί να προέρχεται και από την αρχική οργανική ύλη των λιγνιτών καθώς αποτελεί βασικό θρεπτικό συστατικό που προτιμούν να προσλαμβάνουν τα φυτά (Jacobs and Testa 2004). Το As, το Sb, το Ni, το Se και ο Hg αποτελούν συστατικά των λιγνιτών και πιο συγκεκριμένα το As και το Sb έχουν οργανική συγγένεια με τους άνθρακες ενώ το Ni ανόργανη. Το Hg κατά την καύση απελευθερώνεται ως πτητικό. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή επιμόλυνσης γι αυτό και η παρουσία τους δεν θεωρείται επικίνδυνη.

Το δείγμα του φυσικού ζεολίθου είναι πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένο ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε Ag, As, Cs, Th, U, W και Sm. Επίσης είναι πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένο ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών σε Ag, As, Ba, Co, Cs, Pb, Rb, Sr, Th, U και W. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία είναι φτωχά έως μέτρια εμπλουτισμένα.

3.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ – ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Εξετάζοντας τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) διαπιστώθηκε ότι το σχήμα των σωματιδίων διακυμαίνεται από ακανόνιστα έως σφαιρικά σωματίδια μεγέθους μικρότερο από 100μm (Εικόνες 23-25). Τα σφαιρικά σωματίδια που εξετάστηκαν χαρακτηρίζονται ως κενοσφαιρίδια καθώς το εσωτερικό τους δεν φάνηκε να είναι πληρωμένο με μικρότερα σωματίδια. Όμοιες παρατηρήσεις έχουν σημειωθεί και από τους Filippidis and Georgakopoulos (1992), Kassoli-Fournaraki et al. (1993) και Georgakopoulos et al (1994). Η μορφολογία των σωματιδίων και κατ' επέκταση το μέγεθος και το πορώδες τους μπορούν να επηρεάσουν το βαθμό μεταφοράς των συστατικών από τη στερεή στην υγρή φάση. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια των σωματιδίων τόσο πιο γρήγορα διαλύονται τα διάφορα συστατικά από την επιφάνεια των στερεών αποβλήτων.



30µm

20µm

Εικόνα 23: Μικροφωτογραφίες κενοσφαιριδίου από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου.



Εικόνα 24: Μικροφωτογραφίες ακανόνιστου σχήματος σωματιδίων από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου.


Εικόνα 25: Μικροφωτογραφίες ακανόνιστου σχήματος σωματιδίων από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ του Αγ. Δημητρίου.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα 12 κατά προσέγγιση χημικών συστάσεων με βάση τα ενεργειακά διαγράμματα EDS που έγιναν σε άγριες επιφάνειες στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας. Η περιεκτικότητα του CaO καθώς και των SiO₂, Al₂O₃ και SO₃. Ο υψηλός τους εμπλουτισμός αποδίδεται στη διάβρωση των ανθρακικών πετρωμάτων που περιβάλλουν την λεκάνη της Πτολεμαΐδας και στη συνεξόρυξη των λιγνιτικών αποθεμάτων με στείρα ενδιάμεσα στρώματα πλούσια σε Si και Ca.

	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	MgO	CaO	K ₂ O	FeO	SO_3
Εικόνα 21α	42,81	9,86	15,91	2,74	19,85	1,54	7,29	
	39,99		16,86	3,6	33,26		6,29	
Εικόνα 21β	54,56		21,19	2,66	12,26	4,61	4,73	
	45,25	1,75	22,35	3,33	19,98	1,88	5,45	
	7,09		3,74		56,09			33,08
Emérica 22 ca					100			
Εικόνα 22 α					100			
Εικόνα 22 β					100			
Εικόνα 23 α	3,96			2,91	86,05		2,48	4,6
	88,41		6,14		3,39		2,07	
Εικόνα 23 β	2,72				76,43		2,58	18,28
	26,57		11,5	4,01	35,91		8,87	13,14

Πίνακας 6: Κατά προσέγγιση χημικές συστάσεις με βάση τα ενεργειακά διαγράμματα EDS σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (%κ.β.)

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα 23 μικροαναλύσεων που έγιναν σε λεπτές-στιλπνές τομές στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) του αρχικού δείγματος ζεολιθικού τόφφου από την περιοχή των Πετρωτών. Διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για ένα ζεόλιθο τύπου- HEU ο οποίος χαρακτηρίζεται ως Ca- ούχος κλινοπτιλόλιθος, με ανταλλάξιμα κατιόντα K, Ca, Mg και χημικό τύπο $Ca_{1.8}K_{1.0}Mg_{0.7}Na_{0.5}Al_{6.4}Si_{29.5}O_{72} \cdot 21H_2O$. Τα παραπάνω αποτελέσματα ταυτίζονται και με προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει από τους Filippidis (2016), Filippidis et al. (2015a,b, 2016a,b), Μυτιγλάκη (2017).

Πίνακας 7: Μέση τιμή 23 μικροαναλύσεων του ζεόλιθου τύπου-ΗΕU (%κ.β) από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα στο ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3 tot}	MnO	MgO	CaO	SrO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O*	Σύνολο
66,36	0,02	12,18	0,12	0,04	1,02	3,82	0,07	0,05	0,59	1,73	14,00	100,00
Αριθμός κατιόντων με βάση τα 72 οζυγόνα												
Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Mn	Mg	Ca	Sr	Ba	Na	К	H ₂ O	
29,54	0,01	6,39	0,01	0,02	0,68	1,82	0,02	0,01	0,51	0,98	20,79	
ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ												
Κλινοπτιλόλιθος ΝΑ11												
	$Ca_{1.8}K_{1.0}Mg_{0.7}Na_{0.5}Al_{6.4}Si_{29.5}O_{72} \bullet 21H_2O$											

(*) Estimated by difference.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

3.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ (EN-12457-2)

Στον Πίνακα 8 μπορούμε να εκτιμήσουμε την αποδέσμευση συστατικών από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU και των μιγμάτων αυτών μέσω των δοκιμών έκπλυσης EN – 12457(2003). Οι χημικές αναλύσεις των υγρών έκπλυσης έδειξαν την απελευθέρωση ορισμένων συστατικών όπως των κύριων στοιχείων Al, Ba, Na, K, Ca και Mg και των ιχνοστοιχείων Sb, As, Cd, Co, Mn, Mo, Pb, Ni, Se, Fe, Hg, Cu, Cr και Zn. H γραφική απεικόνιση της αποδέσμευση τους για τα δείγματα S1-S6 φαίνεται στις Εικόνες 26-27.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα δοκιμής έκπλυσης ΕΝ 12457-2(2003) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Τμήμα Γεωλο	viac						
Προσδιοριζόμενη Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	S1	S2	S 3	S4	S 5	S6
	ΦΥΣΙΚ	ОХНМІКІ	ΕΣ ΠΑΡΑΝ	ЛЕТРОІ			
pН		12,9	7,7	12,9	12,9	12,9	12,9
Αγωγιμότητα	μS/cm	10.430	294	10.380	10.115	10.118	9.180
Redox	mV						
		XHMIK	КЕΣ ПАРА	METPOI			
			Κατιόντα				
Αργίλιο (Al ⁺³)	mg/kg	7	11	6	7	9	9
Βάριο (Ba ⁺²)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Νάτριο (Να ⁺)	mg/kg	40	177	85	93	121	134
Κάλιο (Κ ⁺)	mg/kg	121	15	69	43	21	15
Ασβέστιο (Ca^{2+})	mg/kg	12.980	50	13.720	13.210	12.280	11.760
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	mg/kg	0,5	12	0,4	0,5	0,4	0,4
			Ιχνοστοιχε	ία			
Αντιμόνιο (Sb)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Αρσενικό (As)	mg/kg	0,13	0,02	0,21	0,20	0,16	0,14
Κάδμιο (Cd)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	0,2	BDL
Κοβάλτιο (Co)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Μαγγάνιο (Mn)	mg/kg	BDL	0,6	BDL	BDL	BDL	BDL
Μολυβδαίνιο (Μο)	mg/kg	1,1	0,1	2,7	2,2	1,8	1,5
Μόλυβδος (Pb)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	3,7	BDL
Νικέλιο (Ni)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Σελήνιο (Se)	mg/kg	0,06	ND	0,06	0,06	0,06	0,06
Σίδηρος (Fe)	mg/kg	1,9	2,2	1,2	1,5	1,4	1,4
Υδράργυρος (Hg)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Χαλκός (Cu)	mg/kg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Χρώμιο (Cr)	mg/kg	16,1	BDL	13,4	11,6	8,0	8,0
Ψευδάργυρος (Zn)	mg/kg	0,6	0,5	0,2	0,2	0,2	0,1

*S1=100% IT, S2=100% ZT, S3 = 95% IT-5% Z, S4 = 90% IT-10% Z, S5 = 75% IT-25% Z και S6 = 50% IT-50% Z, BDL=Below Detection Limit)

Η τιμή του pH για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας (S1) είναι 12,5 ενώ για το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (S2) είναι 7,7. Την ίδια τιμή pH σε εκπλύματα ιπτάμενης τέφρας έχουν σημειώσει και σε προηγούμενες μελέτες οι Querol et al. (2000), Georgakopoulos et al. (2002a,b) και Moreno et al. (2005). Παρατηρούμε ότι στα δείγματα με διαφορετικές αναλογίες σε ζεολιθικό τόφφο τύπου HEU (S3-S6) η τιμή του pH παραμένει όμοια με αυτή της ιπτάμενης τέφρας άρα το υγρό έκπλυσης των μιγμάτων χαρακτηρίζεται ως πολύ αλκαλικό και επηρεάζεται αποκλειστικά από το CaO και Ca(OH)₂ της ιπτάμενης τέφρας. Από την χημική ανάλυση (Πίνακα 4) διαπιστώθηκε ότι η ιπτάμενη τέφρα του AHΣ του Αγίου Δημητρίου έχει υψηλή περιεκτικότητα CaO (43,76%). Η παρουσία του CaO αποτελεί σημαντική παράμετρο έλεγχου του pH του υγρού έκπλυσης και κατά συνέπεια καθορίζει τη μεταφορά ορισμένων συστατικών στην υγρή φάσης (Dutta et al. 2009, Kim 2006, Querol et al. 2000). Η αγωγιμότητα για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας (S1) είναι 10.430 μS/cm ενώ για το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου τύπου-HEU (S2) 294 μS/cm. Τα δείγματα των μιγμάτων (S3-S6) έδωσαν τιμή που κυμαίνεται μεταξύ του 9.180 μS/cm και του 10.380 μS/cm φαίνεται ότι η τιμής της επηρεάζεται από την παρουσία της ιπτάμενης τέφρας.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Εξετάζοντας τα δείγματα παρατηρούμε ότι η ποσότητα του Al⁺³ που εκπλύνεται είναι σχετικά χαμηλή και στα 6 δείγματα και παρουσιάζει θετική συσχέτιση ως προς τη συμμετοχή του φυσικού ζεολίθου. Το αργίλιο προέρχεται κυρίως στις ακανόνιστες και άμορφες αργιλοπυριτικές φάσεις (Πίνακα 6) της ιπτάμενης τέφρας. Η χαμηλή του εκπλυσιμότητα αποδίδεται στον αργό ρυθμό διαλυτοποίησης της υαλώδους φάσης της ιπτάμενης τέφρας σε τιμές pH πάνω από 11,5 (Dudas 1981). Η εκπλυσιμότητα του Na⁺ ομοίως εμφανίζει θετική συσχέτιση ως προς το ποσοστό συμμετοχής του φυσικού ζεολίθου. Αποτελεί μαζί με το Κ⁺, το Ca^{2+} και το Mg^{2+} τα σημαντικότερα ανταλλάξιμα κατιόντα στην δομή του κλινοπτιλόλιθου (Πίνακα 7). Στο δείγμα ιπτάμενης τέφρας (S1), η ποσότητα του Na⁺ που εκπλύνεται είναι 40 mg/kg, τιμή που έρχεται σε συμφωνία με τα δεδομένα των Moreno et al. (2005). Το Na⁺ εμφανίζει ανόργανη συγγένεια στον λιγνίτη και εμπλουτίζει την υαλώδη μάζα της ιπτάμενης τέφρας (Moreno et al. 2005, Ward et al. 2003). Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε φυσικό ζεόλιθο η εκπλυσιμότητα του αυξάνεται φτάνοντας τα 134 mg/kg στο δείγμα S6 (50% ζεόλιθο). Η συμπεριφορά του αυτή δείχνει ότι ο κύριος μηχανισμός που οδηγεί στην απελευθέρωσή του στα πειράματα έκπλυσης είναι η εκρόφησή του με τη διεργασία της ιοντοανταλλαγής από τη δομή του κλινοπτιλόλιθου. Το K⁺, που έχει και αυτό ανόργανη συγγένεια με τον λιγνίτη και είναι εμπλουτισμένο εντός της υαλώδους μάζας (Moreno et al. 2005, Ward et al. 2003), δείχνει να έχει μια πτωτική τάση κατά την έκπλυση σε σχέση με την περιεκτικότητα του φυσικού ζεόλιθου. Στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (S1) η εκπλυσιμότητα του K⁺ είναι 121 mg/kg, σταδιακά μειώνεται και μένει σταθερή στα 15 mg/kg για τα δείγματα που περιέχουν φυσικό ζεόλιθο σε ποσοστό από 50 (S6) έως 100% (S2). Η χαμηλή εκπλυσιμότητα του K^+ στα μίγματα που περιέχουν τις υψηλότερες ποσότητες φυσικού ζεόλιθου αποδίδεται στην υψηλή ανταγωνιστικότητα του Κ⁺ απέναντι στα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα της δομής του κλινοπτιλόλιθου. Σύμφωνα με τους Kantiranis et al. (2011) το K⁺ αποδεσμεύεται ταχύτατα από τη δομή του κλινοπτιλόλιθου συγκριτικά με τα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) εμφανίζει όμως σαφή τάση επαναπρόσληψης οδηγώντας στο μικρότερο ποσοστό συνολικής ανταλλαγής από τη δομή του

