



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ –
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΜΑΡΙΑ ΝΕΦΕΛΗ Ι. ΓΕΩΡΓΑΚΗ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

**ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΚΥΡΙΩΝ
ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ
ΤΕΦΡΑΣ-ΜΑΡΓΑΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ pH**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ 'ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ',
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'*

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2020





ΓΕΩΡΓΑΚΗ Ι. ΜΑΡΙΑ ΝΕΦΕΛΗ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

**ΕΚΠΑΥΣΙΜΟΤΗΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΚΥΡΙΩΝ
ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ
ΤΕΦΡΑΣ-ΜΑΡΓΑΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟ ΔΥΤΙΚΗΣ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ pH**

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών
Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία',
Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον'

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 21/08/20

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Νικόλαος Καντηράνης, Αν. Καθηγητής, Επιβλέπων
Ανέστης Φιλιππίδης, Καθηγητής, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Βογιατζής Δ., ΕΔΙΠ, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Γεωργάκη Ι. Μαρία Νεφέλη, Γεωλόγος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος

ΕΚΠΛΥΣΙΜΟΤΗΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ-ΜΑΡΓΑΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ pH – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Georgaki I. Maria Nefeli, Geologist, 2020

All rights reserved.

LEACHABILITY OF ENVIRONMENTAL IMPORTANT MAJOR AND TRACE ELEMENTS OF FLY ASH-MARL MIXTURES FROM THE LIGNITE CENTER OF W. MACEDONIA, GREECE, IN DIFFERENT pH CONDITIONS. – *MASTER THESIS*

Citation:

Γεωργάκη Ι. Μ.Ν. ,2020. – Εκπλυσιμότητα περιβαλλοντικά σημαντικών κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-μάργας του λιγνιτικού κέντρου Δυτικής Μακεδονίας σε διαφορετικές συνθήκες pH. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., σελ. 105

Georgaki I. Μ.Ν., 2020 – Leachability of environmental important major and trace elements of fly ash-marl mixtures from the Lignite Centre of W. Macedonia, Greece, in different pH conditions. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, pp.105

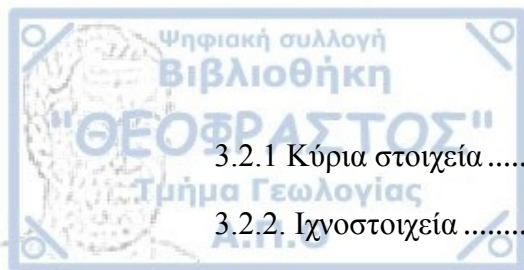
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται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

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



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	v
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας	3
1.1.1 Ορισμοί.....	3
1.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας.....	4
1.1.3 Εκπλυσιμότητα ιπτάμενης τέφρας.....	8
1.1.4 Η ιπτάμενη τέφρα στην Ελλάδα	10
1.1.5 Γενικά χαρακτηριστικά μάργας.....	13
1.1.6 Ορισμοί.....	13
1.1.7 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μάργας	13
1.1.8 Εκπλυσιμότητα της μάργας	15
1.2 Σκοπός - Στόχοι	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	19
2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία μιγμάτων	19
2.2 Ορυκτολογική μελέτη.....	19
2.3 Χημική ανάλυση στερεών υλικών.....	21
2.4 Πειράματα έκπλυσης	21
2.4.1. Εκτέλεση πειραμάτων έκπλυσης	22
2.4.2. Χημική ανάλυση διαλυμάτων έκπλυσης	24
2.4.3. Εξοπλισμός – Αντιδραστήρια	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	27
3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	27
3.1.1. Πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.....	27
3.1.2. Πειράματα έκπλυσης με ρύθμιση του pH.....	33
3.2 Χημική σύσταση.....	51



3.2.1 Κύρια στοιχεία	51
3.2.2. Ιχνοστοιχεία	52
3.3 Πειράματα έκπλυσης (EN-12457-2)	54
3.3.1. Επίδραση των μιγμάτων στην έκπλυση	55
3.3.2. Επίδραση του pH στην έκπλυση	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	83
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	91



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στο τμήμα Γεωλογίας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας και συγκεκριμένα στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» της κατεύθυνσης «Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον». Σκοπός αυτής της εργασίας αποτελεί η εμπεριστατωμένη ενασχόληση με την αποδέσμευση ποικίλων συστατικών, επιβλαβών ή μη, από μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας σε συγκεκριμένες συνθήκες pH. Σημαντικός είναι ο ρόλος που διαδραματίζει το ενδιάμεσο στείο υλικό του λιγνίτη στην συγκέντρωση βαρέων μετάλλων και πιο συγκεκριμένα στην έκπλυση αυτών από μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μαργαϊκού υλικού. Η συλλογή των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και μάργας έγινε στον ΑΗΣ του Αγίου Δημητρίου και στο Νότιο Πεδίο, αντίστοιχα.

Ευχαριστώ θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, κ. Ν. Καντηράνη για την πρόταση και την ανάθεση του θέματος της ΜΔΕ, τις χρήσιμες συμβουλές και την επιστημονική επίβλεψη της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Α. Φιλιππίδη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ και τον κ. Δ. Βογιατζή, Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ, μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για το ενδιαφέρον και τις υποδείξεις κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής της ΜΔΕ. Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στον κ. Μ. Σωτηριάδη, Χημικό, ΕΤΕΠ του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. για την ανάλυση των ρευστών έκπλυσης και τη συμβολή του στην ολοκλήρωση των χημικών αναλύσεων.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και στους δικούς μου ανθρώπους, που στηρίζουν κάθε προσπάθεια που κάνω για την πραγματοποίηση των στόχων μου.

Γεωργάκη Ι. Μαρία Νεφέλη
Θεσσαλονίκη, Αύγουστος 2020



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο άνθρακας υπήρξε από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα η πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας και εξακολουθεί να είναι μέχρι και τις μέρες μας. Μία από τις κυριότερες πηγές παραγωγής ενέργειας παγκοσμίως αποτελεί η καύση του άνθρακα, ενώ υπήρξε αξιοσημείωτη αιτία ρύπανσης της ατμόσφαιρας εξαιτίας μεγάλων εκπομπών σωματιδίων και αερίων καύσης. Είναι γνωστό ότι οι εγκαταστάσεις χρήσεις του άνθρακα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, έχει ως επακόλουθο την παραγωγή τεράστιων αποβλήτων που διατίθενται στο περιβάλλον. Η εφαρμογή κατάλληλων μέτρων κατακράτησης των σωματιδίων είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέου περιβαλλοντικού προβλήματος, την αυξημένη συγκέντρωση ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας σε εξωτερικές σωρούς ή λίμνες.

Η διάθεση και η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Ένα μέρος της μπορεί να αξιοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές, ενώ το μεγαλύτερο μέρος απορρίπτεται προσωρινά σε χώρους απόθεσης. Η ιπτάμενη τέφρα είναι εμπλουτισμένη σε ορισμένα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που έχουν τη τάση να απελευθερώνονται σε επαρκείς ποσότητες ερχόμενα σε επαφή με το νερό (Querol et al. 1996). Η απελευθέρωση και μεταφορά των στοιχείων σε διαλυμένη ή σε σωματιδιακή μορφή στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα δημιουργούν συχνά προβλήματα στη δημόσια υγεία (Izquierdo et al. 2012).

Παρά τις εκτεταμένες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν για την κινητικότητα και ικανότητα διάλυσης των βαρέων μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα, αλλά και για την εκτίμηση πιθανών περιβαλλοντικών αρνητικών επιδράσεων στο έδαφος και στο νερό, θεωρείται απαραίτητος ο προσδιορισμός της επικινδυνότητας των μαργαϊκών ενστρώσεων που συν-εξορύσσονται με τον λιγνίτη κατά την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα μαργαϊκά στρώματα μπορεί να προκαλέσουν έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα (Σαχανίδης κ.ά. 2001).

Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η αποδέσμευση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, βλαβερών και μη, από λήψεις ιπτάμενης τέφρας, μάργας και μιγμάτων αυτών σε συγκεκριμένες συνθήκες pH. Ακόμη, μελετώνται οι συνθήκες pH που εντείνουν την αποδέσμευση αυτών των στοιχείων, καθώς και η επίδραση που έχει η μάργα στη συγκέντρωσή τους. Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες αποδέσμευσης των στοιχείων είναι η μεταβολή του pH των συνθηκών έκπλυσης. Η μάργα επιλέχθηκε, πρώτον, διότι συν-εξορύσσεται και καίγεται με τον λιγνίτη, άρα τα οργανικά και ανόργανα συστατικά αυτής υφίστανται φυσικοχημικές μεταβολές με αποτέλεσμα τα κύρια στοιχεία και

ιχνοστοιχεία να συγκεντρώνονται τόσο στην ιπτάμενη όσο και στην καταπίπτουσα τέφρα (Kassoli-Fournaraki et al. 1993, Sachanidis et al. 2000), και δεύτερον γιατί χρησιμοποιείται στην ανάμειξη και απόθεση της τέφρας στους χώρους των ορυχείων. Συνεπώς, η μάργα μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην έκπλυση διαφόρων στοιχείων.

Οι συλλογές ιπτάμενης τέφρας και μάργας πραγματοποιήθηκαν στον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και στο ορυχείο Νοτίου Πεδίου, αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική και χημική μελέτη ιπτάμενης τέφρας, μάργας και μιγμάτων αυτών, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η εφαρμογή των δοκιμών έκπλυσης σε διαφορετικά μίγματα και συνθήκες pH, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της αναλογίας της μάργας στην συγκέντρωση των κύριων και δευτερευόντων στοιχείων που εκπλύνονται, αλλά και για να εκτιμηθεί η επίδραση των συνθηκών pH στην έκπλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας

1.1.1 Ορισμοί

Σύμφωνα με το Αμερικάνικο Πρότυπο ASTM C618 (1996), Οι τέφρες, σύμφωνα με το πρότυπο αυτό ταξινομούνται σε:

- Τέφρες τύπου N, με τουλάχιστον 70% SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 , ενώ περιέχουν και ακατέργαστες ποζολάνες.
- Τέφρες τύπου F, με τουλάχιστον 70% SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 ενώ περιέχει μικρότερο ποσοστό από 5% CaO . Οι τέφρες αυτές προκύπτουν με την καύση ανθρακίτη ή βιταμινούχου κάρβουνου.
- Τέφρες τύπου C, με 50% έως 70% SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 ενώ περιέχει 10% - 35% CaO . Οι τέφρες αυτές προέρχονται με την καύση λιγνίτη και υπό-βιταμινούχου κάρβουνου.

Κατά το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 (2005), που αναφέρεται στα υλικά κατασκευής, δίνει τον ορισμό της ιπτάμενης τέφρας: το λεπτομερές υλικό αποτελούμενο κατά κύριο λόγο από σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, που προκύπτουν με την καύση κονιοποιημένου άνθρακα. Χρησιμοποιείται η ιδιότητα των ηλεκτροστατικών ή μηχανικών φίλτρων, ώστε να δεσμεύεται η ιπτάμενη τέφρα που βρίσκεται στα απόβλητα βιομηχανικά καυσαέρια των λεβήτων χρήσης κονιοποιημένου άνθρακα.

Όσον αφορά το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN197-1 (2000), οι τέφρες ταξινομούνται σε σχέση με προέλευσή τους σε:

- Πυριτικές τέφρες (V), με ποσοστό CaO μικρότερο από 10%.
- Ασβεστιτικές τέφρες (W), με ποσοστό CaO 10 έως 35%.

Οι πυριτικές χαρακτηρίζονται από ποζολανικές ιδιότητες, ενώ οι ασβεστιτικές από ποζολανικές και από υδραυλικές ιδιότητες.

Οι μονάδες παραγωγής καύσης του άνθρακα, παράγουν ανόργανα υπολείμματα μετά την καύση, τα οποία χαρακτηρίζονται τόσο ως προϊόντα όσο και ως απόβλητα της καύσης του άνθρακα. Ο τρόπος καύσης του άνθρακα και τα μέτρα ελέγχου των εκπομπών από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα καθορίζουν τη φυσικοχημική μορφή του κάθε προϊόντος καύσης. Ανάλογα τη φυσικοχημική μορφή του καθενός διαιρούνται σε:

- Τέφρα καπναερίων, η οποία διαφεύγει στην ατμόσφαιρα μέσα από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, λόγω του μεγέθους της που είναι $<5 \mu\text{m}$ και για αυτό αποτελεί αξιοσημείωτη

αιτία επιβάρυνσης όχι μόνο για το περιβάλλον αλλά και για την ανθρώπινη υγεία.

- Ιπτάμενη τέφρα (fly as), που δύνανται τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και άλλες συσκευές που ελέγχουν την ρύπανση της ατμόσφαιρας να κατακρατήσουν. Είναι μέρος του 60% που προέρχονται από την καύση του άνθρακα και του 90% που προέρχονται από την καύση του λιγνίτη.
- Τέφρα εσχάρας, η οποία λόγω ότι καταπίπτει διαμέσου της εσχάρας του καυστήρα, έχει τη τάση να αποτίθεται σε κάποιο ακάλυπτο εξωτερικό χώρο με αποτέλεσμα να καθίσταται επικίνδυνη για το περιβάλλον.

Κατά τη βιβλιογραφία, οι ποικίλες ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας συνδέονται με τα συστατικά του στερεού καυσίμου και τη διαδικασία καύσης του, τη συμμετοχή των στείρων υλικών στα σημεία απόθεσης, με τους ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές ή άλλα συστήματα καθαρισμού αερίων και συλλογής της ιπτάμενης τέφρας, και τέλος με τη θέση εναπόθεσης της (Sadasivan & Negi 1991, Filippidis et al. 1992, Σταματάκης κ.α. 1997, Kolonos et al. 2002a-c, Kantiranis et al. 2004, 2005).

1.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ιπτάμενης τέφρας

Όπως προαναφέρθηκε, η ιπτάμενη τέφρα προκύπτει με την καύση του άνθρακα, συλλέγεται και δεσμεύεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα ελέγχου, που είναι οι μονάδες που ελέγχουν τα απαέρια καύσης. Αφού πραγματοποιηθεί η κονιοποίηση του στερεού καυσίμου τροφοδοτείται στο σημείο καύσης. Κατά την καύση του στερεού καυσίμου, τα πτητικά συστατικά κινούνται ελεύθερα στον αέρα, αναφλέγονται και κατόπιν προκαλείται διάδοση της φλόγας στα στερεά καύσιμα. Καθώς τα οργανικά συστατικά καίγονται, τα ανόργανα συστατικά σχηματίζουν σωματίδια διαφόρων διαμέτρων. Σύμφωνα με τους Vassilev. & Vassileva (2005), τα διάφορα ανόργανα σωματίδια μετακινούνται σε περιοχές με πιο χαμηλές θερμοκρασίες και βαθμιαία παρατηρείται η ψύξη και η στερεοποίηση τους. Στη διάρκεια αυτών των φαινομένων, στα επιφανειακά στρώματα των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας συμπυκνώνονται τα συστατικά που είχαν εξατμιστεί κατά την διάρκεια καύσης του άνθρακα, τα οποία αντιδρούν με τα συστατικά των καυσαερίων. Έτσι, τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, καθώς κινούνται προς τις εγκαταστάσεις ελέγχου παρουσιάζουν μία ποικιλομορφία στη σύστασή τους. Συνεπώς, η συμπεριφορά της τέφρας διαφοροποιείται σύμφωνα με το μέγεθος των σωματιδίων της.

Τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας αφορούν την μορφολογία και την υφή, το μέγεθος των σωματιδίων που την αποτελούν καθώς και την

ορυκτολογική και χημική σύσταση της. Η δυσκολία του προσδιορισμού των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της τέφρας έγκειται στην πολυπλοκότητα της σύνθεσης των σωματιδίων, στη μεταβολή της υφής, της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων της. Οι Vassilev & Vassileva (2007) παρατήρησαν ότι στη δομή της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να ανιχνευτεί η πλειονότητα των στοιχείων του περιοδικού πίνακα και γύρω στις 188 ορυκτολογικές φάσεις. Η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε Ca είναι ο κυριότερος παράγοντας που διαμορφώνει την πορεία και την τελική μορφή στην διάρκεια της απόθεσης της στο περιβάλλον, αλλά και την δυνατότητα αξιοποίησης αυτής σε ποικίλες εφαρμογές (Kim 2006, Querol et al. 2000). Οι ιπτάμενες τέφρες που χαρακτηρίζονται από μικρή περιεκτικότητα Ca προέρχονται κατά την καύση ανθρακίτη ή βιταμινούχων γαιανθράκων, ενώ οι ιπτάμενες τέφρες με υψηλή περιεκτικότητα Ca, είναι προϊόντα καύσης υποβιταμινούχων γαιανθράκων ή λιγνιτών. Οι πρώτες εμφανίζουν ποζολανικές ιδιότητες, ενώ οι δεύτερες εμφανίζουν ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες.

Μορφολογικά, τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζουν ακανόνιστο έως σφαιρικό σχήμα (Filippidis et al. 1992, Georgakopoulos et al. 1994), με συμπαγή δομή ή με κενά στο εσωτερικό τους. Τα σωματίδια με ακανόνιστο σχήμα φαίνονται ως κόκκοι ημιδιαφανείς ή θαμποί, με κυμαινόμενο πορώδες, ενώ τα σφαιρικά σωματίδια εμφανίζονται ως υαλώδη και κατά κύριο λόγο ημιδιαφανή. Η πλειονότητα της ιπτάμενης τέφρας αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια, που οι επιμέρους κατηγορίες τους είναι τα πλεροσφαιρίδια, με μικρά και σφαιρικά σωματίδια στο εσωτερικό τους και τα κενοσφαιρίδια, που φέρουν κενό στο εσωτερικό τους (Filippidis et al. 1992, Georgakopoulos et al. 1994).

Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν μέγεθος που εξαρτάται τόσο από την προέλευση όσο και από την ομοιομορφία του άνθρακα, με διάσταση που είναι $>100 \mu\text{m}$ (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al 1994, Vassilev & Vassileva 1996). Λόγω του μικρού μεγέθους των σφαιριδίων τα σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας παρατηρείται μεγάλη ειδική επιφάνεια στα σωματίδια της (Hansen & Fisher 1980, Praharaj et al. 2002), που κυμαίνεται συνήθως από 1,5 έως $3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Vassilev & Vassileva 2007). Η διαμόρφωση της ειδικής επιφάνειας επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα, που όταν είναι αυξημένη οδηγεί στην ύπαρξη μεγάλης ειδικής επιφάνειας (Wang & Zhu 2007) λόγω του μεγάλου πορώδους των σωματιδίων.

Τα υπολείμματα άκαυστου άνθρακα στη τέφρα καθορίζουν το χρώμα των σωματιδίων της. Το χρώμα τους κυμαίνεται από λευκό, τεφρό, κίτρινο έως διαφανές, ίσως λόγω της περιεκτικότητας τους σε ποικίλα οξείδια του σιδήρου, που βρίσκονται επιφανειακά στα σωματίδια ή εντός της υαλώδους φάσης (Vassilev & Vassileva, 2007). Η πιο ανοιχτόχρωμη

απόχρωση της ιπτάμενης τέφρας περιέχει μικρότερο ποσοστό άκαυστου άνθρακα και θεωρείται καλύτερης ποιότητας.

Στη διάρκεια της καύσης, το μεταλλικό περιεχόμενο του άνθρακα τήκεται, αντιδρά ή μετατρέπεται, ενώ συγχρόνως τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία ανακατανέμονται. Η συγκρότηση της ιπτάμενης τέφρας περιλαμβάνει ως βασικές ορυκτολογικές φάσεις, πολύμορφα του πυριτίου και αργιλοπυριτικές φάσεις, οξείδια, ανθρακικά και θειικά άλατα. Όταν ο άνθρακας που καίγεται χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα ασβεστίου, οι τέφρες εμπλουτίζονται σε οξείδια του ασβεστίου/μαγνησίου και σε ασβεστούχες αργιλοπυριτικές φάσεις.

Οι ορυκτολογικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να έχουν είτε πρωτογενή, είτε δευτερογενή προέλευση. Κατά την διάρκεια καύσης, οι φάσεις και τα ορυκτά του άνθρακα που δεν μεταβάλλουν την αρχική τους σύσταση, όπως είναι τα πυριτικά ορυκτά, τα οξείδια, το ηφαιστειογενές γυαλί και τα σωματίδια άνθρακα ανήκουν στην πρώτη κατηγορία. Κατά τη διάρκεια καύσης, καθώς δημιουργούνται νέες φάσεις όπως είναι ο μαγνητίτης, ο αιματίτης, ο μουλίτης, ανυδρίτης, άσβεστος και ο μετα-καολινίτης, κατατάσσονται στις δευτερογενείς φάσεις.

Ο χαλαζίας αποτελεί το ορυκτό που περιέχεται στο μεγαλύτερο ποσοστό 26-37%, στην ιπτάμενη τέφρα (Vassilev et al. 2003). Συναντάται σε γωνιώδεις ως στρογγυλεμένους κόκκους και το μέγεθος του κυμαίνεται μεταξύ 5 και 70 μm . Οι αργιλοπυριτικές φάσεις χαρακτηρίζονται από ιλλίτη, καολινίτη, μουλίτη, μοσχοβίτη, ορυκτά της ομάδας του μελίλιθου, K-ούχους αστρίους και πλαγιόκλαστα (Vassilev & Vassileva 1996). Οι συνηθέστερες ορυκτολογικές φάσεις των και θεικών ανθρακικών αλάτων περιέχουν ασβεστίτη, μαγνησίτη, γύψο και ανυδρίτη. Οι φάσεις των οξειδίων περιλαμβάνουν άσβεστο, περίκλαστο, αιματίτη, και μαγνητίτη (Vassilev & Vassileva 1996). Σύμφωνα με τους Vassilev et al. (2003), Moreno et al. (2005) και Kostakis (2009), σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας το 17 έως 31% αποτελεί το ποσοστό της ορυκτολογικής φάσης και η άμορφη υαλώδης φάση καλύπτει το υπόλοιπο μέρος της. Οι Filippidis et al. (1992), διαπίστωσαν ότι η αναλογία του άκαυστου άνθρακα που κυμαίνεται από 3 έως 4%, συνδέεται με την διακύμανση της θερμοκρασίας ενώ η εμφάνιση του σχετίζεται με τη διαμόρφωση πορωδών σωματιδίων με σκελετική δομή.

Ιδιαίτερα σημαντική θεωρείται η δημιουργία νέων ορυκτολογικών φάσεων κατά τη διαδικασία καύσης των ανθράκων ή όταν η ιπτάμενη τέφρα υφίσταται διαβροχή (Mitchell & Gluskoter 1976, Φιλιππίδης κ.ά. 1991, Filippidis & Georgakopoulos 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Finkelman 1994,1995, Filippidis et al. 1996a). Πριν από την εξόρυξη,

ο άνθρακας αποτελείται από ασβεστίτη, δολομίτη, χαλαζία, άστριους, μοσχοβίτη, ιλλίτη, καολινίτη, σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη, χαλκοπυρίτης βαρύτη και ζirkόνιο. Όταν καίγεται ο άνθρακας οι νέες ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργούνται είναι ο αιματίτης, ο ανυδρίτης, το περίκλαστο, η άσβεστος, ο πορτλανδίτης, ο γκελενίτης, ο μερβινίτης, ο καλσιοφερρίτης, ο μετα-καολινίτης και ο μούλιτης. Όταν η ιπτάμενη τέφρα διαβρέχεται, τα ορυκτά τα οποία δημιουργούνται είναι ο επτρινγκίτης και ο τομπερμορίτης, ενώ η γύψος θεωρείται υλικό των ανθράκων ή σχηματίζεται όταν διαβρέχεται η τέφρα.

Μελετώντας τη συμπεριφορά των ορυκτών φάσεων του άνθρακα στη διάρκεια της καύσης παρατηρείται ότι στους 120 °C η γύψος μεταβάλλεται σε μπασσανίτη, στη συνέχεια στους 250-300 °C ο μπασσανίτης μετατρέπεται σε ανυδρίτη, ο σιδηροπυρίτης και ο μαρκασίτης μεταβάλλονται σε αιματίτη και μαγνητίτη και τέλος στους 450-510 °C ο καολίνης σε μετα-καολινίτη. Σε θερμοκρασία 540-640 °C αρχίζουν να διασπώνται τα ανθρακικά ορυκτά ενώ δημιουργείται ελεύθερο CaO, περίκλαστο καθώς και οι ορυκτές φάσεις της ομάδας του μελιλίθου. Σε θερμοκρασία 820-880 °C ξεκινούν να αντιδρούν ο χαλαζίας και το ελεύθερο CaO, σχηματίζεται ο μερβινίτης, και ταυτόχρονα συνεχίζεται η δημιουργία ανυδρίτη, περικλάστου και μελιλίθων. Σε θερμοκρασία 915-990°C ξεκινάει ο σχηματισμός του μπραουνμυλλερίτη, ενώ συνεχίζεται η δημιουργία του ανυδρίτη, των μελιλίθων και του μερβινίτη (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1994, Filippidis et al. 1996a).

Τα χημικά χαρακτηριστικά του άνθρακα και η επιλογή της τεχνικής καύσης του, καθορίζουν τη χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας. Δείγματα που ελήφθησαν από την ίδια περιοχή, παρουσίασα διαφοροποίηση στα αποτελέσματα των χημικών τους αναλύσεων λόγω διαφορετικής σύστασης της καύσιμης ύλης (Kassoli-Fournaraki et al. 1992, Filippidis et al. 1992). Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από μονάδες καύσης στερεού καύσιμου υλικού στην Ευρώπη, οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, U, V και Zn είναι υψηλότερες από τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού, έχουν δηλαδή την τάση να εμπλουτίζονται στη δομή της ιπτάμενης τέφρας (Turekian & Wedepohl 1961, Van der Hoek et al. 1994, Moreno et al. 2005, Kabata-Pendias 2011).

Η ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων της καύσης του άνθρακα, η συμπεριφορά των στοιχείων που προκύπτουν από αυτήν, ο εμπλουτισμός των προϊόντων καύσης στην ιπτάμενη τέφρα, στην τέφρα εσχάρας και στην τέφρα καπναερίων, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική συγγένεια αυτών στοιχείων μέσα στον λιγνίτη (Γεωργακόπουλος κ.α. 1992, 2002, Georgakopoulos et al 1992, 1994, 1995, 1996, Kassoli-Fournaraki et al. 1992, 1993,

Finkelman 1994, 1995, Φιλιππίδης κ.α.. 1997, Filippidis et al. 1992, 1996b, 1997, Ιορδανίδης 1998). Ανάλογα με τη σχέση τους τα στοιχεία συνδέονται είτε με το οργανικό είτε με το ανόργανο μέρος του λιγνίτη. Διαπιστώθηκε ότι ανόργανη συγγένεια έχουν τα στοιχεία Al, Ba, Cu, Fe, Na, Ni, Si, και Ti, ενδιάμεση συγγένεια έχουν τα στοιχεία B, Ca, Cd, Co, Cr, K, Mg, Mn, Pb, S, Sb, Sr, W και ο Zn, ενώ το F που αποτελεί ενδεχομένως πτητικό στοιχείο, παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με την τέφρα και για το λόγο αυτό θεωρείται ότι έχει οργανική συγγένεια (Ιορδανίδης 1998).

Σημαντικό ρόλο αποτελεί η τάση πτητικότητας στην κατάταξη των στοιχείων της ιπτάμενης τέφρας (Demir et al. 2001, Xu et al. 2003). Διακρίνονται τρεις διαφορετικές κατηγορίες. Στην διαδικασία καύσης του άνθρακα, τα στοιχεία Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Mn, Pb, Sc, Sm, Sr, Ta, Th, Ti δεν είναι πτητικά, με αποτέλεσμα να καταλήγουν στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα εσχάρας. Τα στοιχεία As, Ca, Ce, Cu, , Pb, Sb, Se και Zn, που στην διάρκεια της καύσης είναι πτητικά, καθώς υφίσταται ψύξη με καυσαέρια είτε συμπυκνώνονται είτε προσροφώνται σε μεγαλύτερο βαθμό στην ιπτάμενη τέφρα. Τα στοιχεία Hg, Se, Cl και Br παραμένουν σχεδόν ολοκληρωτικά στην αέρια φάση. Τέλος, το Cr, Na, Ni, Sc, U και V ανήκουν τόσο στη πρώτη, όσο και στη δεύτερη κατηγορία.

Αναφέρθηκε ότι η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα περίπλοκο μίγμα υλικών, με ιδιότητες που την καθιστούν ένα πιθανό υλικό προς αξιοποίηση σε ποικίλες εφαρμογές (Vassilev et al., 2003) υπό προϋποθέσεις. Ιδιαίτερα σημαντική στην αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, θεωρείται η μετακίνηση συγκεκριμένων συστατικών της όταν έρθει σε επαφή με το νερό από τη στερεή στην υγρή φάση. Παρά το γεγονός αυτό, μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτής είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί καταλλήλως. Οι πιο γνωστές μέθοδοι αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας είναι κυρίως ως δομικό υλικό (παραγωγή τσιμέντου, κονιαμάτων, σκυροδέματος, τσιμεντενέσεων, παραγωγή κεραμικών, τούβλων, καθώς και συνθετικών ζεόλιθων (Ferraiolo et al. 1990, Mondragon et al. 1990, Querol et al. 1995, 1997(a,b), 2000, Filippidis et al. 1997, Φιλιππίδης κ.ά. 1997, Κούκουζας κ.ά. 2000, Nugteren et al. 2001, Janos et al. 2003, Mouhtaridis et al. 2003, Brake et al. 2004, Mittra et al. 2005, Kantiranis et al. 2005, 2006, Βογιατζής 2009, Vogiatzis et al. 2012).

1.1.3 Εκπλυσιμότητα ιπτάμενης τέφρας

Κατά την καύση του λιγνίτη, παράγονται τεράστιες ποσότητες αποβλήτων που συχνά απορρίπτονται στο περιβάλλον, έχοντας άμεση επίπτωση σε αυτό. Πράγματι, η ιπτάμενη τέφρα ως στερεό απόβλητο της καύσης, αποτελείται από πολλά εν δυνάμει επικίνδυνα στοιχεία (Early et al. 1990) τα οποία έχουν τη τάση να μετακινούνται στο έδαφος και στον

υδροφόρο ορίζοντα με το νερό της βροχής (Early et al. 1990, Jones 1995). Καθώς η ιπτάμενη τέφρα έρχεται σε επαφή με το νερό πιθανότατα διάφορα συστατικά της μπορεί να μεταφερθούν σε μικρό ή σε μεγάλο βαθμό στην υγρή φάση (Querol et al. 1996). Έτσι, εκτιμώντας την επικινδυνότητα της διάθεση της ιπτάμενης τέφρας- συγκεκριμένα την μεταφορά των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων της- γίνεται συνεχές αντικείμενο μελέτης και έρευνας πολλών επιστημών, δίνοντας έμφαση στον τρόπο έκπλυσής τους από την ιπτάμενη τέφρα στους χώρους απόθεσης υπό την παρουσία νερού.

Ο προσδιορισμός της αποδέσμευσης των συστατικών από την ιπτάμενη τέφρα γίνεται με την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης. Η διαμόρφωση των δοκιμών έκπλυσης σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να προσομοιώνονται οι συνθήκες περιβάλλοντος που βρίσκεται το στερεό απόβλητο. Η ικανότητα και ο βαθμός διάλυσης των συστατικών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι περιλαμβάνουν τον τρόπο εμφάνισής τους στον άνθρακα, τη διαλυτότητα των συστατικών, τις επικρατούσες συνθήκες καύσης, τις συνθήκες οξειδοαναγωγής και κυρίως τις επικρατούσες συνθήκες του pH (van der Sloot 1991, 1996, Cetin et al. 2015).

Το pH του υγρού έκπλυσης, έτσι όπως διαμορφώνεται από το pH του στερεού υλικού και του αρχικού υγρού μέσου, ελέγχει την έκπλυση των συστατικών και ως εκ τούτου θεωρείται η βασικότερη παράμετρος για την συγκέντρωση του στοιχείου στην υγρή φάση (Izquierdo & Querol 2012, Cetin et al. 2015). Κατά τους Querol et al. (2001), η αναλογία Ca/S και η ύπαρξη άλλων αλκαλίων ή αλκαλικών κατιόντων όπως το Mg, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες στην έκπλυση των περισσότερων στοιχείων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των συνθηκών του pH. Οι Ainsworth & Rai (1987) έδειξαν ότι ο λόγος $\text{Ca/SiO}_2 < 1$ προκαλεί την παραγωγή όξινης τέφρας, ενώ ο λόγος $\text{Ca/SiO}_2 > 2,5$ προκαλεί την παραγωγή ασβεστιτικής (αλκαλικής) τέφρας. Οι Theis & Wirth (1977) διαπίστωσαν ότι μία σημαντική ένδειξη για το pH της τέφρας είναι ο λόγος του Fe προς το Ca, όπου $\text{Fe/Ca} > 3$ έχει ως αποτέλεσμα επίσης την παραγωγή όξινης τέφρας. Εφαρμόζοντας την δοκιμή έκπλυσης μεταβάλλοντας το pH του υγρού έκπλυσης σε εύρος 6 έως 12, προσδιορίζεται η δυνατότητα μετακίνησης των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας από τη στερεή στην υγρή κατάσταση.

Όταν διαβρέχεται η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να ανιχνευτούν στην υγρή φάση τα στοιχεία As, Cr, Mo, Sb, Se, V και W στην ανιονική τους μορφή (Kim & Kazonich 2004, Cornelis et al. 2008). Οι Zandi & Russell (2007) και Riley et al. (2007) μελετώντας δείγματα ιπτάμενης τέφρας διαπίστωσαν ότι τα ευδιαλυτά συστατικά της στερεής φάσης και ανεξάρτητα από την επίδραση του pH, είναι το Ca, το K και το Se, ενώ το Be, Mg, Mn και το Ni

απελευθερώνονται στην κατιονική τους μορφή. Επιπλέον, ο Zn και το Cd ανάλογα με τις συνθήκες pH μπορεί να είναι διαλυτά ή αδιάλυτα, ενώ το Cr και το V απελευθερώνονται ως οξυ-ανιόντα.

Τέλος, ιδιαίτερα σημαντική στις ιδιότητες της έκπλυσης, θεωρείται η ανομοιογένεια της ιπτάμενης τέφρας, καθώς η κατανομή των στοιχείων της δεν είναι ομοιόμορφη. Όπως αναφέρθηκε, η ιπτάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται ως ένα ετερογενές μίγμα υλικών αποτελούμενο από κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις, όπου επικρατούν τα στοιχεία Al, Si, Fe, Ca, K και Na (Dudas 1981). Ενώ στην πλειοψηφία τους τα κύρια στοιχεία δεν αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον, τα ιχνοστοιχεία B, Cd, Cr, Co, Se και As που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι πιο τοξικά ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα κύρια στοιχεία και έχουν τη τάση να εκπλύνονται ευκολότερα από το νερό (Jones 1995). Έτσι, στην ιπτάμενη τέφρα οι πυρήνες των σωματιδίων της αποτελούνται από στοιχεία που δεν εκτίθενται άμεσα στην έκπλυση και ως εκ τούτου η μεταφορά και η απελευθέρωση τους εξαρτώνται από τους ρυθμούς διάλυσης των επιφανειακών στρωμάτων. Αντιθέτως, σε ένα υδάτινο περιβάλλον τα στοιχεία που βρίσκονται στην επιφάνεια εμπλέκονται άμεσα με την έκπλυση (Dudas 1981, Warren & Dudas, 1988, Frunchter et al. 1990, Jones 1995, Izquierdo et al. 2012).

1.1.4 Η ιπτάμενη τέφρα στην Ελλάδα

Για διάστημα πάνω από 60 χρόνια ο λιγνίτης αποτελούσε το βασικό καύσιμο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που στήριζε την ελληνική κοινωνία και την επιχειρηματική ανάπτυξη (Megalovasilis et al. 2013). Τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα, έχει μειωθεί σημαντικά το ποσοστό παραγωγής του λιγνίτη για την κάλυψη των αναγκών ηλεκτρικής ενέργειας, με σκοπό την σταδιακή μείωση της χρήσης των ΑΗΣ και την αντικατάσταση του από άλλα καύσιμα.

Η Ελλάδα κατέχει την δεύτερη θέση όσον αφορά την παραγωγή λιγνίτη στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης ενώ παγκοσμίως την πέμπτη θέση. Τα συνολικά βεβαιωμένα αποθέματα φτάνουν σχεδόν τους 5 δις τόνους με σημαντική γεωγραφική εξάπλωση στον ελληνικό χώρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο οι 3,2 δις τόνοι από αυτά ενδείκνυνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (www.dei.gr).

Τα κυριότερα στον Ελλαδικό χώρο κοιτάσματα λιγνίτη, βρίσκονται στις λεκάνες της Δυτικής Μακεδονίας (Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο και Φλώρινα) με βέβαια αποθέματα 1,8 δις τόνους (58,7%), στην περιοχή της Δράμας με βέβαια αποθέματα 900 εκ. τόνους (28,2%),

στην περιοχή της Ελασσόνας με βέβαια αποθέματα 169 εκ. τόνους (5,3%) και στην Πελοπόννησο (Μεγαλόπολη), με βέβαια αποθέματα 251 εκ. τόνους (7,8%) (www.dei.gr). Οι λιγνίτες της Ελλάδας χαρακτηρίζονται από χαμηλή έως ικανοποιητική ποιότητα και περιεκτικότητα σε θείο (www.dei.gr). Η διακύμανση της θερμογόνου δύναμης στην περιοχή Πτολεμαΐδας είναι από 1261 έως 1615 kcal/kg, στις περιοχές Αμυνταίου, Μεγαλόπολης και Δράμας από 975 έως 1380 kcal/kg και 1927 έως 2257 kcal/kg στις περιοχές Φλώρινας και Ελασσόνας. Γενικά, με την πρόοδο της ηλικίας του λιγνίτη, η θερμογόνος δύναμη και η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά αυξάνονται.

Η σύσταση της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από τα πρωτογενή χαρακτηριστικά του άνθρακα, καθώς επίσης και από την χρησιμοποιούμενη μέθοδο καύσης του. Στον ελλαδικό χώρο, σε όλες τις μονάδες παραγωγής ενέργειας χρησιμοποιείται η ίδια τεχνολογία (συμβατική καύση άνθρακα). Με αυτόν τον τρόπο, διαφορετικής σύστασης λιγνίτης οδηγεί στην δημιουργία τέφρας με διαφορετική ποιότητα στους κατά τόπους ΑΗΣ (Filippidis et al. 1992, Kassoli-Fournaraki et al. 1992).

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες σύμφωνα με τη σύσταση τους σε κύρια στοιχεία κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες (Suloway et al. 1983). Η πρώτη κατηγορία, τύπου F, αποτελείται από τέφρες πλούσιες σε αργιλοπυριτικά συστατικά, ενώ η δεύτερη κατηγορία, τύπου C, αποτελείται από τέφρες εμπλουτισμένες σε ασβέστιο. Οι σταθμοί Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας ανήκουν στην πρώτη κατηγορία και ονομάζονται πυριτικές, ενώ οι σταθμοί του Αμυνταίου, Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου ανήκουν στην δεύτερη κατηγορία και χαρακτηρίζονται ως ασβεστιτικές (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Εγκατεστημένη Ισχύς των ΑΗΣ της περιοχής Πτολεμαΐδας
Αμυνταίου (www.dei.gr)

Σταθμός	Εγκατεστημένη ισχύς (MW)
ΑΗΣ ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	1.595
ΑΗΣ ΚΑΡΔΙΑΣ	1.250
ΑΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ	620
ΑΗΣ ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ	600

Σημαντική θεωρείται η ύπαρξη ορισμένων ιχνοστοιχείων καθώς συνδέονται άμεσα με το διαφορετική σύσταση των ενδιάμεσων ιζημάτων που συναντώνται μεταξύ των λιγνιτικών αποθέσεων. Στο Ορυχείο της Μεγαλόπολης, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της ιπτάμενης τέφρας εντοπίζονται στα στοιχεία Mo, Sr, U και V, ενώ η συγκέντρωση σε Br είναι πολύ χαμηλότερη σε αντίθεση με την ιπτάμενη τέφρα της Βόρεια Ελλάδας. Το διαφορετικό

γεωλογικό καθεστώς των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής οδηγεί σε διαφορετική συγκέντρωση των στοιχείων Ba, Cr, Cu, Mn και Ni. Στον Ελληνικό χώρο, σημαντικές εμφανίσεις οφιολιθικών πετρωμάτων ευνοούν την ύπαρξη υψηλών συγκεντρώσεων Cr και Ni. Οι Georgakopoulos et al. (2002a,b) έδειξαν ότι τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία εμφανίζονται με παρόμοιες συγκεντρώσεις στα δύο λιγνιτικά κέντρα της Ελλάδας.

Λόγω της μεγάλης παραγωγής ιπτάμενης τέφρας και της απόθεσής της σε εξωτερικούς χώρους προκαλούνται έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς το νερό της βροχής μεταφέρει ορισμένα στοιχεία της τόσο στο έδαφος όσο και στον υδροφόρο ορίζοντα. Όσον αφορά την έκπλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από την ιπτάμενη τέφρα των ατμοηλεκτρικών σταθμών της Ελλάδας, οι Georgakopoulos et al. (2002a,b) έδειξαν ότι το S και το Ca εκπλύνονται με μικρότερο βαθμό από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας, ενώ το W δείχνει μεγαλύτερο βαθμό έκπλυσης από την ιπτάμενη τέφρα των ΑΗΣ Καρδιάς Αγίου Δημητρίου και Αμυνταίου. Στους ΑΗΣ Μεγαλόπολης και Καρδιάς τα στοιχεία Na και Li εκπλύνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό και αντίστοιχα ο Ag από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Στους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Καρδιάς τα υψηλότερα ποσοστά εκπλυσιμότητας παρατηρούνται στο B, Ba, Sn, Cr και Cd και στο V, αντίστοιχως. Επιπλέον, στον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας το Se εκπλύνεται με μικρότερο βαθμό, ενώ ο Zn με μεγαλύτερο στους ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Αμυνταίου. Σημαντικό ρόλο στη μελέτη αυτή αποτελούσε το pH των υγρών έκπλυσης των ΑΗΣ, το οποίο κυμαίνονταν μεταξύ 11,5 στον ΑΗΣ Μεγαλόπολης και 12,5 στα ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Καρδιάς.

