

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΑΛΜΥΡΟΥ (Ν. ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ)

Μπουζίνος Α.¹, Χρηστάνης Κ.¹ και Βαλσαμής-Jones Ε.²

¹ Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265.00 Πάτρα, a.mrouzinos@upatras.gr, christan@upatras.gr

² Department of Mineralogy, Natural History Museum, Cromwell Road, SW7 5BD Λονδίνο, evj@nhm.ac.uk

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η γεωχημική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Αλμυρού, καθώς και ο καθορισμός του τρόπου σύνδεσης των στοιχείων στους διαφορετικούς λιθότυπους με χρήση της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R. Σε 6 δείγματα ξυλιτικού λιθότυπου (Δυτικός τομέας) και 6 δείγματα matrix λιθότυπου (Ανατολικός τομέας) προσδιορίστηκαν 55 στοιχεία με τη μέθοδο φασματομετρίας μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-MS). Από τα αποτελέσματα προέκυψε, ότι στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα τα στοιχεία Se, As, Bi, U, Mo, Ga, Sb και Te εμφανίζουν αυξημένες περιεκτικότητες ως προς αυτές του φλοιού της Γης, ενώ ο λιγνίτης του Ανατολικού τομέα είναι εμπλουτισμένος στα στοιχεία Se, As, U, Sb, Mo, Ga, Te, Cd και Ge. Τα στοιχεία Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (εκτός Lu), Th, Ti, Y και Zr εμφανίζουν ισχυρή αργιλοπυριτική σύνδεση, ενώ τα Ba, Cs, Ga, Li, P, Sc, Sn, Sr, U και Zn παρουσιάζουν ασθενέστερη σύνδεση στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα. Αντίστοιχα, στο λιγνίτη του Ανατολικού τομέα, κυρίως αργιλοπυριτική σύνδεση παρουσιάζουν τα στοιχεία Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn και Zr, ενώ τα Cr, Ge, Li, Mn, P, Sc, Th, Te, Tl, U και V έχουν ασθενέστερη σύνδεση. Τα στοιχεία As, Co, Cu, Ge, Ni και Se εμφανίζουν μικτή σύνδεση (οργανική και θειούχα) στους λιγνίτες του Αλμυρού. Τα ιχνοστοιχεία Sb, Te, Tl και V συνδέονται με το οργανικό μέρος στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα, ενώ στο λιγνίτη του Ανατολικού τομέα οργανική σύνδεση εμφανίζει ο κασσίτερος.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

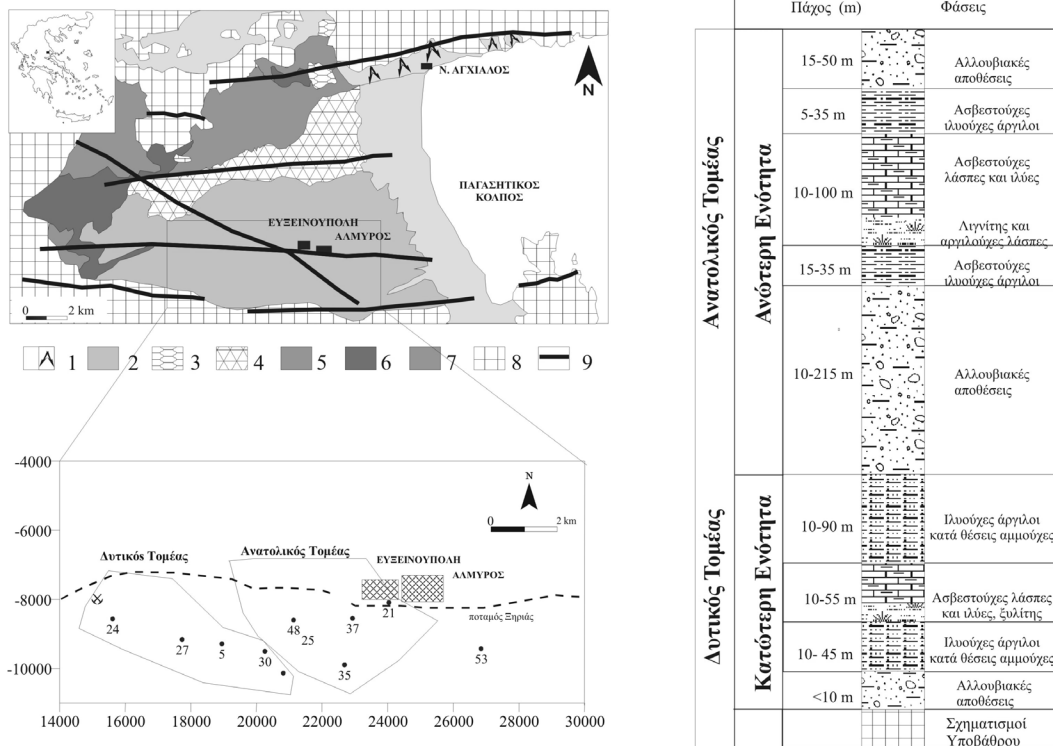
Η στοιχειακή σύσταση των λιγνιτών αποτελεί από πολλές πλευρές μια καθοριστική παράμετρο, γιατί είναι δυνατόν να αντληθούν πληροφορίες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τον καθορισμό του περιβάλλοντος σχηματισμού τους, όσο και κατά το στάδιο αξιοποίησης και χρήσης τους. Χαρακτηριστικά περιβάλλοντα διακρίνονται είτε από την παρουσία είτε από τη διαφορετική συγκέντρωση στοιχείων, τα οποία είναι δυνατόν να δείχνουν χημική συγγένεια με το οργανικό ή/και με το ανόργανο μέρος των λιγνιτών (Raask, 1985, Swaine and Goodarzi, 1995). Σύμφωνα με τον Swaine (2000) ιχνοστοιχεία όπως As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, B, Cl, F, Mn, Mo, Ni, Be, Cu, P, Th, U, V, Zn, Ba, Co, Sb, Sn και Tl εμφανίζουν ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Επιπλέον τα στοιχεία As, Be, Cd, Cl, Cr, Co, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Sb, Se και U θεωρούνται ως επικίνδυνοι ιχνορυπαντές για τη βιόσφαιρα.

Τα τελευταία χρόνια αρκετές ερευνητικές εργασίες έχουν εστιάσει στη μελέτη της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των λιγνιτών και γενικότερα για την εκτίμηση της συμπεριφοράς τους κατά την καύση (Foscolos et al. 1989, Filippidis et al. 1996, Georgakopoulos 2001, Georgakopoulos et al. 2002, Iordanidis 2002).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η γεωχημική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Αλμυρού. Αντικείμενο της εργασίας είναι ο καθορισμός του τρόπου σύνδεσης των στοιχείων που προέρχονται από διαφορετικούς λιθότυπους με χρήση της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R (Factor analysis).

