



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μέταλλα στρατηγικής σημασίας στο λιγνίτη από την
περιοχή της Αχλάδας, Φλώρινα. Περιεκτικότητες και
τρόποι εμφάνισης»**

ΓΕΩΡΓΙΑ ΣΤΑΜΑΤΟΥΛΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Πεντάρη Δέσποινα

Αργυράκη Αριάδνη

Μακρή Παγώνα

Χανιά 2023

Αφιέρωση

Η παρούσα διπλωματική εργασία, είναι αφιερωμένη στην οικογένεια μου που με στήριξε καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου, στους ανθρώπους που είχα δίπλα μου αυτό το διάστημα που μου στάθηκαν σαν οικογένεια και ιδιαίτερα στον άνθρωπο που με ενθάρρυνε σε όλη τη διάρκεια συγγραφής της εργασίας μου και στάθηκε δίπλα μου από όποιο μέρος του κόσμου και αν βρισκόταν, Λυμπέρη Κ.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	4
Εισαγωγή	5
Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος.....	7
1.1 Κυκλική οικονομία	7
1.2 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας	10
1.2.1 Σπάνιες γαίες.....	10
1.2.2 Λίθιο	12
1.3 Οι γαιάνθρακες ως πηγή μετάλλων στρατηγικής σημασίας	15
1.3.1 Λιγνίτης	15
1.3.2 Ιπτάμενη Τέφρα	17
1.4 Τεχνικές ανάλυσης.....	17
1.4.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	17
1.4.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)	18
1.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	19
1.4.4 Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).....	21
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος.....	24
2.1 Προετοιμασία δειγμάτων	24
2.2 Πειραματική Διαδικασία.....	25
2.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	25
2.2.2 Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)	25
2.2.3 Μικροσκοπική παρατήρηση και ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και EDS ...	26
2.2.4 Ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)	27
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα	29
3.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης, με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	29
3.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης, με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)	31
3.3 Αποτελέσματα μικροσκοπικής παρατήρησης και ανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και EDS (SEM-EDS)	32
3.4 Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού Li, Ce, La, Sc μέσω φασματομετρίας μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – MS).....	45
3.5 Συζήτηση Αποτελεσμάτων	48
4. Συμπεράσματα	49
Βιβλιογραφία	51
Κατάλογος εικόνων	54
Κατάλογος σχημάτων	55
Κατάλογος πινάκων	56

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται η περιεκτικότητα και οι τρόποι εμφάνισης μετάλλων στρατηγικής σημασίας στον λιγνίτη της περιοχής Αχλάδας στη Φλώρινα. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν είναι τα La και Ce ως αντιπροσωπευτικά των ελαφριών σπάνιων γαιών, το Sc και το Li.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν λιγνίτης και τέφρες διαφορετικών θερμοκρασιών καθώς και η αντίστοιχη ιπτάμενη τέφρα. Πραγματοποιήθηκαν:

- Ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
- Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)
- Μικροσκοπική παρατήρηση και χημική ανάλυση με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με ενσωματωμένο EDS (SEM-EDS)
- Ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων Li, Ce, La, Sc , μέσω φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Η περιεκτικότητα σε Li, Ce, La, Sc βρέθηκε 96, 61, 32, 9 mg/kg για το λιγνίτη και 251, 151, 79, 24 για την ιπτάμενη τέφρα αντίστοιχα. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν εμφανίζονται εμπλουτισμένα στα δείγματα σε σχέση με το φλοιό, της γης, τους γαιάνθρακες και τις τέφρες παγκοσμίως. Φαίνεται επίσης ότι είναι συνδεδεμένα με τα ανόργανα αργιλοπηριτικά συστατικά του λιγνίτη και τον μουλλίτη και το άμορφο υλικό της ιπτάμενης τέφρας.

Εισαγωγή

Οι σπάνιες γαίες καθώς και το λίθιο είναι μέταλλα απαραίτητα σε ποικίλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας στο μέλλον. Τα μέταλλα αυτά αποτελούν κρίσιμα στοιχεία για βιομηχανίες όπως η κατασκευή αυτοκινήτων, η ηλεκτρονική βιομηχανία κ.α., ωστόσο η εξόρυξή τους μπορεί να είναι δύσκολη και δαπανηρή. Επιπλέον η απόρριψη παραπροϊόντων της μεταλλευτικής, μεταλλουργικής, κατασκευαστικής κ.ά. βιομηχανίας μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (1). Έτσι λόγω της αυξανόμενης ζήτησής τους και στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί σε εναλλακτικές πηγές (δευτερογενείς πρώτες ύλες) εξαγωγής των μετάλλων, συμπεριλαμβανομένης της ερευνητικής αναζήτησης ανάκτησης στρατηγικών μετάλλων από το γαιάνθρακα και τα παραπροϊόντα της καύσης/επεξεργασίας του (2). Με βάση την προοπτική που παρουσιάζουν τα μέταλλα αυτά, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η υποστήριξη και η ανάπτυξη των ερευνών στις υπό απολιγνιτοποίηση περιοχές είναι μια εναλλακτική που χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

Ο λιγνίτης αποτελούσε μια από τις κυρίαρχες πηγές ενέργειας στην Ελλάδα, και αντιπροσώπευε έναν στρατηγικό πόρο για την εθνική οικονομία. Τα τελευταία χρόνια, η ενεργειακή πολιτική της χώρας τείνει στην απόσυρση των λιγνιτικών μονάδων της ΔΕΗ και στο κλείσιμο των ορυχείων λιγνίτη, με στόχο τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και τη μεγαλύτερη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (απολιγνιτοποίηση) (3). Ο λιγνίτης, εκτός από τη χρησιμότητά του για την παραγωγή ενέργειας, μπορεί να έχει έξω-ηλεκτρικές χρήσεις και για το λόγο αυτό, εξετάζονται παγκοσμίως οι διαφορετικές χρησιμότητές του, καθώς μπορεί να περιέχει διάφορα σημαντικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο, το νικέλιο αλλά και τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας που εξετάζονται στην εργασία.

Η παρούσα διπλωματική εργασία στοχεύει, στην μελέτη της περιεκτικότητας, καθώς και του τρόπου εμφάνισης μετάλλων στρατηγικής σημασίας όπως είναι το λίθιο, οι σπάνιες γαίες και πιο συγκεκριμένα το λανθάνιο, το δημήτριο, που εξετάζονται εδώ σαν αντιπροσωπευτικά των ελαφρών σπάνιων γαιών και το σκάνδιο, που περιέχονται στον λιγνίτη, από την περιοχή της Αχλάδας στη Φλώρινα. Η μελέτη του τρόπου εμφάνισης των μετάλλων στις τέφρες, είναι σημαντική για τον αποδοτικό σχεδιασμό του τρόπου ανάκτησής τους, εξετάζοντας αν τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να εφαρμοστούν ευρύτερα στις τεχνικές ανάκτησης από δευτερογενείς πρώτες ύλες (4) (5). Για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας μελετήθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας (ΙΤΑ) από καύση λιγνίτη, σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας, που προέρχεται από την περιοχή Αχλάδας στη Φλώρινα και τέφρες από τον ίδιο λιγνίτη που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασίες 850°C, 350°C, 150°C (Low Temperature Ash), καθώς και τέφρα με επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂).

Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των μετάλλων και τη διερεύνηση του τρόπου εμφάνισής τους:

1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), για την ορυκτολογική ανάλυση όλων των δειγμάτων.
2. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF), με σκοπό την χημική ανάλυση των δειγμάτων τέφρας των ΙΤΑ και των 850°C.
3. Μικροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων ΙΤΑ, Α 850, Α H₂O₂ και Α LTA, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με EDS για την χημική ανάλυση των κόκκων που παρουσίαζαν ενδιαφέρον κατά την παρατήρηση.
4. Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων, σε όλες τις τέφρες και το εκχύλισμα που προέκυψε από την επίδραση με H₂O₂.

Στο Κεφάλαιο 1 της εργασίας γίνεται εισαγωγή για τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας, ποια είναι, που απαντώνται και ποια η χρησιμότητά τους, ενώ επίσης αναφέρονται ο λιγνίτης και η ιπτάμενη τέφρα και ο ρόλος τους ως δευτερογενείς πρώτες ύλες. Ακόμη αναλύονται οι αρχές λειτουργίας των τεχνικών που εφαρμόστηκαν και ακολουθεί το Κεφάλαιο 2 όπου παρουσιάζονται τα δείγματα που μελετήθηκαν, οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζονται και σχολιάζονται, τα αποτελέσματα των αναλύσεων και η επεξεργασία τους. Τέλος ακολουθεί το Κεφάλαιο 4 όπου παραθέτονται τα τελικά συμπεράσματα της εργασίας.

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Κυκλική οικονομία

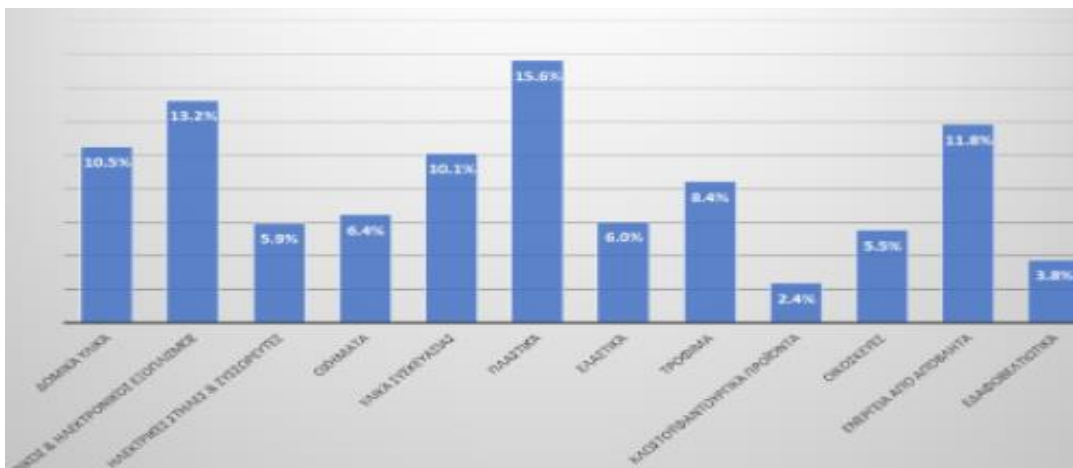
Η κυκλική οικονομία είναι ένα «πράσινο μοντέλο ανάπτυξης» και αποτελεί ουσιαστικό στοιχείο του νέου ευρωπαϊκού και παγκόσμιου οικονομικού μοντέλου. Στοχεύει στην παραγωγή προϊόντων και υπηρεσιών με λιγότερους και πιο οικολογικούς πόρους, με ελαχιστοποίηση ή μηδενισμό των αποβλήτων σε όλα τα στάδια παραγωγής, αλλά και μετά το πέρας ζωής των προϊόντων. Στηρίζεται στη χρήση δευτερογενών υλικών και αποβλήτων ως παραγωγικούς πόρους, στην αύξηση της ανακύκλωσης, στην προώθηση της κυκλικότητας στις παραγωγικές διαδικασίες και στη χρήση εναλλακτικών καυσίμων (Σχήμα 1).

Στόχος της είναι η κατάργηση του γραμμικού μοντέλου οικονομίας που στηρίζεται στην «εξόρυξη-χρήση-απόρριψη», μέσω της δημιουργίας κύκλων από τους οποίους οι πρώτες ύλες, τα εξαρτήματα και τα προϊόντα χάνουν όσο το δυνατόν λιγότερη αξία. Ταυτόχρονα επιδιώκει τη χρήση ανανεώσιμης ενέργειας και συστημικής σκέψης με προϊόντα που είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να είναι ανθεκτικά, με δυνατότητα αποσυναρμολόγησης και ανακυκλώσιμα μέσα από τεχνικούς ή βιολογικούς κύκλους. Έτσι εισέρχονται στην αγορά τα δευτερογενή υλικά, που προκύπτουν από την επεξεργασία αποβλήτων ή προϊόντων αντικαθιστώντας τις πρώτες ύλες που προκύπτουν από την εξόρυξη.



Σχήμα 1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας

Όπως φαίνεται από την «Πανελλαδική έρευνα για την κυκλική οικονομία στο πλαίσιο του LIFE-IPCEI-Greece» οι κυρίαρχες ομάδες προϊόντων που πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά προτεραιότητα για την εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας στη χώρα είναι τα πλαστικά, ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός, η ενέργεια από απόβλητα, τα δομικά υλικά και τα υλικά συσκευασίας (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Προτεραιοποίηση ομάδων προϊόντων, για την εφαρμογή κυκλικής οικονομίας

Αναμενόμενα οφέλη της κυκλικής οικονομίας είναι καλύτερη ποιότητα ζωής, μείωση της εξάρτησης από μη ανανεώσιμους πόρους, καθώς και η μείωση εκπομπών του θερμοκηπίου, η εξοικονόμηση κόστους για τις επιχειρήσεις και δημιουργία νέων καινοτόμων θέσεων εργασίας. Σύμφωνα με εκτιμήσεις πρόσφατης μελέτης (2), η εφαρμογή των αρχών της κυκλικής οικονομίας στην οικονομία της ΕΕ παρέχει τη δυνατότητα αύξησης του ΑΕΠ της κατά επιπλέον 0,5% μέχρι το 2030, με τη δημιουργία περίπου 700.000 νέων θέσεων εργασίας.

Στην Ελλάδα την περίοδο 2019-2021 έχει ξεκινήσει μια σειρά σημαντικών θεσμικών και άλλων πρωτοβουλιών για την προώθηση του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας όπως:

- Αναθεώρηση του Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων και Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Πρόληψης Παραγωγής Αποβλήτων
- Η έναρξη του έργου LIFE-IPCEI-Greece το οποίο φιλοδοξεί να συμβάλει στα παραπάνω καθώς και στην Εθνική Στρατηγική για την Κυκλική οικονομία
- Νέο προτεινόμενο νομοθετικό πλαίσιο για τα απόβλητα, την ταφή και την εναλλακτική διαχείριση
- Νομοθετικό πλαίσιο για τα πλαστικά μιας χρήσης
- Έγκριση σχεδίου δράσης για τις πράσινες δημόσιες συμβάσεις
- Θέσπιση ουσιαστικών εθνικών μέτρων όπως: πρόληψη για τη σπατάλη τροφίμων, επαναχρησιμοποίηση με κύπελλα ή τσάντες πολλαπλών χρήσεων, χωριστή συλλογή φιαλών και επανασχεδιασμός των προϊόντων με ανακυκλωμένο περιεχόμενο.



Σχήμα 3. Οδικός χάρτης του νέου σχεδίου δράσης

Το σχέδιο είναι ένας οδικός χάρτης (Σχήμα 3), για να καταστεί η οικονομία της χώρας βιώσιμη και ανταγωνιστική με εθνικές δράσεις που καλύπτουν όλη την αλυσίδα της κυκλικής οικονομίας (6). Επιπλέον σύμφωνα με Δελτίο Τύπου που έχει δημοσιευθεί από την Ακαδημία Αθηνών, σχετικά με την απολιγνιτοποίηση της χώρας, φαίνεται ότι έχουν προταθεί και σχεδιαστεί τρόποι αξιοποίησης των λιγνιτικών κοιτασμάτων για έξω-ηλεκτρικές χρήσεις, έπειτα από το κλείσιμο των λιγνιτικών μονάδων παραγωγής ενέργειας (3). Το χρονοδιάγραμμα υλοποίησης των προτάσεων αυτών, φαίνεται να ξεπερνάται, λόγω της ενεργειακής κρίσης και του πολέμου, γενικότερα όμως η Ευρώπη και όλα τα κράτη-μέλη της στοχεύουν στην απολιγνιτοποίηση τους στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας.

Στην παρούσα εργασία γίνεται έρευνα που αποσκοπεί στην επεξεργασία αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα της ιπτάμενης τέφρας, που συλλέγεται από τα φίλτρα των καπναγωγών, των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έπειτα από καύση λιγνίτη. Η τέφρα αυτή έπειτα από επεξεργασία μπορεί να είναι σημαντική πηγή μετάλλων στρατηγικής σημασίας όπως οι σπάνιες γαίες ή το λίθιο (7) (8) (4). Έχουν υλοποιηθεί έρευνες σε όλο τον κόσμο (9) (10) (11) (12) (13), από τις οποίες έχουν αντληθεί πληροφορίες για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, ώστε να εξεταστούν οι περιεκτικότητες αλλά και οι τρόποι εμφάνισης των μετάλλων αυτών στις τέφρες. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και με τις πληροφορίες αυτές είναι δυνατόν να σχεδιαστούν τρόποι ανάκτησής τους, με αποτέλεσμα την «παραγωγή» των μετάλλων από τις τέφρες και την ταυτόχρονη προστασία του περιβάλλοντος με την μείωση των

εκπεμπόμενων αποβλήτων από τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, αλλά και των εξορύξεων των μετάλλων αυτών.

1.2 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας

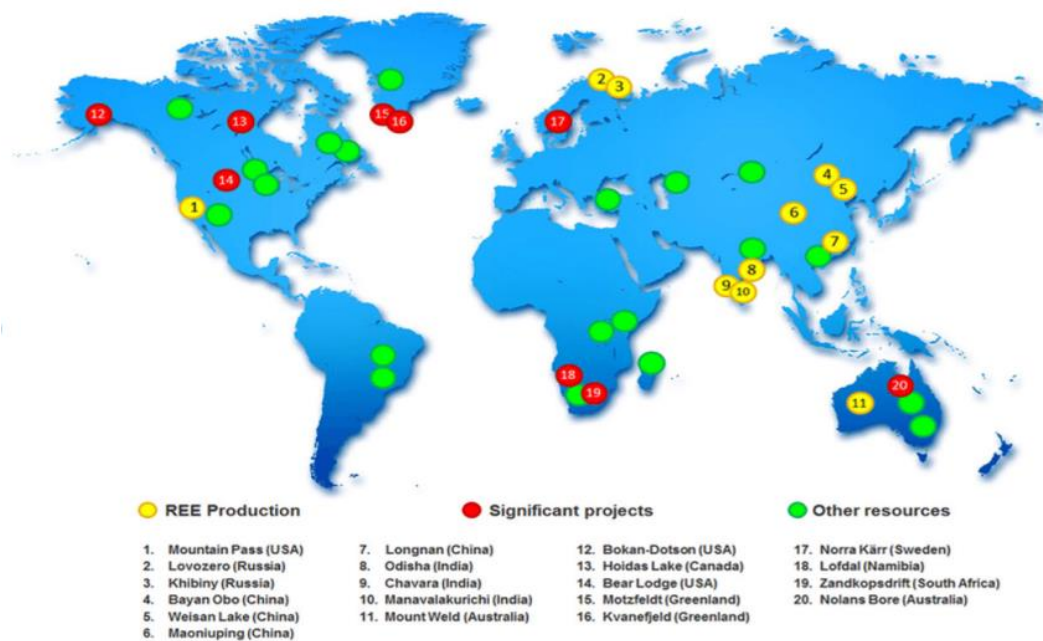
1.2.1 Σπάνιες γαίες

Οι σπάνιες γαίες είναι μέταλλα, τα οξείδια των οποίων είναι γεώδους μορφής καθώς και εξαιρετικά σπάνια. Εμφανίζονται στον περιοδικό πίνακα στην ομάδα των λανθανίδων εκτός από το ύτριο και το σκάνδιο. Η ομάδα αυτή αποτελείται 15 χημικά στοιχεία χωρισμένα σε τρεις υποομάδες.

