

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΠΕΛΛΑΝΑΣ (Ν. ΛΑΚΩΝΙΑΣ)

Χατζηαποστόλου Α.¹, Καλαϊτζίδης Σ.¹, Παπαζησίμου Σ.¹, Χρηστάνης Κ.¹ και Βάγιας Δ.²

¹ Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265 00 Ρίο-Πάτρα, s.kalaitzidis@upatras.gr, s.papazisimou@upatras.gr, christan@upatras.gr

² ΙΓΜΕ, Πλατεία Αγ. Βασιλείου 21, 221 00 Τρίπολη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εκτίμηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από την απελευθέρωση Επικίνδυνων Ατμοσφαιρικών Ρυπαντών (Ε.Α.Ρ.) στην ατμόσφαιρα, μετά από ενδεχόμενη καύση των λιγνιτών Πελλάνας (Ν. Λακωνίας) για ηλεκτροπαραγωγή. Μελετήθηκε η ορυκτολογική και η γεωχημική σύσταση λιγνίτη και τέφρας από δύο γεωτρήσεις, ενώ προσδιορίστηκε και η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων κατά την καύση. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έδειξαν ότι κυρίαρχη ομάδα ορυκτών είναι αυτή των πυριτικών, όπως ο χαλαζίας, οι Κ-άστριοι και οι ιλλίτης-μαρμαρυγίτες. Πολύ χαμηλή είναι η περιεκτικότητα οξειδίων και υδροξειδίων, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως επουσίωδη, ενώ πολύ πιθανή είναι η παρουσία γύψου. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα δείγματα λιγνίτη και των δύο γεωτρήσεων, έδειξαν ότι κύρια στοιχεία (> 1000 ppm) είναι τα Al, Fe, Ca, Mg και K, δευτερεύοντα (100-1000 ppm) τα Na, Mn και Ba και ιχνοστοιχεία (<<100 ppm) τα Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, U, Y, Yb και Zr. Τα στοιχεία As, Ba, Cr, Ni, V και Zn παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών. Η ερμηνεία της γεωχημικής συγγένειας και συμπεριφοράς των κύριων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της στατιστικής μεθόδου παραγοντικής ανάλυσης τύπου R στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στο λιγνίτη και την τέφρα. Σύνδεση με το οργανικό και το ανόργανο μέρος (μικτή σύνδεση) έδειξαν τα Ca, S, V, As, Mn, Mo, Na, Sb, Hf, Zr και U, ενώ τα στοιχεία Se και Nb έδειξαν σύνδεση μόνο με το οργανικό μέρος. Για τον προσδιορισμό της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικού εμπλουτισμού (RE), ο οποίος έδειξε ότι έντονα πτητική συμπεριφορά έχουν τα Hf και Sb, ενώ μέτρια πτητικότητα εμφάνισαν τα Se και Ba.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί ότι οι χώρες που χρησιμοποιούν τα "απολιθωμένα" καύσιμα για παραγωγή ενέργειας, έχουν αναπτύξει περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον ενεργειακή πολιτική. Για την πρόβλεψη και την αποφυγή περιβαλλοντικών προβλημάτων από τη χρήση γαιανθράκων, είναι απαραίτητη η μελέτη της συμπεριφοράς των ιχνοστοιχείων και ιδιαίτερα των επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρυπαντών κατά την καύση (Finkelman 1994, Querol et al. 1995, Finkelman & Gross 1999, Spears & Zheng 1999, Swaine 2000). Η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά την καύση γαιανθράκων μπορεί να εκτιμηθεί με τη μελέτη των γεωχημικών τους χαρακτηριστικών (Clarke & Sloss 1992, Meij 1995, Swaine 1995). Σύμφωνα με τον Swaine (2000) τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον είναι τα As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, B, Cl, F, Mn, Mo, Ni, Be, Cu, P, Th, U, V, Zn, Ba, Co, I, Ra, Sb, Sn και Tl. Τα Sb, As, Be, Cd, Cl, Cr, Co, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Se και U καλούνται επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές (Finkelman 1994).

Η κινητικότητα των ιχνοστοιχείων κατά την καύση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κάθε ιχνοστοιχείου μέσα στα δείγματα, τη γεωχημική του συγγένεια, τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της καύσης και ελέγχονται από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

των περιεχόμενων ορυκτών και του οργανικού κλάσματος, καθώς και από την τεχνική καύσης. Εκτός από τον τελευταίο παράγοντα, όλοι οι άλλοι διαφέρουν πολύ από κοίτασμα σε κοίτασμα.

Οι Ελληνικοί λιγνίτες απαντούν κυρίως σε κλειστές ενδοηπειρωτικές, αλλά και παράκτιες λεκάνες. Ορυκτά που έχουν αναγνωριστεί σε αρκετούς Ελληνικούς λιγνίτες είναι ο χαλαζίας, τα πλαγιόκλαστα, τα αργιλικά ορυκτά, ο καολινίτης, η γύψος, ο πυρίτης και τα ανθρακικά ορυκτά (Foscolos et al. 1989, Gentzis et al. 1996, Papazisimou et al. 2004). Τα τελευταία χρόνια πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί στην Ελλάδα με τη μελέτη της γεωχημικής συμπεριφοράς των λιγνιτών, ειδικά αυτής των ιχνοστοιχείων κατά την καύση, αλλά και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση τους (Foscolos et al. 1989, Sakorafa et al. 1996, Georgakopoulos 2001, Iordanidis et al. 2001a, b, Georgakopoulos et al. 2002, Kalaitzidis & Christanis 2002, Kalaitzidis et al. 2002, Παπαζησίμου 2003).