2 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ – ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η περιηπειρωτική λεκάνη Αλμυρού εντοπίζεται στο Νομό Μαγνησίας, στο νοτιοανατολικό άκρο της ευρύτερης Θεσσαλικής λεκάνης και καταλαμβάνει έκταση περίπου 250 km². Κατά το χρονικό διάστημα 1987-92, το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) ερευνώντας για λιγνίτη στη Θεσσαλία εντόπισε ένα κοιτάσμα στο νότιο τμήμα της λεκάνης Αλμυρού. Σύμφωνα με τη μελέτη των Γιακκούπη και Αραπογιάννη (1997) το κοιτάσμα χωρίστηκε σε δύο τομείς, τον Δυτικό και τον Ανατολικό.



Σχήμα 1. Συνοπτικός σχηματικός γεωλογικός χάρτης της λεκάνης Αλμυρού (από Γαλανάκη 1997 τροποποιημένος) και σχηματική λιθολογική στήλη του λιγνιτικού κοιτάσματος. 1: Αλλουβιακές αποθέσεις, πλευρικά κορήματα, 2: Κροκαλοπαγή ασβεστολιθικής προέλευσης μέτριας συνεκτικότητας, 3: Βασαλτικές λάβες, 4: Κροκαλοπαγή και άργιλοι καστανέρυθρου χρώματος μέτριας συνεκτικότητας, 5: Λατυποπαγή συνεκτικά, αργιλοαμμούχα ιζημάτα και πάγκοι κροκαλολατυποπαγών, 6: Μάργες με λιγνιτικά στρώματα, 7: Κροκαλολατυποπαγή και αργιλοαμμούχα υλικά, 8: Προ-Νεογενές υπόβαθρο, 9: Ρήγμα.

Η γεωλογική δομή του προ-Νεογενούς υποβάθρου στην ευρύτερη περιοχή έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, όπως οι Μαρίνος κ.ά. (1957,1965), Κασικάτσος κ.ά. (1983,1986). Το υπόβαθρο και τα βόρεια και δυτικά περιθώρια της λεκάνης του Αλμυρού ανήκουν στην ισοπική ζώνη της Πελαγονικής, ενώ τα νότια περιθώρια ανήκουν στους σχηματισμούς της Υποπελαγονικής ζώνης (Σχ. 1). Οι Νεογενείς σχηματισμοί που διατρήθηκαν χωρίστηκαν σε δύο ενότητες. Η καθεμία χαρακτηρίζει έναν ιζηματολογικό κύκλο. Τα ιζήματα που πληρούν τη λεκάνη έχουν αποτεθεί σε αλλουβιακά, λιμνοδελταϊκά, λιμνοτελματικά και λιμναία περιβάλλοντα. Η κατώτερη ενότητα εντοπίζεται κυρίως στο Δυτικό τομέα, ενώ η ανώτερη εμφανίζεται κυρίως στον Ανατολικό τομέα (Σχ.1). Τα λιγνιτικά στρώματα εντοπίζονται στη βάση των λιμνοτελματικών σχηματισμών και εναλλάσσονται συνήθως με ασβετούχες και αργιλούχες λάσπες και ασβετούχες ιλύες. Οι λιγνίτες του Δυτικού τομέα είναι κυρίως του ξυλιτικού λιθότυπου, ενώ του Ανατολικού τομέα είναι του matrix λιθότυπου.

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Από τους πυρήνες που διέθετε το Ι.Γ.Μ.Ε. επιλέχθηκαν συνολικά 6 δείγματα από 4 γεωτρήσεις του Δυτικού τομέα (#591, #2449, #2456, #2777, #2778, #30100) και 6 δείγματα από 6 γεωτρήσεις του Ανατολικού τομέα (#2145, #2559, #35106, #37125, #48219, #53247), τα οποία αντιπροσωπεύουν και τους δύο τομείς του κοιτάσματος (Σχ.1). Τα δείγματα των λιγνιτών αρχικά ξηράθηκαν, κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκου $\varnothing < 250 \mu\text{m}$ και στη συνέχεια ομογενοποιήθηκαν. Στην συνέχεια προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα της τέφρας με βάση τα ASTM D3174-93. Επιπλέον, για τους προσδιορισμούς των περιεκτικότητων του οργανικού άνθρακα, του πηκτικού και ανόργανου θείου χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής C-H-N-S EAGER 200 της Carlo Erba, του Εργαστήριου Ενόργανης Ανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Για τον ορθό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασής τους, το στάδιο της διάσπασης των δειγμάτων λιγνίτη είναι μέγιστης σημασίας. Οι διασπάσεις πραγματοποιήθηκαν με την επίδραση διαφόρων οξέων, σε αυτόκλειστα θερμαινόμενα δοχεία, έτσι ώστε να διαλυθεί πλήρως τόσο το οργανικό υλικό, όσο και το ανόργανο τμήμα του δείγματος. Σε ειδικά δοχεία Teflon τοποθετήθηκαν αρχικά 0,2 g δείγματος κονιοποιημένου υλικού, στη συνέχεια 10 ml πυκνού HNO_3 (69-70%) και 1 ml πυκνού HF (48-52%). Η διάσπαση των δειγμάτων έγινε με φούρνο μικροκυμάτων MARS5 της εταιρίας CEM και πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: α) 200 psi 180°C, ramp 3,3 min, hold 2 min και β) 600 psi 250°C, ramp 3,3 min, hold 15 min. Μετά την ολοκλήρωση των διασπάσεων προέκυψαν διαυγή διαλύματα που αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 25 ml περιεκτικότητας 40% HNO_3 . Τα στοιχεία Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ba, Cr, Mn, P, Sr, Ti, V, Zn και Zr προσδιορίστηκαν στα παραπάνω διαλύματα με φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry). Τα στοιχεία As, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, Y και Yb προσδιορίστηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-MS) με φασματόμετρο VG Plasma Quad3. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Τμήματος Ορυκτολογίας του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Προσεγγιστική και Άμεση Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και της άμεσης ανάλυσης δίνονται συνοπτικά στον πίνακα 1. Η περιεκτικότητα της τέφρας επί ξηρού στα δείγματα του Δυτικού τομέα κυμαίνεται από 8,0 έως 16,80%, ενώ στα δείγματα του Ανατολικού τομέα κυμαίνεται από 12,40% έως 35,60%.

Η περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα (επί ξηρού και άνευ τέφρας) τόσο στα δείγματα του Δυτικού όσο και σε αυτά του Ανατολικού τομέα κυμαίνεται από 55% έως 62%. Αντίστοιχα, η περιεκτικότητα του πηκτικού θείου στα δείγματα του Δυτικού τομέα είναι από 1,30% έως 4,40%, ενώ στα δείγματα του Ανατολικού τομέα φθάνει μέχρι 1,30%. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του θείου στην τέφρα κυμαίνεται από 0,40% έως 1,60% στα δείγματα του Δυτικού τομέα, ενώ στα δείγματα του Ανατολικού τομέα κυμαίνεται από 0,80% έως 2,90%.