- 1η Υποομάδα: λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο, προμήθειο και σαμάριο. Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά μοναζίτης ((Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO₄), και αλλανίτης ((Ce, Ca, Y, La)₂(Al, Fe⁺³)₃(SiO₄)₃(OH)).
- 2η Υποομάδα: ευρώπιο, γαδολίνιο και τέρβιο. Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά σαμαρσκίτης ((Y, Ce, U, Fe)₃(Nb, Ta, Ti)₅O₁₆) και μερικά είδη ξενοτίμου (YPO₄).
- 3η Υποομάδα: δυσπρόσιο, όλμιο, ύτριο, έρβιο, θούλιο, υτέρβιο και λουτέτσιο. Κύριες πηγές των στοιχείων αυτής της υποομάδας είναι τα ορυκτά ξενότιμο και ευξενίτης ((Y, Ca, Er, La, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)₂O₆).

Όλα μέταλλα αυτά, έχουν παρόμοιες ιδιότητες και δεν εμφανίζονται αυτοφυή στη φύση λόγω του ότι αντιδρούν πολύ εύκολα, αλλά απαντώνται σε πολλά μεταλλεύματα και ορυκτά ως κύρια ή δευτερεύοντα συστατικά. Αν και οι σπάνιες γαίες περιέχονται σε ένα ευρύ φάσμα ορυκτών όπως τα πυριτικά, ανθρακικά, σε οξείδια και φωσφορικά, δεν ταιριάζουν στις περισσότερες ορυκτολογικές δομές και έτσι εμφανίζονται σε λίγους γεωλογικούς σχηματισμούς. (4)

Επί του παρόντος τα αποθέματα σπάνιων γαιών βρίσκονται σε χώρες όπως η Κίνα, η Βραζιλία, το Βιετνάμ, η Ρωσία και η Ινδία και σύμφωνα με γεωλογική έρευνα του 2018 (5) ανέρχονται στους 130 εκατομμύρια τόνους (Σχήμα 4). Η πηγή αυτή προέρχεται από γεωλογικά περιβάλλοντα όπως καρμωνατίτες, πυριγενή συστήματα, ιόντα προσρόφησης αργίλου και άλλα.



Σχήμα 4. Παγκόσμια κατανομή κοιτασμάτων και ορυχείων σπάνιων γαιών

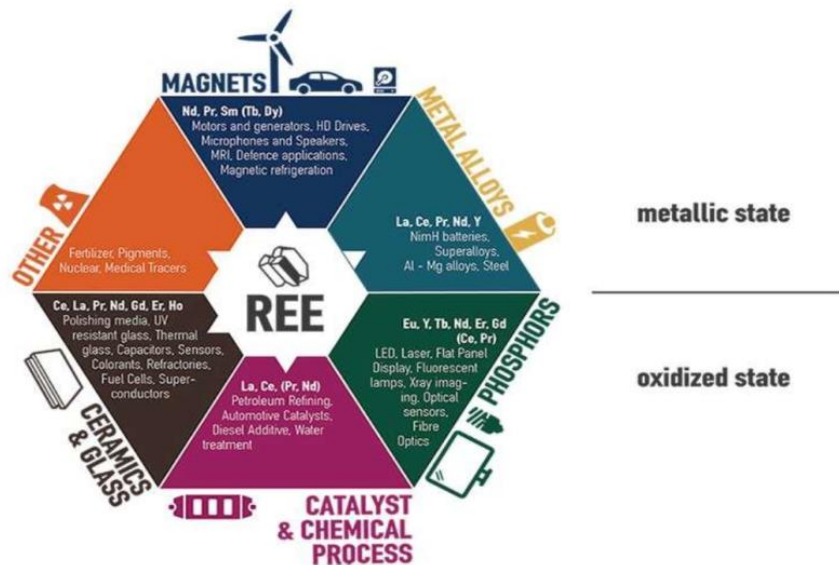
Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι εντοπισμού σπάνιων γαιών στις παραπάνω χώρες όπως συστηματική γεωλογική χαρτογράφηση, εξειδικευμένη χαρτογράφηση, γεωχημική χαρτογράφηση και οριοθέτηση των ζωνών ενδιαφέροντος για τη βελτιστοποίηση των ερευνών. Επίσης στην Ινδία έχουν αυξηθεί οι προσπάθειες για την εξερεύνηση και την ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών μεθόδων εξαγωγής και διαχωρισμού.

Τα πιθανά κοιτάσματα σπάνιων γαιών χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή κοιτάσματα είναι εκείνα που έχουν σχηματιστεί από μαγματικές, υδροθερμικές ή/και μεταμορφικές διαδικασίες και είναι συχνά συνδεδεμένα με αλκαλικά πυριγενή πετρώματα (πηγματίτες και καρμπονατίτες). Τα δευτερογενή κοιτάσματα είναι αυτά που έχουν σχηματιστεί από χημική αποσάθρωση και καιρικές συνθήκες και περιλαμβάνουν λατερίτες και βωξίτες. Όμως γενικά οι σπάνιες γαίες εμφανίζονται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα και δεν είναι εύκολο να ταξινομηθούν σε κατηγορίες (6)(7) (5).

Κάποιες εναλλακτικές πηγές σπάνιων γαιών που βασίζονται στην κυκλική οικονομία μπορεί να είναι υποπροϊόντα καύσης άνθρακα, απορροή ανθρακορυχείων, μεταλλεύματα με χαμηλό βαθμό εκμετάλλευσης, όπως για παράδειγμα κάποιοι λατερίτες στην Ελλάδα και στην Ευρώπη, καθώς και απόβλητα επεξεργασίας τέτοιων μεταλλευμάτων όπως ερυθρά ιλύς, λάσπες επεξεργασίας και εξουδετέρωσης και άλλα (4) (5).

Οι σπάνιες γαίες καθώς και τα κράματα που τις περιέχουν εμπεριέχονται σε πολλές συσκευές που ο άνθρωπος χρησιμοποιεί καθημερινά, όπως υπολογιστές, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, κινητά, λάμπες φθορισμού και άλλα (Σχήμα 5). Τα τελευταία είκοσι χρόνια έχει υπάρξει εκρηκτική ζήτηση των συσκευών που περιέχουν

μέταλλα υψηλής τεχνολογίας και έτσι η ζήτησή τους αυξάνεται με την εξέλιξη της τεχνολογίας και την αναγκαιότητα των συσκευών αυτών.



Σχήμα 5. Χρήσεις των σπάνιων γαιών σε διαφορετικές τεχνολογίες

Αναφορικά με την κλιματική αλλαγή καθώς και την «πράσινη τεχνολογία», οι απαιτήσεις για ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα και για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας συνεχώς αυξάνονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ζήτησης των μετάλλων αυτών, καθώς χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μπαταριών για τα συγκεκριμένα αυτοκίνητα αλλά και την κατασκευή ηλιακών συλλεκτών και ανεμογεννητριών. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται επίσης ως καταλύτες, για έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στη μεταλλουργία, στα κεραμικά καθώς και για τη στύλωση γυαλιών.

Τέλος έχουν σημαντικό ρόλο σε χρήσεις για τον στρατό. Κάποια από τα μέταλλα αυτά χρησιμοποιούνται σε γυαλιά νυχτερινής όρασης, συστήματα καθοδήγησης, σε μετάδοση δεδομένων οπτικών ινών, σε όπλα υψηλής ακρίβειας και άλλα. (14)

1.2.2 Λίθιο

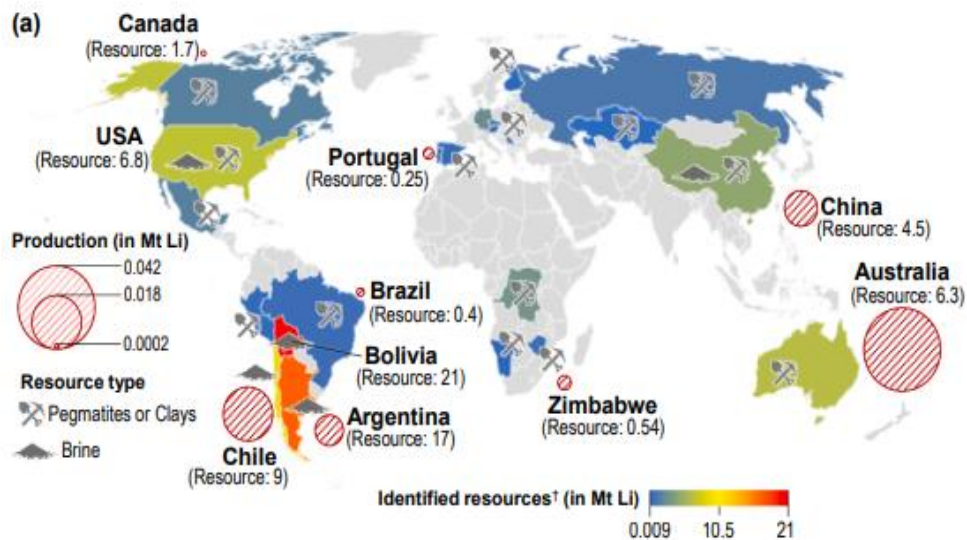
Το λίθιο (Li) ανήκει στα αλκαλιμέταλλα, δηλαδή στην ομάδα 1 του περιοδικού πίνακα είναι το ελαφρύτερο μέταλλο και γενικά το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο, είναι ελατό και όλκιμο, καθώς επίσης καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Ακόμη είναι πολύ δραστικό, εύφλεκτο και εξαιτίας της μεγάλης χημικής δραστηριότητάς του δεν έχει βρεθεί στη φύση στη στοιχειακή του κατάσταση παρά μόνο με τη μορφή ενώσεών του, συνήθως ιοντικών.

Η εμφάνιση του λιθίου στον πλανήτη είναι αρκετά συχνή, όμως οι κατάλληλες και οικονομικά εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις κατανέμονται άνισα σε όλο τον κόσμο. Σημαντικές συγκεντρώσεις εντοπίζονται σε Αργεντινή, Αυστραλία, ΗΠΑ, Χιλή, Βολιβία και Κίνα και κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους κοιτασμάτων

1. Λίμνες άλατος πλούσιες σε λίθιο

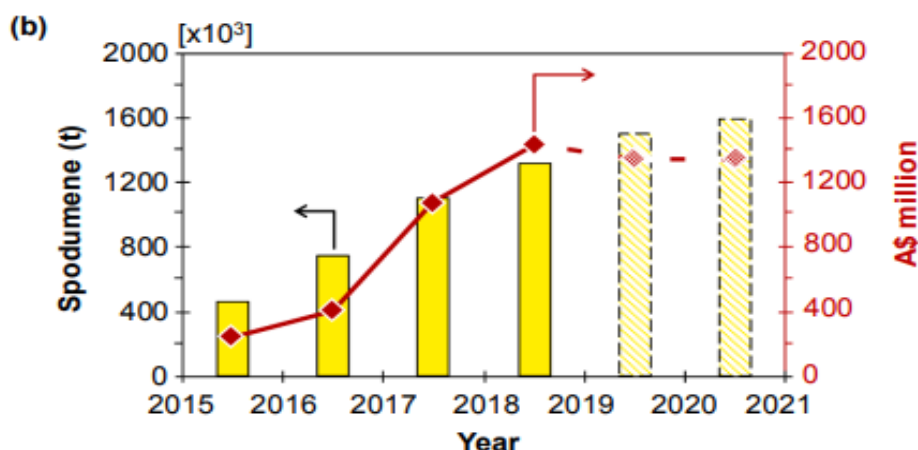
2. Σκληρά πηγματιτικά μεταλλεύματα λιθίου
3. Πλούσιες σε λίθιο άργιλοι

Τα κοιτάσματα στις λίμνες άλατος της νότιας Αμερικής εμφανίζονται σε μεγάλα υψόμετρα, μια τοποθεσία που προάγει την εξάτμιση με αποτέλεσμα να παράγεται πολύ καλή ποιότητα λιθίου. Σύμφωνα με μελέτη του 2019 το «τρίγωνο» Αργεντινής-Βολιβίας-Χιλής παρήγαγε περίπου το 59% της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6. Πιο πρόσφατα ανακαλύφθηκε ένα μεγάλο κοιτάσμα στην πλατφόρμα της Σιβηρίας στη Ρωσία σε μια περιοχή 4.400.000 km² με μέση συγκέντρωση Li⁺ περίπου 600 mg/L (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Παγκόσμιες φυσικές πηγές λιθίου, τύπος και παραγωγή πόρων για το 2019

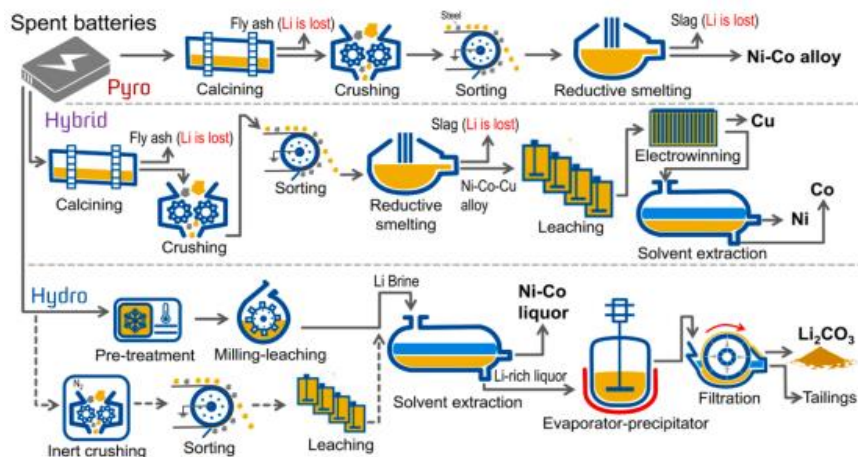
Το λίθιο στους πηγματίτες βρίσκεται σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από τις λίμνες άλατος 10.000 - 40.000 mg/kg και υψηλά ποσοστά ανάκτησης έως 60-70% (9). Ωστόσο, η σκληρότητα των γρανιτικών πετρωμάτων και η δυσκολία στην πρόσβαση των φλεβών κάνουν την εκμετάλλευση δύσκολη. Παρά τις δυσκολίες όμως εξακολουθούν να παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω της ευρύτερης γεωγραφικής τους κατανομής σε σύγκριση με τις λίμνες άλατος. Το ορυκτό σποδούμενο (LiAlSi₂O₆) είναι το κύριο πηγματιτικό λιθιούχο ορυκτό και τα μεγαλύτερα κοιτάσματα στον κόσμο βρίσκονται στην Αυστραλία, όπου μεταξύ 2018 και 2019 η παραγωγή ανήλθε σχεδόν σε 1.3 Mt και προβλέπεται να αυξηθεί κατά 2-5% έως το 2021 (Σχήμα 7). Επιπλέον όμως, το λίθιο σχετίζεται και με το ορυκτό καολινίτη (Al₂Si₂O₅ (OH)₄) (5) (15).



Σχήμα 7. Παραγωγή σποδούμενου στην Αυστραλία για τα έτη 2015-2018 και εκτίμηση έως το 2021

Αυξημένες συγκεντρώσεις λιθίου εντοπίζονται και σε άλλα γεωλογικά περιβάλλοντα αν και αντιπροσωπεύουν ποσοστό μικρότερο του 3% των πόρων, όπως οικονομικές εμφανίσεις λιθίου που βρίσκονται σε κοιτάσματα εκτορίτη ($\text{Na}_{0,3}(\text{MgLi})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$). Μέχρι σήμερα υπάρχουν δυο σημαντικά κοιτάσματα υπό ανάπτυξη στις ΗΠΑ (11).

Εναλλακτική πηγή λιθίου, είναι η ανακύκλωση μπαταριών λιθίου σε βιομηχανική κλίμακα μέσω πυρομεταλλουργίας, υδρομεταλλουργίας ή υβριδικού συστήματος (Σχήμα 8), αλλά μόνο ανεπτυγμένες χώρες όπως Γερμανία, Σουηδία, Καναδάς, ΗΠΑ, Κίνα κ.α. έχουν τέτοιου είδους εγκαταστάσεις. Αυτό οφείλεται κυρίως στο πολύ υψηλό κόστος κεφαλαίου που απαιτείται για την κατασκευή μονάδων αλλά και στην οικονομική βιωσιμότητα των αυτόνομων εργασιών ανακύκλωσης.



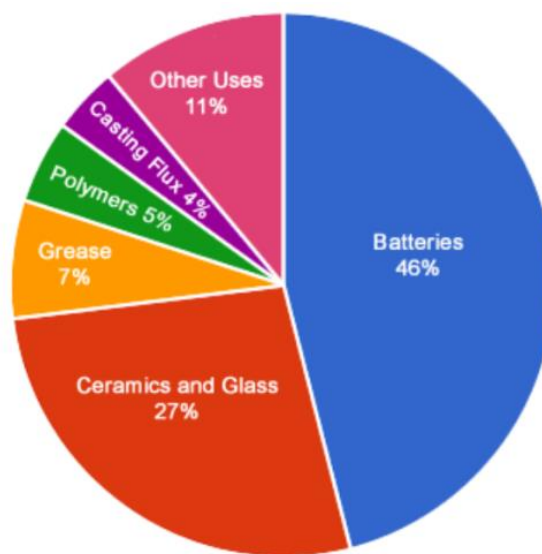
Σχήμα 8. Διαγράμματα ροής διεργασιών ανακύκλωσης μπαταριών με χρήση πυρομεταλλουργίας, υδρομεταλλουργίας και υβριδικών διεργασιών

Ακόμη, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, πιθανές πηγές λιθίου μπορεί να είναι ρεύματα αποβλήτων που παράγονται από μονάδες αφαλάτωσης, ενέργεια με καύση άνθρακα και εγκαταστάσεις παραγωγής και εξόρυξης. Η ιπτάμενη τέφρα από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα είναι εμπλουτισμένη με λίθιο, σε μια πρόσφατη

μελέτη (11) για ιπτάμενες τέφρες με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα στη Μογγολία και την Κίνα έδειξε την κατανομή του σε φάση αργιλοπυριτικού γυαλιού 79-90%.

