



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΛΙΘΙΟΥ ΣΤΙΣ
ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ**

ΒΛΑΧΑΚΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ
(2015020006)

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δρ. Δέσποινα Πεντάρη, Επικ. Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)
Δρ. Γκαμαλέτσος Πλάτων, Επικ. Καθηγητής
Δρ. Αντώνιος Στρατάκης, ΕΔΙΠ

Χανιά, Ιούλιος 2023

Ευχαριστίες:

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα Επικ. Καθηγήτρια Δρ. Δέσποινα Πεντάρη για τη συνολική καθοδήγηση που μου προσέφερε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πειραματικό μέρος της εργασίας, καθώς επίσης και για την άριστη συνεργασία που είχαμε για την διεκπεραίωση της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επικ. Καθηγητή Δρ. Πλάτωνα Γκαμαλέτσο και τον Δρ. Αντώνιο Στρατάκη (ΕΔΙΠ) για τη συμμετοχή τους ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής και το τελευταίο για τη βοήθειά του στη ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (Powder X-ray Diffraction / PXRD).

Ακόμη πολλές ευχαριστίες στην κ. Παυλίνα Ροτόντο για την αμέριστη βοήθεια της στην χημική ανάλυση των δειγμάτων με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (X-ray fluorescence / XRF) μέσω της χρήσης του κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού.

Τέλος, θα ήθελα να μου επιτραπεί να αναφερθώ και να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, που ήταν πάντα δίπλα μου και με στήριζε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Χανιά 2023

Βλαχάκη Ελευθερία

Περιεχόμενα:

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	iv
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	v
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	vi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vii
ABSTRACT.....	viii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΈΡΟ.....	3
1.1. Κυκλική Οικονομία.....	3
1.2. Λίθιο.....	5
1.3. Ιπτάμενη Τέφρα.....	7
1.4. Τεχνικές Ανάλυσης.....	8
1.4.1 Φασματομετρία Ακτίνων Χ Φθορισμού.....	8
1.4.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ.....	10
1.4.3 Φασματιμετρία Ατομικής Εκπομπής.....	10
1.5 Διαδοχικές Εκχυλίσσεις.....	11
2° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	12
2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	13
2.2 Διαδοχικές Εκχυλίσσεις.....	15
3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	19
3.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	19
3.2 Διαδοχικές Εκχυλίσσεις.....	27
4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	36
Βιβλιογραφία.....	38

Ευρετήριο Πινάκων:

Πίνακας 1	14
Πίνακας 2	20
Πίνακας 3.....	21
Πίνακας 4.....	22
Πίνακας 5.....	23
Πίνακας 6.....	23
Πίνακας 7	28
Πίνακας 8.....	29
Πίνακας 9.....	29
Πίνακας 10.....	29
Πίνακας 11.....	30
Πίνακας 12.....	30
Πίνακας 13.....	30
Πίνακας 14.....	31

Ευρετήριο Διαγραμμάτων:

Διάγραμμα 1	24
Διάγραμμα 2	24
Διάγραμμα 3.....	25
Διάγραμμα 4.....	25
Διάγραμμα 5.....	26
Διάγραμμα 6.....	26
Διάγραμμα 7.....	27
Διάγραμμα 8	27
Διάγραμμα 9.....	33
Διάγραμμα 10.....	33
Διάγραμμα 11.....	34
Διάγραμμα 12.....	34
Διάγραμμα 13.....	34
Διάγραμμα 14.....	35

Ευρετήριο Εικόνων:

Εικόνα 1	3
Εικόνα 2	4
Εικόνα 3.....	5
Εικόνα 4.....	6
Εικόνα 5.....	6
Εικόνα 6.....	8
Εικόνα 7	9
Εικόνα 8.....	9
Εικόνα 9.....	10
Εικόνα 10.....	11
Εικόνα 11.....	12
Εικόνα 12.....	14
Εικόνα 13.....	15
Εικόνα 14.....	18
Εικόνα 15.....	18
Εικόνα 16.....	18
Εικόνα 17.....	18
Εικόνα 18.....	19

Περίληψη:

Το λίθιο ανήκει στα μέταλλα στρατηγικής σημασίας και χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τεχνολογίες ανάκτησης αυτών των μετάλλων από απόβλητα και παραπροϊόντα. Προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική ανάκτηση, απαιτείται λεπτομερής γνώση των χαρακτηριστικών σύνδεσης και έκπλυσης των μετάλλων. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Li και η διερεύνηση του τρόπου εμφάνισής του σε ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες.

Τέσσερις Ιπτάμενες Τέφρες από την Ελλάδα συλλέχθηκαν και τα κύρια συστατικά τους αναλύθηκαν με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), η ορυκτολογία τους μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ σκόνης (XRD) και η περιεκτικότητά τους σε Li προσδιορίστηκε με φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES). Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών δέσμησης και έκπλυσης λιθίου χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι διαδοχικής εκχύλισης (η Tessier, και αυτή που προτείνεται από το Γραφείο αναφορών της Ευρωπαϊκής Κοινότητας (BCR)).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε Li, στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας που μελετήθηκαν, ήταν μεταξύ 100 και 256 μg/g και θα μπορούσε να αποδοθεί στο άμορφο περιεχόμενο ή λιθιούχους μαρμαρυγίες και πυρόξενους που εντοπίστηκαν στα δείγματα. Οι διαδοχικές εκχυλίσεις αποκάλυψαν ότι το Li σχετίζεται κυρίως με το ανόργανο περιεχόμενο των δειγμάτων και έως και το 90% αυτού παραμένει στο υπολειμματικό κλάσμα.

Λέξεις-κλειδιά /Θεματικοί όροι:

- Λίθιο
- Μέταλλα στρατηγικής σημασίας
- Ιπτάμενη Τέφρα
- Κυκλική Οικονομία
- Άμορφο υλικό
- Διαδοχικές εκχυλίσεις
- Υπολειμματικό κλάσμα

Abstract:

Lithium belongs to critical metals and is used in a variety of high-tech applications. In the context of circular economy there is a strong interest in technologies to recover these metals from waste and by-products. To achieve effective recovery, a detailed knowledge of the binding and leaching characteristics of metals is required. The purpose of this work is to investigate the content of Li and its appearance in Greek Fly Ashes.

Four Fly Ashes from Greece were collected, and their major components were analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), their mineralogy was studied by X-ray powder diffraction (XRD), and their Li content was analyzed by atomic emission spectroscopy (AES). Two sequential extraction methods (Tessier, and Bureau of European Community Reference (BCR)) were employed to determine lithium binding and leaching characteristics.

The results showed that the Li content, in the Fly Ash samples studied, was between 100 and 256 $\mu\text{g/g}$ and could be attributed to the amorphous content and lithium micas and pyroxenes identified in the samples. Sequential extractions revealed that Li is mainly associated with the inorganic content of the samples and up to 90% of it remains in the residual fraction.

Keywords:

- Lithium
- Critical elements
- Fly Ash
- Circular Economy
- Amorphous material
- Sequential extractions
- Residual fraction

Εισαγωγή

Το λίθιο ανήκει στα μέταλλα στρατηγικής σημασίας και χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων, σε ποικίλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Παράλληλα, το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία και κερδίζει διαρκώς έδαφος, τα τελευταία χρόνια, στον πυρήνα της αναπτυξιακής στρατηγικής της παραγωγικής διαδικασίας [1]. Εξαιτίας της ιδιαίτερης σημασίας του λιθίου, διερευνάται η δυνατότητα ανάκτησης του από ένα σύνολο αποβλήτων και παραπροϊόντων.

Ένα τέτοιο παραπροϊόν είναι η Ιπτάμενη Τέφρα που παράγεται κατά την καύση γαιάνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανάκτηση μετάλλων από τις Ιπτάμενες Τέφρες συμβάλλει στη μείωση των περιβαλλοντικών κινδύνων που σχετίζονται με την απόρριψη των τεράστιων ποσοτήτων του αποβλήτου που παράγονται ετησίως στον πλανήτη. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας λοιπόν και της προσπάθειας για την προστασία του περιβάλλοντος, υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για τεχνολογίες που στοχεύουν στην ανάκτηση μετάλλων, μεταξύ αυτών και λιθίου, από απόβλητα και παραπροϊόντα όπως είναι η Ιπτάμενη Τέφρα. Είναι αυτονόητο ότι προκειμένου να σχεδιαστούν αποτελεσματικές μεθοδολογίες ανάκτησης μετάλλων, απαιτείται λεπτομερής και σε βάθος γνώση της χημικής μορφής καθώς και των χαρακτηριστικών δέσμευσης και έκπλυσης των μετάλλων στα υπό μελέτη δείγματα [2,3,4].

Το λίθιο ως μέταλλο απαντάται κυρίως σε φυλλοπυριτικά ορυκτά, ιδιαίτερα σε ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (λεπιδόλιθος, μοσχοβίτης) και ορυκτά της ομάδας των πυροξένων (διοψίδιος και σποδούμενο). Λόγω της ιδιαίτερης σημασίας αυτού του μετάλλου και της ανάγκης για άμεση δράση στο πλαίσιο μιας κυκλικής οικονομίας, γίνονται προσπάθειες ανάκτησης αυτού του μετάλλου από παραπροϊόντα ή απόβλητα μεταλλευτικών και μεταλλουργικών διεργασιών [5,6].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οκτώ δείγματα Ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας από τους αντίστοιχους λιγνιτικούς σταθμούς της χώρας, ενώ πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας λιθίου στα δείγματα αυτά και η διερεύνηση του τρόπου εμφάνισης αυτού του μετάλλου στα υπό μελέτη δείγματα.

Η Ιπτάμενη Τέφρα ορίζεται ως το στερεό απόβλητο, το οποίο προέρχεται από την καύση άνθρακα (τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας, ανθρακίτης) στις αντίστοιχες ατμοηλεκτρικές μονάδες [62]. Όπως όλοι οι γαιάνθρακες έτσι και ο λιγνίτης μπορεί να περιέχει λίθιο, η ποσότητα και η δομή του οποίου καθορίζονται από τη διαδικασία σχηματισμού του [7,8,9].

Ως εκ τούτου, η Ελληνική Ιπτάμενη Τέφρα αναμένεται να περιέχει στρατηγικά μέταλλα (λίθιο) στη δομή της και λόγω της ιδιαίτερης σημασίας της, διερευνάται η πιθανότητα ανάκτησής της από ένα σύνολο απορριμμάτων και υποπροϊόντων μέσω του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας. Είναι αυτονόητο ότι για να σχεδιαστούν αποτελεσματικές μέθοδοι ανάκτησης μετάλλων, απαιτείται λεπτομερής και σε βάθος γνώση του περιεχομένου και της χημικής τους μορφής [10,11].

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν:

- Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ σκόνης (Powder X-ray Diffraction / PXRD).

- Ανάλυση των κύριων συστατικών των δειγμάτων με φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (X-ray fluorescence / XRF).
- Ανάλυση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε λίθιο με φασματομετρία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy / AES).
- Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών δέσμευσης και έκπλυσης του λιθίου με διαδοχικές εκχυλίσσεις (Μέθοδος Tessier και η European Community Bureau of Reference (BCR)).

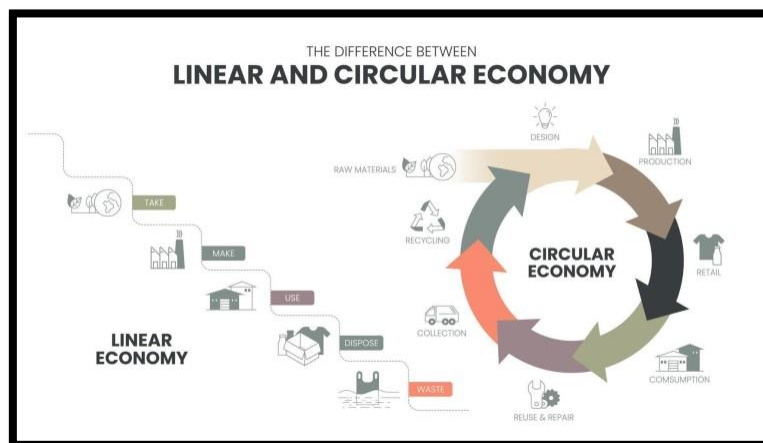
Στο κείμενο που ακολουθεί, στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται μια σύντομη αναφορά στην κυκλική οικονομία, το λίθιο και την Ιπτάμενη Τέφρα ενώ περιγράφονται και οι τεχνικές ανάλυσης που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου καθώς και οι δύο μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων που εφαρμόστηκαν για τη διερεύνηση των χαρακτηριστικών δέσμευσης και έκπλυσης του λιθίου. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και στο τρίτο κεφάλαιο καταγράφονται τα αποτελέσματα και η επεξεργασία αυτών. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν και ακολουθεί η σχετική βιβλιογραφία.

1^ο Κεφάλαιο - Θεωρητικό Μέρος

1.1 Κυκλική Οικονομία

Καθώς αυξάνεται ο παγκόσμιος πληθυσμός συγχρόνως αυξάνονται και οι ανάγκες για πρώτες ύλες, με αποτέλεσμα την εξάντληση των ήδη υπαρχόντων πόρων σε τέτοιο ρυθμό που δεν επιτρέπει την δυνατότητα αναπλήρωσης τους. Σύμφωνα με μελέτες, προβλέπεται μέχρι το 2030, αύξηση του πληθυσμού σε περίπου 8 δισεκατομμύρια και ίσως να ξεπεράσει τα 9 δισεκατομμύρια μέχρι το 2050. Έτσι, θα πραγματοποιηθεί αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης σε πόρους ώστε να μπορέσουν να καλυφθούν οι ανάγκες σε τριπλάσιο ποσοστό σε σχέση με αυτό που χρησιμοποιείται σήμερα. Ωστόσο αυτό θα επιφέρει τόσο αύξηση των εκπομπών CO₂ όσο και των αποβλήτων που παράγονται καθημερινά στο περιβάλλον [12].

Μέχρι σήμερα το γραμμικό μοντέλο παραγωγής είναι εκείνο στο οποίο βασίζεται η οικονομία. Σε μια κλασική (γραμμική) οικονομία η διαδικασία είναι η εξής: παραγωγή →κατανάλωση →απόρριψη. Αντίθετα, όσον αφορά την κυκλική οικονομία, πρόκειται για ένα οικονομικό μοντέλο, το οποίο στοχεύει στην επαναχρησιμοποίηση, επισκευή και ανακύκλωση των υλικών σε ένα κλειστό κύκλο και τελικά στην διατήρηση της αξίας τους για όσον το δυνατό μεγαλύτερο διάστημα [12]. Στην εικόνα 1 που ακολουθεί απεικονίζονται αναλυτικά τα δύο μοντέλα παραγωγής.



Εικόνα 1 : Μοντέλο Γραμμικής και Κυκλικής Οικονομίας [71]

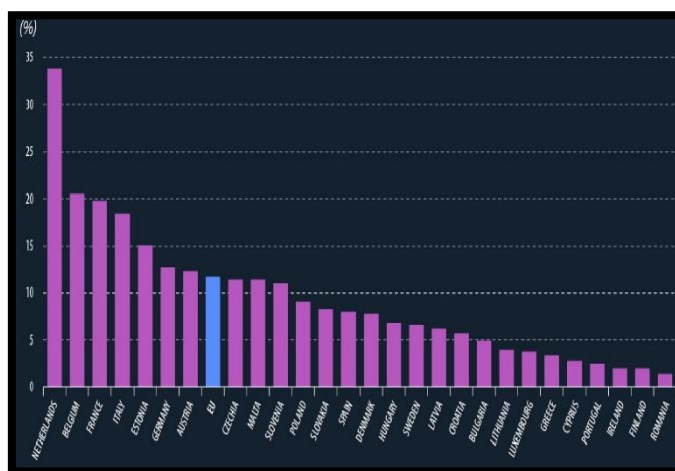
Η κυκλική οικονομία επικεντρώνεται στην μείωση της σπατάλης των πόρων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής των προϊόντων και την ελαχιστοποίηση της χρήσης των φυσικών πόρων. Έτσι δεν προκύπτουν απορρίμματα, τα περισσευούμενα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά, επιφέροντας στην οικονομία και στο περιβάλλον ποικίλα κέρδη.

Η κυκλική οικονομία θα μπορούσε να αποτελέσει το επόμενο στάδιο της ανακύκλωσης, με την μόνη διαφορά ότι στην ανακύκλωση γίνεται πλήρης αποσύνθεση του απορρίμματος σε πρώτη ύλη η οποία στη συνέχεια επαναχρησιμοποιείται για την παραγωγή καινούριων προϊόντων. Όσον αφορά την κυκλική οικονομία, πραγματοποιείται από την αρχή σχεδιασμός του προϊόντος με στόχο την ανακατασκευή και τροποποίηση του ώστε να μπορέσει να θεωρηθεί ξανά σαν καινούριο.

Πολλά κράτη ήδη έχουν αρχίσει να εφαρμόζουν την κυκλική οικονομία στην πολιτική ανάπτυξης της στρατηγικής τους. Συγκεκριμένα, στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ήδη εφαρμοστεί από το 2004 ενώ στην Ελλάδα οι πρώτες ενέργειες ξεκίνησαν το 2010. Αξίζει να σημειωθεί ότι από το 2015 έχει γίνει έγκριση από την Ευρωπαϊκή Ένωση ενός σχεδίου δράσης προκειμένου να επισπευστεί η μεταστροφή της Ευρώπης στο μοντέλο της κυκλικής οικονομίας [56].