Ο Βάγιας (2001) έχει πραγματοποιήσει γεωλογική και κοιτασματολογική μελέτη στη συγκεκριμένη περιοχή, ενώ στα πλαίσια της κοιτασματολογικής έρευνας πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις από τη Δημήτρουλα (2001). Η παρούσα εργασία αποτελεί περιβαλλοντική γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Πελλάνας με στόχο να προσδιοριστεί η κινητικότητα και ο τρόπος σύνδεσης των ιχνοστοιχείων κατά την καύση του λιγνίτη.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης βρίσκεται στο Νομό Λακωνίας μεταξύ των λεκανών Μεγαλόπολης και Σπάρτης και καταλαμβάνει έκταση περίπου 25 km² (Σχ. 1). Η λεκάνη της Πελλάνας λειτούργησε ως ενδοηπειρωτική λεκάνη κατά την περίοδο του Πλειστοκαίνου με αποτέλεσμα τη δημιουργία των κοιτασμάτων λιγνίτη.

Τα περιθώρια της λεκάνης, καθώς και το υπόβαθρό της δομούνται από πετρώματα των ισοπικών ζωνών Τρίπολης και Πίνδου, καθώς και της αυτόχθονης σειράς "Plattenkalk". Τα ιζήματα που πληρούν τη λεκάνη Πελλάνας είναι λιμναίες και χερσαίες-ποταμοχειμάρρειες αποθέσεις, που ανήκουν στο Κατώτερο και Μέσο Πλειστόκαινο, ενώ μικρό τμήμα της καταλαμβάνουν πλευρικά κορήματα, κώνοι κορημάτων, καθώς και αποθέσεις της κοίτης του Ευρώτα (Γεωργίου 2001).

Οι λιμναίες και τελματικές αποθέσεις εμφανίζονται κυρίως στο βόρειο και το ανατολικό τμήμα της λεκάνης, με οριζόντιες έως υπο-οριζόντιες κλίσεις. Αποτελούνται από αργίλους, μάργες και ιλύες, ενώ παρατηρούνται και ενστρώσεις από αδροκλαστικά ιζήματα. Στις αποθέσεις αυτές φιλοξενούνται τα λιγνιτικά στρώματα (Βάγιας 2001).

Οι χερσαίες αποθέσεις αποτελούνται από αμμούχους πηλούς, με ψηφίδες και λατύπες από μεταμορφωμένα υλικά και εμφανίζονται στους δυτικούς και νότιους τομείς της λεκάνης. Πρόκειται για σχηματισμούς παγετώδους περιόδου, νεώτερους από αυτούς των λιμναίων αποθέσεων, χωρίς όμως να διακρίνονται σαφώς τα όριά τους με τις παλαιότερες αποθέσεις (Βάγιας 2001).

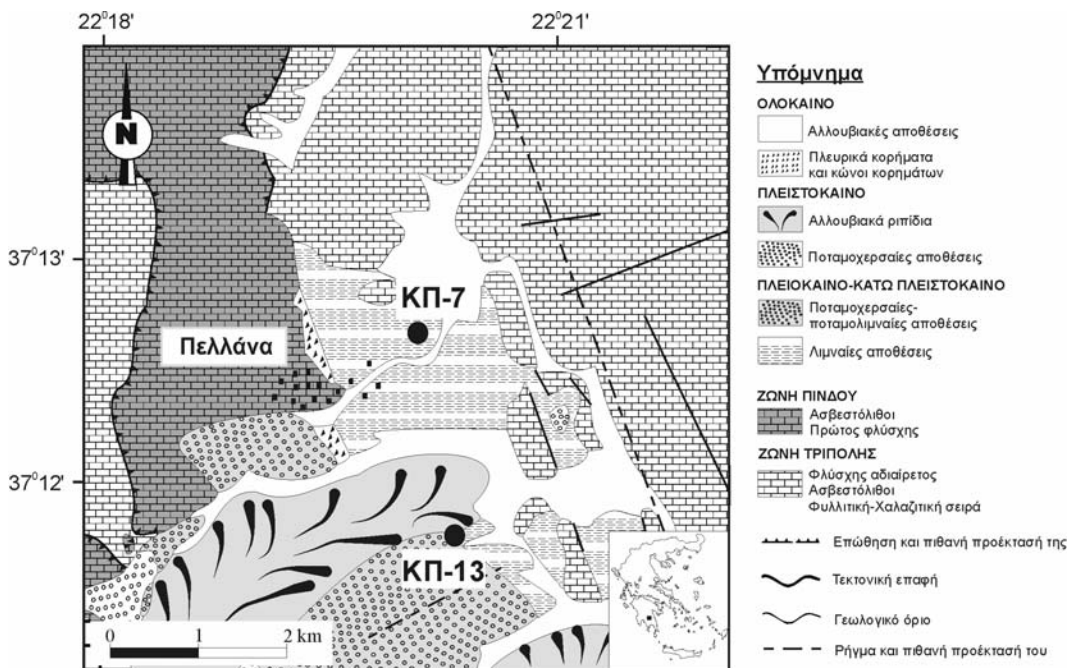
3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Τα δείγματα λιγνίτη που μελετήθηκαν προήλθαν από πυρήνες γεωτρήσεων, τις οποίες πραγματοποίησε το Ι.Γ.Μ.Ε. στην περιοχή της Πελλάνας. Συγκεκριμένα περιγράφηκαν μακροσκοπικά 71 δείγματα από τις γεωτρήσεις ΚΠ-7 και ΚΠ-13, οι θέσεις των οποίων φαίνονται στο σχήμα 1. Ακολούθησε επιλογή 22 δειγμάτων, τα οποία κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκου διαμέτρου <250 μm.