Οι εφαρμογές του λιθίου είναι πολλές και μερικές από αυτές είναι στην παραγωγή κεραμικών και γυαλιών, σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές, λιπαντικά, μεταλλουργία, μπαταρίες, ενώ έχει επίσης στρατιωτικές, ιατρικές και πυρηνικές χρήσεις.

Εκτός των ανωτέρω, το λίθιο όπως και οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιείται για την παραγωγή τεχνολογίας που είναι περισσότερο φιλική στο περιβάλλον όπως: ηλεκτρικά αυτοκίνητα, ανεμογεννήτριες, συλλέκτες ηλιακής ενέργειας και άλλα (Σχήμα 9).



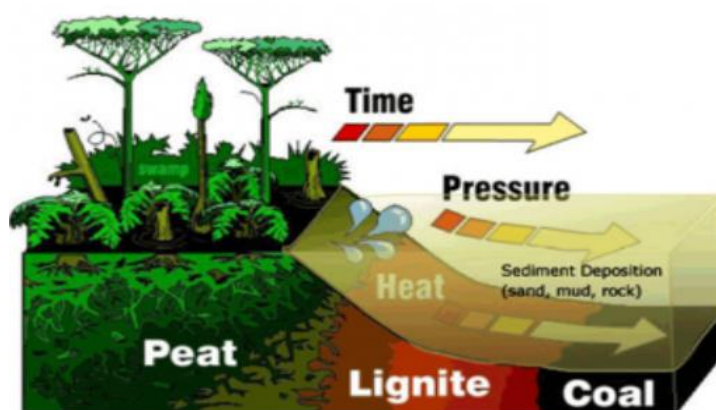
Σχήμα 9. Χρήσεις Λιθίου

Οι νέες αυτές τεχνολογίες βοηθούν στην μείωση εκπομπών του CO₂, με αποτέλεσμα την καλύτερη ποιότητα ζωής και στην μείωση του ενεργειακού αποτυπώματος που αφήνει ο άνθρωπος στον πλανήτη.

1.3 Οι γαιάνθρακες ως πηγή μετάλλων στρατηγικής σημασίας

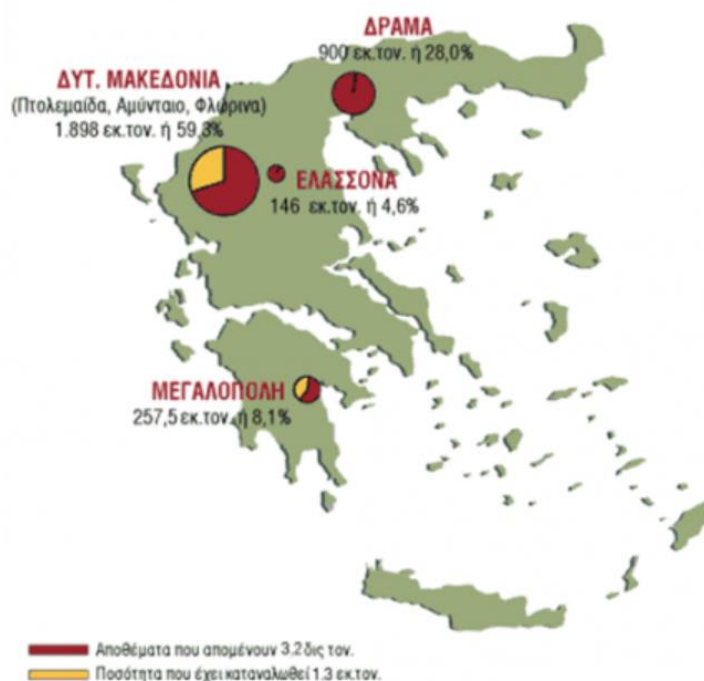
1.3.1 Λιγνίτης

Ο λιγνίτης, που είναι χαμηλής ωρίμανσης γαιάνθρακας, είναι πέτρωμα οργανικής προέλευσης με κυριότερο στοιχείο τον άνθρακα (50-70% περιεκτικότητα), ενώ περιέχει επίσης νερό, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο. Προέρχεται από την εξανθράκωση φυτικών οργανισμών (Σχήμα 10) και χρησιμοποιείται στα ατμοηλεκτρικά εργοστάσια για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Ακόμη χρησιμοποιείται στην γεωργία, στην παραγωγή οργανοχουμικών λιπασμάτων κ.α. Λόγω της χαμηλής θερμαντικής ικανότητας και της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, ο λιγνίτης δεν μεταφέρεται εύκολα και έτσι χρησιμοποιείται από εργοστάσια που είναι πολύ κοντά σε ορυχεία λιγνίτη.



Σχήμα 10. Περιβάλλον σχηματισμού γαιανθράκων

Τα συνολικά αποθέματα, της χώρας, σε λιγνίτη εκτιμώνται στους 10×10^9 τόνους περίπου, από τους οποίους, τα βέβαια $6,8 \times 10^9$ τόννοι, τα πιθανά $0,31 \times 10^9$ τόννοι, τα δυνατά $1,95 \times 10^9$ τόννοι και τα υποθετικά $0,86 \times 10^9$ τόννοι. Από τους $6,8 \times 10^9$ τόνους βέβαια αποθέματα, οι $3,26 \times 10^9$ τόννοι απαντώνται στην Πτολεμαΐδα, οι $0,4 \times 10^9$ τόννοι στη Μεγαλόπολη, οι $1,55 \times 10^9$ τόννοι στη Δράμα, οι $1,15 \times 10^9$ τόννοι στην Ελασσόνα και οι $0,47 \times 10^9$ τόννοι στη Φλώρινα. Η εκμετάλλευση είναι υπαίθρια, με κύριες λεκάνες εκμετάλλευσης, την Πτολεμαΐδα, το Αμύνταιο (ετήσια παραγωγή 43,6 εκατομμύρια τόννοι) και τη Μεγαλόπολη (8,9 εκατομμύρια τόννοι) (Σχήμα 11) (16).



Σχήμα 11. Αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα

Η ανάγκη για αξιοποίηση εγχώριων πηγών και το παραδοσιακά χαμηλό κόστος του λιγνίτη ήταν οι αιτίες που η Ελλάδα στράφηκε τη δεκαετία του 1950 στην καύση λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τις τελευταίες δεκαετίες όμως, γίνεται μετάβαση στην μετα-λιγνιτική εποχή για τη χώρα μέσω Ευρωπαϊκών οδηγιών για τη

μείωση των εκπομπών CO₂ και τη ρύπανση από βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Επίσης λόγω της αυξανόμενης ευαισθησίας των πολιτών γύρω από θέματα περιβάλλοντος και δημόσιας υγείας, την σταδιακή εξάντληση των αποθεμάτων καθώς και τη μείωση του κόστους των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (17). Για τους λόγους αυτούς και στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, ο λιγνίτης και τα παραπροϊόντα του, εξετάζονται ως δευτερογενείς πηγές μετάλλων στρατηγικής σημασίας όπως το Li και οι σπάνιες γαίες. (5)

1.3.2 Ιπτάμενη Τέφρα

Κατά την καύση του λιγνίτη στους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, παράγονται μεγάλες ποσότητες τέφρας, η οποία παρασύρεται από τα καυσαέρια και συγκρατείται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα των καπναγωγών για την προστασία του περιβάλλοντος. Η τέφρα αυτή ονομάζεται ιπτάμενη τέφρα, αποτελείται κυρίως από ανόργανα συστατικά και οξείδια Si, Fe, Ti, Al, Ca. Η καύση στο λέβητα αλλά και η ποιότητα του λιγνίτη, δηλαδή η περιεχόμενη υγρασία και η χημική σύνθεση των προσμίξεων, καθορίζουν το χρώμα (FeO καφέ αποχρώσεις - CaO ανοιχτές αποχρώσεις) και την ποιότητα της τέφρας, ενώ το μέγεθος των κόκκων καθορίζεται από την προέλευση και την ομοιομορφία του λιγνίτη. Τα μεγέθη των κόκκων κυμαίνονται από 0,001-0,075 mm.(13)

Η αξιοποίησή της ξεκίνησε λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που επέφερε η απόθεση μεγάλων ποσοτήτων, που παράγονται ετησίως, αλλά και των ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Στην Ευρώπη χρησιμοποιείται κυρίως στην τσιμεντοβιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παρασκευή τσιμέντου Portland, για αύξηση της αντοχής του σκυροδέματος και σε διάφορα είδη filler. Επίσης λειτουργεί ως filler και στη μηχανική, αντικαθιστώντας ακριβά υλικά ή ως προσθήκη στα εδάφη για τη βελτίωση της αντοχής και της ποιότητας τους .

Όμως, τα τελευταία χρόνια γίνονται μελέτες (3) (7) (10) (13) για τον εντοπισμό στρατηγικών μετάλλων όπως σπάνιες γαίες και λίθιο στην ιπτάμενη τέφρα, με σκοπό την ανάκτηση τους στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Επίσης έχουν βρεθεί και διάφορα άλλα μέταλλα μέσα από μελέτες όπως, Hg, As, Pb, Cd, C τα οποία είναι πολύ επικίνδυνα για το περιβάλλον και τον άνθρωπο (14), αλλά όπως φαίνεται στη συνέχεια στα δείγματα που εξετάστηκαν για την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας, εντοπίστηκαν και μέταλλα όπως Ba και Ti.

1.4 Τεχνικές ανάλυσης

1.4.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία των ακτίνων X είναι μια ταχεία αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων. Βασίζεται στο γεγονός ότι οι ακτίνες έχουν μήκος κύματος της ίδιας τάξης των ενδοατομικών αποστάσεων των κρυστάλλων, με αποτέλεσμα όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπέσει σε ένα κρυσταλλικό υλικό η πλειοψηφία των ακτίνων να ταξιδέψει ανεμπόδιστα δια μέσω αυτού. Μερικές όμως ακτίνες αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρονιακό περιβάλλον των ατόμων ή των ιόντων

του κρυσταλλικού πλέγματος με αποτέλεσμα να υφίστανται περίθλαση, δηλαδή να αποκλίνουν της πορείας τους και να επανεκπέμπονται προς όλες σχεδόν τις κατευθύνσεις.

Η τεχνική αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης των κρυσταλλικών υλικών όπως είναι τα μέταλλα, οι καταλύτες, τα κράματα, τα ορυκτά κ.α. Επίσης δίνει πληροφορίες που αφορούν στην καθαρότητα ενός υλικού, την αναλογία των προσμίξεων και τις διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις που μπορεί να υπάρχουν σε ένα υλικό και βοηθούν σημαντικά στην κατανόηση των δομικών του χαρακτηριστικών. (18)

Στην μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιείται μια διάταξη (Εικόνα 1), η οποία ονομάζεται περιθλασίμετρο, τα κυριότερα μέρη του οποίου είναι:

1. Μηχανικά μέρη ώστε να επιτυγχάνεται ο κατάλληλος προσανατολισμός των δειγμάτων ως προς τη δέσμη ακτίνων X με ένα εύρος 5° - 70° .
2. Σύστημα καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης.
3. Κατάλληλα υπολογιστικά συστήματα και βάσεις δεδομένων για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με βάση τη θέση και την ένταση των περιθλώμενων δεσμών.



Εικόνα 1. Συσκευή XRD και δειματοφορείς

1.4.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η μέθοδος αυτή είναι μια μη καταστροφική μέθοδος, με ελάχιστη προετοιμασία δειγμάτων. Η ανάλυση των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων καθίσταται δυνατή λόγω της συμπεριφοράς των ατόμων όταν αλληλεπιδρούν με την ακτινοβολία. Τα υλικά, όταν διεγείρονται με υψηλής ενέργειας ακτινοβολία μικρού μήκους ιονίζονται. Αν η ενέργεια είναι αρκετή τότε αποσπάται ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο, το άτομο γίνεται ασταθές και ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής στάθμης, αντικαθιστά το ηλεκτρόνιο που λείπει. Όταν συμβεί αυτό εκπέμπεται χαρακτηριστική δευτερογενής ακτινοβολία η οποία ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού. Επειδή η ενέργεια του φωτονίου είναι χαρακτηριστική μιας μετάβασης μεταξύ τροχιακών σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο, η δευτερογενώς εκπεμπόμενη ακτινοβολία χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα. (18) Η

προσπίπτουσα δέσμη των ακτίνων X συνήθως παράγεται από μια πηγή Rh, αλλά ανάλογα με την εφαρμογή χρησιμοποιούνται και W, Mo, Cr. Όταν η δέσμη των ακτίνων προσπέσει στο δείγμα, αυτό διεγείρεται και εκπέμπει ακτίνες X σε ένα φάσμα μηκών κύματος χαρακτηριστικό των ατόμων που υπάρχουν στο δείγμα.

Με την μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται σε όλη την μάζα ενός δείγματος και χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς του επιστημονικού και τεχνολογικού κλάδου για την χημική ανάλυση πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και ρευστών.

Μια τυπική διάταξη φασματομετρίας XRF (Εικόνα 2) περιλαμβάνει μια πηγή διέγερσης του δείγματος και κατάλληλες διατάξεις για την ανίχνευση των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων X και τη συλλογή του φάσματος. Ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης των εκπεμπόμενων ακτίνων X, οι διατάξεις φασματομετρίας XRF διακρίνονται σε διατάξεις διασποράς μήκους κύματος ή WD-XRF.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών για τη μέτρηση της έντασης της εκπεμπόμενης δέσμης όπως μετρητής ροής για μέτρηση ακτίνων με μήκος κύματος $>0,15$ nm, ανιχνευτής σπινθηρισμού για την ανάλυση μικρών μηκών κύματος, ενώ για την ανάλυση ενδιάμεσων μηκών κύματος χρησιμοποιούνται και οι δύο ανιχνευτές παράλληλα. Η ένταση που μετράται από τους ανιχνευτές είναι ανάλογη της αφθονίας του στοιχείου στο δείγμα ενώ η ακριβής τιμή για κάθε στοιχείο προκύπτει από πρότυπα ορυκτών από προηγούμενες αναλύσεις με άλλες τεχνικές. (19)



Εικόνα 2. Συσκευή XRF και δειγματοφορείς

1.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης φέρουν σημαντικές ποσότητες κινητικής ενέργειας η οποία διαχέεται ως μια ποικιλία σημάτων που παράγονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και του δείγματος, όταν τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται στο στερεό δείγμα. Τα σήματα αυτά περιλαμβάνουν δευτερογενή ηλεκτρόνια και οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση των δειγμάτων. Τα δευτερογενή είναι χρήσιμα για την εμφάνιση της μορφολογίας και τοπογραφίας ενώ τα οπισθοσκεδασμένα για την απεικόνιση αντιθέσεων στη σύνθεση, για πολυφασικά δείγματα, δηλαδή για ταχεία εμφάνιση της φάσης. Με την επιλογή της λειτουργίας του οργάνου στην κατάσταση

backscatter electron (BSE mode), όπου χρησιμοποιούνται τα ηλεκτρόνια οπισθοσκέδασης, εντοπίζονται εύκολα μέσω της αυξημένης φωτεινότητάς τους οι κόκκοι που περιέχουν στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού.

Καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας, παράγουν ακτίνες X σταθερού μήκους κύματος που σχετίζεται με τη διαφορά στα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων για ένα δεδομένο στοιχείο. Με τον τρόπο αυτό παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες X για κάθε στοιχείο, σε ένα ορυκτό, που διεγείρεται από την δέσμη ηλεκτρονίων στο SEM.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει επίσης την ικανότητα να εκτελεί αναλύσεις σε επιλεγμένα σημεία στο δείγμα με τη χρήση ανιχνευτή διασποράς ενέργειας (EDS, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy). Το σύστημα EDS είναι ενσωματωμένο όργανο στο SEM και περιλαμβάνει ανιχνευτή ακτίνων, υγρό άζωτο για ψύξη καθώς και λογισμικό για τη συλλογή και ανάλυση ενεργειακών φασμάτων. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος στην θάλαμο δειγμάτων του κύριου οργάνου στο άκρο του βραχίονα, ο οποίος ψύχεται από το υγρό άζωτο. Περιέχει έναν κρύσταλλο (Si, Li) που απορροφά την ενέργεια των εισερχομένων ακτίνων X με ιονισμό, αποδίδοντας ελεύθερα ηλεκτρόνια σε αυτόν που γίνονται αγωγή και παράγουν πόλωση του ηλεκτρικού φορτίου. Η απορρόφηση των ακτίνων X μετατρέπει την ενέργεια μεμονωμένων ακτίνων σε ηλεκτρικές τάσεις και οι ηλεκτρικοί παλμοί αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ακτινογραφίες του στοιχείου. (20)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 3) αποτελείται από την ηλεκτρονική οπτική στήλη, τον θάλαμο δοκιμών και ανιχνευτών καθώς επίσης το ενσωματωμένο σύστημα EDS. Η ηλεκτρονική οπτική στήλη περιέχει το θάλαμο ηλεκτρονικού πιστολιού (electron gun) όπου δημιουργείται η δέσμη ηλεκτρονίων και την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο με όσο το δυνατό μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος και δημιουργεί εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης. Τα δεδομένα συλλέγονται σε μια επιλεγμένη περιοχή της επιφάνειας του δείγματος και δημιουργείται μια δισδιάστατη εικόνα. Οι περιοχές κυμαίνονται από 1cm έως 5μm σε πλάτος και μπορούν να απεικονιστούν σε λειτουργία σάρωσης με μεγέθυνση που κυμαίνεται από 20-30.000 φορές.



Εικόνα 3. Διάταξη του SEM

Τα σήματα που προέρχονται από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-δείγματος αποκαλύπτουν πληροφορίες για το δείγμα όπως η εξωτερική μορφολογία (υφή), κρυσταλλική δομή, προσανατολισμό των υλικών που αποτελούν το δείγμα αλλά και χημική ανάλυση σε συγκεκριμένα σημεία για τον εντοπισμό των στοιχείων ενδιαφέροντος.

Η προσέγγιση αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον ποιοτικό ή ημιποσοτικό προσδιορισμό των χημικών συνθέσεων. Η μέθοδος αυτή είναι μη καταστροφική, επομένως είναι δυνατή η επανειλημμένη ανάλυση των ίδιων υλικών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το λίθιο είναι πολύ ελαφρύ στοιχείο και δεν μπορεί να εντοπιστεί με την τεχνική αυτή, καθώς επίσης και στοιχεία με συγκέντρωση μικρότερη των 1000 ppm, επί ξηρού.