Τα παραγωγικά και καταναλωτικά μοντέλα της κυκλικής οικονομίας δίνουν την δυνατότητα στην Ευρώπη να επιλύσει συνεχή προβλήματα τα οποία προκύπτουν λόγω της εξάντλησης των φυσικών πόρων, να μειώσει αισθητά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς επίσης και να εξασφαλίσει μια οικονομικά βιώσιμη ανάπτυξη. Με γνώμονα κάποιες αναλύσεις που έχουν γίνει για την κυκλική οικονομία, προέκυψε ότι από την πλευρά της δίνει την δυνατότητα στην Ευρώπη να διευρύνει τους πόρους ως προς την παραγωγικότητα τους μέχρι και 3% ανά έτος και το οποίο ισοδυναμεί σε κέρδη που αναμένεται να φθάσουν τα 0,6 τρισεκατομμύρια ευρώ ανά έτος μέχρι το 2030 [67].

Ωστόσο αυτή η μεταστροφή από την γραμμική στην κυκλική οικονομία δεν είναι εύκολη υπόθεση. Αυτό αποδεικνύεται και από την εικόνα 2, όπου απεικονίζονται τα ποσοστά ανακύκλωσης από τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το 2021. Όπως είναι εμφανές η Ολλανδία βρίσκεται στην πρώτη θέση με το ποσοστό να φθάνει στο 34%. Ακολουθεί το Βέλγιο (21%) και η Γαλλία (20%). Τα πιο χαμηλά ποσοστά κατέχουν η Ρουμανία (1%), και η Φινλανδία με την Ιρλανδία (2%). Επίσης σε ιδιαίτερα χαμηλή θέση βρίσκεται και η Ελλάδα με ποσοστό μικρότερο του 3% [68].



Εικόνα 2: Ποσοστά ανακύκλωσης κρατών- μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Πηγή: Eurostat) [72]

Συγκεκριμένα στην Ελλάδα επιβάλλεται η άμεση μεταστροφή της στην κυκλική οικονομία, καθώς υπάρχει έντονο το πρόβλημα στην διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων, στους ελάχιστους διαθέσιμους πόρους καθώς και στα πολύ ιδιαίτερα γεωγραφικά χαρακτηριστικά της [68].

Η έννοια της κυκλικής οικονομίας έχει αρχίσει να υιοθετείται από όλο και περισσότερους τομείς και γίνονται αρκετά και ταυτόχρονα σημαντικά βήματα. Συγκεκριμένα, η τσιμεντοβιομηχανία TITAN έχει θέσει σε εφαρμογή αυτό το μοντέλο μέσα από ένα σύνολο διαφορετικών σταδίων παραγωγής [69].

1.2 Λίθιο

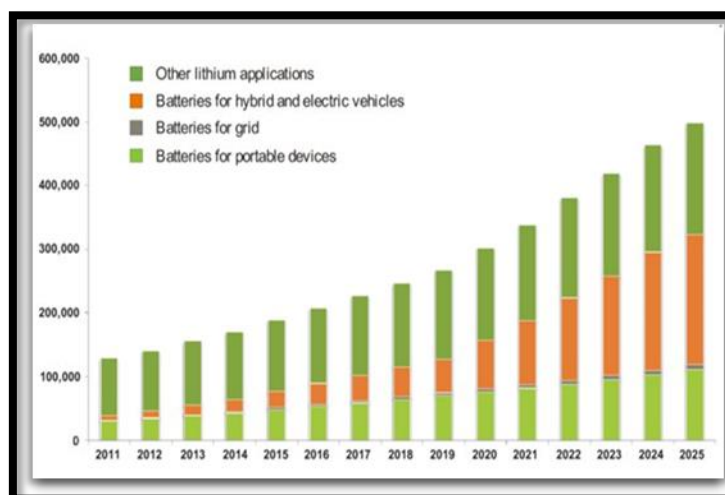
Το λίθιο (Li) αποτελεί το ελαφρύτερο αλκαλικό μέταλλο, με ατομικό αριθμό 3 και ατομικό βάρος 6,94. Παρά τον αριθμό οξειδωσης μηδέν και ένα, το λίθιο και οι ενώσεις του δεν παρουσιάζουν πάντα τυπική συμπεριφορά αλκαλιμετάλλου. Η υψηλή πυκνότητα ιοντικού φορτίου του λιθίου και η έντονη τάση του να σχηματίζει ένα θετικό μονοατομικό ιόν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη σταθερότητα των ενώσεων του και τον τύπο του δεσμού που σχηματίζει με άλλα άτομα, ιόντα και ρίζες. Αυτή η μοναδική ιδιότητα ξεχωρίζει το λίθιο και τις ενώσεις του από τα άλλα αλκαλικά και τις ενώσεις του [13].

Λόγω της δραστηριότητας και τις μοναδικές του ιδιότητες χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλά εμπορικά προϊόντα. Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 και λόγω της μεγάλης χρήσης του μετάλλου σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, καθιερώθηκε σαν το "μέταλλο του μέλλοντος" [6].

Το λίθιο και οι ενώσεις του, έχουν πολλές εφαρμογές σε διάφορες βιομηχανίες (φάρμακα, καλλυντικά, θερμοανθεκτικό γυαλί, κεραμικά, κράματα υψηλής αντοχής για την αεροναυπηγική κ.ά.) ενώ συγχρόνως έχει χαρακτηριστεί ως κρίσιμο μέταλλο λόγω της αυξανόμενης χρήσης των μπαταριών ιόντων λιθίου στα ηλεκτρικά οχήματα και στα κινητά τηλέφωνα

Παρά το γεγονός ότι η χρήση του λιθίου διαφέρει ανάλογα με τις ανάγκες της εκάστοτε χώρας, τα παγκόσμια ποσοστά χρήσης του με βάση τα στοιχεία του USGS για το 2022 εκτιμώνται ως εξής : 74% στις μπαταρίες, 14% στα κεραμικά και το γυαλί, 3% στα λιπαντικά, 2% στα πολυμερή, 2% στις σκόνες ροής συνεχούς παραγωγής, 1% στην επεξεργασία αέρα και 4% για άλλες χρήσεις [14,15].

Μία από τις βασικές τεχνολογίες που οδηγεί στην επανάσταση της πράσινης τεχνολογίας, είναι οι μπαταρίες ιόντων λιθίου. Ως αποτέλεσμα της ζήτησης μπαταριών ιόντων λιθίου για υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα, είναι η αύξηση της ζήτησης για ανθρακικό λίθιο, η οποία αναμένεται να τετραπλασιαστεί έως το 2025, δηλαδή από 129.000 τόνους το 2011 θα φθάσει τους 500.000 τόνους το 2025 (εικόνα 3) [70].



Εικόνα 3: Προβλέψεις της παγκόσμιας ζήτησης λιθίου για τα έτη 2011-2025 [73]

Επίσης, εξαιτίας της τεράστιας ζήτησης σε μπαταρίες λιθίου αναμένεται και τεράστια αύξηση της τιμής του λιθίου (ανθρακικό λίθιο). Πιο συγκεκριμένα για τα έτη 2019-2030

υπάρχει τεράστια αύξηση της ζήτησης του λιθίου (263.000 τόνους για το 2019 και η οποία θα κορυφωθεί το 2030 και θα φθάσει τους 2.114.000 τόνους) [16].

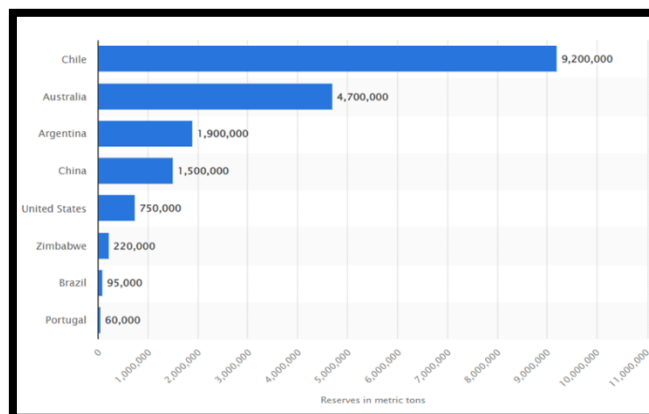
Όσον αφορά την παραγωγή του λιθίου, αυτή ως γνωστόν προερχόταν από την εξόρυξη πετρωμάτων, όπου υπήρχε παρουσία λιθιούχων ορυκτών (σποδούμενο, πεταλίτη, λεπιδόλιθο). Ωστόσο, αυτή η τεχνική αποδείχθηκε εξαιρετικά ακριβή, σε σύγκριση με εκείνη η οποία έκανε εξαγωγή του λιθίου που βρίσκεται διαλυμένο σε υπόγεια πεδία άλατος, τα οποία με την σειρά τους βρίσκονται κάτω από τεράστιες αποξηραμένες λίμνες, όπως είναι η έρημος Ατακάμα στη Χιλή (εικόνα 4) [57].

Στη Χιλή και συγκεκριμένα στην έρημο Ατακάμα η παραγωγή λιθίου προέρχεται από άλμες, με την άντληση να πραγματοποιείται κάτω από την επιφάνεια της γης. Τα πλούσια σε λίθιο κοιτάσματα άλμης της Ατακάμα στη Χιλή αντιπροσωπεύουν σημαντικό μέρος των παγκόσμιων αποθεμάτων λιθίου. Ωστόσο, η Κίνα είναι μεταξύ των κορυφαίων παραγωγών λιθίου παγκοσμίως ενώ συγχρόνως αποτελεί και τον κυρίαρχο καταναλωτή του συγκεκριμένου μετάλλου [17].



Εικόνα 4 : Έρημος αλατιού Atacama, Χιλή [74]

Αποθέματα λιθίου βρίσκονται: στη Βόρεια Αμερική, την Νότια Αμερική, την Αφρική, την Ασία και την Αυστραλία. Σύμφωνα με την εικόνα 5 για το έτος 2021, η Χιλή διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα λιθίου στον κόσμο (9,2 εκατομμύρια τόνοι) και ακολουθούν η Αυστραλία (4,7 εκατομμύρια τόνοι), η Αργεντινή (1,9 εκατομμύρια τόνοι) και η Κίνα (1,5 εκατομμύρια τόνοι) ενώ στην Ευρώπη έχει εκτιμηθεί ότι τα συνολικά παγκόσμια αποθέματα λιθίου είναι 14 εκατομμύρια τόνοι [18].



Εικόνα 5: Χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα λιθίου για το έτος 2021 (Statista 2021) [75]

Σε άλλες χώρες που παράγουν λίθιο, όπως πχ. η Αυστραλία η εξαγωγή του λιθίου δεν γίνεται μέσω κοιτασμάτων άλμης αλλά από την εξόρυξη πυριγενών πετρωμάτων όπως πχ. των πηγματιτών, τα οποία παρέχουν και τη μεγαλύτερη αφθονία σε λιθιούχα ορυκτά. Άλλες χώρες με μικρότερα αποθέματα λιθίου είναι η Κίνα, οι ΗΠΑ, η Ζιμπάμπουε, η Βραζιλία, το Μεξικό και οι μόνες ευρωπαϊκές χώρες, η Πορτογαλία και η Σερβία [19,20,21,22,23,24,25,26].

Στις Ιπτάμενες Τέφρες πλούσιες σε αργίλιο (high alumina fly ash), η περιεκτικότητα του λιθίου κυμαίνεται από 250-1400 ppm [27]. Όσον αφορά την μέση περιεκτικότητα του λιθίου στους γαιάνθρακες αυτή φθάνει τα 172 ppm. Η συγκέντρωση του λιθίου στους γαιάνθρακες του επιφανειακού ορυχείου Antaibao, Ningwu Coalfield, στην Βόρεια Κίνα φθάνει τα 657 ppm [28]. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι η μέση περιεκτικότητα λιθίου στον φλοιό της Γης είναι 33 ppm, μια τιμή ιδιαίτερα μικρή σε σχέση με αυτές που έχουν αναφερθεί και καταγραφεί παραπάνω [29].

Σύμφωνα με διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί και σχετικές βιβλιογραφίες, έχει αποδειχθεί ότι το λίθιο που περιέχεται στους λιγνίτες συνδέεται κυρίως με τα αργιλικά ορυκτά, τους μαρμαρυγίτες και τον τουρμαλίνη ενώ υπάρχει μικρότερη συσχέτιση με το οργανικό μέρος [14]. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι το 79-94% του λιθίου βρίσκεται στο άμορφο, ενώ ποσοστό 5-16% παραμένει στις κρυσταλλικές φάσεις [10].

1.3 Ιπτάμενη Τέφρα

Η Ιπτάμενη Τέφρα ορίζεται ως το στερεό απόβλητο, το οποίο προκύπτει από την καύση των ανθράκων (τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας, ανθρακίτης) στους αντίστοιχους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Α.Η.Σ) παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Από την πλευρά της η Δ.Ε.Η εκμεταλλεύεται σε ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό (41%) την καύση λιγνίτη προκειμένου να γίνει κάλυψη της αναγκαίας ηλεκτρικής ενέργειας [58,59].

Κατά την καύση του Ελληνικού λιγνίτη παράγεται μεγάλο ποσοστό τέφρας. Αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα σε τέφρα που παράγεται από την εργαστηριακή καύση είναι 10% [30,31,32,33,34].

Ωστόσο, υπό τις πραγματικές συνθήκες καύσης των Α.Η.Σ., το ποσοστό παραγόμενης τέφρας για το λιγνιτικό Κέντρο της Δυτικής Μακεδονίας είναι περίπου 30% [35,60,61] ενώ στην Μεγαλόπολη το ποσοστό αυτό φθάνει το 40% [36].

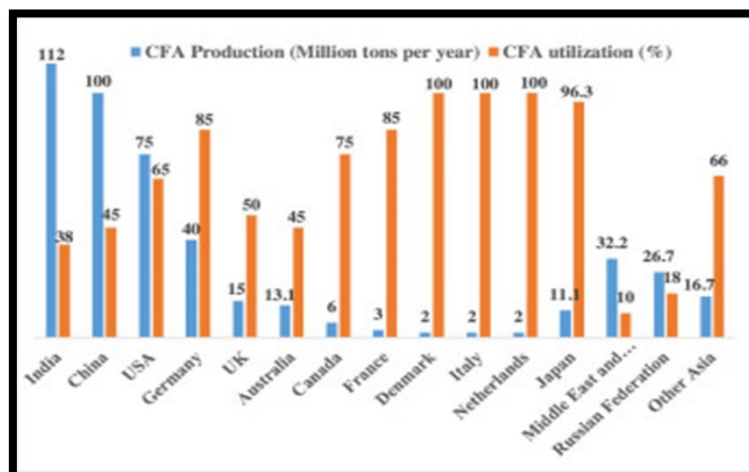
Από την συνολική παραγόμενη τέφρα, το 5-7% αποτελεί την τέφρα πυθμένα ((bottom ash), και η υπόλοιπη είναι η Ιπτάμενη Τέφρα (fly ash), η οποία συγκρατείται στο ηλεκτροστατικό φίλτρο των Α.Η.Σ. [62]. Η τέφρα πυθμένα από την πλευρά της περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό άκαυστου υλικού [63].

Στην εικόνα 6 που ακολουθεί απεικονίζεται η παγκόσμια παραγωγή και χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας. Όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή της, η Ινδία βρίσκεται στην 1η θέση με 112 εκατομμύρια τόνους και ακολουθεί, η Κίνα (100 εκατομμύρια τόνους) και οι ΗΠΑ (75 εκατομμύρια τόνους). Όπως είναι εμφανές η Δανία και η Ιταλία χρησιμοποιούν στο έπακρο την Ιπτάμενη Τέφρα (100%) [37].

Οι ευκαιρίες ανακύκλωσης και αξιοποίησης της Ιπτάμενης Τέφρας άνθρακα (CFA) έχουν αυξηθεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες, ενώ τα ποσοστά ανακύκλωσης/επαναχρησιμοποίησης για κάθε χώρα διαφέρουν [38]. Συγκεκριμένα, στην Νότια Αφρική, σχεδόν το 10% επαναχρησιμοποιείται κυρίως στον οικοδομικό και κατασκευαστικό κλάδο [39]. Άλλες χώρες όπως οι ΗΠΑ και η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν πολύ υψηλότερα ποσοστά επαναχρησιμοποίησης. Πιο αναλυτικά, στην Ευρώπη το

2016 περισσότερο από το 90% επαναχρησιμοποιήθηκε στον κατασκευαστικό κλάδο και για αποκατάσταση της Γης [40]. Την ίδια χρονιά, στις ΗΠΑ επαναχρησιμοποιήθηκε περίπου το 60% ενώ το 2020 μόλις το 58% [41,42].

Από την συνολική ποσότητα Ιπτάμενης Τέφρας που παράγεται παγκοσμίως, το 44,19% αξιοποιείται σε τομείς τσιμέντου και σκυροδέματος. Το 15,25% απαντάται σε ασφάλτους και χωμάτινους σωρούς, το 12,49% χρησιμοποιείται ως πληρωτικό γης σε περιοχές με χαμηλό υψόμετρο, το 8,84% ως πληρωτικό υλικό σε ορυχεία που έχουν εξαντληθεί, το 7,61% σε τούβλα, μπλοκ και κεραμίδια, το 2,47% στη γεωργία και το 9,14% σε άλλους τομείς [37].



Εικόνα 6: Παγκόσμια παραγωγή και χρήση της Ιπτάμενης Τέφρας (case study 2019) [76]

Κάθε χρόνο περίπου 1000 τόνοι Ιπτάμενης Τέφρας παράγονται στην Ελλάδα, ενώ στην Κίνα η παραγωγή της φθάνει τους 160.000 τόνους [4].