Για τον προσδιορισμό της τέφρας έγινε καύση ελεύθερου υγρασίας κονιοποιημένου λιγνίτη στους 750±5°C για 4 h σε ηλεκτρικό φούρνο Rayra HM9. Η άμεση ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των περιεκτικότητων C, H, N και S και πραγματοποιήθηκε με χρήση αυτόματου αναλυτή Carlo Erba στα 22 δείγματα λιγνίτη από τις δύο γεωτρήσεις.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X στα δείγματα τέφρας που προέκυψαν μετά από καύση στους 750°C. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X Philips PW1050 με ανιχνευτή μεταβλητής θέσης, το οποίο λειτουργεί με ακτινοβο-

λία Cu. Οι παράμετροι “βήμα σάρωσης” (scanning step) και “χρονικό διάστημα βήματος” (step time) ήταν $2\theta = 0,02^\circ$ και 0,5 s αντίστοιχα, σε ένα εύρος $3-70^\circ$ (διάρκεια ανάλυσης ~24 min). Για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων τα 22 δείγματα λιγνίτη διασπάστηκαν σε αυτόκλειστα δοχεία μέσα σε φούρνο μικροκυμάτων με επίδραση βασιλικού νερού (HNO_3 και H_2SO_4 σε αναλογία 1:3) και οι αντίστοιχες τέφρες τους διασπάστηκαν σε ανοιχτά θερμαινόμενα δοχεία επίσης με την επίδραση βασιλικού νερού. Τα στοιχεία Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ba, Cr, Mn, Sr, V, Zn και Zr προσδιορίστηκαν με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), ενώ τα στοιχεία As, Au, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Tb, Te, Th, Tl, U, Y και Yb προσδιορίστηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).

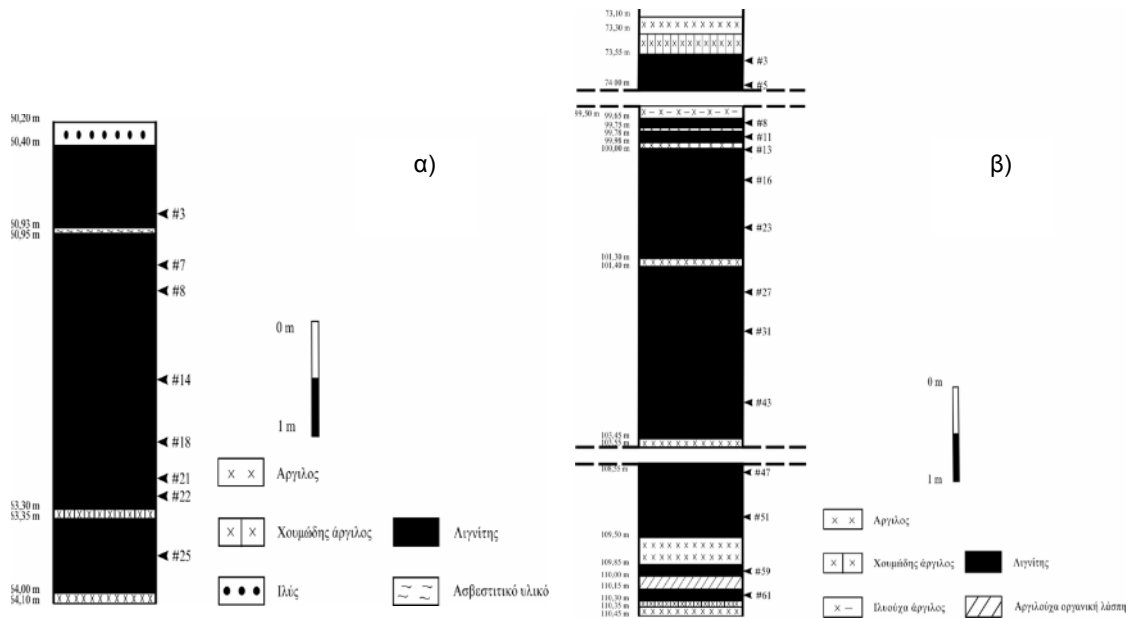


Σχήμα 1. Σχηματικός γεωλογικός χάρτης της περιοχής Πελλάνας, στον οποίο διακρίνονται οι θέσεις των γεωτρήσεων δειγματοληψίας (Γεωργίου 2001).

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά

Ο λιγνίτης της Πελλάνας ανήκει στο matrix λιθότυπο. Στο σχήμα 2 φαίνεται ότι στη γεώτρηση ΚΠ-7 μεταξύ των λιγνιτικών στρωμάτων παρεμβάλλονται λεπτά στρώματα αργίλου, χουμώδη αργίλου, ιλύος και ασβεστιτικού υλικού, ενώ στη γεώτρηση ΚΠ-13 μεταξύ των λιγνιτικών στρωμάτων παρεμβάλλονται λεπτά στρώματα αργίλου, χουμώδη αργίλου, ιλουούχας αργίλου και αργιλούχας οργανικής λάσπης.



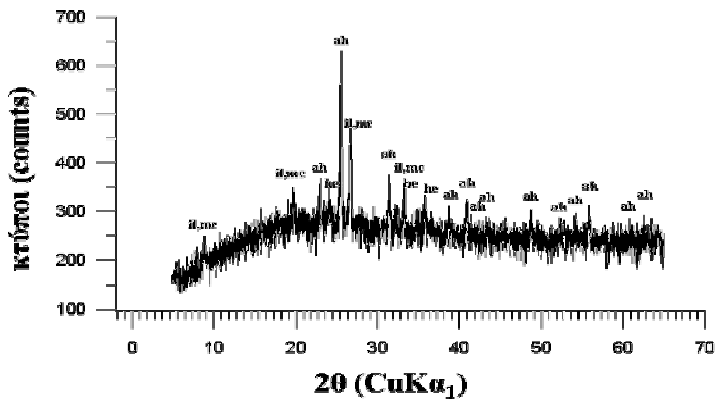
Σχήμα 2. Στρωματογραφικές στήλες λιγνιτικών στρωμάτων των γεωτρήσεων, α) ΚΠ-7 και β) ΚΠ13 (# κωδικοί δειγμάτων που αναλύθηκαν και σε m φαίνονται τα βάθη των στρωμάτων από την εδαφική επιφάνεια).