4.2 Στοιχειακή Ανάλυση

Τα στοιχεία, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους διακρίνονται σε **κύρια** (>1.000 mg/kg), **δευτερεύοντα** (100-1.000 mg/kg) και **ιχνοστοιχεία** (<100 mg/kg). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στους πίνακες 1 και 2.

Στα δείγματα του Δυτικού τομέα οι περιεκτικότητες των κυρίων στοιχείων κυμαίνονται ως εξής: Al (0,15-0,61%), Ca (1,60-4,40%), Fe (0,74-2,41%), Mg (0,16-0,3%), K (0,04-0,23%) και Na (0,02-0,12%). Ανάλογα, για τον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα, οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων κυμαίνονται ως εξής: Al (0,16-1,70%), Ca (3,10-5,60%), Fe (0,2-4,15%), Mg (0,24-0,63%), K (0,45-0,06%) και Na (0,03-0,07%).

Για τα δείγματα του Δυτικού τομέα τα δευτερεύοντα στοιχεία είναι τα: Ba (36-293 mg/kg), Ni (13-163 mg/kg), P (25-126 mg/kg), Sr (59-237 mg/kg), Ti (116-508 mg/kg) και V (24-156 mg/kg). Αντίστοιχα, τα ιχνοστοιχεία, των οποίων οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 10-100 mg/kg, είναι τα εξής: As, Bi, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mn, Mo, Rb, Se, U, Zn, Zr, ενώ αυτά που παρουσιάζουν τιμές <10

mg/kg, είναι: Be, Ce, Cs, Dy, Er, Ga, Gd, Hf, La, Li, Mn, Nb, Nd, Pb, Pr, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, Y, Yb. Αντίστοιχα, για τα δείγματα του Ανατολικού τομέα τα δευτερεύοντα στοιχεία είναι τα Ba (55-201 mg/kg), Cr (28-351 mg/kg), P (129-885 mg/kg), Sr (129-295 mg/kg), Ti (179-1341 mg/kg) και V (48-211 mg/kg). Ακολουθούν τα στοιχεία που οι περιεκτικότητες κυμαίνονται μεταξύ 10 – 100 mg/kg και τα οποία είναι: As, Ce, Cu, Ga, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Se, U, Zn, Zr, ενώ κάτω από 10 mg/kg παρουσιάζονται τα Be, Bi, Cd, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pb, Pr, Sb, Sc, Sn, Ta, Te, Th, Tl, Tm, Y και Yb.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα προσεγγιστικής και άμεσης ανάλυσης και συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων των λιγνιτών του Αλμυρού (Μ.Τ.: Μέγιστη τιμή, Ε.Τ. Ελάχιστη τιμή, Μ.Ο.: Μέσος όρος, n= αριθμός δειγμάτων).

	Δυτικός Τομέας (n=6)			Ανατολικός τομέας (n=6)		
	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.
Τέφρα (%)	16,80	8,00	12,38	35,60	12,40	21,47
C _{org} (%)	61,80	59,10	60,59	61,90	55,10	58,41
S _{ππ} (%)	4,40	1,30	2,46	1,30	0,00	0,60
S _{τεφ} (%)	1,60	0,40	1,08	2,90	0,80	1,80
Al (%) ^(α)	0,61	0,15	0,47	1,70	0,16	0,70
Ca (%) ^(α)	4,40	1,60	2,50	5,60	3,10	4,18
Fe (%) ^(α)	2,41	0,74	1,40	4,15	0,20	1,14
Mg (%) ^(α)	0,30	0,16	0,24	0,63	0,24	0,39
K (%) ^(α)	0,23	0,04	0,14	0,45	0,06	0,21
Na (%) ^(α)	0,12	0,02	0,06	0,07	0,03	0,06

Οι μέσες περιεκτικότητες των παραπάνω στοιχείων σε όλα τα δείγματα (βλ. πίν. 2) βρίσκονται μέσα στα όρια των τιμών που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία για τους γαιάνθρακες απ' όλον τον κόσμο (Clarke & Sloss 1992). Στα δείγματα του Δυτικού τομέα παρατηρούνται ελαφρά αυξημένες περιεκτικότητες στο Bi και το Mo, ενώ στο Ανατολικό τομέα εμφανίζονται στα στοιχεία Ta, U και V. Κατά ανάλογο τρόπο στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα τα στοιχεία Se, As, Bi, U, Mo, Ga, Sb και Te εμφανίζουν αυξημένες περιεκτικότητες ως προς αυτές του φλοιού της Γης, ενώ ο λιγνίτης του Ανατολικού τομέα είναι εμπλουτισμένος στα στοιχεία Se (x183), As (x27), U (x15), Sb (x8), Mo και Ga (x6,7), Te (x5,4), καθώς και στα Cd και Ge (x2).

4.3 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μια από τις μεθόδους πολυμεταβλητής ανάλυσης, η ανάλυση παραγόντων (factor analysis). Οι παράγοντες που προκύπτουν, συγκροτούνται από μεταβλητές που σχετίζονται μεταξύ τους και καθένας από αυτούς εκφράζει μια συγκεκριμένη γεωχημική διεργασία. Η παραγοντική ανάλυση εφαρμόστηκε σύμφωνα με τα στάδια ανάλυσης που αναφέρονται από τον Davis (1986).

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε πίνακας, ο οποίος περιλαμβάνει τις περιεκτικότητες τέφρας επί ξηρού, οργανικού άνθρακα (C_{org}), πτητικού θείου (S_{ππ}), θείου στην τέφρα (S_{τεφ}), καθώς και τις περιεκτικότητες 55 στοιχείων που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ICP-OES/MS σε 6 δείγματα «ως έχει» από κάθε τομέα. Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας αντικατοπτρίζουν τη χημική σύσταση των δειγμάτων που έχουν αναλυθεί με τη μέθοδο ICP-OES/MS. Τα συνοπτικά αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης παρατίθενται στον πίνακα 3.

4.3.1. Δυτικός Τομέας

Για τα δείγματα ξυλιτικού λιθότυπου του Δυτικού τομέα, το μοντέλο της παραγοντικής ανάλυσης που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια εφαρμογής αυτής της μεθόδου και δίνει τις περισσότερες πληροφορίες περιλαμβάνει 4 παράγοντες και καλύπτει το 95% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών.

Πίνακας 2. Σύσταση λιγνιτών Αλμυρού (περιεκτικότητες σε mg/kg, όπου δεν δίνονται αλλιώς, ^(α): Προσδιορισμός μέσω ICP-OES, τα υπόλοιπα μέσω ICP-MS, ^(β): τιμές από Clarke and Sloss (1992), Μ.Τ.: Μέγιστη τιμή, Ε.Τ. Ελάχιστη τιμή, Μ.Ο.: Μέσος όρος, Σ.Ε.: μέσος συντελεστής εμπλουτισμού, n= αριθμός δειγμάτων, κοα: κάτω από το όριο ανίχνευσης).

