

ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΘΕΣΗΣ (XRD-PSD)

Σ. Παπαζησίμου και Σ. Καλαϊτζίδης

Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Παν/μιο Πατρών, 26500 Ρίο-Πάτρα, S.Papazisimou@upatras.gr, S.Kalaitzidis@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν ορυκτολογικά 30 ξηρά δείγματα λιγνίτη από λιγνιτοφόρες περιοχές της δυτικής Πελοποννήσου (κοίτασμα Μαγούλας, εμφανίσεις στις Τρύπες, τον Κουμουθέκρα και την Κυπαρισσία). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Enraf-Nonius PSD 120 (Position Sensitive Detector). Το είδος και η γεωμετρία του ανιχνευτή επέτρεψαν τη λήψη ακτινογραφημάτων σε ψηφιακή μορφή και σε πολύ μικρό χρόνο (5 min) χωρίς σχετικά υψηλό 'θόρυβο' από το οργανικό υλικό. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με επεξεργασία των ακτινογραφημάτων στον Η/Υ με χρήση του λογισμικού GUF15 της εταιρίας Enraf-Nonius και σύγκρισή τους με ακτινογραφήματα καθαρών φάσεων ορυκτών.

Διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (κ.β. και επί ξηρού) του κρυσταλλικού μέρους των λιγνιτών που μελετήθηκαν συνίσταται κυρίως από κλαστικά ορυκτά (αργιλικά και ειδικότερα ενδοστρωματωμένο ιλλίτη/σμεκτίτη, μοσχοβίτη, χαλαζία, άστριους). Στους λιγνίτες από το κοίτασμα της Μαγούλας τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν τιμές 9-30%. Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχει ο μοσχοβίτης (4-9%) και ακόμα μικρότερα ο χαλαζίας (έως 2%) και οι Κ-άστριοι (έως 2%). Από τα αυθιγενή ορυκτά διαπιστώθηκε γύψος (έως 8%). Το οργανικό υλικό παρουσιάζει περιεκτικότητα μεταξύ 53% και 89%.

Για τα περισσότερα δείγματα λιγνίτη οι ποσοστιαίες κ.β. τιμές του ανόργανου μέρους, όπως υπολογίστηκαν από το XRD παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή συσχέτισης (>0,85) με τις αντίστοιχες ποσοστιαίες κ.β. τιμές τέφρας των 750°C. Δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης (<0,65), πιθανόνα να περιέχουν ορυκτά με μικρό μέγεθος κρυστάλλων ή/και περισσότερο υπιδιόμορφο ανάπτυξη.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) χρησιμοποιείται ως εργαλείο για την αναγνώριση των ορυκτών από πολύ παλιά. Ειδικότερα για τη μελέτη των περιεχόμενων ορυκτών στους γαιάνθρακες η εφαρμογή της στηρίχθηκε για πολλά χρόνια σε δείγματα τέφρας, τα οποία προέρχονταν από χαμηλής θερμοκρασίας οξειδωση και άλλες παρόμοιες τεχνικές (π.χ. Gluskoter 1965, Ward 1974). Παραδοσιακά η περιθλασιμετρία θεωρείται ότι έχει περιορισμένη αξία όσον αφορά στην ποσοτικοποίηση των διαφόρων φάσεων σε ένα δείγμα εξ αιτίας φαινομένων όπως: διαφορές στην κρυσταλλικότητα των ορυκτών, προσανατολισμός κόκκων στο δείγμα κατά την τοποθέτησή του στον υποδοχέα του περιθλασίμετρου, διαφορετική ικανότητα απορρόφησης των ακτίνων Χ από κάθε ορυκτό. Παρόλα αυτά αρκετές μέθοδοι έχουν προταθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό ορυκτών φάσεων από ακτινογραφήματα. Αν και οι περισσότερες είναι ημι-ποσοτικές, αρκετές βρίσκουν εφαρμογή και σε δείγματα γαιανθράκων (Rao & Gluskoter 1973, Ward 1977, 1978, 1989, Renton 1986).