4.2 Προσδιορισμός τέφρας και άμεση ανάλυση

Η περιεκτικότητα του λιγνίτη σε τέφρα επί ξηρού κυμαίνεται από 13-72%, σε C από 44,9-60,3%, σε H από 4,5-5,6%, σε N από 0,5-1,7% και σε S έως 5,5%.

4.3 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης

Οι ορυκτολογικές φάσεις στις τέφρες (750°C) των λιγνιτών Πελλάνας προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο XRD. Ένα τυπικό ακτινογράφημα που προκύπτει από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου φαίνεται στο σχήμα 3. Από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων προέκυψε ότι κυρίαρχη ομάδα ορυκτών είναι αυτή των πυριτικών, που αποτελείται από χαλαζία, Κ-άστριους και ιλλίτη-μαρμαρυγίες. Εξίσου σημαντική είναι η παρουσία ανυδρίτη και αιματίτη. Βρουκίτης και οξείδιο του ασβεστίου αναγνωρίστηκαν σε ένα μόνο δείγμα της γεώτρησης ΚΠ-7.



Σχήμα 3. Ακτινογράφημα της τέφρας (750°C) του δείγματος ΚΠ-13/5 (il,mc: ιλλίτης, μαρμαρυγίες, ah: ανυδρίτης, he: αιματίτης).

Τα αργιλικά ορυκτά και ο χαλαζίας είναι κλαστικής ή αυθιγενούς προέλευσης. Οι Κ-άστριοι παρουσιάζουν συχνότερα κλαστική προέλευση. Η συνύπαρξη όλων αυτών των ορυκτών υποδεικνύει κλαστικό μηχανισμό γένεσης (Vassilev et al. 1994, Vassilev & Vassileva 1996). Ο ανυδρίτης μπορεί να προήλθε από αφυδάτωση της γύψου ή από αλληλεπίδραση οξειδίων ασβεστίου και οξειδίων θείου, που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση οργανικού υλικού (Mitchell & Gluskoter 1976, Nankervis & Furlong 1980, Vassilev & Vassileva 1996, Ward et al. 2001). Ο αιματίτης προέρχεται κυρίως από την οξείδωση άλλων ορυκτών, όπως του σιδηροπυρίτη και του σιδηρίτη. Ο βρουκίτης είναι πρωτογενές κλαστικής προέλευσης ορυκτό ή προϊόν διάσπασης πυριτικών ορυκτών κατά την καύση. Το οξειδίο του ασβεστίου ανήκει στις δευτερογενείς φάσεις ορυκτών, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες από τη διάσπαση ασβεστίτη (Vassilev et al. 1994, Vassilev & Vassileva 1996).

Στη συνέχεια ακολούθησαν ημιποσοτικοί προσδιορισμοί των ορυκτών στα δείγματα τεφρών των λιγνιτών Πελλάνας. Η σχετική περιεκτικότητα του κάθε ορυκτού υπολογίστηκε από τον αριθμό των κτύπων (counts) στις κύριες γωνίες ανάκλασής του. Τα αποτελέσματα αυτών των ημιποσοτικών προσδιορισμών φαίνονται στον πίνακα 1. Παρατηρείται ότι στα δείγματα της γεώτρησης ΚΠ-13 η συμμετοχή των πυριτικών ορυκτών είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή στα δείγματα της ΚΠ-7, ενώ αντίθετα η συμμετοχή του ανυδρίτη και του αιματίτη στην ΚΠ-13 είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ΚΠ-7. Το σχετικά μεγάλο εύρος διακύμανσης των περιεκτικοτήτων των ορυκτών στα δείγματα της ίδιας γεώτρησης οφείλεται πιθανότατα στη διαφοροποίηση του ιζηματολογικού καθεστώτος της περιοχής μελέτης κατά τη διάρκεια της τυρφογένεσης.

Πίνακας 1. Ημιποσοτικοί προσδιορισμοί ορυκτών (% κ.β.) στα δείγματα τέφρας του λιγνίτη της Πελλάνας.

Γεώτρηση	ΚΠ-7	ΚΠ-13
Χαλαζίας	25-47	9-31
Κ-άστριοι	27-34	17-28
Ιλλίτης- Μαρμαρυγίες	25-54	12-42
Ανυδρίτης	17-43	17-70
Αιματίτης	16-18	10-39
Βρουκίτης ¹	19	-
Οξειδίο ασβεστίου ¹	13	-

¹: αναγνώριση σε ένα δείγμα της ΚΠ-7

4.4 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα στοιχεία, τα οποία προσδιορίστηκαν κατά τη στοιχειακή ανάλυση, διακρίθηκαν ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε τρεις κατηγορίες: κύρια (>1000 ppm), δευτερεύοντα (100-1000 ppm) και ιχνοστοιχεία (<100 ppm). Κύρια στοιχεία στα δείγματα λιγνίτη της γεώτρησης ΚΠ-13 είναι τα Al, Fe, Ca, Mg και K (Πίν. 2). Στα δείγματα από τη γεώτρηση αυτή, δευτερεύοντα στοιχεία είναι τα Na και Mg. Όλα τα υπόλοιπα παρουσιάζουν μικρές τιμές, ενώ τα στοιχεία As και Ba παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών: για το As από 10 ppm έως 177 ppm και για το Ba από 16 ppm έως 156 ppm. Στο λιγνίτη της γεώτρησης ΚΠ-7, κύρια στοιχεία είναι τα Al, Fe, Ca, Mg και K (Πίν. 2). Δευτερεύοντα χαρακτηρίζονται τα Na, Ba και Mn, ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν τιμές <100 ppm. Τα V, Zn, Cr και Ni παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά τιμών.