Οι Georgakopoulos et al. (2002a,b) έδειξαν ότι στον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου τα στοιχεία As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, U, V, W, Y και Zn έχουν τη τάση να εμπλουτίζονται στη δομή της ιπτάμενης τέφρας συγκριτικά με την μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Turekian & Wedepol 1961, Hansford & Boerngen 1984). Ακόμη, στον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου ταξινομούνται τα στοιχεία της ιπτάμενης τέφρας, σύμφωνα με την ευκολία τους να διαλύονται και να κινούνται στο νερό, σε τρεις κατηγορίες. Έτσι, τα στοιχεία Br, Ca, I, S, Mo και Sr ανήκουν στα υψηλής κινητικότητας με δυνατότητα έκπλυσης της σχετικής αρχικής ποσότητας των στοιχείων από 5 έως 30%, τα στοιχεία B, Ba, Cd, Cr, Cs, K, Li, Na, Rb, Sb, Se, Sn, Ti, W και Zn ανήκουν στα μέτριας κινητικότητας με ποσοστό εκπλυσιμότητας από 0,5 έως 5% και τέλος τα στοιχεία Al, Ag, As, Be, Bi, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Si, Sm, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb και Zr στα χαμηλής κινητικότητας με τη μικρότερη εκπλυσιμότητα <0,5% (Frunchter et al. 1990, Yudovich & Ketris, 2006, EPRI 2008a, 200b).

1.1.5 Γενικά χαρακτηριστικά μάργας

1.1.6 Ορισμοί

Ως μάργα ορίζεται ο ιζηματογενής σχηματισμός, ο οποίος ορυκτολογικά και χημικά κυμαίνεται μεταξύ ασβεστόλιθου και αργίλου σε ποσοστό συμμετοχής που κυμαίνεται από 65-35% και 35-65% της συνολικής σύστασης, αντίστοιχα. Αποτελείται από ποικίλα υλικά, που ως επί το πλείστον βρίσκονται με τη μορφή μαλακών, χαλαρών και ημιεύθρυπτων αποθέσεων.

Εντούτοις, κάθε ιζηματογενές πέτρωμα με σημαντική περιεκτικότητα σε άργιλο και ασβεσίτη, μπορεί να ταξινομηθεί περεταίρω σύμφωνα με τα ποσοστά συμμετοχής αυτών των δύο ορυκτών (Fassina 2000). Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ των μαργών και των ασβεστόλιθων, σε σχέση με την περιεκτικότητα τους σε άργιλο, διαχωρίζονται οι εξής πετρογραφικοί τύποι: άργιλος, μαργαϊκή άργιλος, μαργάγιλος, αργιλόμαργα, μάργα, ασβεστόμαργα, μαργασβεστόλιθος, μαργαϊκός ασβεστόλιθος, ασβεστόλιθος (Πίν. 2).

Πίνακας 2. Ταξινόμηση μαργαϊκών ιζημάτων με βάση το ποσοστό συμμετοχής της αργίλου (Fassina, 2000).

Τύπος πετρώματος	Άργιλος (%)
Ασβεστόλιθος	0-5
Μαργαϊκός ασβεστόλιθος	5-20
Ασβεστολιθική μάργα	20-35
Μάργα	35-65
Αργιλούχος μάργα	65-80
Μαργαϊκή άργιλος	85-95
Άργιλος	95-100

Εναλλακτικά, με τον όρο μάργα ορίζεται το ιζηματογενές πέτρωμα, γκρίζου χρώματος, μαλακό, πλούσιο σε ανθρακικό υλικό και χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη (Howayek et al. 2015).

1.1.7 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μάργας

Όπως αναφέρθηκε η μάργα αποτελεί ένα ιζηματογενές πέτρωμα. Η φύση των ιζηματογενών πετρωμάτων ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με την σύσταση, το μέγεθος, την προέλευση και το σχήμα τους. Αφού εναποτεθούν, τα ιζήματα υποβάλλονται στις διαδικασίες της διαγένεσης, δηλαδή σε φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που προκαλούν συμπίκνωση, συγκόλληση, ανακρυστάλλωση και άλλες τροποποιήσεις στο

αρχικό ίζημα, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο τα ιζηματογενή πετρώματα (El Amrani et al. 1998, Tucker 2009).

Όσον αφορά τη μάργα, είναι ένα κλαστικό, ιζηματογενές πέτρωμα με σημαντική περιεκτικότητα σε ασβέστιο και αργίλιο. Μπορεί να περιέχει σε μικρότερα ποσοστά διάφορες προσμίξεις, όπως χαλαζίας και φυλλοπυριτικά ορυκτά (μαρμαρυγίες και ορυκτά της αργίλου), ενώ ο σχηματισμός της λαμβάνει χώρα κυρίως σε λιμναίο περιβάλλον. Πιο αναλυτικά, η ιζηματογένεση μπορεί να λάβει χώρα σε λίμνες και αβαθείς θάλασσες και ως εκ τούτου το χρώμα των μαργών διαφέρει ανάλογα με την περιοχή ιζηματογένεσης και τις περιεχόμενες προσμίξεις. Το τυπικό της χρώμα είναι τεφρό, αν και υπάρχει διαφοροποίηση στο χρώμα με ποικιλίες σε κίτρινο, κυανό, πράσινο ή και μαύρο (El Amrani et al. 1998, Fassina 2000). Σημαντική είναι η παρουσία καλά διατηρημένων απολιθωμάτων σε μάργες Νεογενούς ηλικίας.

Η υφή της μάργας, καθορίζεται από τον ρυθμό εναπόθεσης των ιζημάτων και από το ποσοστό συμμετοχής των αργιλικών και ανθρακικών συστατικών. Ο συνδυασμός των δύο βασικών συστατικών της μάργας προκαλεί μεταβολή στις μηχανικές ιδιότητές της, καθιστώντας την ένα μαλακό πέτρωμα, ευάλωτο στην αποσάθρωση, με αρκετά χαμηλή αντοχή. Πολλές φορές η μάργα εναλλάσσεται με στρώματα ανθράκων, κυρίως λιγνιτών στον Ελληνικό χώρο, εξαιτίας των συνθηκών σχηματισμού της, ενώ πολύ συχνά περιέχονται σημαντικές ποσότητες οργανικού υλικού σε αυτή. Η εναλλαγή των στρωμάτων μάργας-λιγνίτη είναι τόσο πυκνή που είναι αδύνατο σε αρκετές περιπτώσεις η απομάκρυνση της μάργας κατά την εξόρυξη του λιγνίτη.

Τα ανθρακικά ορυκτά που περιλαμβάνονται στα μαργαϊκά πετρώματα και στον λιγνίτη που εξορύσσεται, προκαλούν μεταβολές στην ποιότητα του λιγνίτη. Σύμφωνα με τους Kolonos et al. (2002a) η πλειονότητα των ενδιάμεσων στείρων πετρωμάτων που συνυπάρχουν με τον λιγνίτη στο Νότιο Πεδίο χαρακτηρίζονται ως μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν την περιεκτικότητα των ανθρακικών ορυκτών, την περιεκτικότητα σε τέφρα, την συνολική και ελεύθερη περιεκτικότητα σε CaO της τέφρας του λιγνίτη, καθώς επίσης και να μειώνουν την θερμική αξία του καυσίμου που εξορύσσεται.

Στη διάρκεια της θερμικής αποσύνθεσης των ανθρακικών ορυκτών, μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικά ορυκτά είναι συνάρτηση της υψηλής έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα. Με την καύση του λιγνίτη, απελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα το οποίο σχετίζεται με το CaCO_3 των στρωμάτων του λιγνίτη και των μαργαϊκών ενδιάμεσων στρωμάτων. Το διοξείδιο του άνθρακα και το ελεύθερο οξύ του ασβεστίου παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση η οποία

φανερώνει την άμεση συσχέτισή τους.

1.1.8 Έκπλυσιμότητα της μάργας

Κατά τη διάρκεια καύσης του λιγνίτη και των μαργαϊκών στρωμάτων που συν-εξορύσσονται με το καύσιμο υλικό, μέσω φυσικοχημικών μεταβολών των ανόργανων συστατικών τους, τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία συγκεντρώνονται στην ιπτάμενη τέφρα. Τα πιθανώς επικίνδυνα στοιχεία των μαργαϊκών στρωμάτων μεταφέρονται μέσω υδατικών μέσων στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα είτε συγκεντρώνονται στη στερεή ύλη.

Εξαιτίας των προβλημάτων που προκύπτουν στο περιβάλλον λόγω της συγκέντρωσης των διαφόρων στοιχείων των μαργαϊκών ενστρώσεων, πραγματοποιείται προσδιορισμός της αποδέσμευσης των συστατικών τους με την εφαρμογή διαφόρων δοκιμών έκπλυσης. Η διαμόρφωση των δοκιμών έκπλυσης σχεδιάζονται έτσι ώστε να προσομοιώνονται οι εκάστοτε συνθήκες περιβάλλοντος.

Η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων, κυρίως μέσα στα υδατικά μέσα, ελέγχεται σημαντικά όχι μόνο από τις αλληλεπιδράσεις με τα ορυκτά των εδαφών και των πετρωμάτων της εκάστοτε περιοχής, αλλά και από τις χημικές ιδιότητες κάθε ορυκτού που αλληλοεπιδρά με τα βαρέα μέταλλα. Όταν η κρυσταλλική δομή των ορυκτών (όπως είναι τα φυλλοπυριτικά ορυκτά) είναι μικροπορώδης (πόροι $<20\text{\AA}$) και μεσοπορώδης (πόροι $20-500\text{\AA}$), η οποία περιέχει εύκολα ανταλλάξιμα ιόντα τότε τα ορυκτά αυτά έχουν σημαντικές ροφητικές/ιοανταλλακτικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να δεσμεύουν σημαντικές ποσότητες τοξικών στοιχείων από το υδατικό περιβάλλον στη μάζα τους (Misaelides et al. 1999). Ανθρακικά ορυκτά που βρίσκονται κατά βάση στα μαργαϊκά πετρώματα μπορούν να προσροφήσουν μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων, μόνο επιφανειακά, (Γκοντελίτσας κ.ά. 2000) σύμφωνα με τις φυσικοχημικές παραμέτρους του υδατικού μέσου του εκάστοτε περιβάλλοντος (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς κλπ.). Αντιθέτως, ορυκτά με μακροπορώδη/μη-μικροπορώδη κρυσταλλική δομή, όπως είναι οι άστριοι και ο χαλαζίας, δεν έχουν την ιδιότητα να προσροφούν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων παρά μόνο μικρές ποσότητες στην επιφάνειά τους (Misaelides et al. 1998a,b) σύμφωνα με τις φυσικοχημικές παραμέτρους του υγρού μέσου.

Αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία είναι ότι αν και τα φυλλοπυριτικά ορυκτά της μάργας εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοανταλλακτικές ιδιότητες, η μικρή συμμετοχή τους στο πέτρωμα υποβαθμίζει τη σημασία τους στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υδατικά μέσα. Μακροπορώδη ορυκτά όπως είναι ο ασβεστίτης, επιτρέπουν την μερική μεταβολή της αρχικής κατάστασης των μετάλλων που βρίσκονται στο υδατικό διάλυμα και ως εκ τούτου

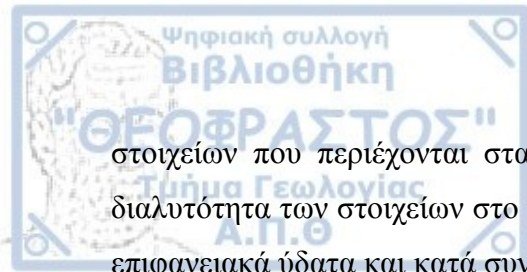
σύμφωνα με τον Oates (1998) τα αρχικά διαλυμένα ιόντα των βαρέων μετάλλων αλληλοεπιδρώντας με την επιφάνεια του ανθρακικού υλικού μπορεί να μετατραπούν σε στερεές αδιάλυτες φάσεις, κατά κύριο λόγο ανθρακικές και υδροξειδίων, οι οποίες είτε ενώνονται με χημικούς δεσμούς στην επιφάνειά του, είτε αναμιγνύονται ανεξάρτητα από τους χημικώς τροποποιημένους κρυστάλλους του ασβεστίτη. Σύμφωνα με τους Sturchio et al. (1997) μέταλλα όπως είναι το Mn, Co, Ni, Zn και Cd με ιοντική ακτίνα μικρότερη από αυτή του Ca μπορούν να απορροφηθούν σε μεγαλύτερο βαθμό από τους κρυστάλλους ασβεστίτη.

Οι Κολοβός κ.ά. (2000), έδειξαν ότι η ορυκτολογική σύσταση των μαργαϊκών στρωμάτων που συ-εξορύσσονται με τον λιγνίτη στο Νότιο Πεδίο περιέχουν >90% ασβεστίτη, μικρότερες ποσότητες μαρμαρυγιών και αργλικών ορυκτών και σπάνια αστρίους. Σύμφωνα με τους Γκοντελίτσας κ.ά. (2000) δείγματα μαργαϊκών στρωμάτων που φιλοξενοούνται σε κοιτάσματα λιγνίτη της περιοχής Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, μπορούν να απομακρύνουν σε διαφορετικές ανά στοιχείο ποσότητες, ορισμένα επικίνδυνα ιχνοστοιχείων όπως Cr, Pb, Cd, Hg, Th και U από υδατικά διαλύματα με διαδικασίες χημειοεπικάθισης στην επιφάνεια των κρυστάλλων ασβεστίτη που αποτελεί περίπου το 96% του ιζηματογενούς στρώματος.

Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζει η χαλαρή συνεκτικότητα του εν λόγω ανθρακικού πετρώματος, αφού τα υδατικά μέσα μπορούν με μεγαλύτερη ευκολία να διασπούν τα συσσωματώματα των ορυκτολογικών συστατικών. Με άλλα λόγια, η αντίδραση των διαλελυμένων βαρέων μετάλλων με ορυκτά και πετρώματα ευνοείται από τη ειδική επιφάνεια του μαργαϊκού στρώματος (Γκοντελίτσας κ.ά. 2000).

1.2 Σκοπός - Στόχοι

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η έρευνα της αποδέσμευσης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, επιβαρυντικών και μη, από μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας σε διαφορετικές συνθήκες pH. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της μάργας στη συγκέντρωση εκπλυόμενων τοξικών στοιχείων από τα υδατικά μέσα και που καθίστανται επιζήμια για το περιβάλλον. Σημαντική θεωρείται η εκτίμηση της εξάρτησης του μοντέλου έκπλυσης από το pH καθώς και από την αναλογία των δύο δειγμάτων. Τόσο η διάθεση της ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα, τις περισσότερες φορές την καθιστά επικίνδυνη για το περιβάλλον, όσο και η συν-εξόρυξη του ενδιάμεσου στείρου υλικού του λιγνίτη, καθώς στην καύση των λιγνιτών μπορεί να συγκεντρωθούν σε μικρότερο βαθμό στοιχεία και ιχνοστοιχεία μέσα σε αυτήν. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτουν οι συνθήκες pH που οδηγούν στην αυξημένη αποδέσμευση των διαφόρων



στοιχείων που περιέχονται στα δείγματα αλλά και ο βαθμός επίδρασης της μάργας στη διαλυτότητα των στοιχείων στο νερό προκαλώντας επιπτώσεις τόσο στα υπόγεια όσο και στα επιφανειακά ύδατα και κατά συνέπεια στη δημόσια υγεία.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία μιγμάτων

Για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας λήφθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και μάργας από το ορυχείο του Νότιου Πεδίου. Ο ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου τροφοδοτείται με καύσιμο από το μεγαλύτερο στην Ελλάδα ορυχείο, το ορυχείο του Νοτίου Πεδίου.

Οι ποσότητες που συλλέχθηκαν για κάθε υλικό ήταν περίπου 10 kg. Από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα των μονάδων καύσης του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και συγκεκριμένα από το χώρο συγκέντρωσης ιπτάμενης τέφρας συλλέχθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα αυτής τον Φεβρουάριο του 2016. Από τα δείγματα που λήφθηκαν, διαχωρίστηκαν αντιπροσωπευτικές ποσότητες για την προετοιμασία των μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα έκπλυσης.

Πίνακας 3. Εκατοστιαίες αναλογίες (% κ.β.) των μιγμάτων ιπτάμενης τέφρας και μάργας.

Μίγμα	Ιπτάμενη Τέφρα (% κ.β.)	Μάργας (% κ.β.)
M1	100	0
M2	0	100
M3	75	25
M4	50	50
M5	25	75

Τα πέντε (5) μίγματα που προετοιμάστηκαν (M1-M5) για τα πειράματα έκπλυσης και οι σχετικές % κ.β. αναλογίες αυτών δίνονται στον Πίν. 3. Τα δύο πρώτα μίγματα (M1 και M2) αντιπροσωπεύουν τα αρχικά υλικά, είναι δηλαδή 100% ιπτάμενη τέφρα (M1) και 100% μάργα (M2), ενώ τα δείγματα M3-M5 αποτελούν μίγματα αυτών, με σταδιακή αύξηση του ποσοστού της μάργας ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της μάργας στη συγκέντρωση στοιχείων που εκπλύνονται από την ιπτάμενη τέφρα σε διάφορες συνθήκες pH.

2.2 Ορυκτολογική μελέτη

Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων που εξετάστηκαν έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Έγινε χρήση περιθλασιόμετρου τύπου Philips PW1820/00 (Εικ. 1.) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας Α.Π.Θ. Το περιθλασιόμετρο αποτελείται από τον επεξεργαστή PW1710/00, το φίλτρο Ni για τη λήψη $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ακτινοβολίας και τη λυχνία Cu, ενώ η ταχύτητα σάρωσης ήταν $1,2^\circ/\text{min}$ και η περιοχή

σάρωσης γωνίας 2θ ήταν $3-63^\circ$. Πριν την ακτινογράφιση, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του συγκεκριμένου οργάνου χρησιμοποιώντας ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Σκοπός αυτής της μεθόδου είναι να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση ποιοτικά και ποσοτικά, καθώς και να υπολογιστεί το ποσοστό των μη κρυσταλλικών φάσεων, των εξεταζόμενων δειγμάτων.



Εικόνα 1. Περιθλασιόμετρο ακτίνων-X τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας Α.Π.Θ.

Η μέθοδος προεργασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι συνθήκες σάρωσης, όπως και οι δειγματολήπτες ήταν πανομοιότυπες σε όλα τα δείγματα. Χρησιμοποιώντας αχάτινο γουδί, κονιοποιήθηκε στο χέρι αντιπροσωπευτική ποσότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες με τυχαίο προσανατολισμό. Σύμφωνα με τις αριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεων που μένουν ανεπηρέαστες από άλλες ανακλάσεις, έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων δεδομένων του συντελεστή απορρόφησης μάζας και της πυκνότητας συγκεκριμένων ορυκτολογικών φάσεων. Για τη διόρθωση των αποτελεσμάτων του ποσοστού των ορυκτών που βρέθηκαν χρησιμοποιήθηκαν εξωτερικά πρότυπα μίγματα των περισσότερων ορυκτών που απαντώνται στα δείγματα που εξετάστηκαν.

Από τη μορφολογική εξέταση του περιθλασιογράμματος έχουμε τη δυνατότητα να

κατανοήσουμε την ύπαρξη άμορφου υλικού ως μια ή περισσότερες πλατιές ανακλάσεις (αναθόλωση του υποβάθρου) μεταξύ $10-50^\circ 2\theta$ (Guinier 1963), αλλά συχνότερα ως μια κύρια πλατιά ανάκλαση μεταξύ $10-18^\circ 2\theta$ (Kantiranis et al. 1999). Το συνολικό ποσοστό του άμορφου υλικού υπολογίστηκε συγκρίνοντας το εμβαδόν κάθε πλατιάς ανάκλασης, που συνιστούσε σε κάθε δείγμα το άμορφο υλικό, με την αντίστοιχη περιοχή των πρότυπων μιγμάτων ορυκτών και των διαφορετικών αναλογιών φυσικού άμορφου υλικού (Καντηράνης κ.ά. 2004, Δρακούλης κ.ά. 2005). Η ακρίβεια της μεθόδου είναι $\pm 1\%$ κ.β. για τα ορυκτά και $\pm 3\%$ κ.β. για το άμορφο υλικό (Καντηράνης κ.ά. 2004, Kantiranis et al. 2006).

2.3 Χημική ανάλυση στερεών υλικών

Πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με σκοπό τον καθορισμό της χημικής σύστασης της αρχικής ιπτάμενης τέφρας και μάργας. Οι χημικές αναλύσεις (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) των εξεταζόμενων δειγμάτων έγιναν στα διεθνή, αξιόπιστα και πιστοποιημένα εργαστήρια της εταιρίας Activation Laboratories Ltd, στον Καναδά.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί το ποσοστό συμμετοχής των κύριων στοιχείων (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 και απώλεια πύρωσης) στα υπό εξέταση δείγματα, είναι η Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) σε υαλοποιημένα δισκία (Fusion-ICP) όπου τα δείγματα που εξετάστηκαν υφίστανται σύντηξη με μεταβορικό (LiBO_2) και τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Για την ανίχνευση των ιχνοστοιχείων As, Au, Br, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, W και Yb χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). Ακόμη, τα ιχνοστοιχεία Ag και Ba μετρήθηκαν με τις μεθόδους συνδυασμού INAA/TD-ICP και την INAA/FUS-ICP αντίστοιχα.

Για τα ιχνοστοιχεία (Bi, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb και Zn) πραγματοποιήθηκε μέτρηση με τη μέθοδο Total Digestion-ICP (TD-ICP) κατόπιν ολικής διαλυτοποίησης σε διάλυμα HClO_4 , HNO_3 , HCl και HF στους 200°C μέχρι ολικής εξάτμισης και μετά αραίωσης σε βασιλικό νερό.

Τα όρια ανίχνευσης για κάθε κύριο στοιχείο και ιχνοστοιχείο δίνονται παρακάτω στους πίνακες των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου 3.

2.4 Πειράματα έκπλυσης

Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στα εδάφη είναι ο βαθμός έκπλυσής τους. Για να αξιολογηθεί ο

βαθμός έκπλυσης εφαρμόζονται διάφορες δοκιμές σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα, με κύριο στόχο την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Van der Sloot 1996, Kosson et al. 2002).

Πιο συγκεκριμένα, βασικός στόχος είναι η εκτίμηση σε μία σειρά δοκιμών εκπλυσιμότητας της αποδέσμευσης συγκεκριμένων στοιχείων από τα στερεά απόβλητα. Η έκπλυση των δειγμάτων δύναται να πραγματοποιηθεί εφαρμόζοντας τις ακόλουθες δοκιμές: συμμόρφωσης EN-12457/1-4 (2003) για κοκκώδη στερεά απόβλητα και λάσπες, επίδρασης του pH στην διαδικασία της έκπλυσης EN 14927-1 (2001) και EN 14997 (2006), δυναμική δοκιμή NEN 7343 (1995) και ISO 14405 και δοκιμή TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).

Η έκπλυση των μιγμάτων για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής έγινε με την εφαρμογή του Ευρωπαϊκού πρότυπου EN-12457/1-4 (2003). Το συγκεκριμένο δίνει πληροφορίες για τον χαρακτηρισμό, την έκπλυση, τη δοκιμή συμβατότητας και της αποστράγγισης των αποβλήτων κοκκώδους μορφής και ιλύος σε συνθήκες εργαστηρίου. Ο στόχος του προτύπου είναι να προσδιοριστούν τα προϊόντα έκπλυσης και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες με τις ανάλογες μεθόδους. Δίνεται έμφαση στο ανόργανο περιεχόμενο των αποβλήτων χωρίς να υπολογίζεται η επίδραση των χαρακτηριστικών των μη πολικών οργανικών συστατικών, καθώς και των μικροβιολογικών διαδικασιών των αποβλήτων που διασπώνται οργανικά.

Σε συμφωνία με το πρότυπο EN-12457/1-4 (2003), τα εξεταζόμενα μίγματα εκπλύθηκαν με αποσταγμένο νερό και (10:1) 10 L/kg αναλογία υγρού προς στερεό. Ακολούθως γίνεται περιστροφική ανάδευση του δείγματος για 24 ώρες. Βασική αρχή του προτύπου αυτού είναι η επαφή ενός υλικού-δείγματος, με σωματίδια μεγέθους κάτω από 4mm, με το νερό υπό ορισμένες συνθήκες. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής επέρχεται ισορροπία μεταξύ των υγρών και στερεών φάσεων. Με τη μέθοδο της διήθησης διαχωρίζεται το στερεό υπόλειμμα από το υγρό και κατόπιν γίνεται καταγραφή των συνθηκών pH και ανάλυση των εκπλυμάτων, με κύριο στόχο τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών των προϊόντων έκπλυσης.

2.4.1. Εκτέλεση πειραμάτων έκπλυσης

Αρχικά, συλλέγεται ποσότητα υλικού περίπου 10kg όπου τα σωματίδια είναι τουλάχιστον σε ποσοστό 95% μικρότερο από 4 mm. Συνεπώς, από κάθε δείγμα αφαιρείται το μεγαλύτερο υλικό και στη συνέχεια περνάει από τη διαδικασία του κοσκινίσματος. Η ποσότητα που μένει πάνω από το κόσκινο (>4 mm), περνάει από τη συσκευή σύνθλιψης ώστε

πάνω από το 95% της ποσότητας να περάσει από τα 4mm.

Η εφαρμογή της τεχνικής έκπλυσης πραγματοποιείται σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN-12457 1-4 (2003). Το συγκεκριμένο πρότυπο χαρακτηρίζεται από δύο στάδια, το στάδιο έκπλυσης και διαχωρισμού του υγρού από το στερεό υλικό. Τα δύο στάδια λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου ($20 \pm 5^\circ\text{C}$).

Στη διαδικασία της έκπλυσης, κατά την οποία το στερεό υλικό τοποθετείται σε φιάλη, προστίθεται κατάλληλη ποσόν υγρού που θα χρησιμοποιηθεί στη δοκιμή έκπλυσης και κατόπιν γίνεται ρύθμιση της αναλογίας υγρού προς στερεό σύμφωνα με το πρότυπο 10/kg (10:1). Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητη η δημιουργία σωστού μίγματος στερεού και υγρού. Εφαρμόζεται περιστροφική ανάδευση των μιγμάτων για 30 ± 5 λεπτά και στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τα ρυθμιστικά διαλύματα HCl και NaOH, πραγματοποιείται ρύθμιση του pH σε τιμές 6, 8, 10, 12. Τα δείγματα τοποθετούνται για $24 \pm 0,5$ ώρες στη συσκευή περιστροφικής ανάδευσης του μίγματος υγρού-στερεού. Είναι απαραίτητο να γίνει σωστή εξαγωγή του υλικού χωρίς να παραμείνει υπόλειμμα του στη φιάλη.

Σύμφωνα με τη διαδικασία διαχωρισμού του υγρού από το στερεό υλικό, για 15 ± 5 λεπτά η φιάλη παραμένει σε ηρεμία, με στόχο τα σωματίδια που αιωρούνται να κατακαθίσουν. Αφότου εφαρμοστεί, σε υψηλές ταχύτητες (>4000 rpm) για περίπου 5 λεπτά, φυγοκεντρικός διαχωρισμός υγρού/στερεού, πραγματοποιείται φιλτράρισμα του διαλύματος (Εικ. 2).

Στη συσκευή φιλτραρίσματος εφαρμόζεται μεμβράνη διήθησης $0,45 \mu\text{m}$, από πού διέρχεται το διαυγές υπερκείμενο ρευστό και έπειτα μετριέται το τελικό pH του διαλύματος που παίρνουμε από τη δοκιμής έκπλυσης. Σύμφωνα με τις προϋποθέσεις του EN ISO 5667-3 (2012), αφότου το διάλυμα που λαμβάνεται μετά την έκπλυση μοιραστεί σε ξεχωριστά δείγματα για περαιτέρω διεργασίες ανάλυσης, αποθηκεύεται υπό κατάλληλες συνθήκες.

Ο υπολογισμός του pH του υγρού έκπλυσης καθορίζεται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ανάλυσης 4500-H+B. Για τα αποτελέσματα του υπολογισμού των κατιόντων και των ιχνοστοιχείων εφαρμόστηκαν αντίστοιχα οι πρότυπες αναλυτικές μέθοδοι 3111 B, 3500 Ca B, 3500 Mg B και η μέθοδος 3113 B.



Εικόνα 2. Δείγματα M1-M5 κατά τη διαδικασία της διήθησης για την παραλαβής υγρής/στερεής φάσης.

2.4.2. Χημική ανάλυση διαλυμάτων έκπλυσης

Για τη χημική ανάλυση των διαλυμάτων έκπλυσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) με τη χρήση φασματόμετρου Perkin Elmer 5000, εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη, σε θερμοκρασία περίπου 1200 με 3000°C. Η μέθοδος AAS προσδιορίζει ποσοτικά τα χημικά στοιχεία στα εξεταζόμενα δείγματα, εκμεταλλευόμενη την απορρόφηση του φωτός από τα ελεύθερα ιόντα των μετάλλων. Τα όρια ανίχνευσης για κάθε κύριο στοιχείο και ιχνοστοιχείο που μετρήθηκε, δίνονται παρακάτω στους πίνακες των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου 3 και αφορούν τη φλόγα αέρα-ακετυλενίου για το χαρακτηριστικό μήκος κύματος κάθε στοιχείου.

Για την παρούσα εργασία όλες χημικές αναλύσεις των εκπλυμάτων έγιναν στα εργαστήρια και εξοπλισμό του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

2.4.3. Εξοπλισμός – Αντιδραστήρια

Για την υλοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης της παρούσας διπλωματικής, χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός και τα αντιδραστήρια των εργαστηρίων του Τομέα

Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός για την κονιοποίηση του δείγματος μάργας και για το κοσκίνισμα με κόσκινα των 4 mm, υψηλής ποιότητας φιάλες από πολυαιθυλένιο σύμφωνα με το EN ISO 5667-3 (500 ml), συσκευή φιλτραρίσματος με τη μορφή α) μίας συσκευής διήθησης σε κενό, μεταξύ 30kPa και 70kPa, β) μίας συσκευής διήθησης υψηλής πίεσης (<0,5 MPa), γ) φυγοκεντρικής πλύσης σε πολύ υψηλές στροφές (>4000 rpm), φίλτρα υαλοβάμβακα 0,45 μm για τη διήθηση, συσκευή ανάδευσης Heidolph® τύπου Reax 20/12 που προκαλεί περιστροφική ανάδευση των φιαλών έως και 15 rpm (Εικ. 3) και συσκευή μέτρησης pH (Hanna Instruments), σύμφωνα με ENV 12506 (2003), φυγόκεντρος τύπου Rotanta 460, ογκομετρικοί κύλινδροι με 1% ακρίβεια για τον προσδιορισμό του όγκου και απιονισμένο νερό ισοδύναμης καθαρότητας με αγωγιμότητα <0,5mS/m σύμφωνα με το EN ISO 3696 (1987).



Εικόνα 3. Συσκευή ανάδευσης Heidolph® τύπου Reax 20/12 θέσεων του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

Στα εξεταζόμενα μίγματα μετρήθηκε η τιμή pH που δίνουν κατά την ενυδάτωσή τους με απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού:υγρού 1:10. Συγκεκριμένα, η ιπτάμενη τέφρα (M1) έδωσε pH 12,5. Η μάργα (M2) έδωσε pH 8,7 και τα μίγματα αυτών έδωσαν pH το M3 13,3,

το M4 13,4 και το M5 13,4. Για να ρυθμιστεί το pH των πειραμάτων έκπλυσης στις τιμές στόχο 6,8,10 και 12, χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένες ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος (HCl) και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) όπως προέκυψαν από τα πειράματα αναφοράς pH-χρόνου που πραγματοποιήθηκαν στα αρχικά υλικά M1 και M2. Στους Πίν. 4 δίνεται η ποσότητα υδροχλωρικού οξέος και υδροξειδίου του νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση της τιμής του pH στα πειράματα έκπλυσης.

Πίνακας 4. Προσθήκη (ml) πρότυπου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος ή υδροξειδίου του νατρίου για τη ρύθμιση του pH στόχου των πειραμάτων έκπλυσης.

Δείγμα	pH	HCl _T (ml)	NaOH _T (ml)
M1	12	22,0	5,3
M2			
M3		18,3	
M4		28,5	
M5		35,7	
M1	10	37,4	3,3
M2			
M3		32,0	
M4		24,6	
M5		21,2	
M1	8	36,0	
M2		28,8	
M3		33,0	
M4		27,4	
M5		24,5	
M1	6	37,2	
M2		21,0	
M3		33,5	
M4		34,3	
M5		18,8	

pH=τελική τιμή pH, M1=100%IT, M2=100%M, M3=75%IT+25%M, M4=50%IT+25%M,M5=25%IT+75%M

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Τόσο στα αρχικά μίγματα, όσο και στα στερεά προϊόντα μετά τα πειράματα έκπλυσης πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης. Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών προσδιορισμών δίνονται στους Πίνακες 5 έως 9, ενώ στις Εικόνες 4 έως 32 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα και οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις των εξεταζόμενων μιγμάτων. Όπως διαπιστώνεται από τους πίνακες 5-9 εκτός από τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην αρχική ιπτάμενη τέφρα και μάργα, σχηματίζονται νέες σε σημαντικές ποσότητες.

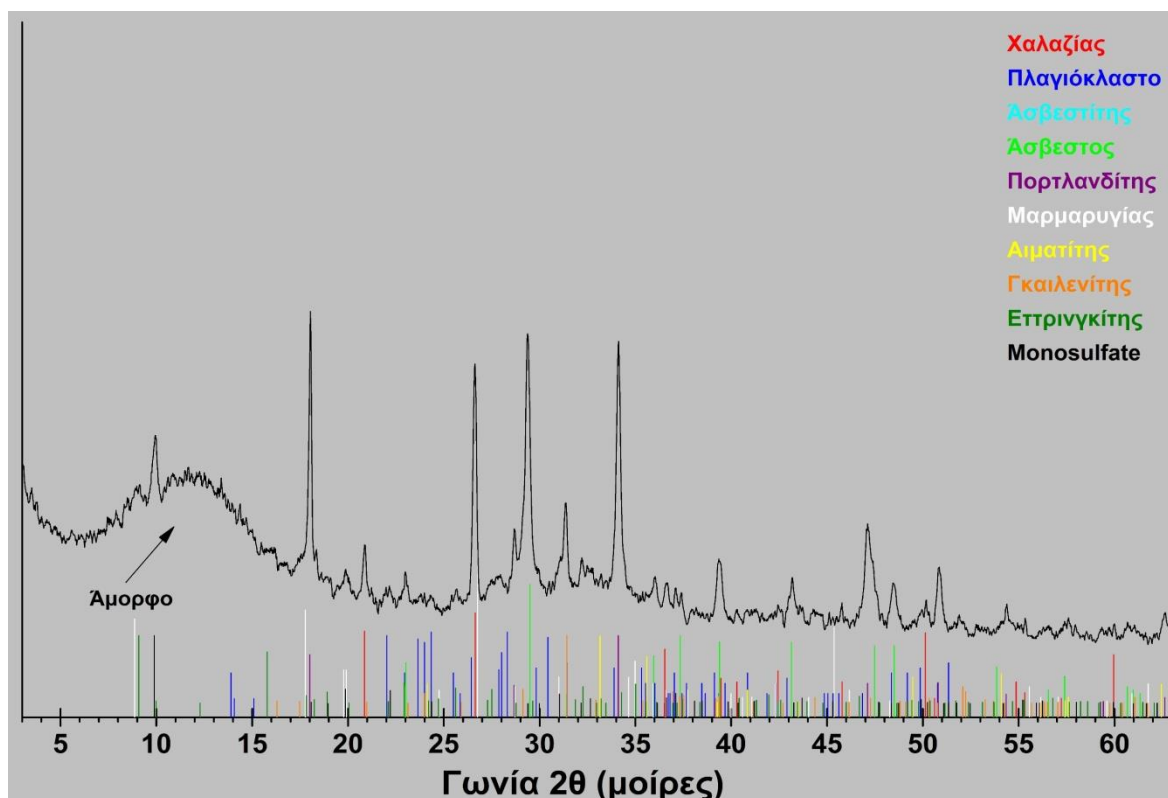
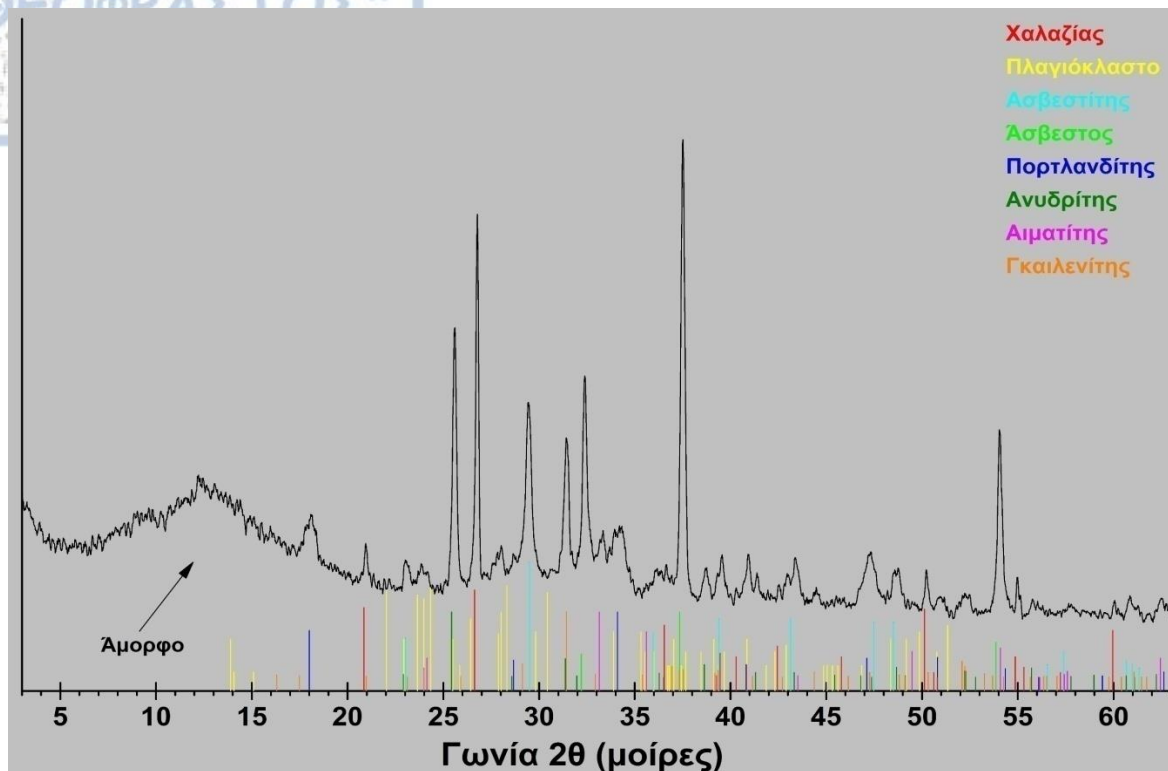
3.1.1. Πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH

Στον Πίν. 5 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH. Στις Εικ. 4-8 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα περιθλασιογράμματα.

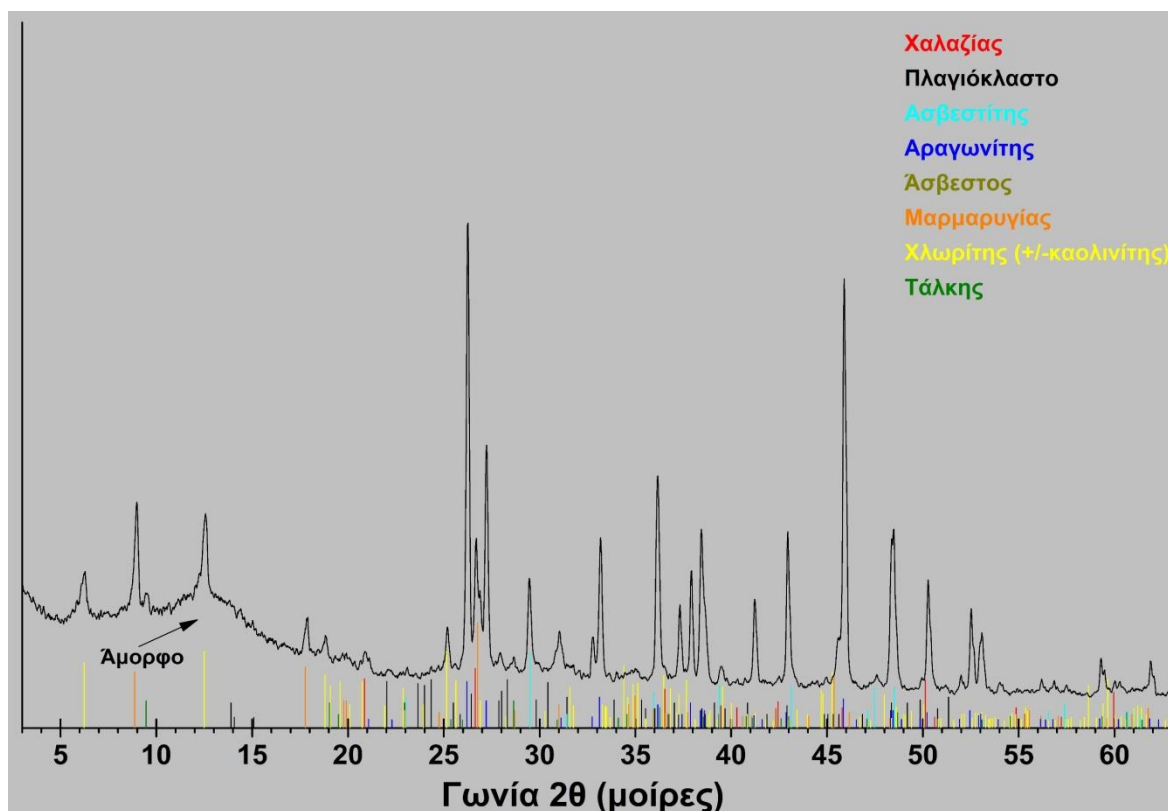
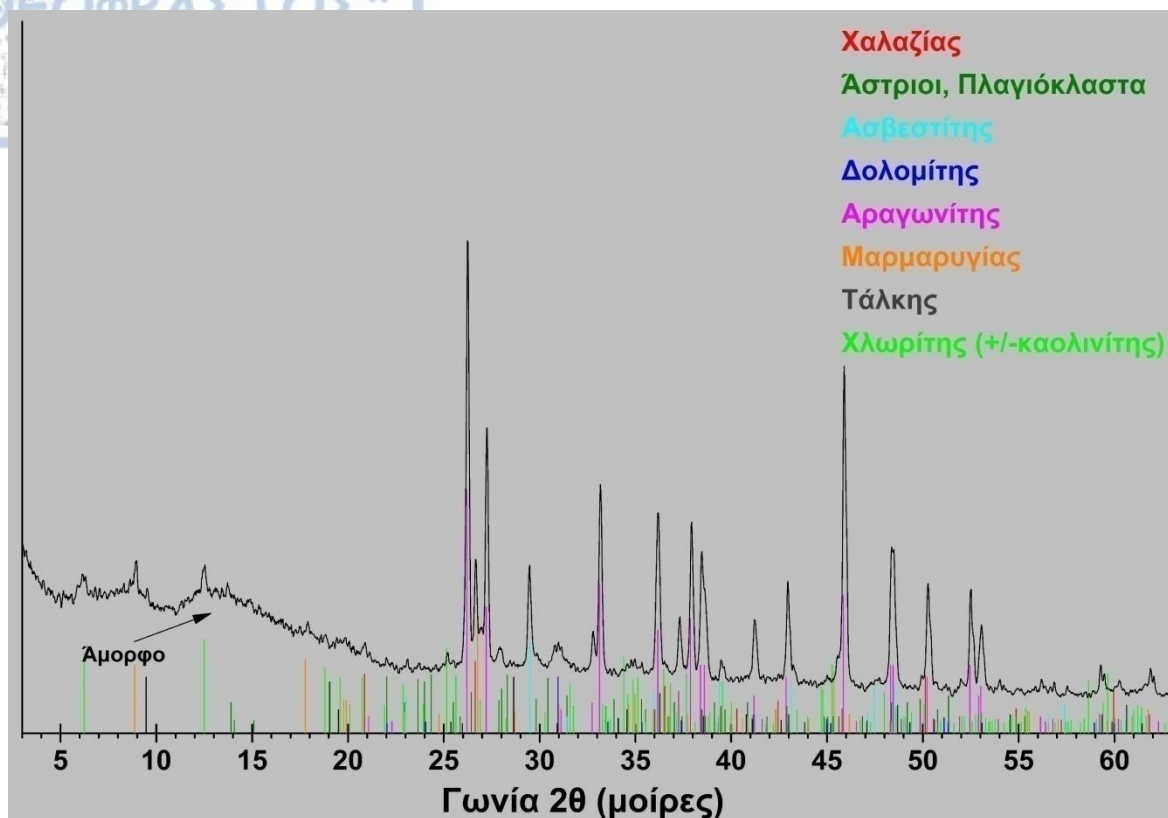
Πίνακας 5. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.