Το πλήρες ακτινογράφημα ενός δείγματος παρέχει σαφώς περισσότερες πληροφορίες για την ποσότητα των ορυκτών φάσεων που υπάρχουν σε αυτό σε σύγκριση με τις ποσότητες που προσδιορίζονται με χρήση μόνο κάποιων κύριων κορυφών του ακτινογραφήματος για το κάθε ορυκτό. Ο Rietveld (1969) ανέπτυξε μία μέθοδο, με την οποία μπορεί να προσδιοριστεί η ένταση ανάκλασης σε οποιαδήποτε γωνία 2θ για ένα ορυκτό παρέχοντας ταυτόχρονα πληροφορίες για το πώς μπορεί

να εξομαλυνθεί η κρυσταλλική του δομή και άλλες βασικές παραμέτρους. Αρκετοί ερευνητές (Taylor 1991, Taylor & Matoulis 1991, Bish & Post 1993) χρησιμοποίησαν την παραπάνω μέθοδο για να προσδιορίσουν ποσοτικά τα ορυκτά σε διάφορα μίγματα. Αλλά και στους γαιάνθρακες η χρήση λογισμικών βασισμένων στην παραπάνω μέθοδο επέτρεψε τον ποσοτικό προσδιορισμό των περιεχομένων ορυκτών. Αυτοί οι ποσοτικοί προσδιορισμοί όμως, όπως πραγματοποιούνται στους γαιάνθρακες, απαιτούν την αφαίρεση της επίδρασης του οργανικού υλικού από το ακτινογράφημα του δείγματος. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των περιεκτικότητων των ορυκτών ενός δείγματος γαιάνθρακα επί του συνόλου των κρυσταλλικών φάσεων που αναγνωρίζονται σε αυτό (Ward et al. 1999, 2001) και όχι επί του συνόλου του δείγματος.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μεθοδολογία ποσοτικοποίησης των ορυκτών φάσεων σε δείγματα λιγνίτη από λιγνιτοφόρες περιοχές της δυτικής Πελοποννήσου (κοίτασμα Μαγούλας, εμφανίσεις στις Τρύπες, τον Κουμουθέκρα και την Κυπαρισσία).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Τα περιθώρια των Νεογενών λεκανών Πύργου, Ζαχάρως και Κυπαρισσίας στη δυτική Πελοπόννησο (Σχ. 1), αποτελούνται από πετρώματα των ζωνών Πίνδου, Τρίπολης και Ιόνιας (Aubouin 1959, Aubouin & Dercourt 1962, Richter 1976, Fleury et al. 1981, Jacobshagen 1986, Degnan & Robertson 1998).

Το λιγνιτικό κοίτασμα της Μαγούλας (12,4 Mt) εντοπίζεται στο ανατολικό τμήμα της λεκάνης του Πύργου, 12 km ΒΑ της πόλης του Πύργου (Βάγιας 1994). Οι Νεογενείς σχηματισμοί, οι οποίοι εξαπλώνονται στη λεκάνη ανήκουν στο Ανώτερο Πλειόκαινο έως Πλειστόκαινο και συνίστανται από άμμους, ιλύες, αργίλους, λιγνίτες και ψαμμίτες (Hageman 1977, Frydas 1987, Kamberis et al. 1992, Tsaila-Monopolis et al. 1993). Στη λεκάνη της Ζαχάρως δύο λιγνιτικές εμφανίσεις εντοπίζονται σε δύο μικρά ορυχεία κοντά στα χωριά Τρύπες και Κουμουθέκρας με πάχος 1 m και 2 m, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Streif et al. (1982) τα Νεογενή ιζήματα της λεκάνης της Ζαχάρως έχουν αποθεθεί κατά το Άνω Πλειόκαινο και αποτελούνται από εναλλαγές άμμων, αργίλων, αμμούχων αργίλων ή αργιλούχων άμμων. Στη λεκάνη της Κυπαρισσίας μελετήθηκε μία λιγνιτική εμφάνιση πάχους 1 m, 2,5 km ΒΑ της ομώνυμης πόλης. Τα ιζήματα που εξαπλώνονται στη λεκάνη είναι Πλειοκαινικής/Πλειστοκαινικής ηλικίας και αποτελούνται από κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, μάργες, άμμους και ερυθρές αργίλους (Μητρόπουλος κ.ά. 1979).