Οι στοιχειακές αναλύσεις έγιναν αρχικά μετά από διάσπαση των 22 δειγμάτων λιγνίτη και των αντίστοιχων τεφρών τους σε ανοιχτά θερμαινόμενα δοχεία με την επίδραση βασιλικού νερού. Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών, διαπιστώθηκε ότι πολλά ιχνοστοιχεία ιδιαίτερα πτηνικά διέφυγαν με αποτέλεσμα είτε να μην ανιχνεύονται είτε να μην προσδιορίζεται ορθά η περιεκτικότητά τους. Επιπλέον κάποια ιχνοστοιχεία παρέμειναν σε στερεό ίζημα και δεν διαλύθηκαν, οπότε και δεν ανιχνεύθηκαν. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν νέες διασπάσεις των δειγμάτων λιγνίτη σε αυτόκλειστα δοχεία μέσα σε φούρνο μικροκυμάτων με την επίδραση βασιλικού νερού.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής δύο διαφορετικών μεθόδων διάσπασης των δειγμάτων (σε ανοιχτά και κλειστά δοχεία) είναι, ότι μπορεί κανείς να συγκρίνει τις μεθοδολογίες αυτές

προσδιορίζοντας τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ τους. Στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκαν οι διαφορές αυτές, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων λιγνίτη που προήλθαν από διασπάσεις σε κλειστά δοχεία σε φούρνο μικροκυμάτων, με αυτές των δειγμάτων λιγνίτη που προήλθαν από διασπάσεις σε ανοιχτά θερμαινόμενα δοχεία και για τις δύο γεωτρήσεις ΚΠ-13 και ΚΠ-7. Στον πίνακα 2 φαίνεται η μέση διαφορά επί τοις εκατό μεταξύ της μεθόδου διάσπασης σε ανοιχτά δοχεία σε σχέση με τη μέθοδο διάσπασης σε κλειστά δοχεία, για τα στοιχεία τα οποία καλούνται Επικίνδυνοι Ατμοσφαιρικοί Ρυπαντές (Ε.Α.Ρ.). Τα στοιχεία αυτά έδειξαν σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων διάσπασης και ταξινομούνται κατά σειρά μειούμενης μέσης διαφοράς (%) ως εξής: $Pi > Be > V > Ba > Cr > Co > As > Mn > Ni > Th > Zn > Cu > Mo$. Η διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων διάσπασης υποδηλώνει την έντονη πτητική συμπεριφορά των συγκεκριμένων στοιχείων κατά τις διασπάσεις των δειγμάτων στα ανοιχτά δοχεία.

Πίνακας 2. Σύσταση των λιγνιτών Πελλάνας (μέσες περιεκτικότητες σε ppm, -: οι τιμές από τις δύο μεθόδους διάσπασης είναι παραπλήσιες, ?: δεν εξαγονται ασφαλή συμπεράσματα).

Γεώτρηση	Περιεκτικότητα ¹		Διαφορά (%) ²		Γεώτρηση	Περιεκτικότητα ¹		Διαφορά (%) ²	
	ΚΠ-13	ΚΠ-7	ΚΠ-13	ΚΠ-7		ΚΠ-13	ΚΠ-7	ΚΠ-13	ΚΠ-7
Al% ^(α)	1,8	3,3	-	-	Mn ^(α)	604,2	272,9	15,8	8,9
Fe% ^(α)	2,1	1,8	-	-	Mo	8,1	1,1	1,6	?
Ca% ^(α)	2,3	1,8	-	-	Nb ^(α)	0,8	1,0	-	-
Mg% ^(α)	0,2	0,7	-	-	Nd	9,7	11,5	-	-
K% ^(α)	0,3	0,5	-	-	Ni	23,5	132,9	13,2	5,3
Na% ^(α)	<0,1	<0,1	-	-	Pb	10,9	10,1	?	?
As	67,3	7,2	8,6	17,8	Rb	17,7	38,9	-	-
Ba ^(α)	84,5	179,5	15,5	20,6	Sb	0,8	0,3	?	?
Be	0,9	1,2	55,5	48,6	Se	2,3	1,0	?	?
Bi	0,2	0,2	-	-	Sm	2,0	2,7	-	-
Cd	0,2	0,2	?	?	Sn	0,4	0,5	-	-
Ce	21,6	19,9	-	-	Sr ^(α)	60,3	57,4	-	-
Co	7,4	14,7	20,8	12,4	Tb	0,3	0,4	-	-
Cr ^(α)	22,5	102,9	20,7	13,7	Te	0,1	0,1	-	-
Cs	1,6	2,9	-	-	Th	4,0	3,3	8,8	9,4
Cu	20,8	36,1	?	2,5	Pi	0,2	0,2	47,1	62,5
Eu	0,4	0,6	-	-	U	2,0	0,3	-	-
Ga	5,0	8,2	-	-	V ^(α)	57,6	82,4	34,7	44,1
Hf	0,4	0,2	-	-	Y	6,1	9,4	-	-
La	10,5	8,8	-	-	Yb	0,5	0,7	-	-
Li	14,1	35,1	-	-	Zn ^(α)	33,5	70,5	6,4	6,8
Lu	0,2	0,1	-	-	Zr ^(α)	6,1	6,1	-	-

^(α): προσδιορισμός με ICP-AES, λοιπά στοιχεία με ICP-MS, ¹: μέση περιεκτικότητα, όπως προέκυψε από διασπάσεις σε κλειστά δοχεία, ²: μέση διαφορά (%) μεταξύ μεθόδου διάσπασης σε ανοιχτά δοχεία σε σχέση με τη μέθοδο διάσπασης σε κλειστά.