Η Ελλάδα έχει αποτελέσει στο παρελθόν μια από τις πιο λιγνιτοεξαρτώμενες χώρες της Ευρώπης, καθώς διαθέτει άφθονους πόρους λιγνίτη και κατά περιόδους στηριζόταν σε αυτούς για την παραγωγή μέχρι και του 70-80% της απαιτούμενης ενέργειας.

Ωστόσο, βασικό μέρος του Εθνικού Σχεδίου για την Ενέργεια και το Κλίμα προβλέπει τη σταδιακή κατάργηση της χρήσης του λιγνίτη (απολιγνιτοποίηση) και κατ' επέκταση το κλείσιμο όλων των υφιστάμενων λιγνιτικών μονάδων έως το 2028 [43].

Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης στρατηγικών μετάλλων στην τέφρα άνθρακα και της ικανότητας ανάκτησης τους, εξετάζεται από την επιστημονική κοινότητα ως πιθανή πηγή αυτών των μετάλλων στο πλαίσιο της κυκλική οικονομίας [44].

1.4 Τεχνικές Ανάλυσης

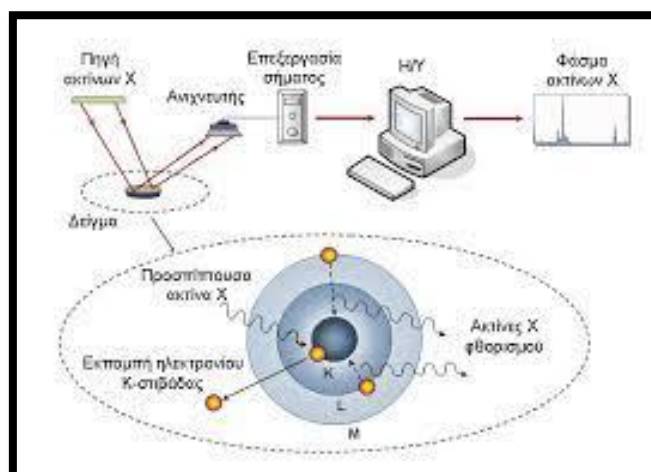
1.4.1 Φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού

Η φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (X-ray fluorescence spectroscopy / XRF) είναι μια τεχνική, η οποία βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Πρόκειται για μια μη καταστροφική μέθοδο ανάλυσης δειγμάτων, ιδιαίτερα

γρήγορη και με μικρή προεργασία του δείγματος. Με την συγκεκριμένη μέθοδο γίνεται προσδιορισμός εκείνων των στοιχείων που βρίσκονται μεταξύ του βορίου και του ουρανίου στον περιοδικό πίνακα.

Το δείγμα δέχεται την ακτινοβολία μιας δέσμης ακτίνων-Χ που έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας. Η ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων γίνεται από το μήκος κύματος της δευτερογενώς εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ενώ από την ένταση αυτής της ακτινοβολίας και με την κατάλληλη βαθμονόμηση πραγματοποιείται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων [45].

Στην εικόνα 7 που ακολουθεί απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη της φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού.



Εικόνα 7: Αρχή λειτουργίας της μεθόδου και τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF [77]

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας για την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με φασματόμετρο ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) τύπου S2- Ranger της Bruker (εικόνα 8).



Εικόνα 8: Φασματόμετρο ακτίνων-Χ φθορισμού (X-ray fluorescence spectroscopy) του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων [78]

1.4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ σκόνης (Powder X-ray Diffraction / PXRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης, η οποία απαιτεί τόσο μικρή ποσότητα δείγματος όσο και μικρό χρόνο ανάλυσης. Ιδιαίτερα εφαρμόζεται για τον ποιοτικό προσδιορισμό των δειγμάτων που αποτελούνται από κρυσταλλικά σώματα.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-Χ. Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιείται βάση δεδομένων η οποία περιλαμβάνει τις κορυφές ανάκλασης ορυκτών, ώστε να μπορέσει να γίνει ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του δείγματος [45,64].

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας για την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD) τύπου D8 - Advance της Bruker AXS (εικόνα 9).



Εικόνα 9: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ σκόνης (Powder X-ray Diffraction / PXRD) του εργαστήριου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων [79]

1.4.3 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy / AES) βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Το μέγεθος που μετριέται είναι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τα διεγερμένα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να προσδιοριστεί. Στην φασματομετρία ατομικής εκπομπής με φλόγα, που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, όταν κάποια στοιχεία εισέλθουν με την μορφή νέφους σε μια φλόγα εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο. Η ένταση αυτής της ακτινοβολίας είναι ανάλογη του αριθμού των διεγερμένων ατόμων. Από το συγκεκριμένο μήκος κύματος και την αντίστοιχη ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πραγματοποιείται η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων γίνεται

επιλέγοντας την κατάλληλη φασματική γραμμή, τις πιο ευνοϊκές συνθήκες και χρησιμοποιώντας την μέθοδο της καμπύλης αναφοράς [45].

Η μέτρηση της περιεκτικότητας του λιθίου στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας για την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με φασματόμετρο ατομικής εκπομπής (Analyst 100) (εικόνα 10).



Εικόνα 10: Φασματόμετρο ατομικής εκπομπής (AES) του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων [80]

1.5 Διαδοχικές Εκχυλίσεις

Η τεχνική των διαδοχικών εκχυλίσεων σαν εργαλείο για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου από τα μέταλλα σε στερεά δείγματα έχει εφαρμοστεί ευρέως. Μια ακόμη σημαντική και πολλά υποσχόμενη εφαρμογή της μεθόδου είναι στην αξιολόγηση της ανακτησιμότητας των κρίσιμων πρώτων υλών από στερεά δείγματα [46]. Γενικά με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων γίνεται προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων διαδοχικά, στα υπό μελέτη δείγματα, ώστε σε κάθε βήμα να εκχυλίζεται μέρος του συνολικά περιεχόμενου μετάλλου, ανάλογα με τη χημική του μορφή. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να μελετηθεί ο τρόπος σύνδεσης και εμφάνισης του μετάλλου. Οι δύο μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία του Tessier και του European community bureau of reference (BCR), έχουν ευρεία εφαρμογή σε αρκετές περιπτώσεις και ιδιαίτερα σε μέταλλα που βρίσκονται σε εδάφη, ιζήματα και δείγματα ιλύων [47,48]. Έχουν εφαρμοστεί όμως και έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των χαρακτηριστικών δέσμευσης μετάλλων και σε δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας [49].

2ο Κεφάλαιο – Δείγματα και Μεθοδολογία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οκτώ δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας από λιγνιτικούς σταθμούς της Ελλάδας.

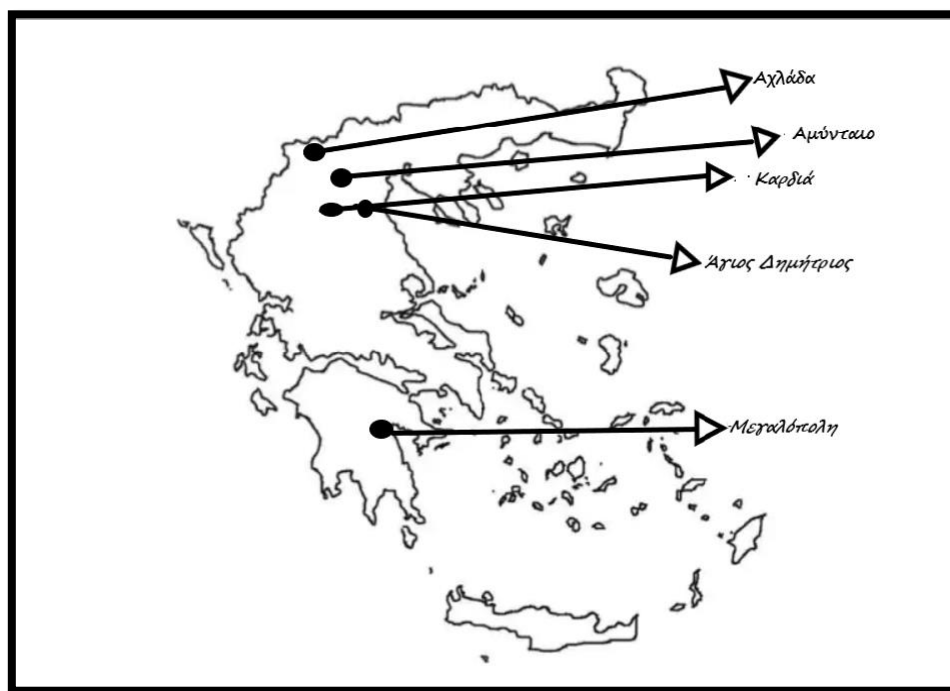
Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας από τους σταθμούς (εικόνα 11) :

- του Αγίου Δημητρίου (ΑΓΔ) (από τέσσερις διαφορετικές χρονιές 1998, 2002, 2004 και 2018)
- της Αχλάδας (ΑΧΛ)
- της Καρδιάς (ΚΑΡ)
- του Αμυνταίου (ΑΜΥ)

τα οποία προέρχονται από το Λιγνιτικό κέντρο Δυτικής Μακεδονίας και

- της Μεγαλόπολης (ΜΕΓ)

που προέρχεται από το Λιγνιτικό κέντρο Πελοποννήσου.



Εικόνα 11: Περιοχές δειγματοληψίας Ιπτάμενης Τέφρας [81]

Για την διερεύνηση της περιεκτικότητας και της μορφής του λιθίου στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας πραγματοποιήθηκαν :

- Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD).
- Ανάλυση των κύριων συστατικών των δειγμάτων με φασματομετρία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).
- Ανάλυση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε λίθιο με φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES).
- Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών δέσμευσης και έκπλυσης του λιθίου με διαδοχικές εκχυλίσεις (Μέθοδος Tessier και Community Bureau of Reference (BCR)).

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αεροξηραμένα σε θερμοκρασία δωματίου και κοκκομετρίας < 2mm. Τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικώς καθάρως και πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές δοκιμές για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας.

2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Ορυκτολογική Ανάλυση

Για την ορυκτολογική ανάλυση, τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας, σε μορφή σκόνης, τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς και η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με την χρήση λυχνίας Cu, τάσης $U=35\text{kV}$ και έντασης ρεύματος $I=35\text{mA}$, καταμετρητή LynxEye με φίλτρο Ni. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το περιθλασίμετρο D8 Advance της Bruker AXS, ενώ για τον ποιοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό DiffraPlus Eva της Bruker AXS. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των περιεχόμενων ορυκτών και του άμορφου υλικού έγινε χρήση του λογισμικού Autoquan. Οι παραπάνω μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Χημική Ανάλυση

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας, των υπό μελέτη δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας, σε κύρια στοιχεία εφαρμόστηκε η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού. Πιο αναλυτικά, ζυγίστηκε 1,5g δείγματος και αναμείχθηκε με 7,5g κατάλληλου συντηκτικού (το τετραβορικό λίθιο κρίθηκε κατάλληλο για τα υπό μελέτη δείγματα). Στη συνέχεια το δείγμα μαζί με το συντηκτικό ομογενοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στα κατάλληλα χωνευτήρια λευκόχρυσου και προστέθηκαν πέντε σταγόνες βρωμιούχου λιθίου, που λειτουργεί σαν ρευστοποιητής. Ακολούθησε σύντηξη και με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της σύντηξης, επιτεύχθηκε η παρασκευή ανθεκτικών και λείων δισκίων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το S2 Ranger της Bruker και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Προσδιορισμός Λιθίου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας εφαρμόστηκε η φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) με φλόγα ακετυλενίου πρωτοξειδίου του αζώτου, αφού προηγήθηκε η ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων (εικόνα 12) με την προσθήκη μείγματος οξέων μέσα σε ειδικά ποτήρια (Teflon) εντός απαγωγού εστίας ως εξής:

1. Ζυγίζεται ποσότητα 250mg του δείγματος σε ποτήρι Teflon
2. Προστίθενται 20mL πυκνού HNO_3 και 60mL πυκνού HF
3. Τοποθετείται σε θερμαινόμενη πλάκα μέχρι ξηρού
4. Επαναλαμβάνεται το προηγούμενο βήμα με την προσθήκη των μισών ποσοτήτων σε οξέα
5. Προστίθενται 5mL πυκνού HNO_3 και 5mL πυκνού HCl
6. Τοποθετείται σε θερμαινόμενη πλάκα μέχρι ξηρού
7. Προστίθενται 5mL μείγματος πυκνών οξέων HNO_3 –HCl σε αναλογία 1:1 και 15mL H_2O
8. Εξάτμιση μέχρι να φθάσει στην μισή ποσότητα (περίπου 15 mL)

9. Τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη και αραιώνεται μέχρι τα 50mL
10. Φυλάσσεται σε δοχείο πολυπροπυλενίου και τοποθετείται στο ψυγείο μέχρι τη μέτρηση.

Στην φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) έγινε χρήση του φασματόμετρου Analyst 100 της Perkin Elmer και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για να ελεγχθεί η ακρίβεια της μεθόδου πραγματοποιήθηκε ανάλυση τριών πρότυπων δειγμάτων αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκε ένα δείγμα σχιστόλιθου (JSI-1), ένα δείγμα ρυόλιθου (JR2) και ένα δείγμα εδάφους (GXR4).

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι πραγματικές τιμές (ΠΤ), οι τιμές που μετρήθηκαν (ΜΤ) (μέση τιμή 3 μετρήσεων) με την φασματομετρία ατομικής εκπομπής και η αντίστοιχη μεροληψία (bias) για το λίθιο. Η μεροληψία προκύπτει σαν ο λόγος της διαφοράς $|(ΠΤ - ΜΤ)|$ προς ΠΤ.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε (AES) ήταν καλή ($RSD \leq 5\%$).

Το όριο ανίχνευσης (LOD) υπολογίστηκε 0,1 ppm για το λίθιο. Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση δέκα τυφλών διαλυμάτων και ορίζοντας ως LOD τη μάζα που αντιστοιχούσε στο σήμα που έδινε το τυφλό (μέση τιμή), προσαυξάνοντας κατά τρεις φορές την τυπική απόκλιση (3s).



Εικόνα 12: Ολική διαλυτοποίηση των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας [82]

Πίνακας 1: Μετρούμενη τιμή (ΜΤ), πραγματική τιμή (ΠΤ) (ppm) και η αντίστοιχη μεροληψία (bias) για το λίθιο

ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΕΙΓΜΑ	Μ.Τ (ppm)	Π.Τ (ppm)	bias
JSI-1	68	55	0,24
JR2	95	83	0,14
GXR4	16	11	0,45

2.2 Διαδοχικές Εκχυλίσεις

Οι δύο μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων που επιλέχθηκαν (Tessier – BCR) εφαρμόστηκαν σε τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας (Άγιος Δημήτριος, Αχλάδα και Μεγαλόπολη). Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκαν τα συγκεκριμένα δείγματα ήταν οι εξής:

- ✓ Οι αναλύσεις για τον Άγιο Δημήτριο έδειξαν ότι η ορυκτολογική του σύσταση και το ποσοστό του άμορφου διαφέρουν σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.
- ✓ Τα δείγματα της Αχλάδας και της Μεγαλόπολης συγκεντρώνουν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις λιθίου (ppm), με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES).

Πριν την εφαρμογή των δύο μεθόδων εκχύλισης, παρασκευάστηκαν τα κατάλληλα αντιδραστήρια (εικόνα 13), συγκεκριμένης σύστασης και συγκέντρωσης ενώ συγχρόνως πραγματοποιήθηκε έλεγχος του pH τους όπου ήταν απαραίτητο.



Εικόνα 13 : Αντιδραστήρια διαδοχικών εκχυλίσεων [83]

Διαδοχικές Εκχυλίσεις-Μέθοδος Tessier

Για τις διαδοχικές εκχυλίσεις με τη μέθοδο Tessier [47,48], ζυγίζεται 1g δείγματος ξηρής Ιπτάμενης Τέφρας και μεταφέρεται σε σωλήνα φυγοκέντρωσης των 50mL. Η διαδικασία πραγματοποιείται ως εξής:

1) Ανταλλάξιμο κλάσμα

Προστίθενται στο δείγμα Ιπτάμενης Τέφρας 8mL οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1M, και το αιώρημα που προκύπτει αναμειγνύεται με έντονο ρυθμό για 1 ώρα σε κατάλληλο αναταράκτη (εικόνα 14) που λειτουργεί στις 150 rpm και θερμοκρασία (22 ± 5 °C). Ακολουθεί, ο διαχωρισμός της Ιπτάμενης Τέφρας με φυγοκέντρωση (εικόνα 15) στις 5000 στροφές για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, γίνεται προσδιορισμός της συγκέντρωσης του λιθίου στο υπερκείμενο διάλυμα. Για την έκπλυση της Ιπτάμενης Τέφρας

προστίθενται 8mL νερού και γίνεται ανάδευση για 15 λεπτά. Τέλος, ο διαχωρισμός της Ιπτάμενης Τέφρας πραγματοποιείται με φυγοκέντριση, το υπερκείμενο διάλυμα απορρίπτεται ενώ το υπόλειμμα χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα.

2) Δεσμευμένο στο ανθρακικό κλάσμα

Στο υπόλειμμα Ιπτάμενης Τέφρας όπως προκύπτει από το βήμα 1, προστίθενται 8mL οξικού νατρίου συγκέντρωσης 1M (το pH ρυθμίζεται στο 5), και το αιώρημα που προκύπτει αναμειγνύεται με έντονο ρυθμό για 5 ώρες σε κατάλληλο αναταράκτη που λειτουργεί στις 150 rpm και θερμοκρασία (22 ± 5 °C). Ακολουθεί, ο διαχωρισμός της Ιπτάμενης Τέφρας με φυγοκέντριση στις 5000 στροφές για 30 λεπτά. Το δεσμευμένο ανθρακικό κλάσμα στο υπερκείμενο διάλυμα προσδιορίζεται με τον ίδιο τρόπο που έγινε στο προηγούμενο βήμα όπως επίσης η έκπλυση και δέσμευση της Ιπτάμενης Τέφρας.