1.4.4 Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Το ICP-MS είναι μια τεχνική στοιχειακής ανάλυσης, δηλαδή χρησιμοποιείται για τη μέτρηση στοιχείων αντί μορίων και ενώσεων. Είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό κύριων στοιχείων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, σε διάφορα δείγματα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Χρησιμοποιείται για ανάλυση υγρών δειγμάτων ή που μπορούν να διαλυθούν για να δώσουν υγρό δείγμα.

Η ανάλυση αυτή περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- 1) Ατομοποίηση
- 2) Ιοντισμός, παράγοντας δέσμη μονοφορτισμένων θετικών ιόντων
- 3) Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z
- 4) Απαρίθμηση ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη

Τα δυο πρώτα στάδια πραγματοποιούνται στο ICP όπου χρησιμοποιείται πλάσμα, ένα πολύ θερμό αέριο ή μίγμα αερίων στο οποίο ένα σημαντικό ποσοστό ατόμων ή μορίων

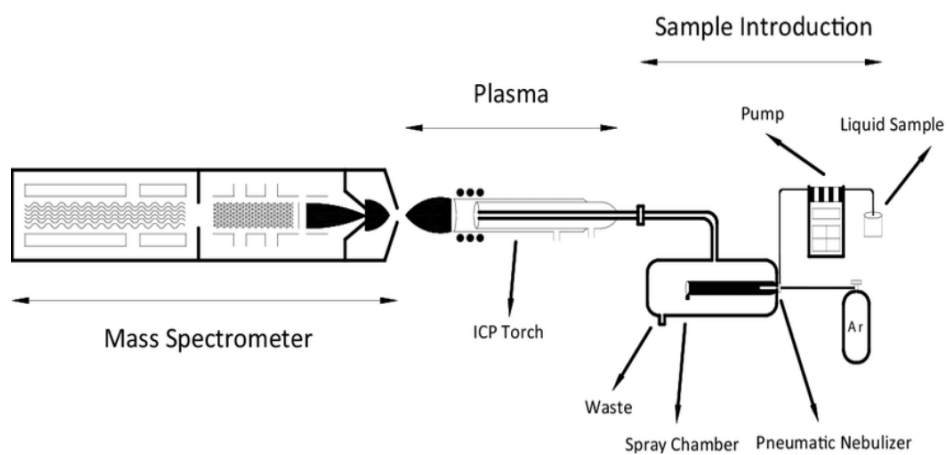
είναι ιονισμένα με αποτέλεσμα όταν υπόκειται σε ηλεκτρομαγνητικές επιδράσεις να αντιδρά ποικιλοτρόπως, όπως να συζεύγνυται επαγωγικά. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος συνήθως αργού, που αντλεί τη συντηρούσα ισχύ του εξ επαγωγής από μαγνητικό πεδίο υψηλής συχνότητας. Το δείγμα εισάγεται στο πλάσμα με συμβατικό ψεκαστήρα ζirkονίου ή Teflon συγκεντρικού σχεδιασμού με βελόνα από κράμα λευκόχρυσου-ιριδίου.

Τα στάδια 3 και 4 πραγματοποιούνται σε αναλυτή MS όπου γίνεται η μέτρηση με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο ιόντων. Σε μια τυπική διαδικασία MS το δείγμα ιονίζεται, για παράδειγμα βομβαρδίζοντάς το με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να προκαλέσει τη διάσπαση ορισμένων από τα μόρια του δείγματος σε θετικά φορτισμένα θραύσματα ή απλώς να φορτιστούν θετικά χωρίς να κατακερματιστούν. Αυτά τα ιόντα (θραύσματα) διαχωρίζονται στη συνέχεια σύμφωνα με το λόγο μάζας προς φορτίο, επιταχύνοντάς τα και υποβάλλοντάς τα σε ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο: ιόντα της ίδιας αναλογίας μάζας προς φορτίο θα υποστούν την ίδια εκτροπή. Τα ιόντα ανιχνεύονται από έναν μηχανισμό ικανό να ανιχνεύει φορτισμένα σωματίδια, όπως ένας πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων (21). Τα αποτελέσματα της δοκιμής εμφανίζονται με τη μορφή ενός πολύπλοκου φάσματος εκπομπής και απαιτείται η χρήση φασματοφωτόμετρου μεγάλης διακριτικής ικανότητας για την ερμηνεία τους.

Η τεχνική αυτή είναι πολύ ευέλικτη και μπορεί εύκολα να μετρήσει οργανικούς διαλύτες, να ανιχνεύσει νανο-σωματίδια ή να συνδεθεί με εξαρτήματα για ανάλυση στερεών υλικών ή αερίων. Ως φασματομετρική τεχνική μάζας, μπορεί να διαχωρίσει και να μετρήσει τα μεμονωμένα ισότοπα ενός στοιχείου και να βρει εφαρμογή σε πολλούς κλάδους όπως: περιβαλλοντική παρακολούθηση, δοκιμές καταναλωτικών προϊόντων, ασφάλεια τροφίμων και φαρμάκων, ανάλυση ορυχείων κι μετάλλων, γεωχημεία και πολλούς ακόμα. Μπορεί να μετρήσει σχεδόν κάθε φυσικώς απαντώμενο στοιχείο αλλά και μη φυσικά «ραδιογενή» ισότοπα (τεχνητίο, νεπτούνιο, πλουτώνιο και αμερίκιο). Αντιθέτως, δεν μπορεί να μετρήσει He και H₂ οποία βρίσκονται κάτω από το εύρος μάζας του φασματοφωτόμετρου καθώς και Ar, N, O επειδή υπάρχουν σε υψηλά επίπεδα στο πλάσμα και στον αέρα. (22)

Τα βασικά τμήματα από τα οποία αποτελείται η διάταξη, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 12 είναι:

1. Η πηγή διέγερσης ICP που παράγει ένα φάσμα εκπομπής χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο.
2. Το φασματοφωτόμετρο το οποίο συγκεντρώνει την ακτινοβολία από το πλάσμα και διαχωρίζει τα φάσματα των διαφόρων στοιχείων.
3. Ο ανιχνευτής, συνήθως είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής.
4. Το σύστημα ολοκλήρωσης και καταγραφής του σήματος.



Σχήμα 12. Διάταξη συσκευής ICP

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε δείγμα λιγνίτη και ιπτάμενης τέφρας (ΙΤΑ) που προέρχεται από καύση λιγνίτη σε εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας, από την περιοχή της Αχλάδας στην Φλώρινα (Εικόνα 4).



Εικόνα 4. Νομός Φλώρινας, Θέση λιγνιτωρυχείων στην περιοχή της Αχλάδας¹

Από τον λιγνίτη παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι τέφρες Α 850 και Α 350 έπειτα από θέρμανση στους 850°C και στους 350°C αντίστοιχα, ενώ η τέφρα Α LTA παρασκευάστηκε με θέρμανση (θερμοκρασία <150°C). Επίσης παρασκευάστηκε η τέφρα Α H₂O₂ ύστερα από επίδραση με H₂O₂, πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, με σκοπό την απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με σκοπό να εξεταστούν τα μέταλλα ως προς την πτητικότητά τους, δηλαδή αν είναι πτητικά και απομακρύνονται με το οργανικό μέρος ή αν δεν είναι πτητικά και παραμένουν στο ανόργανο.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας και την διερεύνηση του τρόπου εμφάνισης των στοιχείων ενδιαφέροντος (σπάνιων γαιών La, Ce, Sc) και λιθίου (Li), εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές τεχνικές ανάλυσης των δειγμάτων.

1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), για την ορυκτολογική ανάλυση όλων των δειγμάτων.
2. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF), με σκοπό την χημική ανάλυση των δειγμάτων τέφρας των ΙΤΑ και των 850°C.
3. Μικροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων ΙΤΑ, Α 850 Α H₂O₂ και Α LTA, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με EDS για

¹Εικόνες από: <https://users.auth.gr/labrinis/Greece-Europe-World/maps/Prefectures/Prefectures.htm>, Google Maps

την χημική ανάλυση των κόκκων που παρουσίαζαν ενδιαφέρον κατά την παρατήρηση.

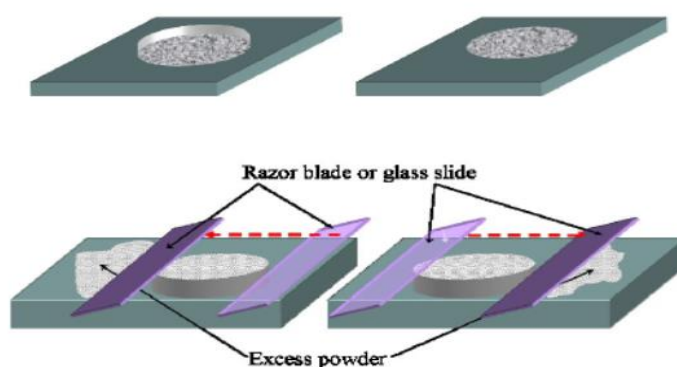
4. Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων, σε όλες τις τέφρες και το εκχύλισμα που προέκυψε από την επίδραση με H_2O_2 .

Η κάθε τεχνική αποσκοπεί σε διαφορετικού τύπου αποτελέσματα και ο συνδυασμός αυτών στα τελικά συμπεράσματα της έρευνας.

2.2 Πειραματική Διαδικασία

2.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Για την ορυκτολογική ανάλυση XRD το αναλυόμενο υλικό κονιοποιείται με προσοχή καθώς μη επαρκής κονιοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε κακής ποιότητας αποτελέσματα. Τα λειοτριβημένα ($< 60 \mu m$) δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς και στη συνέχεια με μια γυάλινη πλάκα δημιουργήθηκε μια λεία, επίπεδη επιφάνεια για την επίτευξη τυχαίας κατανομής των προσανατολισμών πλέγματος (Σχήμα 13). Τέλος τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή και πραγματοποιήθηκε η ανάλυση.



Σχήμα 13. Δειγματοφορέας XRD

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων με το περιθλασίμετρο D8 Advance της Bruker AXS, με λυχνία Cu, μονοχρωμάτορα γραφίτη, τάση $U=40kV$ και ένταση ρεύματος $I=40 mA$. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν $4-70^\circ$, βήμα 0.02° , $0.2sec/βήμα$, με καταμετρητή Lynx Eye με φίλτρο Ni.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των περιεχόμενων ορυκτών και του άμορφου περιεχόμενου έγιναν με το λογισμικό Diffrac plus Eva της Bruker AXS.

2.2.2 Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Για την χημική ανάλυση με XRF χρησιμοποιήθηκαν δείγματα υπό τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης από τα οποία παρασκευάστηκαν υαλώδη τήγματα χρησιμοποιώντας

ως συντηκτικό άνυδρο τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και μεταβορικό λίθιο (LiBO_2) σε αναλογία 50 προς 50, τα οποία ζυγίστηκαν και αναμίχθηκαν μαζί με το δείγμα με τη χρήση αχάτη. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε ειδική κάψα λευκόχρυσου στην οποία προστίθενται 4-5 σταγόνες από τον ρευστοποιητή, όπου στην προκειμένη περίπτωση είναι βρωμιούχο λίθιο (LiBr). Τέλος η κάψα τοποθετήθηκε στο μηχάνημα σύντηξης για 20 λεπτά όπου το δείγμα μετατρέπεται σε υαλώδες τήγμα, το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάλυση XRF (Εικόνα 5).



Εικόνα 5. Προετοιμασία υαλώδων τηγμάτων για το XRF

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το S2 Ranger της Bruker.

2.2.3 Μικροσκοπική παρατήρηση και ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και EDS

Για τη μελέτη των δειγμάτων τόσο ως προς τη μορφολογία των περιεχόμενων κόκκων όσο και την περιεκτικότητά τους στα στοιχεία ενδιαφέροντος, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με σημειακή μικροανάλυση με προσαρμοσμένο σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDS). Παρασκευάστηκαν 4 δείγματα ελεύθερων κόκκων, έγινε επικάλυψή τους με ένα λεπτό στρώμα γραφίτη ως αγωγίμο υλικό (επιγραφίτωση) και τοποθετήθηκαν στον θάλαμο δοκιμών (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Επιγραφωμένα δείγματα στον δειγματοφορέα

Για τις μικροαναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) τύπου Jeol JSM 5600 εξοπλισμένο με μικροαναλυτή Oxford ISIS 300, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών του τμήματος Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, σε συνεργασία με την κυρία Αριάδνη Αργυράκη, με τις παρακάτω συνθήκες λειτουργίας:

- Beam diameter <2 μm
- Beam current 0.5 nA
- Accelerating voltage 20 Kv
- Analysis live time 80 sec

2.2.4 Ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Η παρασκευή των δειγμάτων έγινε με διαλυτοποίηση με επίδραση οξέων στα διάφορα δείγματα τέφρας. Για την εκτέλεση της διαλυτοποίησης, αρχικά έγινε ζύγιση των λειοτριβημένων δειγμάτων, ώστε να χρησιμοποιηθεί ποσότητα περίπου 0,250 g από το κάθε δείγμα με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου. Στη συνέχεια, το κάθε δείγμα ξεχωριστά μεταφέρθηκε σε χωνευτήρια από Teflon όπου προστίθενται 20 mL πυκνού HNO_3 και 60 mL πυκνού HF. Το ποτήρι τοποθετήθηκε σε θερμή εστία και το περιεχόμενό του εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και ακολουθεί προσθήκη στο υπόλειμμα, 5 mL πυκνού HCl, 5 mL πυκνού HNO_3 και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστίθενται ακόμα 5 mL HCl, 5 mL HNO_3 και ακολουθεί αραιώση μέχρι περίπου τα 50 mL, ενώ το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι τα 35 mL. Έπειτα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL όπου αραιώνεται μέχρι τη χαραγή. Τέλος το κάθε δείγμα μεταφέρθηκε σε πλαστική φιάλη και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Για τον έλεγχο της ακρίβειας της τεχνικής αναλύθηκαν τα πρότυπα αναφοράς 1633B και JR2.

Η διαδικασία της διαλυτοποίησης έγινε στο εργαστήριο Γεωχημείας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ενώ τα δείγματα αναλύθηκαν στα Αναλυτικά εργαστήρια Αθηνών για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων ενδιαφέροντος (Li, La, Ce, Sc).

Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών, καθώς επίσης σύγκριση και σχολιασμός τους.

3.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης, με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για την ορυκτολογική ανάλυση όλων των δειγμάτων και τα αποτελέσματά της παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης και το ποσοστό (%) για τις τέφρες που μελετήθηκαν

Ορυκτά (%)	A H ₂ O ₂	A 350	A 850	A LTA	ITA
Ανυδρίτης		6	5		3
Αιματίτης			4		1
Ασβεστίτης		2			1
Βεβελίτης	3				
Χλωρίτης	6	11		11	
Άστριοι	11	10	7	5	11
Χαλαζίας	6	10	16	5	4
Μαρμαρυγίες	33	33	35	11	1
Πυρόξενος	2	2	4		4
Καολινίτης	9	8		12	
Γύψος				16	
Βασσανίτης	2				
Σιδηροπυρίτης				2	
Μουλλίτης			7		12
Άμορφο	28	18	22	38	63

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, φαίνεται ότι τα δείγματα A H₂O₂, A 350 και A LTA περιέχουν κατά κύριο λόγο τα ίδια ορυκτά, καθώς και άμορφο υλικό σε ποσοστό 28%, 18% και 38% αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα εντοπίζονται ποσοστά μαρμαρυγιών (33%, 33% και 11%) και χλωρίτη (6%, 11% και 11%) μέρος των οποίων μπορεί να αντιστοιχεί σε Li-μαρμαρυγίες και Li-χλωρίτη. Ακόμη εντοπίζεται στα δυο πρώτα δείγματα ένα μικρό ποσοστό (2%), πυρόξενου που επίσης μέρος του θα μπορεί να αντιστοιχεί σε Li-πυρόξeno. Ακόμη τα δείγματα περιέχουν αστρίους, ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό, σε ποσοστά 11%, 10% και 5%. Τέλος και τα τρία δείγματα περιέχουν καολινίτη (9%, 8% και 12%) ένα ορυκτό που όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1 είναι πιθανό να περιέχει Li (5) (15).

Το δείγμα A 850, περιέχει ορυκτά που όπως αναφέρθηκε είναι πιθανό να φιλοξενούν το Li, όπως μαρμαρυγίες (35%) και πυρόξeno (4%) ενώ δεν φαίνεται να εμφανίζεται ο χλωρίτης. Επιπλέον περιέχει αστρίους σε ποσοστό 7% και μουλλίτη (7%), ο οποίος έχει

σχηματιστεί από τον καολινίτη, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά την παρασκευή των δειγμάτων. Συγκρίνοντάς το με το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (ITA), παρατηρείται ότι το ποσοστό του άμορφου υλικού είναι πολύ μεγαλύτερο (63%), μια συνηθισμένη σύσταση για τις τέφρες. Το ποσοστό των μαρμαρυγιών είναι μόλις 1%, ενώ ο χλωρίτης φαίνεται να απουσιάζει από το δείγμα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά έχουν αρχίσει να διασπώνται και να σχηματίζεται το άμορφο υλικό. Ακόμη εντοπίζονται όπως και στο δείγμα A 850 ποσοστά πυρόξενου (4%) και αστρίων (11%), ενώ παρατηρείται επίσης ότι ο καολινίτης έχει μετατραπεί σε μουλλίτη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας σε σχέση με τα άλλα δείγματα χαμηλότερης θερμοκρασίας.

Συνεπώς η εμφάνιση του Li στα δείγματα A H₂O₂, A 350 και A LTA θα μπορούσε να αποδοθεί το άμορφο υλικό και τις λιθιούχες φάσεις (Li-μαρμαρυγίες, Li-πυρόξενος και Li-χλωρίτης), καθώς και στον καολινίτη (15). Στα δείγματα A 850 και ITA το Li είναι πιθανό να εμφανίζεται στις λιθιούχες φάσεις, στον μουλλίτη ο οποίος έχει προέλθει από τον καολινίτη, καθώς και στο άμορφο υλικό. Σε σχέση με την εμφάνιση των σπάνιων γαιών δεν εντοπίστηκαν τα ορυκτά που τις φιλοξενούν, όπως έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1 (μοναζίτης ((Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO₄), και αλλανίτης ((Ce, Ca, Y, La)₂(Al, Fe⁺³)₃(SiO₄)₃(OH))), συνεπώς αν υπάρχουν στα δείγματα μπορεί να περιέχονται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά ή να είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της τεχνικής (2) (23) (1).