	Δυτικός Τομέας (n=6)				Ανατολικός Τομέας (n=6)				Φλοιός	Γαϊάν/κες
	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.	Σ.Ε.	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.	Σ.Ε.		
As	52,11	3,49	22,66	22,66	87,72	3,28	27,59	27,59	1,00	0,5-80
Ba ^(α)	292,94	35,91	156,50	0,37	201,16	55,41	123,22	0,29	425,00	20-1000
Be	0,60	0,17	0,38	0,13	0,83	0,09	0,47	0,16	3,00	0,1-15
Bi	11,02	0,01	1,86	9,28	0,10	0,03	0,04	0,22	0,20	<0,1
Cd	κοα	κοα	κοα	0,00	0,80	0,03	0,41	2,06	0,20	0,1-3
Ce	6,34	0,98	4,46	0,07	17,13	5,28	9,53	0,16	60,00	2-70
Co	13,59	1,97	5,40	0,22	7,35	2,28	3,81	0,15	25,00	0,5-30
Cr ^(α)	72,32	33,45	57,15	0,57	350,94	28,64	136,03	1,36	100,00	0,5-60
Cs	1,03	0,24	0,60	0,20	1,98	0,30	0,85	0,28	3,00	0,3-5
Cu	14,25	4,11	7,93	0,14	22,09	3,75	10,06	0,18	55,00	0,5-50
Dy	0,51	0,08	0,40	0,13	1,43	0,39	0,76	0,25	3,00	0,5-4
Er	0,28	0,04	0,22	0,07	0,84	0,21	0,43	0,14	3,00	0,5-3
Eu	0,11	0,08	0,10	0,03	0,35	0,08	0,17	0,06	2,90	0,1-2
Ga	13,86	2,43	7,85	6,54	12,97	3,00	8,07	6,73	1,20	1-20
Gd	0,59	0,08	0,45	0,03	1,59	0,46	0,87	0,06	15,00	0,4-4
Ge	17,37	1,84	4,85	3,24	6,43	0,67	3,19	2,13	1,50	0,5-50
Hf	0,24	0,06	0,18	0,12	0,73	0,20	0,37	0,25	1,50	0,4-5
Ho	0,06	0,04	0,05	0,02	0,23	0,04	0,10	0,03	3,00	0,1-2
La	3,12	0,47	2,29	0,08	9,03	2,75	4,82	0,16	30,00	1-40
Li	7,49	0,57	4,29	0,21	21,49	1,41	9,17	0,46	20,00	1-80
Lu	0,03	0,00	0,01	0,02	0,10	0,01	0,05	0,10	0,50	0,03-1
Mn ^(α)	29,30	9,82	19,83	0,02	94,44	25,81	58,95	0,06	950,00	5-300
Mo	15,52	4,60	11,99	7,99	15,05	2,81	10,04	6,69	1,50	0,1-10
Nb	1,69	1,04	1,35	0,07	3,14	1,20	2,05	0,10	20,00	1-20
Nd	3,03	0,48	2,22	0,08	8,05	2,49	4,48	0,16	28,00	3-30
Ni	162,90	12,50	49,87	0,66	44,12	6,06	23,43	0,31	75,00	0,5-50
P ^(α)	125,66	25,50	78,66	0,08	885,36	129,45	387,29	0,39	1000,00	10-3000
Pb	2,19	0,58	1,76	0,14	7,41	0,98	3,40	0,26	13,00	2-80
Pr	0,75	0,09	0,54	0,07	2,07	0,61	1,12	0,14	8,20	1-10
Rb	10,66	2,01	6,38	0,07	17,81	3,14	8,63	0,10	90,00	2-50
Sb	3,57	0,31	1,03	5,16	2,84	0,19	1,64	8,20	0,20	0,05-10
Sc ^(α)	2,32	0,60	1,65	0,07	3,85	0,09	2,09	0,09	22,00	0,05-10
Se	15,76	2,35	6,83	136,57	18,31	3,06	9,14	182,82	0,05	1-10
Sm	0,61	0,07	0,44	0,07	1,59	0,46	0,88	0,14	6,00	0,5-10
Sn	1,38	1,05	0,62	0,31	2,23	1,44	1,71	0,85	2,00	1-10
Sr	237,04	59,10	142,77	0,38	294,74	129,51	194,17	0,52	375,00	15-500
Ta	1,31	1,31	1,31	0,65	2,04	2,04	2,04	1,02	2,00	0,1-10
Tb	0,05	0,04	0,05	0,05	0,22	0,03	0,10	0,11	0,90	0,1-1
Te	0,06	0,02	0,04	4,35	0,08	0,04	0,05	5,42	0,01	<0,1
Th	1,07	0,20	0,77	0,11	3,32	0,10	1,31	0,18	7,20	0,5-10
Ti ^(α)	508,08	116,34	386,60	0,09	1341,24	179,75	626,58	0,14	4400,00	10-2000
Tl	0,25	0,10	0,15	0,80	0,80	0,09	0,37	1,97	0,19	<1
Tm	0,03	0,00	0,01	0,02	0,10	0,01	0,05	0,10	0,50	<0,1
U	37,62	6,34	17,41	9,67	47,09	6,63	26,77	14,87	1,80	0,5-10
V	156,04	24,63	60,44	0,45	210,94	47,57	133,96	0,99	135,00	2-100
Y	2,59	0,58	2,03	0,06	7,92	1,67	3,90	0,12	33,00	2-50
Yb	0,27	0,04	0,21	0,06	0,76	0,17	0,38	0,11	3,40	0,3-3
Zn ^(α)	22,73	11,14	17,00	0,24	16,61	4,22	10,41	0,15	70,00	5-300
Zr ^(α)	10,92	4,74	8,82	0,05	24,05	1,60	12,07	0,07	165,00	5-200

Ο πρώτος παράγοντας (F_Δ-1) εκφράζει το 46,3% των δεδομένων και είναι διπολικός. Στο θετικό πόλο εμφανίζονται η τέφρα (0,52) και τα κύρια στοιχεία Al (0,75) και K (0,53) και μαζί τους ομαδοποιούνται και αρκετά δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Τα στοιχεία Hf, Pb, Th, Y, Zr και REE (εκτός του Lu) εμφανίζουν υψηλές παραγοντικές φορτίσεις (>0,8) και ακολουθούν τα Nb, Ti και Sc