κλινοπτιλόλιθου μεταξύ των τεσσάρων βασικών ανταλλάξιμων κατιόντων. Η ποσότητα του Ca^{2+} που περιέχεται στη σύσταση της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ υψηλή όπως αποδείχθηκε και από τις χημικές αναλύσεις. Στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (S1) η εκπλυσιμότητα του Ca^{2+} είναι πολύ υψηλή, 12.980 mg/kg, τιμή που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (π.γ. Iwashita et al. 2005, Moreno et al. 2005, Medina et al. 2010,). Σύμφωνα με τους Izquierdo et al. (2011) η εκπλενόμενη ποσότητα ασβεστίου για την τέφρα στην περιοχή του Αγίου Δημητρίου είναι της τάξεως των 15.000 mg/kg. Όσο το ποσοστό του φυσικού ζεολίθου αυξάνεται, στα δείγματα S3-S6, η τιμή της έκπλυσης του Ca^{2+} μειώνεται φτάνοντας στα 11.760 mg/kg. Δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις του Ca²⁺ είναι πολύ υψηλές, φαινόμενα ιοντοανταλλαγής του Ca^{2+} από τη δομή του κλινοπτιλόλιθου έχουν μικρή επίδραση στη συνολική ποσότητα έκπλυσης του Ca²⁺ από τα εξεταζόμενα μίγματα. Η μείωση της ποσότητας του εκπλύσιμου Ca²⁺ με αύξηση του ποσοστού του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να αποδοθεί αφενός στην εξουδετέρωση των βασικών δομών του ασβεστίου προς ανθρακικό ασβέστιο από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, αφετέρου στην τάση που δείχνει ο φυσικός ζεόλιθος να ευνοεί το σχηματισμό του ασβεστίτη εις βάρος του πορτλανδίτη, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Ο ασβεστίτης (CaCO₃) είναι μη υδατοδιαλυτό ανθρακικό άλας του ασβεστίου σε αντίθεση με τον πορτλανδίτη [Ca(OH)₂] ο οποίος είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτός. Τέλος, το Mg^{2+} συνδέεται τόσο με τις αργιλοπυρτικές, όσο και με τις ασβεστιτικές φάσεις στην ιπτάμενη τέφρα, σχηματίζει κρυσταλλικές φάσεις κατά την καύση του λιγνίτη που εμπλουτίζουν την ιπτάμενη τέφρα (γκαιλενίτης) και παρουσιάζει σταθερά χαμηλή εκπλυσιμότητα η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0,4-0,5 mg/kg και στα 6 δείγματα. Επιπλέον, αποτελεί ένα ανταλλάξιμο κατιόν της δομής του κλινοπτιλόλιθου που εκροφάται με πολύ χαμηλή ταχύτητα και σε πολύ μικρή συνολική ποσότητα.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



68 Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



69



Εικόνα 26: Γραφική απεικόνιση της αποδέσμευση Al⁺³, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ και Mg²⁺ από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU και των μιγμάτων αυτών μέσω των δοκιμών έκπλυσης EN – 12457 (2003).

Από τα εξεταζόμενα ιχνοστοιχεία, το αντιμόνιο (Sb), το κάδμιο (Cd), το κοβάλτιο (Co), το μαγγάνιο (Mn), ο μόλυβδος, το νικέλιο (Ni), ο υδράργυρος (Hg) και ο χαλκός (Cu) σε όλα τα πειράματα έκπλυσης βρίσκονται κάτω του ορίου ανίχνευσης ή σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Εξετάζοντας τη συμπεριφορά των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων παρατηρούμε ότι το αρσενικό (As), το μολυβδαίνιο (Mo), το σελήνιο (Se), ο σίδηρος (Fe) και ο ψευδάρυγρος (Zn) εκπλύνονται τόσο από την ιπτάμενη τέφρα, όσο και από τα μίγματα με το φυσικό ζεόλιθο σε μικρές συγκεντρώσεις. Το αλκαλικό περιβάλλον των εκπλυμάτων είναι πιθανόν η σημαντικότερη παράμετρος που λειτουργεί αρνητικά στην εκπλυσιμότητα των βαρέων μετάλλων (Fe, Mo και Zn) και των τοξικών ιχνοστοιχείων (As και Se). Οι δομές που εμπεριέχουν Fe στην τέφρα είναι πολύ σταθερές (οξείδια του σιδήρου που σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες) γεγονός που συμβάλλει στη μη ή ήπια έκπλυση αυτών των στοιχείων στο αλκαλικό περιβάλλον έκπλυσης (Izquierdo et al. 2011). Το χρώμιο (Cr) είναι το ιγνοστοιχείο που εκπλύνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με την αρχική του περιεκτικότητα στην ιπτάμενη τέφρα. Συγκεκριμένα, η αρχική περιεκτικότητα της τέφρας σε χρώμιο είναι 234 mg/kg (Πίνακα 5) και από αυτά εκπλύνονται 16,1 mg/kg (Πίνακα 8, δείγμα S1), δηλαδή ποσοστό 6,88%. Σύμφωνα με τους Kazakis et al. (2017, 2018) το εκπλύσιμο χρώμιο από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου είναι στο σύνολό του εξασθενές γρώμιο (Cr^{6+}) . Το Cr^{6+} ανάγεται εύκολα στα καυσαέρια από το SO_2 με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό χρωμίου στην τέφρα είναι σε τρισθενής (Cr^{3+}) μορφή (Izquierdo and Querol 2012, Huggins et al. 2000a). Οι Shah et al. (2008), υποστηρίζουν ότι το ποσοστό του

εξασθενούς χρωμίου στην τέφρα είναι 2,7%, ενώ σε άλλες μελέτες παρατηρούνται ποσοστά 3-5% (π.χ. Huggins et al. 2000a). Σύμφωνα με τους Kazakis et al. (2017, 2018) το ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου στην τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου κυμαίνεται από 4-6%. Η παρουσία του φυσικού ζεόλιθου ευνοεί την αύξηση της έκπλυσης του αρσενικού (As) και του μολυβδαινίου (Mo), η οποία όμως παραμένει σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με την αρχική περιεκτικότητα της τέφρας στα στοιχεία αυτά, ενώ μειώνει την έκπλυση του σιδήρου (Fe), του ψευδαργύρου (Zn) και ιδιαίτερα του χρωμίου (Cr). Φαίνεται δηλαδή, ότι ο φυσικός ζεόλιθος ακόμη και σε αυτές τις ακραίες συνθήκες pH έχει την ικανότητα να δεσμεύει και να καθηλώνει το χρώμιο στη δομή του. Συγκεκριμένα (Πίνακα 8), η ιπτάμενη τέφρα (δείγμα S1) εκπλύνει 16,1 mg/kg χρωμίου, ενώ σταδιακά στα μίγματα S5 (25% κ.β. φυσικός ζεόλιθος) και S6 (50% κ.β. φυσικός ζεόλιθος) το εκπλυνόμενο χρώμιο πέφτει στα 8 mg/kg. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο φυσικός ζεόλιθος (δείγμα S2) δεν εκπλύνει χρώμιο. Οι Filippidis et al. (2015a) υποστηρίζουν ότι από την επεξεργασία των αστικών λυμάτων με ζεολιθικό τόφφο η ποσότητα του χρωμίου που δεσμεύεται είναι 83%.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη



71



Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης



Εικόνα 27: Γραφική απεικόνιση της αποδέσμευση As, Mo, Se, Fe, Cr και Zn από δείγματα ιπτάμενης τέφρας, ζεολιθικού τόφφου τύπου ΗΕU και των μιγμάτων αυτών μέσω των δοκιμών έκπλυσης ΕΝ – 12457 (2003).

Από τις παραπάνω παρατηρήσεις διαπιστώνετε ότι η παρουσία του ζεολιθικού τόφφου πλούσιου σε ζεόλιθο τύπου-ΗΕU στα πειράματα έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου έδωσε θετικά αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση της εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα του υδατοδιαλυτού χρωμίου. Το βέλτιστο μίγμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυνητικά ως μια εναλλακτική στρατηγική για την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας είναι το μίγμα S5, δηλαδή η ανάμειξη της ιπτάμενης τέφρας πριν την απόθεσή της με ζεολιθικό τόφφο σε αναλογία 75-25. Η αναλογία αυτή είναι πιθανόν η καταλληλότερη σε σχέση με των δυο προηγούμενων μιγμάτων (S3-S4) καθώς σημειώνεται η

μεγαλύτερη μείωση της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων και η περιεκτικότητα παραμένει σχεδόν στις ίδιες τιμές με το δείγμα S6.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Απαιτείται περαιτέρω έρευνα και μελέτη για την κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στην απομάκρυνση και κυρίως την καθήλωση του υδατοδιαλυτού χρωμίου από τον ζεολιθικό τόφφο σε πολύ αλκαλικό pH. Επιπλέον, επιβάλλεται η πιλοτική εφαρμογή των προτεινόμενων βέλτιστων συνθηκών σε πειράματα κλίμακας, τα οποία θα προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες διαχείρισης και απόθεσης της ιπτάμενης τέφρας, με σκοπό την επαλήθευση των θετικών αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας.



Για την εκπόνηση της παρούσης μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας συλλέχθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και δείγμα ζεολιθικού τόφφου πλούσιου σε ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα στο ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών, του νομού Έβρου. Ακολούθησε η προετοιμασία έξι δειγμάτων (S1-S6) με διαφορετικές εκατοστιαίες κατά βάρος αναλογίες ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου.