3.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης, με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Με την τεχνική αυτή πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση για τη σύγκριση των κύριων στοιχείων, μόνο στα δείγματα ΙΤΑ και Α 850, εφόσον τα δείγματα που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά είχαν ως στόχο τον χαρακτηρισμό των μετάλλων ως προς την πτητικότητα τους και επιπλέον σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση δεν ήταν αναμενόμενο να παρουσιάσουν διαφορές στις περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας και Τέφρας στους 850°

Κύρια Στοιχεία	ΙΤΑ	Α 850
SiO ₂	47,5	48,5
CaO	4,3	3,8
Al ₂ O ₃	30,3	31,3
Fe ₂ O ₃	7,9	6,6
MgO	2,8	2,8
K ₂ O	2,9	3,1
Na ₂ O	1,2	1,2
SO ₃	0,6	0,5
TiO ₂	0,9	0,9
MnO	0,1	0,1
P ₂ O ₅	0,2	0,2
LOI	1,5	0,7
SUM	99,9	99,7

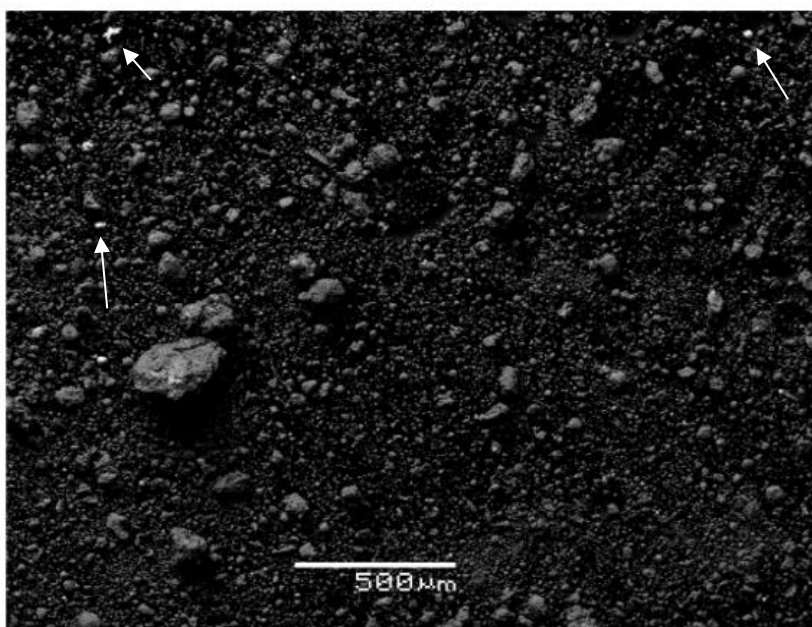
Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δυο δειγμάτων παρατηρείται μια αναμενόμενη σύσταση τέφρας υψηλής θερμοκρασίας, καθώς επίσης παρόμοιες περιεκτικότητες κύριων στοιχείων και στα δυο δείγματα. Παρατηρείται επίσης συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD.

Τα κύρια στοιχεία που υπάρχουν σε αφθονία στα δείγματα αυτά είναι το διοξείδιο του πυριτίου SiO₂ και το τριοξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃), αυτές οι υψηλές περιεκτικότητες δίνουν ενδείξεις για ύπαρξη κυρίως λιθίου αλλά και σπάνιων γαιών, διότι τα μέταλλα αυτά τείνουν να εμφανίζονται στο άμορφο υλικό και τις αργιλοπυριτικές φάσεις (15) (22) (5). Αμέσως επόμενα είναι το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃) ενώ ακολουθεί το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) σε πολύ μικρότερες περιεκτικότητες από τα δυο πρώτα.

3.3 Αποτελέσματα μικροσκοπικής παρατήρησης και ανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και EDS (SEM-EDS)

Τα δείγματα που μελετήθηκαν και ακολουθούν με την ίδια σειρά είναι: Ιπτάμενη τέφρα (ΙΤΑ), τέφρα στους 850°C (A 850), τέφρα με την επίδραση H₂O₂ (A H₂O₂) και τέφρα χαμηλής θερμοκρασίας (A LTA) από λιγνίτη της περιοχής της Αχλάδας.

Στην Εικόνα 7, φαίνεται μια γενική μορφολογία των κόκκων του δείγματος ΙΤΑ, όπου παρατηρούνται κάποιοι μεγάλοι ανομοιόμορφοι ή γωνιώδεις κόκκοι της τέφρας καθώς και αρκετοί μικρότεροι σε μέγεθος που πληρούν την εικόνα. Παρατηρούνται επίσης κάποιοι κόκκοι να φαίνονται λευκοί, λόγω μεγαλύτερης φωτεινότητας, που υποδεικνύουν ότι στο δείγμα υπάρχουν κόκκοι που περιέχουν στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού.



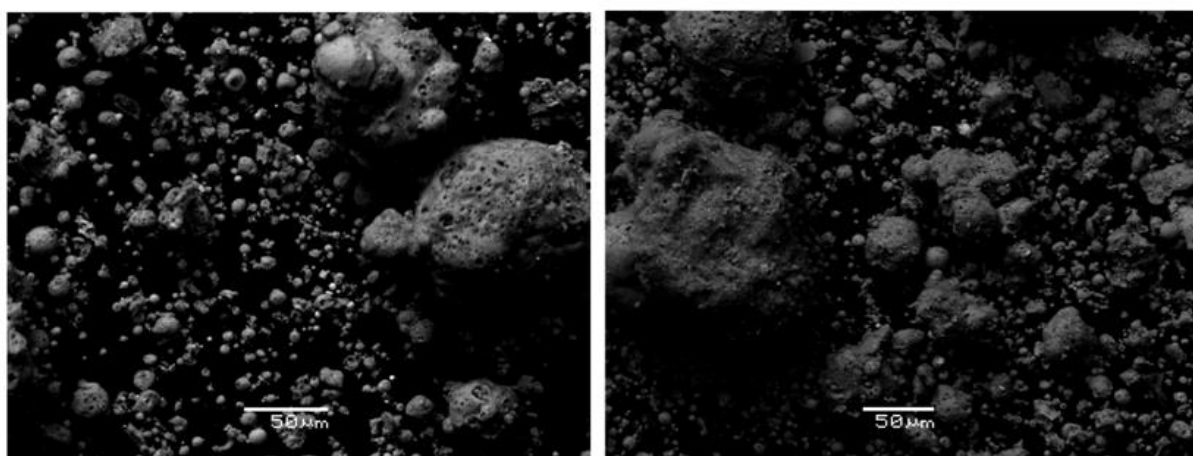
Εικόνα 7. Γενική μορφολογία δείγματος ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode

Στον Πίνακα 3, φαίνεται ότι η χημική σύσταση του δείγματος στην περιοχή που απεικονίζεται, είναι μια αναμενόμενη σύσταση ιπτάμενης τέφρας. Εμφανίζονται, δηλαδή, τα στοιχεία αργίλιο (Al), πυρίτιο (Si), ασβέστιο (Ca) και σίδηρος (Fe) ο οποίος απαντάται σε μεγάλη συγκέντρωση (52,59%) σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία, υπό τη μορφή οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου (Fe₂O₃). Επίσης εμφανίζονται και τα στοιχεία χαλκός (Cu) και κάλιο (K) σε μικρές συγκεντρώσεις, υπό τη μορφή οξειδίων.

Πίνακας 3. Χημική σύσταση της τέφρας στην Εικόνα 7.

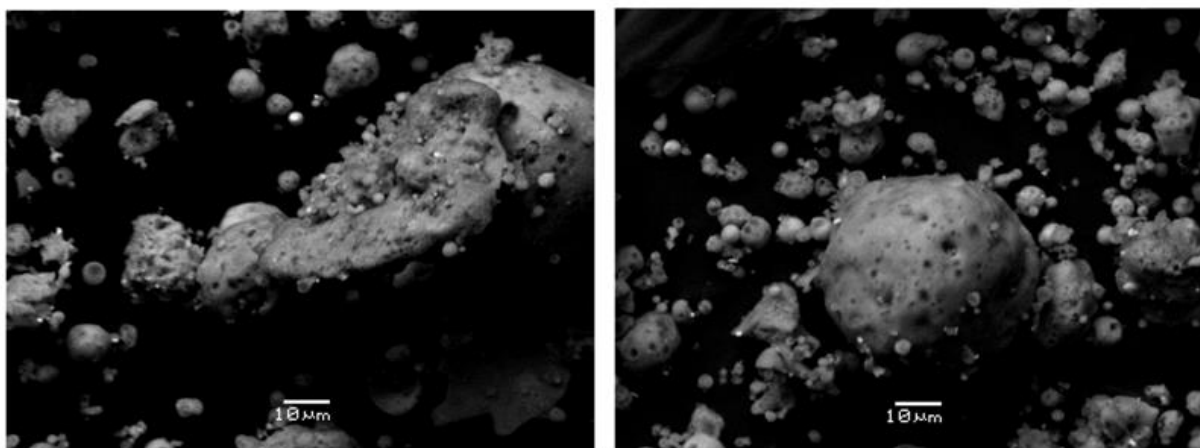
ITA					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Al	0,93	1,33	Al ₂ O ₃	1,75	0,13
Si	1	1,37	SiO ₂	2,13	0,14
K	0,1	0,1	K ₂ O ₁	0,12	0,01
Ca	0,1	0,1	CaO	0,14	0,01
Fe	52,59	36,44	Fe ₂ O ₃	75,19	3,64
Cu	0,9	0,55	CuO	1,12	0,05
O	24,85	60,1			6
Total	80,46	100		80,46	
				Cation Sum	3,98

Η Εικόνα 8 αποτελείται από δύο εικόνες του δείγματος (αριστερή, δεξιά), στην ίδια μεγέθυνση αλλά σε διαφορετική περιοχή. Στην αριστερή εικόνα φαίνονται κάποια μεγάλα, ανομοιόμορφα και σφαιροειδή, πορώδη σωμάτια τέφρας. Επίσης παρατηρούνται περισσότερα μικρότερα σωμάτια, σφαιρικά και πορώδη καθώς και κάποια σφαιρικά μικρότερου μεγέθους και αυξημένης φωτεινότητας. Στη δεξιά εικόνα, παρατηρούνται περισσότεροι μεγάλοι ανομοιόμορφοι κόκκοι, πορώδεις και πληρωμένοι με άλλα μικροσωματίδια (πληρόσφαιρα), ενώ τα μικρότερα σωματίδια είναι κυρίως σφαιρικά.



Εικόνα 8. Σωμάτια τέφρας του δείγματος ITA, μικροφωτογραφία BSE mode

Επίσης και η Εικόνα 9 αποτελείται από δυο εικόνες (αριστερή, δεξιά), ίδιας μεγέθυνσης αλλά σε διαφορετική περιοχή του δείγματος. Στην αριστερή εικόνα εμφανίζεται ένα σωμάτιο τέφρας μεγάλο, ανομοιόμορφο, πορώδες και πληρωμένο με μικροσωματίδια, καθώς επίσης και ένα σφαιροειδές με τα ίδια χαρακτηριστικά που καλύπτεται από το προηγούμενο. Παρατηρούνται επίσης μικρότερα σφαιρικά, πορώδη σωμάτια καθώς και κάποια ανομοιόμορφα και γωνιώδη. Στη δεξιά εικόνα εμφανίζεται ένα ευμέγεθες σωμάτιο τέφρας, διαμέτρου ~40 μm, σφαιρικό πορώδες και πληρωμένο με μικροσωματίδια και γύρω του μικρότερα σφαιρικά ή σφαιροειδή, πορώδη σωμάτια.



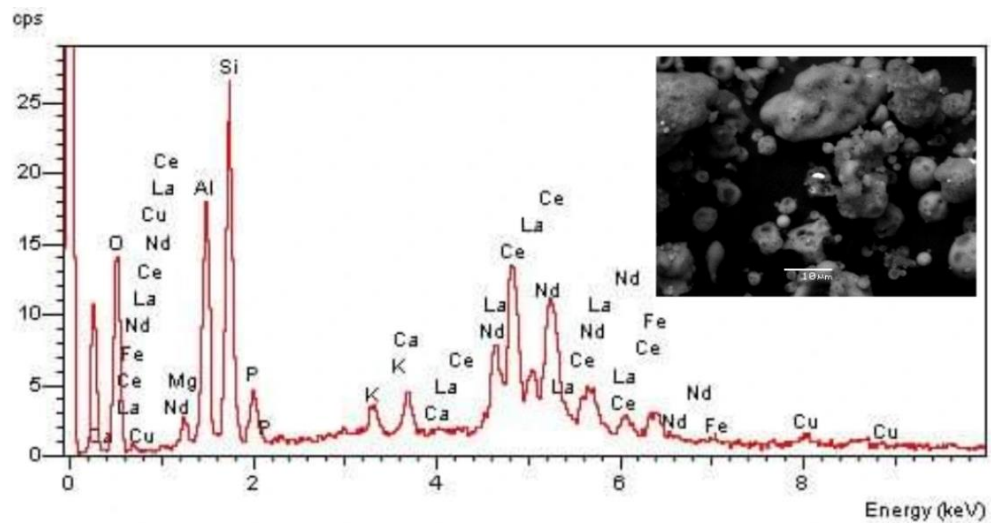
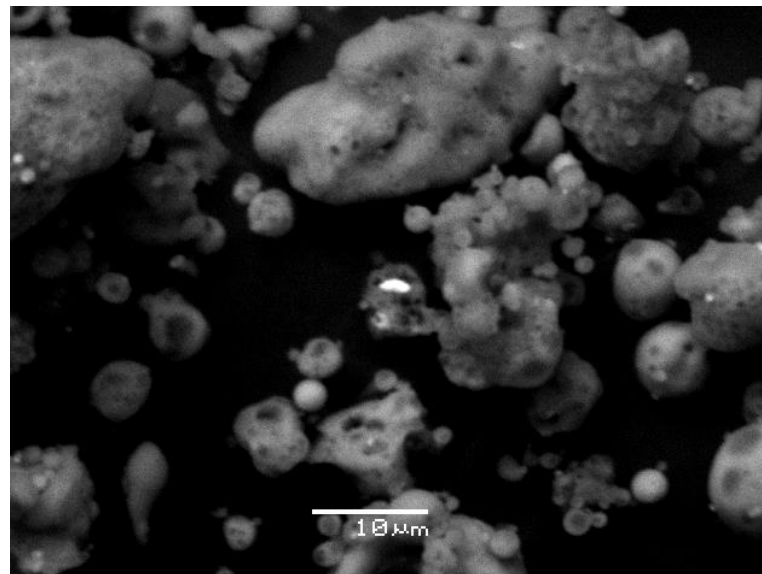
Εικόνα 9. Σωματίδια τέφρας του δείγματος ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode

Στον Πίνακα 4, αναγράφονται οι μέσοι όροι των αναλύσεων των δύο εικόνων. Φαίνεται να υπάρχουν τα αναμενόμενα στοιχεία που εμφανίζονται στην ιπτάμενη τέφρα (Al, Si, Fe, Ca), επίσης τα στοιχεία Cu και K όπως και στην προηγούμενη ανάλυση (Πίνακας 2), αλλά εμφανίζονται ακόμη και τα στοιχεία μαγνήσιο (Mg), θείο (S), τιτάνιο (Ti) και ψευδάργυρος (Zn) σε μικρές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση στις περιοχές αυτές, της Εικόνας 9, έχει το πυρίτιο και η περιεκτικότητα του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) φτάνει 47,33%.

Πίνακας 4. Μέσος όρος ($n=2$), χημικής σύστασης της τέφρας στην Εικόνα 9.

Μέσος όρος στοιχείων					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Mg	2,84	2,56	MgO	4,71	0,25
Al	14,85	11,93	Al_2O_3	28,06	1,15
Si	22,12	17,03	SiO_2	47,33	0,02
Si	0,21	0,14	SO_4	0,61	0,13
K	2,39	1,34	K_2O	2,88	0,17
Ca	3,16	1,78	CaO	4,42	0,03
Ti	0,64	0,3	TiO_2	1,07	0,24
Fe	6,31	2,49	Fe_2O_3	9,02	0,02
Cu	0,62	0,22	CuO	0,78	0,02
Zn	0,56	0,2	ZnO	0,7	
O	45,8	62,14			

Το Σχήμα 12 που ακολουθεί, είναι το φάσμα που λήφθηκε με το EDS, από το κέντρο της επισυναπτόμενης εικόνας, στον φωτεινό κόκκο που απεικονίζεται και αναμένεται να εντοπιστούν στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, ενώ στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση της εικόνας αυτής.



Σχήμα 12. Φάσμα ανάλυσης EDS φωτεινού κόκκου πλούσιου σε La, Nd, Ce στο δείγμα ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode

Όπως φαίνεται στο φάσμα το σωματίο αυτό περιέχει, εκτός από τα αναμενόμενα στοιχεία και τα στοιχεία που αναφέρθηκαν προηγουμένως, φώσφορο (P) καθώς και στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού όπως: νεοδύμιο (Nd) και κάποια από τα μέταλλα ενδιαφέροντος όπως το λανθάνιο (La) και το δημήτριο (Ce).

Πίνακας 5. Χημική σύσταση του δείγματος ITA στην εικόνα λήψης του φάσματος

ITA					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Al	5,5	10,42	Al ₂ O ₃	10,39	0,98
Si	6,71	12,21	SiO ₂	14,36	1,15
P	1,31	2,15	P ₂ O ₅	2,99	0,2
K	0,58	0,76	K ₂ O	0,7	0,07
Ca	0,82	1,05	CaO	1,15	0,1
Cu	0,83	0,66	CuO	1,03	0,06
La	6,4	2,35	La ₂ O ₃	7,51	0,22
Ce	13,84	5,04	CeO ₂	17	0,48
Nd	4,75	1,68	NdO ₃	5,54	0,16
O	19,94	63,66			6
Total	60,68	100		60,68	
				Cation Sum	3,42

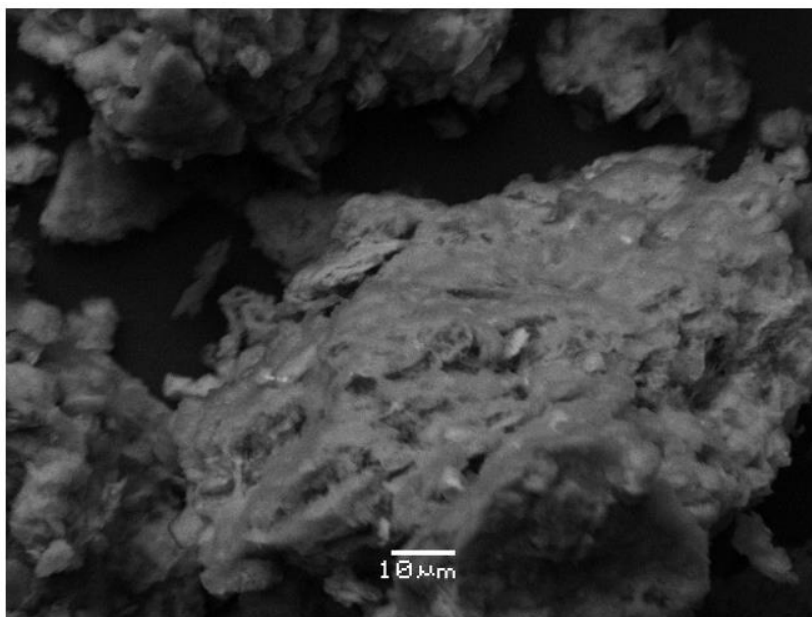
Από τον Πίνακα 5 παρατηρείται να υπάρχει σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (13,84%) το δημήτριο (Ce), ενώ το λανθάνιο (La) εμφανίζεται και αυτό σε ικανή συγκέντρωση (6,40%) υπό τη μορφή οξειδίου του λανθανίου.