με μέτρια παραγοντικά φορτία (0,6-0,8), ενώ τα στοιχεία Ba, Be, Cs, Ga, Rb και Sr παρουσιάζουν χαμηλές τιμές (0,4-0,6). Ο αρνητικός πόλος εκφράζεται από το πτητικό θείο (-0,64), τον οργανικό άνθρακα (-0,40) και τα στοιχεία Co, Cu, Ge, Ni, Sb, Se, Te, Tl και V (<-0,8) που εμφανίζουν υψηλά παραγοντικά φορτία και ακολουθούν με χαμηλότερα παραγοντικά φορτία το As (-0,47) και το Cr (-0,40). Ο δεύτερος παράγοντας (**F_{Δ-2}**) εκφράζει το 19,2% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και είναι διπολικός. Στο θετικό πόλο εμφανίζεται ξανά η τέφρα (0,67) με υψηλότερο παραγοντικό φορτίο και τα κύρια στοιχεία Al (0,52), K (0,75) και Na (0,83). Επιπλέον υψηλές παραγοντικές φορτίσεις (>0,7) παρουσιάζουν τα στοιχεία Be, Mn, Rb και Zn, μέτριες (0,5-0,7) εμφανίζουν τα στοιχεία Ba, Li, Sc, Sn και U, ενώ χαμηλές παραγοντικές φορτίσεις (0,4-0,5) τα στοιχεία P, Pb, Sr, Ti, Y, Dy, Ho, Er και Yb. Στον αρνητικό πόλο, υψηλές παραγοντικές φορτίσεις παρουσιάζει ο οργανικός άνθρακας (-0,76).

Στους δύο θετικούς πόλους των παραπάνω παραγόντων παρατηρείται διαφοροποίηση ως προς την κατανομή των παραγοντικών φορτίων των στοιχείων. Στον πρώτο F_{Δ-1} (+) κυριαρχεί το Al και ακολουθεί το K, το οποίο πιθανά χαρακτηρίζει κυρίως την παρουσία των αργιλικών στα δείγματα, ενώ στον άλλο πόλο F_{Δ-2} (+) κυριαρχούν το K, το Na και ακολουθεί το Al, που πιθανά να υποδηλώνει την παρουσία αργιλοπυριτικών ορυκτών, που προέρχονται από άλλη πηγή τροφοδοσίας.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα παραγοντικής ανάλυσης και τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στους λιγνίτες Αλμυρού

Παράγοντες	Πόλος	Δυτικός Τομέας	Τρόπος Σύνδεσης		Ανατολικός Τομέας
		(Ξυλιτικός λιθότυπος)			(Matrix λιθότυπος)
F₁	+	Αργιλοπυριτική	Τέφρα, Al, K, Hf, Pb, Th, Zr, REE (εκτός Lu), Nb, Ti, Sc, Ba, Be, Cs, Ga, Rb, Sr.	Αργιλοπυριτική	Τέφρα, Al, K, Na, Ba, Be, Bi, Cu, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, REE, Y, Zr, Cr, Li, Ni, P, Sc, Tl, Ti, V, Zn, Ge, Mn, Se, Te, U
	-	Οργανική	S _{πτ.} , C _{οργ.} , Co, Cu, Ge, Ni, Sb, Se, Te, Tl, V, As, Cr.	Θειική	Mg, S _{τεφ.} , Sn
F₂	+	Αργιλοπυριτική	Τέφρα, Al, K, Na, Be, Mn, Rb, Zn, Ba, Li, Sc, Sn, U, P, Pb, Sr, Ti, Y, Dy, Ho, Er, Yb	Θειική - Φωσφορική	Τέφρα, Mg, K, S _{τεφ.} , P, Sb, Se, Sr, Te, Tl, Cr, Li, Ba, Be, Bi, Cu, Ga, Mo, Ni, Pb, Tl
	-		C _{οργ.}	Οργανική	C _{οργ.} , Fe, Sn
F₃	+	Θειική - Φωσφορική	Τέφρα, S _{τεφ.} , Ca, P, Sr, U, Ba, Ga, Cs, Cr	Θειούχα	S _{πτ.} , Fe, As, Co, Ge, Mn, Mo, U, Zn, Sc, Ni, Ba, Be
	-	Θειούχα	Fe, As, S _{πτ.} , Co, Ni	Θειική	Ba, S _{τεφ.}
F₄	+	Αγνωστη	Mo, Sn, Mg, Cr, Nb, Se		
	-	Αγνωστη	Tm, Lu, Bi, Mn		

Ο τρίτος παράγοντας (**F_{Δ-3}**) είναι και αυτός διπολικός και εκφράζει το 15,9% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Στο θετικό πόλο, η τέφρα (0,49) εμφανίζει χαμηλές παραγοντικές φορτίσεις. Υψηλές παραγοντικές φορτίσεις παρουσιάζουν το θείο της τέφρας (0,93), το Ca (0,88), ο P (0,77), το Sr (0,7) και το U (0,68), ενώ ακολουθούν με χαμηλές παραγοντικές φορτίσεις τα στοιχεία Ba (0,49), Ga (0,48), Cs (0,47) και Cr (0,45). Αυτός ο πόλος περιγράφει κυρίως την παρουσία των φωσφορικών και θειικών ορυκτών. Στον αρνητικό πόλο, υψηλές παραγοντικές φορτίσεις εμφανίζουν τα στοιχεία Fe (-0,89), As (-0,86), πτητικό θείο (-0,70) και ακολουθούν τα Co (-0,51) και Ni (-0,47). Η ομαδοποίηση των στοιχείων στον αρνητικό πόλο εκφράζει τον αυθιγενή σχηματισμό των θειούχων ορυκτών. Επιπλέον, ο τέταρτος παράγοντας (**F_{Δ-4}**) εκφράζει το 13,86% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών, είναι διπολικός και παρουσιάζει υψηλές θετικές παραγοντικές φορτίσεις στα στοιχεία Mo (0,85), Sn (0,81), Mg (0,73) και Cr (0,72) και ακολουθούν με χαμηλές παραγοντικές

τιμές τα Nb (0,47) και Se (0,43), ενώ αρνητικές φορτίσεις εμφανίζουν τα στοιχεία Tm και Lu (-0,98), το Bi (-0,94) και το Mn (-0,52).

4.3.2. Ανατολικός Τομέας

Η ανάλυση τύπου R εφαρμόστηκε και για τα δείγματα του Ανατολικού τομέα και επιλέχθηκε το τριπλό μοντέλο, που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια εφαρμογής της μεθόδου και καλύπτει το 100% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων.