4.4.1 Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης

Η ερμηνεία της γεωχημικής συγγένειας και συμπεριφοράς των κύριων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων στοιχειακής ανάλυσης. Λόγω του μεγάλου αριθμού δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων επιλέχθηκε η στατιστική μέθοδος της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R για τον προσδιορισμό της σύνδεσης των παραπάνω στοιχείων με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος των λιγνιτών. Επιπλέον η μέθοδος αυτή επιτρέπει: α) την ομαδοποίηση των μεταβλητών (τέφρα και περιεκτικότητες στοιχείων) μέσω των παραγοντικών τους φορτίσεων, παρέχοντας πληροφορίες για τις μεταξύ τους σχέσεις και β)

την ομαδοποίηση των δειγμάτων, στα οποία οι σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών αντικατοπτρίζονται έντονα μέσω των παραγοντικών τιμών. Από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των στοιχειακών αναλύσεων στο λιγνίτη, προέκυψε ότι το μοντέλο, που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R, περιλαμβάνει 5 παράγοντες και καλύπτει το 88,7% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών. Από την άλλη πλευρά το μοντέλο, που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R και εφαρμόστηκε στα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων στην τέφρα, είναι επίσης 5-μελής και καλύπτει το 84,09% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών.

Στον πίνακα 3 φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στο λιγνίτη Πελλάνας, όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία των περιεκτικότητων των στοιχείων στο λιγνίτη και την τέφρα. Σύνδεση με το οργανικό και το ανόργανο μέρος (μικτή σύνδεση) έδειξαν τα Ca, S, V, As, Mn, Mo, Na, Sb, Hf, Zr και U. Σύνδεση με το οργανικό μέρος έδειξαν τα στοιχεία Se και Nb, γεγονός που υποδηλώνει, ότι κατά την καύση έχουν έντονα πτητική συμπεριφορά και συνεπώς είναι εύκολη η μεταφορά τους στα καυσαέρια και η εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 3. Τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στο λιγνίτη της Πελλάνας (*: Επικίνδυνοι Ατμοσφαιρικοί Ρυπαντές).

Στοιχεία	Ανάλυση λιγνίτη	Ανάλυση τέφρας
Al, K, Mg	Σε κλασικά αργιλοπυριτικά ορυκτά	Σε κλασικά αργιλοπυριτικά ορυκτά
Fe	Σε αργιλοπυριτικά και θειούχα ορυκτά	Σε θειούχα ορυκτά
Ba*, Be*, Bi, Ce, Cd*, Co*, Cr*, Cs, Cu*, Eu, Ga, La, Li, Lu, Nd, Ni*, Rb, Sm, Sn, Tb, Te, Tl*, Y, Yb, Zn*	Σε κλασικά αργιλοπυριτικά ορυκτά	Σε κλασικά αργιλοπυριτικά ορυκτά
V*	Σε κλασικά αργιλοπυριτικά ορυκτά	Μικτή
Pb*, Th*	Σε αργιλοπυριτικά και θειούχα ορυκτά	Σε θειούχα ορυκτά
Ca, S	Μικτή	Μικτή
As*, Mn*, Mo*, Na, Sb*	Μικτή	Μικτή
Hf, Zr	?	Μικτή
Se*	Οργανική	Οργανική
Nb	?	Οργανική
Sr	Σε ανθρακικά και θειικά ορυκτά	Σε ανθρακικά και θειικά ορυκτά
U	Μικτή	Μικτή

4.4.2 Εμπλουτισμός της τέφρας σε ιχνοστοιχεία

Για μεγαλύτερη προσέγγιση της κινητικότητας των ιχνοστοιχείων υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικού εμπλουτισμού (RE), όπως προτείνεται από τον Meij (1995):

$$RE = \frac{TE_{\text{τέφρα}} \cdot A}{TE_{\text{λιγνίτη}} \cdot 100}$$

όπου, TE τέφρα : η περιεκτικότητα του στοιχείου στην τέφρα, TE λιγνίτη : η περιεκτικότητα του ίδιου στοιχείου στο λιγνίτη και A: τέφρα (σε ποσοστό % κ.β.).

Ο Meij (1995) χρησιμοποίησε τους συντελεστές σχετικού εμπλουτισμού των στοιχείων (RE) για να τα ταξινομήσει σε ομάδες ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά την καύση. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τα στοιχεία που έχουν συντελεστή εμπλουτισμού (RE) από 0,7–1,3 και στην ουσία δεν παρουσιάζουν σημαντική πτητικότητα. Στη δεύτερη ομάδα ανήκουν τα στοιχεία με RE μεταξύ 0,5 και 0,7, και τέλος, στην τρίτη ομάδα εμφανίζονται τα στοιχεία που είναι πολύ πτητικά (μεγάλη κινητικότητα) και έχουν συντελεστή εμπλουτισμού μικρότερο από 0,5.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι συντελεστές σχετικού εμπλουτισμού (RE) στα δείγματα των γεωτρήσεων ΚΠ-13 και ΚΠ-7. Στη γεώτρηση ΚΠ-13 παρατηρείται ότι το πιο πτητικό και επικίνδυνο για το περιβάλλον στοιχείο είναι το Nb (RE mean = 0,1). Μέτρια πτητικότητα στην τέφρα παρουσιάζουν τα Ba, Bi, Se και Hf (RE mean= 0,5 έως 0,7). Τα πιο σταθερά στοιχεία είναι όλα τα υπόλοιπα (RE mean>0,9) με εξαίρεση το Sb, το οποίο δείχνει ενδιάμεση συμπεριφορά (0,7<RE mean<0,8). Στη γεώτρηση ΚΠ-7 παρατηρείται ότι τα πιο πτητικά και συνεπώς τα πιο επικίνδυνα για το περιβάλλον είναι τα Hf και Sb (RE mean<0,5). Πολύ μικρός συντελεστής σχετικού εμπλουτισμού υπολογίστηκε και για το Nb. Τα Ba και Se παρουσιάζουν μέτρια πτητικότητα (RE mean= 0,5 έως 0,7). Τα περισσότερα σταθερά στοιχεία είναι όλα τα υπόλοιπα (RE mean>0,9), με εξαίρεση τον Cu, ο οποίος δείχνει ενδιάμεση συμπεριφορά (0,7<RE mean<0,8). Και στη γεώτρηση αυτή, όπως στην ΚΠ-13, παρατηρείται μεγάλη διακύμανση τιμών των RE των περισσότερων ιχνοστοιχείων στα δείγματα.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η τέφρα επί ξηρού στους λιγνίτες Πελλάνας κυμαίνεται από 13-72%. Η περιεκτικότητα σε θείο είναι μέση έως υψηλή στη γεώτρηση ΚΠ-13, με μέση τιμή 3,2%, ενώ στη γεώτρηση ΚΠ-7 είναι χαμηλή, με μέση τιμή 0,5%.