Ακολουθεί η Εικόνα 10, όπου εμφανίζεται μια γενική μορφολογία του δείγματος A 850, όπου παρατηρούνται μεγάλοι κόκκοι τέφρας κυρίως γωνιώδεις με πολυγωνικά σχήματα ή ανομοιομόρφοι, κάποιοι μικρότεροι με παρόμοια μορφή, ενώ δεν παρατηρούνται σωμάτια να εμφανίζονται με αυξημένη φωτεινότητα.



Εικόνα 10. Γενική μορφολογία δείγματος A 850, μικροφωτογραφία BSE mode

Στην συνέχεια (Εικόνα 11), εμφανίζεται ένας κόκκος της τέφρας εντελώς ανομοιόμορφος με κάποιες γωνίες. Φαίνεται να είναι πορώδης και πληρωμένος σε κάποια σημεία με μικροσωματίδια.



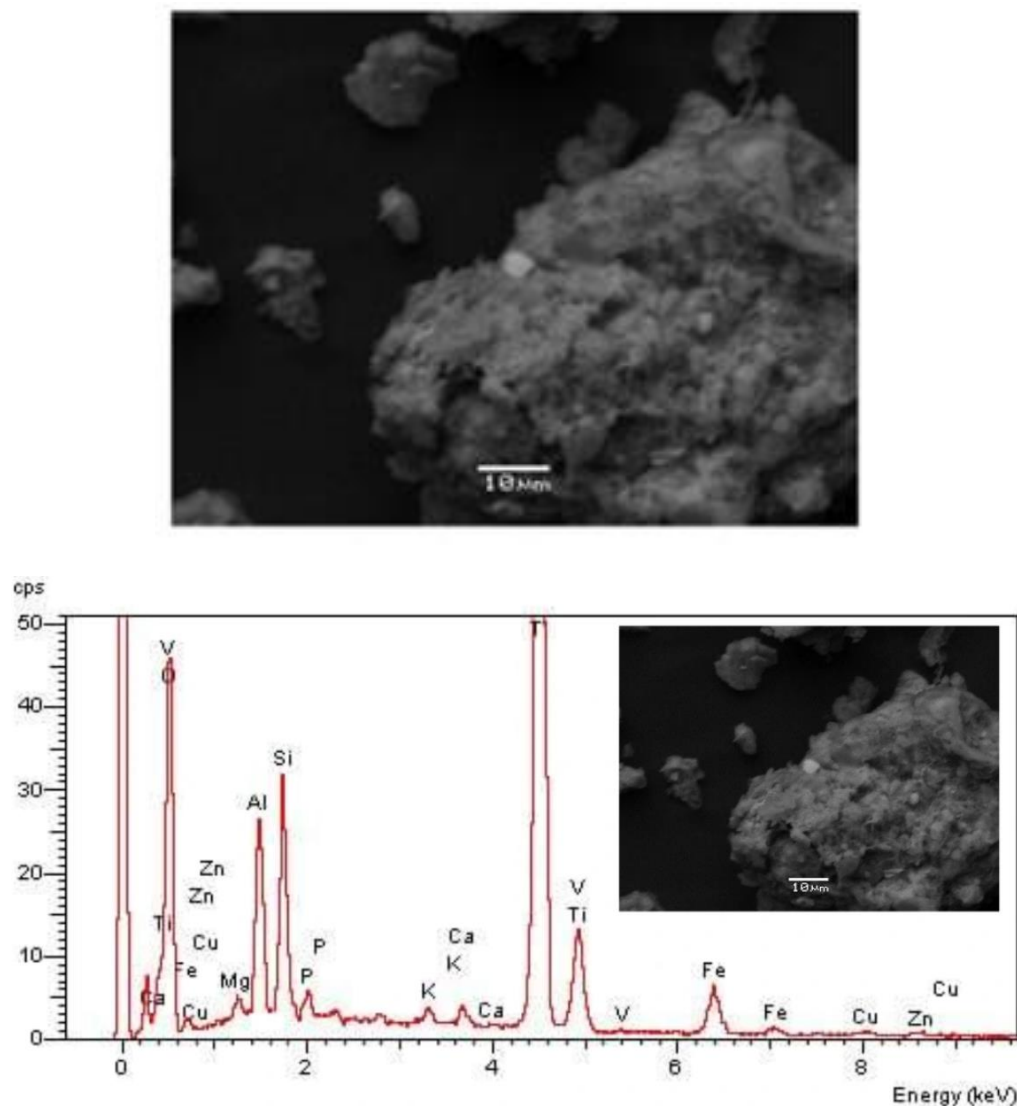
Εικόνα 11. Σωματίο τέφρας του δείγματος A 850, μικροφωτογραφία BSE mode

Στον Πίνακα 6 παρατηρείται ότι το σωματίο της Εικόνας 11, αποτελείται από τα αναμενόμενα στοιχεία που εμφανίζονται σε μια ιπτάμενη τέφρα, αλλά περιέχει επίσης τα στοιχεία μαγνήσιο (Mg), θείο (S), κάλιο (K) και τιτάνιο (Ti) υπό τη μορφή οξειδίων σε πολύ μικρές περιεκτικότητες. Κυρίαρχα συστατικά φαίνεται να είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) με περιεκτικότητα 44,98% καθώς και το οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) με περιεκτικότητα 25,82%.

Πίνακας 6. Χημική σύσταση της τέφρας στην Εικόνα 11

A 850					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Mg	6,2	5,67	MgO	10,28	0,55
Al	13,67	11,27	Al ₂ O ₃	25,82	1,1
Si	21,03	16,65	SiO ₂	44,98	1,62
S	0,56	0,39	SO ₄	1,68	0,04
K	1,18	0,67	K ₂ O	1,43	0,07
Ca	1,02	0,57	CaO	1,43	0,06
Ti	0,31	0,14	TiO ₂	0,52	0,01
Fe	7,53	3	FeO	9,69	0,29
O	44,33	61,63			6
Total	95,83	100		95,83	
				Cation Sum	3,74

Τέλος, στο δείγμα αυτό έγινε λήψη του φάσματος μέσω EDS στο κέντρο της εικόνας που φαίνεται πάνω στο φάσμα (Σχήμα 13), σε έναν κόκκο που φάνηκε να έχει ενδιαφέρον καθώς εμφανίζεται φωτεινός και ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους.



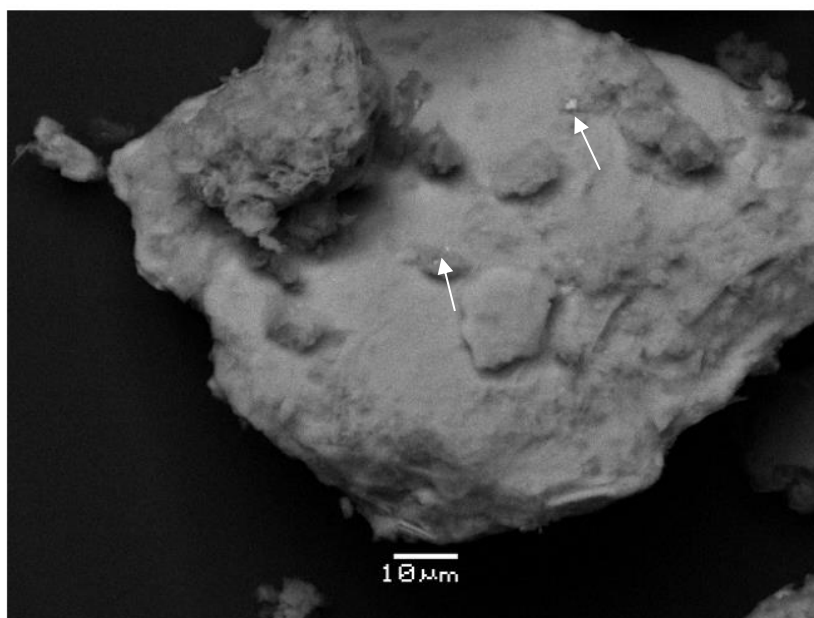
Σχήμα 13. Ανάλυση EDS στο δείγμα A 850, μικροφωτογραφία BSE mode

Από τη χημική ανάλυση (Πίνακας 7), δεν φαίνεται να υπάρχει κάποιο στοιχείο με μεγάλο ατομικό αριθμό αλλά εμφανίζονται άλλα στοιχεία, πέρα από τα αναμενόμενα, όπως: τιτάνιο (Ti), υπό τη μορφή διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), σε υψηλή περιεκτικότητα 38,14%. Επίσης εμφανίζεται το βανάδιο (V), αλλά με πολύ μικρή περιεκτικότητα (0,41%), υπό τη μορφή πεντοξειδίου του βαναδίου (V_2O_5).

Πίνακας 7. Χημική σύσταση του δείγματος A 850 στην εικόνα λήψης του φάσματος

A 850					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Mg	0,96	0,99	MgO	1,59	0,09
Al	5,43	5,07	Al ₂ O ₃	10,27	0,47
Si	5,74	5,14	SiO ₂	12,29	0,48
P	0,78	0,63	P ₂ O ₅	1,79	0,06
S	0,21	0,17	SO ₄	0,64	0,02
K	0,44	0,28	K ₂ O	0,53	0,03
Ca	0,55	0,34	CaO	0,77	0,03
Ti	38,14	20,03	TiO ₂	63,61	1,86
V	0,41	0,2	V ₂ O ₅	0,74	0,02
Fe	4,39	1,98	FeO	5,64	0,18
Cu	0,63	0,25	CuO	0,79	0,02
Zn	0,66	0,26	ZnO	0,83	0,02
O	41,13	64,66			6
Total	99,47	100		99,47	
				Cation Sum	3,28

Στην Εικόνα 12, απεικονίζεται ένα γωνιώδες σωματίο της τέφρας A H₂O₂ με κάποιους παρόμοιους κόκκους επικολημένους στην επιφάνειά του, αλλά και κάποιους ανομοιόμορφους πορώδεις. Επίσης παρατηρούνται κάποια μικροσωματίδια με μεγάλη φωτεινότητα που παραπέμπουν σε πιθανότητα ύπαρξης στοιχείων μεγάλου ατομικού αριθμού.



Εικόνα 12. Σωματίο τέφρας A H₂O₂, μικροφωτογραφία BSE mode

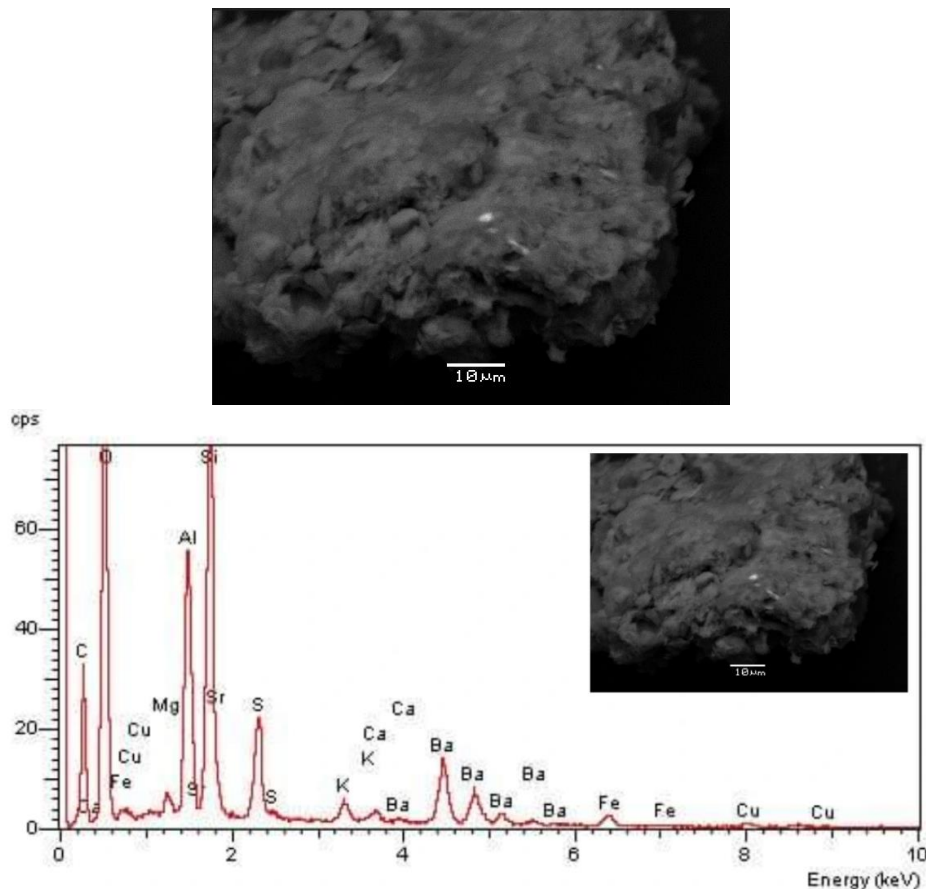
Ακολουθεί ο Πίνακας 8 με τη χημική σύσταση της Εικόνας 12, όπου φαίνεται μια αναμενόμενη σύσταση της τέφρας όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, με μικρές

περιεκτικότητες και από στοιχεία όπως το κάλιο (K), το τιτάνιο (Ti) και το μαγνήσιο (Mg) αλλά και το βάριο (Ba) ένα στοιχείο με μεγάλο ατομικό αριθμό, που εμφανίζεται όμως σε πολύ μικρή περιεκτικότητα (0,62%) υπό τη μορφή οξειδίου του βαρίου (BaO).

Πίνακας 8. Χημική σύσταση της τέφρας στην Εικόνα 12

A H ₂ O ₂					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Mg	1,29	1,17	MgO	2,14	0,11
Al	16,79	13,7	Al ₂ O ₃	31,72	1,34
Si	23,1	18,11	SiO ₂	49,41	1,77
K	7,58	4,27	K ₂ O	9,13	0,42
Ti	0,2	0,09	TiO ₂	0,33	0,01
Fe	2,77	1,09	FeO	3,56	0,11
Ba	0,62	0,1	BaO	0,69	0,01
O	44,64	61,46			6
Total	96,99	100		96,99	
				Cation Sum	3,76

Στο Σχήμα 14, απεικονίζεται το φάσμα ενός κόκκου μεγάλης φωτεινότητας, ο οποίος φαίνεται να έχει εισχωρήσει στους πόρους ενός μεγαλύτερου ανομοιόμορφου, πορώδους κόκκου. Επιβεβαιώνεται ότι περιέχει στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού, των οποίων οι περιεκτικότητες αναγράφονται στον Πίνακα 9.



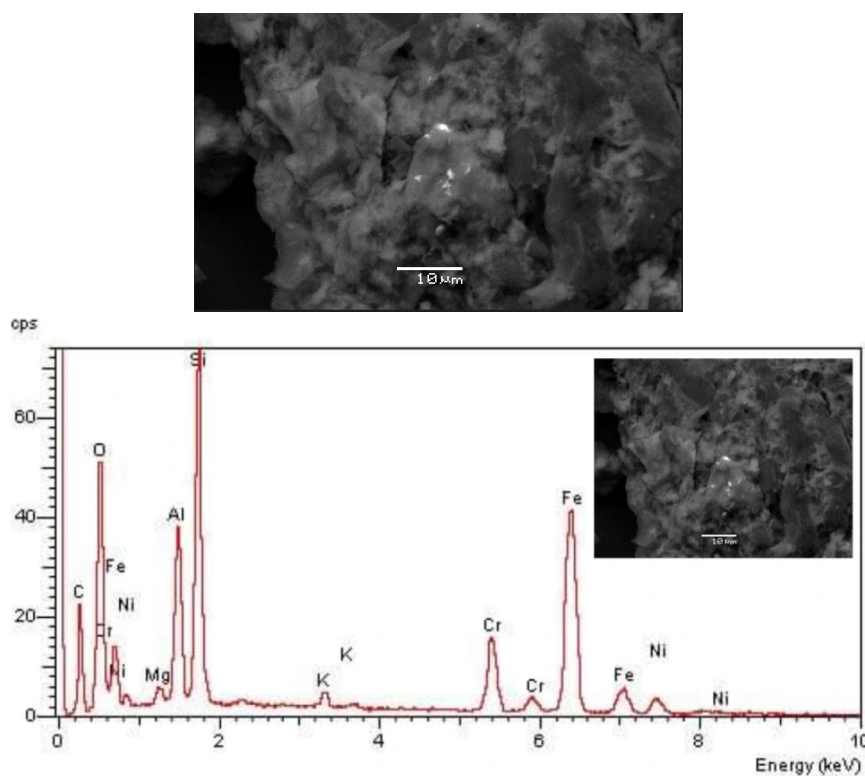
Σχήμα 14. Ανάλυση EDS στο δείγμα A H₂O₂, μικροφωτογραφία BSE mode

Σε συνδυασμό με την χημική ανάλυση, φαίνεται στην περιοχή αυτή να εμφανίζεται ξανά το βάριο (Ba) με μεγαλύτερη περιεκτικότητα (14,98%) από την προηγούμενη ανάλυση. Επίσης εμφανίζεται ακόμη ένα στοιχείο, το στρόντιο (Sr) υπό τη μορφή οξειδίου σε μικρή περιεκτικότητα (0,83%).