Αναλυτικότερα, ο πρώτος παράγοντας (F_{AN-1}) εκφράζει το 53,3% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει θετικές παραγοντικές φορτίσεις στην τέφρα (0,59) και στα κύρια στοιχεία Al (0,89), K(0,78) και Na (0,90). Τα δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία, που σχετίζονται με την τέφρα και τα κύρια στοιχεία, είναι τα Ba, Be, Bi, Cu, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, REE, Y και Zr, που εμφανίζουν υψηλές παραγοντικές φορτίσεις (>0,8). Ακολουθούν με μέτριες παραγοντικές φορτίσεις (0,5-0,8) Cr, Li, Ni, P, Sc, Ti, Tl, V και Zn και με χαμηλές (0,4-0,5) τα στοιχεία Ge, Mn, Se, Te και U. Σε αυτόν τον πόλο περιγράφεται η παρουσία των αργιλικών ορυκτών. Στον αρνητικό πόλο, το Mg (-0,62), το θείο της τέφρας (-0,60) και ο κασσίτερος (-0,80). Ο δεύτερος παράγοντας (F_{AN-2}) εκφράζει το 24,8% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών και είναι διπολικός. Στον θετικό πόλο συγκεντρώνεται η τέφρα (0,67), που συνδέεται με τα κύρια στοιχεία Mg (0,78), K (0,61) και τμήμα του θείου της τέφρας (0,59). Τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν υψηλές θετικές παραγοντικές φορτίσεις (>0,80), είναι ο P, το Sb, Se, Sr, Te, Tl και ακολουθούν με μέτριες τα Cr (0,73) και Li (0,77) και με χαμηλές τα Ba, Be, Bi, Cu, Ga, Mo, Ni, Pb και Tl. Επιπλέον, στον αρνητικό πόλο, ο οργανικός άνθρακας (-0,92) εμφανίζει υψηλά παραγοντικά φορτία και ακολουθούν με χαμηλά ο σίδηρος (-0,40) και ο κασσίτερος (-0,49). Ο τρίτος παράγοντας (F_{AN-3}) εκφράζει το 21,9% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών και είναι διπολικός. Στον θετικό πόλο, το πτητικό θείο ($S_{πτ}$) και τα Fe, As, Co, Ge, Mn, Mo, U, Zn και Sc εμφανίζουν υψηλά παραγοντικά φορτία (>0,7) και ακολουθούν με χαμηλές φορτίσεις τα Ni (0,52), Ba (0,48) και Be (0,49) και το θείο ($S_{τέφ}$) της τέφρας (0,55), τα οποία εκφράζουν μέρος της τέφρας (0,44). Η ομαδοποίηση των στοιχείων $S_{πτ}$, Fe, As, Co, Ge, Mn, Mo, U, Zn, Sc και Ni εκφράζει την παρουσία των θειούχων ορυκτών, ενώ τα στοιχεία Ba και $S_{τέφ}$ υποδηλώνουν την παρουσία θειικών ορυκτών (π.χ. βαρύτης).

4.4 Τρόπος σύνδεσης των στοιχείων

Τα κύρια στοιχεία των γαιανθράκων συνδέονται κατά κανόνα με το ανόργανο μέρος και συνιστούν τα βασικά στοιχεία των ορυκτών (Raask 1985, Foscolos et al. 1989, Spears & Zheng 1999, Karayigit et al. 2000).

Τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία συνδέονται είτε με το οργανικό είτε με το ανόργανο μέρος, ενώ αρκετές φορές εμφανίζουν μικτή σύνδεση (Clarke & Sloss 1992). Στο οργανικό μέρος τα στοιχεία σχηματίζουν συνήθως οργανομεταλλικές ενώσεις, ενώ στο ανόργανο μέρος μπορεί να εμφανιστούν σε εποξισιδή ορυκτά, σε αντικαταστάσεις ιόντων μέσα στα ορυκτά ή προσροφημένα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών.

Τα περισσότερα στοιχεία που προσδιορίστηκαν στους λιγνίτες Αλμυρού συνδέονται με το ανόργανο μέρος. Τα στοιχεία συνδέονται κυρίως με αργιλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. αργιλικά και άστριοι), θειούχα, ανθρακικά ή θειικά ορυκτά και σε μικρότερο βαθμό σχετίζονται με φωσφορικά ορυκτά και οξειδία. Αρκετά στοιχεία όμως εμφανίζουν οργανική σύνδεση, ενώ άλλα εμφανίζουν μικτή.

Στον λιγνίτη του Δυτικού τομέα, τα στοιχεία Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (εκτός Lu), Th, Ti, Y και Zr εμφανίζουν ισχυρή αργιλοπυριτική σύνδεση, ενώ τα Ba, Cs, Ga, Li, P, Sc, Sn, Sr, U και Zn παρουσιάζουν ασθενέστερη σύνδεση. Αντίστοιχα στον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα κύρια αργιλοπυριτική σύνδεση παρουσιάζουν τα στοιχεία Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn και Zr, ενώ τα Cr, Ge, Li, Mn, P, Sc, Th, Te, Tl, U και V έχουν ασθενέστερη σύνδεση.

Γενικότερα, τα Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Cs, Ga, Hf, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Ta, Th, Ti, V, Y, Zn και Zr, καθώς και οι σπάνιες γαίες, είναι δυνατό να συνδέονται με τα αργιλοπυριτικά και ειδικότερα με τα αργιλικά και τους αστρίους (Querol et al. 1997, Karayigit et al. 2000). Επίσης οι Kortenski and Sotirov (2002) διαπίστωσαν ότι σε λιγνίτες πολλών κοιτασμάτων της Βουλγαρίας, τα αργιλικά ορυκτά συνδέονται με τα στοιχεία Bi, Sn, Tl, Rb, Zn, Th, Zn, Th, Sr, Cr και τις σπάνιες γαίες, ενώ οι Clarke & Sloss (1992) μελετώντας διάφορους γαιάνθρακες των Η.Π.Α. κατέληξαν σε ανάλογο συμπέρασμα για τα στοιχεία Be, Co, Cr, Cs, Li, Ni, Rb, Sc, Ti και V.

Τα ιχνοστοιχεία Sb, Te, Tl και V σχετίζονται με τον στοιχειακό άνθρακα και το πτητικό θείο (το οποίο έχει οργανική προέλευση) και υποδηλώνουν κυρίως σύνδεση με το οργανικό μέρος στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα, ενώ στο λιγνίτη του Ανατολικού τομέα ο Sn δείχνει οργανική σύνδεση. Τα στοιχεία As, Co, Cu, Ge, Ni και Se εμφανίζουν μικτή σύνδεση (οργανική και θειούχα) και στους δύο τομείς, ενώ τα Mn, Mo και Zn παρουσιάζουν αυτή τη μικτή σύνδεση μόνο στον Ανατολικό τομέα. Επιπλέον τα ιχνοστοιχεία Cr και Cu στον λιγνίτη του Δυτικού τομέα, καθώς και τα Sc και U στον Ανατολικό τομέα συνδέονται εν μέρει με το οργανικό μέρος. Τα προηγούμενα στοιχεία σχετίζονται κυρίως με αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ το ουράνιο μπορεί να συνδέεται και με φωσφορικά ορυκτά.

Οι Kortenski & Sotirov (2002) μελετώντας λιγνίτες της Βουλγαρίας διαπίστωσαν οργανική σύνδεση στα στοιχεία As, Co, Ge, Mo, Sb, Sc, Pb, Ni, V, Y και Zr. Όσον αφορά στον τρόπο σύνδεσης των στοιχείων Sb και Te υπάρχουν λίγες πληροφορίες στη διεθνή βιβλιογραφία. Επιπλέον το Tl έχει αναγνωριστεί μέσα στον σιδηροπυριτή (Alastuey et al. 2001) και μέσα σε αργιλικά ορυκτά (Karayigit et al. 2000).