3) Δεσμευμένο κλάσμα με οξείδια Fe- Mn

Στο υπόλειμμα Ιπτάμενης Τέφρας όπως προκύπτει από το βήμα 2, προστίθενται 20mL υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης συγκέντρωσης 0,04M που έχει παρασκευαστεί με 25% (v/v) οξικού οξέος ενώ το προκύπτον αιώρημα αναμειγνύεται για 5 ώρες σε κατάλληλο αναταράκτη που λειτουργεί στις 150 rpm και θερμοκρασία (96 ± 3 °C). Έπειτα, ακολουθεί φυγοκέντριση στις 5000 στροφές για 30 λεπτά, όπου το δεσμευμένο κλάσμα οξειδίου Fe-Mn στο υπερκείμενο προσδιορίζεται όπως ακριβώς περιγράφεται στο βήμα 1. Τέλος, η έκπλυση και δέσμευση της υπολειμματικής Ιπτάμενης Τέφρας γίνεται όπως στο βήμα 1.

4) Δεσμευμένο κλάσμα στην οργανική ύλη

Στο υπόλειμμα Ιπτάμενης Τέφρας όπως προκύπτει από το βήμα 3, προστίθενται 3mL νιτρικού οξέος συγκέντρωσης 0,02M και 5 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (30%) ενώ το pH ρυθμίζεται στο 5 με την προσθήκη νιτρικού οξέος. Το μείγμα που προκύπτει διατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα με περιστασιακή ανάδευση σε κατάλληλο αναταράκτη (150 rpm) . Έπειτα, ανοίγονται τα πώματα των σωλήνων φυγοκέντρισης και τα αιωρήματα Ιπτάμενης Τέφρας τοποθετούνται σε υδατόλουτρο (εικόνα 16) στους 87 °C για 2 ώρες με περιστασιακή ανάδευση. Αφού κρυώσουν και έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται επιπλέον 5mL οξικού αμμωνίου συγκέντρωσης 3,2M που έχει παρασκευαστεί με 20% (% v/v) νιτρικού οξέος ώστε να αποτραπεί η προσρόφηση του εξαγόμενου μετάλλου από τις οξειδωμένες εναποθέσεις. Στη συνέχεια, το διάλυμα αραιώνεται στα 20mL με νερό και γίνεται συνεχής ανάδευση σε κατάλληλο αναταράκτη (150 rpm) για 30 λεπτά. Μετά ακολουθεί φυγοκέντριση στις 5000 στροφές για 30 λεπτά ενώ το κλάσμα που συνδέεται με την οργανική ύλη στο υπερκείμενο προσδιορίζεται όπως περιγράφεται στο βήμα 1. Τέλος, η έκπλυση και δέσμευση της υπολειμματικής Ιπτάμενης Τέφρας γίνεται όπως και στο βήμα 1.

5) Ολική διαλυτοποίηση υπολειμμάτων

Όπως έχει αποδοθεί αναλυτικά στην ενότητα 2.1, πραγματοποιείται η διαδικασία της ολικής διαλυτοποίησης των υπολειμμάτων Ιπτάμενης Τέφρας όπως έχουν προκύψει από το προηγούμενο βήμα.

Διαδοχικές Εκχυλίσεις-Μέθοδος BCR

Για τις διαδοχικές εκχυλίσεις με τη μέθοδο Community Bureau of Reference (BCR) [47], ζυγίζεται 1g δείγματος ξηρής Ιπτάμενης Τέφρας και μεταφέρεται σε σωλήνα φυγοκέντρησης των 50mL. Η διαδικασία πραγματοποιείται ως εξής:

1) Ανταλλάξιμο και διαλυτό κλάσμα ασθενούς οξέος

Προστίθενται στο δείγμα Ιπτάμενης Τέφρας 40mL οξικού οξέος συγκέντρωσης 0,11M. Το αιώρημα που προκύπτει αναμειγνύεται αρκετά γρήγορα για 16 ώρες σε κατάλληλο αναταράκτη (150 rpm) και θερμοκρασία (22 ± 5 °C). Ο διαχωρισμός της Ιπτάμενης Τέφρας πραγματοποιείται με φυγοκέντρηση (εικόνα 15) στις 5000 στροφές για 20 λεπτά. Το υπερκείμενο διάλυμα οξινίζεται με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 1M και ακολουθεί προσδιορισμός του λιθίου στο διάλυμα (ανταλλάξιμο κλάσμα). Έπειτα, 10mL νερού αναδεύονται με την Ιπτάμενη Τέφρα σε αναταράκτη (150 rpm) για 15 λεπτά. Η Ιπτάμενη Τέφρα διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση, το υπερκείμενο διάλυμα απορρίπτεται και το υπόλειμμα χρησιμοποιείται στο επόμενο βήμα.

2) Αναγώγιμο κλάσμα

Στο υπόλειμμα Ιπτάμενης Τέφρας όπως προκύπτει από το βήμα 1, προστίθενται 40mL υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης συγκέντρωσης 0,5M (το pH ρυθμίζεται στο 1,5 με την προσθήκη νιτρικού οξέος συγκέντρωσης 2M) και το αιώρημα που προκύπτει αναμειγνύεται όπως ακριβώς περιγράφεται στο βήμα 1. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 5000 στροφές για 20 λεπτά, όπου το λίθιο του αναγώγιμου κλάσματος προσδιορίζεται με τον ίδιο τρόπο που έγινε και στο βήμα 1. Τέλος, η έκπλυση και δέσμευση της υπολειμματικής Ιπτάμενης Τέφρας γίνεται όπως και στο βήμα 1.

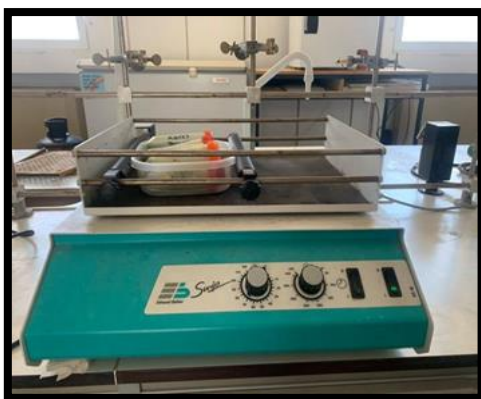
3) Οξειδώσιμο κλάσμα

Στο υπόλειμμα Ιπτάμενης Τέφρας όπως προκύπτει από το βήμα 2, προστίθενται 10mL υπεροξειδίου του υδρογόνου συγκέντρωσης 8,8M (pH 2-3) σε μικρές ποσότητες και το αιώρημα αναδεύεται σε κατάλληλο αναταράκτη (150 rpm) όπως περιγράφεται στο βήμα 1. Έπειτα, οι σωλήνες φυγοκέντρησης διατηρούνται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα με συχνή ανακίνηση. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, αφαιρούνται τα πώματα τους και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο στους 87° C για επιπλέον 1 ώρα. Μόλις ο όγκος του αιωρήματος μειωθεί στα 2-3mL προστίθενται ακόμη 5mL υπεροξειδίου του υδρογόνου ίδιας συγκέντρωσης (pH 2-3) και συνεχίζεται η ανάδευση μέσα στο υδατόλουτρο (εικόνα 16) μέχρι ξηρού. Σε αυτό προστίθενται 25mL οξικού αμμωνίου συγκέντρωσης 1M (η τιμή του pH στο 2), ακολουθεί ανάμειξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 16 ώρες ανάδευση σε κατάλληλο αναταράκτη, φυγοκέντρηση στις 5000 στροφές για 20 λεπτά και από την οποία προσδιορίζεται το οξειδώσιμο κλάσμα στο υπερκείμενο όπως περιγράφεται στο βήμα 1. Τέλος, η έκπλυση και δέσμευση της Ιπτάμενης Τέφρας γίνεται όπως και στο βήμα 1.

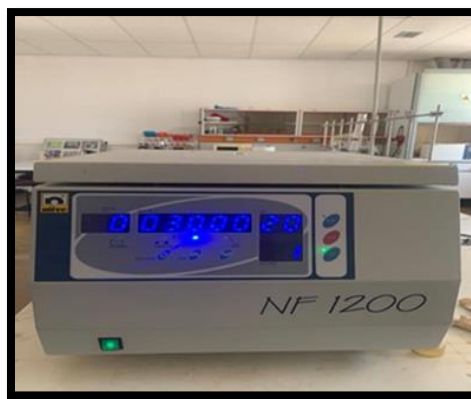
4) Ολική διαλυτοποίηση υπολειμμάτων

Στο βήμα αυτό όπως και στο αντίστοιχο της Tessier, πραγματοποιείται η διαδικασία της ολικής διαλυτοποίησης των υπολειμμάτων Ιπτάμενης Τέφρας όπως έχουν προκύψει από το προηγούμενο βήμα.

Τέλος, στην εικόνα 17 παρουσιάζονται εικόνες από τα εκχυλίσματα των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας όπως προκύπτουν μέσω διήθησης σε κάθε βήμα/κλάσμα της αντίστοιχης μεθόδου εκχύλισης.



Εικόνα 14 : Αναταράκτης [84]



Εικόνα 15: Φυγόκεντρος [85]



Εικόνα 16: Υδατόλουτρο [86]



Εικόνα 17 Εκχυλίσματα δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας [87]

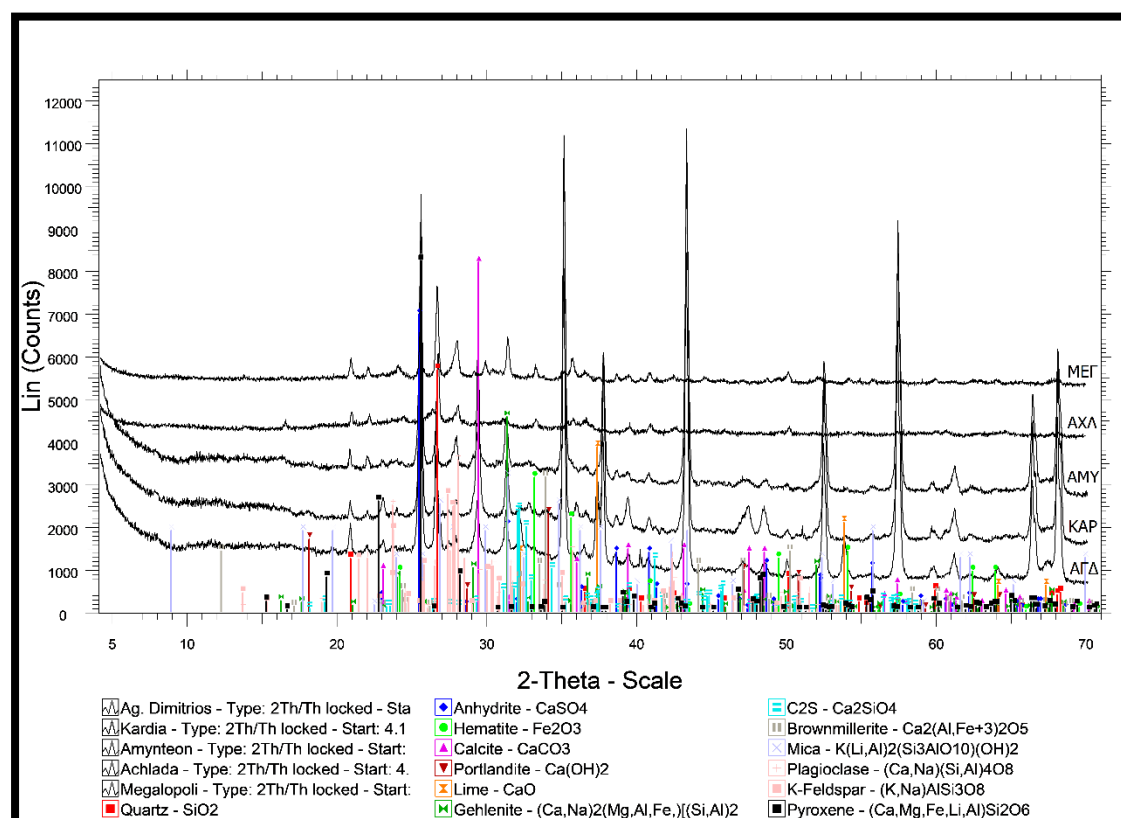
3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ – Αποτελέσματα και επεξεργασία

3.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Ορυκτολογική Ανάλυση

Στην εικόνα 18 απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας που μελετήθηκαν από τους αντίστοιχους λιγνιτικούς σταθμούς.

Αντίστοιχα, στους πίνακες 2 και 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως προκύπτουν από την ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας καθώς και των δειγμάτων ΑΓΔ για τις διαφορετικές χρονολογίες.



Εικόνα 18 : Ακτινοδιαγράμματα όλων των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας [88]

Πίνακας 2: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας

ΟΡΥΚΤΑ (%)	ΑΓΔ	ΑΧΛ	ΑΜΥ	ΚΑΡ	ΜΕΓ
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	10	1	7	9	5
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)	1	1	-	1	3
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	12	-	6	22	1
Πορτλανδίτης Ca (OH) ₂	1	-	-	-	-
Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	9	-	-	1	-
Γκελενίτης (Ca ₂ Al [AlSiO ₇])	4	-	8	8	4
Πυριτικό Διασβέστιο (C ₂ S)	3	-	4	6	2
Μπραουνμιλλερίτης (Ca ₂ (Al, Fe) ₂ O ₅)	4	-	3	5	-
Άστριοι (Πλαγιόκλαστα, Κ-ούχοι) (KAlSi ₃ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈ -CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	6	11	10	6	14
Χαλαζίας (SiO ₂)	12	8	4	5	12
Μαρμαρυγίες (Μοσχοβίτης) K(Li, Al) ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂	4	1	1	3	-
Πυρόξενοι (Διοψίδιος) (Mg,Ca,Li,Fe,Al)Si ₂ O ₆	1	2	3	1	5
Περίκλαστο (MgO)	-	-	-	-	1
Σπινέλιος (MgAl ₂ O ₄)	-	3	-	-	1
Μουλλίτης (Al ₆ Si ₂ O ₁₃)	-	10	-	-	-
Άμορφο	33	63	54	33	52

Από τα παραπάνω αποτελέσματα (πίνακας 2) προκύπτει ότι η άμορφη φάση είναι εκείνη που εμφανίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε όλα τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας, με την ΑΧΛ να έχει το υψηλότερο ποσοστό (63%). Ακολουθεί το ΑΜΥ σε ποσοστό 54%, η ΜΕΓ σε ποσοστό 52% και τέλος ο ΑΓΔ με την ΚΑΡ που σημειώνουν ίδιο ποσοστό (33%). Αυτό είναι σε συμφωνία με διεθνείς αλλά και ελληνικές αναφορές οι οποίες έχουν επιβεβαιώσει την ύπαρξη άμορφης φάσης στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας [50,65,66]. Οι κρυσταλλικές φάσεις που εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃) στα δείγματα του ΑΓΔ και της ΚΑΡ (12 και 22% αντίστοιχα), οι άστριοι (πλαγιόκλαστα, Κ-ούχοι) στα δείγματα της ΑΧΛ και της ΜΕΓ (11 και 14% αντίστοιχα), ο χαλαζίας (SiO₂) στα δείγματα του ΑΓΔ και της ΜΕΓ (12%) και ο ανυδρίτης (CaSO₄) στο δείγμα του ΑΓΔ (10%). Τόσο η άμορφη φάση όσο και οι κρυσταλλικές φάσεις που εντοπίστηκαν είναι χαρακτηριστικές για τις Ιπτάμενες Τέφρες με το δείγμα από την περιοχή της Αχλάδας να είναι το μόνο που εμφανίζει μουλλίτη (Al₆Si₂O₁₃) (10%). Η παραπάνω περιεκτικότητα μουλλίτη δικαιολογείται, καθώς όπως έχει αποδειχθεί από την χημική του ανάλυση περιέχει άμορφο στην δομή του (SiO₂) [54] και το οποίο με την σειρά του όπως έχει αποδειχθεί και παραπάνω περιέχεται στις Ιπτάμενες Τέφρες.

Μόνο στα δείγματα της ΚΑΡ και του ΑΓΔ εμφανίζεται το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) (1 και 9% αντίστοιχα), ο γκελενίτης (Ca₂Al[AlSiO₇]) και το πυριτικό διασβέστιο (C₂S) στα δείγματα του ΑΓΔ, του ΑΜΥ, της ΚΑΡ και της ΜΕΓ (2-8%), ο μπραουνμιλλερίτης (Ca₂(Al,Fe)₂O₅) στα δείγματα ΑΓΔ, ΑΜΥ και ΚΑΡ (3-5%). Ο αιματίτης (Fe₂O₃) και ο σπινέλιος (MgAl₂O₄) εμφανίζονται με την ίδια περιεκτικότητα (1-3%) αλλά σε διαφορετικά δείγματα. Ακόμη, ο πορτλανδίτης (Ca(OH)₂) και το περίκλαστο (MgO)

εμφανίζονται με την μικρότερη περιεκτικότητα (1%) στα δείγματα ΑΓΔ και ΜΕΓ αντίστοιχα.