	Ιπτάμενη τέφρα (M1)		Μάργα (M2)		Μίγματα *		
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	M3	M4	M5
Ασβεστος	30	3	-	-	3	-	-
Πορτλανδίτης	5	24	-	-	18	10	21
Ασβεσίτης	8	16	12	10	16	19	21
Εττρινγκίτης	-	1	-	-	-	-	1
Αραγωνίτης	-	-	47	45	9	29	12
Χλωρίτης (+/- Καολινίτης)	-	-	4	8	2	-	-
Ανυδρίτης	12	-	-	-	-	-	-
Γκελενίτης	6	6	-	-	4	4	-
Χαλαζίας	8	8	6	8	6	13	10
Μαρμαρυγίας + Αργιλικά ορυκτά	1	1	3	6	6	2	1
Πλαγιόκλαστο	1	1	1	1	-	1	1
Τάλκης	-	-	1	1	-	-	-
Δολομίτης	-	-	2	-	-	-	-
Αιματίτης	4	1	-	-	-	-	-
Monosulfate	-	4	-	-	4	1	2
Άμορφο υλικό	25	35	24	21	32	21	31
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

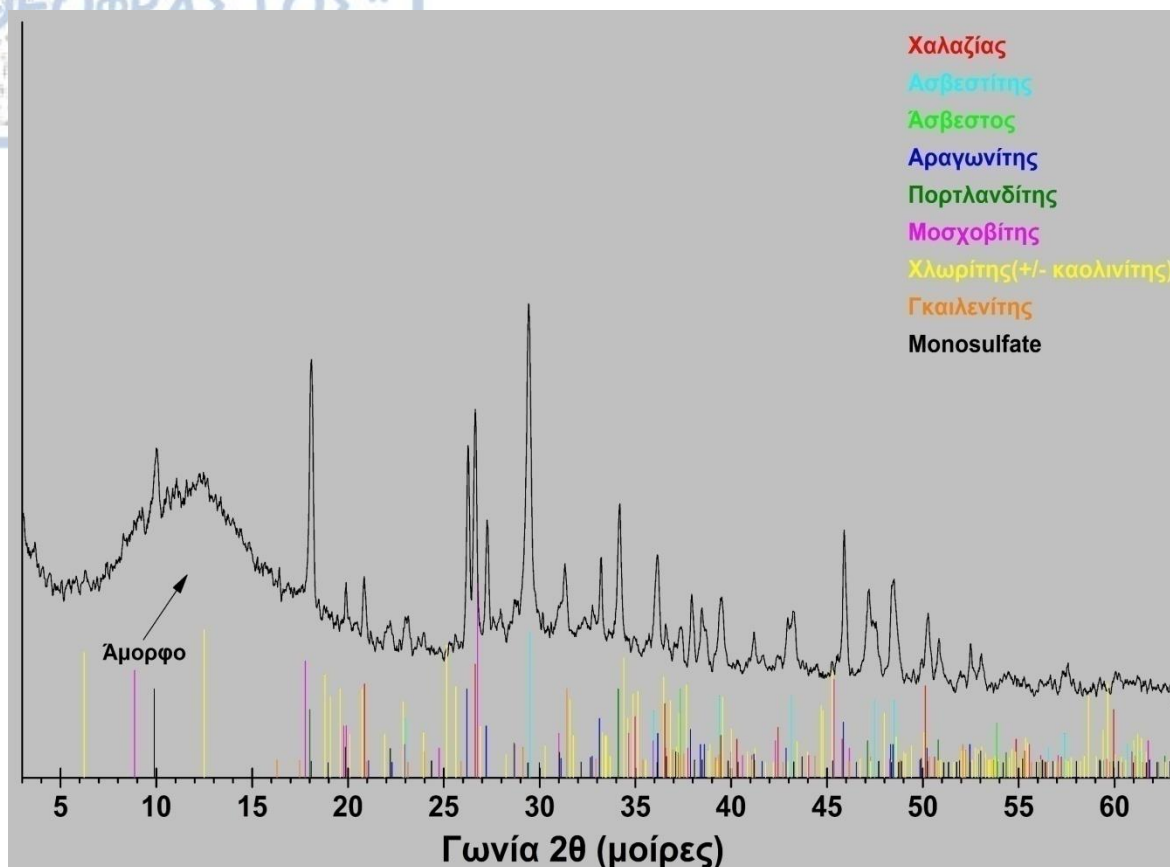
*M3 = 75% IT-25% M, M4 = 50% IT-50% M, M5 = 25% IT-75% M.



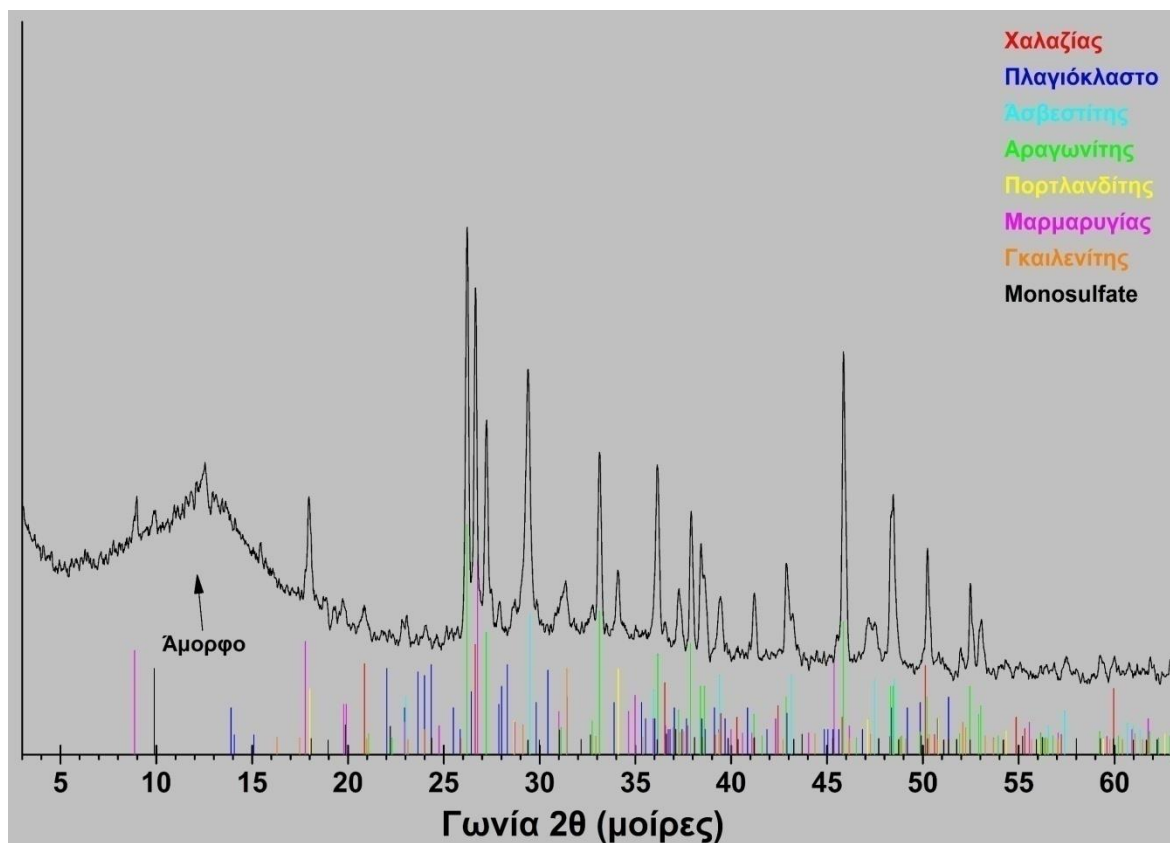
Εικόνα 4. Περιθλασιογράμματα του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας (M1) πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.



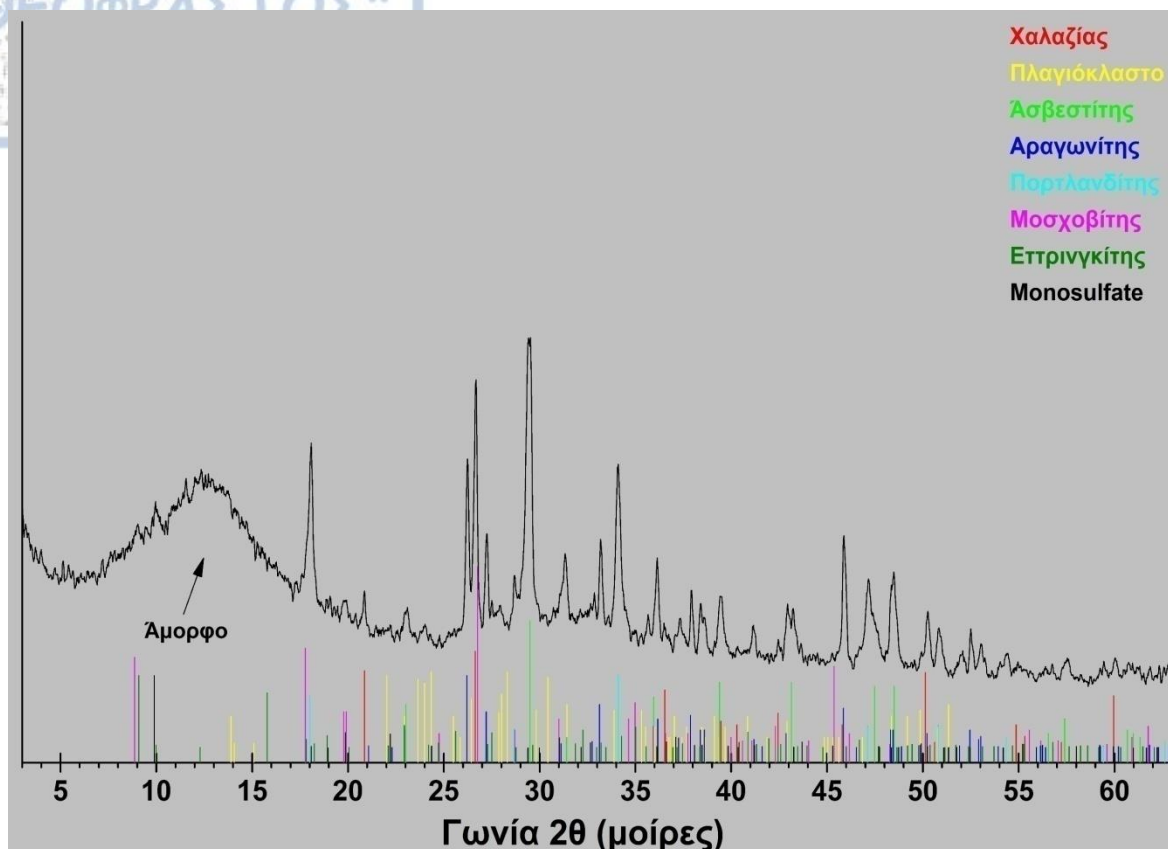
Εικόνα 5. Περιθλασιογράμματα του δείγματος της μάργας (M2) πριν (πάνω) και μετά (κάτω) τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.



Εικόνα 6. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M3 μετά τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.



Εικόνα 7. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M4 μετά τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.



Εικόνα 8. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M5 μετά τα πειράματα έκπλυσης χωρίς ρύθμιση του pH.

Από τον Πίν. 5 και την Εικ. 4 προκύπτει ότι η αρχική ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου αποτελείται από άσβεστο 30% κ.β., άμορφα υλικό 25% κ.β., ανυδρίτη 12% κ.β., χαλαζία 8% κ.β., ασβεστίτη 8% κ.β., γκαϊλενίτη 6% κ.β., πορτλανδίτη 5% κ.β., αιματίτη 4% κ.β., πλαγιόκλαστο 1% κ.β. και μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά 1% κ.β. και Οι Mattigod et al. (1990) παρατήρησαν ότι η άσβεστος αποτελεί τη συνηθέστερη φάση του Ca στη τέφρα πριν την έκπλυση. Οι Filippidis & Georgakopoulos (1992), Filippidis et al. (1997), Kantiranis et al. (2005) και Kostakis (2009) μελέτησαν την παρουσία των ορυκτολογικών φάσεων σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου και διαπίστωσαν ότι τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται κυρίως από άσβεστο, ανυδρίτη, χαλαζία και άμορφο υλικό, ενώ σε μικρότερες ποσότητες βρίσκονται ο ασβεστίτης, οι άστριοι, ο μαρμαρυγίας και τα αργιλικά ορυκτά, ο γκαϊλενίτης και ο πορτλανδίτης.

Το αρχικό δείγμα μάργας (Πίν.5, Εικ. 5) περιέχει αραγωνίτη 47% κ.β., άμορφο υλικό 24% κ.β., ασβεστίτη 12% κ.β., χαλαζία 6% κ.β., χλωρίτη (+/- καολινίτη) 4% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., δολομίτη 2% κ.β. και πλαγιόκλαστο 1% κ.β. Σε παρόμοια αποτελέσματα από δείγματα μάργας του ΛΚΜΔ κατέληξαν οι Κολοβός κ.ά. (2000), Γκοντελίτσας κ.ά. (2000) και Kolonos et al. (2002a).

Σύμφωνα με τον Πίν. 5 και την Εικ. 4, το δείγμα ιπτάμενης τέφρας μετά την έκπλυση περιέχει άμορφο υλικό 35% κ.β., πορτλανδίτη 24% κ.β., ασβεστίτη 16% κ.β., χαλαζία 8% κ.β., γκαιλενίτη 6% κ.β., άσβεστο 3% κ.β., πλαγιόκλαστο 1% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 1% κ.β., αιματίτη 1% κ.β., εττρινγκίτη 1% κ.β. και monosulfate $[(Ca_4Al_2O_6(SO_4) \cdot 14H_2O)]$ 4% κ.β. Κατά την ενυδάτωση της τέφρας σχηματίζεται ο εττρινγκίτης και το monosulfate. Με την ενυδάτωση της τέφρας σχηματίζεται ο εττρινγκίτης, ενώ η περιεκτικότητά του είναι αμελητέα γεγονός που οφείλεται στην έλλειψη γύψου. Ο εττρινγκίτης σχηματίζεται εφόσον υπάρχει επαρκής ποσότητα γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) στο δείγμα, διαφορετικά μετατρέπεται σε monosulfate (Christensen et al. 2004). Έτσι, η κύρια φάση θειοάλατος που παρατηρείται κατά την ενυδάτωση της τέφρας είναι το monosulfate ($Ca_4Al_2O_6(SO_4)14H_2O$). Στην αρχική ιπτάμενη τέφρα περιέχεται ασβεστίτης, ενώ μπορεί να σχηματιστεί και κατά τη ξήρανση της τέφρας που εκπλύνεται. Οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις αποτελούν αρχικά υλικά της ιπτάμενης τέφρας, ενώ το άμορφο υλικό φαίνεται να παρουσιάζει αύξηση μετά την ενυδάτωση αυτής. Η Βούτα (2018) μελέτησε την ορυκτολογική σύσταση σε δείγμα ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου μετά την έκπλυση και παρατήρησε ότι τα εκπλυνόμενο δείγμα περιέχει ασβεστίτη, εττρινγκίτη, πορτλανδίτη, χαλαζία, άσβεστο, γύψο, μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά, ορτσαλίτη και άμορφο υλικό. Η Κατσάρα (2019) σε αντίστοιχα πειράματα έκπλυσης διαπίστωσε παρόμοια ορυκτολογική σύσταση στην ιπτάμενη τέφρα της ίδιας περιοχής.

Όσον αφορά το εκπλυμένο δείγμα μάργας (Πίν. 5 και Εικ. 5) δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην ορυκτολογική του σύσταση. Πιο αναλυτικά, μετά την έκπλυση η μάργα περιέχει αραγωνίτη 45% κ.β., άμορφο υλικό 21% κ.β., ασβεστίτη 10% κ.β., χαλαζία 8% κ.β., χλωρίτη (+/- καολινίτης) 8% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 6% κ.β. και πλαγιόκλαστο 1% κ.β. Σύμφωνα με τη Κατσάρα (2019), ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος του Νοτίου Πεδίου αποτελείται από αραγωνίτη, ασβεστίτη, χαλαζία, μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά, χλωρίτη, δολομίτη, πλαγιόκλαστο, τάλκη και άμορφο υλικό.

Από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων μιγμάτων (Πίν. 5 και Εικ. 6-8) διαπιστώνεται ότι η μείωση του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας και η αύξηση του ποσοστού της μάργας παίζει σημαντικό ρόλο στην διαφοροποίηση των ορυκτολογικών φάσεων. Πιο συγκεκριμένα, η συμμετοχή ορισμένων ορυκτολογικών φάσεων όπως του χαλαζία και των πλαγιοκλάστων παραμένει σταθερή, ενώ η περιεκτικότητα σε αραγωνίτη και ασβεστίτη αυξάνεται, όσο αυξάνεται το ποσοστό της μάργας. Στην αρχική ιπτάμενη τέφρα περιέχεται άσβεστος, πορτλανδίτης και monosulfate, ενώ όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στα εξεταζόμενα μίγματα, μειώνεται η

περιεκτικότητα τους. Η περιεκτικότητα του γκαϊλενίτη και της ασβέστου δείχνει να έχει αρνητική συσχέτιση ως προς την περιεκτικότητα της μάργας, ευνοώντας την κατανάλωσή τους στο σχηματισμό των διαφόρων μορφών του CaCO_3 . Τέλος, το άμορφο υλικό παρουσιάζει μικρή διαφοροποίηση καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μάργα.

3.1.2. Πειράματα έκπλυσης με ρύθμιση του pH

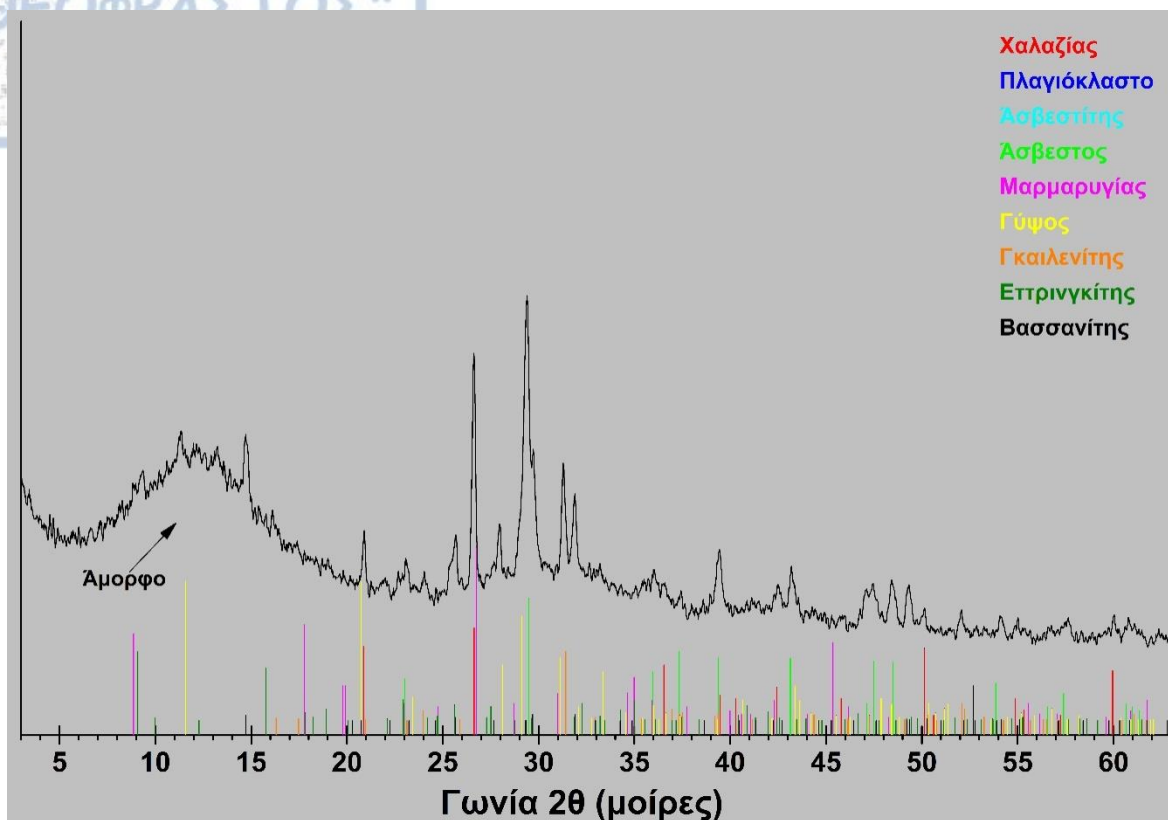
Στον Πίν. 6 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 12. Στις Εικ. 9-13 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα περιθλασιογράμματα.

Πίνακας 6. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH = 12.

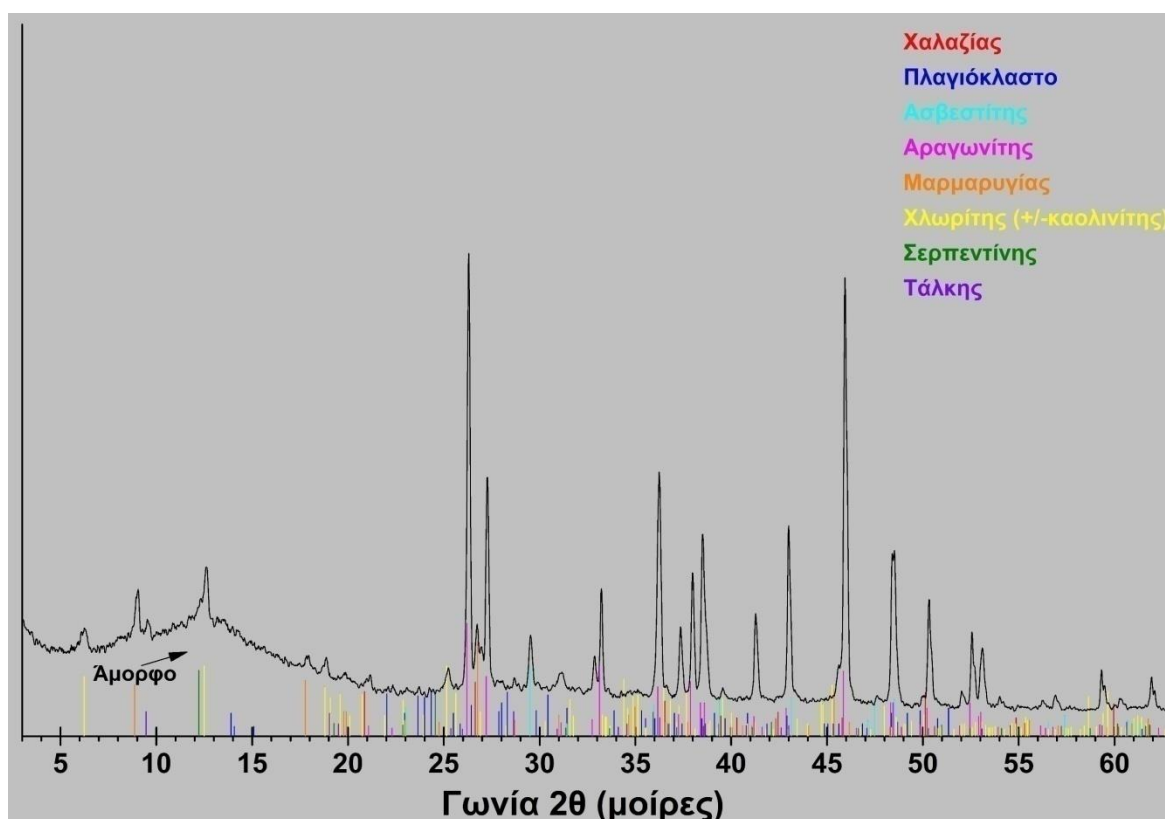
	Ιπτάμενη τέφρα (M1)		Μάργα (M2)		Μίγματα *		
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	M3	M4	M5
Άσβεστος	30	1	-	-	5	7	1
Πορτλανδίτης	5	-	-	-	-	-	-
Ασβεστίτης	8	23	12	8	23	21	16
Εττρινγκίτης	-	1	-	-	1	2	-
Αραγωνίτης	-	-	47	54	15	27	37
Χλωρίτης (+/Καολινίτης)	-	-	4	3	-	1	2
Ανυδρίτης	12	-	-	-	-	-	-
Γκελενίτης	6	9	-	-	8	-	2
Χαλαζία	8	10	6	4	11	12	7
Μαρμαρυγίας + Αργιλικά ορυκτά	1	1	3	3	-	1	3
Πλαγιόκλαστο	1	3	1	1	3	1	1
Τάλκης	-	-	1	1	-	-	-
Δολομίτης	-	-	2	-	-	-	-
Αιματίτης	4	-	-	-	-	-	-
Βασσανίτης	-	11	-	-	10	2	2
Γύψος	-	4	-	-	-	1	1
Monosulfate	-	-	-	-	2	2	1
Άμορφο υλικό	25	37	24	26	20	22	29
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

*M3 = 75% IT-25% M, M4 = 50% IT-50% M, M5 = 25% IT-75% M.

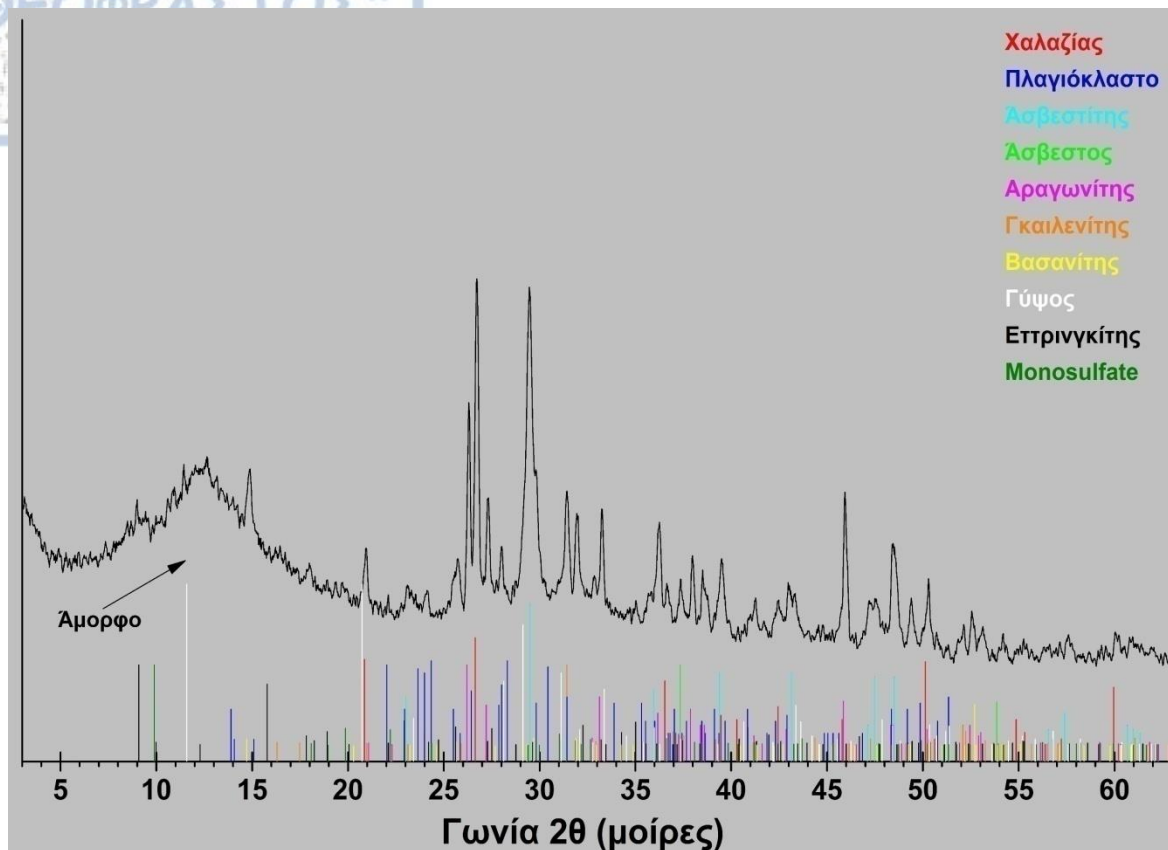
Από τον Πίν. 6 προκύπτει ότι σε pH 12, οι ορυκτολογικές φάσεις των εξεταζόμενων μιγμάτων μετά την έκπλυση παρουσιάζουν μικρές μεταβολές. Συγκεκριμένα η ιπτάμενη τέφρα (Εικ. 9) αποτελείται από άμορφο υλικό 37% κ.β., ασβεστίτη 23% κ.β., βασσανίτη 11% κ.β., χαλαζία 10% κ.β., γκαϊλενίτη 9% κ.β., γύψο 4% κ.β., πλαγιόκλαστο 3% κ.β., άσβεστο 1% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 1% κ.β. και εττρινγκίτη 1% κ.β.



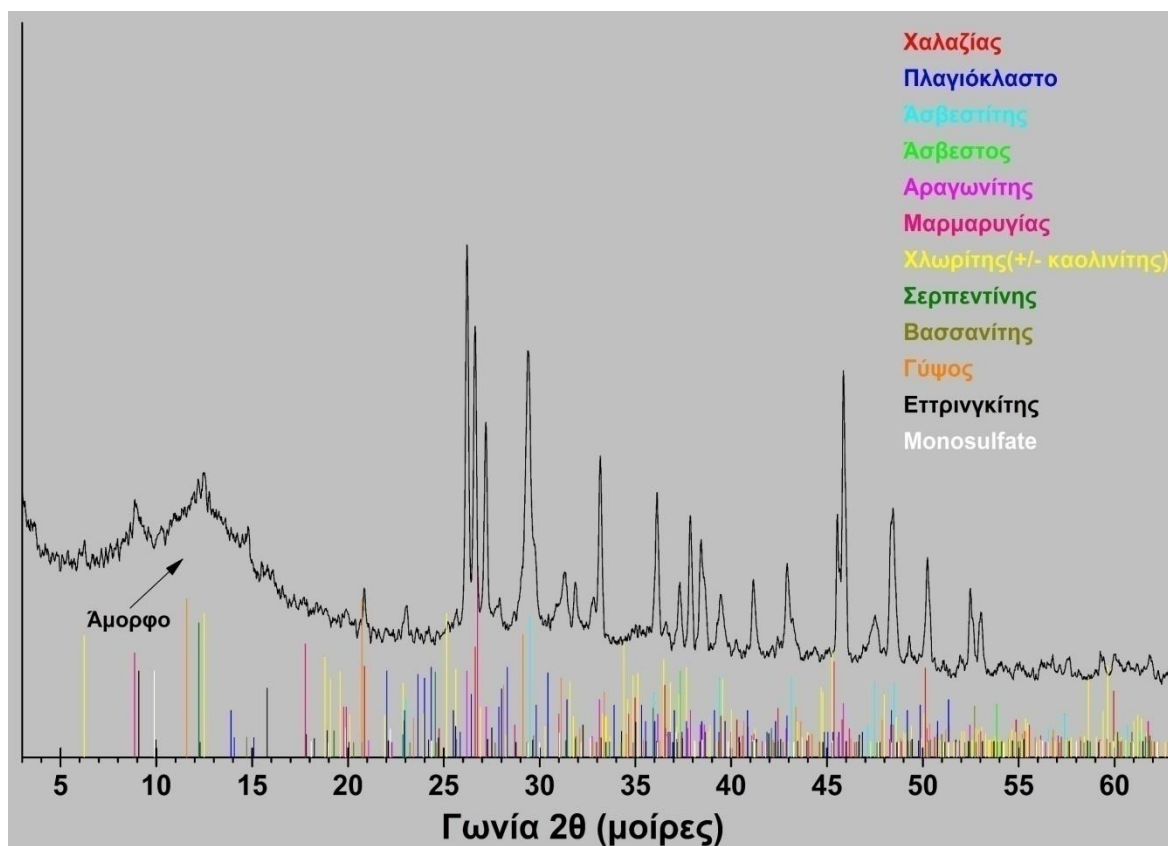
Εικόνα 9. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος ιπτάμενης τέφρας (M1) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 12.



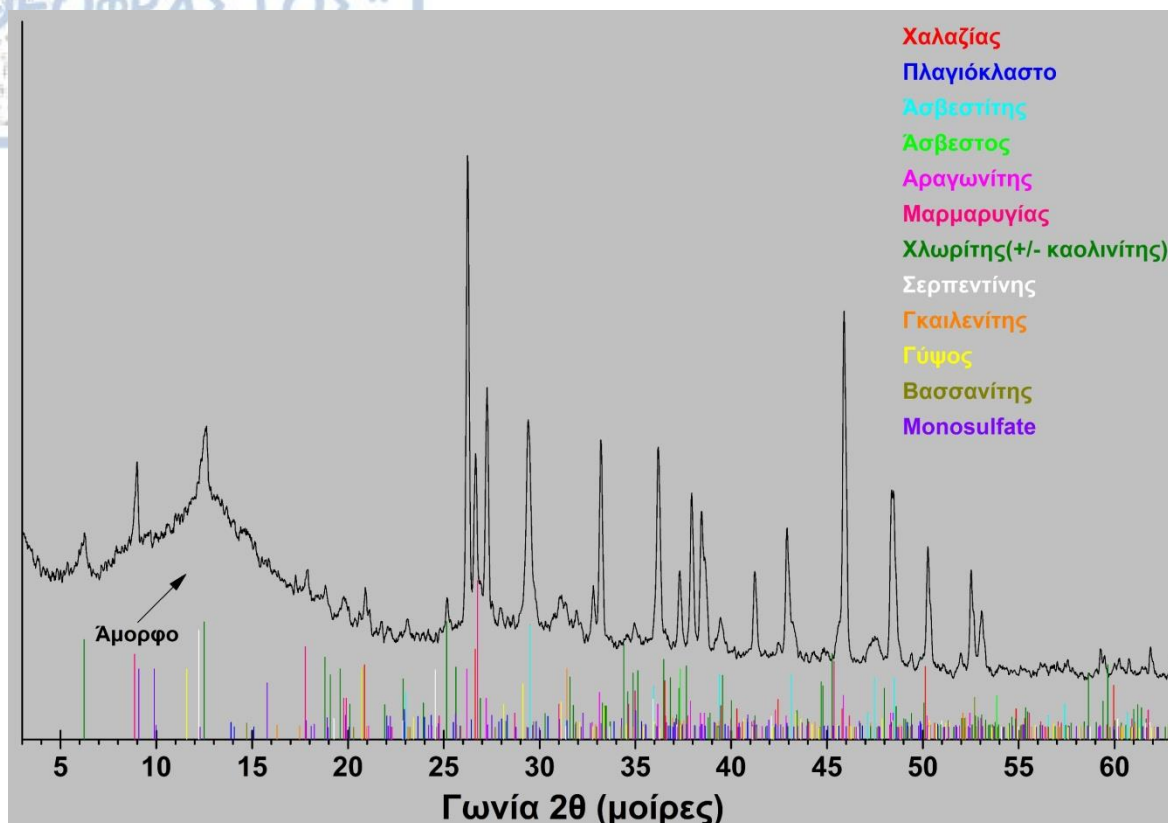
Εικόνα 10. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος μάργας (M2) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 12.



Εικόνα 11. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M3 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 12.



Εικόνα 12. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M4 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 12.



Εικόνα 13. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M5 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 12.

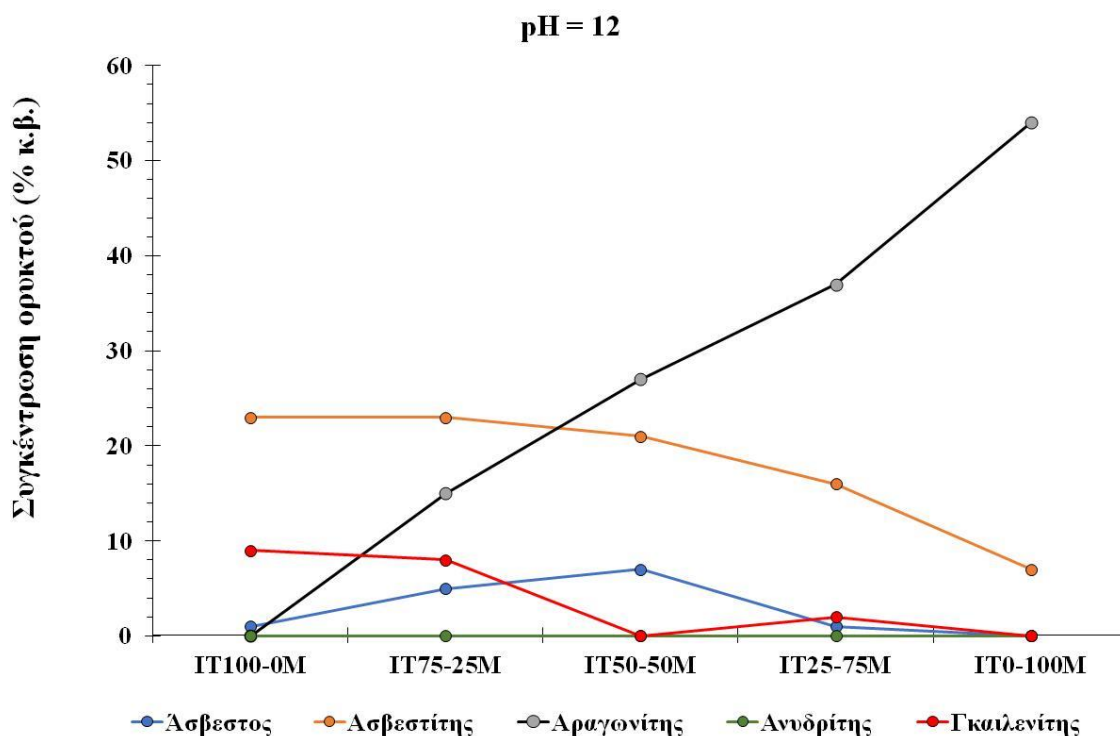
Κατά την ενυδάτωση της τέφρας σχηματίζεται ετρινγκίτης, βασσανίτης και γύψος. Οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις αποτελούν αρχικά υλικά της ιπτάμενης τέφρας, ενώ το άμορφο υλικό παρουσιάζει αύξηση μετά την ενυδάτωση της τέφρας σε συνθήκες pH 12. Ο σχηματισμός του ετρινγκίτη απαιτεί την ύπαρξη Ca, Al, SO_4^{2-} , περίσσεια νερού και pH >11 (Hassett et al. 2005).

Το εκπλυμένο δείγμα της μάργας (Πίν. 6 και Εικ. 10) περιέχει αραγωνίτη 54% κ.β., άμορφο υλικό 26% κ.β., ασβεστίτη 8% κ.β., χαλαζία 4% κ.β., χλωρίτη (+/-καολινίτης) 3% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., τάλη 1% κ.β. και πλαγιόκλαστο 1% κ.β. Δεν παρατηρείται αλλαγή στην ορυκτολογική σύσταση της μάργας μετά την έκπλυση.

Με την αύξηση του ποσοστού της μάργας (Πίν. 6 και Εικ. 11-13) και μείωση της ιπτάμενης τέφρας κάποιες ορυκτολογικές φάσεις, όπως του χαλαζία, των μαρμαρυγιών + αργιλικών ορυκτών και του πλαγιόκλαστου παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες, ενώ η περιεκτικότητα σε αραγωνίτη αυξάνεται. Η περιεκτικότητα σε ασβεστίτη παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση, καθώς αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της μάργας. Κατά την ενυδάτωση της τέφρας σχηματίζονται ο βασσανίτης η γύψος και ο ετρινγκίτης, ενώ καθώς μειώνεται το ποσοστό ιπτάμενης τέφρας στα μίγματα, μειώνεται η περιεκτικότητά τους. Τέλος, το άμορφο υλικό παρουσιάζει θετική συσχέτιση ως προς την περιεκτικότητά σε

μάργα.

Στην Εικ. 14 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή των ποσοστών των κυριότερων ορυκτών που αναγνωρίστηκαν σε συνθήκες pH 12 για τα εξεταζόμενα μίγματα.



Εικόνα 14. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 12.

Στον Πίν. 7 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 10. Στις Εικ. 15-19 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα περιθλασιογράμματα.

Από τον Πίν. 7 παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στην ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων μετά την έκπλυση. Πιο αναλυτικά, το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (Εικ. 15) που εκπλύνεται αποτελείται από άμορφο υλικό 35% κ.β., ασβεστίτη 29% κ.β., χαλαζία 12% κ.β., βασσανίτη 11% κ.β. εττρινγκίτη 8% κ.β., πλαγιόκλαστο 3% κ.β. και γκαιλενίτη 2% κ.β. Κατά την ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας σε συνθήκες pH 10 σχηματίζονται δύο νέες φάσεις του Ca, ο βασσανίτης και ο εττρινγκίτης. Οι υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις αποτελούν αρχικά υλικά της ιπτάμενης τέφρας, ενώ το άμορφο υλικό αυξάνεται μετά την ενυδάτωση της τέφρας σε συνθήκες pH 10.