Το βανάδιο συνδέεται με το οργανικό μέρος ή και μικτά. Οι Premovic et al. (1997) μελετώντας γαιάνθρακες στο Western Kentucky των Η.Π.Α. διαπίστωσαν ότι το βανάδιο συνδέεται με καρβοξυλικές/φαινολικές ομάδες, ενώ ο Nicholls (1968) διαπίστωσε την ανόργανη σύνδεση και υποστηρίζει την προσρόφηση αυτού στην επιφάνεια αργίλων. Στον Ανατολικό τομέα το βανάδιο συνδέεται με αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ στο Δυτικό τομέα εμφανίζει οργανική σύνδεση.

Οι Spears et al. (1999) μελετώντας τους σιδηροπυριτές σε γαιάνθρακες της Βρετανίας προσδιόρισαν τα στοιχεία As, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se και Zn, ενώ μέρος της περιεκτικότητας συνδέεται και με το οργανικό μέρος του (Karayigit et al. 2000). Το Co συνδέεται συνήθως με αργιλικά ορυκτά (Clarke & Sloss 1992), αλλά μπορεί να εμφανίζεται σε θειούχα ορυκτά και στο οργανικό μέρος (Swaine & Goodarzi 1995). Τα στοιχεία Cu και Zn συνήθως συνδέονται με αργιλικά ορυκτά (Karayigit et al., 2000), ενώ άλλες εργασίες αναφέρουν σύνδεση με θειούχα ορυκτά (van der Flier-Keller & Fyfe 1987).

Ο τρόπος σύνδεσης του Ni δεν είναι σαφής. Μπορεί να συνδέεται τόσο με το οργανικό, όσο και με το ανόργανο μέρος, κύρια με θειούχα ορυκτά (Swaine & Goodarzi 1995). Αντίστοιχα το Se στους περισσότερους γαιάνθρακες συνδέεται με το οργανικό μέρος (Crowley et al. 1997), ενώ έχει αναγνωριστεί και σε θειούχα ορυκτά (Swaine & Goodarzi 1995).

Το μαγγάνιο συνήθως απαντάται στα ανθρακικά ορυκτά, σε μικρότερο βαθμό εντοπίζεται σε αργίλους ή ακόμα και στον σιδηροπυριτή (Clarke & Sloss 1992). Στα ανθρακικά ορυκτά το Mn αντικαθιστά τον Fe, ενώ σε λιγνίτες συνδέεται με τις καρβοξυλικές ομάδες (Swaine 1990).

Το U και το Mo εμφανίζουν συνήθως οργανική σύνδεση (Raask 1985). Οι Spears & Zheng (1999) διαπίστωσαν σε υποβιτομενιούχους γαιάνθρακες στην Βρετανία, ότι το μολυβδαίνιο συνδέεται με θειούχα ορυκτά, ενώ οι Querol et al. (1997) υποστηρίζουν την αργιλοπυριτική σύνδεση για το ουράνιο.

Σύμφωνα με τους Clarke & Sloss (1992) και Swaine & Goodarzi (1995) το χρώμιο δείχνει μικτή σύνδεση, δηλαδή τόσο οργανική, όσο και ανόργανη. Κυρίως σχετίζεται με την ύπαρξη των αργιλικών ορυκτών.

Το στρόντιο μπορεί να συνδέεται με τα ανθρακικά ορυκτά στους γαιάνθρακες (Raask 1985, Querol et al. 1997), τα αργιλικά ορυκτά και τους αστρίους (Querol et al. 1995) ή ακόμη και με φωσφορικά ορυκτά όπως ο απατίτης (Spears & Zheng 1999, Alastuey et al. 2001). Το βάριο εμφανίζεται συνήθως στον βαρύτη και τους αστρίους (Raask 1985), ενώ έχει διαπιστωθεί και οργανική σύνδεση με καρβοξυλομάδες των γαιανθράκων (Swaine & Goodarzi 1995). Ακόμα ο φωσφόρος βρίσκεται κυρίως σε ορυκτά, όπως απατίτη, μοναζίτη, ξενοτίμη, καθώς και αργιλικά ορυκτά (Querol et al. 1995).

Σχετικά με τα στοιχεία Bi και Tm οι πληροφορίες που υπάρχουν είναι πολύ λίγες. Το Bi σε λιγνίτες και ξυλίτες των Σερβίων παρουσιάζει ανόργανη σύνδεση (Georgakopoulos 2001). Παρόμοια σύνδεση φαίνεται να εμφανίζει και στον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα στοιχεία Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (εκτός Lu), Th, Ti, Y και Zr εμφανίζουν ισχυρή αργιλοπυριτική σύνδεση, ενώ τα Ba, Cs, Ga, Li, P, Sc, Sn, Sr, U και Zn παρουσιάζουν ασθενέστερη σύνδεση στον λιγνίτη του Δυτικού τομέα. Αντίστοιχα στον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα κυρίως αργιλοπυριτική σύνδεση παρουσιάζουν τα στοιχεία Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb,

Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn και Zr, ενώ τα Cr, Ge, Li, Mn, P, Sc, Th, Te, Tl, U και V έχουν ασθενέστερη σύνδεση.

Τα στοιχεία As, Co, Cu, Ge, Ni και Se εμφανίζουν μικτή σύνδεση (οργανική και θειούχα) στους λιγνίτες του Αλμυρού. Τα ιχνοστοιχεία Sb, Te, Tl και V συνδέονται με το οργανικό μέρος στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα, ενώ ο λιγνίτης του Ανατολικού τομέα οργανική σύνδεση εμφανίζει ο κασσίτερος.

Τέλος, ο ξυλιτικός λιθότυπος Δυτικού τομέα είναι εμπλουτισμένος σε As, Bi, Se, U, Mo, Ga, Sb και Te, ενώ ο matrix λιθότυπος του Ανατολικού τομέα είναι εμπλουτισμένος σε As, Se, U, Sb, Mo, Ga, Te, Cd και Ge και σε περίπτωση καύσης του λιγνίτη πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς τα παραπάνω ιχνοστοιχεία συμβάλλουν σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τους Ι. Μπρουσούλη και Π. Γιακκούπη[†], γεωλόγους του Ι.Γ.Μ.Ε. για τη διάθεση των δειγμάτων. Το Δ. Βαχλιώτη, του Εργαστηρίου Ενόργανης Ανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών, Πανεπιστημίου Πατρών, για την τεχνική βοήθειά τους στις αναλύσεις των δειγμάτων Τον Vic Din, τη Dr. T. Jeffries από το Τμήμα Ορυκτολογίας του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, για τη σημαντική βοήθειά τους στις αναλύσεις και τις εποικοδομητικές συζητήσεις. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος «Improving Human Research Potencial/ Access to Research Infrastructures».