Τέλος, καταγράφονται ορυκτά της ομάδας των πυροξένων και των μαρμαρυγιών στα υπό μελέτη δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας. Πιο συγκεκριμένα, τα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης) και των πυροξένων (διοψίδιος), τα οποία φιλοξενούν λίθιο στη δομή τους [5,6] εμφανίζονται σε μικρά ποσοστά στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας 1-4% και 1-5% αντίστοιχα καθώς στον χημικό τους τύπο περιελάμβαναν ίχνη λιθίου. Τα παραπάνω δεδομένα έρχονται σε συμφωνία με την διεθνή βιβλιογραφία, η οποία αποδεικνύει την παρουσία των συγκεκριμένων ορυκτών (μαρμαρυγίες και πυρόξενοι) στις λιγνιτικές Ιπτάμενες Τέφρες [55].

Πίνακας 3: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων ΑΓΔ που μελετήθηκαν για τις διαφορετικές χρονολογίες

Κρυσταλλικές & Αμορφες Φάσεις	ΑΓΔ (1998) (%)	ΑΓΔ (2002) (%)	ΑΓΔ (2004) (%)	ΑΓΔ (2018) (%)
Ανυδρίτης (CaSO ₄)	7	7	6	10
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)	1	1	1	1
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	19	15	16	12
Πορτλανδίτης Ca(OH) ₂	1	4	4	1
Οξειδίο του ασβεστίου (CaO)	1	2	2	9
Γκελενίτης ((Ca ₂ Al[AlSiO ₇])	9	11	8	4
Πυριτικό Διασβέστιο (C ₂ S)	9	10	4	3
Μπραουνμιλλερίτης (Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅)	5	7	8	4
Άστριοι (KAlSi ₃ O ₈ - NaAlSi ₃ O ₈ - CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	6	6	9	6
Χαλαζίας (SiO ₂)	5	5	4	12
Μαρμαρυγίες KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	4	2	4	4
Πυρόξενοι (Mg,Ca,Li,Fe,Al)Si ₂ O ₆)	3	2	1	1
Μαγιενίτης	-	2	-	-
Άμορφη φάση	33	26	33	33

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 3 παρατηρείται ότι οι τιμές των περιεκτικότητων για τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας του ΑΓΔ δεν έχουν σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με εκείνες που καταγράφονται στον πίνακα 2 με εξαίρεση τον περιεχόμενο χαλαζία που φαίνεται να υπερδιπλασιάζεται στο πιο πρόσφατο δείγμα [ΑΓΔ (2018)].

Χημική Ανάλυση

Στον πίνακα 4 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας που αναλύθηκαν για κάθε περιοχή.

Πίνακας 4: Χημική ανάλυση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας ανά περιοχή

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (%)	ΑΓΔ	ΑΧΛ	ΑΜΥ	ΚΑΡ	ΜΕΓ
Na ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
CaO	29,1	5,0	24,0	39,0	17,0
Al ₂ O ₃	13,0	24,0	15,0	11,0	16,5
Fe ₂ O ₃	5,0	9,0	7,0	5,0	10,5
SiO ₂	34,6	46,7	38,3	26,6	41,2
MgO	3,9	3,5	3,3	3,9	3,0
K ₂ O	1,0	2,5	1,1	0,7	1,6
TiO ₂	0,8	0,9	0,8	0,5	0,8
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
SO ₃	6,7	2,5	4,4	6,9	3,4
LOI	0,1	0,5	1,5	1,9	0,6
SUM	94,0	94,9	96,0	96,6	95,6

Από τα παραπάνω αποτελέσματα (πίνακας 4) προέκυψε ότι τα κύρια χημικά στοιχεία που εμφανίζονται σε μεγαλύτερη αφθονία στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας είναι το SiO₂ και το CaO. Ακόμη παρατηρείται όπως ήταν αναμενόμενο οι περιεκτικότητες που προσδιορίστηκαν να βρίσκονται σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση.

Το SiO₂ είναι αρκετά υψηλό σε όλα τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας και κυμαίνεται από 27%- 47%, με την ελάχιστη τιμή να αντιστοιχεί στην ΚΑΡ και την μέγιστη στην ΑΧΛ. Το συγκεκριμένο οξείδιο, που ουσιαστικά είναι το γυαλί (άμορφο) αποτελεί συστατικό των Ιπτάμενων Τεφρών [10] και επομένως δικαιολογούνται τα υψηλά του ποσοστά. Το CaO συγκεντρώνει ποσοστά που κυμαίνονται από 5%- 39%, με το δείγμα της ΑΧΛ να συγκεντρώνει την ελάχιστη τιμή και της ΚΑΡ την μέγιστη.

Στην περίπτωση του Al₂O₃ καταγράφονται υψηλές τιμές για όλα τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας (11-24%) κάτι που είναι ενδιαφέρον αφού το αργίλιο, όπως είναι γνωστό, συνδέεται με το λίθιο. Συγκεκριμένα, η ελάχιστη τιμή παρατηρείται στην ΚΑΡ σε ποσοστό 11% και η μέγιστη στην ΑΧΛ σε ποσοστό 24%.

Τα υπόλοιπα οξείδια σε όλα τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας απαντώνται σε πολύ μικρά ποσοστά (0,1- 4%) έως και υψηλά (5-10,5 %).

Προσδιορισμός Λιθίου

Στους πίνακες 5 και 6 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες λιθίου (ppm) που προσδιορίστηκαν με την φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) με φλόγα στα δείγματα που μελετήθηκαν.

Πίνακας 5 : Περιεκτικότητες λιθίου (ppm) των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας κάθε περιοχής

ΔΕΙΓΜΑ	Li (ppm)
ΑΧΛ	256
ΜΕΓ	211
ΑΜΥ	155
ΚΑΡ	104

Πίνακας 6: Περιεκτικότητες λιθίου (ppm) των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας ΑΓΔ για τις χρονολογίες που μελετήθηκαν

ΔΕΙΓΜΑ	Li (ppm)
ΑΓΔ (1998)	109
ΑΓΔ(2002)	95
ΑΓΔ (2004)	114
ΑΓΔ (2018)	126

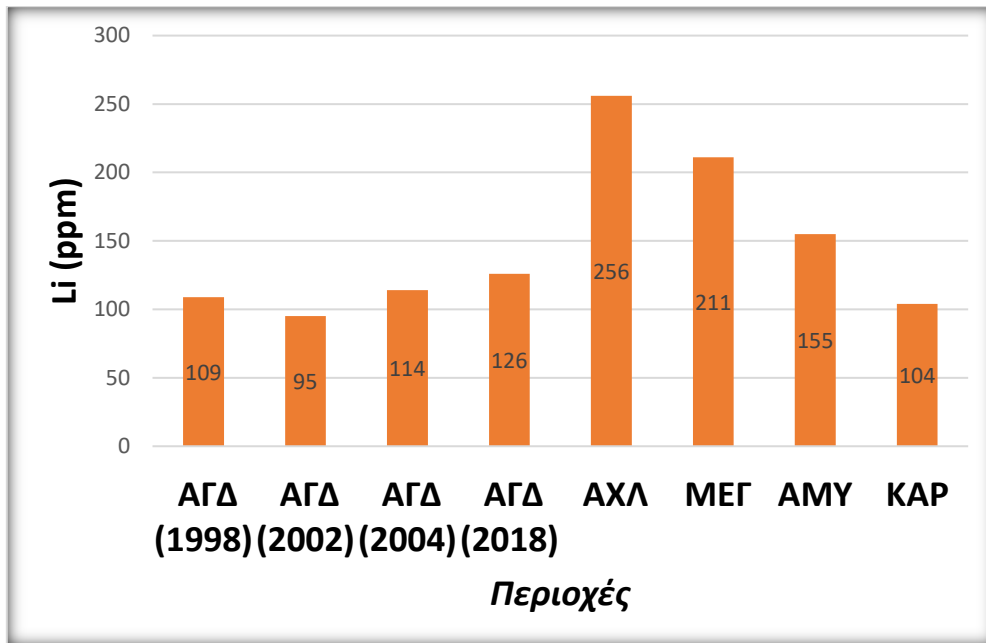
Στο διάγραμμα 1 απεικονίζονται οι περιεκτικότητες λιθίου (ppm) στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας. Η υψηλότερη περιεκτικότητα λιθίου ανέρχεται σε 256 ppm και αντιστοιχεί στο δείγμα από την περιοχή της ΑΧΛ, ενώ η χαμηλότερη (95 ppm) καταγράφεται στο δείγμα του ΑΓΔ (2002).

Στον φλοιό της Γης, η μέση περιεκτικότητα λιθίου είναι 33 ppm μια πάρα πολύ μικρή τιμή σε σχέση με εκείνες τις τιμές που έχουν καταγραφεί στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας παραπάνω. Ωστόσο, με βάση τον τύπο για τον παράγοντα εμπλουτισμού (Enrichment Factor)= ρυθμός συγκέντρωσης στοιχείου/ περιεχόμενο αργίλιο, προκύπτει ότι όλα τα δείγματα έχουν $EF > 1$. Επομένως, μπορούν να θεωρηθούν εμπλουτισμένα [51,52,53]. Η τιμή 256 ppm αντιστοιχεί σε 0,06% Li_2O θεωρείται συγκρίσιμο με το κατώτερο όριο που παρουσιάζει οικονομικό ενδιαφέρον (industrial grade) για τους λιθιούχους πηγματίτες στην Κίνα [27]. Η Ιπτάμενη Τέφρα από την περιοχή της Αχλάδας θα μπορούσε επομένως, να εξεταστεί ως πηγή Li ιδιαίτερα εάν η ανάκτηση του Li συνδυαζόταν με την αξιοποίηση της τέφρας για την παρασκευή προϊόντων όπως οι ζεόλιθοι.

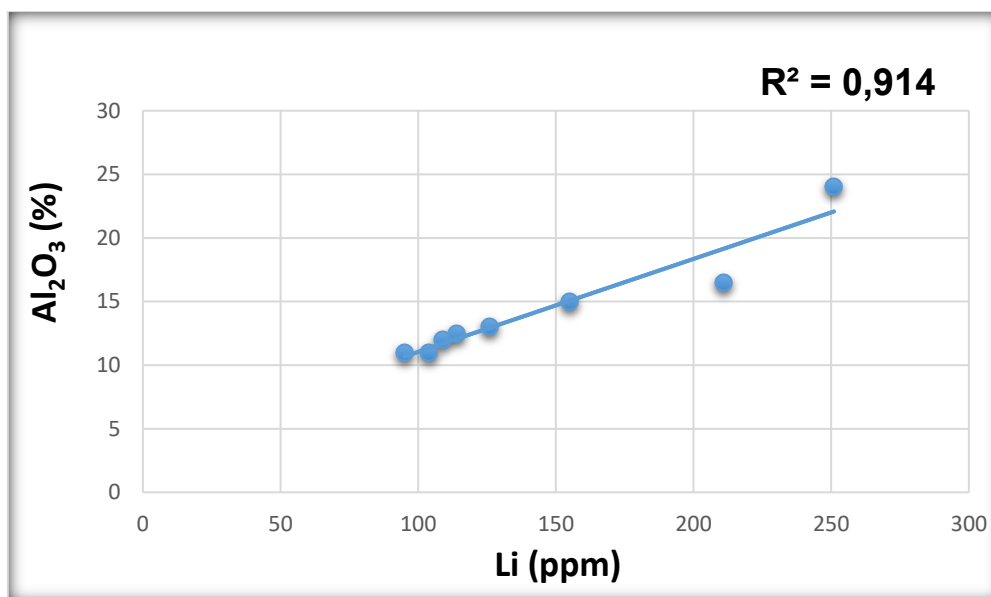
Με στόχο τη διερεύνηση της σχέσης του περιεχόμενου λιθίου με τα υπόλοιπα συστατικά που μελετήθηκαν έγινε προσπάθεια συσχέτισης του με τα οξείδια Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , με τα στοιχεία (K, Si, Mg) αφού πρώτα έγινε η μετατροπή του αντίστοιχου οξειδίου σε στοιχείο (ppm) καθώς και με το ποσοστό του άμορφου περιεχομένου. Τα αποτελέσματα αυτών των συσχετίσεων απεικονίζονται γραφικά στα διαγράμματα 2,3,4 5,6,7 και 8 αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται η συσχέτιση του λιθίου με το Al_2O_3 και το άμορφο είναι πολύ υψηλή ($r^2 > 0,85$). Όσον αφορά τις άλλες συσχετίσεις, αυτή του λιθίου με το CaO είναι αρνητική ($r^2 = 0,90$) ενώ αυτή του λιθίου με το Fe_2O_3 όπως φαίνεται είναι μέτρια ($r^2 < 0,85$). Τέλος, από τις συσχετίσεις του λιθίου με τα στοιχεία (ppm) προέκυψε ότι αυτή με το K είναι υψηλή ($r^2 = 0,94$), μέτρια για το Si ($r^2 = 0,69$) και μικρή για το Mg ($r^2 = 0,39$). Αυτό

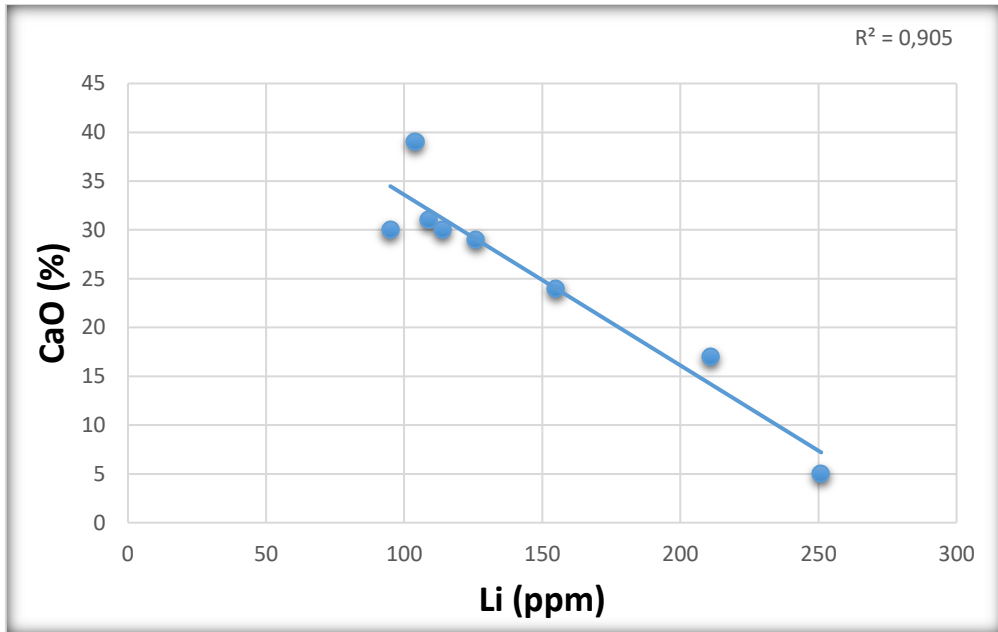
συμβαίνει καθώς στα ορυκτά εκείνα που απαντάται το λίθιο (μοσχοβίτης, διοψίδιος), τα στοιχεία K και Si βρίσκονται σε μεγαλύτερη ποσότητα (βάση στοιχειομετρίας).