Το δείγμα της μάργας μετά την έκπλυση (Πίν. 7 και Εικ. 16) σε pH 10 περιέχει αραγωνίτη 57% κ.β., άμορφο υλικό 16% κ.β., ασβεστίτη 12% κ.β., χαλαζία 8% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., χλωρίτη (+/- καολινίτης) 2% κ.β., πλαγιόκλαστο 1%

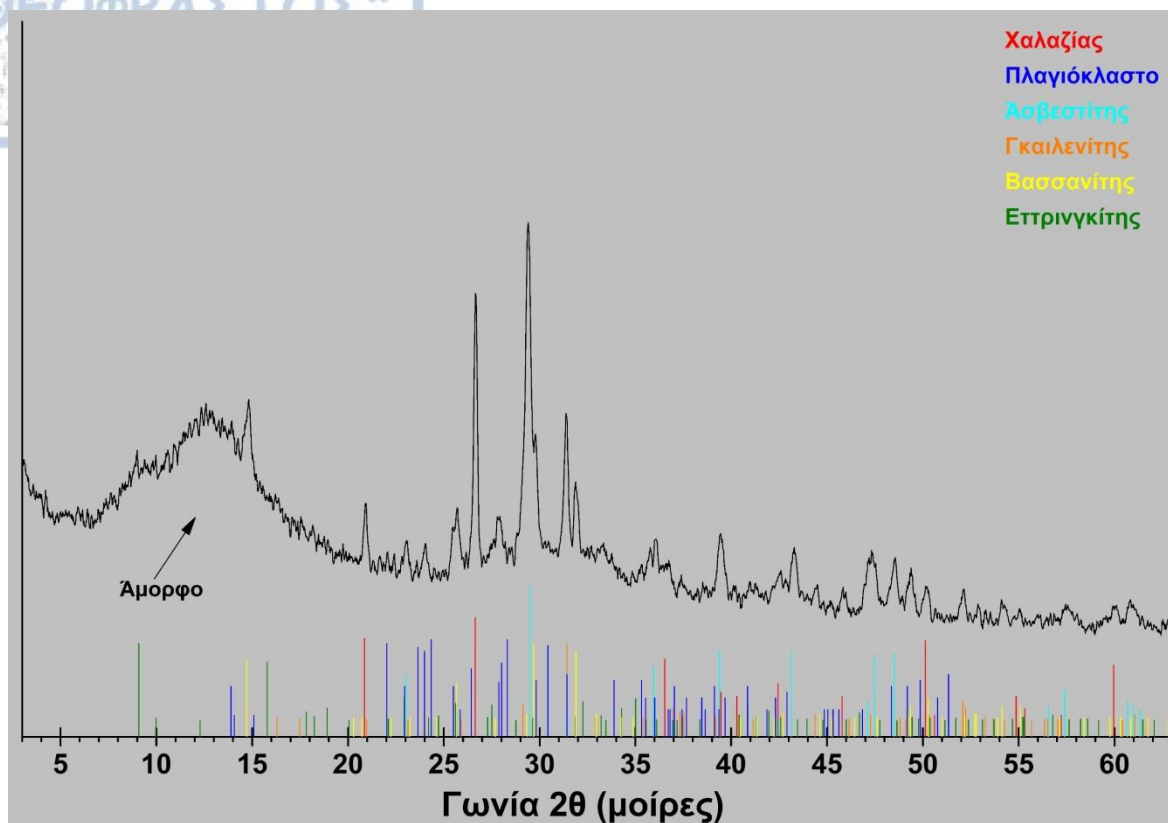
κ.β. και τάλκη 1% κ.β. Μετά την έκπλυση, δεν παρατηρείται αλλαγή στην ορυκτολογική σύσταση της μάργας σε pH 10, ενώ το άμορφο υλικό μειώνεται σημαντικά.

Πίνακας 7. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH = 10.

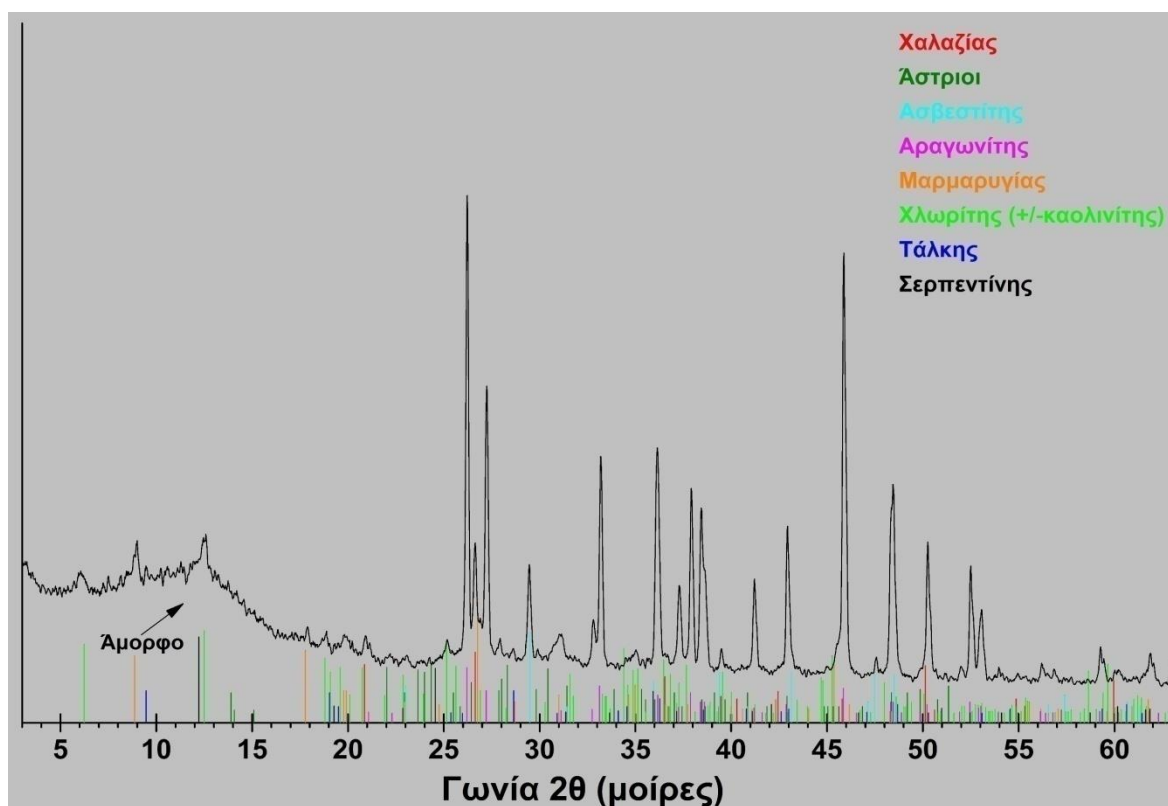
	Ιπτάμενη τέφρα (M1)		Μάργα (M2)		Μίγματα *		
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	M3	M4	M5
Άσβεστος	30	-	-	-	1	5	9
Πορτλανδίτης	5	-	-	-	-	-	-
Άσβεστίτης	8	29	12	12	22	22	17
Εττρινγκίτης	-	8	-	-	-	-	-
Αραγωνίτης	-	-	47	57	13	20	37
Χλωρίτης (+/Καολινίτης)	-	-	4	2	3	3	1
Ανυδρίτης	12	-	-	-	10	6	2
Γκελενίτης	6	2	-	-	-	6	3
Χαλαζία	8	12	6	8	10	11	8
Μαρμαρυγία + Αργιλικά ορυκτά	1	-	3	3	-	1	2
Πλαγιόκλαστο	1	3	1	1	1	3	1
Τάλκης	-	-	1	1	-	-	1
Δολομίτης	-	-	2	-	-	-	-
Αιματίτης	4	-	-	-	-	-	-
Βασσανίτης	-	11	-	-	-	2	-
Γύψος	-	-	-	-	-	-	-
Άμορφο υλικό	25	35	24	16	40	22	9
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

*M3 = 75% IT-25% M, M4 = 50% IT-50% M, M5 = 25% IT-75% M.

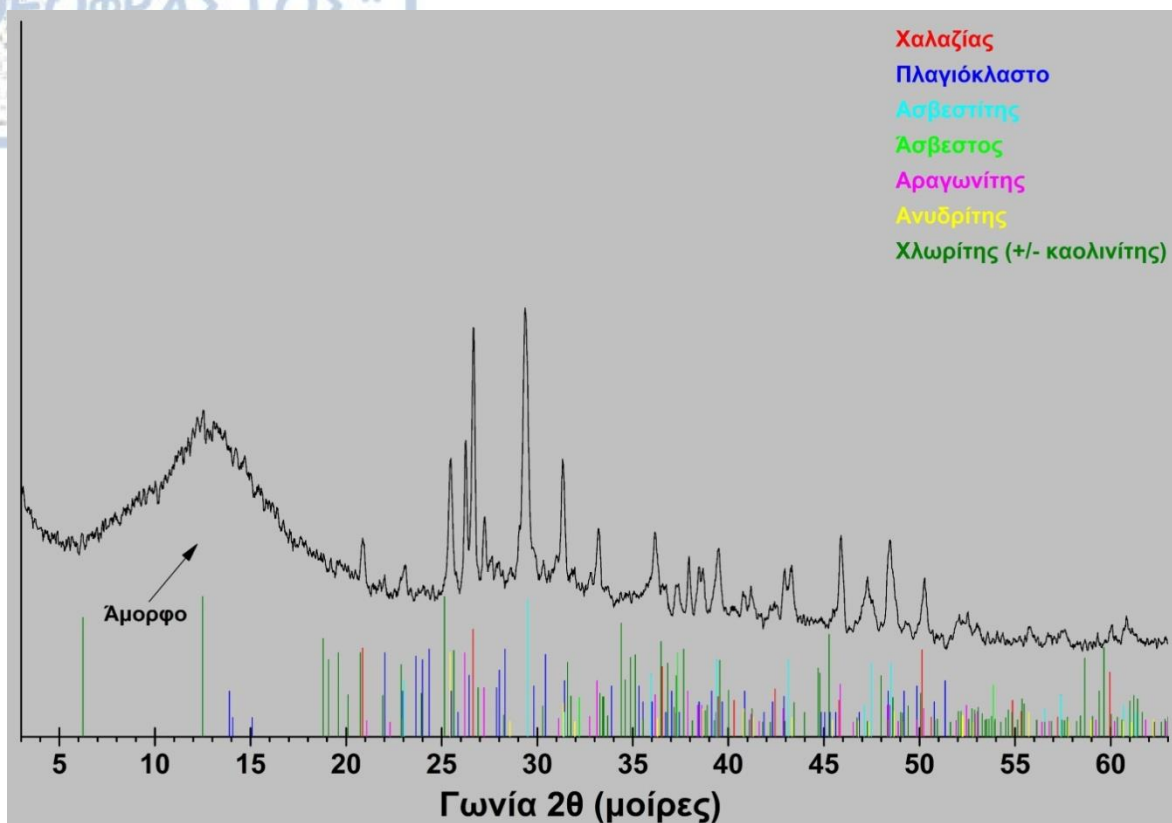
Όσο αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της μάργας στα πειράματα έκπλυσης (Πίν. 7 και Εικ. 16-19) η περιεκτικότητα σε χαλαζία, μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά και πλαγιόκλαστο παραμένει σχεδόν σταθερή. Ο αραγωνίτης και ο ασβεστίτης αποτελούν κύριες ορυκτολογικές φάσεις των μιγμάτων. Ο ανυδρίτης και ο γκελενίτης αποτελούν αρχικά συστατικά της ιπτάμενης τέφρας και δείχνουν να έχουν αρνητική συσχέτιση ως προς την περιεκτικότητα σε μάργα. Ο βασσανίτης σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας, ενώ καθώς μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας μειώνεται η περιεκτικότητά του. Ο ανυδρίτης μπορεί να σχηματιστεί από την αφυδάτωση της γύψου και του βασσανίτη (Megalovasilis et al. 2016).



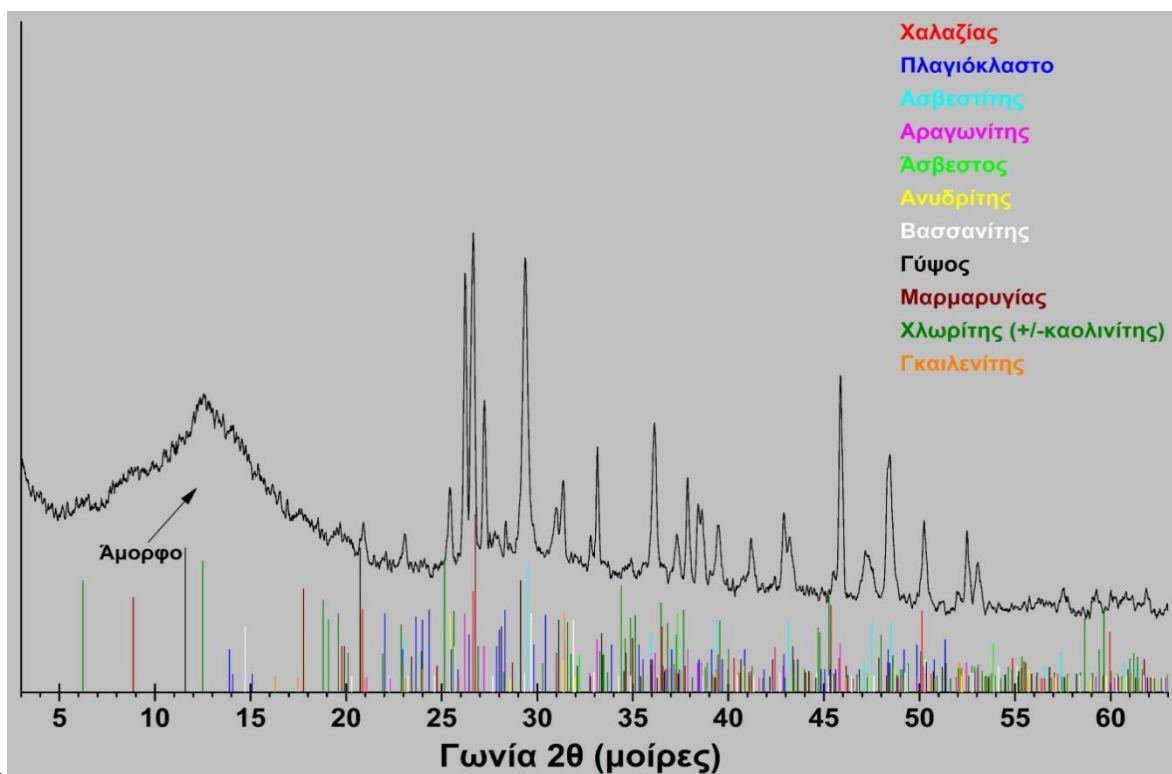
Εικόνα 15. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος ιπτάμενης τέφρας (M1) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 10.



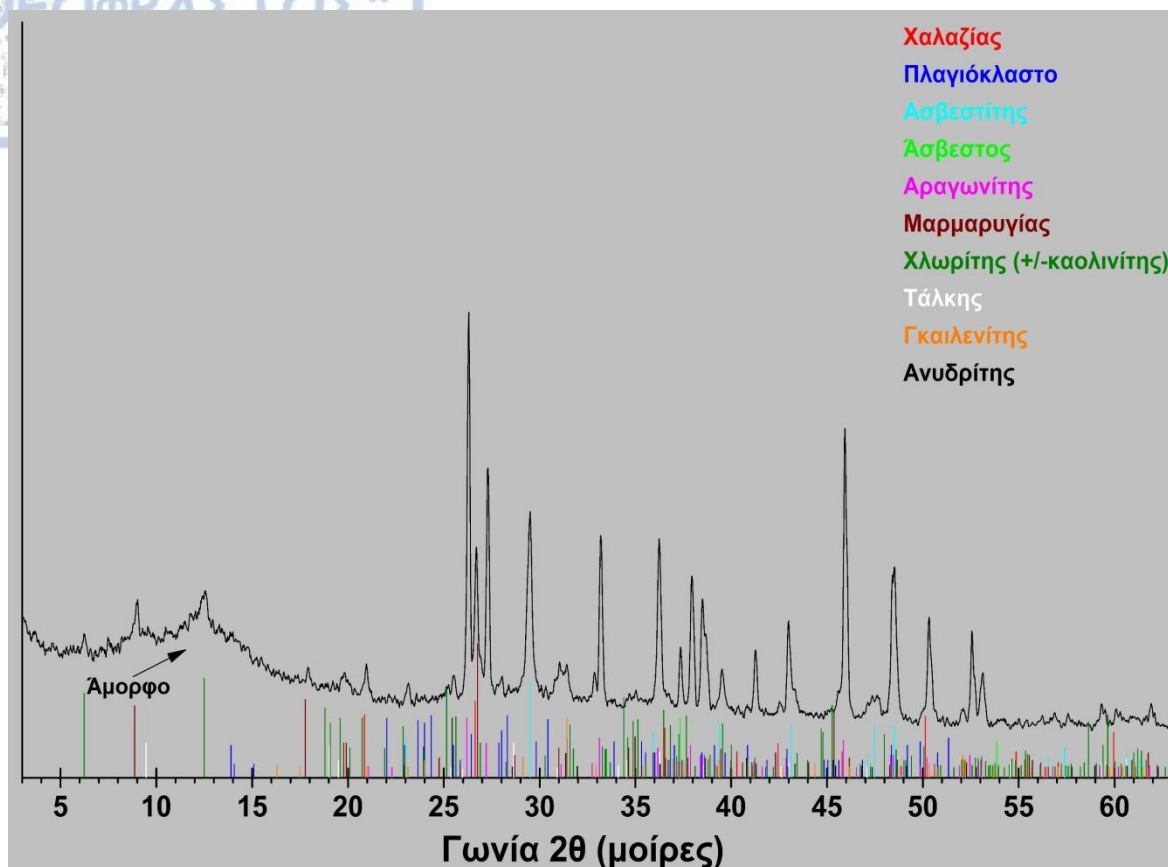
Εικόνα 16. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος μάργας (M2) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 10.



Εικόνα 17. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M3 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 10.

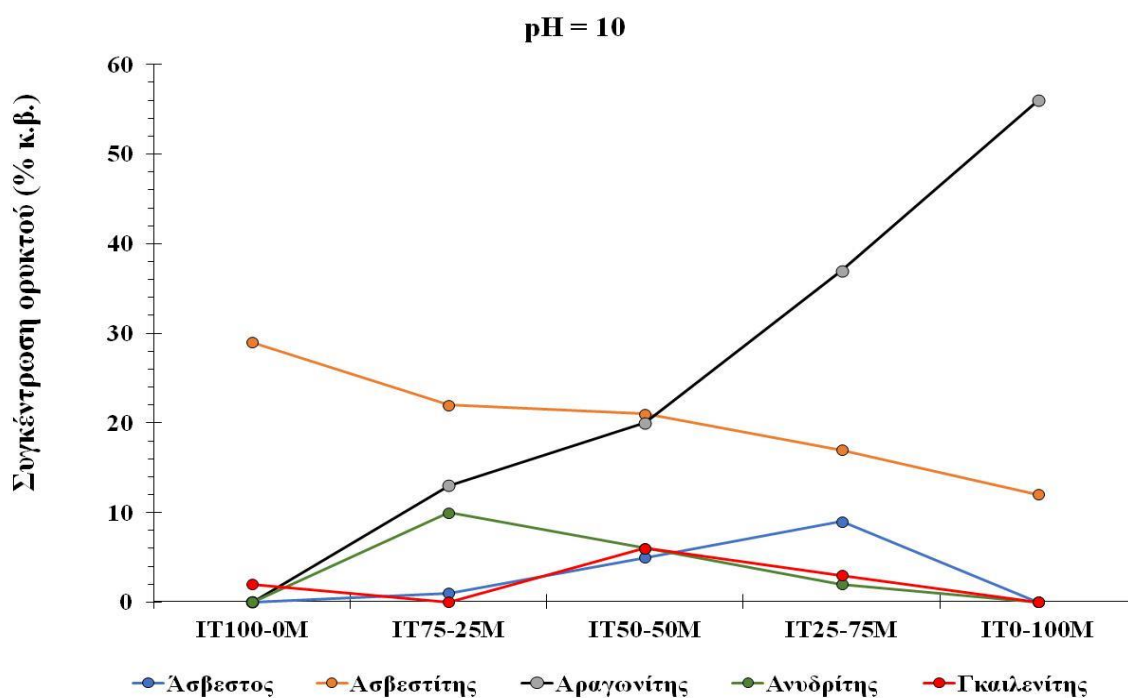


Εικόνα 18. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M4 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 10.



Εικόνα 19. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M5 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 10.

Στην Εικ. 20 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή των ποσοστών των κυριότερων ορυκτών που αναγνωρίστηκαν σε συνθήκες pH 10 για τα εξεταζόμενα μίγματα.



Εικόνα 20. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 10.

Στον Πίν. 8 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 8. Στις Εικ. 21-25 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα περιθλασιογράμματα.

Πίνακας 8. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH = 8.

	Ιπτάμενη τέφρα (M1)		Μάργα (M2)		Μίγματα *		
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	M3	M4	M5
Άσβεστος	30	-	-	-	4	-	9
Πορτλανδίτης	5	-	-	-	-	-	-
Ασβεστίτης	8	21	12	12	36	21	18
Εττρινγκίτης	-	-	-	-	-	-	-
Αραγωνίτης	-	-	47	62	-	24	40
Χλωρίτης (+/Καολινίτης)	-	-	4	3	3	3	2
Ανυδρίτης	12	11	-	-	17	6	-
Γκελενίτης	6	11	-	-	13	6	3
Χαλαζία	8	7	6	6	14	14	1
Μαρμαρυγίας + Αργιλικά ορυκτά	1	-	3	3	-	1	3
Πλαγιόκλαστο	1	3	1	-	2	3	3
Τάλκης	-	-	1	1	-	-	1
Δολομίτης	-	-	2	1	-	-	1
Αιματίτης	4	-	-	-	-	-	-
Βασσανίτης	-	4	-	-	-	-	-
Βατερίτης	-	10	-	-	-	-	-
Άμορφο υλικό	25	33	24	13	10	24	19
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

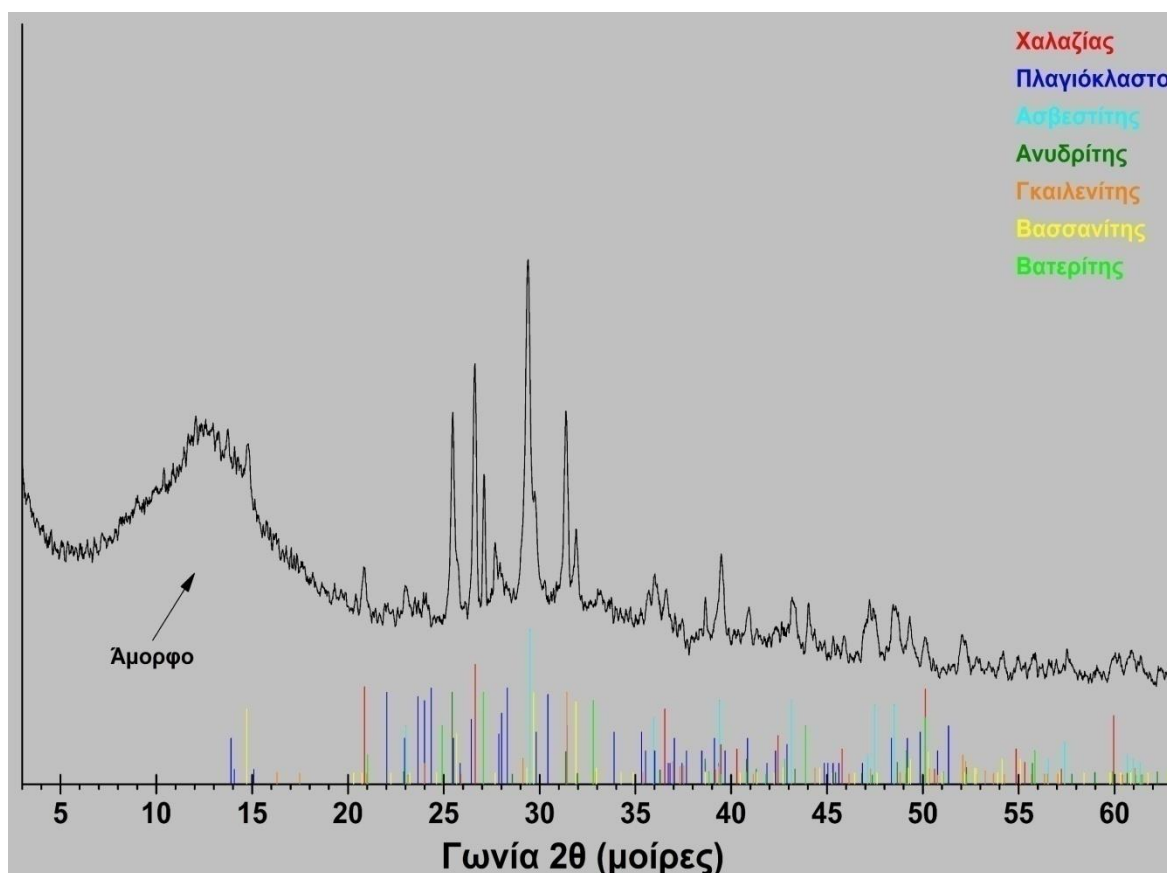
*M3 = 75% IT-25% M, M4 = 50% IT-50% M, M5 = 25% IT-75% M

Σύμφωνα με τον Πίν.8 και την Εικ. 21 το στερεό δείγμα της εκπλυνόμενης ιπτάμενης τέφρας σε pH 8, αποτελείται από άμορφο υλικό 33% κ.β., ασβεστίτη 21% κ.β., ανυδρίτη 11% κ.β., γκαϊλενίτη 11% κ.β., βατερίτη 10 κ.β, χαλαζία 7% κ.β., βασσανίτη 4% κ.β. και πλαγιόκλαστο 3% κ.β. Ο βατερίτης, αλλά και ο βασσανίτης σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας. Οι λοιπές ορυκτολογικές φάσεις αποτελούν αρχικά συστατικά της ιπτάμενης τέφρας, ενώ το ποσοστό συμμετοχής του άμορφου υλικού αυξάνεται μετά την ενυδάτωση της. Το ανθρακικό ασβέστιο έχει τρεις κρυσταλλικές μορφές, τον ασβεστίτη, τον αραγωνίτη και τον βατερίτη. Σύμφωνα με τους Chen et al. (1997) το pH είναι ο κυριότερος παράγοντας στο σχηματισμό των πολύμορφων του ανθρακικού ασβεστίου, με το σχηματισμό του βατερίτη να ευνοείται σε τιμές pH ≥ 8 . Αντίθετα, οι Spanos et al. (1998) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το pH δεν έχει καμία επίδραση στο σχηματισμού του

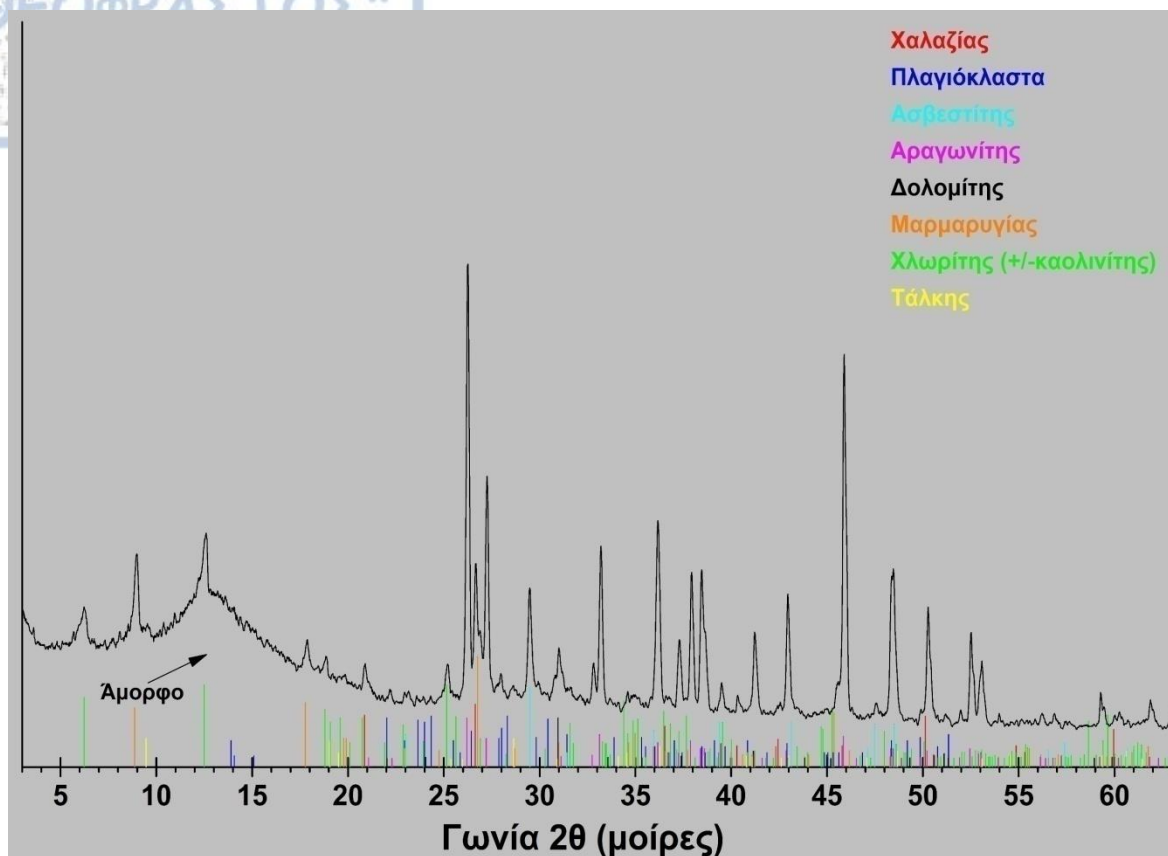
βατερίτη και του ασβεστίτη.

Όσον αφορά το δείγμα της μάργας μετά την έκπλυση (Πίν. 8 και Εικ.22) περιέχει αραγωνίτη 62% κ.β., άμορφο υλικό 13% κ.β., ασβεστίτη 12% κ.β., χαλαζία 6% κ.β., γλωρίτη (+/-καολινίτη) 3% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., τάλκη 1% κ.β. και δολομίτη 1% κ.β.. Όλες οι κρυσταλλικές φάσεις αποτελούν αρχικά συστατικά της μάργας. Το άμορφο υλικό μειώνεται σημαντικά.

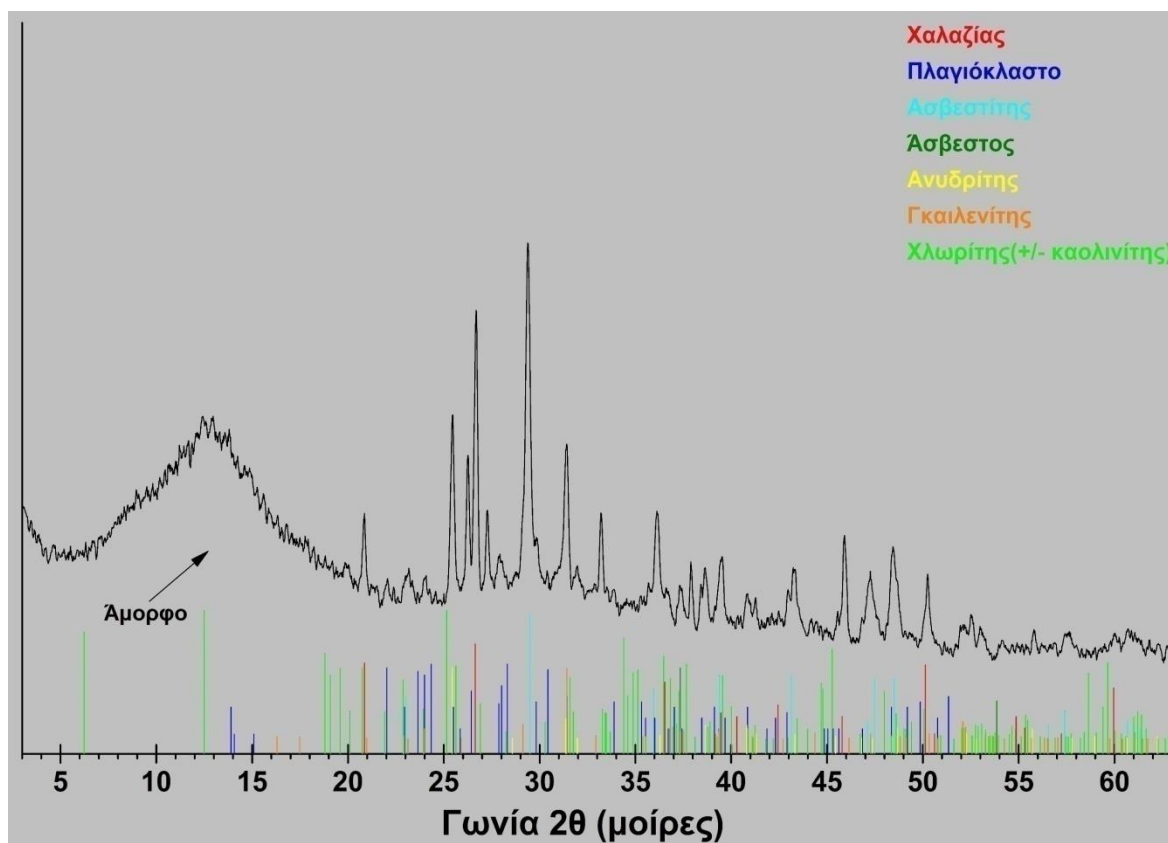
Σύμφωνα με τον Πίν. 8 και τις Εικ. 23-25 και όσον αφορά τα μίγματα M3-M5, ορισμένες ορυκτολογικές φάσεις, όπως του ασβεστίτη, των μαρμαρυγιών + αργιλικών ορυκτών και του πλαγιόκλαστου μένουν σχεδόν αμετάβλητες καθώς αυξάνεται το ποσοστό συμμετοχής της μάργας σε αυτά. Στον αραγωνίτη η περιεκτικότητα αυξάνεται παράλληλα με την περιεκτικότητα της μάργας. Αντίθετα, ο ανυδρίτης, ο γκελενίτης και ο χαλαζίας παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση ως προς τη μάργα. Ο ανυδρίτης και ο γκελενίτης αποτελούν κρυσταλλικές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας που παρατηρούνται τόσο στο αρχικό υλικό, όσο και στα προϊόντα ενυδάτωσής της.



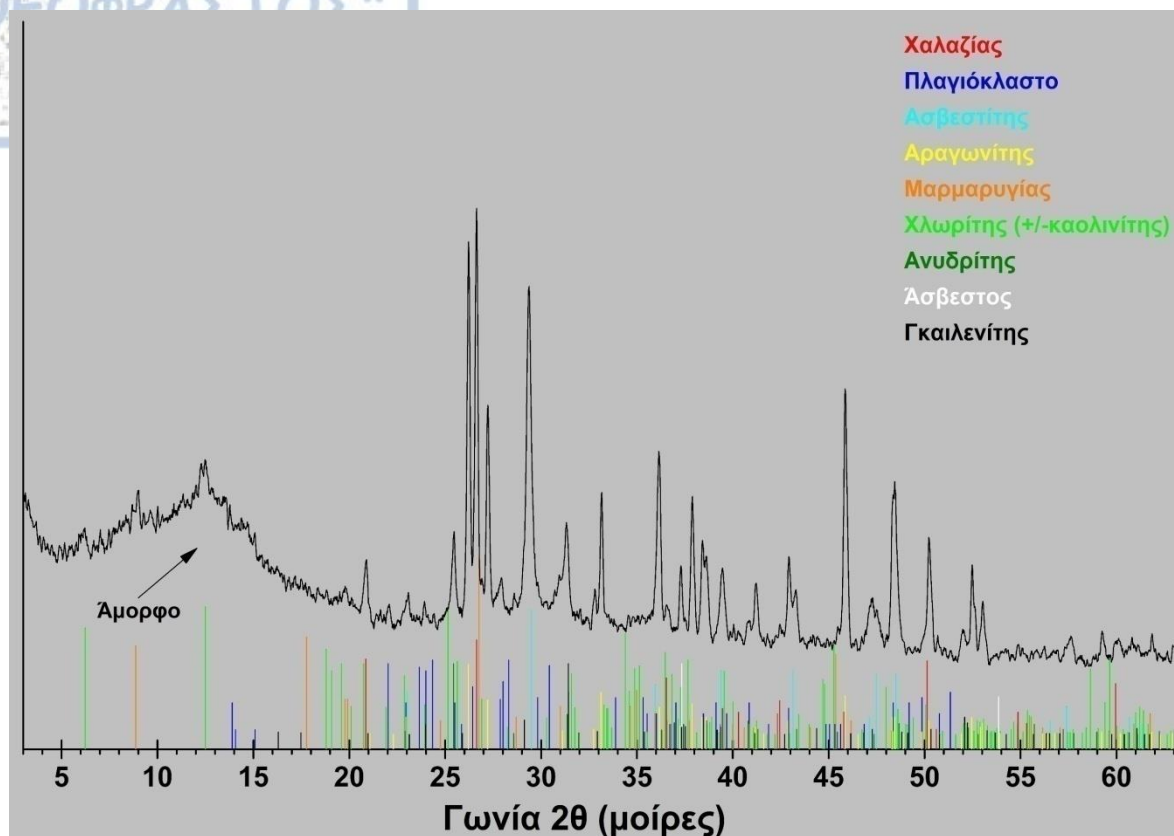
Εικόνα 21. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος ιπτάμενης τέφρας (M1) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 8.



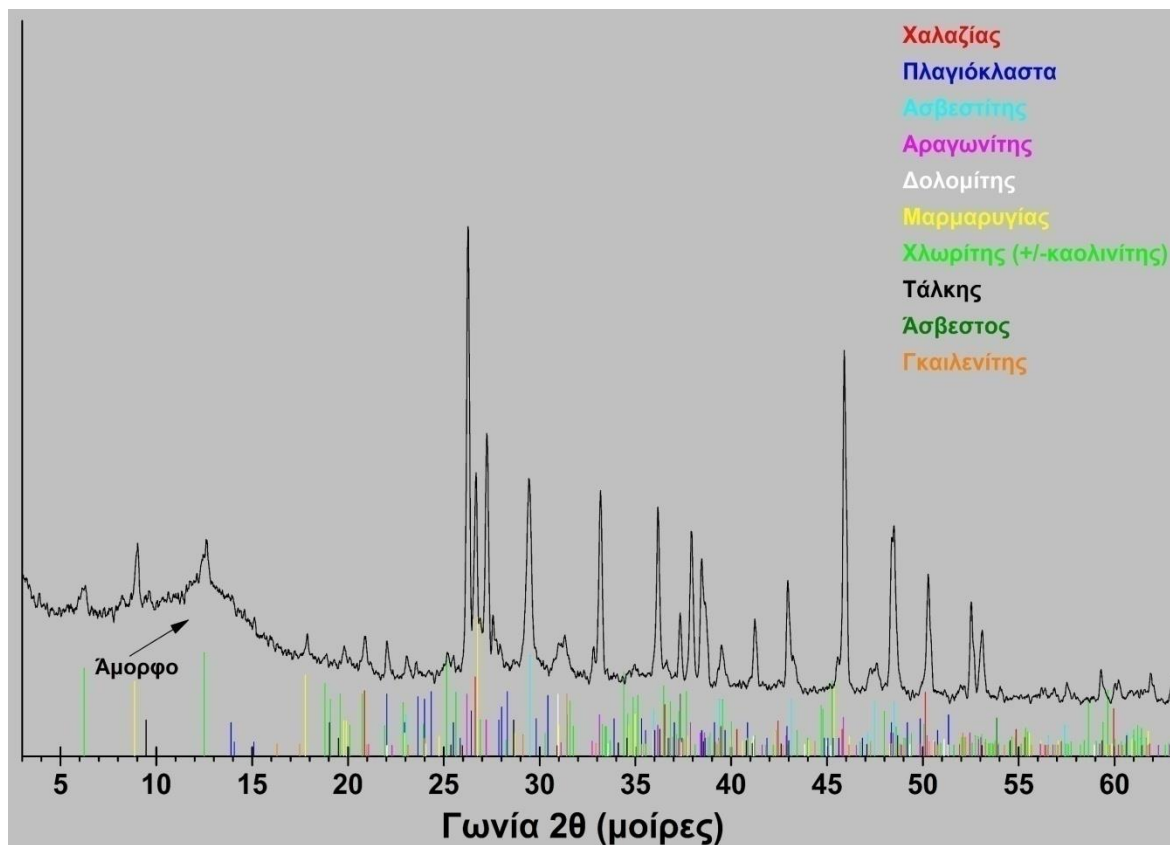
Εικόνα 22. . Περιθλασιόγραμμα του δείγματος μάργας (M2) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 8.



Εικόνα 23.. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M3 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 8.

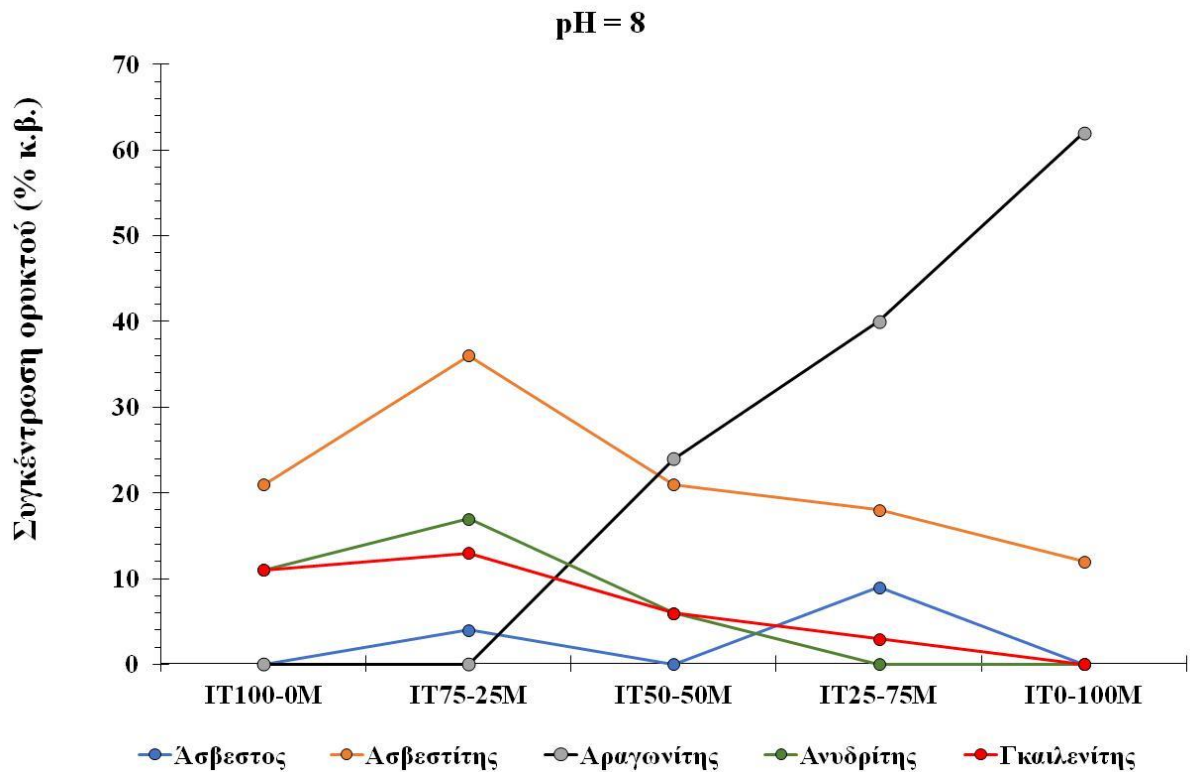


Εικόνα 24. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M4 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 8.