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γαλανάκης Δ. 1997. Νεοτεκτονική δομή και στρωματογραφία των Νεογενών – Τεταρτογενών ιζημάτων της λεκάνης του Αλμυρού - Παγασητικού, Πηλίου, Διαύλου Ωρέων - Τρικεριού και Μαλιακού. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 258 σ.
- Γιακκούπης Π. & Αραπογιάννης Ε. 1997. Κοίτασμα Λιγνίτη Αλμυρού: Γεωλογική - Κοιτασματολογική Μελέτη. Ι.Γ.Μ.Ε., 116 σελ.
- Κατσικάτσος Γ., Μυλωνάκης Ι., Τριανταφύλλης, Μ., Παπαδέας Γ. & Ψώνης Κ. 1983. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:50.000, τ.φ. «Βελεστίνο», Ι.Γ.Μ.Ε.
- Κατσικάτσος Γ., Μυλωνάκης Ι., Βιδάκης Μ., Hecht, J. & Παπαδέας Γ. 1986. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:50.000, τ.φ. «Βόλος», Ι.Γ.Μ.Ε.
- Μαρίνος Γ., Αναστόπουλος Ι., Μαράτος Γ., Μελιδώνης Ν. & Ανδρονόπουλος, Β. 1957. Γεωλογικός χάρτης κλ. 1:50.000, τ.φ. «Ανάβρα», Ι.Γ.Μ.Ε.
- Μαρίνος Γ., Αναστόπουλος Ι., Μαράτος Γ., Μελιδώνης Ν. & Ανδρονόπουλος, Β. 1965. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:50.000, τ.φ. «Αλμυρός». Ι.Γ.Μ.Ε.
- Alastuey A., Jiménez A., Plana F., Querol X. & Suárez-Ruiz I. 2001. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano basin, Spain. *Int. J. Coal Geol.*, 45: 247-265.
- A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) 1996. D 3174-93, Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. In: *Annual Book of ASTM Standards. Part 26. Gaseous Fuels, Coals and Coke.*
- Clarke L.B. & Sloss L.L. 1992. Trace elements-emissions from coal combustion and gasification. *IEA Coal Research*, 49: 111 pp.
- Crowley S.S., Warwick P.D., Ruppert L.F. & Pontolillo J. 1997. The origin and distribution of HAPs elements in relation to maceral composition of the A1 lignite bed (Paleocene, Calvert Bluff Formation, Wilcox Group), Calvert mine area, east-central Texas. *Int. J. Coal Geol.*, 34: 327-343.
- Davis J.C. 1986. *Statistics and data analysis in geology.* Wiley & Sons, New York, 646 pp.
- 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. *Int. J. Coal Geol.*, 29/4: 219-234.
- Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N. & Hatzilyannis G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chem. Geol.*, 76, 107-130.
- Georgakopoulos A. 2001. Trace elements in the Lava Xylite/Lignite deposit, Servia basin, Northern Greece. *Energy Sources*, 23:143-156.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F. & Mousty F. 2002. Leachability of major and trace elements of fly-ash from Ptolemais power station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24: 103-113.

- Hart R.J., Leahy R. & Falcon R.M. 1982. Geochemical investigation of the Witbank coalfield using instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 71: 285-297.
- Iordanidis A. 2002. Geochemical aspects of Amynnteon lignites, Northern Greece. *Fuel*, 81/13: 1723-1732.
- Karayigit A.I., Spears D.A. & Booth C.A. 2000. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey. *Int. J. Coal Geol.*, 42: 297-314.
- Kortenski J. & Sotirov A. 2002. Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin, Bulgaria. *Int. J. Coal Geol.*, 52: 63-82.
- Nicholls G.D. 1968. The geochemistry of coal-bearing strata. In: Murchison, D.G. and Westoll, T.S. (eds), *Coal and coal-bearing strata*. Oliver and Boyd, London, 269-307.
- Premović P.I., Nikolić N.D., Pavlović M.S., Jovanović L.J.S. & Premović M.P. 1997. Origin of vanadium in coals: parts of the Western Kentucky (USA) No 9 coal rich in vanadium. In: Gayer, R. and Pešek (eds), *European Coal Geology and Technology*, Geological Society Special Publication No 125: 273-286.
- Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Plana F., Fernández-Turiel J.L., Zeng R., Xu W., Zhuang X. & Spiro B. 1997. Geological controls on the mineral matter and trace elements of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China. *Int. J. Coal Geol.*, 34: 89-109.
- Querol X., Fernández-Turiel J.L. & López-Soler A. 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel*, 74/3: 331-343.
- Raask E. 1985. The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 11: 97-118.
- Spears D.A., Manzanares-Papayanopoulos L.I. & Booth C.A. 1999. The distribution and origin of trace elements in a UK coal: the importance of pyrite. *Fuel*, 78: 1671-1677.
- Spears D.A. & Zheng Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol.*, 38: 161-179.
- Swaine D.J. 1990. *Trace elements in coal*. Butterworths, London, 278 pp.
- Swaine D.J. 2000. Why trace elements are important. *Fuel Proc. Technol.*, 65/66: 21-33.
- Swaine D.J. & Goodarzi F. 1995. *Environmental aspects of trace elements in coal*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 313 pp.
- van der Flier-Keller & Fyfe. W.S. 1987. Geochemistry of two Cretaceous coal-bearing sequences: James Bay lowlands, northern Ontario, and Pearce River basin, northeast British Columbia. *Can. J. Earth Sci.*, 24: 1038-1052.

ABSTRACT

GEOCHEMICAL STUDY OF ALMYROS LIGNITE DEPOSIT (MAGNESIA COUNTY)

Bouzinou A.¹, Christanis K.¹ and Valsami-Jones E.²

¹ *Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 26500, Rio-Patras*
a.mpouzinou@upatras.gr, christanis@upatras.gr

² *Department of Mineralogy, Natural History Museum, Cromwell Road, SW7 5BD London,*
evj@nhm.ac.uk

The aim of the present study is to determine the trace element content of different lignite lithotypes (xylite and matrix). The data set was evaluated using factor analysis in order to define the mode of their distribution in the lignites. Six samples from each lithotype were selected and analyzed for 55 trace elements using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Compared crustal abundance, the xylite lithotype samples are enriched in Se, As, Bi, Br, U, Mo, Ga, Sb and Te, while the matrix lithotype samples are enriched in Se, Br, As, U, Sb, Mo, Ga, Te, Cd and Ge. The elements Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (except Lu), Th, Ti, Y and Zr show strong aluminosilicate affinity in xylite lithotype, while in matrix lithotype such affinity is shown by Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn and Zr. Furthermore As, Co, Cu, Ge, Ni and Se have mixed affinity (sulphide and organic) in all samples. The elements Sb, Te, Tl and V show organic affinity in xylitic samples, while only Sn has organic affinity in matrix samples.