Πίνακας 9. Χημική σύσταση του δείγματος A H₂O₂ στην εικόνα λήψης του φάσματος (Σχήμα 14)

A H ₂ O ₂					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Na	0,43	0,43	Na ₂ O	0,58	0,04
Al	11,88	10,24	Al ₂ O	22,45	0,93
Si	17,44	14,43	SiO ₂	37,31	1,32
S	5,76	4,17	SO ₄	17,25	0,38
K	1,32	0,79	K ₂ O	1,59	0,07
Ca	0,66	0,38	CaO	0,93	0,04
Fe	1,68	0,7	FeO	2,16	0,06
Cu	1	0,37	CuO	1,26	0,03
Sr	0,83	0,22	SrO	0,98	0,02
Ba	14,98	2,54	BaO	16,73	0,23
O	45,24	65,73			6
Total	101,24	100		101,24	
				Cation Sum	3,13

Στο συγκεκριμένο δείγμα (A H₂O₂) έγινε ανάλυση με το EDS σε ακόμη μια εικόνα όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 15), σε έναν ανομοιόμορφο, πορώδη κόκκο όπου εμφανίζονται στους πόρους του φωτεινά μικροσωματίδια.



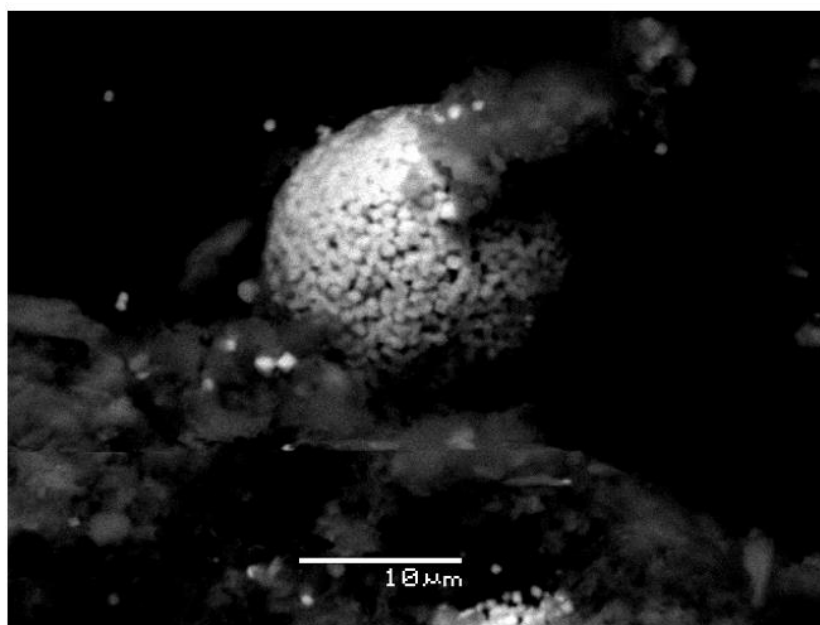
Σχήμα 15. Ανάλυση EDS στο δείγμα A H₂O₂, μικροφωτογραφία BSE mode

Όπως παρατηρείται όμως από το φάσμα αλλά και την χημική ανάλυση (Πίνακας 10), δεν εμφανίζονται κάποια στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού. Παρόλα αυτά η ανάλυση έδειξε ότι υπάρχει χρώμιο (Cr), με συγκέντρωση 7,66% υπό μορφή οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3), αλλά και νικέλιο (Ni) με μικρότερη συγκέντρωση (3,68%) και με μορφή οξειδίου του νικελίου (NiO).

Πίνακας 10. Χημική σύσταση του δείγματος A H_2O_2 στην εικόνα λήψης του φάσματος (Σχήμα 17)

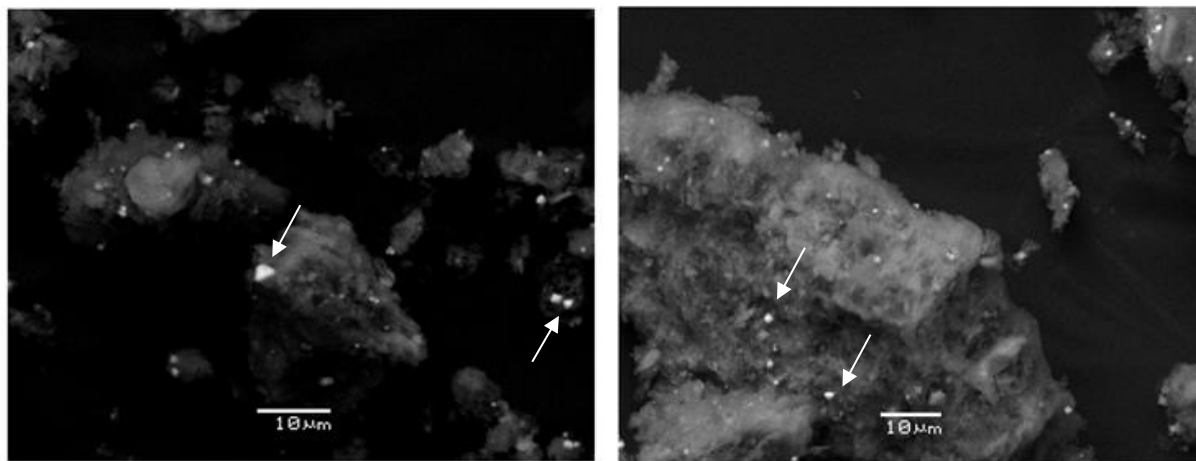
A H_2O_2					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Mg	1,34	1,47	MgO	2,22	0,15
Si	18,12	17,29	SiO_2	38,77	1,74
K	0,86	0,59	K_2O	1,04	0,06
Cr	7,66	3,94	CrO_3	11,19	0,4
Fe	30,99	14,86	FeO	39,87	1,5
Ni	3,68	1,68	NiO	4,68	0,17
Cu	0,9	0,38	CuO	1,12	0,04
Zn	0,75	0,31	ZnO	0,93	0,03
O	35,53	59,48			6
Total	99,82	100		99,82	
				Cation Sum	4,09

Τέλος στην Εικόνα 13 απεικονίζεται ένα σωμάτιο από την τέφρα A LTA, το οποίο είναι σφαιρικό, πληρωμένο με άλλα μικροσωματίδια και διαρρηγμένο. Επίσης στο κάτω μέρος της εικόνας εμφανίζεται ένα άλλο σωμάτιο που φαίνεται να είναι ανομοιόμορφο και πορώδες με αρκετά μικροσωματίδια να υπάρχουν στην επιφάνεια και στους πόρους του.



Εικόνα 13. Σωμάτιο τέφρας A LTA, μικροφωτογραφία BSE mode

Ακολουθεί η Εικόνα 14 η οποία αποτελείται από δυο εικόνες (αριστερή, δεξιά) στις οποίες παρατηρούνται κάποια κοινά χαρακτηριστικά. Στις δύο εικόνες εμφανίζονται ανομοιόμορφα και πορώδη σωματίδια της τέφρας, πληρωμένα με σωματίδια τα οποία φαίνονται να έχουν μια τετραεδρική ή ρομβοειδή μορφή και αυξημένη φωτεινότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους κόκκους. (24)



Εικόνα 14. Σωματίδια τέφρας A LTA, μικροφωτογραφία BSE mode

Όμως, από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης (Πίνακας 11), όπου αποτελείται από τον μέσο όρο των αναλύσεων των δυο εικόνων, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποιο στοιχείο ενδιαφέροντος ή γενικά κάποιο στοιχείο με μεγάλο ατομικό αριθμό. Εμφανίζονται γενικά τα αναμενόμενα στοιχεία καθώς και μικρές συγκεντρώσεις μαγνησίου (Mg), θείου (S), καλίου (K), τιτανίου (Ti) και χαλκού (Cu) με τη μορφή οξειδίων.

Πίνακας 11. Μέσος όρος (n=2) χημικής σύστασης της Εικόνας 14.

Μέσος Όρος					
Element	Element (%)	Atomic (%)		Compound (%)	Nos of ions
Mg	1,59	1,45	MgO	2,64	0,14
Al	14,44	11,9	Al ₂ O ₃	27,28	1,11
Si	21,34	16,85	SiO ₂	45,65	1,57
S	3,02	2,10	SO ₄	9,03	0,2
K	1,81	1,03	K ₂ O	2,18	0,1
Ca	2,03	1,13	CaO	2,84	0,11
Ti	0,32	0,15	TiO ₂	0,54	0,02
Fe	2,1	0,83	FeO	2,7	0,08
Cu	0,6	0,21	CuO	0,76	0,02
O	46,36	64,36			

Εξετάζοντας συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής παρατήρησης, παρατηρείται ότι το δείγμα ΙΤΑ διαφοροποιείται μορφολογικά σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με τα υπόλοιπα, καθώς αποτελείται κυρίως από σφαιρικούς κόκκους (άμορφο

υλικό), λόγω υψηλής θερμοκρασίας, ενώ τα υπόλοιπα κατά κύριο λόγο από ανομοιομορφους. Ωστόσο στο δείγμα A LTA εντοπίστηκε ένας σφαιρικός, πορώδης και διερρηγμένος κόκκος πάνω σε έναν μεγαλύτερο ανομοιομορφο, πορώδη κόκκο πληρωμένο με μικροσωματίδια. Η παρατήρηση όμως αυτή δεν είναι επαρκής για να χαρακτηριστεί η μορφολογία του συνόλου του δείγματος, εφόσον αποτελείται κυρίως από ανομοιομορφους κόκκους.

Σε σχέση με τη χημική ανάλυση, φαίνεται από τα αποτελέσματα ότι γενικότερα στα δείγματα, παρουσιάζονται συγκεντρώσεις που είναι αναμενόμενες για τις τέφρες (12) (15) και πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι κυριαρχούν τα SiO_2 και Al_2O_3 , σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRF. Κάποια από τα μέταλλα ενδιαφέροντος και συγκεκριμένα τα La και Ce, βρέθηκαν σε έναν κόκκο στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (A ITA), ενώ στα υπόλοιπα δείγματα δεν κατέστη δυνατό να βρεθούν κόκκοι που να τα περιέχουν. Το Li, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, δεν μπορεί να εντοπιστεί διότι είναι πολύ ελαφρύ στοιχείο.

3.4 Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού Li, Ce, La, Sc μέσω φασματομετρίας μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – MS)

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες (mg/kg) για τα στοιχεία Li, Ce, La, Sc όπως προέκυψαν από τον ποσοτικό προσδιορισμό της ανάλυσης με ICP - MS. Από τα ποσοτικά αποτελέσματα φαίνεται ότι τα τέσσερα μέταλλα στρατηγικής σημασίας εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν. Παρατηρείται ότι μεγαλύτερες ποσότητες των μετάλλων εμφανίζονται στα δείγματα ITA και A 850. Η συγκέντρωση, των στοιχείων που μελετήθηκαν, στο εκχύλισμα που προέκυψε από την επίδραση με H₂O₂ ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα στοιχεία ενδιαφέροντας δεν συνδέονται με το οργανικό μέρος του δείγματος.

Πίνακας 12. Περιεκτικότητες (mg/kg) σε Li, Ce, La, Sc των τεφρών που μελετήθηκαν

Περιεκτικότητα (mg/kg)				
Δείγμα	Li	Ce	La	Sc
ITA	251	151	79	24
A 850	223	143	75	22
A 350	134	82	47	12
A LTA	120	67	38	12
A H ₂ O ₂	146	69	44	9

Στον Πίνακα 13 παραθέτονται τα ποσοστά υπολείμματος (%) της τέφρας που προέκυψαν από την επεξεργασία του λιγνίτη, για την παρασκευή των δειγμάτων A 850, A 350 και A H₂O₂, με σκοπό την αναγωγή των περιεκτικοτήτων που προέκυψαν από την ανάλυση ICP – MS στον αρχικό λιγνίτη.

Πίνακας 13. Ποσοστό (%) Υπολείμματος τέφρας στα δείγματα μετά την έψηση

Δείγμα	Υπόλειμμα (%)
A 850	42
A 350	42
AH ₂ O ₂	40
A LTA	46

Από τις απώλειες του Πίνακα 13 και τις τιμές που προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Li, Ce, La και Sc, μέσω της ανάλυσης ICP-MS, υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες περιεκτικότητες στον αρχικό λιγνίτη (Πίνακας 14).

Πίνακας 14. Περιεκτικότητες (mg/kg) σε Li, Ce, La, Sc του λιγνίτη από αναγωγή των τιμών που μετρήθηκαν για τις αντίστοιχες τέφρες.

Περιεκτικότητα (mg/kg)				
Δείγμα	Li	Ce	La	Sc
A 850	96	61	32	9
A 350	56	34	20	5
A H ₂ O ₂	58	28	18	4
A LTA	55	31	17	6

Ακολουθεί ο Πίνακας 15, που περιέχει συγκεντρωτικά τις εκτιμώμενες περιεκτικότητες των μετάλλων όπως έχουν ληφθεί από σχετικές έρευνες (23) (25) και τις περιεκτικότητες των δειγμάτων ΙΤΑ και λιγνίτη (ανηγμένο από την τέφρα A 850).

Πίνακας 15 Περιεκτικότητες των μετάλλων παγκοσμίως

Περιεκτικότητες mg/kg					
Μέταλλα	Γαιάνθρακες Παγκοσμίως	Τέφρα από λιγνίτη	Φλοιός της Γης	Λιγνίτης	ΙΤΑ
Li	12	66	21	96	251
Ce	22	120	20 με 46	61	151
La	10	61	5 με 18	32	79
Sc	4	23	5 με 10	9	24

Οι Ketris και Yudovich, έχουν υπολογίσει ότι η μέση περιεκτικότητα σε Li είναι: 12 mg/kg παγκοσμίως στους γαιάνθρακες και 66 mg/kg για την τέφρα από άνθρακα (Πίνακας 15). Σύμφωνα με διαθέσιμα δεδομένα η συγκέντρωση του λιθίου ποικίλει στους διαφορετικούς άνθρακες από 10 έως 50 mg/kg που είναι της ίδιας τάξης με την προτεινόμενη τιμή 21 mg/kg για τον φλοιό της Γης (23). Ως ελάχιστος βαθμός εξόρυξης (minimum mining grade) προτείνονται τα 80 mg/kg, ενώ για να θεωρηθούν ότι παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον (mining grade, economic grade) προτείνονται τα 120 mg/kg για τους άνθρακες της Κίνας (7). Έτσι σύμφωνα με τις πληροφορίες αυτές, συγκρίνοντας τις τιμές του Πίνακα 14 με τις τιμές του Πίνακα 15, σχετικά με τη μέση περιεκτικότητα στους γαιάνθρακες παγκοσμίως, φαίνεται ότι τα αποτελέσματα είναι πολύ μεγαλύτερα από την προτεινόμενη τιμή (12 mg/kg). Επίσης συγκρίνοντας τις τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 15, με τις τιμές των αποτελεσμάτων που αναγράφονται στον Πίνακα 12, όλα τα δείγματα έχουν περιεκτικότητα λιθίου αρκετά μεγαλύτερη από την μέση περιεκτικότητα που αναφέρεται, για την τέφρα από λιγνίτη (>66 mg/kg), συνεπώς δεν συνδέεται με το οργανικό μέρος του λιγνίτη και είναι εμπλουτισμένο στα δείγματα. Ακόμη από τον Πίνακα 14 μπορεί να γίνει σύγκριση και με την προτεινόμενη

τιμή Li στον φλοιό της Γης, περίπου 21 mg/kg (Πίνακας 15), όπου φαίνεται ότι τα αποτελέσματα όλων των δειγμάτων είναι μεγαλύτερα από την τιμή αυτή. Σε σχέση με τον ελάχιστο βαθμό εξόρυξης συγκριτικά με τις τιμές που έχουν προταθεί για τους γαιάνθρακες τις Κίνας, έπειτα από την αναγωγή στον αρχικό λιγνίτη (Πίνακας 14) φαίνεται ότι μόνο το δείγμα A 850, έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα από τον ελάχιστο βαθμό εξόρυξης, ενώ ως οικονομικά εκμεταλλεύσιμο σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους γαιάνθρακες της Κίνας (>120 mg/kg) δεν μπορεί να χαρακτηριστεί κανένα δείγμα. Να σημειωθεί ότι, ενώ δεν έχουν γίνει αναγωγές στον αρχικό λιγνίτη για όλα τα δείγματα, εφόσον οι τιμές του δείγματος ΙΤΑ δεν έχουν μεγάλη απόκλιση από τις τιμές του A 850 και στην πορεία των δοκιμών φαίνεται τα δύο αυτά δείγματα συγκριτικά μεταξύ τους να μοιάζουν, θεωρείται ότι για το δείγμα ΙΤΑ ισχύουν τα ίδια αποτελέσματα με το δείγμα A 850, σε σχέση με τη σύγκριση των τιμών από τη βιβλιογραφία. Το ίδιο ισχύει και για τα υπόλοιπα 3 δείγματα.

Για τις σπάνιες γαίες οι Ketris και Yudovich (23) έχουν υπολογίσει μέσω αναλύσεων ότι η περιεκτικότητα του Ce στον λιγνίτη φτάνει στα 22 ± 1 mg/kg, του La $10 \pm 0,5$ mg/kg και του Sc $4,1 \pm 0,2$ mg/kg (Πίνακας 15). Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με τον Πίνακα 14 φαίνεται ότι όλα τα δείγματα έχουν μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε σχέση με τις προτεινόμενες από τη βιβλιογραφία, άρα τα μέταλλα είναι εμπλουτισμένα στα δείγματα, με εξαίρεση το δείγμα A H₂O₂ όπου η περιεκτικότητα του Sc είναι μικρότερη από την προτεινόμενη (3,58 mg/kg). Σε σχέση με τις τέφρες που προέρχονται από λιγνίτη ανά τον κόσμο, το Ce μπορεί να φτάσει στα 120 ± 10 mg/kg, το La 61 ± 3 mg/kg και το Sc 23 ± 1 mg/kg (Πίνακας 15). Σύμφωνα με υπολογισμούς που έχουν πραγματοποιηθεί (2), εμπορικά εκμεταλλεύσιμη συγκέντρωση για τις σπάνιες γαίες έχει προταθεί μια μέση συγκέντρωση των 1000 mg/kg (cut-off grade), για γαιάνθρακες που φιλοξενούν κοιτάσματα σπάνιων γαιών. Σχετικά με τους γαιάνθρακες παγκοσμίως καθώς και τις ιπτάμενες τέφρες προτείνονται οι αντίστοιχες τιμές των 82,6 mg/kg και 485 mg/kg (26) (27), βέβαια οι τιμές αυτές δεν είναι αντιπροσωπευτικές και απόλυτα συγκρίσιμες με τα αποτελέσματα των δοκιμών της παρούσας εργασίας, διότι αναφέρεται σε μια μέση τιμή συγκεντρώσεων για όλες τις σπάνιες γαίες και αναγράφεται ενδεικτικά για την τάξη μεγέθους.

Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τα αποτελέσματα του Πίνακα 12 φαίνεται ότι οι περιεκτικότητες των μετάλλων στα δείγματα ΙΤΑ και A 850 είναι μεγαλύτερες από τις

τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, με αποτέλεσμα οι τέφρες αυτές να μπορούν να εξεταστούν ως δευτερογενείς πρώτες ύλες για τα μέταλλα που μελετήθηκαν.