Από την μικροσκοπική μελέτη αναγνωρίστηκαν κρύσταλλοι ζεόλιθου, χαλαζία, αστρίων, μαρμαρυγιών (οπακιτιωμένο βιοτίτη και δευτερογενή μοσχοβίτη), αργιλικών ορυκτών και εξαλλοιωμένης υαλώδους μάζας. Ο ιστός είναι υαλοφυρικός και οι κρύσταλλοι του ζεόλιθου αναπτύσσονται μέσα σε μια ζώνη αργιλικών ορυκτών.

Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε ότι στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας το d10 είναι 3,7μm, το d50 είναι 25,1 μm και το d90 είναι 148,3 μm και στο δείγμα του ζεολιθικού τόφφου το d10 είναι 2,2μm,το d50 είναι 24μm και το d90 είναι 156,4μm. Από τις παραπάνω τιμές προκύπτει ότι τα δυο υλικά είναι λεπτόκοκκα επομένως και τα μίγματα τους S3-S6 είναι ομοιογενή.

Τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, έδειξαν ότι το δείγμα ιπτάμενης τέφρας περιέχει άσβεστο 50% κ.β., ανυδρίτη 14% κ.β., ασβεστίτη 9% κ.β., γκαιλενίτη 7% κ.β., χαλαζία 7% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 1% κ.β. και άμορφο υλικό 14% κ.β. Μετά από το πείραμα της έκπλυσης, στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας σχηματίστηκαν νέες ορυκτολογικές φάσεις του πορτλανδίτη, του εττρινγκίτη, της γύψου και του ορτσαλίτης εξαιτίας της ενυδάτωσης της. Το δείγμα του ζεολιθικού τόφφου πριν και μετά την έκπλυση περιέχει κλινοπτιλόλιθο 86% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 4% κ.β., χαλαζία 4% κ.β. χριστοβαλίτη + τριδυμίτη 2% κ.β., πλαγιόκλαστο 3% κ.β. και Κ-ούχο άστριο 2% κ.β. Μετά από τα πειράματα έκπλυσης, στα μίγματα (S3-S6) διαπιστώνουμε ότι κάποιες ορυκτολογικές φάσεις όπως ο πορτλανδίτης, ο εττρινγκίτης, ο ασβεστίτης και το άμορφο υλικό επηρεάζονται αρνητικά ή θετικά από την παρουσία του ζεολιθικού τόφφου. Η παραπάνω συμπεριφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι ο ζεολιθικός τόφφος έχει την τάση να προσροφάει νερό το οποίο αποτελεί βασικό συστατικό για την ανάπτυξη του πορτλανδίτη και του εττρινγκίτη. Οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις μένουν σχεδόν αναλλοίωτες όσο κι αν αυξάνεται το ποσοστό του ζεολιθικού τόφφου. Από τις χημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων προέκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα είναι πτωχευμένη έως μέτρια εμπλουτισμένη σε όλα τα κύρια στοιχεία ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, εκτός από το CaO και το SO₃. Ο υψηλός εμπλουτισμός της σε CaO αποδίδεται στη διάβρωση των ανθρακικών πετρωμάτων που περιβάλλουν την λεκάνη της Πτολεμαΐδας και στη συνεξόρυξη των λιγνιτικών αποθεμάτων με στείρα ενδιάμεσα στρώματα. Το S βρίσκεται στον εξορυσσόμενο λιγνίτη και η παρουσία του οφείλεται στην οργανική ύλη και στην παρουσία σουλφιδίων. Επιπλέον, είναι σημαντικά έως πολύ εμπλουτισμένη σε As, Br, Cd, Cr, Cs, Mo, Ni, Sb Sr, και U. To Co, το Cr και το Ni προέρχονται από τα υπερβασικά πετρωμάτα που περιβάλλουν τη λεκάνη της Πτολεμαΐδας. Το Cr μπορεί να προέρχεται και από την αρχική οργανική ύλη των λιγνιτών, ενώ το As και το Sb έχουν οργανική συγγένεια με τους άνθρακες. Ο ζεολιθικός τόφφος είναι πτωχευμένος έως μέτρια εμπλουτισμένος ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών σε όλα τα κύρια στοιχεία και πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένος σε Ag, As, Ba, Co, Cs, Pb, Rb, Sr, Th, U και W.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας αποτελείται από ακανόνιστου έως σφαιρικού (κενοσωματίδια) σχήματος σωματίδια μεγέθους μικρότερο από 100μm. Ο ζεολιθικός τόφφος αποτελεί ένα ζεολιθικό τόφφο τύπου HEU με χημικό τύπο $Ca_{1.8}K_{1.0}Mg_{0.7}Na_{0.5}Al_{6.4}Si_{29.5}O_{72}\cdot 21H_2O$.και κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα το Ca και το K.

Τέλος, από τα πειράματα έκπλυσης EN-12457(2003) διαπιστώθηκε ότι η τιμή του pH και της αγωγιμότητας των εκπλυμάτων και των μιγμάτων (S3-S6) ελέγχεται από την υψηλή παρουσία του Ca. Η ιπτάμενη τέφρα εκπλένεται περισσότερο σε Ca και K ενώ ο ζεολιθικός τόφφους τύπου HEU σε Na και Ca. Ιχνοστοιχεία όπως το Sb, το Cd, το Co, το Mn, ο Mo, το Ni, ο Hg και ο Cu βρίσκονται κάτω του ορίου ανίχνευσης στα εκπλύματα των δειγμάτων. Το As, Mo, Se, Fe, Cr και Zn παρουσιάζουν χαμηλές τιμές εκπλυσιμότητας με εξαίρεση το Cr που βρίσκεται στην εξασθενή του μορφή και είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό και αρνητική συσχέτιση ως προς την περιεκτικότητα του ζεολιθικού τόφφου. Ιχνοστοιχεία όπως το Cr μπορούν να καθηλωθούν έως και 50% κ.β. στην δομή του ζεολιθικού τόφφου.

Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-HUE (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) είναι ένα υλικό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυνητικά για τη μείωση της εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων και των τοξικών ιχνοστοιχείων. Το βέλτιστο μίγμα που προτείνεται ως μια εναλλακτική στρατηγική για την απόθεση της ιπτάμενης τέφρας είναι το μίγμα S5, δηλαδή ανάμειξη της ιπτάμενης τέφρας (IT) πριν την απόθεσή της με ζεολιθικό τόφφο (ZT) σε

αναλογία 75% ΙΤ-25% ΖΤ. Η αναλογία αυτή είναι πιθανόν η καταλληλότερη σε σχέση με των δυο προηγούμενων μιγμάτων (S3-S4) καθώς σημειώνεται η μεγαλύτερη μείωση της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων και η περιεκτικότητα παραμένει σχεδόν στις ίδιες τιμές με το δείγμα S6. Ωστόσο απαιτείται περαιτέρω έρευνα, μελέτη και εφαρμογή πειραμάτων κλίμακας για την κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στην απομάκρυνση και κυρίως την καθήλωση του υδατοδιαλυτού χρωμίου από τον ζεολιθικό τόφφο σε πολύ αλκαλικό pH.





Μελετήθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και δείγμα ζεολιθικού τόφφου τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) από συγκεκριμένα συνεχόμενα στρώματα στο ρέμα Ντρίστα των Πετρωτών, του νομού Έβρου. Παρασκευάστηκαν έξι δείγματα (S1-S6) με διαφορετικές εκατοστιαίες κατά βάρος αναλογίες ιπτάμενης τέφρας και ζεολιθικού τόφφου. Από την μικροσκοπική μελέτη του ζεολιθικού τόφφου αναγνωρίστηκαν κρύσταλλοι ζεόλιθου, χαλαζία, αστρίων, μαρμαρυγιών (οπακιτιωμένο βιοτίτη και δευτερογενή μοσχοβίτη), αργιλικών ορυκτών και εξαλλοιωμένης υαλώδους μάζας. Ο ιστός είναι υαλοφυρικός. Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα και ο ζεολιθικός τόφφος είναι δύο λεπτόκοκκα υλικά άρα και τα μίγματα τους S3-S6 είναι ομοιογενή. Η ορυκτολογική σύσταση μελετήθηκε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει άσβεστο 50% κ.β., ανυδρίτη 14% κ.β., ασβεστίτη 9% κ.β., γκαιλενίτη 7% κ.β., χαλαζία 7% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 1% κ.β. και άμορφο υλικό 14% κ.β. Μετά την έκπλυση λόγω ενυδάτωσης της ιπτάμενης τέφρας σχηματίστηκε ο πορτλανδίτης, ο εττρινγκίτης, η γύψος και ο ορτσαλίτης. Ο ζεολιθικός τόφφος πριν και μετά την έκπλυση περιέγει κλινοπτιλόλιθο 86% κ.β., μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 4% κ.β., χαλαζία 4% κ.β., χριστοβαλίτη + τριδυμίτη 2% κ.β., πλαγιόκλαστο 3% κ.β. και Κ-ούχο άστριο 2% κ.β.. Η παρουσία του ζεολιθικού τόφφου στα μίγματα ευνοεί την μείωση του ποσοστού του πορτλανδίτη, του εττρινγκίτη και του άμορφου υλικού, ενώ οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις μένουν αναλλοίωτες. Από τις χημικές αναλύσεις προέκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα είναι πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένη ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών σε CaO και SO₃ και σε As, Br, Cd, Cr, Cs, Mo, Ni, Sb Sr, και U. Ενώ ο ζεολιθικός τόφφος είναι πολύ έως σημαντικά εμπλουτισμένος ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού και ως προς την παγκόσμια μέση σύσταση των ψαμμιτών σε Ag, As, Ba, Co, Cs, Pb, Rb, Sr, Th, U και W. Από τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με σύστημα μικροανάλυσης (SEM-EDS), έδειξε ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από κενοσωματίδια και ακανόνιστα σωματίδια μεγέθους μικρότερο από 100μm. Ο ζεόλιθος του ζεολιθικού τόφφου είναι κλινοπτιλόλιθος, με ανταλλάξιμα κατιόντα το Ca και το Κ και τύπο έχει χημικό $Ca_{1.8}K_{1.0}Mg_{0.7}Na_{0.5}Al_{6\cdot 4}Si_{29\cdot 5}O_{72}\cdot 21H_2$ Ο. Στα πειράματα έκπλυσης, που έγιναν σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο ΕΝ-12457 2003, διαπιστώθηκε ότι η τιμή του pH και της αγωγιμότητας των εκπλυμάτων ελέγχεται από την ιπτάμενη τέφρα. Η ιπτάμενη τέφρα εκπλένεται περισσότερο σε Ca και K ενώ ο ζεολιθικός τόφφους τύπου HEU σε Na και Ca. Ιχνοστοιχεία όπως το Sb, το Cd, το Co, το Mn, ο Mo, το Ni, ο Hg και ο Cu βρίσκονται κάτω του ορίου ανίχνευσης στα εκπλύματα των δειγμάτων. Το As, το Mo, το Se, ο Fe, το Cr και ο Zn παρουσιάζουν χαμηλές τιμές εκπλυσιμότητας με εξαίρεση το Cr που βρίσκεται στην εξασθενή του μορφή και είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό και αρνητική συσχέτιση ως προς την περιεκτικότητα του ζεολιθικού τόφφου. Ιχνοστοιχεία όπως το Cr μπορούν να καθηλωθούν έως και 50% κ.β. στην δομή του ζεολιθικού τόφφου. Ο ζεολιθικός τόφφος τύπου-HUE (κλινοπτιλόλιθος-ευλανδίτης) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μείωση της εκπλυσιμότητας των βαρέων μετάλλων και των τοξικών ιχνοστοιχείων από την ιπτάμενη τέφρα και η αναλογία που προτείνεται είναι 75% IT-25% ZT.