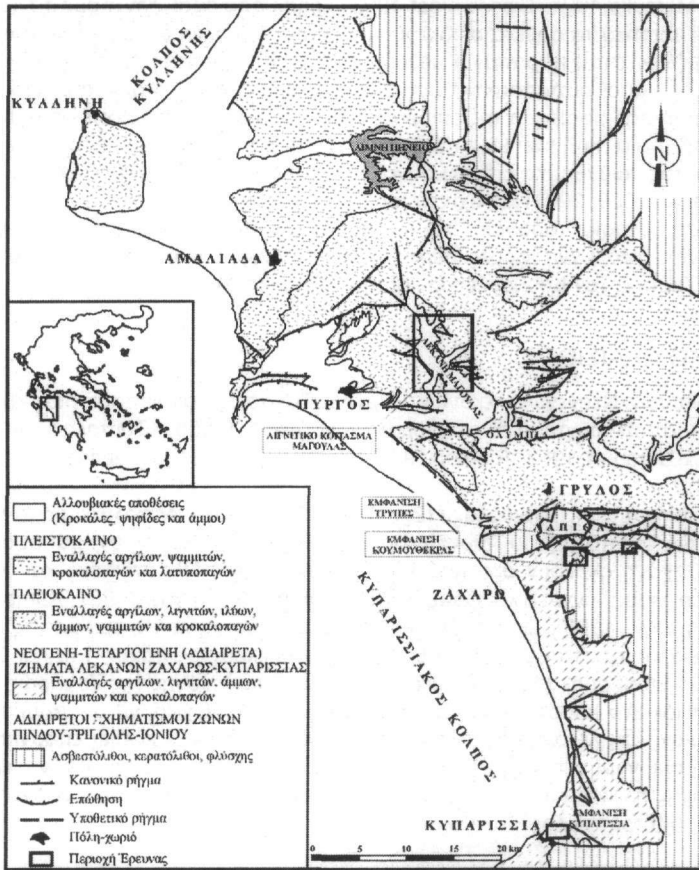
3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Δειγματοληψία

Συνολικά 22 δείγματα λιγνίτη από το κοίτασμα της Μαγούλας επιλέχθηκαν από πυρήνες γεωτρήσεων, που διατέθηκαν από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.). Το κάθε δείγμα αντιπροσωπεύει ένα στρώμα λιγνίτη πάχους έως 2,5 m. Οκτώ συνολικά δείγματα λιγνίτη από τις εμφανίσεις στις Τρύπες (2 δείγματα), τον Κουμουθέκρα (3 δείγματα) και την Κυπαρισσία (3 δείγματα) συλλέχθηκαν με τη μέθοδο 'κατ' αύλακα', όπως αυτή περιγράφεται από τον Thomas (1992). Το πάχος του κάθε δείγματος δεν ξεπερνά τα 20 cm. Η περιγραφή των λιθοτύπων των δειγμάτων λιγνίτη έγινε σύμφωνα με την ονοματολογία της I.C.C.P. (1993). Όλα τα δείγματα ανήκουν στην κατηγορία του: λιγνίτη matrix λιθότυπου.

3.2 Προσεγγιστική και Άμεση ανάλυση

Τα δείγματα ξηράθηκαν στους 105°C μέχρι σταθερού βάρους. Η περιεκτικότητα σε τέφρα προσδιορίστηκε μετά από καύση ελεύθερου υγρασίας κονιοποιημένου λιγνίτη στους 750±5°C για 4 h σε ηλεκτρικό φούρνο τύπου Rayra HM9, στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτών Πρώτων Υλών του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών. Οι περιεκτικότητες σε C, H, N και S των ξηρών δειγμάτων λιγνίτη προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Ενόργανης Ανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών, με χρήση αυτόματου αναλυτή Carlo Erba. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο κάθε δείγματος υπολογίστηκε έμμεσα αφαιρώντας από το εκατό το άθροισμα των περιεκτικότητων: C, H, N και S και τέφρας επί ξηρού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίν. 1.