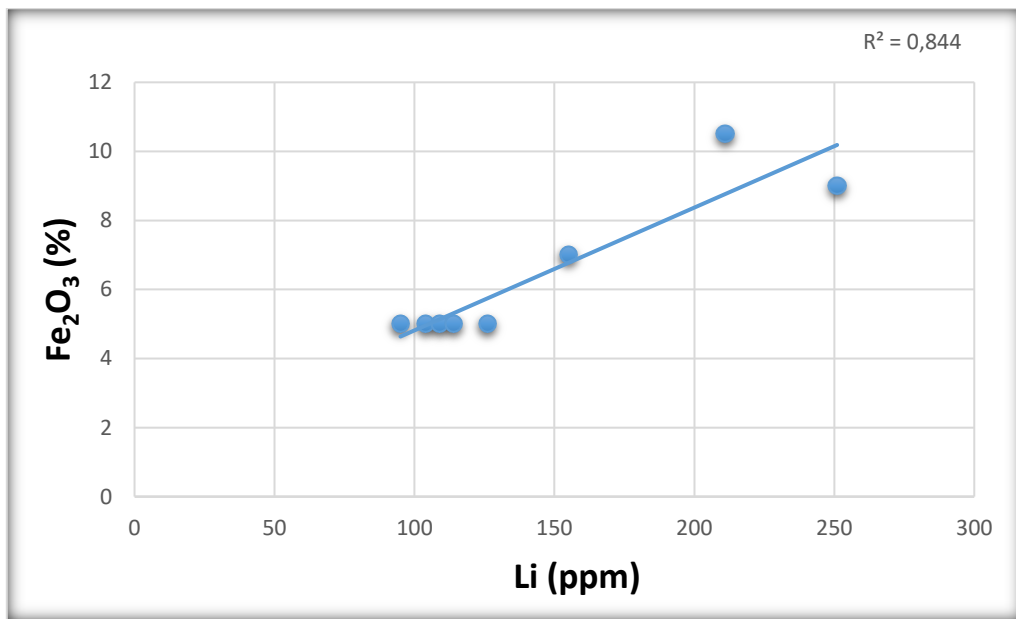
Διάγραμμα 1: Περιεκτικότητες λιθίου (ppm) στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας



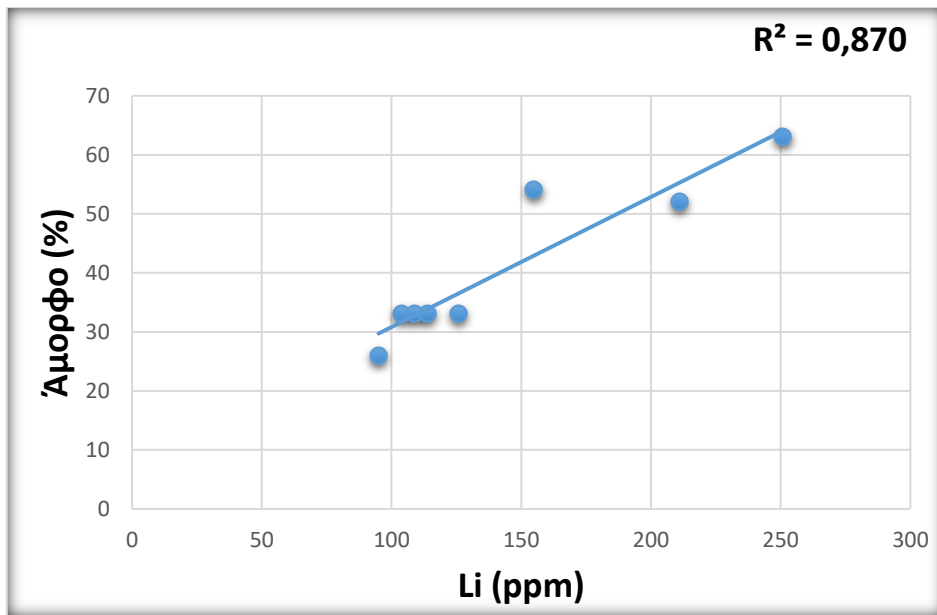
Διάγραμμα 2: Συσχέτιση Al₂O₃ (%) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας



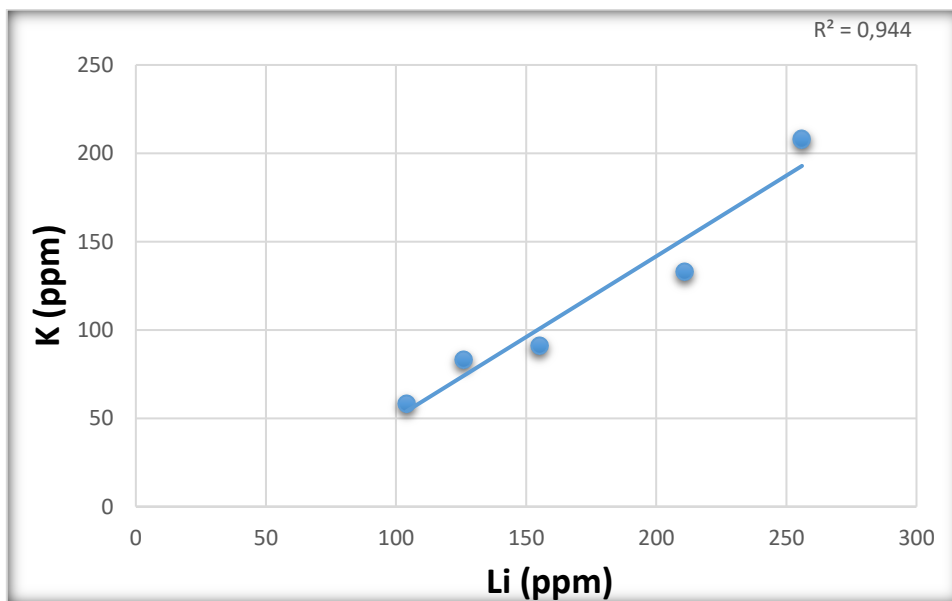
Διάγραμμα 3: Συσχέτιση CaO (%) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας



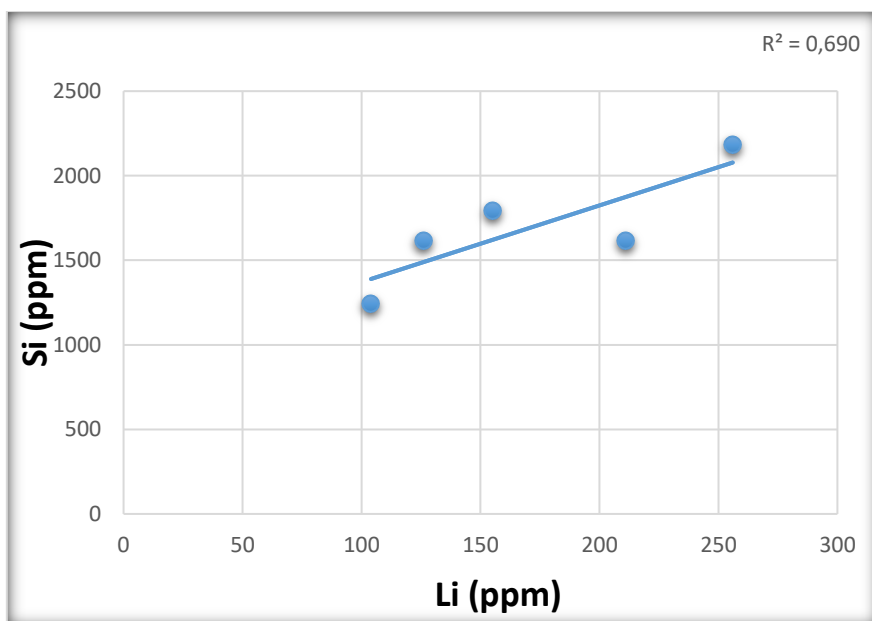
Διάγραμμα 4: Συσχέτιση Fe_2O_3 (%) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας



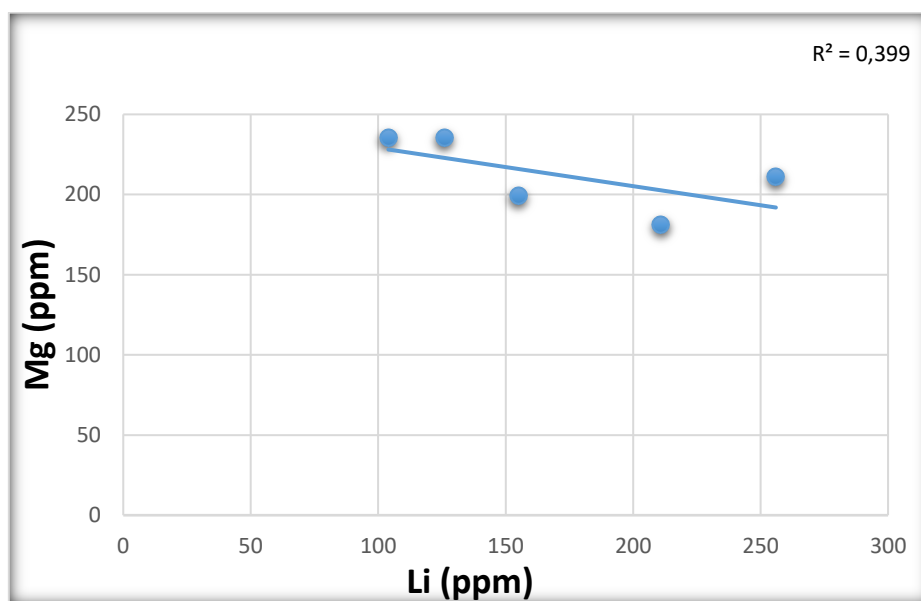
Διάγραμμα 5 : Συσχέτιση Άμορφου (%) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας



Διάγραμμα 6 : Συσχέτιση Κ (ppm) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας



Διάγραμμα 7 : Συσχέτιση Si (ppm) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας



Διάγραμμα 8 : Συσχέτιση Mg (ppm) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας

Η πολύ υψηλή συσχέτιση του περιεχόμενου λιθίου με το αργίλιο ($r^2=0,901$) είναι κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [27,51], όπου οι υψηλές περιεκτικότητες, αργιλίου συνδέονται με υψηλές περιεκτικότητες λιθίου. Επίσης η πολύ υψηλή συσχέτιση του λιθίου με το άμορφο ($r^2=0,870$) μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το λίθιο βρίσκεται στο άμορφο περιεχόμενο και μάλιστα όπως αποδεικνύεται σε ποσοστό (79-94%) [50,65,66]. Επομένως οι όποιες προσπάθειες για ανάκτηση του λιθίου από τα συγκεκριμένα δείγματα θα πρέπει να εστιάζουν σε μεθοδολογίες που επιλεκτικά προσβάλλουν τις υαλώδεις φάσεις (πχ επίδραση με αραιό HF, NaOH).

3.2 Διαδοχικές Εκχυλίσεις

Για τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας (ΑΓΔ, ΜΕΓ, ΑΧΛ) που επιλέχθηκαν, εφαρμόστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων Γενικά με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων γίνεται προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων διαδοχικά, στα υπό μελέτη δείγματα, ώστε σε κάθε βήμα να εκχυλίζεται μέρος του συνολικά περιεχόμενου μετάλλου, ανάλογα με τη χημική του μορφή. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να μελετηθεί ο τρόπος σύνδεσης και εμφάνισης του μετάλλου. Οι δύο μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων που εφαρμόστηκαν σε αυτή την εργασία είναι του Tessier και του European Community Bureau of Reference (BCR).

Για τους υπολογισμούς εφαρμόστηκαν οι ακόλουθοι τύποι :

$$(A * B) / \Gamma (1)$$

Όπου,

A είναι τα ppm λιθίου κάθε εκχυλίσματος που μετρήθηκαν με την φασματομετρία ατομικής εκπομπής

B είναι ο τελικός όγκος (mL) και

Γ είναι η αρχική μάζα (g) του δείγματος Ιπτάμενης Τέφρας

Από την σχέση (1) υπολογίζεται το λίθιο (ppm) ανηγμένο στην αρχική Ιπτάμενη Τέφρα.

Με τον όρο ανηγμένο εννοείται η αναγωγή που έγινε στο εκπλυμένο λίθιο και το οποίο αντιστοιχεί σε κάθε βήμα της εκχυλιστικής διαδικασίας στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας.

$$[(1) * 100] / \Delta (2)$$

Όπου,

Δ είναι τα ppm λιθίου στο αρχικό δείγμα Ιπτάμενης Τέφρας

Από την σχέση (2) υπολογίζεται το μέρος του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας.

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται τα ppm Li ανηγμένα στα αρχικά δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας σε κάθε βήμα της μεθόδου εκχύλισης (Tessier).

Πίνακας 7: Li ανηγμένο στην αρχική Ιπτάμενη Τέφρα- Tessier

ΔΕΙΓΜΑ	Li (ppm)
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 1)	5,8
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 2)	4,0
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 3)	24,7
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 4)	1,7
ΑΓΔ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	88,0
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 1)	1,5
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 2)	2,8
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 3)	22,9
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 4)	0,7
ΜΕΓ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	176,0
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 1)	3,5
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 2)	2,7
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 3)	6,5
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 4)	0,5
ΑΧΛ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	230,0

Στους πίνακες 8 -10 παρουσιάζονται τα μέρη (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της αντίστοιχης μεθόδου εκχύλισης στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας.

Πίνακας 8: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης (Tessier)-ΑΓΔ

ΔΕΙΓΜΑ	Li (%)
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 1)	4,6
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 2)	3,1
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 3)	19,6
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 4)	1,3
ΑΓΔ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	69,8
ΣΥΝΟΛΟ	98,4

Πίνακας 9: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης (Tessier)-ΜΕΓ

ΔΕΙΓΜΑ	Li (%)
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 1)	0,7
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 2)	1,3
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 3)	10,9
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 4)	0,3
ΜΕΓ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	83,4
ΣΥΝΟΛΟ	96,6

Πίνακας 10: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης (Tessier)-ΑΧΛ

ΔΕΙΓΜΑ	Li (%)
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 1)	1,4
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 2)	1,1
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 3)	2,6
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 4)	0,2
ΑΧΛ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	91,6
ΣΥΝΟΛΟ	96,9

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται τα ppm Li ανηγμένα στα αρχικά δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας σε κάθε βήμα της μεθόδου εκχύλισης (BCR).

Πίνακας 11: Li ανηγμένο στην αρχική Ιπτάμενη Τέφρα-BCR

ΔΕΙΓΜΑ	Li (ppm)
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 1)	15,5
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 2)	10,6
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 3)	5,9
ΑΓΔ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	87,0
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 1)	20,6
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 2)	9,8
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 3)	22,2
ΜΕΓ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	161,0
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 1)	10,7
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 2)	6,4
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 3)	8,1
ΑΧΛ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	235,0

Στους πίνακες 12 -14 παρουσιάζονται τα μέρη (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της αντίστοιχης μεθόδου εκχύλισης στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας.

Πίνακας 12 : Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης (BCR)-ΑΓΔ

ΔΕΙΓΜΑ	Li (%)
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 1)	12,3
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 2)	8,4
ΑΓΔ (ΒΗΜΑ 3)	4,7
ΑΓΔ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	69,0
ΣΥΝΟΛΟ	94,4

Πίνακας 13 : Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης (BCR)-ΜΕΓ

ΔΕΙΓΜΑ	Li (%)
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 1)	9,7
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 2)	4,6
ΜΕΓ (ΒΗΜΑ 3)	10,5
ΜΕΓ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	75,0
ΣΥΝΟΛΟ	99,8

Πίνακας 14 : Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης (BCR)-ΑΧΛ

ΔΕΙΓΜΑ	Li (%)
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 1)	4,3
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 2)	2,5
ΑΧΛ (ΒΗΜΑ 3)	3,2
ΑΧΛ (ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ)	89,0
ΣΥΝΟΛΟ	99,0

Αθροίζοντας τα ποσοστά Li που αντιστοιχούν σε κάθε κλάσμα αναμένεται να καταλήγουν στο 100%. Αυτό φαίνεται να επιτυγχάνεται καλύτερα με την BCR ενώ μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται στην Tessier μπορούν να αποδοθούν σε κάποιο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία.

Και οι δύο μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων που εφαρμόστηκαν (πίνακες 8-14) φαίνεται να οδηγούν σε συγκρίσιμα αποτελέσματα. Και στα τρία δείγματα και από τις δύο μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων, φαίνεται ότι το υψηλότερο ποσοστό Li (>70%) παραμένει στο υπολειμματικό/τελευταίο στάδιο των εκχυλίσεων και είναι ισχυρά συνδεδεμένο με τα συστατικά των δειγμάτων και για την αποδέσμευση του απαιτείται επίδραση πυκνών οξέων. Από τα δείγματα που μελετήθηκαν αυτό από την περιοχή του Αγ. Δημητρίου εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό (~30%) χαλαρά συνδεδεμένου Li. Συγκεκριμένα, σε αυτό το δείγμα και στα αντίστοιχα βήματα που πραγματοποιήθηκαν (πίνακας 8,12) γίνεται επίδραση με χαλαρές δυνάμεις (ηλεκτροστατικές δυνάμεις) σε αντίθεση με τα άλλα δύο δείγματα όπου για την ανάκτηση τους απαιτούνται πιο δραστικές συνθήκες.

Τα τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας που μελετήθηκαν εμφανίζουν κάποιες διαφορές στα ποσοστά % του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που εκχυλίζονται σε κάθε βήμα της μεθόδου εκχύλισης, υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη σύνδεση του Li με τα συστατικά του δείγματος. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική περιεκτικότητα τους σε λίθιο και τη διαφορετική τους ορυκτολογική και χημική σύσταση και είναι αναμενόμενες αφού πρόκειται για δείγματα με διαφορετική προέλευση.

Αναλυτικά παρατηρούνται τα ακόλουθα:

Όσον αφορά την Tessier, στο βήμα 1, όπου υπάρχει δέσμευση με το **ανταλλάξιμο κλάσμα**, τα τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας συγκεντρώνουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 2% $[(4,6+0,7+1,4)/3]$, ένα πολύ μικρό ποσοστό, με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά εμφανής. Η μεγαλύτερη τιμή αντιστοιχεί στο δείγμα του ΑΓΔ και η μικρότερη στο δείγμα της ΜΕΓ. Το κλάσμα αυτό περιλαμβάνει ασθενώς δεσμευμένα στοιχεία που συγκρατούνται στη στερεά επιφάνεια από σχετικά ασθενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Επομένως, οι δεσμευμένες μορφές λιθίου στις Ιπτάμενες Τέφρες δεν απελευθερώνονται εύκολα και συγκεντρώνουν πολύ μικρά ποσοστά.

Στο βήμα 2, όπου υπάρχει δέσμευση με το **ανθρακικό κλάσμα**, τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας συγκεντρώνουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 1,8% $[(3,1+1,3+1,1)/3]$, μια ακόμη

πιο μικρή τιμή από το προηγούμενο βήμα, με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι εμφανής. Η μεγαλύτερη τιμή αντιστοιχεί πάλι στο δείγμα του ΑΓΔ και η ελάχιστη σ' αυτό της ΑΧΛ. Στο κλάσμα αυτό περιέχονται οι ανθρακικές ενώσεις όπως επίσης και τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται εγκλωβισμένα στα ανθρακικά συστατικά των δειγμάτων. Σε αυτή την περίπτωση το λίθιο δεν είναι έντονα δεσμευμένο στο κλάσμα αυτό και συγκεντρώνει χαμηλά ποσοστά.