Εικόνα 25. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M5 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 8.

Στην Εικ. 26 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή των ποσοστών των κυριότερων ορυκτών που αναγνωρίστηκαν σε συνθήκες pH 8 για τα εξεταζόμενα μίγματα.



Εικόνα 26. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 8.

Στον Πίν. 9 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 6. Στις Εικ. 27-31 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα περιθλασιογράμματα.

Όπως προκύπτει από τον Πίν. 9 σε τιμές pH 6 παρατηρούνται μικρές μεταβολές στη σύσταση των ορυκτών τόσο της ιπτάμενης τέφρας και μάργας, όσο και στα μίγματα αυτών. Μετά την έκπλυση, η ιπτάμενη τέφρα (Πίν. 9 και Εικ. 27) περιέχει άμορφο υλικό 30% κ.β., ασβεστίτη 26% κ.β, ανυδρίτη 15% κ.β., γκαϊλενίτη 12% κ.β., χαλαζία 10% κ.β., άσβεστο 2%κ.β, πλαγιόκλαστο 2% κ.β. και βασσανίτη 2% κ.β.. Κατά την ενυδάτωση της τέφρας σχηματίζεται ο βασσανίτης. Το άμορφο υλικό μένει σχεδόν αμετάβλητο, ενώ οι υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις αποτελούν αρχικά συστατικά της ιπτάμενης τέφρας.

Η εκπλυμένη μάργα (Πίν. 9 και Εικ. 28) σε τιμές pH 6 περιέχει αραγωνίτη 44% κ.β., άμορφο υλικό 16% κ.β., ασβεστίτη 14% κ.β., χαλαζία 7% κ.β., μαρμαρυγία + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., χλωρίτη (+/-καολινίτη) 3% κ.β., δολομίτη 1% κ.β., τάλκη 1% κ.β. και

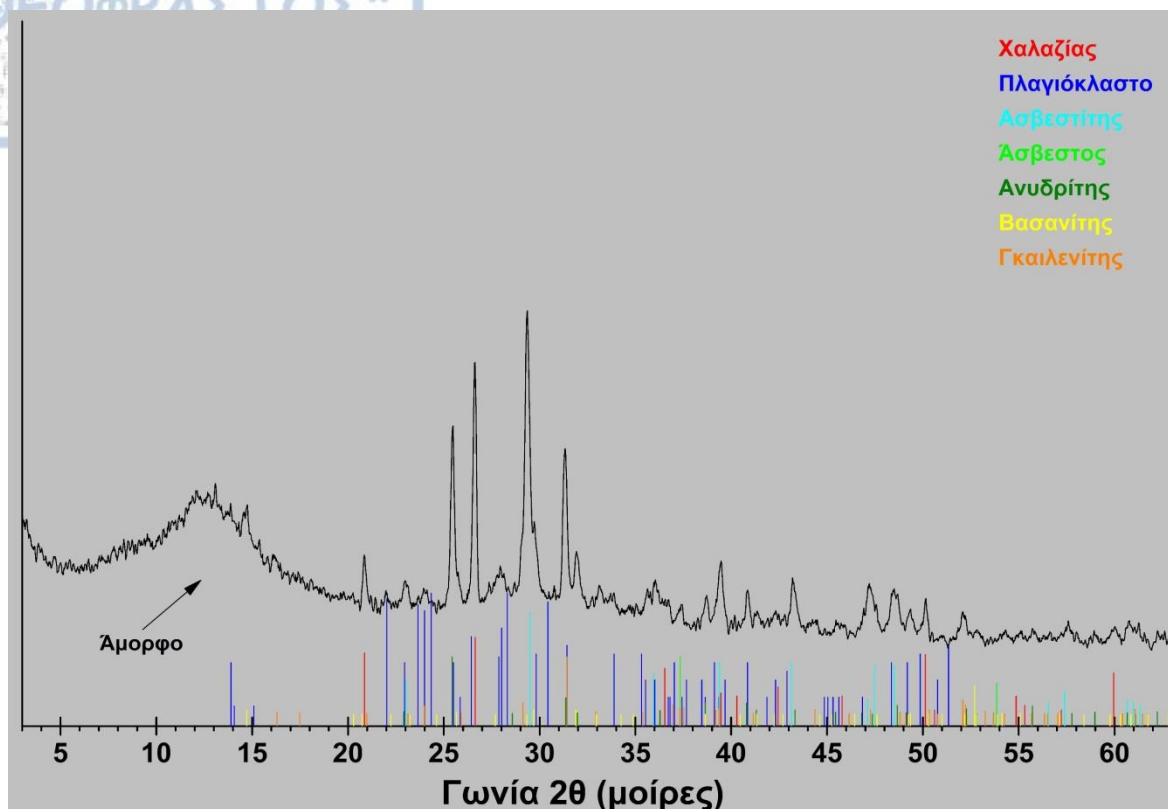
πλαγιόκλαστο 1% κ.β. Μετά την έκπλυση σε pH 6, στο δείγμα της μάργας δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στη σύσταση των ορυκτών της.

Πίνακας 9. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, μάργας και των μιγμάτων τους πριν και μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH = 6.

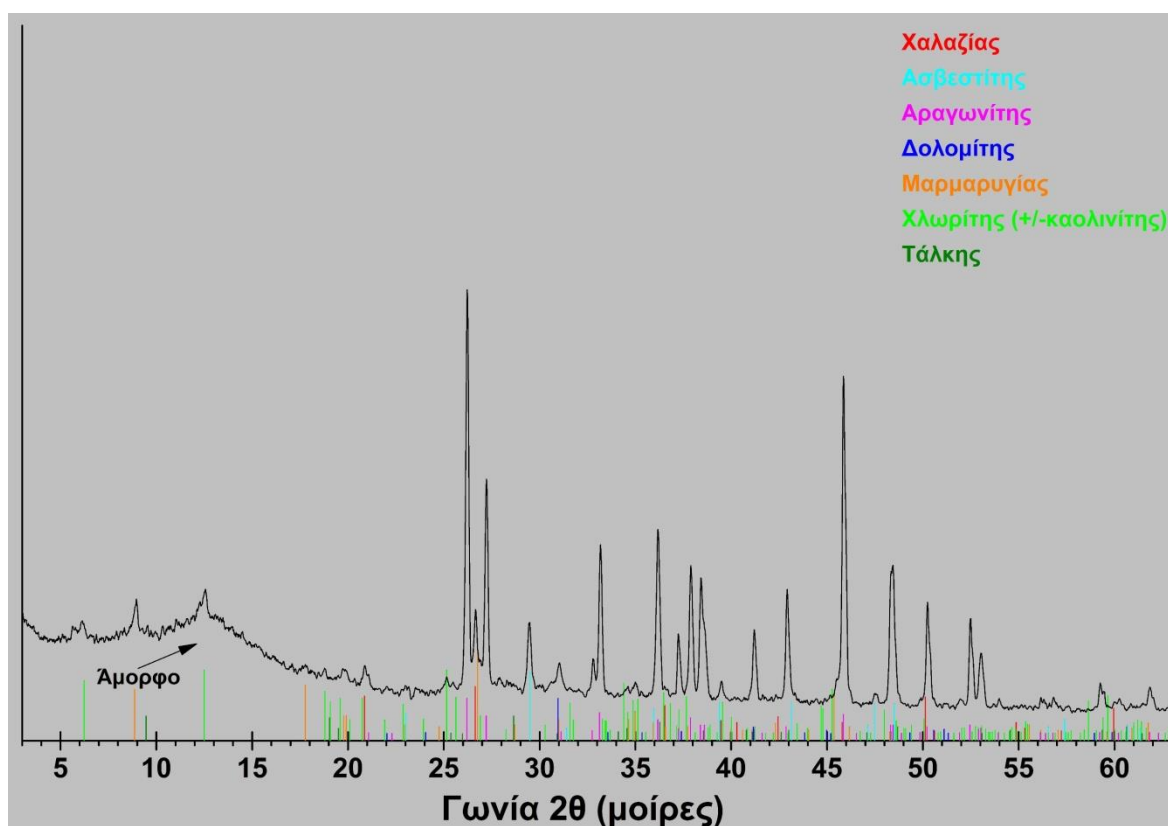
	Ιπτάμενη τέφρα (M1)		Μάργα (M2)		Μίγματα *		
	Πριν	Μετά	Πριν	Μετά	M3	M4	M5
Άσβεστος	30	2	-	-	3	5	6
Πορτλανδίτης	5	-	-	-	-	-	-
Άσβεστίτης	8	26	12	13	28	21	18
Εττρινγκίτης	-	-	-	-	-	-	-
Αραγωνίτης	-	-	47	43	10	24	30
Χλωρίτης (+/Καολινίτης)	-	-	4	3	3	3	4
Ανυδρίτης	12	15	-	-	16	6	1
Γκελενίτης	6	12	-	-	2	-	2
Χαλαζίας	8	10	6	7	18	11	7
Μαρμαρυγίας + Αργιλικά ορυκτά	1	-	3	4	-	1	2
Πλαγιόκλαστο	1	2	1	1	2	3	-
Τάλκης	-	-	1	1	-	-	2
Δολομίτης	-	-	2	1	-	-	1
Αιματίτης	4	-	-	-	-	-	-
Βασσανίτης	-	2	-	-	-	-	-
Άμορφο υλικό	25	30	24	16	21	26	26
Σύνολο	100	100	100	100	100	100	100

*M3 = 75% IT-25% M, M4 = 50% IT-50% M, M5 = 25% IT-75% M

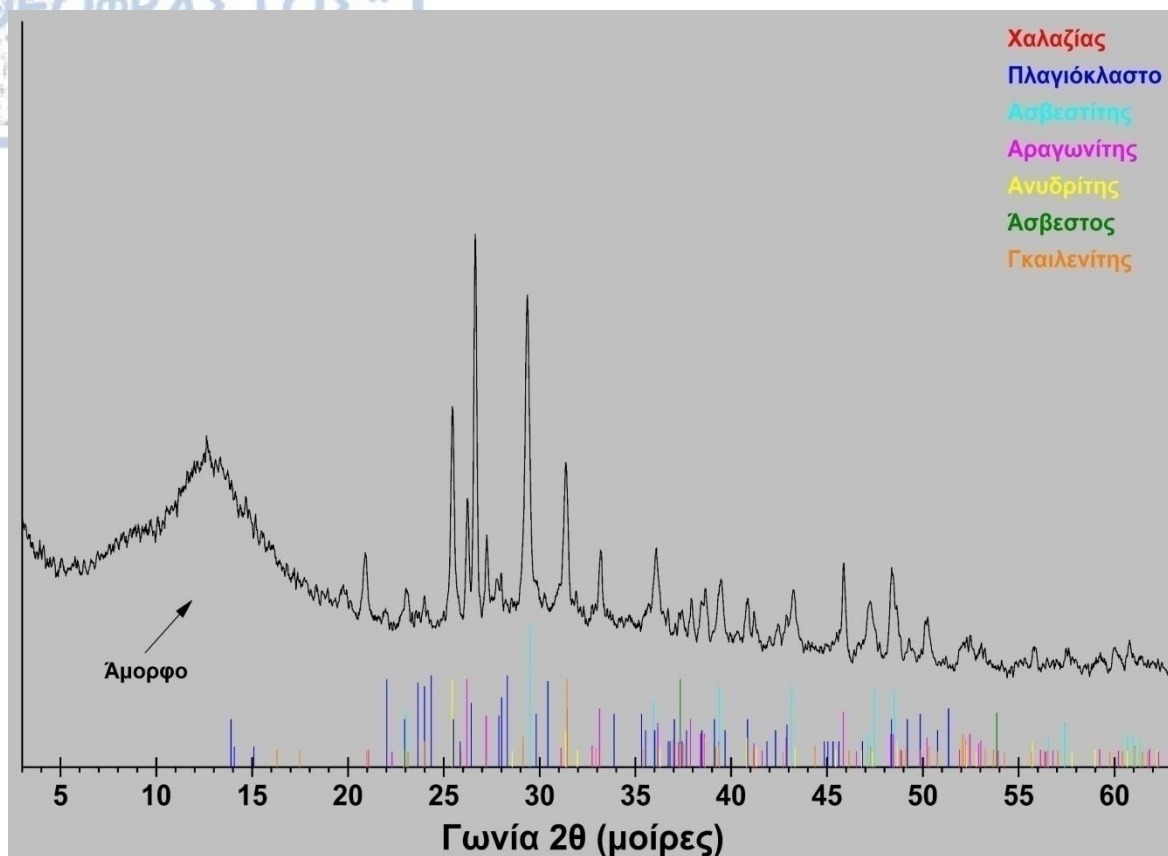
Τέλος, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των μιγμάτων σε μάργα (Πίν. 9) διαπιστώνεται ότι οι ορυκτολογικές φάσεις των μαρμαρυγιών + αργιλικών ορυκτών και του πλαγιόκλαστου παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτες. Ο αραγωνίτης και ο ασβεστίτης (Εικ. 32) αποτελούν κύριες ορυκτολογικές φάσεις των μιγμάτων. Παρατηρείται θετική συσχέτιση της περιεκτικότητας του μίγματος σε μάργα και χλωρίτη (+/- καολινίτη). Ο γκελενίτης, ο ανυδρίτης και ο χαλαζίας αποτελούν ορυκτές φάσεις της ιπτάμενης τέφρας πριν αλλά και μετά την ενυδάτωσή της. Καθώς το ποσοστό της μάργας αυξάνεται, η περιεκτικότητα σε γκαϊλενίτη, ανυδρίτη και χαλαζία μειώνεται.



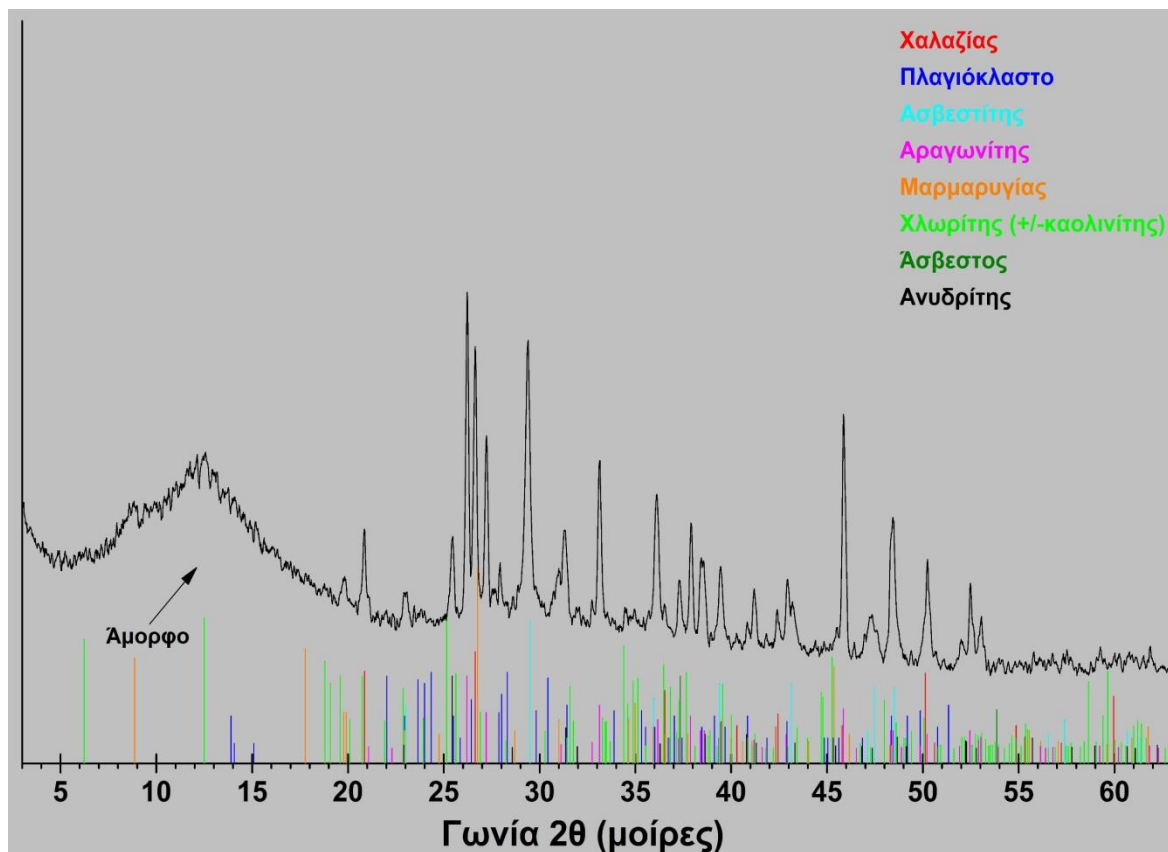
Εικόνα 27. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος ιπτάμενης τέφρας (M1) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 6.



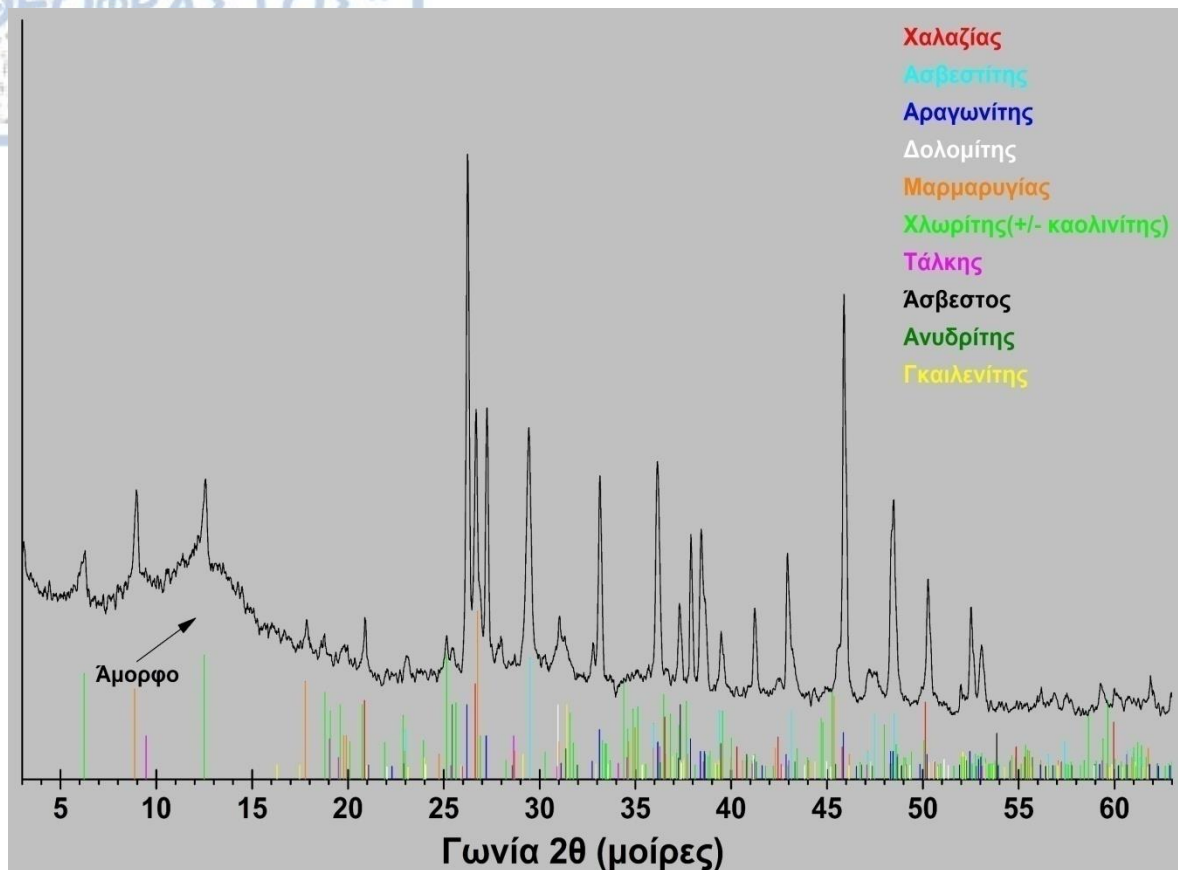
Εικόνα 28. Περιθλασιόγραμμα του δείγματος μάργας (M2) μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 6.



Εικόνα 29. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M3 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 6.

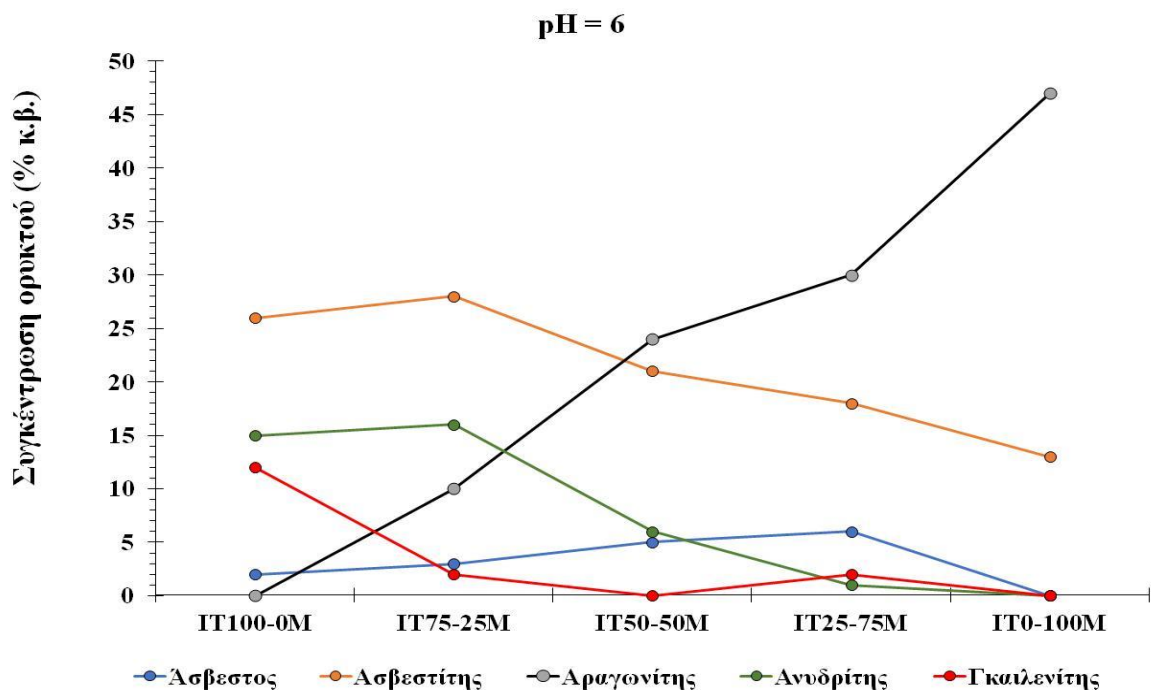


Εικόνα 30. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M4 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 6.



Εικόνα 31. Περιθλασιόγραμμα του μίγματος M5 μετά τα πειράματα έκπλυσης σε pH 6.

Στην Εικ. 32 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή των ποσοστών των κυριότερων ορυκτών που αναγνωρίστηκαν σε συνθήκες pH 6 για τα εξεταζόμενα μίγματα.



Εικόνα 32. Μεταβολή της συγκέντρωσης των κύριων ορυκτολογικών φάσεων των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 6

3.2 Χημική σύσταση

Οι φυσικές διεργασίες καθώς και οι ανθρώπινες δραστηριότητες αποτελούν τους κυριότερους παράγοντες εμπλουτισμού της ιπτάμενης τέφρας και μάργας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Το μεγαλύτερο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας αποτίθεται σχετικά κοντά στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και ως εκ τούτου τα εδάφη και τα νερά γύρω από αυτές τις θέσεις θα μπορούσαν να εμπλουτιστούν σε στοιχεία που βρίσκονται με αυξημένες συγκεντρώσεις στην ιπτάμενη τέφρα. Η γεωχημική μελέτη της συγκέντρωσης αυτών των στοιχείων στα εξεταζόμενα δείγματα πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό του συντελεστή ρύπανσης κάθε οξειδίου κύριου στοιχείου (Mason & Moore 1982, Krauskopf & Bird 1995) και ιχνοστοιχείου (Kabata-Pendias 2011) ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού (Turekian & Wedepohl, 1961). Σύμφωνα με τον Håkanson (1980), οι τιμές του συντελεστή ρύπανσης διαχωρίζονται ως εξής: <1 πτωχευμένο δείγμα, 1-3 μέτρια επιβαρυνμένο δείγμα, 3-6 σημαντικά επιβαρυνμένο δείγμα και >6 πολύ επιβαρυνμένο δείγμα.

3.2.1 Κύρια στοιχεία

Οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων στα αρχικά δείγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας, καθώς και οι συντελεστές ρύπανσης, δίνονται στον Πίν. 10. Το αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας αποτελείται κυρίως από CaO (37,16% κ.β.), SiO_2 (23,01% κ.β.) και Al_2O_3 (9,53% κ.β.) και σε μικρότερες ποσότητες από Fe_2O_3 (3,88% κ.β.), MgO (3,11% κ.β.) και SO_3 (2,46% κ.β.). Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία μετρήθηκαν σε ποσοστά <1% κ.β. (TiO_2 , MnO , Na_2O , K_2O και P_2O_5), ενώ η απώλεια πύρωσης υπολογίστηκε σε 14,96% κ.β.

Η εξεταζόμενη ιπτάμενη τέφρα εμφανίζεται πολύ επιβαρυνμένη ως προς το CaO ($\Sigma\text{IT} = 6,76$). Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 (2000) η ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου χαρακτηρίζεται ως ασβεστιτική τέφρα. Η διάβρωση των ανθρακικών πετρωμάτων περιμετρικά της λεκάνης της Πτολεμαΐδας, αποτελεί την κυριότερη φυσική πηγή εμπλουτισμού της τέφρας σε CaO . Συγκεκριμένα, συμβάλουν σε αυτόν τον εμπλουτισμό τόσο οι ανόργανες προσμίξεις που περιέχονται στον εξορυσσόμενο λιγνίτη, όσο και οι ενδιάμεσες στείρες στρώσεις μάργας που συνεξορυσσούνται και καίγονται με τον λιγνίτη. Εκτός του CaO , το εξεταζόμενο δείγμα είναι σημαντικά επιβαρυνμένο σε SO_3 ($\Sigma\text{IT} = 4,10$) και μέτρια επιβαρυνμένο P_2O_5 ($\Sigma\text{IT} = 1,33$), στοιχεία που συνδέονται με το οργανικό υλικό, άρα περιέχονται στον εξορυσσόμενο λιγνίτη. Τέλος, ο μέτριος εμπλουτισμός σε MgO ($\Sigma\text{IT} = 1,00$) οφείλεται στη διάβρωση των οφιολιθικών σχηματισμών πέριξ της λεκάνης της Πτολεμαΐδας που έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση υπερβασικού υλικού στις ενστρώσεις που εναλλάσσονται με τα λιγνιτικά στρώματα. Δεν αποκλείεται και η παρουσία ανόργανων

συστατικών λιθογενούς προέλευσης, πλούσια σε Ca και Mg, εντός των στρωμάτων του λιγνίτη.

Πίνακας 10. Περιεκτικότητα κύριων στοιχείων (% κ.β.) και συντελεστές ρύπανσης των οξειδίων των κύριων στοιχείων των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (I.T.) και μάργας (M).

Οξείδιο	Ο.Α.(%)	Περιεκτικότητα (% κ.β.)			Συντελεστές Ρύπανσης	
		I.T.	M	Η.Φ.	ΣΙΤ	ΣΜ
SiO ₂	0,01	23,01	14,86	60,20	0,38	0,25
TiO ₂	0,005	0,45	0,18	0,70	0,64	0,26
Al ₂ O ₃	0,01	9,53	5,09	15,20	0,63	0,33
Fe ₂ O ₃	0,01	3,88	1,89	6,70	0,58	0,28
MnO	0,01	0,04	0,03	0,10	0,40	0,30
MgO	0,01	3,11	1,82	3,10	1,00	0,59
CaO	0,01	37,16	39,51	5,50	6,76	7,18
Na ₂ O	0,01	0,28	0,20	3,00	0,09	0,06
K ₂ O	0,01	0,65	0,53	2,90	0,22	0,18
P ₂ O ₅	0,01	0,32	0,06	0,24	1,33	0,25
SO ₃	0,001	2,46	0,13	0,60	4,10	0,22
L.O.I.	0,01	14,96	35,52			
Σύνολο		95,86	99,82			

Ο.Α.: Όριο ανίχνευσης, I.T.: Ιπτάμενη τέφρα, M: Μάργα, Η.Φ.: Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού (Mason & Moore 1982, Krauskopf & Bird 1995), ΣΙΤ: Συντελεστής Ρύπανσης Ιπτάμενη Τέφρα/Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού, ΣΜ: Συντελεστής Ρύπανσης Μάργα/Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού.

Το αρχικό δείγμα της μάργας αποτελείται κυρίως από CaO (39,51% κ.β.), SiO₂ (14,86% κ.β.) και Al₂O₃ (5,09% κ.β.) και σε μικρότερες ποσότητες από Fe₂O₃ (1,89% κ.β.) και MgO (1,82% κ.β.). Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία μετρήθηκαν σε ποσοστά <1% κ.β. (TiO₂, MnO, Na₂O, K₂O και P₂O₅), ενώ η απώλεια πύρωσης υπολογίστηκε σε 35,52% κ.β.

Η εξεταζόμενη μάργα εμφανίζεται πολύ επιβαρυνμένη ως προς το CaO (ΣΙΤ = 7,18) και πτωχευμένη σε όλα τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία. Οι Kolonos et al. (2002a) διαπίστωσαν ότι η πλειονότητα των λεπτών ενδιάμεσων στείων οριζόντων που συνεξορύσσονται με το λιγνίτη χαρακτηρίζονται ως μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι.

3.2.2. Ιχνοστοιχεία

Οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων για τα αρχικά δείγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας, όπως και οι συντελεστές ρύπανσης, παρουσιάζονται στον Πίν. 11.

Εξετάζοντας το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας διαπιστώθηκε ότι μεταξύ των ιχνοστοιχείων, είναι πολύ επιβαρυνμένο ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού στα ιχνοστοιχεία Br (ΣΙΤ = 9,00), Cd ΣΙΤ = 7,00), Ni (ΣΙΤ = 8,45), Sb (ΣΙΤ = 8,75) και U (ΣΙΤ = 15,70). Για τα ιχνοστοιχεία Mo (ΣΙΤ = 3,33) και W (ΣΙΤ = 3,33) η εξεταζόμενη ιπτάμενη τέφρα είναι

σημαντικά επιβαρυνμένη, ενώ για όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία είναι πτωχευμένη έως μέτρια επιβαρυνμένη.

Πίνακας 11. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (ppm) και συντελεστές ρύπανσης για τα αρχικά δείγματα ιπτάμενης τέφρας (I.T.) και μάργας (M).

Στοιχείο	O.A.	I.T.	M	HΦ	ΣΙΤ	ΣΜ
Au (ppb)	5	<5	<5	4	-	-
Ag	0,5	<0,5	<0,5	0,06	-	-
As	2	22	<2	108	0,20	-
Ba	3	253	151	400	0,63	0,38
Be	1	<2	<1	3	-	-
Bi	2	<2	<2	0,2	-	-
Br	1	18	<1	2	9,00	-
Cd	0,5	0,7	<0,5	0,1	7,00	-
Co	1	17	14	10	1,70	1,40
Cr	1	258	222	100	2,58	2,22
Cs	0,5	6,9	3,1	3	2,30	1,03
Cu	1	29	16	55	0,53	0,29
Hf	0,5	2,9	2	3	1,00	0,66
Hg	1	<1	<1	0,07	-	-
Ir (ppb)	5	<5	<5	0,1	-	-
Mo	2	5	<2	1,5	3,33	-
Ni	1	169	121	20	8,45	6,05
Pb	5	17	4	15	1,13	0,27
Rb	20	35	49	90	0,39	0,54
Sb	0,2	1,75	<0,2	0,2	8,75	-
Sc	0,1	9,8	5,8	11	0,89	0,53
Se	3	<3	<3	0,05	-	-
Sr	2	332	780	375	0,89	2,08
Ta	1	<1	<1	2	-	-
Th	0,5	9,3	5,6	7,2	1,29	0,77
U	0,5	31,4	2,1	2	15,70	1,05
V	5	142	53	135	1,05	0,39
W	3	5	<3	1,5	3,33	-
Y	1	18	7	33	0,55	0,21
Zn	1	54	38	70	0,77	0,54
Zr	2	114	49	165	0,69	0,30
La	0,2	30,4	13	30	1,10	0,43
Ce	3	61	18	60	1,02	0,30
Nd	5	26	<5	28	0,93	-
Sm	0,1	4,2	2,1	4,7	0,89	0,45
Eu	0,1	0,9	0,1	1,2	0,75	0,08
Tb	0,5	<0,5	<0,5	0,6	-	-
Lu	0,05	<0,05	0,06	0,3	-	0,20

O.A.: Όριο ανίχνευσης, I.T.: Ιπτάμενη τέφρα, M: Μάργα, H.Φ.: Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού (Mason & Moore 1982, Krauskopf & Bird 1995), ΣΙΤ: Συντελεστής Ρύπανσης Ιπτάμενη Τέφρα/Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού, ΣΜ: Συντελεστής Ρύπανσης Μάργα/Μέση Σύσταση Ηπειρωτικού Φλοιού.

Η υψηλή επιβάρυνση της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου σε διάφορα ιχνοστοιχεία έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Filippidis & Georgakopoulos 1992, Georgakopoulos et al. 1992, 1996, Φιλίππιδης κ.ά. 1997, Filippidis et al. 1997, Μουχτάρης κ.ά. 1999, 2000, Iordanidis et al. 2001a,b, Kazakis et al. 2017, 2018). Η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται όχι μόνο από τις ανόργανες προσμείξεις που περιλαμβάνονται στον λιγνίτη, αλλά και από τα ενδιάμεσα στείρα στρώματα που συνεξορύσσονται με αυτόν (Kolovos et. al 2002a-c). Οι Adamidou et. al. (2007) διαπίστωσαν ότι μεταξύ των διαφόρων ιχνοστοιχείων, το Ni και το Cr βρίσκονται σε αφθονία είτε στα λιγνιτικά αποθέματα είτε μέσα στη τέφρα. Οι μελέτες των Kazakis et al. (2017, 2018) έδειξαν ότι η υψηλή συγκέντρωση Cr και Ni στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα γύρω από την περιοχή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία της διασκορπισμένης ιπτάμενης τέφρας, αλλά και στο κλαστικό υλικό υπερβασικής σύστασης που διαβρώνεται και συναποτίθεται εντός του λιγνίτη ή/και σε ξεχωριστά στρώματα, κυρίως μαργαϊκής σύστασης, τα οποία συνεξορύσσονται από το ορυχείο του Νοτίου Πεδίου και καίγονται με τον λιγνίτη, εμπλουτίζοντας έτσι την ιπτάμενη τέφρα σε επικίνδυνα συστατικά. Από τα κύρια συστατικά του λιγνίτη, το Ni έχει ανόργανη συγγένεια με τον άνθρακα, ενώ το Sb οργανική. Επίσης, κατά τη καύση του λιγνίτη ο Hg απελευθερώνεται ως πτητικό συστατικό. Η παρουσία των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων δε θεωρείται επικίνδυνη, καθώς παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή ρύπανσης.

Το δείγμα της μάργας είναι πολύ επιβαρυνμένο ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε Ni ($\Sigma IT = 6,05$) και για τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία πτωχευμένο έως μέτρια επιβαρυνμένο. Σύμφωνα με τους Σαχανίδης κ.ά (2001) δείγματα μάργας από τα ορυχεία Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου εμφανίζουν αρκετά χαμηλό συντελεστή εμπλουτισμού για τα περισσότερα ιχνοστοιχεία και είναι ελαφρά εμπλουτισμένα ως προς τον Pb.

3.3 Πειράματα έκπλυσης (EN-12457)

Από τη μελέτη των δοκιμών έκπλυσης EN-12457 (2003) σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, μάργας και μιγμάτων αυτών εκτιμάται η αποδέσμευση των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Πιο αναλυτικά, οι χημικές αναλύσεις των υγρών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων έδειξαν την ότι από τα κύρια στοιχεία αποδεσμεύονται τα Na, K, Mg και Ca και από τα ιχνοστοιχεία τα Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, και Zn. Στους Πίνακες 12-20 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των ρευστών έκπλυσης υπό διαφορετικές συνθήκες pH.

Οι Hansen and Fisher (1980) διαπίστωσαν ότι η έκπλυση των στοιχείων επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους όπως είναι η αρχική συγκέντρωση των στοιχείων, η κατανομή των στοιχείων στη δομή της τέφρας, η ενσωμάτωση στοιχείων σε δευτερογενής δομές, ενώ ο

σημαντικότερος παράγοντας αποτελεί το pH της έκπλυσης (Cetin et al. 2015). Οι de Groot et al. (1989) διαπίστωσαν ότι η κινητικότητα των στοιχείων μέσα σε ένα υδάτινο περιβάλλον επηρεάζεται σημαντικά από τις επικρατούσες συνθήκες pH. Η συγκέντρωση Ca και S στην ιπτάμενη τέφρα, καθώς και η ύπαρξη αλκαλικών γαιών όπως το Mg ή άλλων αλκαλίων (Ward et al. 2009), ελέγχουν το pH του συστήματος ιπτάμενης τέφρας και νερού το οποίο μεταβάλλεται με το πέρασμα του χρόνου (Querol et al. 2001). Γενικά, η διαλυτότητα των περισσότερων ιχνοστοιχείων είναι υψηλότερη σε όξινα διαλύματα και μειώνεται σταδιακά από τα ουδέτερα προς τα αλκαλικά pH (Cetin et al. 2015, Kabata-Pendias 2011).

Οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις φάσεις με μεταβολή του pH από 6 έως 12. Η μεταβολή του pH σε συνάρτηση με τις διαφορετικές αναλογίες ιπτάμενης τέφρας-μάργας στα διάφορα μίγματα θα οδηγήσει στην πλήρη αξιολόγηση της συμπεριφοράς αποδέσμευσης των συστατικών των εξεταζόμενων μιγμάτων.

Το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (M1) κατά την ενυδάτωσή του με απιονισμένο νερό δίνει τιμή pH 12,5. Παρόμοιες τιμές pH έχουν παρατηρηθεί σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και σε προγενέστερες μελέτες των Querol et al. (2000), Georgakopoulos et al. (2002 a,b) και Moreno et al. (2005). Σύμφωνα με τους Querol et al. (2000), Kim (2006), Dutta et al. (2009), η μεταβολή του pH εξαρτάται από την ποσότητα, καθώς και την δραστικότητα του οξειδίου του ασβεστίου. Συνεπώς, η ύπαρξη της ασβέστου και του πορτλανδίτη ελέγχει το pH των πειραμάτων έκπλυσης με αποτέλεσμα να αποτελεί σημαντική παράμετρος για την κινητικότητα των διαφόρων στοιχείων στην υγρή φάση. Στο ανάλογο πείραμα το δείγμα της μάργας (M2) έδωσε τιμή pH 8,7.

3.3.1. Επίδραση των μιγμάτων στην έκπλυση

Η κινητικότητα ορισμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στην υγρή φάση των εξεταζόμενων μιγμάτων μετά τα πειράματα έκπλυσης εμφανίζει ορισμένες ιδιαιτερότητες. Στον Πίν. 12 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε συνθήκες pH 12, ενώ στις Εικ. 33 & 34 παρουσιάζεται η μεταβολή ορισμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με το ποσοστό συμμετοχής της των δύο συστατικών των μιγμάτων.

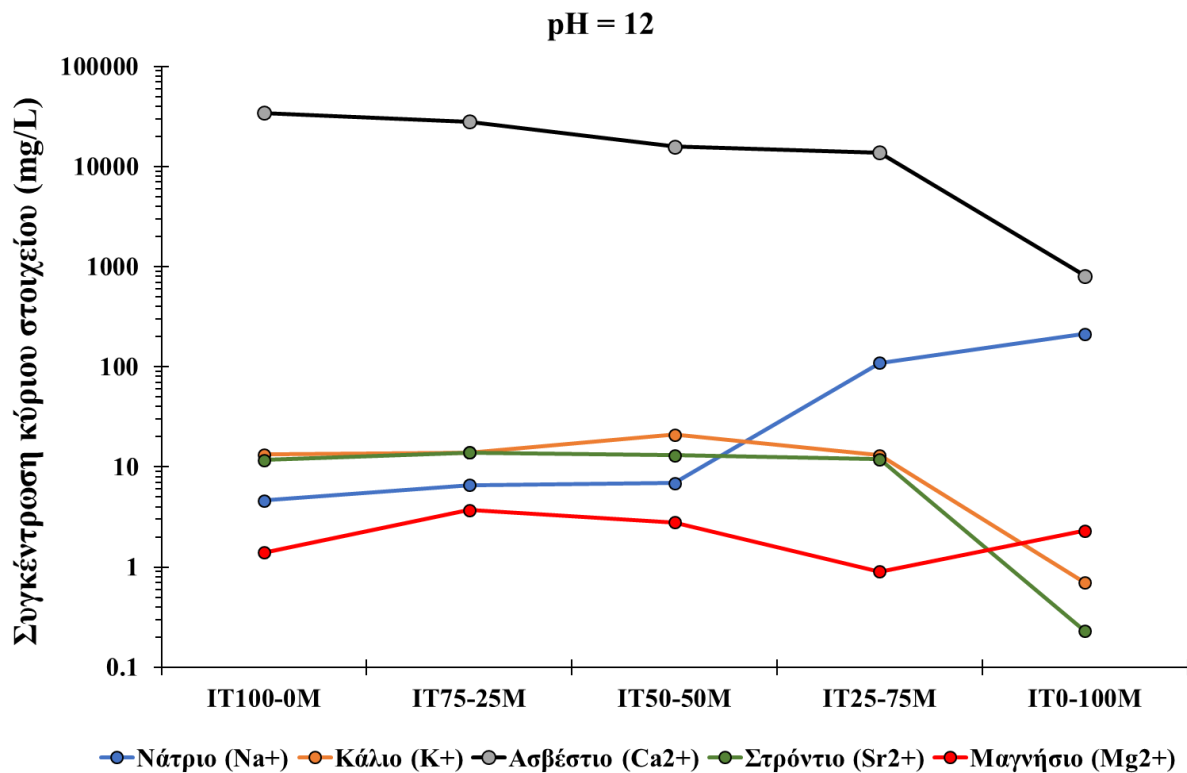
Όπως προκύπτει από τον Πίν. 12 η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 12 και όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία διαπιστώθηκε ότι αποβάλλει στην υγρή φάση 34225 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κάλιο (13,3 mg/L), στρόντιο (11,7 mg/L), νάτριο (4,6 mg/L) και μαγνήσιο (1,4 mg/L). Επίσης, το ασβέστιο είναι το κύριο στοιχείο που αποβάλλεται και από τη μάργα, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (809 mg/L) και

ακολουθούν το νάτριο (213,4 mg/L), το μαγνήσιο (2,3 mg/L) και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις το κάλιο (0,7 mg/L) και το στρόντιο (0,23 mg/L). Όσον αφορά τα μίγματα (M3-M5) λαμβάνοντας υπόψη τον Πίν. 12 και την Εικ. 33 διαπιστώνεται μία μικτή συμπεριφορά. Τα κύρια στοιχεία ασβέστιο και στρόντιο και μερικώς το κάλιο εμφανίζουν κοινή τάση με σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής τους, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα, δείχνοντας σαφέστατα ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα. Αντίθετα, το νάτριο αυξάνεται, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας και αντίστοιχα αυξάνεται το ποσοστό της μάργας στα εξεταζόμενα μίγματα, δείχνοντας ως κύρια πηγή προέλευσης τη μάργα. Τέλος, το μαγνήσιο έχει μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.