STUDY OF HEAVY METALS LEACHING FROM MIXTURES OF FLY ASH AND HEU-TYPE (CLINOPTILOLITE-HEULANDITE) ZEOLITIC TUFF

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

By Nafsika S. Vouta

(MSc-thesis, Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, Greece)

A sample of fly ash from the power station of Agios Dimitrios and a sample of a HEU-type zeolitic tuff (clinoptilolite-heulandite) from specific continuous layers in the Ntrista stream of Petrota, Evros were studied. Six samples (S1-S6) were prepared with different percentages of fly ash and zeolite by weight. From the microscopic study of the zeolitic tuff, revealed crystals of zeolite, quartz, feldspars, micas (biotite and secondary muscovite), clay-minerals and altered vitreous mass. The granulometric analysis showed that fly ash and zeolitic tuff are two fine particles and their S3-S6 mixtures are homogeneous. The mineralogical composition was studied by the X-ray diffraction method. The fly ash contains 50 wt% lime, 14 wt% anhydride, 9 wt% calcite, 7 wt% gehlenite, 7 wt% quartz, 1 wt% micas + clay-minerals and 14wt% amorphous material. After the leaching experiments portland, ectrinigite, gypsum and ortsalite formed as a result of hydration of fly ash. The zeolitic tuff, before and after leaching contains 86 wt% clinoptilolite, 4 wt% micas + clay-minerals, 4 wt% quartz, 2 wt% cristobalite + tridimite, 3 wt% plagioclase and 2 wt% K-feldspar. The presence of the zeolitic tuff in the mixtures favors the percentage reduction of portlandite, ettrinigite and amorphous material, while the rest of the mineral phases remain unaltered. The chemical analyzes revealed that fly ash is very much enriched compared to the average composition of the continental crust and the global average soil composition in CaO and SO₃ and in As, Br, Cd, Cr, Cs, Mo, Ni, Sb Sr, and U while the zeolitic tuff is very much enriched compared to the average composition of the continental crust and the global average composition of sandstone in Ag, As, Ba, Co, Cs, Pb, Rb, Sr, Th, U and W. From the microscope electron microscopy (SEM-EDS) method, it showed that fly ash consists of irregularly shaped and cenospheres particles smaller than 100 µm. The zeolite of the zeolitic tuff is clinoptilolite, and with exchangeable cations Ca and Κ has the chemical formula Ca_{1.8}K_{1.0}Mg_{0.7}Na_{0.5}Al_{6.4}Si_{29.5}O₇₂·21H₂O. In the leaching experiments, performed in accordance to the European Standard EN-12457 2003, it was found that the value of pH and conductivity of the leachates, was controlled by the presence of fly ash in the mixtures. Flying ash is more leached in Ca and K while zeolitic tuff in Na and Ca. Trace elements such as Sb, Cd, Co, Mn, Mo, Ni, Hg and Cu are below the detection limit in the leachate. As, Mo, Se, Fe, Cr and Zn exhibit low leachability, with the exception of Cr(VI), and is highly water soluble and negative correlation with zeolite content. Trace elements such as Cr can be absorbed up to 50% in the structure of the zeolitic tuff. The HUE-type zeolite can be used to reduce the leachability of heavy metals and toxic trace elements from fly ash and the ratio proposed is 75% IT-25% ZT.



ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Βλάχου Μ., 2003. Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Βογιατζής Δ., 2009. Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Βογιατζής Δ., Χρηστάρας Β., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Μοροπούλου Α. και Μπακόλας Α., 2008. Αξιολόγηση της Συμπαγοποίησης Κονιαμάτων Τσιμέντου-Άμμου-Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου με Τεχνικές Υπερήχων. 1° Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών, Αθήνα, Πρακτικά, Β, 1099-1110.
- Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., 1992. Ορυκτολογία, χημεία και μορφολογία τέφρας από εργαστηριακή καύση σε 1000° C και ιπτάμενης τέφρας του λιγνίτη Πτολεμαϊδας Αξιοποίηση και περιβάλλον. Διημερίδα «Λιγνίτης και Ενεργειακό Ισοζύγιο», Κοζάνη, Περιλ. 35.
- Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α., Fernandez-Turiel J.L., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Ιορδανίδης Α., 2002. Λιθογενής και ανθρωπογενής προέλευση των ιχνοστοιχείων σε επιφανειακά εδάφη της λιγνιτοφόρου λεκάνης Αμυνταίου-Πτολεμαϊδας-Κοζάνης. 6° Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, 3-6/10/2002, Πρακτικά, Τόμος ΙΙ, 335-342.
- Γκοντελίτσας Α., 1995. Σύνθεση και μελέτη σύμπλοκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεόλιθους. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΣΘΕ, ΑΠΘ.
- Δρακούλης Α., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Στεργίου Α., 2005. Δεσμευτική ι-κανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μήλου. 20 Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, 55-63.
- Εκτελεστικός Κανονισμός ΕΕ αριθ. 651/2013 τηςεπιτροπής της 9ης Ιουλίου 2013 για την έγκριση του κλινοπτιλόλιθου ιζηματογενούς προέλευσης ως πρόσθετης ύλης ζωοτροφών για όλα τα ζωικά είδη και για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1810/2005.
- ΙΓΜΕ 1978. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Ορμένιον, Κλίμακα 1:50.000, Αθήνα.
- Ιορδανίδης Α., 1998. Γεωχημεία του λιγνιτικού κοιτάσματςο Αμυνταίου, περιοχή Πτολεμαίδας, Διατριβή Ειδίκευσης, Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας- Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Χ.Α., Φιλιππίδης Α. και Δρακούλης Α., 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. 10ο Διεθνές Συνέδριο Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής . Εταιρίας, 36/1: 446-453.
- Κολοβός Ν., Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α., Καβουρίδης Κ., Κασώλη- Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Σταμούλης Κ., Σωτηρόπουλος Δ. Κι Λάσκος Κ., 2000. Οικονομική και περιβαλλοντική σημασία της συνεξόρυξης των ενδιάμεσων στείρων υλικών του λιγνιτωρυχείου Νοτίου Πεδίου του ΛΚΠ-Α. 1ο Συνέδριο Επιτρ. Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη Πρακτικά, 212-222.

Κούκουζας Ν., Βασιλατος Χ., Γλαρακης Ι., 2000. Ορυκτολογική και Πετρογραφική μελέτη σκυροδέματος με χρήση ιπτάμενης τέφρας της Πτολεμαΐδας. 1ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας, Κοζάνη, Ελλάδα, σελ. 261-272.

- Μάραντος Ι. & Περδικάτσης, Β., 1994: Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης, αφυδάτωσης/ προσρόφησης νερού και ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ζεολιθικών τόφφων, από την περιοχή Πετρωτών - Πενταλόφου (Λεκάνη Ορεστιάδας), Ν. Έβρου. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 30, 311- 321.
- Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ., Περδικάτσης Β. και Χρηστίδης Γ., 2004. Πρόδρομη μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων στην περιοχή Ασπρούλα, Νέα Σάντα, Ν. Ροδόπης. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 36(1), 454-463.
- Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α., Φιλιππίδης Α., Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη). 15° Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Θεσσαλονίκη, 6-10/12/1994, Πρακτικά, Τόμος Α, 218-221, 1994.
- Μουχτάρης Θ., Φιλιππίδης Α., Κασώλη –Φουρναράκη Α. και Χαριστός Δ., 1999. Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυντάιου –Φιλώτα με επίδραση NaOH 0,5M. Πρακτ. Γεν. Επιστ. Συνεδρίας της Ε.Γ.Ε., Αθήνα, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 33, 69-74.
- Μουχτάρης Θ., Φιλιππίδης Α., Κασώλη Φουρναράκη Α. και Χαριστός Δ., 2000. Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με επιδ΄ραση διαλυμάτων NaOH. 1⁰ Συν. Επιτρ. Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτικά, 308-318.
- Μυτιγλάκη Χ., 2017. Συγκριτική μελέτη της ρόφησης ραδιενεργού Cs σε ορυκτό και πετρώμα με ζεόλιθο τύπου-ΗΕU (κλινοπτιλόλιθο-ευλανδίτη). Διατριβή Ειδίκευσης Α.Π.Θ., 80, 39-52
- Μυτιγλάκη Χ., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. & Σταματάκης Μ., 2015. Δεσμευτική ικανότητα των ζεολιθικών τόφφων με Κλινοπτιλόλιθο, Ανάλκιμο, Φιλλιψίτη και Μορντενίτη της Νήσου Σάμου. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 51-54.
- Σταματάκης Μ., Φραγκούλης Δ. και Παπαγεωργίου Α., 1997. Η διακύμανση της Ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας και η επίδραση της στην παραγωγή τεφροτσιμέντου. Πρακτικά Διημερίδας. «Η χρήση των Ελληνικών Ιπτάμενων τεφρών στις κατασκευές». Κεντρο τεχνολογίας και εφαρμογών στερεών καυσίμων., Κοζάνη, πρακτ. 213-228.
- Τσιραμπίδης Α.Ε., 1991. Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48.
- Φιλιππίδης Α., 2005. Εξυγίανση και προστασία των υδάτων της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 13ο Σεμινάριο για την Προστασία του Περιβάλλοντος (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 73-84.
- Φιλιππίδης Α., 2007. Ζεόλιθοι Δήμου Τριγώνου του Νομού Έβρου στη βιομηχανική, αγροτική, κτηνοτροφική και περιβαλλοντική τεχνολογία. Ημερίδα: Δυνατότητες Ανάπτυξης στο Βόρειο Έβρο, Πετρωτά, Πρακτικά, 89-107.
- Φιλιππίδης Α., 2009. Διαχείριση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο. Άρθρο ανασκόπησης. Κοινό συνέδριο ΕΥΕ & ΕΕΔΥΠ: Ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών πόρων σε συνθήκες κλιματικών αλλαγών, Βόλος, Πρακτικά, 2, 829-836.

Φιλιππίδης Α., 2010. Περιβαλλοντικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές και βιομηχανικές εφαρμογές του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. Ηιών, 7, 14-16.

- Φιλιππίδης Α., 2012. Βιομηχανικές, γεωργικές, κτηνοτροφικές, υδατικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές του ορυκτού πλούτου του Νομού Έβρου. Ημερίδα: Μνημόνιο Οικονομία και Ανάπτυξη του Βορείου Έβρου, Διδυμότειχο Έβρου, 18/11/2012, Εκτεταμένες Περιλήψεις, 3σ.
- Φιλιππίδης Α., 2015α. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και πολυάριθμες εφαρμογές των πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων τύπου-ΗΕU. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 73-76.
- Φιλιππίδης Α., 2015β. Η χρήση ζεολιθικών τόφφων Μεταξάδων-Αβδέλλας ως δομικοί λίθοι στη βιομηχανία κατασκευών. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 103, 77-80.
- Φιλιππίδης Α., 2016. Δέσμευση και καθήλωση νιτρικών (NO₃⁻) με τη χρήση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ). Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 81-87.
- Φιλιππίδης Α., 2017. Ζεόλιθος/οι: Προδιαγραφές και χρήσεις πολύ υψηλής ποιότητας ζεολιθικών τόφφων. Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 46 σελ.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2005. Βιομηχανικές, αγροτικές ,κτηνοτροφικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των φυσικών ζεόλιθων της Θράκης Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 37, 90-101.
- Φιλιππίδης Α. & Καντηράνης Ν., 2016. Προδιαγραφές για τις διάφορες χρήσεις των ζεολιθικών τόφφων. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, 105, 89-95.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεολίθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας Αμυνταίου. 1ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, 506-515.
- Φιλιππίδης Α. & Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2002. Διαχείριση υδάτινων οικοσυστημάτων με τη χρήση Ελληνικών φυσικών ζεολίθων. 12ο Σεμ. Προστασία του Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 75-82.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2012. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών ζεολίθων, περιβαλλοντικές, βιομηχανικές, αγροτικές και υδατικές χρήσεις του Ελληνικού φυσικού ζεολίθου: Ανασκόπηση. Επιστημονική Επετηρίδα, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Ειδικός Τόμος, 101, 125-133.
- Φιλιππίδης Α. & Τσιραμπίδης Α., 2015. Μάρμαρα και Ζεόλιθοι: Ποιοτικά χαρακτηριστικά Αποθέματα και αξία – Βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές. Επιχειρηματική Ανακάλυψη της Αλυσίδας Αξίας των Μη Μεταλλικών Ορυκτών στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Μακεδονία-Θράκη» 2007-2013, ΕΣΠΑ, Δράμα, 12σ.
- Φιλιππίδης Α., Γεωργακόπουλος Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., 1991. Ορυκτολογική μελέτη ιπτάμενης τέφρας Βόρειου και Κύριου πεδίου λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαϊδας. 1° Επιστημονικό Συνέδριο «Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον», Πάτρα, Περιλ. 137.
- Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Γεωργακόπουλος Α., 1997α. Ορυκτολογία, κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ιπτάμενων τεφρών των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Διημερίδα: Χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας στις Κατασκευές, Κοζάνη, 3-4/10/1997, Πρακτικά, Τόμος Β, 159-168.

Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., Χαριστός, Δ. & Τσιραμπίδης, Α. 1997β. Οι Ελληνικοί ζεόλιθοι ως μέσο απομάκρυνσης από το νερό ιχνοστοιχείων και ρύθμισης του pH. 40 Υδρογεωλογικό Συνέδριο (Θεσσαλονίκη), Πρακτ., 539-546.

- Φιλιππίδης Α., Καντηράνης Ν., Δρακούλης Α. & Βογιατζής Δ., 2006. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με φυσικό ζεόλιθο. 20 Συν. Συμβουλίου Περιβάλλοντος του ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 273-279.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2007α. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άσσμης λυματολάσπης με τη χρήση πορώδους Ελληνικού φυσικού ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. 3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 23-25.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2007β. Εξυγίανση και προστασία της λίμνης Κορώνειας με Ελληνικό φυσικό ζεόλιθο των Πετρωτών Έβρου. 30 Πανελ. Συμπ. Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη, 110-112.
- Φιλιππίδης Α., Σιώμος Α., Μπαρμπαγιάννης Ν. και Φιλιππίδης Σ. 2007γ. Αγροτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές με τη Χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου των Πετρωτών Έβρου. Συν. Δράση Jean Monnet, Βέροια, CD-Πρακτικά, 10 p.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ., 2008α. Παραγωγή άοσμης λυματολάσπης, καθαρισμός υγρών αποβλήτων βαφείου και αστικών λυμάτων, με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 30 Περιβαλ. Συν. Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 8σ.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Παραγιός Ι. & Φιλιππίδης Σ., 2008β. Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βαφείου και παραγωγή συνεκτικής ζεολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 80 Υδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, 2, 783-788.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2008γ. Καθαρισμός αστικών λυμάτων, παραγωγή άοσμης και συνεκτικής ζεολυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. 8οΥδρογεωλογικό Συν. Ελλάδας, Αθήνα, 2, 789-798.
- Φιλιππίδης Α., Αποστολίδης Ν., Φιλιππίδης Σ. & Παραγιός Ι., 2009. Καθαρισμός αστικών λυμάτων και παραγωγή άσσμης-συνεκτικής λυματολάσπης με Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Τιμητικός Τόμος στον Καθ. Α.Π.Θ. Χρ. Τζιμόπουλο, ΥΔΡΟΓΑΙΑ, 425-434.
- Φιλιππίδης Α., Μουστάκα-Γούνη Μ., Κατσιάπη Μ. & Φιλιππίδης Σ., 2011. Απομάκρυνση κυανοβακτηρίων με τη χρήση Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου. 40 Περιβαλ. Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 9σ.
- Φιλιππίδης Α., Γκοντελίτσας Α., Τζάμος Ε., Γκαμαλέτσος Π. & Φιλιππίδης Σ., 2012. Παραγωγή άοσμης-συνεκτικής ζεο-λυματολάσπης και ζεο-λάσπης με φυσικό ζεόλιθο. 4ο Διεθνές Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων, Αθήνα, 355-360.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Amrhein C., Haghnia G.H., Kim T.S., Moshe P.A., Gagajena R.C., Amanios T. and Torre de la L., 1996. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. Environ. Sci. Technol, 30(3), 735-742.
- Armbruster T. & Gunter M.E., 2001. Crystal structures of natural zeolites. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (eds), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 1-67

Asokan P., Saxena M., and Asolekar S.R., 2005. Coal combustion residues—environmental implications and recycling potentials. Resources, Conservation and Recycling 43 239 262.

- ASTM C 618, 1996. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars Using 2-in. or [50mm] Cube Specimens
- Baerlocher Ch., Meier W.M. and Olson D.H., 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, Amsterdam, 301 p.
- Barbieri M., Castorina, Masi U., Garbarino C., Nidoletti M.,Kassoli-Fournaraki, Filippidis A. and Mignardi S., 2001. Geochemical and Isotopic Evidence for the origin of Rhyolites from Petrota (Northern Thrace, Greece) and Geodynamic Significance, Chemie der Erde 61, 13-29
- Basu M., Pande M., Bhadoria P.B.S. and Mahapatra S.C. 2009. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. Progress in Natural Science 19, 1173-1186.
- Baykal B.B. and Guven D.A., 1997. Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater, Wat. Sci. Tech., 35(7), 47-54. Bowman R.S. (2003) Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, Micrioporous and Mesoporous Materials, 61, 43-56.
- Bish D.L. and Ming D.W., 2001. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 45, Mineralogical Society of America, Washington DC.
- Brake S.S., Jensen R.R. and Mattox J.M., 2004. Effects of coal fly ash amended soils on trace element uptake in plants. Environmental Geology 45, 680-689
- Carr D.D., 1994. Industrial Minerals and Rocks. Braun-Brumfield Inc., Michigan.
- Charistos D., Godelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. and Triantafyllidis C., 1997. Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 250 C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. Applied Geochemistry, 12, 693-703.
- Colella C and Mumpton F.A., 2000. Natural Zeolites for the Third Millennium. *De Frede*, Napoli.
- Collela C., de'Gennaro M. and Aiello R., 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. In: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 45. 551-587.
- Cornelis G., Johnson C.A., Van Gerven T. and Vandecasteele C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23, 955-976.
- Christofides G., Pecskay Z., Eleftheriadis G., Soldatos T., Koroneos A., 2004. The Tertiary Evros Volcanic Rocks (Thrace, Northeastern Greece): Petrology and K/Ar Geochronology, Geologica Carpathica, 55,5, Bratislava, October, 397-409.
- Dabovski H., Harkovska A., Kamenov B., Mavroudchiev B.&Yanev Y., 1991. A geodynamic model of the Alpine magmatism in Bulgaria. *Geol. Balcanica*, 21, 3-15.
- Davis J.M.G., 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents. *In:* Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., *eds*, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 471-487.
- de Groot G.J., Wijkstra J., Hoede D., Van der Sloot H.A., 1989. Leaching characteristics of selected elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and

the liquid/solid ratio. In: Cote, P.L., Gilliam, T.M. (Eds.), Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactivewastes. American Society for Testing and Materials, USA, pp. 170–183.

- Demir I., Hughes R.E. and DeMaris P.J., 2001. Formation and use of coal combustion residues from three types power plants burning Illinois coals. Fuel 80, 1659-1673.
- Diamadopoulos E., Ioannidis S. and Sakellaropoulos G.P., 1993. As(V) removal from aqueous solutions by fly ash. Water Research 27, 1773-1777
- Dreesen D.R., Gladney, E.S., Owens, J.W., 1977. Comparison of levels of trace elements extracted from fly ash and levels found in effluent waters from a coal-fired power plant. Environmental Science & Technology 11, 1017–1019.
- Driscoll K.E., 1993. In vitro evaluation of mineral cytotoxicity and inflammatory activity. *In:* Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., *eds*, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy*, 28, 489-511.
- Dubikova M., Jankowski, J., Ward, C.R., French, D., 2006. Modelling element mobility in water-fly ash interactions. Co-operative Research Centre for Coal in Sustainable Development. 61 pp.
- Dudas M.J., 1981. Long-term leachability of selected elements from fly ash. Environmental Science & Technology 15, 840–843.
- Dutta B.K., Khanra S., Mallick D. 2009. Leaching of elements from coal fly ash: Assessment of its potential for use in filling abandoned coal mines. *Fuel* 88, 1314-1323.
- EN 450, 2005. Fly ash for concrete. Conformity evaluation. British Adopted European Standard, 28 p.
- EN 197-1 2000. Cement Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, 24.
- EN 14927 -1:2001. Cable Trunking and Ducting Systems for Electrical Installations Part 1: General Requirements, 22.
- EN 12457 1-4 :2003.Characterisation of waste Leaching- Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 1: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction, 27.
- EN 14997:2006. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with continuous pH-control, 32.
- ENV 13370:2001. Characterization of waste. Analysis of eluates. Determination of Ammonium-N, AOX, conductivity, Hg, phenol index, TOC, CN- easily liberatable, F-, 10.
- ENV 12506:2003. Characterization of waste. Analysis of eluates. Determination of pH, As, Cd, Cr VI, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl⁻, NO²⁻, SO₄⁻²⁻, V and Zn, 24.
- EPRI (Electric Power Research Institute), 2008a. The Leaching Behavior of Arsenic and Selenium from Coal Fly Ash. EPRI, Palo Alto, CA, 108.
- EPRI (Electric Power Research Institute), 2008b. Chemical Constituents in Coal Combustion Product Leachate: Thallium. Technical Report, 94.
- Ferraiolo G., Zilli M. and Converti A., 1990. Fly ash disposal and utilization. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 41, 281-305.

Filippidis A., 1993. New find of moissanite in the Metaxades zeolite-bearing volcaniclastic rocks, Thrace County, Greece. N. Jb. Min. Msh., 11, 521-527.

- Filippidis A., 2008. Treatment and recycling of municipal and industrial waste waters using Hellenic Natural Zeolite. AQUA, *3rd Intern. Conf. Water Sci. & Techn.*, Athens, 5p.
- Filippidis A., 2010a. Environmental, industrial and agricultural applications of Hellenic Natural Zeolite. *Hellenic Journal of Geosciences*, 45, 91-100.
- Filippidis A., 2010b. Purification of municipal wastewaters and production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge, using Hellenic Natural Zeolite. Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ., Spec. Publ., 100, 55-62
- Filippidis A., 2013. Industrial and municipal wastewater treatment by zeolitic tuff. *Water Today*, Jan. V(X), 34-38.
- Filippidis A., 2016. Applications of the Hellenic Natural Zeolite (HENAZE) and specifications of zeolitic tuffs. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 50(4), 1809-1819.
- Filippidis & Georgakopoulos, 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. Fuel, 71(4), 373-376.
- Filippidis A. & Kantiranis N., 2005. Industrial, agricultural and environmental uses of the natural zeolites of Thrace, Bulletin of the Geological Society of Greece, 37, 90-101.
- Filippidis A. & Kantiranis N., 2007. Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. Desalination, 213, 47-55.
- Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 2000. Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece. 5th Int. Conf. On Environmental Pollution (Thessaloniki), Proc., 149-155.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., 1992. Mineralogical components from ashing at 600°C to 1000°C of the Ptolemais lignite, Greece Trends in Mineralogy, 1, 295-300.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., and Kassoli–Fournaraki A., 1996a. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash samples from the Ptolemais basin, Greece. International Journal of Coal Geology 30:303–314.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli–Fournaraki A., Misaelides P., Yiakkoupis P., and Broussoulis J., 1996b. Trace element contents in composited samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. International Journal of Coal Geology 29:219–234.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. and Kassoli-Fournaraki A., 1996c. The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. Applied Clay Science, 11, 199-209.
- Filippidis, A., Georgakopoulos A., Kassoli–Fournaraki A., Blondin J., and Fernández-Turiel. J. L., 1997. The sulfocalcic coal fly ashes of Ptolemais (Macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France), Coal Fly Ash: A Secondary Raw Material, European Seminar-Directorate General for Energy (DG XVII), Marseilles, France, pp. 149–158.
- Filippidis A., Kantiranis N., Drakoulis A. and Vogiatzis D., 2005. Quality, pollution, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using analcime-rich zeolitic tuff from Samos island, Hellas. 7th Hellenic Hydrogeological Conference, Athens, Proceedings, 2, 219-224.