Έπειτα στο βήμα 3, όπου υπάρχει δέσμευση με το **οξείδιο Fe-Mn**, τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας συγκεντρώνουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 11% $[(19,6+10,9+2,6)/3]$, μια υψηλότερη τιμή σε σύγκριση με τα δύο προηγούμενα βήματα, με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά μεγάλη. Σε αυτήν την περίπτωση το δείγμα του ΑΓΔ συγκεντρώνει πάλι την μέγιστη τιμή, η οποία όμως είναι εμφανώς μεγαλύτερη σε σχέση με τα δύο προηγούμενα βήματα και η ΑΧΛ την μικρότερη. Στο κλάσμα αυτό, τα συγκεκριμένα οξείδια αποτελούν πηγή υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων και ιδιαίτερα λιθίου. Έτσι, προκύπτει η υψηλή περιεκτικότητα λιθίου σε αυτά τα δείγματα.

Στο βήμα 4, όπου υπάρχει δέσμευση με την **οργανική ύλη**, τα τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας συγκεντρώνουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 0,6% $[(1,3+0,3+0,2)/3]$, ένα ελάχιστο ποσοστό και με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά εμφανής. Και σε αυτή την περίπτωση το δείγμα του ΑΓΔ έχει την μεγαλύτερη τιμή και της ΑΧΛ την μικρότερη. Το μικρό ποσοστό λιθίου σε αυτό το κλάσμα είναι αναμενόμενο αφού η ιπτάμενες τέφρες έχουν πολύ μικρό ποσοστό οργανικού υλικού.

Τέλος, στο βήμα 5 όπου υπάρχει δέσμευση με το **υπολειμματικό κλάσμα**, τα τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας συγκεντρώνουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 81,6% $[(69,8+83,4+91,6)/3]$, το μέγιστο ποσοστό % του συνολικά περιεχόμενου λιθίου απ' όλα τα προηγούμενα βήματα και με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά μεγάλη. Το δείγμα της ΑΧΛ συγκεντρώνει την μεγαλύτερη τιμή και του ΑΓΔ την μικρότερη. Δεδομένου ότι στο συγκεκριμένο βήμα τα υπολείμματα των δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας οδηγούνται σε ολική διαλυτοποίηση με την χρήση ισχυρών οξέων, αντιπροσωπεύουν ένα πολύ έντονα δεσμευμένο κλάσμα (κρυσταλλικές δομές-δεσμευμένες μορφές) που συγκεντρώνει αρκετά μεγάλα ποσοστά.

Όσον αφορά την BCR, στο βήμα 1, όπου υπάρχει δέσμευση με το **ανταλλάξιμο και διαλυτό κλάσμα ασθενούς οξέος** και τα τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας συγκεντρώνουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 9% $[(12,3+9,7+4,3)/3]$, μια όχι και τόσο υψηλή τιμή και με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά έντονη. Το δείγμα του ΑΓΔ έχει την μεγαλύτερη τιμή και της ΑΧΛ την μικρότερη. Πιο συγκεκριμένα σε αυτό το κλάσμα επιβεβαιώνεται η δυσκολία έκπλυσης του λιθίου με την χρήση ήπιων οξέων όπως είναι το οξικό νάτριο και έτσι καταγράφονται τα παραπάνω αποτελέσματα.

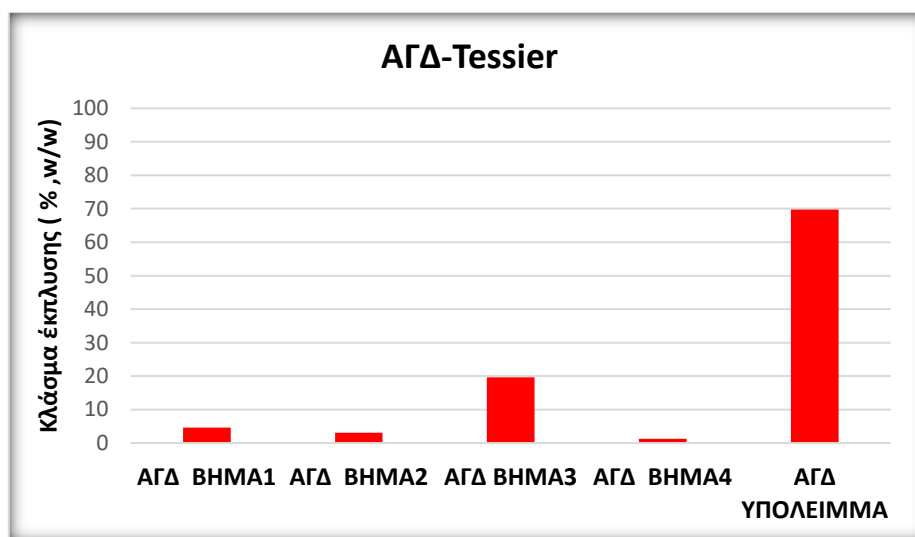
Στο βήμα 2, όπου υπάρχει δέσμευση με το **αναγώγιμο κλάσμα** και τα τρία δείγματα εμφανίζουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 5% $[(8,4+4,6+2,5)/3]$, ένα χαμηλό ποσοστό και με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά εμφανής. Το δείγμα του ΑΓΔ συγκεντρώνει την μέγιστη και της ΑΧΛ την ελάχιστη τιμή. Το συγκεκριμένο κλάσμα περιλαμβάνει μέταλλα που είτε είναι δυσδιάλυτα είτε εγκλωβισμένα σε οξείδια Fe-Mn.

Στο βήμα 3, όπου υπάρχει δέσμευση με το **οξειδωσιμο κλάσμα** και τα τρία δείγματα εμφανίζουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 6% $[(4,7+10,5+3,2)/3]$, ένα επίσης χαμηλό ποσοστό και με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι αρκετά έντονη. Σε αυτή την περίπτωση το δείγμα της ΜΕΓ έχει την μέγιστη τιμή και της ΑΧΛ την ελάχιστη. Το

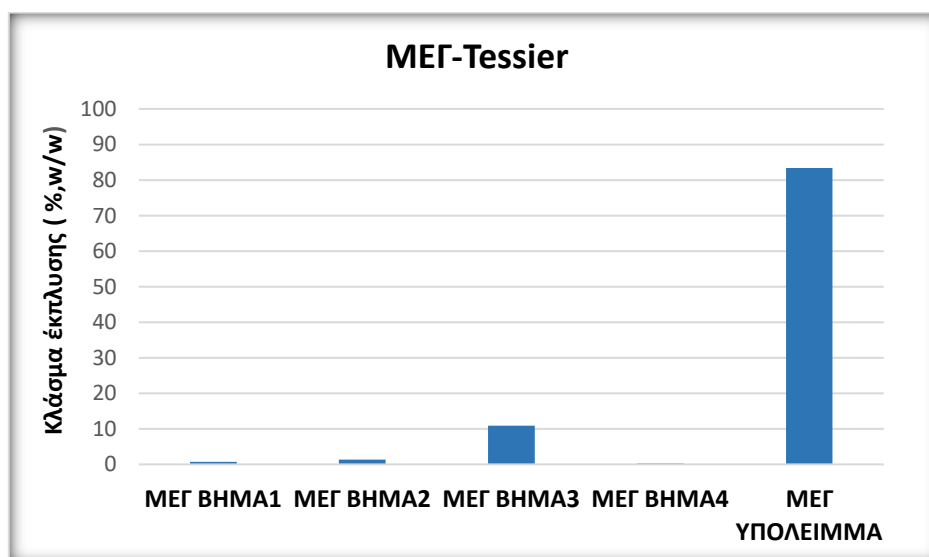
κλάσμα αυτό περιλαμβάνει μέταλλα που βρίσκονται υπό την μορφή οξειδώσιμων χημικών ενώσεων.

Τέλος στο βήμα 4, όπου υπάρχει δέσμευση με το **υπολειμματικό κλάσμα** και τα τρία δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας εμφανίζουν μέση περιεκτικότητα λιθίου 78% $[(69+75+89)/3]$, το μέγιστο ποσοστό % του συνολικά περιεχόμενου λιθίου όπως και στο αντίστοιχο βήμα της Tessier και με την διακύμανση μεταξύ των τιμών να είναι μέτρια. Το δείγμα της ΑΧΛ έχει την μέγιστη τιμή ενώ του ΑΓΔ την ελάχιστη. Το λίθιο που αντιστοιχεί στο κλάσμα αυτό έχει αναπτύξει ισχυρούς δεσμούς με τις Ιπτάμενες Τέφρες και επομένως για την απομάκρυνση του απαιτούνται δραστικές συνθήκες.

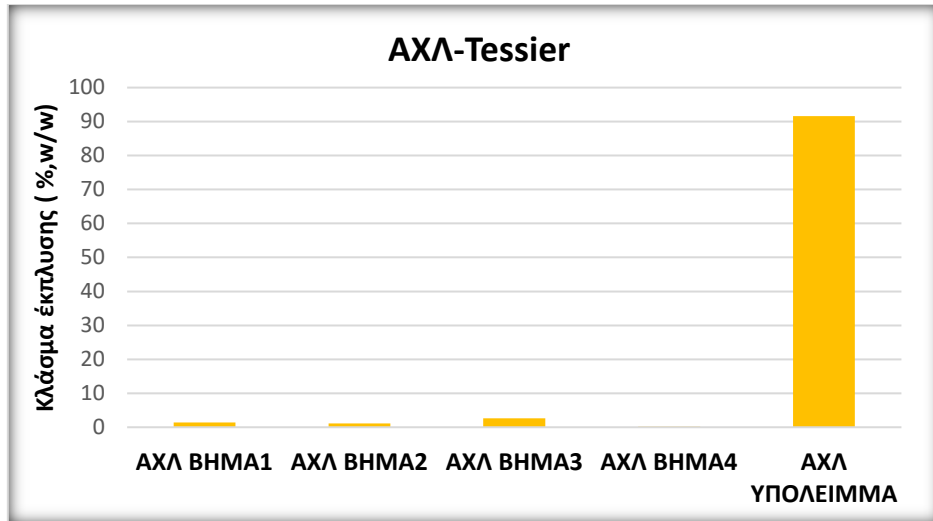
Στα διαγράμματα 9-14 που ακολουθούν απεικονίζονται γραφικά τα μέρη (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου, που αντιστοιχούν σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας.



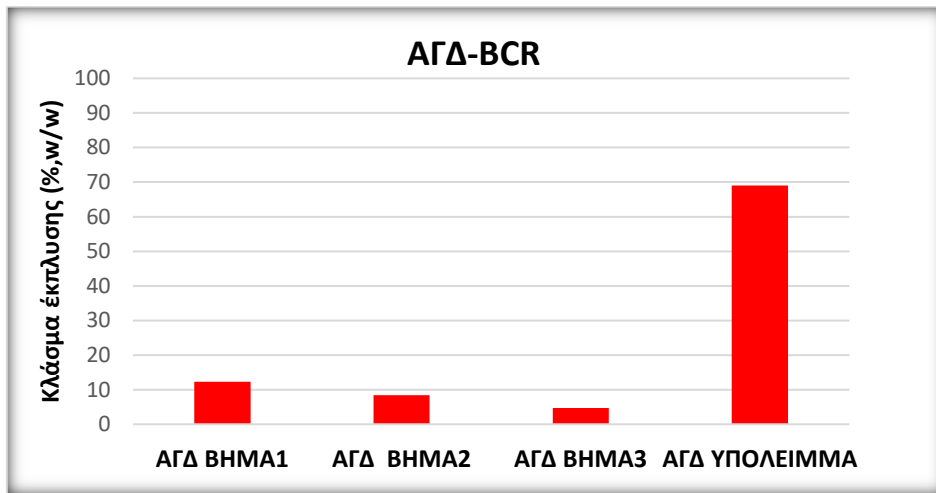
Διάγραμμα 9: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε κλάσμα της μεθόδου εκχύλισης-Tessier (ΑΓΔ)



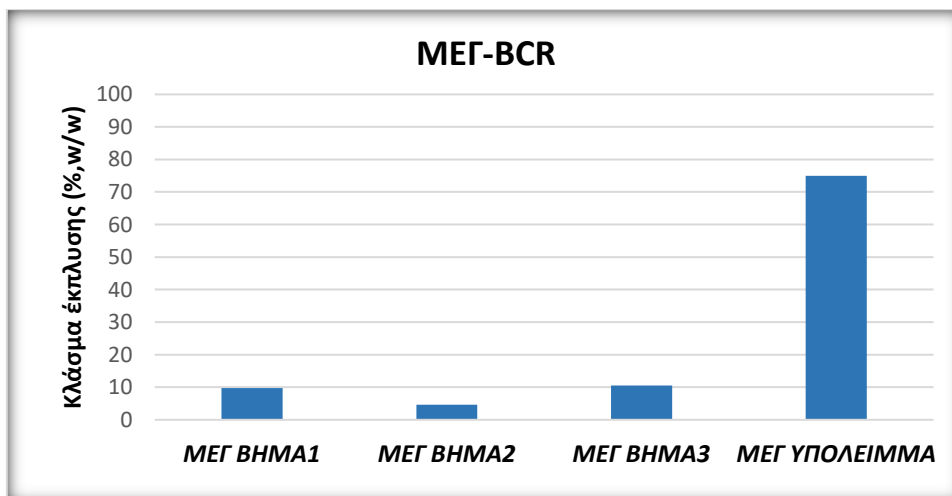
Διάγραμμα 10 : Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης-Tessier (ΜΕΓ)



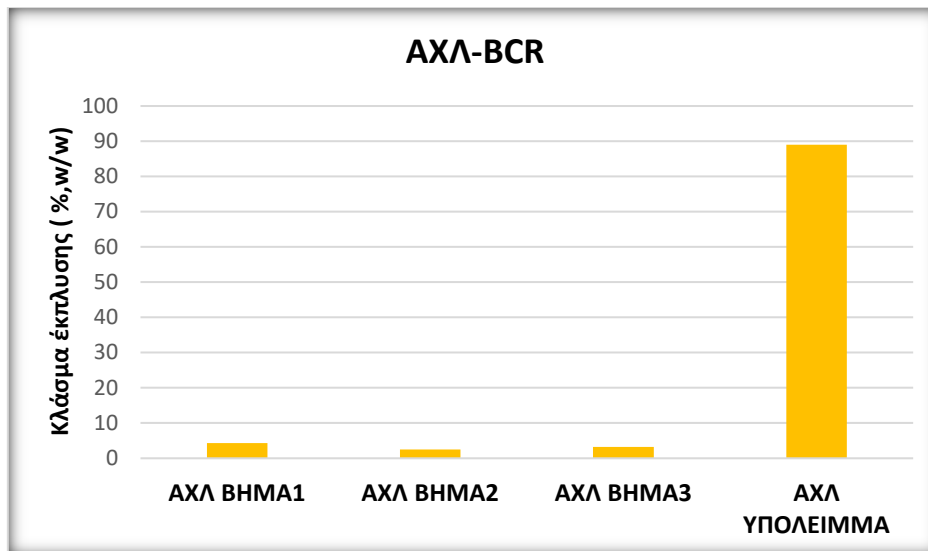
Διάγραμμα 11: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης-Tessier (ΑΧΛ)



Διάγραμμα 12: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης-BCR (ΑΓΔ)



Διάγραμμα 13: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης-BCR (ΜΕΓ)



Διάγραμμα 14: Μέρος (%) του συνολικά περιεχόμενου λιθίου που αντιστοιχεί σε κάθε βήμα (κλάσμα) της μεθόδου εκχύλισης-BCR (ΑΧΛ)

4^ο Κεφάλαιο – Συμπεράσματα

Από την παρούσα μελέτη με σκοπό τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας Li στην Ελληνική Ιπτάμενη Τέφρα και την διερεύνηση της μορφής αυτού του μετάλλου στα υπο μελέτη δείγματα προέκυψαν τα παρακάτω :

1. Από την **ορυκτολογική ανάλυση** των δειγμάτων, το άμορφο υλικό είναι εκείνο που εμφανίζεται σε υψηλότερο ποσοστό σε όλα τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας, με την ΑΧΛ να έχει το υψηλότερο ποσοστό (63%). Τόσο αυτό όσο και οι κρυσταλλικές φάσεις που εντοπίστηκαν είναι χαρακτηριστικές για τις Ιπτάμενες Τέφρες με το δείγμα από την περιοχή της ΑΧΛ να είναι το μόνο που εμφανίζει μουλλίτη (10%). Επίσης, καταγράφηκαν ορυκτά της ομάδας των πυροξένων και των μαρμαρυγιών στα υπό μελέτη δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας. Πιο συγκεκριμένα, τα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης) και των πυροξένων (διοψίδιος) παρά το γεγονός ότι φιλοξενούν λίθιο στη δομή τους, σε αυτή την περίπτωση ανιχνεύτηκαν ίχνη λιθίου στον χημικό τους τύπο και γι' αυτό καταγράφονται αυτά τα μικρά ποσοστά στα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας (1-4% και 1-5% αντίστοιχα). Τα παραπάνω δεδομένα έρχονται σε συμφωνία με την διεθνή βιβλιογραφία, η οποία αποδεικνύει την παρουσία των συγκεκριμένων ορυκτών (μαρμαρυγίες και πυροξένοι) στις λιγνιτικές Ιπτάμενες Τέφρες. Οι κρυσταλλικές φάσεις που εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά είναι ο ασβεστίτης (CaCO_3) στα δείγματα του ΑΓΔ και της ΚΑΡ (12 και 22% αντίστοιχα), οι άστριοι (πλαγιόκλαστα, Κ-ούχοι) στα δείγματα της ΑΧΛ και της ΜΕΓ (11 και 14% αντίστοιχα), ο χαλαζίας (SiO_2) στα δείγματα του ΑΓΔ και της ΜΕΓ (12%) και ο ανυδρίτης (CaSO_4) στο δείγμα του ΑΓΔ (10%). Οι υπόλοιπες κρυσταλλικές φάσεις απαντώνται σε ποσοστά που κυμαίνονται από 1-9%.
2. Από την **χημική ανάλυση** και τον **προσδιορισμό του Li** προέκυψε ότι από τα κύρια χημικά στοιχεία (%), το πιο άφθονο είναι το οξείδιο του πυριτίου (27%- 47%) με το οξείδιο του αργιλίου να ακολουθεί με ποσοστά από 11% μέχρι 24% και το οξείδιο του ασβεστίου με ποσοστά από 5% μέχρι 39%. Τα υπόλοιπα οξείδια σε όλα τα δείγματα Ιπτάμενης Τέφρας απαντώνται σε ποσοστά που κυμαίνονται από 0,1-10,5 %). Η υψηλότερη περιεκτικότητα λιθίου ανέρχεται σε 256 ppm και αντιστοιχεί στο δείγμα από την περιοχή της ΑΧΛ και η χαμηλότερη (95 ppm) εμφανίζεται στο δείγμα του ΑΓΔ (2002). Τέλος, το περιεχόμενο λίθιο εμφανίζει υψηλή συσχέτιση ($r^2 > 0,85$) με το περιεχόμενο αργίλιο και το άμορφο. Εμφανίζει επίσης αρνητική συσχέτιση με το περιεχόμενο ασβέστιο και μέτρια συσχέτιση $r^2 < 0,85$ με τον σίδηρο. Όσον αφορά τις συσχετίσεις του λιθίου με τα στοιχεία (ppm) προέκυψε ότι αυτή με το Κ είναι υψηλή ($r^2=0,94$), μέτρια για το Si ($r^2= 0,69$) και μικρή για το Mg ($r^2=0,39$). Αυτό συμβαίνει καθώς στα ορυκτά εκείνα που απαντάται το λίθιο (μοσχοβίτης, διοψίδιος), τα στοιχεία Κ και Si βρίσκονται σε μεγαλύτερη ποσότητα (με βάση τη στοιχειομετρία).
3. Από τις **διαδοχικές εκχυλίσεις** και οι δύο μέθοδοι που εφαρμόστηκαν έδωσαν συγκρίσιμα αποτελέσματα. Και στα τρία δείγματα που μελετήθηκαν και από τις δύο μεθόδους διαδοχικών εκχυλίσεων, το υψηλότερο ποσοστό Li (>70%) παραμένει στο υπολειμματικό/τελευταίο στάδιο των εκχυλίσεων και για την αποδέσμευση του απαιτείται επίδραση πυκνών οξέων. Από τα δείγματα που μελετήθηκαν αυτό από την περιοχή του ΑΓΔ εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό (~30%) χαλαρά συνδεδεμένου Li.