3.5 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Εφόσον δεν είναι εφικτό να εξεταστούν με όλες τις τεχνικές όλα τα στοιχεία που αποτελούν την ομάδα των σπάνιων γαιών, επιλέχθηκαν 4 στοιχεία Ce, La, Sc, Li, αντιπροσωπευτικά της ομάδας των μετάλλων, για την εξέταση των δειγμάτων ως προς τις περιεκτικότητες και τον τρόπο εμφάνισής τους στις τέφρες, όπου το La και το Ce αντιπροσωπεύουν τις ελαφριές σπάνιες γαίες.

Πιο αναλυτικά, από τον ποσοτικό προσδιορισμό με ICP-MS φαίνεται ότι τα μέταλλα ενδιαφέροντος εμφανίζονται στα δείγματα που αναλύσαμε με μεγαλύτερες περιεκτικότητες να εμφανίζονται στα δείγματα ΙΤΑ και Α 850 (Πίνακας 12). Συγκρίνοντας τις τιμές της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων ΙΤΑ και Α 850, με τις τιμές που προέκυψαν από την χημική ανάλυση όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2, αλλά και με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μικροσκοπική ανάλυση και το EDS φαίνεται ότι οι τέφρες αυτές αποτελούνται κυρίως από άμορφο υλικό καθώς και αργιλοπυριτικές και λιθιούχες φάσεις. Από την σύγκριση των αναλύσεων στα δείγματα αυτά οι περιεκτικότητες του λιθίου που προκύπτουν από τον Πίνακα 12, θεωρείται ότι φιλοξενούνται στο άμορφο υλικό και τις λιθιούχες φάσεις ενώ των σπάνιων γαιών, εφόσον δεν εντοπίστηκαν με την ανάλυση XRD τα ορυκτά ραβδοφανής, γκογιαζίτης και ξενότιμο, θεωρείται ότι εμφανίζονται στο άμορφο υλικό και τις αργιλοπυριτικές φάσεις (12) (15) (28).

4. Συμπεράσματα

- Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν για το δείγμα ΙΤΑ ήταν 251 mg/kg Li, 151 mg/kg Ce, 71 mg/kg La και 24 mg/kg Sc, ενώ για το δείγμα Α 850 ήταν 223 mg/kg Li, 143 mg/kg Ce, 75 mg/kg La και 22 mg/kg Sc. Τα μέταλλα φαίνεται να είναι εμπλουτισμένα στα δείγματα σε σχέση με τον φλοιό της γης, τους γαιάνθρακες και τις τέφρες παγκοσμίως.
- Τα μέταλλα που μελετήθηκαν φαίνεται να μη συνδέονται με την οργανική φάση του δείγματος αφού κατά την απομάκρυνση, με H_2O_2 , του οργανικού μέρους του δεν παρατηρήθηκε έκπλυσή τους.
- Φαίνεται ότι δεν είναι πτητικά, καθώς δεν παρατηρείται μείωση στις περιεκτικότητες των τερφών υψηλής θερμοκρασίας και ιπτάμενη.
- Θεωρείται ότι τα μέταλλα μπορεί να φιλοξενούνται στο άμορφο μέρος της ιπτάμενης τέφρας, καθώς και σε λιθιούχες φάσεις, εντός των αργιλοπυριτικών φάσεων που εντοπίστηκαν.
- Κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση, τα μέταλλα La και Ce ανιχνεύθηκαν στο δείγμα ΙΤΑ, ενώ το Li δεν μπορεί να εντοπιστεί όπως έχει αναφερθεί. Με περισσότερη μελέτη θα ήταν πιθανό να εντοπιστούν και άλλα ορυκτά στα οποία θεωρείται ότι μπορούν να εμφανιστούν τα μέταλλα και να προσδιοριστεί καλύτερα ο τρόπος εμφάνισής τους.
- Η ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσε να εξεταστεί ως δευτερογενής πρώτη ύλη για την ανάκτηση σπάνιων γαιών και λιθίου, και η έρευνα για να μελετηθεί σε ποιες ακριβώς φάσεις εμφανίζονται τα μέταλλα θα συμβάλλει σημαντικά στον σχεδιασμό αποδοτικών διαδικασιών ανάκτησης. Η επίδραση με NaOH, το οποίο προσβάλλει τις υαλώδεις φάσεις, θα μπορούσε να εξεταστεί ως τρόπος ανάκτησης των μετάλλων από το άμορφο υλικό, στο οποίο μπορεί να θεωρηθεί ότι εμφανίζονται. Η έρευνα θα μπορούσε να συμπληρωθεί με περισσότερη μελέτη στο SEM ή ακόμη και γενικότερα άλλες σύγχρονες τεχνικές προσδιορισμού του τρόπου εμφάνισης (πχ Transmission electron microscopy), ή εφαρμόζοντας διαδοχικές ή επιλεκτικές εκχυλίσσεις.

Βιβλιογραφία

1. **Shifeng Dai, Deyi Ren, Chen-Lin Chou, Robert B. Finkelman, Vladimir V. Seredin, Yiping Zhou.** Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*. 2012, 94, σσ. 3-21.
2. **Vladimir V. Seredin, Shifeng Dai.** Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*. 2012, 94, σσ. 67-93.
3. **Επιτροπή Ενέργειας, Ακαδημίας Αθηνών.** Απολιγνιτοποίηση της Ελλάδας: Διαχείριση της μεταλιγνιτικής εποχής, Απόψεις και Θέσεις της Επιτροπής Ενέργειας της Ακαδημίας Αθηνών. [Δελτίο Τύπου] Αθήνα, 19 Μαΐου 2020.
4. *Major element composition controls rare earth element solubility during leaching of coal fly ash and coal by-products.* **Andrew Middletona, Heileen Hsu-Kim & Dan M. Park, Yongqin Jiao.** Duke University, Department of Civil & Environmental Engineering, Box 90287, Durham, NC 27708, USA & Physical and Life Sciences Directorate, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA : s.n., July 2020, *International Journal of Coal Geology*, Τόμ. 227.
5. **Jianhua Zou, Longfei Cheng, Yuanchen Guo, Zhengcheng Wang, Heming Tian, Tian Li.** Mineralogical and Geochemical Characteristics of Lithium and Rare Earth Elements in High-Sulfur Coal from the Donggou Mine, Chongqing, Southwestern China. *Minerals*. 2020, Τόμ. 10, 627.
6. **Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, Γενική Γραμματεία Φυσικού Περιβάλλοντος και Υδάτων.** Κυκλική οικονομία, το νέο σχέδιο δράσης της Ελλάδας. Αθήνα : s.n., Μάρτιος 2021.
7. **Shenjun Qin, Cunliang Zhao, Yanheng Li, Yong Zhang.** Review of coal as a promising source of lithium. *Int. J. Oi, Gas and Coal Technology*. 9, 2015, Τόμ. 2.
8. **Shunsuke Kashiwakura, Yuichi Kumagai, Hiroshi Kubo, Kazuaki Wagatsuma.** Dissolution of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Particles in a Dilute H₂SO₄ Solvent . *Open Journal of Physical Chemistry*. 2013.
9. **Cambridge Econometrics, Trinomics, and ICF.** *Impacts of circular economy policies on the labour market, Final Report.* Brussels : European Commission, May 2018.
10. **Carlito Baltazar Tebelin, Jessica Dallas, Sophia Casanova, Timothy Pelech, Ghislain Bournival, Serkan Saydam, Ismet Canbulat.** Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives. *Minerals Engineering* . 193, In progress, March 2023.
11. **Carlito Baltazar Tabelin, Jessica Dallas, Sophia Casanova , Timothy Pelech , Ghislain Bournival , Serkan Saydam , Ismet Canbulat.** *Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining..* Sydney : School of Minerals and Energy Resources Engineering, University of New South Wales, 2021.
12. **Fei Xu, Shenjun Qin, Shenyong Li, Jinxi Wang, De'e Qi, Qingfeng Lu, Jingkai Xing.** Distribution, occurrence mode, and extraction potential of critical elements in coal ashes of the Chongqing Power Plant. *Journal of Cleaner Production*. 2022, Τόμ. 342.
13. **Lun Wu, Liqiang Ma, Gen Huang, Jihui Li and Hongxiang Xu.** Distribution and Speciation of Rare Earth Elements in Coal Fly Ash from the Qianxi Power Plant, Guizhou Province, Southwest China. *Minerals*. 12, 2022.

14. **V.Balaram.** Focused paper. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers, Volume 10, Issue 4, Focus paper.* Beijing : China University of Geosciences, Peking University, 2019.
15. **Jianhua Zou, Hongyu Chen, Lei Zhao, Xinghua Wang, Hang Li, Tian Li, Hui Wang.** Enrichment of critical elements (Li-Ga-Nb-Ta-REE-Y) in the coals and host rocks from the Daping Mine, Yudongnan Coalfield, SW China. *Ore Geology Reviews* . January 2023, Τόμ. 152, 105245.
16. www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/energeiaka-orykta#page. www.orykta.gr. [Ηλεκτρονικό]
17. **Κρομμύδας, Τάσος.** *Ο Αιγνίτης στο Ελληνικό Ενεργειακό Σύστημα.* Θεσσαλονίκη : Ιδρύματος Χάινριχ Μπελ Ελλάδας, 2015.
18. **I., Κονσολάκης Μιχαήλ.** *Γενική Χημεία Θεωρία και Εφαρμογές.* Χανιά : Εκδόσεις Αένας, 2012.
19. **Φανή, Γιάνναρη.** *Μεταπτυχιακή Διατριβή: Ο Αιγνίτης ως πηγή μετάλλων υψηλής τεχνολογίας. Τρόποι εμφάνισης και ανάκτηση λιθίου (Li) και λανθανίου (La).* Χανιά : s.n., 2021.
20. **Swapp, Susan.** “*Scanning Electron Microscopy*”. s.l. : University of Wyoming.
21. **Ανθεμίδης Αριστείδης, Ζαχαριάδης Γεώργιος, Θεμελής Γ. Δημήτρης, Οικονόμου Α., Στράτης Ιωάννης.** *Ενόργανη Χημική Ανάλυση II.* Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Ζήτη, 2004.
22. **11. Παπαδογιάννης Ιωάννης Ν., Σαμανίδου Βικτώρια Φ.** *Ενόργανη Χημική Ανάλυση.* Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Πήγασος, 2001.
23. **Ketris, M.P. και Yudovich.** Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology.* 78, 2009, 2.
24. **X., Ιορδανίδης Ανδρέας.** *Αιωρούμενα σωματίδια στην περιοχή της Κοζάνης.* Κοζάνη : Τμήμα Γεωτεχνολογίας και Περιβάλλοντος ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, 2007.
25. **Center, National Minerals Information.** *Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey.* Reston, VA : U.S. Geological Survey, 2018.
26. **Cris Reven L. Gibaga, Jessie O. Samaniego, Alexandria M. Tanciongco, Rico Neil M. Quierrez, Mariel O. Montano, John Henry C. Gervasio, Rachelle Clie G. Reyes, Monica Joyce V. Peralta.** The rare earth element (REE) potential of the Philippines . *Journal of Geochemical Exploration* . 2022, Τόμ. 242, 107082.
27. **Shifeng Daia, Robert B. Finkelman.** Coal as a promising source of critical elements: Progress and future. *International Journal of Coal Geology.* 2018, 186, σσ. 155-164.
28. **Pengpeng Hu, Xinjuan Hou, Jianbo Zhang, Shaopeng Li, Hao Wu, Anne Juul Damo, Huiquan Li, Qisheng Wu, Xinguo Xi.** *International Journal of Coal Geology, Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash.* s.l. : Science Direct, 2018.
30. **V.Balaram.** Focused paper. *Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact.* Beijing : China University of Geosciences, Peking University, 2019.
31. **Gordon B. Haxel, James B. Hedrick, and Greta J. Orris.** *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology.* U.S. : U.S. Geological Survey, 2005. Fact Sheet 087-02.
32. **Cordier, Daniel J.** *Mineral Commodity Summaries.* U.S. : U.S. Geological Survey , 2022.

33. Near-zero-waste processing of low-grade, complex primary ores and secondary raw materials in Europe: technology development trends. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 160, 2020, Volume 160.
34. Dorota - Czarna -Juszkiewicz, Justyna Cader, Magdalena Wdowin. Review: From coal ashes to solid sorbents for hydrogen storage. *Journal of Cleaner Production*. 2020.
35. Pan, Guoqiang WuTao WangGan ChenZhoujie ShenWei-Ping. “*Coal fly ash activated by NaOH roasting: Rare earth elements recovery and harmful trace elements migration*”. Beijing, Yinchuan China : Ministry of Education, North China Electric Power University, North Minzu University, 2022.
36. Κανελλόπουλος., Δρ Χ. Πρακτικός οδηγός αποτίμησης ακτινοδιαγραμμάτων με χρήση του προγράμματος EVA της Bruker. . s.l. : Πανεπιστήμιο Πατρών-Τμήμα Γεωλογίας-Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών.
37. Ανθεμίδης Αριστείδης, Ζαχαριάδης Γεώργιος, Θεμελής Γ. Δημήτρης, Οικονόμου Α., Στράτης Ιωάννης. *Ενόργανη Χημική Ανάλυση II*. s.l. : Εκδόσεις Ζήτη, 2004.
38. Shifeng Dai, Lei Zhap, Suping Peng, Chen-Lin Chou, Xibo Wang, Yong Zhang, Dan Li, Yingying Sun. Abundances and distribution of minerals and elements in high alumina coal fly ash from Hungary power plant Inner Mongolia china . *International Journal of Coal Geology*. 2010.

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Συσκευή XRD και δειγματοφορείς	18
Εικόνα 2. Συσκευή XRF και δειγματοφορείς	19
Εικόνα 3. Διάταξη του SEM	21
Εικόνα 4. Νομός Φλώρινας, Θέση λιγνιτωρυχείων στην περιοχή της Αχλάδας	24
Εικόνα 5. Προετοιμασία ναλωδών τηγμάτων για το XRF.....	26
Εικόνα 6. Επιγραφωμένα δείγματα στον δειγματοφορέα	27
Εικόνα 7. Γενική μορφολογία δείγματος ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode	32
Εικόνα 8. Σωματίδια τέφρας του δείγματος ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode	33
Εικόνα 9. Σωματίδια τέφρας του δείγματος ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode	34
Εικόνα 10. Γενική μορφολογία δείγματος Α 850, μικροφωτογραφία BSE mode	36
Εικόνα 11. Σωματίδιο τέφρας του δείγματος Α 850, μικροφωτογραφία BSE mode	37
Εικόνα 12. Σωματίδιο τέφρας Α H ₂ O ₂ , μικροφωτογραφία BSE mode.....	39
Εικόνα 13. Σωματίδιο τέφρας Α LTA, μικροφωτογραφία BSE mode	42
Εικόνα 14. Σωματίδια τέφρας Α LTA, μικροφωτογραφία BSE mode	43

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1. Μοντέλο κυκλικής οικονομίας	7
Σχήμα 2. Προτεραιοποίηση ομάδων προϊόντων, για την εφαρμογή κυκλικής οικονομίας	8
Σχήμα 3. Οδικός χάρτης του νέου σχεδίου δράσης	9
Σχήμα 4. Παγκόσμια κατανομή κοιτασμάτων και ορυχείων σπάνιων γαιών	11
Σχήμα 5. Χρήσεις των σπάνιων γαιών σε διαφορετικές τεχνολογίες	12
Σχήμα 6. Παγκόσμιες φυσικές πηγές λιθίου, τύπος και παραγωγή πόρων για το 2019.....	13
Σχήμα 7. Παραγωγή σποδούμενου στην Αυστραλία για τα έτη 2015-2018 και εκτίμηση έως το 2021	14
Σχήμα 8. Διαγράμματα ροής διεργασιών ανακύκλωσης μπαταριών με χρήση πυρομεταλλουργίας, υδρομεταλλουργίας και υβριδικών διεργασιών	14
Σχήμα 9. Χρήσεις Λιθίου.....	15
Σχήμα 10. Περιβάλλον σχηματισμού γαιανθράκων	16
Σχήμα 11. Αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα	16
Σχήμα 12. Φάσμα ανάλυσης EDS φωτεινού κόκκου πλούσιου σε La, Nd, Ce στο δείγμα ΙΤΑ, μικροφωτογραφία BSE mode	35
Σχήμα 13. Ανάλυση EDS στο δείγμα A 850, μικροφωτογραφία BSE mode	38
Σχήμα 14. Ανάλυση EDS στο δείγμα A H ₂ O ₂ , μικροφωτογραφία BSE mode	40
Σχήμα 15. Ανάλυση EDS στο δείγμα A H ₂ O ₂ , μικροφωτογραφία BSE mode	41

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης και το ποσοστό (%) για τις τέφρες που μελετήθηκαν	29
Πίνακας 2. Χημική ανάλυση δειγμάτων Ιπτάμενης Τέφρας και Τέφρας στους 850°	31
Πίνακας 3. Χημική σύσταση της τέφρας στην Εικόνα 7.	33
Πίνακας 4. Μέσος όρος (v=2), χημικής σύστασης της τέφρας στην Εικόνα 9.	34
Πίνακας 5. Χημική σύσταση του δείγματος ΙΤΑ στην εικόνα λήψης του φάσματος.....	36
Πίνακας 6. Χημική σύσταση της τέφρας στην Εικόνα 11	37
Πίνακας 7. Χημική σύσταση του δείγματος Α 850 στην εικόνα λήψης του φάσματος.....	39
Πίνακας 8. Χημική σύσταση της τέφρας στην Εικόνα 12	40
Πίνακας 9. Χημική σύσταση του δείγματος Α H ₂ O ₂ στην εικόνα λήψης του φάσματος (Σχήμα 14)	41
Πίνακας 10. Χημική σύσταση του δείγματος Α H ₂ O ₂ στην εικόνα λήψης του φάσματος (Σχήμα 17)	42
Πίνακας 11. Μέσος όρος (v=2) χημικής σύστασης της Εικόνας 14.	43
Πίνακας 12. Περιεκτικότητες (mg/kg) σε Li, Ce, La, Sc των τεφρών που μελετήθηκαν	45
Πίνακας 13. Ποσοστό (%) Υπολείμματος τέφρας στα δείγματα μετά την ένωση.....	45
Πίνακας 14. Περιεκτικότητες (mg/kg) σε Li, Ce, La, Sc του λιγνίτη από αναγωγή των τιμών που μετρήθηκαν για τις αντίστοιχες τέφρες.....	46
Πίνακας 15 Περιεκτικότητες των μετάλλων παγκοσμίως	46