Filippidis A., Kantiranis N., Stamatakis M., Drakoulis A. & Tzamos E., 2007. The cation exchange capacity of the Greek zeolitic rocks. Bull. Geol. Soc. Greece, 40, 723-735.

Filippidis A., Apostolidis N., Filippidis S. and Paragios I., 2008a. Purification of industrial and urban wastewaters, production of odorless and cohesive zeo-sewage sludge using Hellenic Natural Zeolite. Second Intern. Conf. Small and Decentralized Water and Wastewater Treatment Plants, Skiathos, Proceedings, 403-408.

- Filippidis A., Apostolidis I, Paragios and Filippidis S, 2008b. 'Zeolites clean up', Industrial Minerals, April: 68-71
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Paragios I., Filippidis S. & Sikalidis C., 2009. Odorless and cohesive zeo-sewage sludge produced by Hellenic Natural Zeolite treatment. *3rd AMIREG Intern. Conf. Resource Utilization and Hazardous Waste Management*, 96-100.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Kantiranis N., Katsiapi M., Papastergios G., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S., 2010a. Chroococcus (Cyanobacteria) removal by Hellenic Natural Zeolite. 8th Intern. Conf. Natural Zeolites, Sofia, 91-92.
- Filippidis A., Moustaka-Gouni M., Papastergios G., Katsiapi M., Kantiranis N., Karamitsou V., Vogiatzis D. & Filippidis S., 2010b. Cyanobacteria removal by Hellenic Natural Zeolite. Third Intern. Conf. Small and Decentralized Wa-ter & Wastewater Treatment Plants, Skiathos, 383-387.
- Filippidis A., Papastergios G., Apostolidis N., Filippidis S., Paragios I. & Sikalidis C., 2010c. Purification of urban wastewaters by Hellenic Natural Zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 43, 2597-2605.
- Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos, A. & Filippidis S., 2011. Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite. Environ. Earth Sci., Springer, Berlin, Advances in the Research of Aquatic Environment, 2, 435-442.
- Filippidis A., Kantiranis N., Vogiatzis D., Tzamos E., Papastergios G. & Filippidis S., 2012. Odourless-cohesive zeosewage sludge production and urban wastewater purification by natural zeolite. Intern. Conf. Protection and Restoration of the Environment XI, Thessaloniki, 582-588.
- Filippidis A., Godelitsas A., Kantiranis N., Gamaletsos P., Tzamos E. & Filippidis S., 2013. Neutralization of sludge and purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (Greece) using natural zeolite. Bull. Geol. Soc. Greece, 47(2), 920-926.
- Filippidis A., Kantiranis N., Tziritis E., Tzamos E., Vogiatzis D. & Filippidis S., 2014. The use of Hellenic Natural Zeolite (HENAZE) in the purification of Thessaloniki industrial area wastewaters. 10th Intern. Hydrogeol. Congr., Thessaloniki, 187-193.
- Filippidis A., Kantiranis N., Papastergios G. & Filippidis S., 2015a. Safe management of municipal wastewater and sludge by fixation of pollutants in very high quality HEU-type zeolitic tuff. Journal of Basic and Applied Research International, 7(1), 1-8.
- Filippidis A., Papastergios G., Kantiranis N. and Filippidis A., 2015b. Neutralization of dyeing industry wastewater and sludg e by fixation of pollutants in very high quality heutype zeolitic tuff Article Journal of Global Ecology and Environment (4): 221-226.
- Filippidis A., Kantiranis N. & Tsirambides A., 2016a. The mineralogical composition of Thrace zeolitic rocks and their potential use as feed additives and nutrition supplements. Bull. Geol. Soc. Greece, 50(4), 1820-1828.

Filippidis A., Tziritis E., Kantiranis N., Tzamos E., Gamaletsos P., Papastergios G. & Filippidis S., 2016b. Application of Hellenic Natural Zeolite in Thessaloniki industrial area wastewater treatment. Desalination and Water Treatment, 57(42), 19702-19712.

- Finkelman R.B., 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. Fuel Proc. Technol., 39, 21-34
- Finkelman R.B., 1995. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. Springer.
- Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N., Hatziyannis G., 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. Chemical Geology 76, 107–130.
- Fragoulis D., Chaniotakis E. & Stamatakis M.G., 1997. Zeolitic tuffs of Kimolos island, Aegean Sea, Greece and their in-dustrial potential. Cement & Concrete Res., 27, 889-905.
- Freyer D., Voigt W., 2003. Crystallization and phase stability of CaSO4 and CaSO4- based salts. Monatshefte für Chemie 134, 693–719.
- Fruchter J.S., Rai D. and Zachara J.M., 1990. Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field. Environmental Science and Technology 24, 1173-1179.
- Fytikas M.D., Innocenti F., Manetti P., Mazzuoli R., Peccerillo A.& Villari I., 1984. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: J. E. Dixon and Robertson A. H. F. (Eds.), The Geological evolution of the Eastern Mediterranean. Geol. Soc., London, Spec. Publ. 17, 687-699.
- Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A. and Filippidis A., 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. Trends in Mineral. 1: 301-305.
- Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A., 1994. Morphology and trace element contents of the fly ash from main and northern lignite fields, Ptolemais, Greece. Fuel. 73(11): 1802-1804.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Fernadez-Turiel J.L., Llorens J.F., Kassoli-Fournaraki A., Querol X. and Lopez-Soler A., 1995. Trace element contents of the Lava xylite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia County, Greece. Coal Science. 24: 163-166.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernadez-Turiel J.L. and Llorens J.F., 1996. The content of some trace elements in surface soils and fly ash of Ptolemais lignite basin, Macedonia, Greece. In the Third International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki. pp. 114-118.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernández-Turiel J.-L., Llorens J.-F. and Gimeno D., 2002a. Environmentally important elements in fly ashes and their leachates of the power stations of Greece. Energy Sources 24, 83-91.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F., Mousty F., 2002b. Leachability of major and trace elements of fly ash from Ptolemais power station, Northern Greece. Energy Sources 24, 103–113.
- Godelitsas A., Misaelides P., Charistos D., FilippidiSs A. and Anousis I., 1996a. Interaction of HEU-type zeolite crystals with thorium aqueous solutions. Chemie der Erde, 56, 143-156.

Godelitsas A., Misaelides P., Filippidis A., Charistos D. and Anousis I., 1996b. Uranium sorption from aqueous solutions on sodium-form of HEU-type zeolite crystals. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 208, 393-402.

- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. and Pavlidou E., 1999. Copper (II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N diethyldithiocarbamate anions. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. and Siapkas D., 2001. Characterisation of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantumchemical results. Chemistry European Journal, 7, 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis C., Misaelides P., Filippidis A. and Schindler M., 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyl -dithiocarbamato) on the surface of HEU-type zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 69-77.
- Goodarzi F., Huggins F.E., Sanei H., 2008. Assessment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal. International Journal of Coal Geology 74, 1–12.
- Gottardi G. and Galli E. 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin, 409 p.
- Grisafe D.A., Angino E.E., Smith S.M., 1988. Leaching characteristics of a high-calcium fly ash as a function of pH: a potential source of selenium toxicity. Applied Geochemistry 3, 601–608.
- Guinier A., 1963. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, San Francisco, Freeman H.W. and Company, 378 p.
- Gunter M. E., Armbruster T., Kohler T.& Knowles C.R., 1994. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. Am. Miner,
- Gupta G and Torres N., 1998. Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent. Journal of Hazardous Materials 57, 243-248.
- Guthrie G.D. & Mossman B.T., 1993. Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, Vol. 28.
- Håkanson L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Research, 14(8), 975-1001).
- Hall A. and Stamatakis M.G., 1992. Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece. Canadian Mineralogist, 30, 423-430.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N. 1994. Ammonium enrichment associated with diagenetic alteration in Tertiary pyroclastic rocks from Greece. Chemical Geology, 118, 173-183.
- Hall A., Stamatakis M.G. & Walsh J.N., 2000. The Pentalofos zeolitic tuff formation: A giant ion-exchange column. *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, 38, 175-192.
- Hansen L.D and Fisher G.L., 1980. Elemental distribution in coal fly ash particles. Environmental Science and Technology 9, 1111-1117.
- Hansen, L.D., Silberman, D., Fisher, G.L., 1981. Crystalline components of stackcollected, size-fractionated coal fly ash. Environmental Science & Technology 15, 1057–1062.

Hansford and Boerngen, 1984 Hansford T. Shacklette and Josephine G. Boerngen Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States, United States Government Printing Office, Washington

Harben P.W. 2002. The Industrial Minerals HandyBook, Pensord, Blackwood, UK.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Hassett, D.J., Pflughoeft-Hassett, D.F., Heebink, L.V., 2005. Leaching of CCBs: observations

- Hjelmar O., 1990. Leachate from land disposal of coal fly ash. Waste Management and Research 8, 429-449.
- Hochella Jr. M.F. & White A.F., 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. *Mineralogical Soc. of America*, Reviews in Mineralogy, 23, Washington D.C.
- Holmes D., 1994. Zeolites. In: Carr, D. (Ed.), Industrial Minerals and Rocks. *Braun- Brumfield, Inc., Ann Ardor*, Michigan, 1129-1158.
- Hower, J.C., Rathbone, R.F., Robertson, J.D., Peterson, G., Trimble, A.S., 1999. Petrology, mineralogy, and chemistry of magnetically-separated sized fly ash. Fuel 78, 197–203.
- Huggins, F.E., Huffman, G.P., 2004. Howdo lithophile elements occur in organic association in bituminous coals? International Journal of Coal Geology 58, 193–204.
- Huggins, F.E., Najih, M., Huffman, G.P., 1999. Direct speciation of chromium in coa combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy. Fuel 78, 233–242.
- Huggins, F.E., Shah, N., Huffman, G.P., Kolker, A., Crowley, S., Palmer, C.A., Finkelman, R.B., 2000a. Mode of occurrence of chromium in four US coals. Fuel ProcessingTechnology 63, 79–92.
- Huggins, F.E., Shah, N., Huffman, G.P., Robertson, J.D., 2000b. XAFS spectroscopic characterization of elements in combustion ash and fine particulate matter. Fuel Processing Technology 65–66, 203–218.
- Hulett L.D. and Weinberger A.J. (1980) Some etching studies of the microstructure and composition of large aluminosilicate particles in fly ash from coal-burning power plants. Environmental Science & Technology 14, 965-970.
- Iigima A., 1978. Geological occurrences of zeolite in marine environments. In:L.B. Sand and F.A. Mumpton (Editors), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Pergamon, New York,pp. 175-198.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001a. A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station. Int. J. Env. Anal. Chem., 79, 133-141.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Markova K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001b. Application of TGDTA to the study of Amynteon lignites, Northern Greece. Thermochim. Acta, 371, 137-141.
- ISO 14405-2:2011. Geometrical product specifications (GPS) Dimensional tolerancing Part 2: Dimensions other than linear sizes, edition 1, 23.
- ISO 3696 :1987. Water for analytical laboratory use -- Specification and test methods, edition 1, 5 pp.
- ISO 5667-3:2012. Water quality -Sampling -Part 3: Preservation and handling of water samples, edition 4, 42 pp.

Ivanov R., 1964. Magmatism in the Eastern Rhodope Paleogene depression. II -Petrochemical evolution and provincial peculiarities. *Trudove Geol. Bulg. Ser. Geokhim., Mineral., Petrogr.*, 4, 297-323, (in Bulgarian with an English abs).