Συνολικά προκύπτει το συμπέρασμα ότι η Ιπτάμενη Τέφρα από την περιοχή της ΑΧΛ θα μπορούσε να εξεταστεί ως πηγή Li ιδιαίτερα εάν η ανάκτηση του Li συνδυαζόταν με ανάκτηση άλλων «πολύτιμων» συστατικών όπως πχ οι σπάνιες γαίες ή γινόταν παράλληλα με την αξιοποίηση της τέφρας για την παρασκευή προϊόντων όπως πχ οι ζεόλιθοι. Το περιεχόμενο Li εκτιμάται ότι είναι συνδεδεμένο με το άμορφο περιεχόμενο των δειγμάτων και για την ανάκτηση του θα πρέπει να διερευνηθούν μεθοδολογίες που επιλεκτικά προσβάλουν τις υαλώδεις φάσεις (πχ αραιό HF, NaOH).

Βιβλιογραφία:

Διεθνής βιβλιογραφία:

1. Jerome, A., Helander, H., Ljunggren, M. & Janssen, M. (2022), "Mapping and testing circular economy product-level indicators: A critical review", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 178.
2. Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M. (2013), "Recycling of rare earths: A critical review", pp. 1-22.
3. Sahoo, P.K., Kim, K., Powell, M.A. & Equeenuddin, S.M. (2016), "Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management", *International Journal of Coal Science and Technology*, vol. 3, no. 3, pp. 267-283.
4. Grantham L et al (1974), "Recovery of lithium carbonate". US Patent No. 3857920.
5. Qin, S., Zhao, C., Li, Y. & Zhang, Y. (2015), "Review of coal as a promising source of lithium", *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, pp. 215-229.
6. Yan, Q., Li, X., Yin, Z., Wang, Z., Guo, H., Peng, W. & Hu, Q. (2012), "A novel process for extracting lithium from lepidolite", *Hydrometallurgy*, vol. 121-124, pp. 54-59
7. Fukuda, H. (2017), "Lithium extraction from brine with ion exchange resin and ferric phosphate", Master of Applied Science.
8. Lei Zhang, Hangchao Chen, Jinhe Pan, Fan Yang, Hangtao Liu, Changchun Zhou & Ningning Zhang (2022), "Extraction of lithium from coal gangue by a roasting-leaching process". *International Journal of Coal Preparation and Utilization*.
9. Sivapatham, A. (2012), "Investigation on wear resistance of varying load of particulate lignite fly ash reinforced aluminium alloy 6063 composites", pp 1-5.
10. Hu, P., Hou, X., Zhang, J., Li, S., Wu, H., Damø, A.J., Li, H., Wu, Q. & Xi, X. (2018), "Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash", *International Journal of Coal Geology*, vol. 189, pp. 27-34.
11. Dai, S., & Finkelman, R. B. (2018), "Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects". *International Journal of Coal Geology*, 186, pp.155-164.
12. Fischer-Kowalski, M., Swilling, M., von Weizsäcker, E.U., Ren, Y., Moriguchi, Y., Crane, W., Krausmann, F., Eisenmenger, N., Giljum, S., Hennicke, P., Romero Lankao, P., Siriban Manalang, A., Sewerin, S. UNEP (2011), "Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth, A Report of the Working Group on Decoupling to the International Resource Panel".
13. Hart, A. W., Beumel, F. O., Whaley, P. T. (1973), "The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium". Pergamon Press, Oxford, UK, pp. 331-337.
14. Talan, D. & Huang, Q. (2022), "A review study of rare Earth, Cobalt, Lithium, and Manganese in Coal-based sources and process development for their recovery", *Minerals Engineering*, vol. 189.

15. Murphy, O & Haji, A (2022), "A review of technologies for direct lithium extraction from low Li⁺ concentration aqueous solutions", pp.1-29.
16. Shruti M. (2022), "Will looming lithium shortage undermine EV revolution?"
17. Barnaby J. (2017), "On the Map, Off the Grid: A Journey Through the Atacama Desert".
18. Seredin, V. V., & Dai, S. (2012), "Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium". *International Journal of Coal Geology*, 94, pp 67-93.
19. Dai, S., Hower, J. C., Finkelman, R. B., Graham, I. T., French, D., Ward, C. R., Zhao, L. (2020), "Organic associations of non-mineral elements in coal": A review. *International Journal of Coal Geology*, pp. 218.
20. Dai, S., Yan, X., Ward, C. R., Hower, J. C., Zhao, L., Wang, X., Finkelman, R.B. (2018), "Valuable elements in chinese coals: A review. *International Geology Review*, 60(5-6), pp. 590-620.
21. Wang, J., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z. -, Suzuki, Y., & Sakanishi, K. (2008), "Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence". *Fuel*, pp. 2211-2222.
22. Finkelman, R. (1980), "Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal". University of Maryland, Ph.D. Dissertation.
23. Swaine, D. (1990), "Trace Elements in Coal". Butterworths, London.
24. Pollock, S., Goodarzi, F., Riediger, C. (2000), "Mineralogical and Elemental Variation of Coal from Alberta, Canada». *International Journal of Coal Geology* 259–28.
25. Dai, S., Finkelman, R., Hower, J., Graham, I., Zhao, F. (2021), "Modes of Occurrence of Elements in Coal": A Critical Evaluation. *Earth-Science Reviews* 103815.
26. Xie, P., Hower, J., Nachaev, V., Ju, D., & Liu, X. (2021), "Lithium and Redox-Sensitive Element Mineralization in the Pennsylvanian Coals from the Huangtupo Coalfield, Shanxi, Northern China", pp 1-15.
27. Hu, P., Hou, X., Zhang, J., Li, S., Wu, H., Damø, A.J., Li, H., Wu, Q. & Xi, X. (2018), "Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash", *International Journal of Coal Geology*, vol. 189, pp. 27-34.
28. Zou, J., Cheng, L., Guo, Y., Wang, Z., Tian, H. & Li, T. (2020), "Mineralogical and geochemical characteristics of lithium and rare earth elements in high-sulfur coal from the donggou mine, Chongqing, southwestern China", *Minerals*, vol. 10, no. 7, pp. 1-17.
29. Han, D., Peng, Z., Song, E. & Shen, L. (2021), "Leaching behavior of lithium-bearing bauxite with high-temperature Bayer digestion process in K₂O-Al₂O₃ system", *Metals*, vol. 11, no. 7.
30. Filippidis, A. and Georgakopoulos, A. (1992), "Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece", pp. 373-376.
31. Filippidis, A., Georgakopoulos, A. and Kassoli-Fournaraki, A. (1996a), "Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece", pp. 303-314.
32. 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 ", pp. 219-234.
33. Kassoli-Fournaraki, A., Georgakopoulos, A. and Filippidis, A. (1992), "Heating experiments of the Ptolemais lignite in the temperature range from 100°C to 500°C.", pp. 487-493.
 34. Adamidou, K., Kassoli-Fournaraki, A., 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", pp. 2502-2508.]
 35. Koukouzas, N., Kalaitzidis, S.P. and Ward, C.R. (2010a), "Organic petrographical, mineralogical and geochemical features of the Achlada and Mavropigi lignite deposits. NW Macedonia, Greece. International Journal of Coal Geology, pp. 387-395.
 36. Sakorafas, V., Michailidis, K. and Burrigato, F. (1996), "Mineralogy, geochemistry and physical properties of the fly ash from Megalopolis lignite fields, Peloponnese, Southern Greece", pp 419-423.
 37. Bhatt, A., Priyadarshini, S., Acharath Mohanakrishnan, A., Abri, A., Sattler, M. & Techapaphawit, S. (2019), "Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review", Case Studies in Construction Materials, vol. 11.
 38. Marinakis, V., Flamos, A., Stamtsis, G., Georgizas, I., Maniatis, Y. & Doukas, H. (2020), "The efforts towards and challenges of Greece's post-lignite era: The case of megalopolis", Sustainability (Switzerland), vol. 12, no. 24, pp. 1-21.
 39. Vilakazi, A.Q., Ndlovu, S., Chipise, L. & Shemi, A. (2022), "The Recycling of Coal Fly Ash: A Review on Sustainable Developments and Economic Considerations", Sustainability (Switzerland), vol. 14, no. 4.
 40. Reynolds-Clausen, K.; Singh (2019), "N. South Africa's power producer's revised coal ash strategy and implementation progress "Coal Combust. Gasif. Prod, pp. 9–11.
 41. European Coal Combustion Products Association (2016), "Production and Utilization of CCPs in Europe ".
 42. American Coal Ash Association (2016), "Coal Combustion Products Production & Use Reports".
 43. American Coal Ash Association (2020), "Coal Combustion Products Production & Use Reports".
 44. Mayfield, David & Lewis, Ari. (2013), "Environmental Review of Coal Ash as a Resource for Rare Earth and Strategic Elements".
 45. Skoog D.A., Holler F. J., Nieman T.A. (2005), "Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης". Εκδόσεις Κωσταράκης.
 46. Villen-Guzman, M., Cerrillo-Gonzalez, M.M., Paz-Garcia, J.M., Vereda-Alonso, C., Gomez-Lahoz, C. & Rodriguez-Maroto, J.M. (2020), "Sequential extraction procedure: A versatile tool for environmental research", Detritus, vol. 13, pp. 23-28.
 47. Park, S., Kim, M., Lim, Y., Yu, J., Chen, S., Woo, S.W., Yoon, S., Bae, S. & Kim, H.S. (2021), "Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction", Journal of hazardous materials.
 48. Petit, M.D. & Rucandio, M.I. (1999), "Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples", Analytica Chimica Acta, vol. 401, no. 1-2, pp. 283-291.

49. Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979), "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals", *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 7, pp. 844-851.
50. Aughenbaugh, K.L., Stutzman, P. & Juenger, M.C.G. (2016), "Identifying glass compositions in fly ash", *Frontiers in Materials*, vol. 3.
51. Wagner, M., Bielowicz, B. & Misiak, J. (2019), "Analysis of the occurrence of critical elements and raw materials in Polish lignite deposits with particular emphasis on coal ashes", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*.
52. Mason B. and Moore C.B. (1982), "Principles of Geochemistry". Wiley, New York, pp 344.
53. Filippidis, A., Georgakopoulos, A., Kassoli-Fournaraki, A., Misaelides, P., Yiakkoupis, P. & Broussoulis, J. (1996), "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*, vol. 29, no. 4, pp. 219-234.
54. Gomes, S. & François, M. (2000), "Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ²⁹Si MAS NMR", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 2, pp. 175-181.
55. Iordanidis, A., Asvesta, A., Kapageridis, I., Vasileiadou, A., Koios, K., Oikonomidis, S. & Kantiranis, N. (2021), "A Comprehensive Analytical Characterization of Greek Lignite Bottom Ash Samples", *Thermal Science*, vol. 25, pp. 1879-1888.

Ελληνική Βιβλιογραφία:

56. Προέδρου Μ. (2019), "Κυκλική οικονομία : Ένα νέο οικονομικό μοντέλο βιώσιμης ανάπτυξης".
57. Γαλαδάς Α. (2019), " Λίθιο: το στοιχείο που καίει".
58. Μουχτάρης Θ. (2020), "Σύνθεση ζεόλιθου από Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες παρουσία υδατικών διαλυμάτων H₂O₂ ". Διδακτορική Διατριβή.
59. Δ.Ε.Η. (2018), "Απολογισμός εταιρικής κοινωνικής ευθύνης και βιώσιμης Ανάπτυξης 2018".
60. Δ.Ε.Η. (1988), "Η εκμετάλλευση του λιγνίτη στη λιγνιτοφόρο λεκάνη Πτολεμαΐδας".
61. Δ.Ε.Η. (1998), "Η ποιότητα του λιγνίτη των ορυχείων του ΛΚΠ-Α".
62. Δ.Ε.Η. (1997), "Στοιχεία για τη διαχείριση της τέφρας και της ιλύος των λιγνιτικών Α.Η.Σ. της Δ.Ε.Η. ".
63. Μαράκης, Θ. Ι. (2012), "Διερεύνηση δυνατοτήτων παρασκευής κεραμικών μαζών από Ιπτάμενη Τέφρα του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ για την παραγωγή φίλτρων". Διπλωματική Εργασία.
64. Κωστάκης Γ. (2005), "Σημειώσεις Γενικής Ορυκτολογίας", Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
65. Πλιάτσικας Ι. (2019), "Αξιοποίηση Τέφρα Πυθμένα Λιγνιτικής Καύσης στην Παραγωγή Σύνθετων Τσιμέντων". Μεταπτυχιακή Διατριβή.
66. Κωτούλας Α. (2007), "Εκτίμηση Κινδύνου από Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας ως Εδαφοβελτιωτικό". Διπλωματική Εργασία.

Ιστοτόποι:

67. <https://www.mytilineos.com/sustainability/sustainable-development-commitments/>
68. <https://cibum.gr/nea/eurostat-stis-chamilotereseis-gia-tin-anakyklosi-i-ellada-to-2021/>
69. <https://www.titan.gr/en/sustainability/environment/circular-economy>
70. [https://www.usgs.gov/search?keywords=lithium demand](https://www.usgs.gov/search?keywords=lithium+demand)

Βιβλιογραφία εικόνων:

71. Macdonald, C. (2022), "The Shift from Linear to Circular Economy Is the Road to Sustainable Digitalization" **(Εικόνα 1)**
72. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/w/DDN-20221213-1> **(Εικόνα 2)**
73. Mernagh, Terrence & Bastrakov, Evgeniy & Clarke, Jonathan & Caritat, Patrice de & English, Pauline & Howard, Floyd & Jaireth, Subhash & Magee, J.W. & McPherson, Andrew & Roach, Ian & Schroder, Ivan & Thomas, Matilda & Wilford, John. (2013), "A Review of Australian Salt Lakes and Assessment of Their Potential for Strategic Resources". **(Εικόνα 3)**
74. <https://www.nationalgeographic.co.uk/travel/2020/01/experiencing-another-kind-life-atacama-desert> **(Εικόνα 4)**
75. <https://www.statista.com/statistics/268790/countries-with-the-largest-lithium-reserves-worldwide/> **(Εικόνα 5)**
76. Skodras, G., Grammelis, P., Kakaras, E., Karangelos, D., Anagnostakis, M. & Hinis, E. (2007), "Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses", Fuel Processing Technology, vol. 88, no. 1, pp. 77-85. **(Εικόνα 6)**
77. Καλαγρή, Ο. (2021), "Επίδραση της προσθήκης πυροκλαστικών υλικών στις ιδιότητες χρώματος υδραυλικών και αερικών κονιών". Διπλωματική Εργασία. **(Εικόνα 7)**
78. "Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων" **(Εικόνα 8)**
79. Γκαμαλέτσος Π.Ν., (2022), Σημειώσεις "Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ορυκτών και Πετρωμάτων", Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά. **(Εικόνα 9)**
80. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 10)**
81. Tzg N. (2011), "Κενός χάρτης της Ελλάδας" **(Εικόνα 11)**
82. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 12)**
83. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 13)**
84. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 14)**
85. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 15)**
86. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 16)**
87. "Από τον συγγραφέα" **(Εικόνα 17)**
88. "Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων" **(Εικόνα 18)**