Σχήμα 1. Συνοπτικός σχηματικός γεωλογικός χάρτης Δ. Πελοποννήσου (από Καμπέρη, 1987, τροποποιημένος)

3.3 Ορυκτολογικοί προσδιορισμοί-Πειραματικό μέρος

Οι ορυκτολογικοί προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Ορυκτολογίας του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου (Natural History Museum of London). Τα αποξηραμένα δείγματα λιγνίτη ($\varnothing < 37 \mu\text{m}$) αναλύθηκαν με τη βοήθεια περιθλασίμετρου ακτίνων X τύπου Enraf-Nonius PSD 120. Η συσκευή αυτή είναι εξοπλισμένη με σταθερό κατακόρυφο ανιχνευτή χωρικής ευαισθησίας (4096 καναλιών), κυρτωμένο σε τόξο 120° (Position Sensitive Detector). Η δυνατότητα ανίχνευσης γωνίας 2θ φτάνει έως 120° (ανά $0,03^\circ$), ενώ χρησιμοποιείται μονοχρωμάτορας ^{111}Ge , ώστε να συλλέγεται ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ στα 45 kV και 45 mA. Οριζόντιες και κατακόρυφες σχισμές μεταξύ του μονοχρωμάτορα και του δείγματος περιορίζουν την ακτίνα σε επιφάνεια $0,24 \text{ mm} \times 5,0 \text{ mm}$ και έτσι η ακτινοβολούμενη περιοχή στον υποδοχέα του δείγματος παραμένει σταθερή (Cressey & Schofield 1995, Batchelder & Cressey 1998).

Το κονιοποιημένο δείγμα αρχικά τοποθετήθηκε σε κυκλικό υποδοχέα διαμέτρου 15 mm και βάθους 1 mm και λήφθηκαν όλα τα μέτρα ώστε να εμποδιστεί ο προσανατολισμός πεπλατυσμένων κόκκων παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος, οι κόκκοι του δείγματος ουσιαστικά διευθετήθηκαν με την οξεία στενή άκρη μιας μικρής ασάλινης σπάτουλας, μέχρις ότου επιτευχθεί μια επίπεδη και ομοιόμορφη επιφάνεια. Κατόπιν ο υποδοχέας τοποθετήθηκε στο όργανο σε ειδική οριζόντια βάση. Η θέση ακτίνας-δείγματος-ανιχνευτή είναι σταθερή και σε επίπεδο κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ οι μετρήσεις λήφθηκαν με σταθερή γωνία πρόσπτωσης της ακτίνας 5° και χρόνο ακτινοβολίας 5 min (Batchelder & Cressey, 1998). Το δείγμα περιστρέφονταν κάθετα στην επιφάνειά του

Πίνακας 1. Περιεκτικότητες τέφρας και C, H, N, O, S στα δείγματα που μελετήθηκαν (επί ξηρού).

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΕΙΓΜΑ	Τέφρα (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
ΜΑΓΟΥΛΑ	S7	17,9	48,1	4,3	2,9	2,8	24,0
	S9	22,5	46,3	4,2	1,3	4,0	21,7
	S11	25,3	41,4	3,5	1,0	3,7	25,1
	S15	18,8	55,2	5,6	9,2	3,0	8,3
	S17	33,0	31,2	2,8	0,9	3,9	28,1
	S19	21,9	38,1	3,2	0,7	5,3	30,8
	S24	21,5	42,0	3,5	1,4	3,9	27,7
	S25	16,7	45,1	3,7	1,1	4,0	29,4
	S34	30,5	34,6	3,9	5,5	2,7	22,9
	S36	25,0	47,7	4,6	7,3	3,1	12,2
	S38	11,2	51,7	4,1	1,6	3,0	28,4
	S42	28,5	33,4	2,8	0,8	3,3	31,2
	S51	34,1	30,4	3,0	1,0	4,0	27,5
	S55	17,7	46,8	4,4	1,9	3,7	25,6
	S56	27,2	38,5	3,6	1,3	4,5	24,9
	S57	33,9	35,1	3,5	2,2	2,9	22,5
	S58	36,0	35,3	4,4	7,7	2,5	14,1
	S61	22,8	41,5	3,6	1,0	3,5	27,6
	S65	24,0	40,7	3,8	2,0	4,0	25,6
	S67	31,1	42,9	4,7	6,5	3,0	11,9
S71	17,8	50,6	4,7	3,0	3,6	20,3	
S75	28,3	43,1	4,2	3,5	3,5	17,4	
ΤΡΥΠΕΣ	S77	25,7	53,2	3,7	1,5	1,0	14,9
	S78	14,5	48,5	4,7	8,3	0,7	23,3
ΚΟΥΜΟΥΘΕΚΡΑΣ	S81	37,8	39,1	3,3	1,5	1,1	17,1
	S82	39,3	44,9	4,6	8,1	0,8	2,5
	S84	37,3	32,3	2,5	1,0	1,9	25,0
ΚΥΠΑΡΙΣΣΙΑ	S90	27,2	47,8	3,1	1,4	2,4	18,2
	S93	11,5	59,1	3,6	1,3	3,1	21,4
	S95	16,0	54,0	3,5	1,5	3,5	21,5