Πίνακας 12. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 12.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	O.A.	I.T.	M	M3	M4	M5
Χημικές παράμετροι						
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>						
Νάτριο (Na ⁺)	0,005	4,6	213,4	6,6	6,9	109,5
Κάλιο (K ⁺)	0,012	13,3	0,7	13,9	21,0	13,1
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	0,06	34225	809	28133	15839	13734
Στρόντιο (Sr ²⁺)	0,06	11,7	0,23	13,9	13,1	11,1
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	0,0035	1,4	2,3	3,7	2,8	0,9
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>						
Κοβάλτιο (Co)	5	4	17	17	27	21
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	37	73	78	90	128
Σίδηρος (Fe)	10	10	<10	31	39	31
Χαλκός (Cu)	1	<1	8	<1	<1	<1
Χρώμιο (Cr)	50	998	<50	988	942	608
Ψευδάργυρος (Zn)	1	<1	7	2	<1	2
Ρουβίδιο (Rb)	60	104	44	94	89	80
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000	<2000

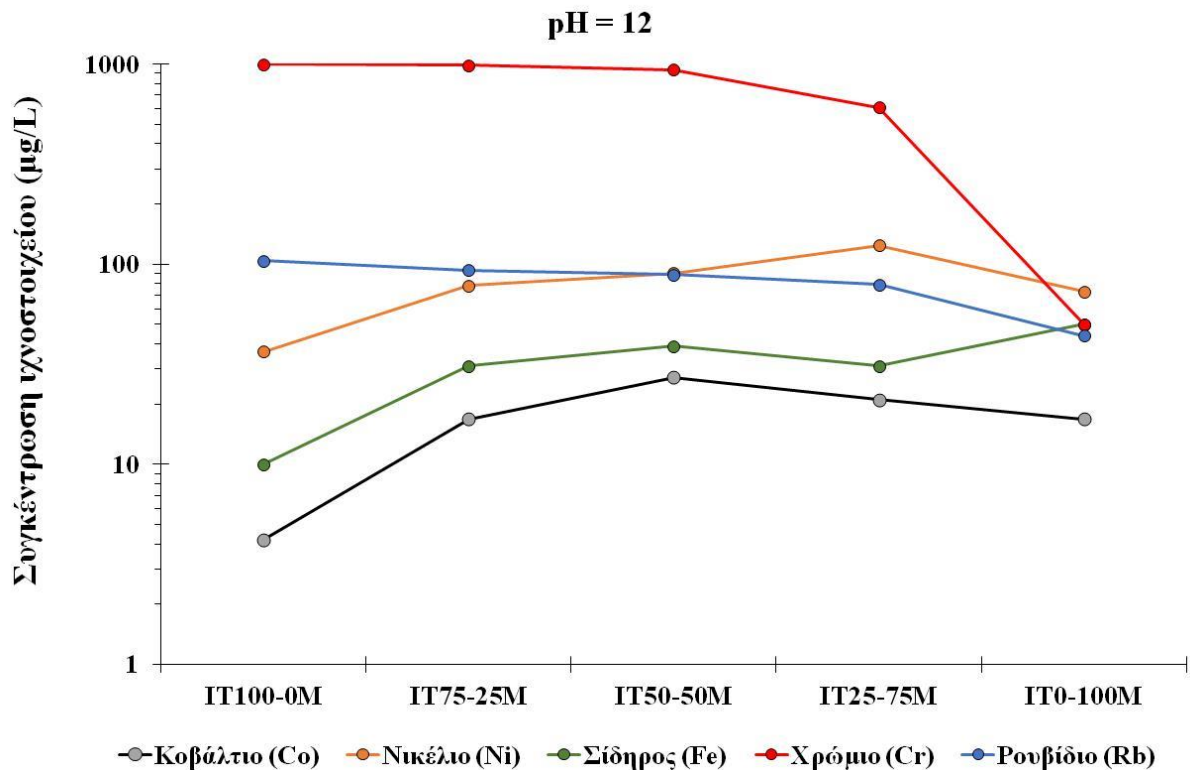
O.A.: όριο ανίχνευσης, I.T.: Ιπτάμενη τέφρα, M: Μάργα, Μίγμα M3 = 75% IT-25% M, Μίγμα M4 = 50% IT-50% M, Μίγμα M5 = 25% IT-75% M.



Εικόνα 33. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 12.

Όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 12 η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 12 αποβάλλει στην υγρή φάση χρώμιο σε πολύ υψηλή συγκέντρωση (998 µg/L) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις ρουβίδιο (104 µg/L), νικέλιο (37 µg/L), σίδηρο (10 µg/L) και κοβάλτιο (4 µg/L). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, χαλκός, ψευδάργυρος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η μάργα αποβάλλει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νικέλιο (73 µg/L), σίδηρο (50 µg/L) και ρουβίδιο (44 µg/L) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κοβάλτιο (17 µg/L), χαλκό (8 µg/L) και ψευδάργυρο (7 µg/L). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, χρώμιο και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Όσον αφορά τα μίγματα (M3-M5) λαμβάνοντας υπόψη τον Πίν. 12 και την Εικ. 34 διαπιστώνεται μία μικτή συμπεριφορά. Τα ιχνοστοιχεία χρώμιο και ρουβίδιο εμφανίζουν κοινή τάση με σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής τους, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα, δείχνοντας σαφέστατα ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα. Αντίθετα, τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του ορίου ανίχνευσης (κοβάλτιο, νικέλιο και σίδηρος)

εμφανίζουν μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.



Εικόνα 34. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 12.

Στον Πίν. 13 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε συνθήκες pH 10, ενώ στις Εικ. 35 & 36 παρουσιάζεται η μεταβολή ορισμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με το ποσοστό συμμετοχής των δύο συστατικών των μιγμάτων.

Όπως προκύπτει από τον Πίν. 13 και όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία, η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 10 διαπιστώθηκε ότι αποβάλλει στην υγρή φάση 38212 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κάλιο (34,0 mg/L), στρόντιο (10,8 mg/L), νάτριο (4,8 mg/L) και μαγνήσιο (2,6 mg/L). Ακόμη, το ασβέστιο είναι το κύριο στοιχείο που αποβάλλεται και από τη μάργα, αλλά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (1686 mg/L) και ακολουθούν το νάτριο (160,9 mg/L), το κάλιο (6,5 mg/L), το μαγνήσιο (4,9 mg/L) και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις το στρόντιο (0,86 mg/L). Σύμφωνα με τον Πίν. 13 και την Εικ. 35, τα μίγματα (M3-M5) παρουσιάζουν μικτή συμπεριφορά. Το ασβέστιο εμφανίζει κοινή τάση με σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής του, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα, δείχνοντας ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα.

Αντίθετα, το νάτριο, το κάλιο και μερικώς το στρόντιο αυξάνεται, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας και αντίστοιχα αυξάνεται το ποσοστό της μάργας στα εξεταζόμενα μίγματα, δείχνοντας ως κύρια πηγή προέλευσης τη μάργα. Τέλος, το μαγνήσιο εξακολουθεί να έχει μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.

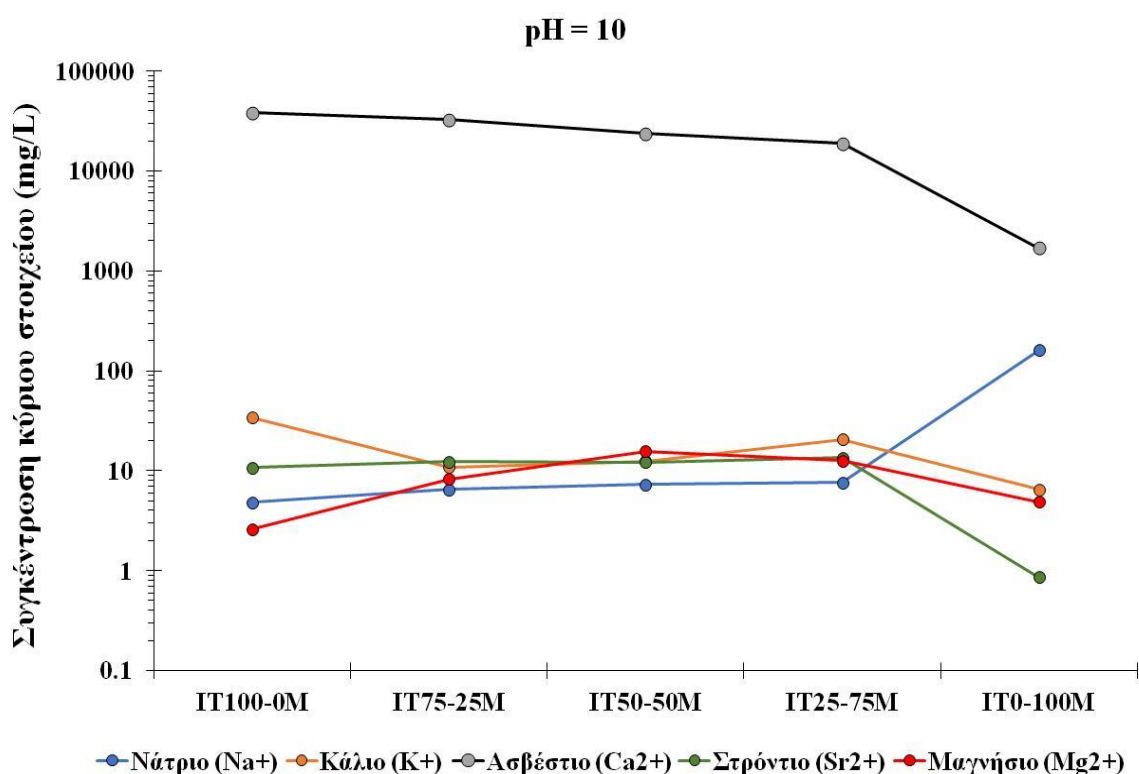
Πίνακας 13. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 10.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	O.A.	I.T.	M	M3	M4	M5
Χημικές παράμετροι						
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>						
Νάτριο (Na ⁺)	0,005	4,8	160,9	6,5	7,3	7,6
Κάλιο (K ⁺)	0,012	34,0	6,5	10,9	12,4	20,7
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	0,06	38212	1686	32564	23758	18940
Στρόντιο (Sr ²⁺)	0,06	10,8	0,86	12,3	12,2	13,4
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	0,0035	2,6	4,9	8,3	15,7	12,6
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>						
Κοβάλτιο (Co)	5	42	38	50	46	59
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	139	142	142	174	200
Σίδηρος (Fe)	10	36	36	54	26	16
Χαλκός (Cu)	1	<1	3	<1	<1	<1
Χρώμιο (Cr)	50	1409	<50	1009	644	179
Ψευδάργυρος (Zn)	1	5	12	16	28	33
Ρουβίδιο (Rb)	60	130	74	118	100	99
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000	<2000

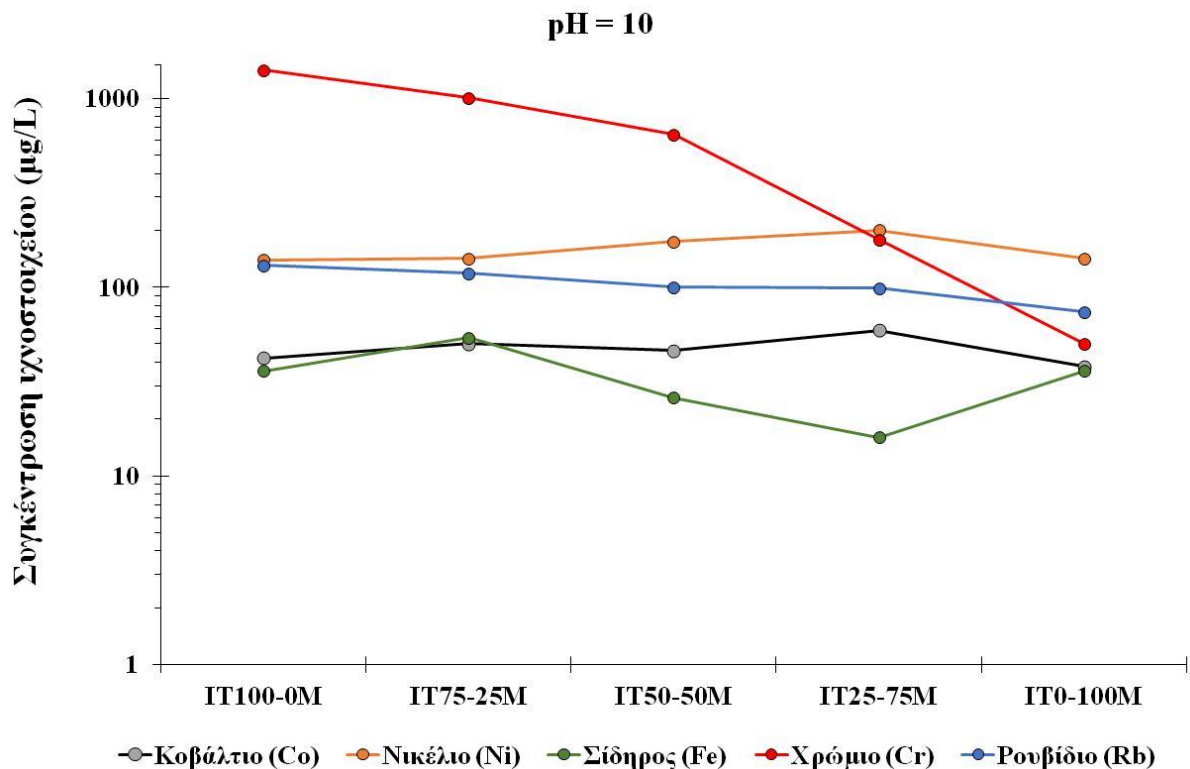
O.A.: όριο ανίχνευσης, I.T.: Ιπτάμενη τέφρα, M: Μάργα, Μίγμα M3 = 75% IT-25% M, Μίγμα M4 = 50% IT-50% M, Μίγμα M5 = 25% IT-75% M.

Σχετικά με ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 13, η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 10 αποβάλλει στην υγρή φάση χρώμιο σε πολύ υψηλή συγκέντρωση (1409 μg/L) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις νικέλιο (139 μg/L), ρουβίδιο (130 μg/L), κοβάλτιο (42 μg/L), σίδηρο (36 μg/L) και ψευδάργυρο (5 μg/L). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, χαλκός και κασσίτερος βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η μάργα αποβάλλει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νικέλιο (142 μg/L), ρουβίδιο (73,9 μg/L) και κοβάλτιο (38 μg/L), ίδιες συγκεντρώσεις σιδήρου (36 μg/L) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις ψευδάργυρο (12 μg/L) και χαλκό (3μg/L). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, κασσίτερος και χρώμιο παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Όσον αφορά τα μίγματα (M3-M5) λαμβάνοντας

υπόψη τον Πίν. 13 και την Εικ. 36 διαπιστώνεται μία μικτή συμπεριφορά. Τα ιχνοστοιχεία χρώμιο και ρουβίδιο εμφανίζουν κοινή τάση με σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής τους, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας και αυξάνεται αντίστοιχα το ποσοστό της μάργας στο μίγμα, δείχνοντας σαφέστατα ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα. Αντίθετα, τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (κοβάλτιο, ψευδάργυρος, νικέλιο και σίδηρος) που μετρήθηκαν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του ορίου ανίχνευσης εμφανίζουν μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.



Εικόνα 35. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 10.



Εικόνα 36. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 10.

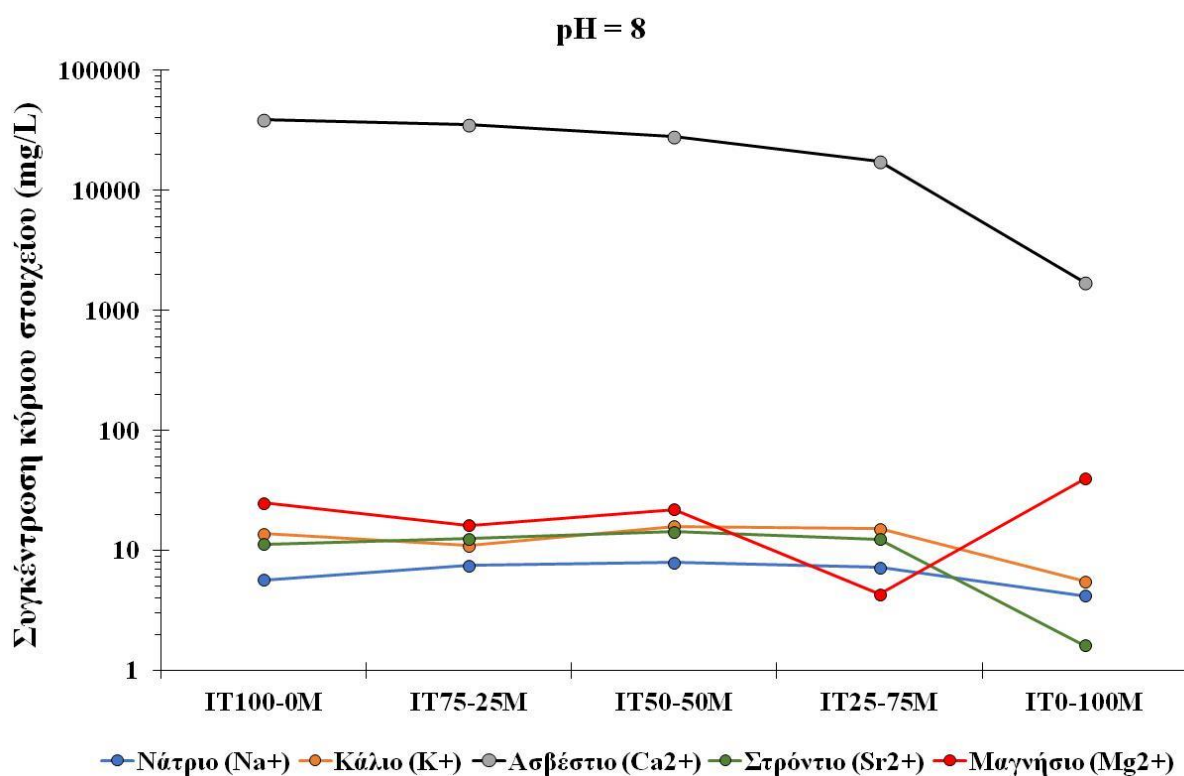
Στον Πίν. 14 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε συνθήκες pH 8, ενώ στις Εικ. 37 & 38 παρουσιάζεται η μεταβολή ορισμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με το ποσοστό συμμετοχής των δύο συστατικών των μιγμάτων.

Όπως προκύπτει από τον Πίν. 14 και όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία, η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 8 διαπιστώθηκε ότι αποβάλλει στην υγρή φάση 38711 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγνήσιο (24,9 mg/L), κάλιο (13,8 mg/L), στρόντιο (11,3 mg/L) και νάτριο (5,7 mg/L). Ακόμη, το ασβέστιο εξακολουθεί να είναι το κύριο στοιχείο που αποβάλλεται και από τη μάργα, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (1706 mg/L) και ακολουθούν το μαγνήσιο (39,4 mg/L), το κάλιο (5,5 mg/L), το νάτριο (4,2 mg/L) και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις το στρόντιο (1,6 mg/L). Από τον Πίν. 14 και την Εικ. 37, τα μίγματα (M3-M5) παρουσιάζουν μικτή συμπεριφορά. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο εμφανίζουν κοινή τάση με σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής τους, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα, δείχνοντας ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα. Τα στοιχεία στρόντιο, κάλιο και νάτριο έχουν μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.

Πίνακας 14. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 8.

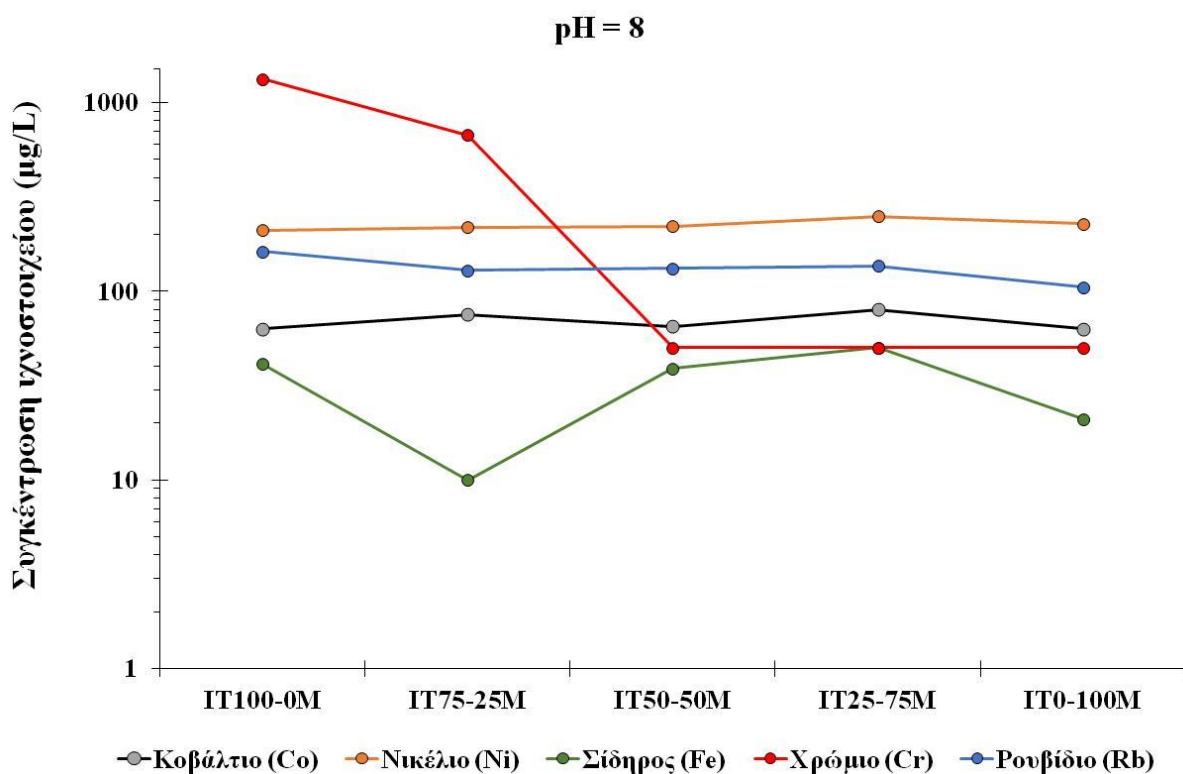
Προσδιορισμένη Παράμετρος	O.A.	I.T.	M	M3	M4	M5
Χημικές παράμετροι						
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>						
Νάτριο (Na^+)	0,005	5,7	4,2	7,5	7,9	7,2
Κάλιο (K^+)	0,012	13,8	5,5	10,9	15,8	15,1
Ασβέστιο (Ca^{2+})	0,06	38711	1706	35111	27912	17279
Στρόντιο (Sr^{2+})	0,06	11,3	1,6	12,6	14,2	12,4
Μαγνήσιο (Mg^{2+})	0,0035	24,9	39,4	16,2	22,0	4,3
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>						
Κοβάλτιο (Co)	5	63	63	75	65	80
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	210	227	218	220	249
Σίδηρος (Fe)	10	41	21	<10	39	50
Χαλκός (Cu)	1	3	3	9	15	15
Χρώμιο (Cr)	50	1328	<50	672	<50	<50
Ψευδάργυρος (Zn)	1	2	40	10	3	7
Ρουβίδιο (Rb)	60	162	105	129	132	136
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000	<2000

O.A.: όριο ανίχνευσης, I.T.: Ιπτάμενη τέφρα, M: Μάργα, Μίγμα M3 = 75% IT-25% M, Μίγμα M4 = 50% IT-50% M, Μίγμα M5 = 25% IT-75% M.



Εικόνα 37. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 8.

Σύμφωνα με τον Πίν. 14 και όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν, η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 8 αποβάλλει στην υγρή φάση χρώμιο (1328 $\mu\text{g/L}$) και νικέλιο (210 $\mu\text{g/L}$) σε πολύ υψηλή συγκέντρωση, ακολουθούν οι συγκεντρώσεις ρουβιδίου (162 $\mu\text{g/L}$), κοβαλτίου (63 $\mu\text{g/L}$), σιδήρου (41 $\mu\text{g/L}$), ενώ σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις ο χαλκός (3 $\mu\text{g/L}$) και ο ψευδάργυρος (2 $\mu\text{g/L}$). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η μάργα αποβάλλει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νικέλιο (227 $\mu\text{g/L}$) και ψευδάργυρο (40 $\mu\text{g/L}$) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις σίδηρο (21 $\mu\text{g/L}$) χαλκό (8 $\mu\text{g/L}$) και ρουβίδιο (7 $\mu\text{g/L}$). Οι συγκεντρώσεις που αποβάλλονται στην υγρή φάση των στοιχείων κοβαλτίου και χαλκού είναι όμοιες. Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, χρώμιο, μόλυβδος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης.



Εικόνα 38. Συγκέντρωση ($\mu\text{g/L}$) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 8.

Όσον αφορά τα μίγματα (M3-M5) λαμβάνοντας υπόψη τον Πίν. 14 και την Εικ. 38 διαπιστώνεται μία μικτή συμπεριφορά. Τα ιχνοστοιχεία νικέλιο και ρουβίδιο εμφανίζουν κοινή τάση με σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσής του, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα και αυξάνεται το ποσοστό της μάργας, δείχνοντας σαφέστατα ως

πηγή προέλευσής του τη μάργα. Αντίθετα, το χαλκός εμφανίζει αύξηση της συγκέντρωσης του, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του ορίου ανίχνευσης (ψευδάργυρος, κοβάλτιο και σίδηρος) εμφανίζουν μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.

Στον Πίν. 15 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε συνθήκες pH 6, ενώ στις Εικ. 39 & 40 παρουσιάζεται η μεταβολή ορισμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων με το ποσοστό συμμετοχής των δύο συστατικών των μιγμάτων.

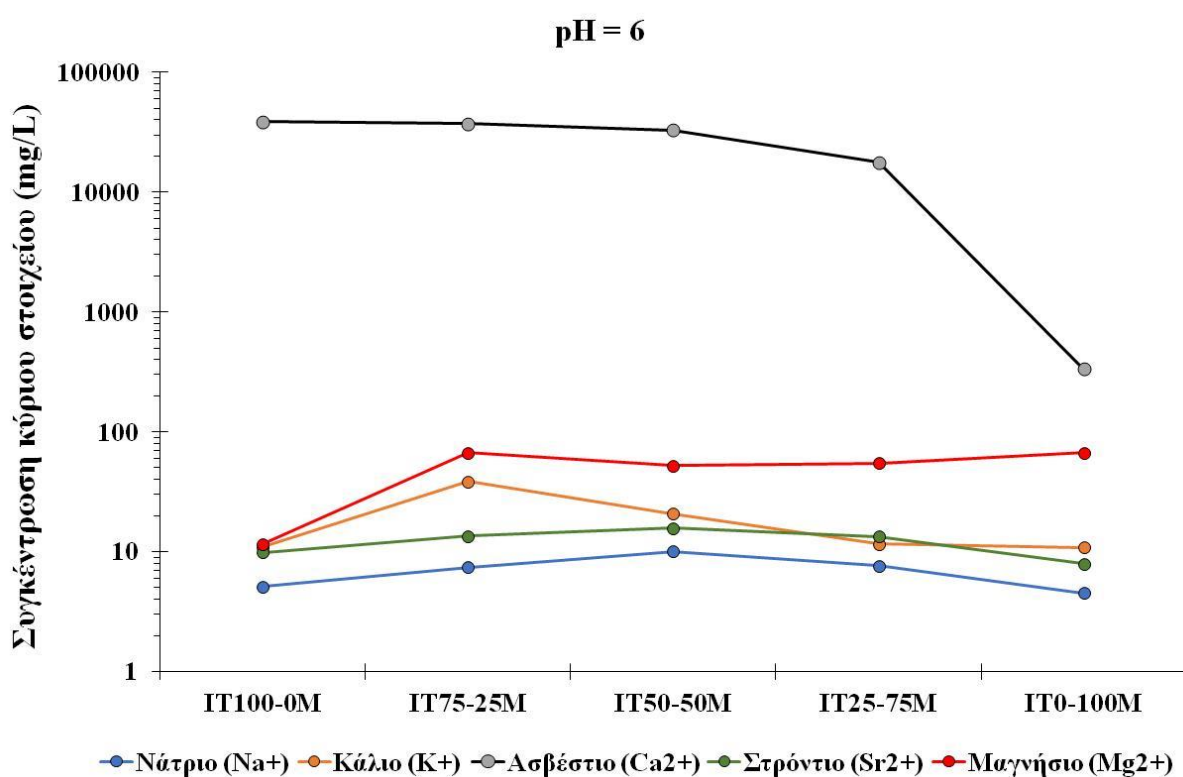
Πίνακας 15. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 6.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	O.A.	I.T.	M	M3	M4	M5
Χημικές παράμετροι						
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>						
Νάτριο (Na ⁺)	0,005	5,1	4,5	7,4	10	7,6
Κάλιο (K ⁺)	0,012	10,9	10,8	38,5	20,8	11,6
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	0,06	38434	333	37215	32730	17611
Στρόντιο (Sr ²⁺)	0,06	9,9	7,9	13,5	15,7	13,4
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	0,0035	11,6	66,6	66,9	52,3	54,9
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>						
Κοβάλτιο (Co)	5	59	80	90	126	96
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	218	315	303	303	670
Σίδηρος (Fe)	10	16	<10	13	<10	<10
Χαλκός (Cu)	1	12	14	18	20	15
Χρώμιο (Cr)	50	<50	<50	<50	<50	<50
Ψευδάργυρος (Zn)	1	7	5	7	9	5
Ρουβίδιο (Rb)	60	182	145	181	162	173
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000	<2000

O.A.: όριο ανίχνευσης, I.T.: Ιπτάμενη τέφρα, M: Μάργα, Μίγμα M3 = 75% IT-25% M, Μίγμα M4 = 50% IT-50% M, Μίγμα M5 = 25% IT-75% M.

Όπως προκύπτει από τον Πίν. 15 η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 6 και όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία, διαπιστώθηκε ότι αποβάλλει στην υγρή φάση 38434 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγνήσιο (11,6 mg/L), κάλιο (10,9 mg/L), στρόντιο (9,93 mg/L) και νάτριο (5,1 mg/L). Ακόμη, το ασβέστιο εξακολουθεί να είναι το κύριο στοιχείο που αποβάλλεται και από τη μάργα, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (333 mg/L) και ακολουθούν το μαγνήσιο (66,6 mg/L), το κάλιο (10,8 mg/L), το στρόντιο (7,9

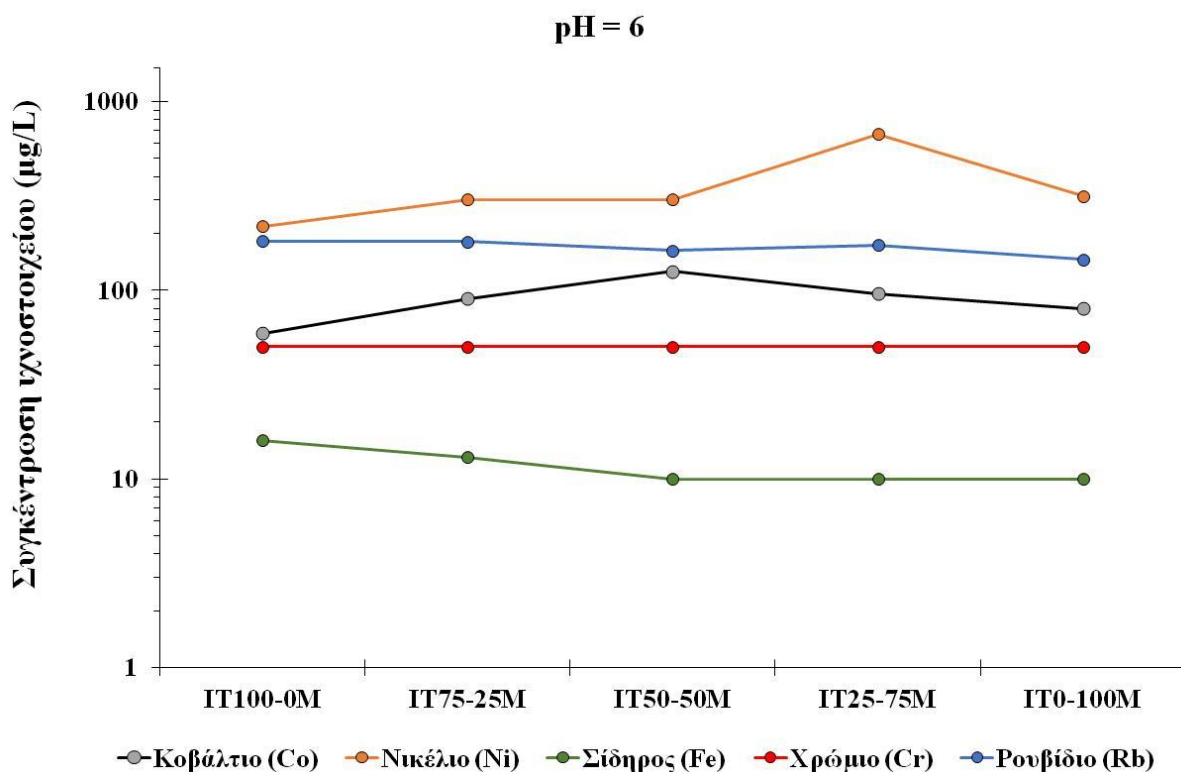
mg/L) και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις το νάτριο (4,5 mg/L). Οι Wilson et al. (2009), διαπίστωσαν ότι σε τιμή pH 6 μπορεί να υπάρχει ανταγωνιστική αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου με το υδρογόνο του διαλύματος, οδηγώντας στην εκπλυσιμότητα μεγαλύτερης συγκέντρωσης ασβεστίου. Από τον Πίν. 15 και την Εικ. 39, τα μίγματα (M3-M5) παρουσιάζουν μικτή συμπεριφορά. Το ασβέστιο και το κάλιο εμφανίζουν κοινή τάση με σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής τους, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα, δείχνοντας ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα. Αντίθετα, τα στοιχεία μαγνήσιο, στρόντιο και νάτριο έχουν μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.



Εικόνα 39. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 6.

Σχετικά με ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 15 η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 6 αποβάλλει στην υγρή φάση νικέλιο (218 μg/L) και ρουβίδιο (182 μg/L) σε υψηλή συγκέντρωση και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κοβάλτιο (59 μg/L), σίδηρο (16 μg/L), χαλκό (12 μg/L), και ψευδάργυρο (7 μg/L). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, χρώμιο και κασσίτερος βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Η μάργα αποβάλλει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νικέλιο (315 μg/L) και

ρουβίδιο (145 $\mu\text{g/L}$), ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις κοβάλτιο (80 $\mu\text{g/L}$), χαλκό (14 $\mu\text{g/L}$) και ψευδάργυρο (5 $\mu\text{g/L}$). Τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, χρώμιο, σίδηρος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης. Σύμφωνα με τον Πίν. 15 και την Εικ. 40, όσον αφορά τα μίγματα (M3-M5) διαπιστώνεται μία μικτή συμπεριφορά. Το ιχνοστοιχείο ρουβίδιο εμφανίζει σταδιακή μείωση της συγκέντρωσής του, όσο αυξάνεται το ποσοστό της μάργας στο μίγμα, δείχνοντας σαφέστατα ως πηγή προέλευσής τους την ιπτάμενη τέφρα και όχι τη μάργα. Αντίθετα, το νικέλιο εμφανίζει σημαντική αύξηση της συγκέντρωσής του, όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στο μίγμα, δείχνοντας ως πηγή προέλευσης του τη μάργα. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (κοβάλτιο, χαλκός και ψευδάργυρος) που μετρήθηκαν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του ορίου ανίχνευσης εμφανίζουν μία μικτή συμπεριφορά η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης τόσο της ιπτάμενης τέφρας, όσο και της μάργας στα ρευστά έκπλυσης.



Εικόνα 40. Μεταβολή της συγκέντρωσης ($\mu\text{g/L}$) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης των εξεταζόμενων μιγμάτων σε pH 6.

3.3.2. Επίδραση του pH στην έκπλυση

Η κινητικότητα ορισμένων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στην υγρή φάση μετά τα πειράματα έκπλυσης διατηρώντας σταθερές τις αναλογίες των εξεταζόμενων μιγμάτων και

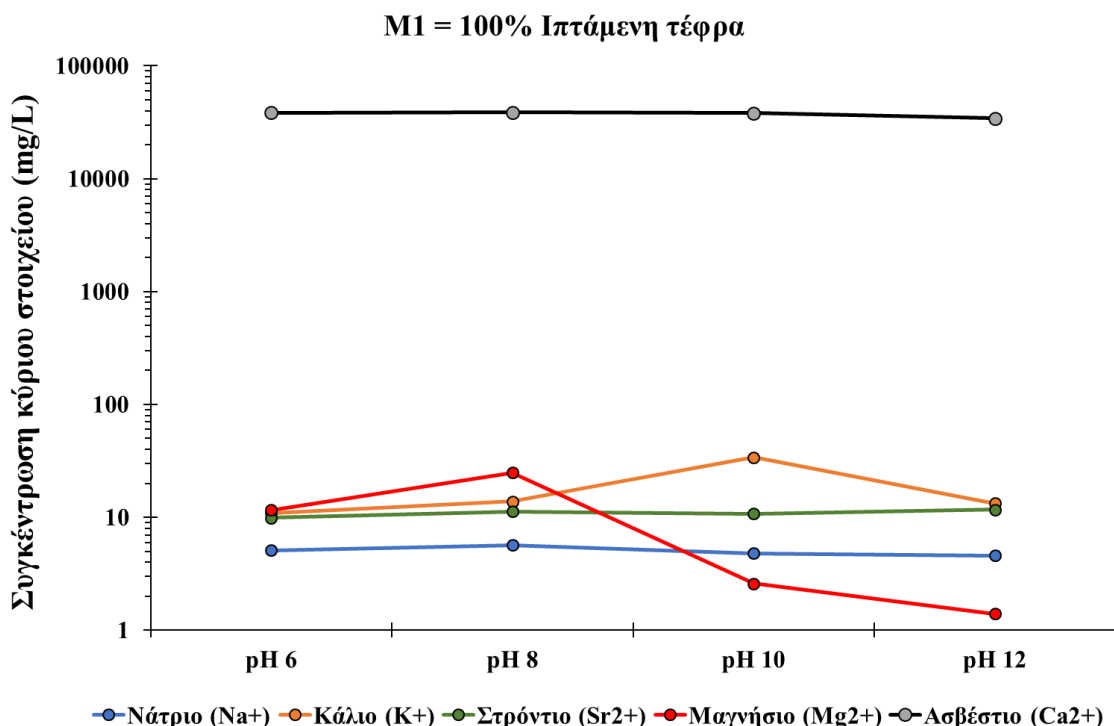
μεταβάλλοντας τις συνθήκες pH από 6 έως 12 παρουσιάζεται στους Πίν. 16-20. Στον Πίν. 16 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης της εξεταζόμενης ιπτάμενης τέφρας (μίγμα M1) σε συνθήκες pH 6-12, ενώ στις Εικ. 41 & 42 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή τους.