- Iwashita, A., Sakaguchi, Y., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Kambara, S., 2005.Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes. Fuel 84, 479–485.
- Iyer, R., 2002. The surface chemistry of leaching coal fly ash. Journal of HazardousMaterials
- Izquierdo M., Querol X., 2012. Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: an overview. Int J Coal Geol 94: 54–66.
- Izquierdo, M., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Alvarez, E., Antenucci, D., Nugteren, H., Luna, Y., Fernández-Pereira, C., 2008. Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash. Fuel 87, 1958–1966.
- Izquierdo, M., Koukouzas, N., Touliou, S., Panopoulos, K.D., Querol, X., Itskos, G., 2011. Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece. Applied Geochemistry 26, 1599–1606.
- Jacobs J., Testa S., 2004. Overview of chromium(VI) in the environment: background and history. In: Guertin, J., Jacobs, J., Avakian, C. (Eds.), Chromium(VI) Handbook. CRC Press, New York.
- Jankowski J., Ward C.R., French D., 2004. Preliminary assessment of trace element mobilisation from Australian fly ashes. 44 pp.
- Janos P., Buchtova H. and Ryznarova M., 2003. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. Water Research 37, 4938-4944
- Jones D.R., 1995. The leaching of major and trace elements from coal ash. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. Springer.
- Kabata-Pendias A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, 201-213.
- Kallo D., 2001. 'Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment', Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (eds D,L, Bish and D,W, Ming), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol, 45, Mineralogical Society of America, Washington DC, pp,519-550
- Kantiranis N., Chrissafis C., Filippidis A. & Paraskevopoulos K., 2006b. Thermal distinction of HEU-type mineral phases contained in Greek zeolite-rich volcaniclastic tuffs. European J. Mineralogy, 18, 509-516.
- Kantiranis N., Filippidis A. and Georgakopoulos A., 2005. Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. Journal of Environmental Management, 76, 119-123.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris T., Paraskevopoulos K.M., Zorba T., Squires C., Charistos D., 2006a. EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H₂O₂ solutions. Fuel, 85, 360-366, 2006.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. &Tsirampides A., 2002. The uptake ability of the Greek natural zeolites. Zeolite'02, 6th Int. Conf. Occurrence, Properties and Utilization of natural Zeolites. 155-156.

Kantiranis N., Georgakopoulos A., Filippidis A., and Drakoulis A., 2004a. Mineralogy and organic matter content of bottom ash samples from Agios Dimitrios power plant, Greece. 10ο Διεθνές Συνέδριο Ε.Γ.Ε., Θεσσαλονίκη, Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36/1: 320-326

- Kantiranis N., Sikalidis C., Papastergios G., Squires C. & Filippidis A., 2010. Continuous extra-framework Na+ re-lease from Greek Analcime-rich volcaniclastic rocks on exchange with NH4+. Sci. Annals, Geology, Aristotle Univ., Spec. Publ., 100, 81-87.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G. & Filippidis A., 2011. Extra-framework cation release from heulandite-type rich tuffs on exchange with NH4+. J. Envir. Management, 92, 1569-1576.
- Kantiranis N., Stamatakis M., Filippidis A. & Squires C., 2004b. The uptake ability of the clinoptilolitic tuffs of Samos Is-land, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, 36, 89-96.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32, 546-551.
- Kassoli- Fournaraki A.. Georgakopoulos A. and Filippidis A., 1992. Heating experiments of the Ptolemais lignite in the temperature range from 100 ° to 500°C. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 11: 487-493.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., Michailidis K. and Filippidis A., 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5μm) fly ash fraction from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece. Second Biennial SGA Meeting, Granada, Spain, 9-11/09/1993. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits (P. Fenoll Hach-Ali, J. Torres-Ruiz, F. Gervilla, eds), La Guioconda, Granada, 727-730.
- Kazakis N., Kantiranis N., Kailatzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R., Vargemezis G., Tsourlos P., Zouboulis A., Filippidis A., 2017. Origin of hexavalent chromiumin groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece, Science of the Total Environment 593–594 (2017) 552–566
- Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei R, Vargemezis G., Vogiatzis D., Zouboulis A., Filippidis A., 2018. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece), Environmental Pollution 235 (2018) 632e641.
- Kim A.G., 2006. The effect of alkalinity of Class F PC fly ash on metal release. Fuel 85 (10-11), 1403-1410.
- Kim A.G. and Hesbach P., 2009. Comparison of fly ash leaching methods. Fuel 88, 926-937
- Kim A.G., Kazonich G., 2004. The silicate/non-silicate distribution of metals in fly ash and its effect on solubility. Fuel 83, 2285–2292.
- Kim A.G., Kazonich G. and Dahlberg M. 2003. Relative solubility of cations in class F fly Ash. Environmental Science and Technology 37, 4507-4511.
- Kirov G.N., Filippidis A., Tsirambidis A., Tzvetanov R.G. and Kassoli-Fournaraki A., 1990. Zeolite-Bearting rocks in Petrota area (Eastern Rhodope massif, Greece, Geological Rhodopica, vol.2, p. 500-511.
- Kitsopoulos K.P., 1997a. The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Island, Greece. Clays and Clay Minerals, 45(5), 632-648.

Kitsopoulos K.P., 1997b. Comparison of the methylene blue absorption and the ammonium acetate saturation methods for determination of CEC values of zeolite-rich tuffs. Clay Minerals, 32, 319-322.

- Kitsopoulos K.P. and Dunham A.C., 1996. Compositional variations of mordenite from Polyegos island, Greece: Na- Ca and K-rich mordenite. European Journal of Mimeralogy, 10, 569-577.
- Kitsopoulos K. & Dunham A. 1998. Application of zeolitic volcanic tuffs from Greece (Lefkimi-Dadia, Metaxades, and Santorini island, Greece) as pozzolanic materials. Bull. Geol. Soc. Greece, 30(3), 323-332.
- Kitsopoulos K.P., Scott P.W. & Dunham A.C. 1998. Benefici-ation of zeolite-rich volcaniclastic materials. Bull. Geol. Soc. Greece, 32, 265-272.
- Kitsopoulos K.P., Scott P.W., Jeffrey C.A. and Marsh N.G., 2001. The mineralogy and geochemistry of zeolite-bearing volcanics from Akrotiri (Santorini island) and Polyegos (Milos group of islands), Greece. Implications for geochemical classification diagrams. Bull. Geol. Soc. Greece, 34(3), 859-865.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kavouridis C., 2002a. Environmental effects of lignite and intermediate steriles coexcavation in the southern lignite field mine of Ptolemais, northern Greece. Energy Sources, 24(6), 561-573.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kavouridis C., 2002b .The effects on the mined lignite quality characteristics by the intercalated thin layers of carbonates in Ptolemais mines, Northern Greece. Energy Sources, 24(8), 761-772.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. and Kavouridis C., 2002c Utilization of lignite reserves and simultaneous improvement of dust emissions and operation efficiency of a power plant by controlling the calcium (total and free) content of the fed lignite. Application on thw Agios Dimitrios power plant, Ptolemais, Greece. Energy and Fuels, 16(6), 1516-1522.
- Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F. and Garrabrants A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. Environmental Engineering Science 19 (3), 159-204.
- Kostakis G., 2009. Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition. Journal of Hazardous Materials 166, 972-977.
- Koutles Th., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A. & Tsirambides A., 1995. Geology and geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcaniclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece. Estudios Geol., 51, 19-27.
- Krauskopf K and Bird D., 1995. Introduction to geochemistry, Third Edition, Inc. New York, 647 pp.,
- Krestou A., Xenidis A. and Panias D., 2003. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. Minerals Engineering, 16, 1363-1370.
- Kukier U., Ishak C.F., Sumner M.E., Miller W.P., 2003. Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. Environmental Pollution 123, 255–266.
- Kumarathasan P., McCarthy G.J., Hassett D.J., Pflughoeft-Hassett D.F., 1990. Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization, and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se, and V. Materials Research Society Symposia, 178, pp. 83–104.

Marantos I., Markopoulos T. and Christidis G.E., 2007. Zeolitic alteration in the Tertiary Feres volcano sedimentary basin, Thrace, NE Greece. Mineralogical Magazine, 71(3), 327-346.

Mason B. and Moore C., 1982. Principles of Geochemistry. Wiley, New York.

- Medina A., Gamero P., Querol X., Moreno N., De León B., Almanza M., Vargas G., Izquierdo M., Font O., 2010. Fly ash from a Mexican mineral coal I: mineralogical and chemical characterization. Journal of Hazardous Materials 181, 82–90.
- Megalovasilis P., Papastergios G., Filippidis A., 2013. Behavior study of trace elements in pulverized lignite, bottom ash, and fly ash of Amyntaio power station, Greece. Environ. Monit. Assess. 185:6071–6076.
- Meij R., 1995. The distribution of trace elements during the combustion of coal. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. Springer.
- Ming D.W. and Allen E.R., 2001. 'Use of natural zeolites in agronomy, horticulture and environmental soil remediation', Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (eds D,L, Bish and D,W, Ming), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol, 45, Mineralogical Society of America, Washington DC, pp,619-654
- Ming D.W. and Mumpton F.A., 1995. Natural Zeolites'93, Occurrence, Properties, Use. I.C.N.Z., Brockport, N.Y.
- Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A. and Sikalidis C.,1993. Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulanditesusing radiochemical techniques. Geologica Carpathica-Series Clays, 44, 115-119.
- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D. and Charistos D., 1994. Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 183(1), 159-166.
- Misaelides P., Godelitsas A. and Filippidis A., 1995a. The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. Fresenius Environmental Bulletin, 4, 227-231.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D. and Anousis I., 1995b. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. The Science of the Total Environment, 173/174, 237-246.
- Mitchell R.S. & Gluskoter H.J. 1976. Mineralogy of ash of some American coals: variations with temperature and source. Fuel, 55, 90-96.
- Mitchell S., Michels N.L., Kunze K. & Perez-Ramirez J., 2012. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. *Nature Chemistry*, 4, 825-831
- Mittra B.N., Karmakar S., Swain D.K. and Ghosh B.C., 2005. Fly ash-a potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system. Fuel 84, 1447-1451.
- Mondragon F., Rincon F., Sierra L., Escobar J., Ramirez J. and Fernandez J., 1990. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. Fuel, 69: 263-266.
- Moreno, Querol X., Andres J.M., Stanton Towler Nugteren, Janssen-Jurkovicova and Jones R., 2005. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. Fuel 84, 1351-1363.
- Mouhtaris Th., Charistos D., Kantiranis N., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambidis A., 2003. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 57-67.

Mumpton F.A., 1973. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. Proc. 3rd Int. Molecular Sieve Conf. 159-161.