Το είδος και η γεωμετρία του ανιχνευτή επέτρεψαν τη λήψη ακτινογραφημάτων σε ψηφιακή μορφή και σε πολύ μικρό χρόνο (5 min) χωρίς σχετικά υψηλό 'θόρυβο' από το οργανικό υλικό. Παράλληλα από τις συλλογές του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, αναλύθηκε και μία σειρά διαφόρων πρότυπων δειγμάτων καθαρών ορυκτών, που συνήθως απαντώνται στους γαιάνθρακες, ώστε τα ακτινογραφήματά τους να συγκριθούν με αυτά των λιγνιτικών δειγμάτων. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με επεξεργασία των ακτινογραφημάτων στον H/Y με χρήση του λογισμικού GUF15 της εταιρίας Enraf-Nonius.

Η μέθοδος, που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, βασίστηκε στη μέθοδο των Batchelder & Cresse (1998), η οποία έχει εφαρμοστεί σε δείγματα μόνο με ανόργανες φάσεις και περιλαμβάνει σύγκριση του ακτινογραφήματος του δείγματος με αυτά πρότυπων δειγμάτων ορυκτών.

Όπως έχει αναφερθεί, η προετοιμασία των δειγμάτων για εξέτασή τους με το περιθλασίμετρο σταθερής θέσης ανιχνευτή είναι τέτοια, ώστε να αποφεύγεται σε πάρα πολύ μεγάλο βαθμό ο προσανατολισμός των κόκκων, ο οποίος θα είχε ως αποτέλεσμα την ενίσχυση συγκεκριμένων ανακλάσεων από τα εξεταζόμενα ορυκτά και τον υπολογισμό πλασματικού ποσοστού συμμετοχής στο δείγμα. Επίσης, καθίσταται πιο εύκολη και η αναγνώριση δευτερευόντων ορυκτών, καθώς αποφεύγονται στο μέγιστο δυνατό επικαλύψεις κορυφών.

Χαρακτηριστικό όλων των ακτινογραφημάτων που μελετήθηκαν είναι ο σχετικά 'χαμηλός θόρυβος' από το οργανικό υλικό. Ειδικότερα για το διάστημα 2θ 10-30°, οι τιμές υψηλής έντασης ανάκλασης του οργανικού υλικού (που συνήθως είναι αυξημένες με χρήση άλλων τύπων γωνιομέτρων) είναι χαμηλές. Επιπλέον τα αργιλικά ορυκτά δίνουν υψηλότερες τιμές έντασης ανάκλασης στο διάστημα 2θ 5-8° γεγονός, που επιτρέπει την πιο εύκολη αναγνώρισή τους. Το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο ήταν πλαισιωμένο με κατάλληλο λογισμικό (Enraf Nonius-Guf15), που παρέσχε τη δυνατότητα ποσοτικοποίησης των κυρίων και δευτερευουσών ορυκτών κρυσταλλικών φάσεων, καθώς και

του οργανικού υλικού. Η διαδικασία, που ακολουθήθηκε για την ποσοτικοποίηση, εφαρμόζεται για πρώτη φορά σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα οργανικού υλικού, όπως είναι οι λιγνίτες, και περιγράφεται παρακάτω.