Πίνακας 16. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας σε pH 6-12.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	Ο.Α.	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
Χημικές παράμετροι					
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>					
Νάτριο (Na ⁺)	0,005	5,1	5,7	4,8	4,6
Κάλιο (K ⁺)	0,012	10,9	13,8	34,0	13,3
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	0,06	38434	38711	38212	34225
Στρόντιο (Sr ²⁺)	0,06	9,93	11,30	10,8	11,74
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	0,0035	11,6	24,9	2,6	1,4
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>					
Κοβάλτιο (Co)	5	59	63	42	4
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	218	210	139	37
Σίδηρος (Fe)	10	16	41	36	10
Χαλκός (Cu)	1	12	3	<1	<1
Χρώμιο (Cr)	50	<50	1328	1409	998
Ψευδάργυρος (Zn)	1	7	2	5	<1
Ρουβίδιο (Rb)	60	182	162	130	104
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000

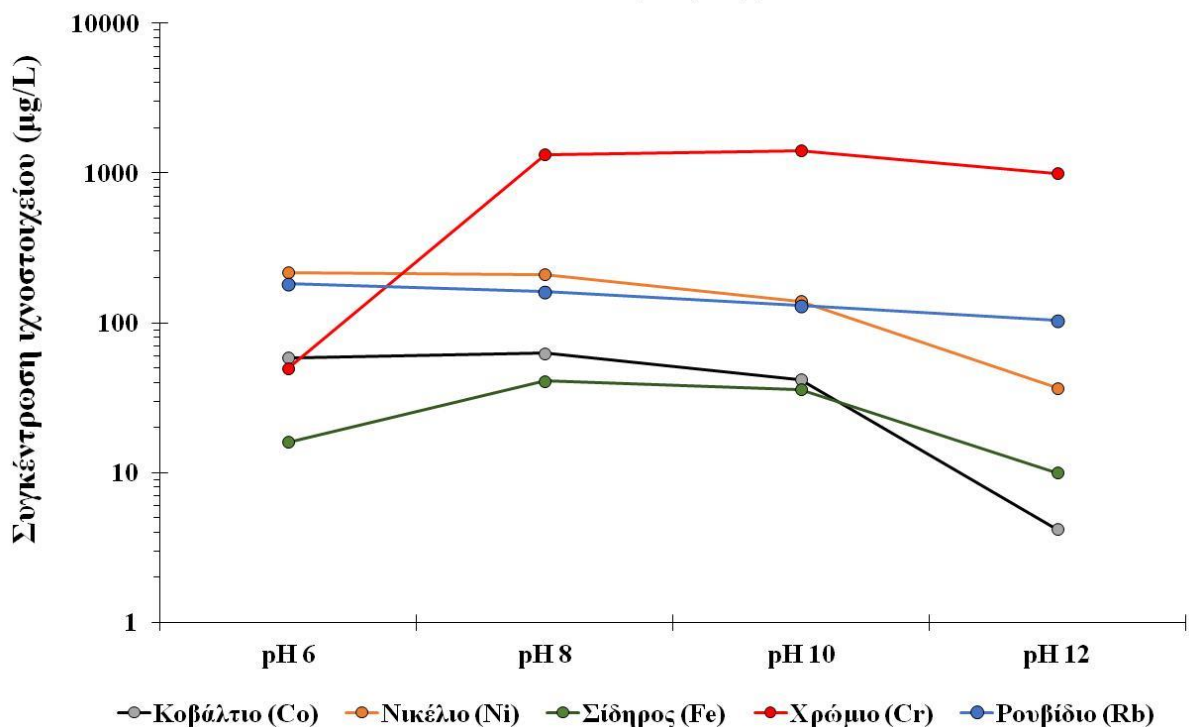
Όπως προκύπτει από τον Πίν. 16 η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 6-12 όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία αποβάλει στην υγρή φάση 34225-38711 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κάλιο (10,9-34,0 mg/L), στρόντιο (9,93-11,74 mg/L), νάτριο (4,6-5,7 mg/L) και μαγνήσιο (1,4-24,9 mg/L). Οι Moreno et al. (2005), Iwashita et al. (2005) και οι Medina et al. (2010) διαπίστωσαν υψηλή συγκέντρωση του ασβεστίου σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας. Όπως προκύπτει από την Εικ. 41 τα στοιχεία ασβέστιο, στρόντιο και νάτριο εμφανίζουν κοινή τάση με τις συγκεντρώσεις τους να παραμένουν σχεδόν σταθερές, όσο και αν μεταβάλλεται το pH. Αντίθετα, το μαγνήσιο και το νάτριο εμφανίζουν μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του μαγνησίου να αυξάνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 8 και ακολούθως να μειώνεται σημαντικά από τιμή pH 10 έως τιμή pH 12, ενώ η συγκέντρωση του νατρίου αυξάνεται σταδιακά από τιμή pH 6 μέχρι τιμή pH 10 και ακολούθως μειώνεται σε τιμή pH 12.

Όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 16 και την Εικ. 42, η αρχική ιπτάμενη τέφρα σε συνθήκες pH 6-12 αποβάλλει σταδιακά στην υγρή φάση χρώμιο 1328 $\mu\text{g/L}$ σε pH 8 και 1409 $\mu\text{g/L}$ σε pH 10 και ακολούθως παρατηρείται μείωση της έκπλυσης του χρωμίου στα 998 $\mu\text{g/L}$ σε pH 12, με την τιμή όμως να παραμένει ιδιαίτερα υψηλή, ενώ σε pH 6 το χρώμιο μετρήθηκε κάτω του ορίου ανίχνευσης. Το κοβάλτιο και ο σίδηρος εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τη μεταβολή του pH και συγκεκριμένα η συγκέντρωσή τους αυξάνεται μέχρι τιμή pH 8 και ακολούθως μειώνεται μέχρι και την τιμή pH 10. Χαμηλές ποσότητες σιδήρου απομακρύνονται από την ιπτάμενη τέφρα με τη δοκιμή έκπλυσης (Ward et al. 2004). Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα ιχνοστοιχεία νικέλιο και ρουβίδιο με τις συγκεντρώσεις τους να μειώνονται διαρκώς από τιμή pH 6 μέχρι τιμή pH 12. Ο ψευδάργυρος εκπλύνεται σε συγκεντρώσεις 7, 2 και 5 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 6, 8 και 10, αντίστοιχα, ενώ σε τιμή pH 12 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α., ενώ ο χαλκός μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις 12 και 3 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 6 και 8, αντίστοιχα και κάτω του Ο.Α. σε τιμές pH 10 και 12. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης σε όλες τις συνθήκες pH.



Εικόνα 41. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας σε όλες τις συνθήκες pH

M1 = 100% Ιπτάμενη τέφρα



Εικόνα 42. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης της ιπτάμενης τέφρας σε όλες τις συνθήκες pH.

Στον Πίν. 17 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης της εξεταζόμενης μάργας (μίγμα M2) σε συνθήκες pH 6-12, ενώ στις Εικ. 43 & 44 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή τους.

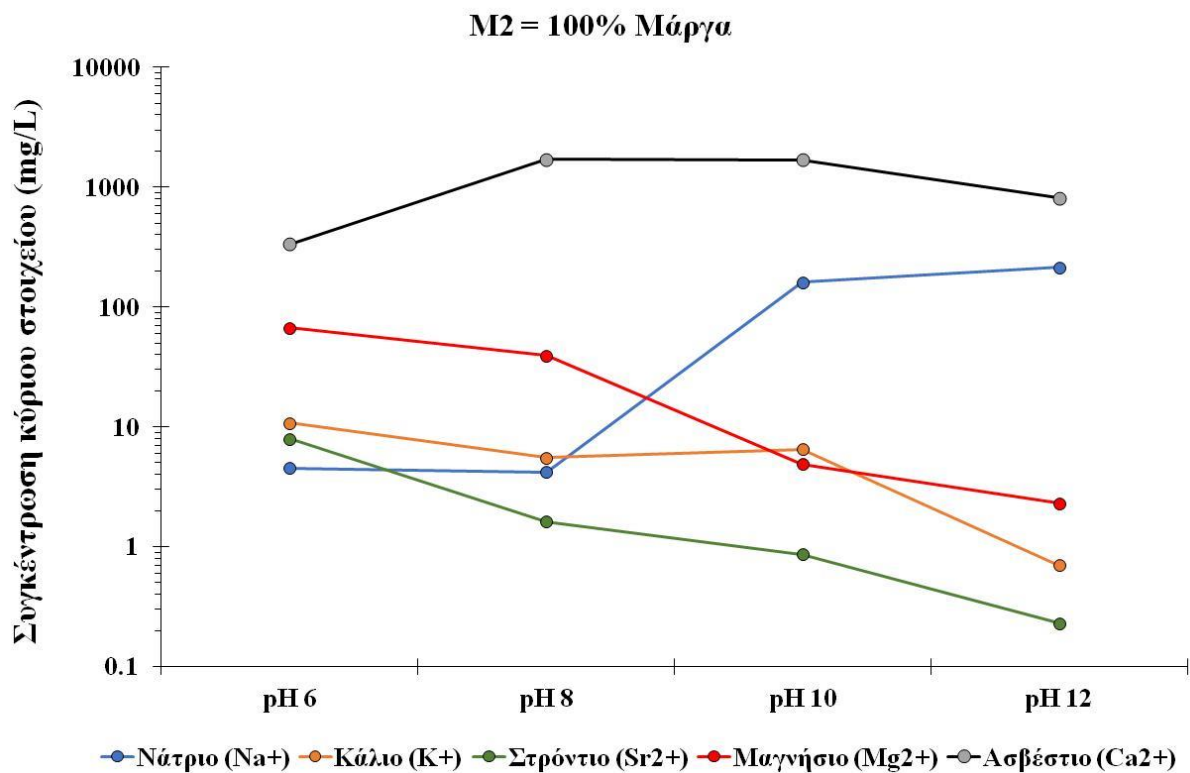
Όπως προκύπτει από τον Πίν. 17 η αρχική μάργα σε συνθήκες pH 6-12 όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία αποβάλλει στην υγρή φάση 333-1706 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις νάτριο (4,2-213,4 mg/L), μαγνήσιο (2,3-66,6 mg/L), κάλιο (0,7-10,8 mg/L) και στρόντιο (0,23-7,9 mg/L). Όπως προκύπτει από την Εικ. 43 τα στοιχεία μαγνήσιο, στρόντιο και κάλιο εμφανίζουν κοινή τάση με τις συγκεντρώσεις τους να μειώνονται σταδιακά από τη τιμή pH 6 έως τη τιμή pH 12. Αντίθετα, το ασβέστιο και το νάτριο εμφανίζουν μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του ασβεστίου να αυξάνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 8 και ακολούθως να μειώνεται από τιμή pH 10 έως τιμή pH 12, ενώ η συγκέντρωση του νατρίου παραμένει σταθερή από τιμή pH 6 μέχρι τιμή pH 8 και ακολούθως αυξάνεται σημαντικά από τιμή pH 8 σε τιμή pH 12.

Όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 16 και την Εικ. 44, η μάργα σε συνθήκες pH 6-12 αποβάλλει σταδιακά στην υγρή φάση νικέλιο 315,3 μg/L σε pH 6, 227,3 μg/L σε pH 8 και 141,8 μg/L σε pH 10 και ακολούθως παρατηρείται μείωση της έκπλυσης του νικελίου στα 73,3 μg/L σε pH 12, με την τιμή όμως να παραμένει

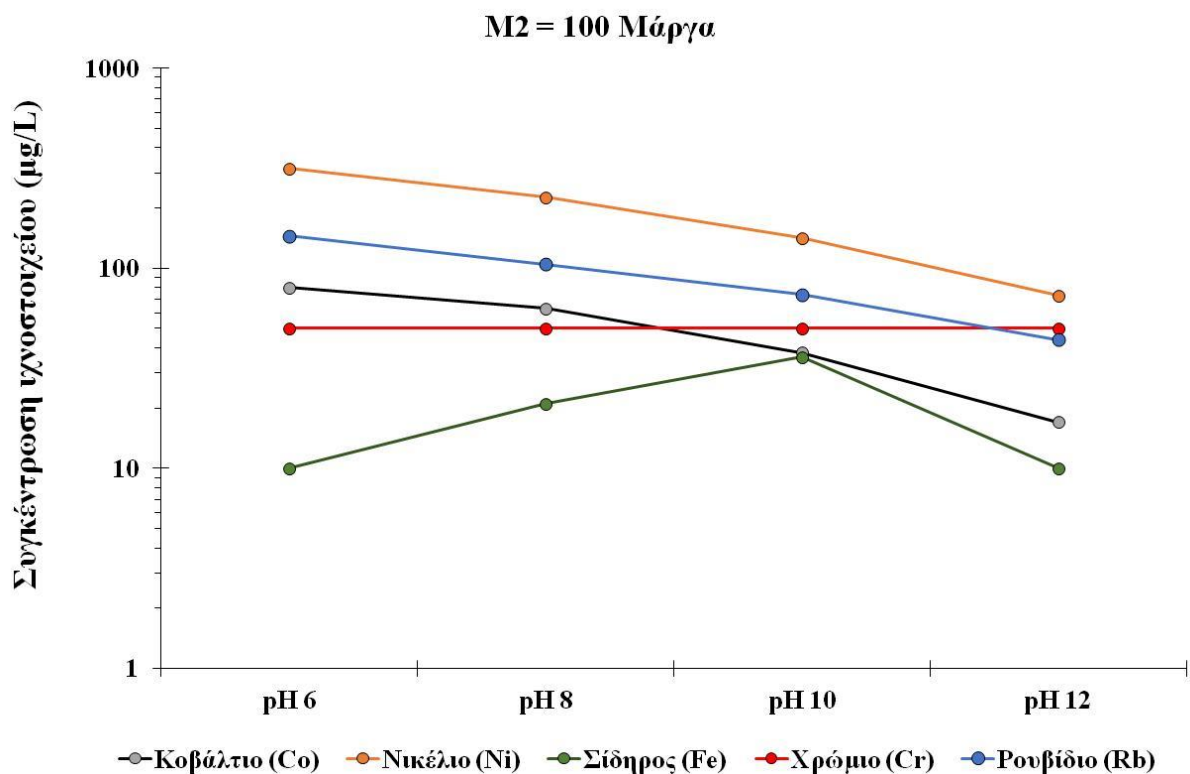
υψηλή. Το κοβάλτιο και το ρουβίδιο εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τη μεταβολή του pH και συγκεκριμένα η συγκέντρωσή τους μειώνεται σταδιακά μέχρι και την τιμή pH 12. Ο χαλκός εμφανίζει μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του να μειώνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 10 και ακολούθως να αυξάνεται από τιμή pH 10 έως τιμή pH 12, ενώ αντιθέτως η συγκέντρωση του ψευδαργύρου αυξάνεται μέχρι και την τιμή pH 8 και από pH 10 έως τιμή pH 12 μειώνεται. Ο σίδηρος εκπλύνεται σε συγκεντρώσεις 21 και 36 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 8 και 10, αντίστοιχα, ενώ σε τιμή pH 6 και 12 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης σε όλες τις συνθήκες pH.

Πίνακας 17. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης της μάργας σε pH 6-12.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	Ο.Α.	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
Χημικές παράμετροι					
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>					
Νάτριο (Na^+)	0,005	4,5	4,2	160,9	213,4
Κάλιο (K^+)	0,012	10,8	5,5	6,5	0,7
Ασβέστιο (Ca^{2+})	0,06	333	1706	1689	809
Στρόντιο (Sr^{2+})	0,06	7,9	1,61	0,86	0,23
Μαγνήσιο (Mg^{2+})	0,0035	66,6	39,4	4,9	2,3
<i>Ιχνοστοιχεία ($\mu\text{g/L}$)</i>					
Κοβάλτιο (Co)	5	80	63	38	17
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	315	227	142	73
Σίδηρος (Fe)	10	<10	21	36	<10
Χαλκός (Cu)	1	14	3	3	8
Χρώμιο (Cr)	50	<50	<50	<50	<50
Ψευδάργυρος (Zn)	1	5	40	12	7
Ρουβίδιο (Rb)	60	145	105	74	44
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000



Εικόνα 43. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης της μάργας σε όλες τις συνθήκες pH.



Εικόνα 44. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης της μάργας σε όλες τις συνθήκες pH.

Στον Πίν. 18 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης του εξεταζόμενου μίγματος ιπτάμενης τέφρας και μάργας (μίγμα M3) σε συνθήκες pH 6-12, ενώ στις Εικ. 45 & 46 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή τους.

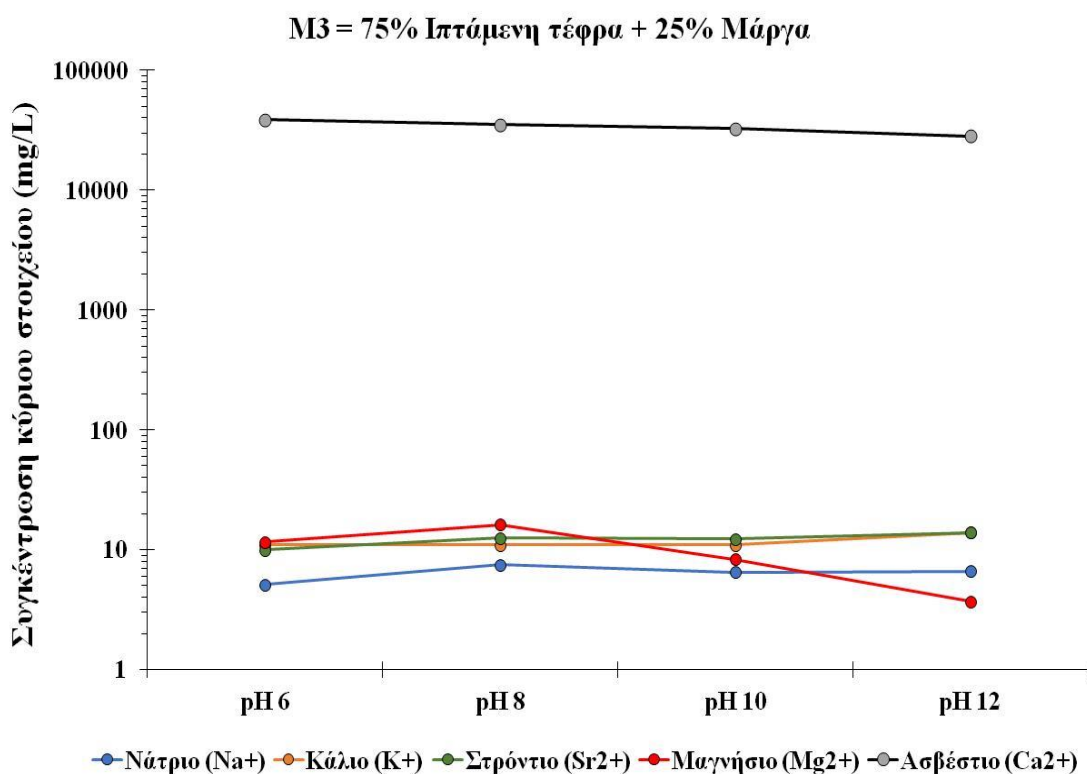
Πίνακας 18. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης του μίγματος M3 (75%IT+25%M) σε pH 6-12.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	Ο.Α.	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
Χημικές παράμετροι					
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>					
Νάτριο (Na ⁺)	0,005	7,4	7,5	6,5	6,6
Κάλιο (K ⁺)	0,012	38,5	10,9	10,9	13,9
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	0,06	37215	35111	32564	28133
Στρόντιο (Sr ²⁺)	0,06	13,50	12,55	12,28	13,87
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	0,0035	66,9	16,2	8,3	3,7
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>					
Κοβάλτιο (Co)	5	90	75	50	17
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	303	218	142	78
Σίδηρος (Fe)	10	13	<10	54	31
Χαλκός (Cu)	1	18	9	<1	<1
Χρώμιο (Cr)	50	<50	<50	1009	988
Ψευδάργυρος (Zn)	1	7	10	16	2
Ρουβίδιο (Rb)	60	181	129	118	94
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000

Όπως προκύπτει από τον Πίν. 18 το εξεταζόμενο μίγμα M3 σε συνθήκες pH 6-12 όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία αποβάλλει στην υγρή φάση 28133-37215 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγνήσιο (3,7-66,9 mg/L), κάλιο (10,9-38,5 mg/L), στρόντιο (12,28-13,87 mg/L) και νάτριο (6,5-7,5 mg/L). Όπως προκύπτει από την Εικ. 45 τα στοιχεία στρόντιο, κάλιο και νάτριο εμφανίζουν κοινή τάση με τις συγκεντρώσεις τους να παραμένουν σχεδόν σταθερές, όσο και αν μεταβάλλεται το pH. Αντίθετα, το μαγνήσιο εμφανίζει μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του να αυξάνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 8 και ακολούθως να μειώνεται σημαντικά από τιμή pH 10 έως τιμή pH 12, ενώ η συγκέντρωση του ασβεστίου μειώνεται σταδιακά από τιμή pH 6 μέχρι τιμή pH 12.

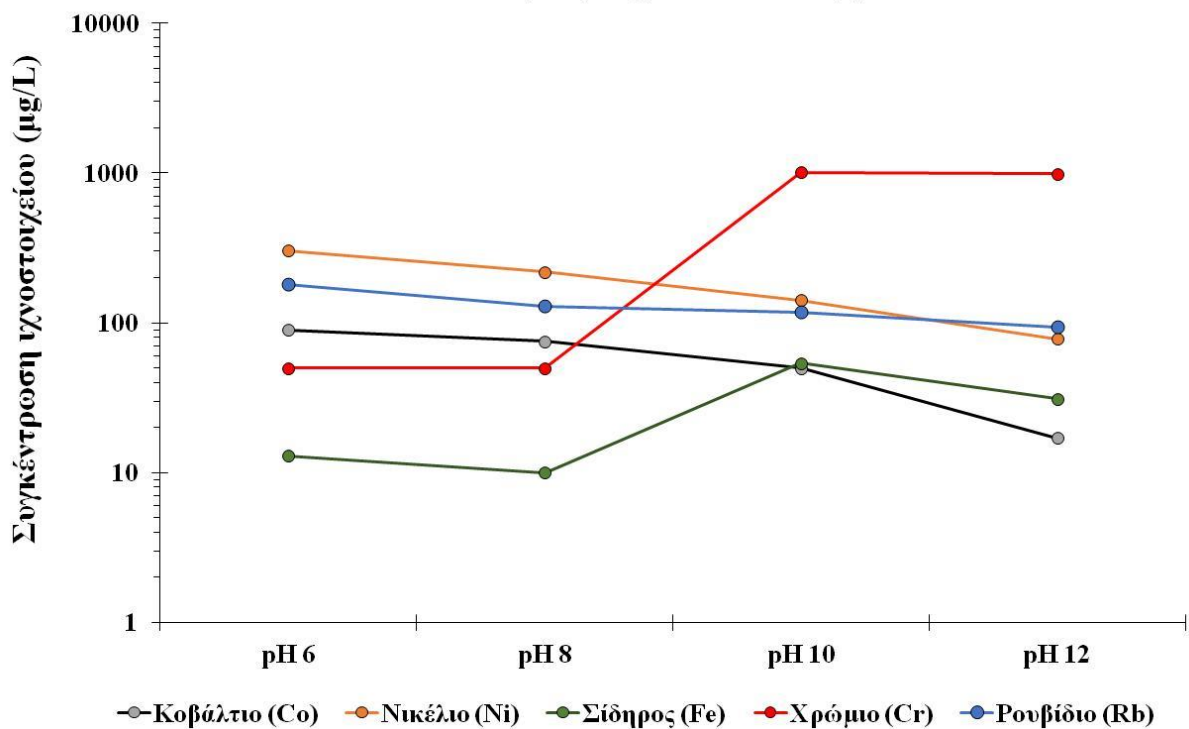
Όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 18 και την Εικ. 46, το εξεταζόμενο μίγμα M3 σε συνθήκες pH 6-12 αποβάλλει σταδιακά στην υγρή φάση νικέλιο 303 μg/L σε pH 6, 218 μg/L σε pH 8 και 142 μg/L σε pH 10 και ακολούθως παρατηρείται μείωση της έκπλυσης του νικελίου στα 78 μg/L σε pH 12. Η συγκέντρωση του

ρουβιδίου μειώνεται σημαντικά μέχρι τιμή pH 12, ενώ η συγκέντρωση του κοβαλτίου αυξάνεται μέχρι τιμή pH 8 και ακολούθως μειώνεται σημαντικά μέχρι και την τιμή pH 12. Το χρώμιο εκπλύνεται σε συγκεντρώσεις 1009 και 988 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 10 και 12, αντίστοιχα, ενώ σε τιμές pH 6 και 8 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α.. Παρομοίως, ο σίδηρος εκπλύνεται σε συγκεντρώσεις 13, 54 και 31 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 6, 10 και 12, αντίστοιχα, ενώ σε τιμή pH 8 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α., ενώ ο χαλκός μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις 18 και 9 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 6 και 8, αντίστοιχα και κάτω του Ο.Α. σε τιμές pH 10 και 12. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου αυξάνεται μέχρι τιμή pH 10 και ακολούθως μειώνεται μέχρι και την τιμή pH 12. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης σε όλες τις συνθήκες pH.



Εικόνα 45. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης του μίγματος M3 σε όλες τις συνθήκες pH.

M3 = 75% Ιπτάμενη τέφρα + 25% Μάργα



Εικόνα 46. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης του μίγματος M3 σε όλες τις συνθήκες pH.

Στον Πίν. 19 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών έκπλυσης του εξεταζόμενου μίγματος ιπτάμενης τέφρας και μάργας (μίγμα M4) σε συνθήκες pH 6-12, ενώ στις Εικ. 47 & 48 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή τους.

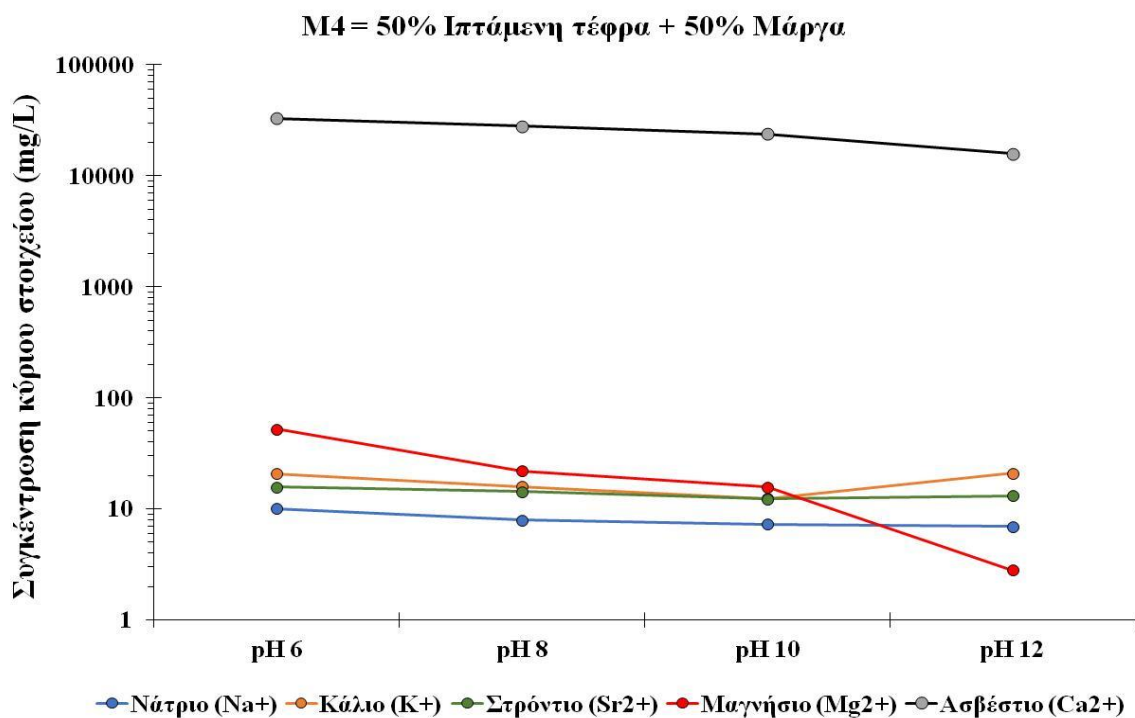
Σύμφωνα με τον Πίν. 19 το εξεταζόμενο μίγμα M4 σε συνθήκες pH 6-12 όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία αποβάλλει στην υγρή φάση 15839-32730 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγνήσιο (2,8-52,3 mg/L), κάλιο (12,4-20,8 mg/L), στρόντιο (12,23-15,7 mg/L) και νάτριο (7,3-10 mg/L). Όπως προκύπτει από την Εικ. 47, τα στοιχεία στρόντιο και νάτριο εμφανίζουν κοινή τάση με τις συγκεντρώσεις τους να παραμένουν σχεδόν σταθερές, όσο και αν μεταβάλλεται το pH. Αντίθετα, το κάλιο εμφανίζει μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του να μειώνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 10 και ακολούθως να μειώνεται σημαντικά από τιμή pH 10 έως τιμή pH 12. Οι συγκεντρώσεις του μαγνησίου και του ασβεστίου μειώνονται σημαντικά καθώς μειώνεται η τιμή του pH.

Όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 19 και την Εικ. 48, το μίγμα M4 σε συνθήκες pH 6-12 αποβάλλει σταδιακά στην υγρή φάση νικέλιο 303 μg/L σε pH 6, 220 μg/L σε pH 8 και 174 μg/L σε pH 10 και ακολούθως παρατηρείται μείωση της έκπλυσης του χρωμίου στα 90 μg/L σε pH 12, με την τιμή όμως να παραμένει σχετικά υψηλή. Το κοβάλτιο και το ρουβίδιο εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τη

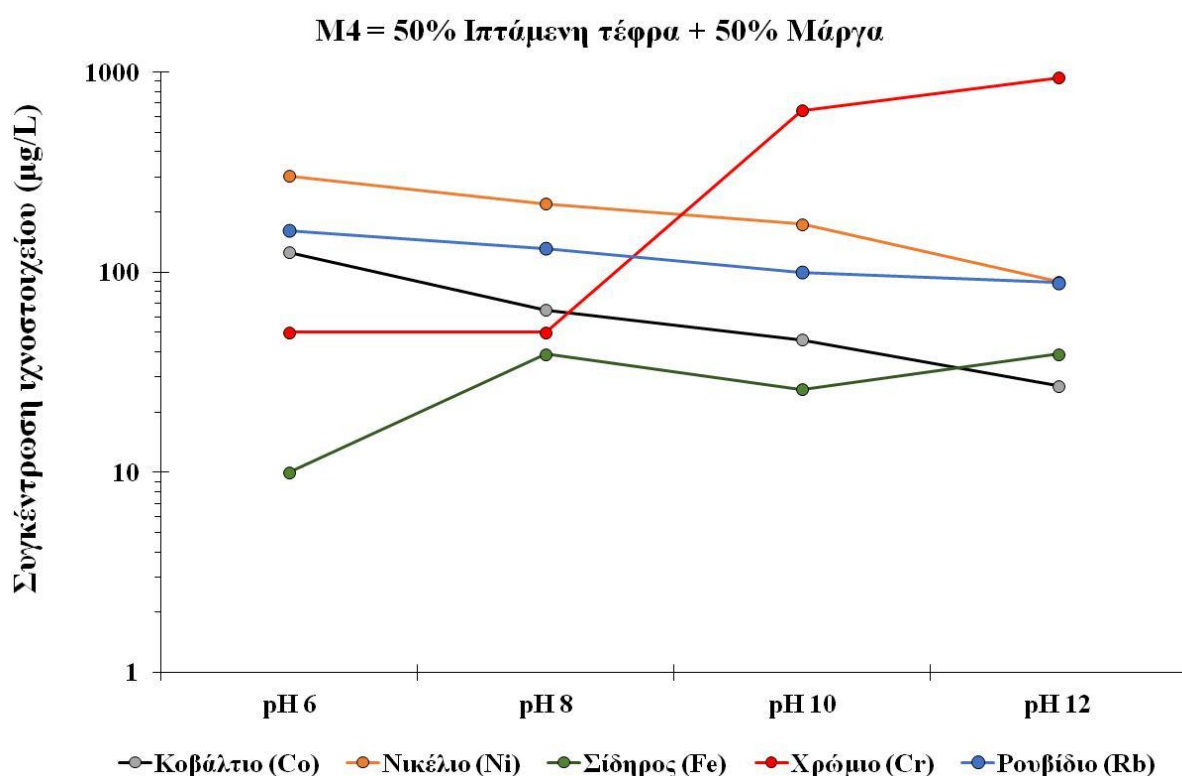
μεταβολή του pH και συγκεκριμένα η συγκέντρωσή τους μειώνεται σταδιακά μέχρι τιμή pH 12, ενώ ο ψευδάργυρος εμφανίζει μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του να μειώνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 8, ακολούθως αυξάνεται από τιμή pH 8 σε τιμή pH 10 και μειώνεται από τιμή pH 10 σε τιμή pH 12. Το χρώμιο εκπλύνεται σε υψηλές συγκεντρώσεις 644 και 942 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 10 και 12, αντίστοιχα, ενώ σε τιμές pH 6 και 8 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α. Παρόμοια, ο χαλκός μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις 200 και 15 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 6 και 8, αντίστοιχα και κάτω του Ο.Α. σε τιμές pH 10 και 12. Ο σίδηρος μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις 39, 26 και 39 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 8, 10 και 12, αντίστοιχα και κάτω του Ο.Α. σε τιμή pH 6. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης σε όλες τις συνθήκες pH.

Πίνακας 19. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης του μίγματος M4 (50%IT+50%M) σε pH 6-12.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	Ο.Α.	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
Χημικές παράμετροι					
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>					
Νάτριο (Na^+)	0,005	10	7,9	7,3	6,9
Κάλιο (K^+)	0,012	20,8	15,8	12,4	21,0
Ασβέστιο (Ca^{2+})	0,06	32730	27912	23758	15839
Στρόντιο (Sr^{2+})	0,06	15,70	14,20	12,23	13,09
Μαγνήσιο (Mg^{2+})	0,0035	52,3	22,0	15,7	2,8
<i>Ιχνοστοιχεία ($\mu\text{g/L}$)</i>					
Κοβάλτιο (Co)	5	126	65	46	27
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	303	220	174	90
Σίδηρος (Fe)	10	<10	39	26	39
Χαλκός (Cu)	1	200	15	<1	<1
Χρώμιο (Cr)	50	<50	<50	644	942
Ψευδάργυρος (Zn)	1	9	3	28	2
Ρουβίδιο (Rb)	60	162	132	100	89
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000



Εικόνα 47. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης του μίγματος M4 σε όλες τις συνθήκες pH.



Εικόνα 48. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης του μίγματος M4 σε όλες τις συνθήκες pH.

Στον Πίν. 20 δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ρευστών

έκπλυσης του εξεταζόμενου μίγματος ιπτάμενης τέφρας και μάργας (μίγμα M5) σε συνθήκες pH 6-12, ενώ στις Εικ. 49 & 50 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή τους.

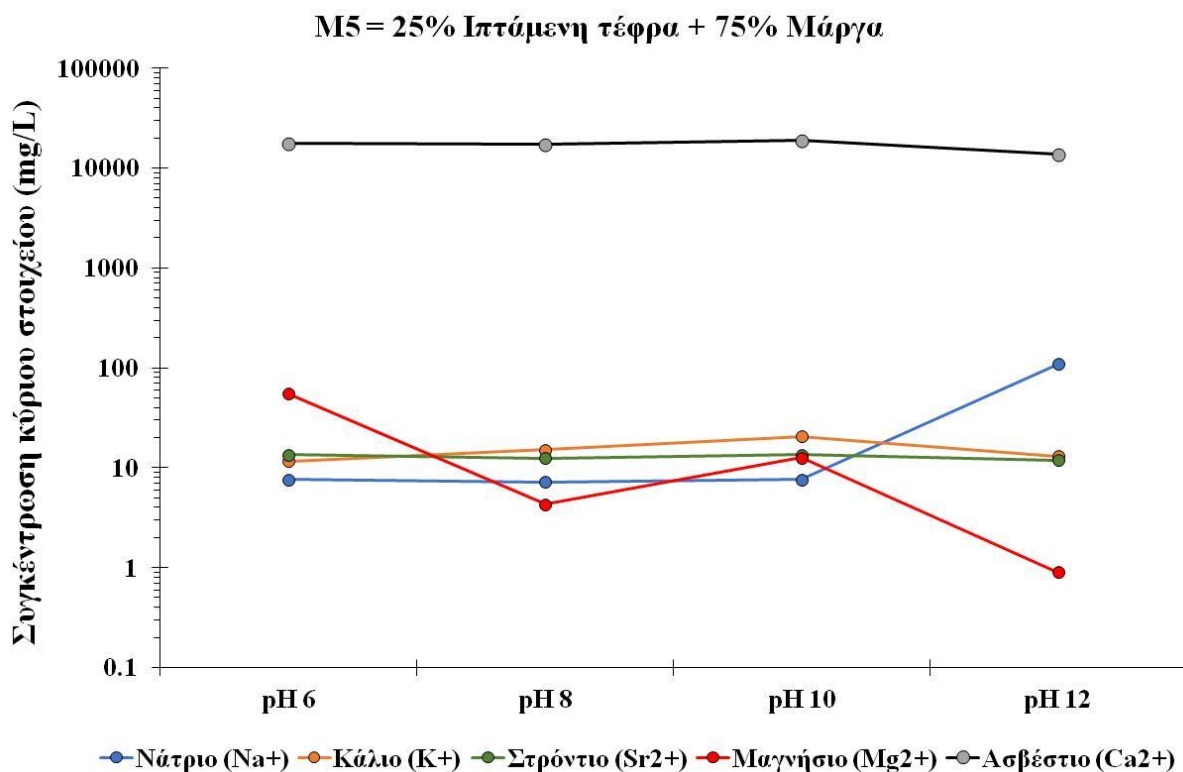
Πίνακας 20. Χημική ανάλυση των ρευστών έκπλυσης του μίγματος M5 (25%IT+75%M) σε pH 6-12.

Προσδιορισμένη Παράμετρος	Ο.Α.	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
Χημικές παράμετροι					
<i>Κατιόντα (mg/L)</i>					
Νάτριο (Na ⁺)	0,005	7,6	7,2	7,6	109,5
Κάλιο (K ⁺)	0,012	11,6	15,1	20,7	13,1
Ασβέστιο (Ca ²⁺)	0,06	17611	17279	18940	13734
Στρόντιο (Sr ²⁺)	0,06	13,43	12,43	13,43	11,96
Μαγνήσιο (Mg ²⁺)	0,0035	54,9	4,3	12,6	0,9
<i>Ιχνοστοιχεία (μg/L)</i>					
Κοβάλτιο (Co)	5	96	80	59	21
Μαγγάνιο (Mn)	20	<20	<20	<20	<20
Μόλυβδος (Pb)	100	<100	<100	<100	<100
Νικέλιο (Ni)	1	670	249	200	125
Σίδηρος (Fe)	10	<10	<10	16	31
Χαλκός (Cu)	1	15	15	<1	<1
Χρώμιο (Cr)	50	<50	672	179	608
Ψευδάργυρος (Zn)	1	5	7	33	2
Ρουβίδιο (Rb)	60	173	136	99	79
Κασσίτερος (Sn)	2000	<2000	<2000	<2000	<2000

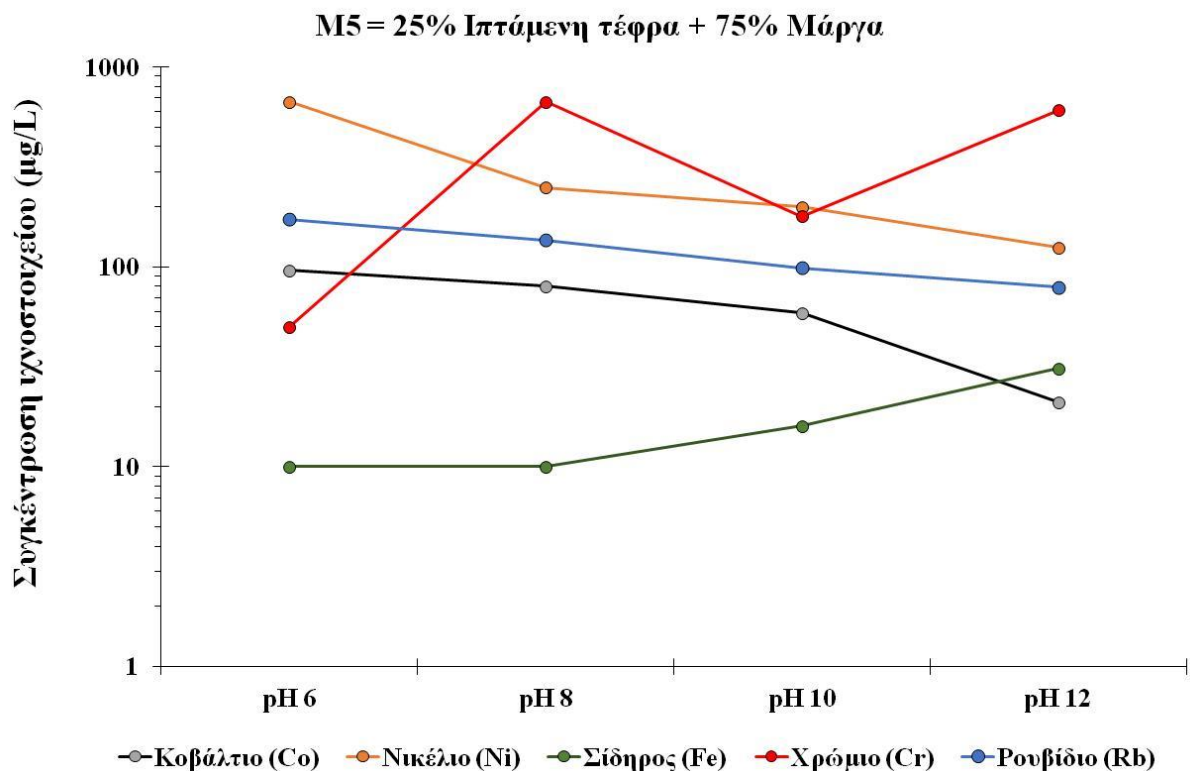
Όπως προκύπτει από τον Πίν. 20 το εξεταζόμενο μίγμα M5 σε συνθήκες pH 6-12 όσον αφορά ορισμένα κύρια στοιχεία αποβάλλει στην υγρή φάση 13734-18940 mg/L ασβέστιο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις μαγνήσιο (0,9-54,9 mg/L), κάλιο (11,6-20,7 mg/L), στρόντιο (11,96-13,43 mg/L) και νάτριο (7,2-109,5 mg/L). Σύμφωνα με την Εικ. 49 τα στοιχεία στρόντιο και κάλιο εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τη μεταβολή του pH και συγκεκριμένα η συγκέντρωση τους μειώνεται μέχρι τιμή pH 8, ακολούθως αυξάνεται μέχρι τιμή pH 10 και μειώνεται μέχρι τιμή pH 12. Ακόμη, οι συγκεντρώσεις του Ca και του Mg στο μίγμα M5 εμφανίζουν σημαντική μείωση με τη μείωση της τιμής του pH, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό του ασβεστίτη έναντι του πορτλανδίτη [Ca(OH)₂] που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα. Αντίθετα, το νάτριο εμφανίζει μικτή συμπεριφορά με τη συγκέντρωση του να μειώνεται από τιμή pH 6 σε τιμή pH 8 και ακολούθως να αυξάνεται σημαντικά από τιμή pH 10 έως τιμή pH 12.

Όσον αφορά ορισμένα ιχνοστοιχεία που εξετάστηκαν και σύμφωνα με τον Πίν. 20 και την Εικ. 50 το μίγμα M5 σε συνθήκες pH 6-12 αποβάλλει σταδιακά στην υγρή φάση νικέλιο

670 $\mu\text{g/L}$ σε pH 6, 249 $\mu\text{g/L}$ σε pH 8 και 200 $\mu\text{g/L}$ σε pH 10 και ακολούθως παρατηρείται μείωση της έκπλυσης του γκελίου στα 125 $\mu\text{g/L}$ σε pH 12. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει το ιχνοστοιχείο χρώμιο με τη συγκέντρωση του να μειώνεται από τιμή pH 8 έως τιμή pH 10 και ακολούθως να αυξάνεται μέχρι τιμή pH 12 (672-608 $\mu\text{g/L}$), ενώ σε τιμή pH 6 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α.. Το κοβάλτιο και το ρουβίδιο εμφανίζουν κοινή τάση με τις συγκεντρώσεις τους να μειώνονται με τη μεταβολή της τιμής του pH. Ο σίδηρος εκπλύνεται σε συγκέντρωση 16 και 31 σε τιμή pH 10 και σε τιμή pH 12, αντίστοιχα, ενώ σε τιμές pH 6 και 8 μετρήθηκε κάτω του Ο.Α. Ακόμη, ο χαλκός μετρήθηκε σε συγκεντρώσεις 15 και 15 $\mu\text{g/L}$ σε τιμές pH 6 και 8, αντίστοιχα και κάτω του Ο.Α. σε τιμές pH 10 και 12. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου αυξάνεται μέχρι τιμή pH 8 και ακολούθως μειώνεται μέχρι και την τιμή pH 12. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης σε όλες τις συνθήκες pH.