- Mumpton F.A., 1977. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America, Washington DC, Short Course Notes, vol. 4.
- Munson R.A. & Sheppard R.A., 1974. Natural zeolites: Their properties, occurrence, and uses. Mineral Sci. Engineering, 6, 19-34.
- Nathan Y., Dvorachek M., Pelly I. and Mimran U., 1999. Characterization of coal fly ash from Israel. Fuel 78, 205-213
- Nriagu J.O., Nieboer E., 1988. Chromium in the Natural and Human Environments. 466.
- Nugteren H.W., Janssen-Jurkovicova M. and Scarlett B., 2001. Improvement of environmental quality of coal fly ash by applying forced leaching. Fuel 80, 873-877.
- NEN 7341:1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building materials. Leaching tests. Determination of the availability of inorganic components for leaching. Nederlands Normalisatie Instituut.
- NEN 7343, 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony buildings and waste materials.
- Otero-Rey J.R., Mato-Fernandez M.J., Moreda-Pineiro J., Alonso-Rodriguez E., Muniategui-Lorenzo S., Lopez-Mahia P. and Prada-Rodriguez D., 2005. Influence of several experimental parameters on As and Se leaching from coal fly ash samples. Analytica Chimica Acta 531, 299-305
- Pandey V.C and Singh N., 2010. Impact of fly ash incorporation in soil systems. Agriculture, Ecosystems and Environment 136, 16-27.
- Pe-Piper G. and Tsolis-Katagas P., 1991. K-rich mordenite from Late Miocene rhyolitic tuffs, Island of Samos, Greece. Clays and Clay Minerals, 39(3), 239-247.
- Perraki Th., Kakali G. and Kontoleon F., 2003. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and Mesoporous Materials, 61, 205-212.
- Pflughoeft-Hassett D.F., 2004. Leaching characteristics of fly ash–activated carbon from mercury control technologies. Final report 2004-EERC-12-03. Energy & Environmental Research Center, Grand Forks, ND. December 2004.
- Pond W.G. and Mumpton F.A., 1984. Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture. International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 305 p.
- Praharaj T., Powell M.A., Hart B.R. and Tripathy S., 2002. Leachability of elements from subbituminous coal fly ash from India. Environment International 27, 609-615.
- Querol X., Fernhndez-Turie J.L. and Lopez-Soler A., 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. Fuel 74, 331-343.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E., & Plana, F., 1996a. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, *30*(21), 3557–3572. doi:10.1016/1352-2310(96)00108-2
- Querol X., Juan R., Lopez-Soler A., Fernandez-Turiel J.L. and Ruiz C.R., 1996b. Mobility of trace elements from coal and combustion wastes. Fuel 75, 821-838.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Plana F., Fernandez-Turiel J.L., Zeng, R. Xu W., Zhuang X., Spiro B., 1997a. Geological controls on themineralmatter andtraceelements

of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China. International Journal of Coal Geology 34, 89–109.

Querol X., Whateley M.K.G., Fernández-Turiel J.L., Tuncali, E. 1997b. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. International Journal of Coal Geology 33, 255–271.

- Querol X., Umana J.C., Alastuey A., Bertrana C., Lopez-Soler A. and Plana F., 2000. Extraction of water-soluble impurities from fly ash. *Energy Sources* 22, 733-750.
- Querol X., Klika Z., Weiss Z., Finkelman R.B., Alastuey A., Juana R., Lopez-Soler A., Plana F., Kolker A. and Chenery S.R.N., 2001. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples. Fuel 80, 83-96.
- Riley K.W., French D.H., Lambropoulos N.A., Farrell O.P., Wood R.A., Huggin F.E., 2007. Origin and occurrence of selenium in some Australian coals. International Journal of Coal Geology 72, 72–80.
- Ross M., Nolan R.P., Langer A.M. & Cooper W.C., 1993. Health effects of various mineral dusts other than asbestos. *In:* Guthrie, G.D.Jr. and Mossman, B.T., *eds*, Health Effects of Mineral Dusts. Mineralogical Society of America, Washington DC, *Reviews in Mineralogy* 28, 361-407.
- Ruppert L., Finkelman R., Boti E., Milosavljevic M., Tewalt S., Simon N., Dulong F., 1996. Origin and significance of high nickel and chromium concentrations in pliocene lignite of the Kosovo Basin, Serbia. International Journal of Coal Geology 29, 235–258.
- Sadasivan and Negi 1991. Chemical characterization of fly ash from coal fired thermal power plants in Indian. Science of the Total Environment 103(2-3): 151-158.
- Sanchez, F., Keeney, R., Kosson, D., Delapp, R., 2006. Characterization of mercuryenriched coal combustion residues from electric utilities using enhanced sorbents for mercury control, Contract No. EP-C-04-023, Work Assignment, pp. 1–31. EPA- 600/R-06/0008.
- Sand L.B. and Mumpton F.A. 1978. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. Pergamon Press, Oxford, 546 p.
- Seidel A., Zimmels Y., 1998. Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal fly ash by sulfuric acid. Chemical Engineering Science 53, 3835–3852.
- Shah P., Strezov V., Prince K. and Peter F. N., 2008. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions. Fuel 87, 1859-1869.
- Sheppard R.A.and Gude A.J. III, 1968. Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene lake Tecopa, Inyo County, California, Professional Paper 597,US Geological Survey, 38pp.
- Sheppard R.A.and Gude A.J. III, 1969. Diagenesis of tuffs in th Barstow formation, Mud Hills, San Bernardino County, California, Professional Paper 634,US Geological Survey, 35pp.
- Sheppard R.A.and Gude A.J. III, 1973. Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sand formation, Mohave County, Arizona, Professional Paper 830,US Geological Survey, 36pp.
- Shigemoto H.E. and Hayashi H. and Miyaura K., 1993. Selective formation of Na- X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. Journal of Materials Science, 28, 4781-4786.
- Singer A. and Berkgaut V., 1995. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash environ. Sci. Techon., 29(70, 1748-1759.
Soco E. and Kalembkiewicz J., 2009. Investigations on Cr mobility from coal fly ash. Fuel 88, 1513-1519.

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Spears D.A., Martinez-Tarrazona M.R., 2004. Trace elements in combustion residues from a UK power station. Fuel 83, 2265–2270.
- Sposito G., 1984. The Surface Chemistry of Soils, University of California Riverside, Oxford University Press New York Clarendon Press Oxford.
- Stamatakis M.G., 1989a .Authigenic silicates and silica poly-morphs in the Miocene salinealkaline deposits of the Karlovassi Basin, Samos, Greece. Economic Geol-ogy 84, 788-798.
- Stamatakis M.G., 1989b. A boron-bearing potassium feldspar in volcanic ash and tuff-aceous rocks from Miocene lake deposits, Samos Island, Greece. American Min-eralogist 74, 230-235.
- Stamatakis M., Hall A., Hein J. 1996: The zeolite deposits of Greece. Mineral. Deposita, 31, 473-481.
- Steenbruggen G. and Hollman G.G., 1998. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. Journal of Geochemical Exploration 63, 305-309.
- Stumm S., 1992. Chemistry of the Solid Water Interface, Processes at the Mineral- Water and Particle – Wter Interface in Natural Systems, AWiley- Interscience Publication Jogn Wiley &Sons. Inc.
- Suloway JJ, Roy WR, Skelly TM, Dickerson TR, Schuller RM, Griffin RA., 1983. Chemical and toxicological properties of coal fly ash. Environ Geol Notes 105, 1–70.
- Swaine D.J., 1995. The formation, composition and utilisation of fly ash. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. Springer.
- Tchernev D,I., 2001. 'Natural zeolites in solar energy heating, cooling and energy storage', Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (eds D,L, Bish and D,W, Ming), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol, 45, Mineralogical Society of America, Washington DC, pp,589-617
- Tserveni-Gousi A.S., Yannakopoulos A.L., Katsaounis N.K., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A. 1997. Some interior egg characteristics as influenced by addition of Greek clinoptilolitic rock material in the hen diet. Archiv fur Geflugelkunde, 61(6), 291-296.
- Tsirambides A. and Filippidis A., 2012. Exploration key to growing Greek industry. Industrial Minerals, 533(February), 44-47.
- Tsirambides A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., and Soldatos K., 1989.Preliminary results on clinoptilolite-containing volcaniclastic sediments from Metaxades, NE Greece, Bull. Geol. Soc. Greece, 23, 451-460,
- Tsirambides A., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki A., 1993. Zeolitic alteration of Eocene volcaniclastic sediments at Metaxades, Thrace, Greece. Applied Clay Science, 7, 509-526.
- Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N.& Filizova L. D., 1992. Natural Zeolites. *Ellis Horwood*, NY.
- Tsolis-Katagas P. and Katagas C., 1989. Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean Sea, Greece. Clays and Clay Minerals, 37(6), 497-510.
- Tsolis-Katagas P. and Katagas C., 1990. Zeolitic diagenesis of Oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece. Mineralogical Magazine, 54, 95-103.

Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961.Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. Geological Society of America, Bulletin 72: 175-192

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

- Turner R.R., 1981. Oxidation state of arsenic in coal ash leachate. Environmental Science & Technology 15, 1062–1066.
- van der Hoek E.E., Bonouvrie P.A. and Comans N.J.,1994. Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. Applied Geochemistry 9, 403-412.
- van der Sloot H.A., 1990. Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials characterization for environmental assessment purposes. Waste Management & Research 8, 215–228.
- van der Sloot H.A., Comans R.N.J., and Hjelmar O. ,1996. Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. The Science of the Total Environment 178, 111-126.
- Varvarousis G., Metaxas A., Kotis Th. & Ploumidis M., 2000. The Neogene lignite deposits of Kozani –Servia basin. Westen Macedonia, Greece. Geological Society of Greece. Special Publications. No 9, 227- 233. Proceedings Interim Colloquium RCMNS, Patras, Greece, May 1998.
- Vassilev and Vassileva, 1996. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. Fuel Processing Technology 47, 261-280.
- Vassilev V. and Vassileva C.G., 2007. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. Fuel 86, 1490-1512.
- Vassilev S.V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M. and Martinez-Tarazona M.R., 2003. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. Fuel 82, 1793-1811.
- Vaughan D.J. & Pattrick, 1995. Mineral Surfaces. Mineralogical Society Monograph, Chapman & Hall, London.
- Viraraghavan T. and Rao G.A.K., 1991. Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by fly ash. Journal of Environmental Science and Health, Part A 26, 721 753.
- Vogiatzis D., Kantiranis N., Filippidis A., Tzamos E.and Sikalidis C., 2012. Hellenic Natural Zeolite as a Replacement of Sand in Mortar: Mineralogy Monitoring and Evaluation of Its Influence on Mechanical Properties, Geosciences, 2, 298-307.
- Wang S. and Zhu Z.H., 2007. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. Journal of Colloid and Interface Science 315, 41–46.
- Wang S., Terdkiatburana T. and Tade M.O., 2008. Single and co adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. Separation and Purification Technology 58, 353-358.
- Ward C.R., French D., Jankowski J., 2003. Comparative evaluation of leachability test methods and element mobility for selected Australian fly ash samples. 22 pp.
- Ward C.R., French D., Jankowski J., Dubikova M., Li Z., Riley K.W., 2009. Element mobility from fresh and long-stored acidic fly ashes associated with an Australian power station. International Journal of Coal Geology 80, 224–236.
- Warren C.J., Dudas M.J., 1988. Leaching behaviour of selected trace elements in chemically weathered alkaline fly ash. The Science of the Total Environment 76, 229–246.

Warren C.J., Dudas, M.J., 1989. Leachability and partitioning of elements in ferromagnetic fly ash particles. The Science of the Total Environment 83, 99–111.

- Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han J. and Sheng C., 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. Fuel Processing Technology 85, 215-237.
- Yanev Y. & Bardintzeff J. M., 1997. Petrology, volcanology and metallogeny of Palaeogene collision related volcanism of the Eastern Rhodopes. Terra Nova 9, 1-8.
- Yannakopoulos A., Tserveni-Gousi A., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambides A., Michailidis K., Filippidis A. and Lutat U. ,2000. Effects of dietary clinoptilolite-rich tuff on the performance of growing-finishing pigs. In: Natural Zeolites for the Third Millennium (Colella & Mumpton, Eds), De Frede, Napoli, 471-481.
- Yudovich Y.E., Ketris M.P. 2006. Selenium in coal: a review. International Journal of Coal Geology 67, 112–126.
- Yunusa I.A.M., Eamus D., DeSilva D.L., Murray B.R., Burchett M.D., Skilbeck G.C. and Heidrich C. 2006. Fly-ash: An exploitable resource for management of Australian agricultural soils. Fuel 85, 2337-2344.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Ψηφιακή συλλογή Βιβλιοθήκη

Actlabs, http://www.actlabs.com/list.aspx?menu=64&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no

- Malvern Panalytical, https://www.malvernpanalytical.com/en/support/productsupport/mastersizerrange/mastersizer-2000
- WWCCPN, 2011. World-Wide Coal Combustion Products Network.2011, http://www.wwccpn.net
- ΔΕΗ Α.Ε., Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού Α.Ε., https://www.dei.gr/el/oruxeia/mellontikianaptuksi