Το ανόργανο μέρος των λιγνιτών αποτελείται από κλαστικά αργιλοπηριτικά ορυκτά, όπως χαλαζία, Κ-αστρίους και ιλλίτη-μαρμαρυγίες. Ανθρακικά ορυκτά δεν απαντώνται, ενώ πιθανή είναι η παρουσία γύψου. Η παρουσία σιδηροπηριτή σε ορισμένα δείγματα λιγνίτη εξηγεί τη σημαντική παρουσία αιματίτη στις τέφρες από τις δύο γεωτρήσεις. Βρουκίτης και οξειδίο ασβεστίου παρατηρήθηκαν σε ένα μόνο δείγμα τέφρας της γεώτρησης ΚΠ-7.

Τα κύρια στοιχεία (Al, K και Mg) συνδέονται με τα κλαστικά αργιλοπηριτικά ορυκτά, ενώ ο Fe δείχνει σύνδεση με αυτά τα ορυκτά, αλλά και τα θειούχα. Τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία (Ba, Be, Bi, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Ga, La, Li, Lu, Nd, Ni, Rb, Sm, Sn, Tb, Te, Tl, Y, Yb, Zn) συνδέονται κυρίως με τα κλαστικά αργιλοπηριτικά ορυκτά, ενώ τα Pb και Th συνδέονται και με τα θειούχα. Το Sr έδειξε σύνδεση με ανθρακικά και θειικά ορυκτά. Τα στοιχεία Ca, S, As, Mn, Mo, Na, Sb, V, Hf, Zr και U παρουσιάζουν μικτή σύνδεση, ενώ τα Se και Nb παρουσιάζουν οργανική σύνδεση.

Η γεώτρηση ΚΠ-13 παρουσιάζει μικρό συντελεστή σχετικού εμπλουτισμού και συνεπώς έντονη πτητικότητα για το Nb, ενώ η γεώτρηση ΚΠ-7 για τα στοιχεία Hf, Nb και Sb. Μέτρια πτητική συμπεριφορά έδειξαν τα Ba και Se και στις δύο γεωτρήσεις.

Ενδεχόμενη αξιοποίηση των συγκεκριμένων λιγνιτών πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή ως προς τα Sb, Se και Ba, αφού τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρυπαντές.