Εικόνα 49. Μεταβολή της συγκέντρωσης (mg/L) ορισμένων κύριων στοιχείων στα ρευστά έκπλυσης του μίγματος M5 σε όλες τις συνθήκες pH.



Εικόνα 50. Μεταβολή της συγκέντρωσης (μg/L) ορισμένων ιχνοστοιχείων στα ρευστά έκπλυσης του μίγματος M5 σε όλες τις συνθήκες pH.

Από τη συνολική αξιολόγηση των παραπάνω δεδομένων και διαγραμμάτων προκύπτει ότι το νικέλιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος έχουν ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία. Σύμφωνα με τους Georgakopoulos et al. (1992), Kassoli-Fournaraki et al. (1993), Kazakis et al. (2017,2018), οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων χρωμίου, νικελίου και ψευδαργύρου στο έδαφος, αλλά και στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα αποτελούν σημαντικό παράγοντα για την ποιότητα του περιβάλλοντος.

Κοβάλτιο

Στην επιφάνεια της γης, το κοβάλτιο εντοπίζεται σε υψηλή συγκέντρωση στα βασικά πετρώματα, μέχρι 200 mg/kg, σε αντίθεση με την χαμηλή συγκέντρωση του στα όξινα πυριγενή πετρώματα, 1 έως 15 mg/kg. Ακόμη, το κοβάλτιο βρίσκεται σε αφθονία στον άνω ηπειρωτικό φλοιό, 10-12 mg/kg (Kabata-Pendias 2011). Σύμφωνα με τους Jankowski et al. (2004) και Moreno et al. (2005), σε τιμή pH 9 έως 10 αποβάλλεται στην υγρή μικρή συγκέντρωση κοβαλτίου, ενώ σε τιμή pH 12 η συγκέντρωση του αυξάνεται σημαντικά. Οι Llorens et al. (2000) διαπίστωσαν ότι το κοβάλτιο στην ιπτάμενη τέφρα είναι 29 mg/kg.

Νικέλιο

Στην επιφάνεια της γης, το νικέλιο εκτιμάται στα 20 mg/kg, ενώ η περιεκτικότητα του στα υπερβασικά πετρώματα φτάνει μέχρι 2000 mg/kg (Kabata-Pendias 2011). Στην ιπτάμενη τέφρα το νικέλιο φαίνεται να συνδέεται με τα οργανικά συστατικά του άνθρακα (Finkelman 1995). Σύμφωνα με τους Finkelman (1995) και Kukier et al (2003), κατά τη διάρκεια καύσης του άνθρακα το νικέλιο κατανέμεται κυρίως στο μαγνητικό και πυριτικό κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας. Οι ίδιοι υποστήριξαν ότι το μεγαλύτερο μέρος του νικελίου που εκπλύνεται προέρχεται από το πυριτικό κλάσμα. Σύμφωνα με τους Llorens et al. (2000) το νικέλιο στην ιπτάμενη τέφρα μετρήθηκε 87,9 mg/kg.

Χαλκός

Στον φλοιό της γης, ο χαλκός εντοπίζεται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 25 έως 75 mg/kg, (Kabata-Pendias 2011). Καθορίζεται από τα αργίλικα ορυκτά που υπάρχουν στον άνθρακα, με αποτέλεσμα να απορροφάται στην υαλώδη μάζα και να απελευθερώνεται δύσκολα. Ανεξάρτητα από τον τρόπο εμφάνισης του χαλκού στην ιπτάμενη τέφρα, φαίνεται να είναι περισσότερο κινητικό στοιχείο σε όξινο περιβάλλον. Σε όξινη ιπτάμενη τέφρα ο χαλκός εκπλύνεται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Dreesen et al. 1977, Kim et al. 2003), σε αντίθεση με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του χαλκού (Moreno et al. 2005) από αλκαλική και ουδέτερη ιπτάμενη τέφρα. Σύμφωνα με τους Llorens et al. (2000) ο χαλκός στην ιπτάμενη τέφρα μετρήθηκε 72 mg/kg.

Ψευδάργυρος

Στον φλοιό της γης, ο ψευδάργυρος εκτιμάται σε συγκεντρώσεις 70 mg/kg (Kabata-Pendias 2011). Χαρακτηρίζεται από υψηλή διαλυτότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα. Η διαλυτότητα του ψευδαργύρου έναντι του pH έχει τη μορφή καμπύλης σχήματος U, λόγω του αμφοτερικού του χαρακτήρα. Σύμφωνα με τους Dreesen et al. (1977) και Kim & Hesback (2009), καθώς μειώνεται η τιμή του pH η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που εκπλύνεται αποτελεί το 3 έως 9% της αρχικής συγκέντρωσης. Αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες αποβάλλουν στην υγρή φάση 0,02 έως 0,2 μg/kg ψευδάργυρο (Izquierdo et al. 2011). Σύμφωνα με τους Llorens et al. (2000), ο ψευδάργυρος στην ιπτάμενη τέφρα μετρήθηκε 221 mg/kg.

Χρώμιο

Εντοπίζεται κατά μέσο όρο 100 mg/kg χρωμίου στον άνω φλοιό της γης, ενώ οι

υψηλότερες συγκεντρώσεις χρωμίου εντοπίζονται στα βασικά και υπερβασικά πετρώματα (Cooper 2020). Η περιεκτικότητα των υπερβασικών πετρωμάτων σε χρώμιο είναι πάνω από 3000 mg/kg (Kabata-Pendias 2011).

Αυτό που πιθανότατα ευθύνεται για τον εμπλουτισμό τον ανθράκων σε χρώμιο είναι η γεωλογία της εκάστοτε περιοχής. Όταν τα υπερβασικά πετρώματα διαβρωθούν, ταμαχίδια αυτών αλλά και οι διαλυτές ποσότητες χρωμίου και νικελίου μπορεί να φτάσουν στα λιγνιτικά στρώματα και να συνεχίζουν να είναι οργανικά συνδεδεμένες (Foscolos et al. 1989, Ruppert et al. 1996). Στους βιτουμενιούχους άνθρακες, το χρώμιο βρίσκεται ως τρισθενές χρώμιο (Huggins & Huffman 2004, Goodarzi et al. 2008). Γενικά, το Cr^{3+} είναι ελαφρώς διαλυτό μόνο σε αρκετά όξινα περιβάλλοντα ενώ το Cr^{6+} διαλυτοποιείται εύκολα τόσο σε όξινα, όσο και σε αλκαλικά περιβάλλοντα (Kabata-Pendias 2011). Οι Shah et al. 2008, Kouzoukas et al. 2011 και Kazakis et al. 2017,2018, διαπίστωσαν ότι η ιπτάμενη τέφρα αποβάλλει το ιχνοστοιχείο χρώμιο κυρίως με τη μορφή του εξασθενούς χρωμίου. Δείγματα ιπτάμενης τέφρας μπορεί να εμφανίσουν έως και 20% εξασθενές χρώμιο (Huggins et al. 1999). Σύμφωνα με τους Shah et al. (2007) στην ιπτάμενη τέφρα το εξασθενές χρώμιο αποτελεί 2,7% του συνολικού χρωμίου. Ακόμη, οι Kazakis et al. (2017, 2018) διαπίστωσαν ότι το εκπλύσιμο χρώμιο από την ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου είναι στο σύνολό του εξασθενές και κυμαίνεται από 4 έως 6% του συνολικού χρωμίου. Αν και στο παρελθόν επικρατούσε η θεωρία ότι τι εξασθενές χρώμιο στα υπόγεια ύδατα προέρχεται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες, πρόσφατες μελέτες απέδειξαν ότι η φυσική προέλευση του, σχετίζεται και με την επαφή του νερού με τα οφιολιθικά πετρώματα (Molina et al. 2009). Σύμφωνα με τους Dubikova et al. (2006) στην αλκαλική τέφρα παρατηρείται υψηλότερη κινητικότητα του στοιχείου και αύξηση της απελευθέρωσής του με αύξηση του pH. Τέλος, σύμφωνα με τους Llorens et al. (2000), το χρώμιο στην ιπτάμενη τέφρα μετρήθηκε 118 mg/kg.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, διάφορα συστατικά που περιέχονται στη σύσταση των δειγμάτων μπορεί να μεταφερθούν στην υγρή φάση προκαλώντας έντονη υποβάθμιση της ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος. Για την πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής ειδίκευσης έγινε συλλογή δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και μάργας από το ορυχείο του Νότιου Πεδίου. Στη συνέχεια, έγινε προετοιμασία είκοσι πέντε μιγμάτων (M1-M5) ιπτάμενης τέφρας και μάργας σε διαφορετικά επί της εκατό ποσοστά κατά βάρος.

Στα εξεταζόμενα μίγματα έγινε ορυκτολογική μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-X, χημική ανάλυση των στερεών υλικών, πειράματα έκπλυσης με την εφαρμογή των στατικών δοκιμών EN 12457-(2003), με ρύθμιση της τιμής pH των εκπλυμάτων με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων υδροχλωρικού οξέος ή υδροξειδίου του νατρίου και τέλος χημική ανάλυση των διαλυμάτων έκπλυσης.

Όπως προκύπτει από τη περιθλασιμετρία ακτίνων-X, το αρχικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας αποτελείται από 30% κ.β. άσβεστο, άμορφο υλικό 25% κ.β., 12% κ.β. ανυδρίτη, 8% κ.β. ασβεστίτη, 8% κ.β. χαλαζία, 6% κ.β. γκαιλενίτη, 5% κ.β. πορτλανδίτη, 4% κ.β. αιματίτη, 1% κ.β. πλαγιόκλαστο και 1% κ.β. μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά. Σε τιμές pH 6 έως 12, στην ιπτάμενη τέφρα, μετά την ενυδάτωση της σχηματίζονται νέες ορυκτολογικές φάσεις και συγκεκριμένα αυτή του ετρινγκίτη, του monosulfate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{14}\text{H}_2\text{O}$), της γύψος, του βασσανίτη και του βατερίτη. Ο ετρινγκίτης σχηματίζεται σε τιμή pH 10 έως 12, εφόσον υπάρχει επαρκή ποσότητα της γύψου, διαφορετικά σχηματίζεται το monosulfate. Η γύψος θεωρείται αρχικό συστατικό των ανθράκων ή σχηματίζεται από τη διαβροχή της ιπτάμενης τέφρας. Ο βατερίτης σχηματίζεται σε τιμή pH 8, ενώ ο βασσανίτης σχηματίζεται σε όλο το εύρος τιμών pH. Η μάργα πριν την έκπλυση περιέχει 47% κ.β. αραγωνίτη, άμορφο υλικό 24% κ.β., 12% κ.β. ασβεστίτη, 6% κ.β. χαλαζία, 4% χλωρίτη(+/- καολινίτη), μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., 2% κ.β. δολομίτη, 1% κ.β. τάλκη και 1% κ.β. πλαγιόκλαστο. Σε τιμές pH 6 έως 12, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη αλλαγή στην ορυκτολογική σύσταση της μάργας μετά την έκπλυση. Από τη μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των μιγμάτων (M1-M5) μετά την έκπλυση σε τιμές pH 6 έως 12, παρατηρείται ότι ο αραγωνίτης και ο ασβεστίτης αποτελούν κύριες ορυκτολογικές τους φάσεις, ενώ η περιεκτικότητα των περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων όπως αυτή του γκαιλενίτη, του βασσανίτη, του ανυδρίτη, του ετρινγκίτη, του χαλαζία καθώς και του άμορφου υλικού, μεταβάλλεται λόγω

μείωσης του ποσοστού της ιπτάμενης τέφρας και αύξηση του ποσοστού της μάργας.

Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων, όπως προκύπτει από τις χημικές αναλύσεις, το αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας αποτελείται κυρίως από CaO (37,16% κ.β.), SiO_2 (23,01% κ.β.), Al_2O_3 (9,53% κ.β.), Fe_2O_3 (3,88% κ.β.), MgO (3,11% κ.β.) και SO_3 (2,46% κ.β.), ενώ το αρχικό δείγμα της μάργα αποτελείται κυρίως από CaO (39,51% κ.β.), SiO_2 (14,86% κ.β.) και Al_2O_3 (5,09% κ.β.). Η κυριότερη φυσική πηγή εμπλουτισμού της τέφρας σε CaO είναι η διάβρωση των ανθρακικών πετρωμάτων περιφερειακά της λεκάνης της Πτολεμαΐδας, καθώς επίσης ο υψηλός εμπλουτισμός της σε CaO φαίνεται να σχετίζεται και με τη συνεξόρυξη του λιγνίτη με τα στείρα ενδιάμεσα στρώματα. Το εξεταζόμενο δείγμα ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ επιβαρυμένο σε CaO , σημαντικά επιβαρυμένο σε SO_3 και μέτρια επιβαρυμένο σε P_2O_5 , ενώ ο μέτριος εμπλουτισμός σε MgO οφείλεται στη διάβρωση των οφιολιθικών σχηματισμών περιφερειακά της λεκάνης της Πτολεμαΐδας. Η εξεταζόμενη μάργα είναι πολύ επιβαρυμένη ως προς το CaO , ενώ εμφανίζεται πτωχευμένη σε όλα τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία.

Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων των αρχικών δειγμάτων, η ιπτάμενη τέφρα είναι πολύ επιβαρυμένη ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού στα ιχνοστοιχεία Br , Cd , Ni , Sb , U και σημαντικά επιβαρυμένη σε W και Mo . Για όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία το δείγμα είναι πτωχευμένο έως μέτρια επιβαρυμένο. Η υψηλή συγκέντρωση νικελίου και χρωμίου γύρω από την περιοχή του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου μπορεί να οφείλεται στην παρουσία της διασκορπισμένης ιπτάμενης τέφρας καθώς επίσης και στο υπερβασικό υλικό που διαβρώνεται και συναποτίθεται εντός του λιγνίτη. Η μάργα εμφανίζεται πολύ επιβαρυμένη σε Ni , ενώ σε όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία πτωχευμένη έως μέτρια επιβαρυμένη.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα έκπλυσης στα εξεταζόμενα μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας, έγιναν με ρύθμιση της τιμής pH των ρευστών έκπλυσης, σε τιμές από 6 έως 12 σε συνάρτηση με τις διαφορετικές αναλογίες των δειγμάτων στα μίγματα. Σε τιμές pH 6 έως 12, η ιπτάμενη τέφρα αποβάλλει κυρίως στην υγρή φάση σε υψηλή συγκέντρωση ασβέστιο, μαγνήσιο, χρώμιο και νικέλιο, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις κάλιο, στρόντιο, νάτριο, κοβάλτιο, σίδηρο, ρουβίδιο και ψευδάργυρο. Η μάργα σε τιμές pH 6 έως 12, αποβάλλει στην υγρή φάση υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου, μαγνησίου, νικελίου και ρουβιδίου, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις κάλιο, στρόντιο, νάτριο, κοβάλτιο, σίδηρο, χαλκό και ψευδάργυρο. Σε τιμές pH 6 έως 12, από τα μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας διαπιστώνεται υψηλή εκπλυσιμότητα ασβεστίου, μαγνησίου νικελίου, χρωμίου και ρουβιδίου, ενώ η εκπλυσιμότητα των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων καλίου, στροντίου, νατρίου,

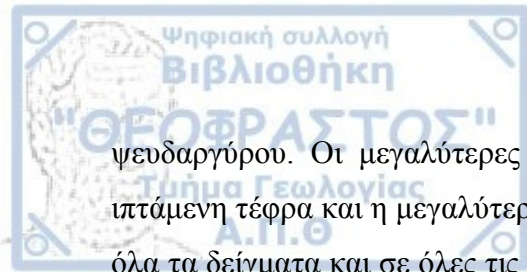
κοβαλτίου, σιδήρου και ψευδαργύρου είναι χαμηλότερη. Όσο μειώνεται το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας στα μίγματα, μειώνεται η συγκέντρωση του ασβεστίου, του καλίου και του χρωμίου, ενώ του νατρίου, του στροντίου και του νικελίου αυξάνεται. Στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, σε τιμή pH 8 παρατηρείται η μεγαλύτερη συγκέντρωση ασβεστίου (38711 mg/L) και σε τιμή pH 10, η μεγαλύτερη συγκέντρωση χρωμίου (1409 µg/L). Στο μίγμα (M5) με υψηλό ποσοστό μάργας παρατηρείται η μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου (670 µg/L). Τέλος, σε όλα τα δείγματα και σε όλες τις τιμές pH 6 έως 12, τα ιχνοστοιχεία μαγγάνιο, μόλυβδος, και κασσίτερος, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης.

Τα δείγματα ιπτάμενη τέφρας και μάργας αποβάλλουν υψηλή συγκέντρωση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στο υδάτινο περιβάλλον. Η αποδέσμευση των στοιχείων είναι αξιοσημείωτη από τα μίγματα με υψηλό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας, ενώ καθώς μειώνεται η ιπτάμενη τέφρα και αυξάνεται το ποσοστό μάργας παρατηρείται μικρότερη αποδέσμευση των στοιχείων. Λόγω αυτού, απαιτείται η εφαρμογή ενός συνδυασμού πειραμάτων, με σκοπό να προσδιορισθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η απομάκρυνση και γενικά η επικινδυνότητα της ιπτάμενης τέφρας και κατ' επέκταση του μαργαϊκού υλικού.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας που προέρχονταν από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και Νοτίου Πεδίου, αντίστοιχα. Προετοιμάστηκαν πέντε δείγματα (M1-M5) σε διαφορετικά επί της εκατό ποσοστά κατά βάρος, ώστε να αναλυθούν τα περιεχόμενα στοιχεία τους, τα οποία μπορεί να έχουν αρνητικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Η αρχική ιπτάμενη τέφρα συνίσταται από 30% κ.β. άσβεστο, άμορφο υλικό 25% κ.β., 12% κ.β. ανυδρίτη, 8% κ.β. ασβεστίτη, 8% κ.β. χαλαζία, 6% κ.β. γκαιλενίτη, 5% κ.β. πορτλανδίτη, 4% κ.β. αιματίτη, 1% κ.β. πλαγιόκλαστο και 1% κ.β. μαρμαρυγία και αργιλικά ορυκτά. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της έκπλυσης, δημιουργήθηκαν νέες ορυκτολογικές φάσεις ανάλογα με τις συνθήκες pH, όπως ο ετρινγκίτης, το monosulfate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{14}\text{H}_2\text{O}$), η γύψος, ο βασσανίτης και ο βατερίτης. Η ορυκτολογική σύσταση της μάργας πριν την έκπλυση περιέχει 47% κ.β. αραγωνίτη, άμορφο υλικό 24% κ.β., 12% κ.β. ασβεστίτη, 6% κ.β. χαλαζία, 4% χλωρίτη(+/- καολινίτη), μαρμαρυγίες + αργιλικά ορυκτά 3% κ.β., 2% κ.β. δολομίτη, 1% κ.β. τάλκη και 1% κ.β. πλαγιόκλαστο, ενώ μετά την έκπλυση παρέμεινε αμετάβλητη. Λόγω της αύξησης του ποσοστού της μάργας, μεταβλήθηκε η περιεκτικότητα σε αραγωνίτη, ασβεστίτη, ανυδρίτη, ετρινγκίτη, γκαιλενίτη, βασσανίτη, χαλαζία και σε άμορφου υλικού. Οι χημικές αναλύσεις έδειξαν, ότι η αρχική ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κυρίως από CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO και SO_3 , ενώ η αρχική μάργα αποτελείται από CaO , SiO_2 και Al_2O_3 . Η εξεταζόμενη ιπτάμενη τέφρα είναι πολύ έως σημαντικά επιβαρυνόμενη ως προς τη μέση σύσταση του ηπειρωτικού φλοιού σε CaO και σε SO_3 , ενώ η εξεταζόμενη μάργα παρουσιάζεται πολύ επιβαρυνόμενη ως προς το CaO και πτωχευμένη σε όλα τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία. Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία Br, Cd, Ni, Sb, U, Mo και W, η ιπτάμενη τέφρα εμφανίζεται πολύ έως σημαντικά επιβαρυνόμενη, ενώ η μάργα πολύ επιβαρυνόμενη σε Ni και πτωχευμένη έως μέτρια επιβαρυνόμενη σε όλα τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία. Σε τιμές pH 6 έως 12, η ιπτάμενη τέφρα αποβάλλει κυρίως στην υγρή φάση υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, μαγνησίου, χρωμίου και νικελίου, ενώ μικρότερες συγκεντρώσεις καλίου, στροντίου, νατρίου, κοβαλτίου, σιδήρου, ρουβιδίου και ψευδαργύρου. Η μάργα αποβάλλει υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, μαγνησίου, νικελίου και χρωμίου, μικρότερες συγκεντρώσεις καλίου, στροντίου, νατρίου, κοβαλτίου, σιδήρου, χαλκού και ψευδαργύρου, ενώ τα μίγματα ιπτάμενης τέφρας και μάργας αποβάλλουν υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, μαγνησίου, νικελίου, χρωμίου και ρουβιδίου και μικρότερες συγκεντρώσεις καλίου, στροντίου, νατρίου, κοβαλτίου, σιδήρου και



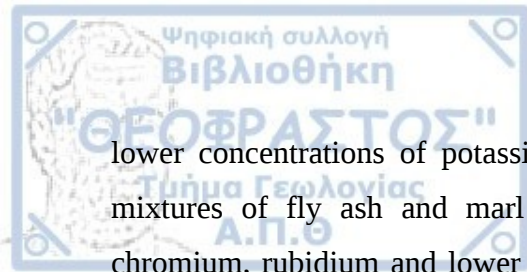
ψευδαργύρου. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ασβεστίου και χρωμίου εντοπίζονται στην ιπτάμενη τέφρα και η μεγαλύτερη συγκέντρωση νικελίου στο μίγμα M5. Συμπερασματικά, σε όλα τα δείγματα και σε όλες τις τιμές pH 6 έως 12, τα ιχνοστοιχεία μαγγανίου, μολύβδου, και κασσίτερου, παρόλο που μετρήθηκαν, βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης.

LEACHABILITY OF ENVIRONMENTAL IMPORTANT MAJOR AND TRACE ELEMENTS OF FLY ASH-MARL MIXTURES FROM THE LIGNITE CENTER OF W. MACEDONIA, GREECE, IN DIFFERENT PH CONDITIONS

By Maria Nefeli I. Georgaki

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

A study was conducted using fly ash and marl samples from the sites of Agios Dimitrios Power Station and South Field, respectively. Five samples (M1-M5), with different percentages of fly ash and marl by weight, were prepared, so to analyze their content elements. It should be noted that when they are in contact with water, they can have a very negative environmental impact. The initial fly ash sample consists of 30 wt% lime, 25 wt% amorphous material, 12 wt% anhydrite, 8 wt% calcite, 8 wt% quartz, 6 wt% gehlenite, 5 wt% portlandite, 4 wt% hematite, 1 wt% plagioclase and 1 wt% micas and clay-minerals. Following the process of leaching, new mineralogical phases were formed, depending on the pH conditions, such as ettringite, monosulfate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_{14}\text{H}_2\text{O}$), gypsum, basanite, and vaterite. The mineralogical composition of the pre-leaching marl contained 47 wt% aragonite, 24 wt% amorphous material, 12 wt% calcite, 6 wt% quartz, chlorite (-/+kaolinite) 4%, 3 wt% mica + clay minerals, 1 wt% dolomite, 1 wt% talc and 1 wt% plagioclase, however, after leaching, it was unchanged. Due to the increase in the percentage of marl, the amount of aragonite, calcite, ettringite, anhydrite, gehlenite, basanite, quartz, and amorphous material had changed. According to chemical analyses, the initial fly ash consists mainly of CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO and SO_3 , while the initial marl consists of CaO , SiO_2 and Al_2O_3 . The fly ash is overburdened in terms of the average composition of the continental crust in CaO and significantly burdened in SO_3 , while the examined marl is overburdened in terms of CaO and it appears inadequate in all the other main elements. The fly ash is overburdened in the trace elements Br, Cd, Ni, Sb, U, and significantly burdened in Mo and W. The marl appears overburdened in Ni, while in all other trace elements it is poor to moderately burdened. At pH values, 6 to 12, fly ash mainly leaches high concentrations of calcium, magnesium, chromium and nickel in the liquid phase, lower concentrations of potassium, strontium, sodium, cobalt, iron, rubidium and zinc. Likewise, from the sample of marl were leached mainly high concentrations of calcium, magnesium, nickel and chromium,



lower concentrations of potassium, strontium, sodium, cobalt, copper and zinc, while the mixtures of fly ash and marl had high concentrations of calcium, magnesium, nickel, chromium, rubidium and lower concentrations of potassium, strontium, sodium, cobalt, iron and zinc. The higher concentrations of calcium and chromium are found in the fly ash and the higher concentration of nickel in the mixture M5. In conclusion, at all samples and at all pH values 6 to 12, the trace elements manganese, lead, and tin, although being measured, were found in concentrations below the detection limit.

- Adamidou, K., Kassoli-Fournaraki, Filippidis, A., Christanis, K., Amanatidou, E., Tsikritzis, L. and Patrikaki O. 2007. Chemical investigation of lignite samples and their ashing products from Kardias lignite field of Ptolemais, Northern Greece. *Fuel*, 86, 2502-2508.
- Ainsworth, C.C. and Rai, D., 1987. Chemical Characterization of Fossil Fuel ash in aqueous solution. *Environmental Science Technology*, 11, 1096-1100.
- ASTM C618, 1996. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars Using 2-in. or (50mm) Cube Specimens.
- 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.
- Cetin, B., Aydılek ,A., Benson, C. and Tuncer, E., 2015. Effects of pH on the leaching mechanisms of element from fly ash mixed fossils. *Fuel*, 140,788.
- Christensen., A.N., Jensen., T.R. and Hanson., J. C., 2004. Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \times 26\text{H}_2\text{O}$, AFt, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\times 14\text{H}_2\text{O}$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide-calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 1944-1951.
- Chen, P.-C., Clifford, Y. and Tai, K.C., Lee., 1997., Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer. *Chemical Engineering Science*, 4171-4177.
- Cooper, G.R.C., 2002. Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. *Applied Geochemistry*, 178, 981-986.
- Cornelis, G., Johnson, C.A., Van Gerven, T. and Vandecasteele, C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes. *Applied Geochemistry*, 23, 955-976.

Davison, R.L., Natusch, D.F.S., Wallace, J.R. and Evans, Jr. C.A., 1974. Trace elements in fly ash dependence of concentration on particle size. *Environmental Science and Technology*, 8, 1107-1113.

de Groot, G.J., Wijkstra, J., Hoede, D. and 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 88 the liquid/solid ratio. In: Cote, P.L., Gilliam, T.M. (eds.), *Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes*. American Society for Testing and Materials, USA, 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.

Dreesen, D.R., Gladney, E.S. and 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 and Technology*, 11, 1017-1019.

Dubikova, M., Jankowski, J., Ward, C.R. and French, D., 2006. Modelling element mobility in water-fly ash interactions. Co-operative Research Centre for Coal in Sustainable Development. *QCAT Technology Transfer Center*, 61.

Dudas, M.J., 1981. Long-term leachability of selected elements from fly ash. *Environmental Science and Technology*, 15, 840-843.

Dutta, B.K., Khanra S. and 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.

Eary, L.E., Rai, D., Mattigod, S.V. and Ainsworth, C.C., 1990. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues. *Review of the minor elements. Journal Environmental Quality*, 19, 202-214.

El Amrani Paaza, N., Lama, F., Irigaray, C. and Chacon, J., 1998. Engineering geological characterization of Neogene marls in the Southeastern Granada Basin, Spain. *Engineering Geology*, 50, 165-175.

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 14997, 2006. Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with continuous pH-control, 32p.

EN 450, 2005. Fly ash for concrete. Conformity evaluation. British – Adopted European Standard, 28p.

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), 27p.

ENV 12506, 2003. Characterization of waste. Analysis of eluates. Determination of pH, As, Cd, Cr VI, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl⁻, NO²⁻, SO₄²⁻, V and Zn, 24p.

EPRI (Electric Power Research Institute), 2008a. Chemical Constituents in Coal Combustion Product Leachate: Thallium, *Technical Report*, 94.

EPRI (Electric Power Research Institute), 2008b. The Leaching Behavior of Arsenic and Selenium from Coal Fly Ash, EPRI, Palo Alto, CA, 2008.

Fassina, V., 2000. Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of stone, Volume 1, Venice June 19-24, 284-286, 929.

Ferraiolo, G., Zilli, M. and Converti A., 1990. Fly ash disposal and utilization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 41, 281-305.

Filippidis A. and Georgakopoulos, A., 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., Georgakopoulos, A. and 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., 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, 149–158.
- Finkelman, R.B., 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Proc. Techn.*, 39, 21-34
- Finkelman, R.B., 1995. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In: Swaine, D.J., and Goodarzi, F. (eds), *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, Springer.
- Foscolos, A.E., Goodarzi, F., Koukouzas, C.N. and Hatziyannis, G., 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chemical Geology*, 76, 107–130.
- Fruchter, J.S., Rai, D. and Zachara, J.M., 1990. Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter. *Environmental Science and Technology*, 24, 1173-1179.
- 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., Fernandez-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, 114-118.
- Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Fernández-Turiel, J.L., Llorens, J.F. and Mousty, F., 2002b. Leachability of major and trace elements of fly ash from Ptolemais power station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24, 103–113.
- 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., 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.
- Goodarzi, F., Huggins, F.E. and 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.
- Guinier, A., 1963. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, Freeman H.W. and Company, San Francisco.
- Håkanson, L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001.
- Hansen, L.D and Fisher, G.L., 1980. Elemental distribution in coal fly ash particles. *Environmental Science and Technology*, 9, 1111-1117.
- Hansford, S. and Boerngen, J., 1984. Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States. *United States Government Printing Office*, Washington.

Hassett, D.J., Pflughoeft-Hassett, D.F. and Heebink, L.V., 2005, Leaching of CCBs: observations from over 25 years of research. *Fuel*, 84, 1378-1383.

Howayek, A., Santagata, M., Bobet, A. and Siddiki, Z.N., 2015. Engineering Properties of Marls. *Joint Transportation Research Program*, 150.

Huggins, F.E. and Huffman, G.P., 2004. How do lithophile elements occur in organic association in bituminous coals? *International Journal of Coal Geology* 58, 193-204.

Huggins, F.E., Najih, M. and Huffman, G.P., 1999. Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Fuel*, 78, 233-242.

Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Filippidis, A. and 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.

Iwashita, A., Sakaguchi, Y., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A. and Kambara, S., 2005. Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes. *Fuel*, 84, 479-485.

Izquierdo, M. and Querol, X., 2012. Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: An Overview. *Institute of Environmental Assessment and Water Research*, Barcelona, Spain, 18-26.

Izquierdo, M., Koukouzas, N., Toulou, S., Panopoulos, K.D., Querol, X. and Itskos, G., 2011. Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece. *Applied Geochemistry*, 26, 1599–1606.

Jankowski, J., Ward, C.R. and French, D., 2004. Preliminary assessment of trace element mobilisation from Australian fly ashes. Research report 45 (Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development (Australia)).

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, 505.

Kantiranis, N., Tsirambides, A., Filippidis, A. and Christaras, B., 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. *Materials and Structures*, 32, 546-551.

Kantiranis, N., Georgakopoulos, A., Filippidis, A., and Drakoulis A., 2004. 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., 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., Mounhtaris, T., Paraskevopoulos, K.M., Zorba, T., Squires, C. and Charistos, D., 2006. EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H₂O₂ solutions. *Fuel*, 85, 360-366.

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 Guiococonda, Granada, 727-730.

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.

- Kazakis, N., Kantiranis, N., Kailatzidou, K., Kaprara, E., Mitrakas, M., Frei, R., Vargemezis, G., Tsourlos, P., Zouboulis, A. and Filippidis, A., 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece, *Science of the Total Environment*, 593–594, 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, 632-641.
- 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.
- Kim, A.G. and 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., 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.
- 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 the 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.

Koukoulas, N., Ketikidis, C. and Itskos, G., 2011. Heavy metal characterization of CFB derived coal fly ash. *Fuel Process. Technol.*, 92, 441–446.

Krauskopf, K. and Bird, D., 1995. Introduction to geochemistry. Third Edition, New York, 647.

Kukier, U., Ishak, C.F., Sumner, M.E. and Miller, W.P., 2003. Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution*, 123, 255-266.

Llorens, J.F., Fernandez, J.L. and Querol, X., 2000. The fate of trace elements in a large coal-fired power plant. *Environ. Geol.*, 40, 409-446.

Mason, B. and Moore, C., 1982. Principles of Geochemistry. Wiley, New York, 352.

Mattigod, S.V., Rai, D., Eary, L. E. and Ainsworth C.C., 1990. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: 1. Review of the major elements. *J. Environ. Qual.*, 19, 188-201.

Medina, A., Gamero, P., Querol, X., Moreno, N., De León, B., Almanza, M., Vargas, G., Izquierdo and 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.

Megalovasilis, P., Godelitsas, A., Papastergios, G. and Filippidis, A., 2016. Environmental geochemistry of Ptolemais lignites, intermediate steriles, and combustion products. 140 *International Congress, Thessaloniki*, 2241-2250.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Noli, F., Kokkoris, M. and Harissopulos S., 1998a. Application of radiochemical, accelerator-bases and surface analytical techniques to the investigation of the U- and TH- interaction with tectosilicate minerals. In: Actinides and the Environment, *Kluwer Acad. Publ., Dordrecht*, 303-306.

Misaelides, P., Godelitsas, A., Stephan, A. Meijer, J., Rolfs, C., Harissopulos, S., Kokkoris, M. and Filippidis, A., 1998b. Application of proton microprobe and ¹²C-Rutherford backscattering spectroscopy to the identification of Hg(II)-cations sorbed by granite minerals. *Radiochim.Acta*, 83, 43-48.

Misaelides, P., Macasek, F., Pinnavaia, T. and Collela, C., 1999. Natural Microporous Materials. *Environmental Technology, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht*.

Mitchell, R.S. and Gluskoter, H.J. 1976. Mineralogy of ash of some American coals: variations with temperature and source. *Fuel*, 55, 90-96.

Mitra, 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.

Mohan, D., Singh, K.P. and Singh, V.K. 2006. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbo derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. *J. Hazard. Mater*, 135, 280-295.

Molina, M., Aburto, F., Calderon, R., Cazanga, M. and Escudey, M. 2009. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil and Sediment Contamination*, 18, 497-511.

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, Q.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.

Nugteren, H.W., Janssen-Jurkovicová, M., Scarlett, B., 2001. Improvement of environmental quality of coal fly ash by applying forced leaching. *Fuel*, 80, 873-877.

Oates, J.A.H. (1998). Lime and Limestone. *Wiley-VCH*, Germany, 455.

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., Fernandez, Turiel, 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. and Plana, F., 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 30(21), 3557-3572.

Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Fernandez-Turiel, J.L., Zeng, R. Xu W., Zhuang X. and Spiro B., 1997a. Geological controls on the mineral matter and trace elements of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China. *International Journal of Coal Geology*, 34, 89-109.

Querol, X., Whateley, M.K.G., Fernandez-Turiel, J.L. and 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., Umaña, J.C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A. and Plana, F., 2001. Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel*, 80, 801-813.

Riley, K.W., French, D.H., Lambropoulos, N.A., Farrell, O.P., Wood, R.A. and Huggin, F.E., 2007. Origin and occurrence of selenium in some Australian coals. *International Journal of Coal Geology*, 72, 72-80.

Ruppert, L., Finkelman, R., Boti, E., Milosavljevic, M., Tewalt, S., Simon, N. and 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.

Sachanidis, Ch., Georgakopoulos, A., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis, A. and Kantiranis, N., 2000. Environmental aspects of trace elements in Ptolemais-Amynteo lignites, Northern Greece. In: Proceedings of the Fifth International Conference on Environmental Pollution, A. Anagnostopoulos (eds), Thessaloniki, Greece, 533-540.

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.

Shah, P., Strezov, V. and Nelson, P. 2007. Trace element speciation under coal fired power station conditions. Proceeding EE'07 Proceedings of the 2nd IASME/WSEAS international conference on Energy and environment, 194-202.

Shah, P.S., Strezov, V., Prince, K. and Nelson, P. F., 2008. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions. *Fuel*, 87, 1859-1869.

Spanos, Nikos and Petros, G. Koutsoukos, 1998. The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase., *Journal of Crystal Growth*, 783-7901.

Sturchio, C.N., Chiarello, P.R., Cheng, L., Lyman, F.P., Bedzyk, J.K., Oian, Y., Geissbuhler, P., Sorensen, B.L., Liang, Y. and Baer, R.D, 1997. Lead adsorption at the calcite-

water interface: Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 251-263.

- 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.
- Theis, T. L. and Wirth, J. L. (1977). Sorptive behavior of trace metals on fly ash in aqueous systems. *Environmental Science Technology*, 11, 12, 1096-1100.
- Tucker M.E., 2009. Sedimentary Petrology: An Introduction on the Origin of Sedimentary Rocks. Edition 3, 1-2, 272.
- 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*, 72, 175-192.
- Van der Sloot, H. A., 1991. Systematic leaching behaviour of trace elements from construction materials and waste materials. In J.J.J.R., Goumans, H.A., Van der Sloot and Th.G., Aalbers (eds.), *Waste Materials in Construction*, Elsevier, Amsterdam, 19-36.
- 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., Comans, R.N.J., and Hjelm, 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.
- Vassilev, S.V. and Vassileva, C.G., 1996. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel, Processing Technology*, 47, 261-280.
- 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. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel*, 82, 1793-1811.

Vassilev, S.V. and Vassileva C.G., 2005. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview. *Energy and Fuels*, 19, 1084-1098.

Vassilev, S. 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.

Vogiatzis D, Kantiranis N, Filippidis A, Tzamos E, 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 (4), 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.

Ward, C.R., French, D. and Jankowski, J., 2004. Comparative evaluation of leachability test methods and element mobility for selected Australian fly ash samples. *Pittsburgh Coal Conference*, Japan 2004, 12.

Ward, C.R., French, D., Jankowski, J., Dubikova, M., Li, Z. and 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. and Dudas, M.J., 1988. Leaching behaviour of selected trace elements in chemically weathered alkaline fly ash. *Science of The Total Environment*, 76, 229-246.

Wilson. G., Gitari, Ojo O., Fatoba, Leslie F., Petrik and Viswanath R.K., Vadapalli, 2009. Leaching characteristics of selected South African fly ashes: Effect of pH on the release of major and trace species. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44, 206-220.

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.

Yudovich, Y.E. and Ketris, M.P., 2006. Selenium in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*, 67, 112–126.

Zandi, M. and Russell, N., 2007. Design of a leaching test framework for coal fly ash accounting for environmental conditions. *Environvental Monit. Assess.*, 131, 509–526.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βογιατζής, Δ., 2009. Χρήση ιπτάμενης τέφρας και φυσικού ζεόλιθου στην παρασκευή ελαφροβαρών κονιαμάτων. *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*.

Βούτα, Ν., 2018. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-ζεολιθικού τόφρου τύπου HEU(Κλινοπτιλόλιθος-Ευλανδίτης). *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ*.

Γεωργακόπουλος, Α., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 1992. Ορυκτολογία, χημεία και μορφολογία τέφρας από εργαστηριακή καύση σε 1000ο C και ιπτάμενης τέφρας του λιγνίτη Πτολεμαΐδας – 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-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης. *6ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο, Θεσσαλονίκη, 3-6/10/2002, Πρακτικά, Τόμος II, 335-342*.

Γκοντελίτσας, Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης, Α., Παυλίδου, Ε. , Καντηράνης, Ν., 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας–Αμύνταιου. *1ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας Ε.Γ.Ε, Κοζάνη, Πρακτικά, 96-110*.

Δρακούλης, Α., Καντηράνης, Ν., Φιλιππίδης, Α. και Στεργίου, Α., 2005. Δεσμευτική ικανότητα πλούσιων σε άμορφες φάσεις βιομηχανικών υλικών της νήσου Μή-λου. *2ο Συνέδριο Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, 55-63*.

Ιορδανίδης, Α., 1998. Γεωχημεία του λιγνιτικού κοιτάσματος Αμυνταίου, περιοχή Πτολεμαΐδας. *Διατριβή Ειδίκευσης, 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. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, 36(1), 446-453.

Κατσάρα, Α., 2019. Μελέτη της έκπλυσης βαρέων μετάλλων από μίγματα ιπτάμενης τέφρας-μαργαϊκού ασβεστόλιθου-ζεολιθικού τόφφου τύπου HEU (Κλινοπιτιλόλιθος-Ευλανδίτης). *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη*.

Κολοβός, Ν., Γεωργακόπουλος, Α., Φιλιππίδης, Α., Καβουρίδης, Κ., Κασώλη- Φουρναράκη, Α., Καντηράνης, Ν., Σταμούλης, Κ., Σωτηρόπουλος, Δ. και Λάσκος, Κ., 2000. Οικονομική και περιβαλλοντική σημασία της συνεξόρυξης των ενδιάμεσων στείων 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. και 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.

Μουχτάρης, Θ., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη –Φουρναράκη, Α. και Χαριστός, Δ., 1999. Σύνθεση ζεολίθου από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ Αμυνταίου –Φιλώτα με επίδραση NaOH 0,5M. *Πρακτ. Γεν. Επιστ. Συνεδρίας της Ε.Γ.Ε., Αθήνα, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, 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. *1ο Συν. Επιτρ. Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ε.Γ.Ε., Κοζάνη, Πρακτικά*, 308-318.

Σαχανίδης, Χ., Γεωργακόπουλους, Α., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 2001. Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των μαργαϊκών ενστρώσεων της λιγνιτοφόρου

λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμύνταιου, Δ.Μακεδονίας. *Πρακτ. Γεν. Επιστ. Συνεδρίας της Ε.Γ.Ε., Αθήνα, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 3, 1115-1122.*

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». *Κέντρο τεχνολογίας και εφαρμογών στερεών καυσίμων, Κοζάνη, πρακτ. 213-228.*

Φιλιππίδης, Α., Γεωργακόπουλος, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α., 1991. Ορυκτολογική μελέτη ιπτάμενης τέφρας Βόρειου και Κύριου πεδίου λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας. *1^ο Επιστημονικό Συνέδριο «Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον», Πάτρα, Περιλ. 137.*

Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Γεωργακόπουλος, Α., 1997. 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.*

Λιαδικτυακές Πηγές

ΔΕΗ Α.Ε., Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού Α.Ε., <https://www.dei.gr/el/oruxeia/mellontiki-anaptuksi> (ανακτήθηκε 29/7/2020).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, <https://www.standardmethods.org> (ανακτήθηκε 10/8/2020)