Με τα μέχρι σήμερα γεωλογικά, γεωχημικά και ορυκτολογικά δεδομένα μόνο περιορισμένης κλίμακας πληροφορίες προκύπτουν για το παλαιοπεριβάλλον τυρφογένεσης. Συνοπτικά διαπιστώνεται ότι οι λιγνίτες της Πελλάνας σχηματίστηκαν σε τυρφώνα που τροφοδοτούνταν κυρίως από καρστικές πηγές πλούσιες σε ιόντα Ca. Τα επιφανειακά νερά πριν εισέλθουν στο χώρο του παλαιοτυρφώνα διέβρωναν τους γειτονικούς σχηματισμούς και μετέφεραν κλαστικά αργιλοπηριτικά ορυκτά στον τυρφώνα, ενώ ο σχηματισμός αυθιγενών ορυκτών, όπως η γύψος, εξαρτιόταν από τις συνθήκες pH και οξειδοαναγωγής που επικρατούσαν. Στο κέντρο του παλαιοτυρφώνα (ΚΠ-13) ευνοήθηκε ο σχηματισμός γύψου και θειούχων ορυκτών, ενώ στα περιθώρια (ΚΠ-7) αποτέθηκαν περισσότερο κλαστικά αργιλοπηριτικά ορυκτά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τον Dr. Hoffman, καθώς και τα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd., Οντάριο/Καναδάς, για την πραγματοποίηση των γεωχημικών αναλύσεων. Επίσης η Χατζηαποστόλου Αδαμαντία ευχαριστεί το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική υποστήριξη στα πλαίσια της εκπόνησης του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βάγιας Δ. 2001. Γεωλογική-Κοιτασματολογική μελέτη λιγνιτικού κοιτάσματος Πελλάνας, Ν. Λακωνίας. Ι.Γ.Μ.Ε., Τρίπολη, 18σ.
- Γεωργίου Χ. 2001. Γεωλογικός χάρτης λεκάνης Πελλάνας, Φύλλο Σπάρτη. Κλίμακα 1:25.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Δημήτρου Μ. 2001. Ορυκτολογική μελέτη των ιζηματογενών σχηματισμών από τη γεώτρηση ΚΠ12 στην Πελλάνα, Ν. Λακωνίας. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, 15σ.
- Παπαζησίμου Σ. 2003. Γένεση και εξέλιξη παράκτιων λιγνιτικών κοιτασμάτων Δ. Πελοποννήσου. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 362σ.
- Clarke L.B. & Sloss L.L. 1992. The trace elements-emissions from coal combustion and gasification. IEA Coal Research, London, 111p.
- Finkelman R.B. 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Proc. Technol.*, 39, 21-34.
- Finkelman R.B. & Gross P.M.K. 1999. The types of data needed for accessing the environmental and human impacts of coal. *Int. J. Coal Geol.*, 40, 90-101.
- Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N. & Hatziyiannis, G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chem. Geol.*, 76, 107-130.
- Gentzis T., Goodarzi F., Koukouzas C. & Foscolos A. 1996. Petrology, mineralogy, and geochemistry of lignites from Crete, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, 30, 131-150.
- Georgakopoulos A. 2001. Trace elements in the Lava Xylite/Lignite deposit, Servia basin, Northern Greece. *Energy Sources*, 23, 143-156.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F. & Mousty F. 2002. Leachability of major and trace elements of fly-ash from Ptolemais power station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24, 103-113.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001a. A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station. *Int. J. Env. Anal. Chem.*, 79, 133-141.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Markova K., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 2001b. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, Northern Greece. *Thermochim. Acta*, 371, 137-141.
- Kalaitzidis S. & Christanis K. 2002. Mineral matter in the Philippi peat in relation to peat/lignite-forming conditions in Greece. *Energy Sources*, 24/1, 69-81.
- Kalaitzidis S., Christanis K., Georgakopoulos A., Fernández-Turiel J.L. & Papazisimou S. 2002. Influence of geological conditions during peat accumulation on trace element affinities and their behavior during peat combustion. *Energy and Fuels*, 16, 1476-1482.
- Meij R. 1995. The distribution of trace elements during the combustion of coal. In: *Environmental aspects of trace elements in coal*, Swaine, D.J. & Goodarzi, F. eds, Kluwer Academic Publishing, The Netherlands, 111-127.
- Mitchell R.S. & Gluskoter H.J. 1976. Mineralogy of ash of some American coals: variations with temperature and source. *Fuel*, 55, 90-96.
- Nankervis J.C. & Furlong R.B. 1980. Phase changes in mineral matter of North Dakota lignites caused by heating to 1200°C. *Fuel*, 59, 425-430.
- Papazisimou S., Kalaitzidis S., Christanis K., Cressey G. & Valsami-Jones E. 2004. Accurate phase quantification of mineral matter in bulk lignite samples from Western Peloponnese (Greece). *Energy & Fuels*, 18, 547-559.
- Querol X., Fernández-Turiel J.L. & López-Soler A. 1995. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. *Fuel*, 74/3, 331-343.
- Sakorafa V., Michailidis K. & Burrigato F. 1996. Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece. *Fuel*, 75/4, 419-423.
- Spears D.A. & Zheng Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol.*, 38, 161-179.
- Swaine D.J. 1995. The contents and some related aspects of trace elements in coals. In: *Environmental aspects of trace elements in coal*, Swaine, D.J. & Goodarzi, F. eds, Kluwer Academic Publishing, The Netherlands, 5-23.
- Swaine D.J. 2000. Why trace elements are important. *Fuel Proc. Technol.*, 65/66, 21-33.
- Vassilev S.V. & Vassileva C.G. 1996. Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes. *Fuel Proc. Technol.*, 48, 85-106.
- Vassilev S.V., Yossifova M.G. & Vassileva C.G. 1994. Mineralogy and geochemistry of Bobov Dol coals, Bulgaria. *Int. J. Coal Geol.*, 26, 185-213.
- Ward C.R., Taylor J.C., Matulis C.E. & Dale L.S. 2001. Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interacting Rietveld-based X-ray diffraction. *Int. J. Coal Geol.*, 46, 67-82.

ABSTRACT

ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL STUDY OF THE PELLANA LIGNITE (PREFECTURE OF LAKONIA)

Chatziapostolou A.¹, Kalaitzidis S.¹, Papazisimou S.², Christanis K.¹ and Bagias D.²

¹ *Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 265 00 Rio-Patras, Greece, s.kalaitzidis@upatras.gr, s.papazisimou@upatras.gr, christan@upatras.gr*

² *I.G.M.E., Ag. Vasilios Sq. 21, 221 00 Tripolis, Greece*

The aim of this study is to estimate the environmental impacts in case of exploitation the Pellana lignites for power generation. The object of the study is to predict the element mobility during lignite combustion using mineralogical and geochemical data from bulk-lignite samples and their ashes of two cores from this area. The mineralogical determinations on the ashes revealed that quartz, K-feldspars and illite-micas are the major mineral phases contained in the lignite. The identification of anhydrite in ashes implies the presence of gypsum, although neoformation of anhydrite from organic associated with Ca^{+2} and SO_4^{-2} can not be excluded. These minerals correspond to primary phases. Oxides and hydroxides occur subordinately and probably represent minerals that do not correspond to primary phases. The results of the elemental analysis show that the major elements (>1000 ppm) are Al, Fe, Ca, Mg and K in the bulk samples of both cores. Minor elements (100-1000 ppm) are Na, Mn and Ba, while the concentrations of Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, U, Y, Yb and Zr do not exceed 100 ppm. The concentrations of many elements like As, Ba, Cr, Ni, V and Zn have a wide range among the bulk samples. In order to assess the geochemical affiliation of the studied elements, R-type factor analysis was applied on the element contents of bulk lignite and ash. The elements Ca, S, V, As, Mn, Mo, Na, Sb, Hf, Zr and U provide both organic and inorganic affiliations, while Se and Nb provide organic affiliations. To approach the mobility of each trace element, the relative enrichment factor (RE) was calculated. The most depleted trace elements according to RE mean (<0.5) are Hf and Sb, while the elements Se and Ba are moderately depleted (0.7>RE mean>0.5).