Όπως είναι γνωστό, η ένταση περίθλασης από τα επίπεδα hkl σε ένα μονοφασικό δείγμα, το οποίο εξετάζεται στο γωνιόμετρο δίνεται από τη σχέση:

$$I_{hkl} = \left(\frac{I_o kmLp}{\mu} \right) F_{hkl}^2 V$$

όπου I_o : ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας, k : πειραματική σταθερά, m : πολλαπλότητα, Lp : συντελεστής πόλωσης Lorentz, μ : συντελεστής γραμμικής απορρόφησης, F_{hkl} : παράγοντας δομής και V : όγκος κρυστάλλων που περιθλασιμετρείται. Η ίδια ορυκτολογική φάση σε ένα πολυφασικό μείγμα θα παρουσιάζει ένταση περίθλασης:

$$I_{hkl}^A = \left(\frac{I_o kmLp}{\mu'} \right) F_{hkl}^2 V^A$$

όπου μ' : συντελεστής γραμμικής απορρόφησης όλου του δείγματος, και V^A : όγκος κρυστάλλων της φάσης που περιθλασιμετρείται ως μέρος του συνολικού όγκου του δείγματος. Για δείγματα, στα οποία τα συστατικά ορυκτά παρουσιάζουν παρόμοιους συντελεστές γραμμικής απορρόφησης, η ένταση περίθλασης ενός ορυκτού θεωρείται ανάλογη του όγκου αυτού του ορυκτού στο δείγμα (Cressey & Schofield, 1995). Στην περίπτωση όμως που οι συντελεστές γραμμικής απορρόφησης των συστατικών ορυκτών του δείγματος δεν είναι παραπλήσιοι, τότε απαιτείται διόρθωση ως προς τον ολικό συντελεστή απορρόφησης του δείγματος. Έτσι κάθε ορυκτολογική φάση, η οποία μπορεί να αναγνωριστεί στο ακτινογράφημα του δείγματος, μπορεί να ποσοτικοποιηθεί συγκρινόμενη με ακτινογράφημα, το οποίο αντιστοιχεί σε 100% καθαρής φάσης ορυκτού.

Σύμφωνα με τους Batchelder & Cressey (1998), χρησιμοποιώντας συντελεστή απορρόφησης μάζας, η κατά βάρος περιεκτικότητα κάθε ορυκτού σε ένα τέτοιο δείγμα μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$w^i = \frac{w_{app}^i \left[(\mu/\rho)^{''} / (\mu/\rho)^i \right]}{\sum_i w_{app}^i \left[(\mu/\rho)^{''} / (\mu/\rho)^i \right]} \quad (1)$$

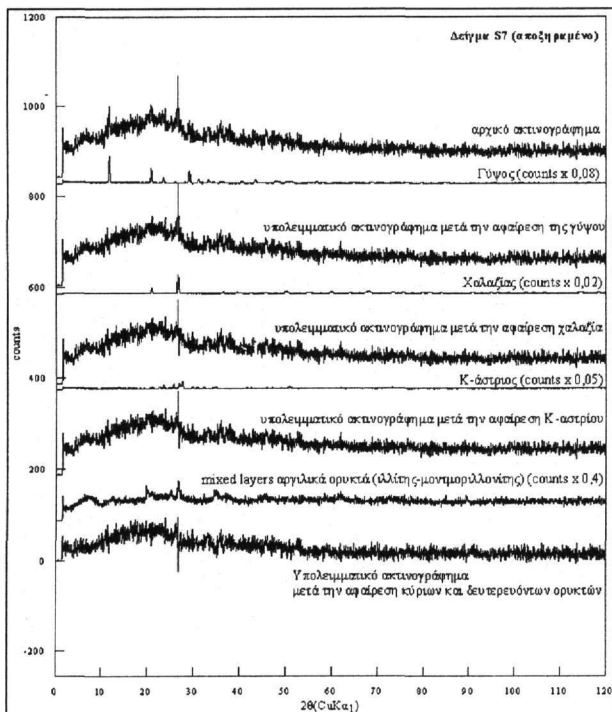
όπου w^i : πραγματικό βάρος ορυκτής φάσης i στο δείγμα, w_{app}^i : σχετικό βάρος ορυκτής φάσης i στο δείγμα (pattern fit value), $(\mu/\rho)^i$: συντελεστής απορρόφησης μάζας φάσης i , $(\mu/\rho)^{''} = \sum_i w_{app}^i (\mu/\rho)^i$: φαινομενικός ολικός συντελεστής απορρόφησης υπολογισμένος με τη

μέθοδο των Batchelder & Cressey (1998).

Το ακτινογράφημα (pattern) ενός πρότυπου ορυκτού, το οποίο αναγνωρίστηκε να περιέχεται σε κάποιο δείγμα, προσαρμόστηκε (patternfit) με χρήση του λογισμικού, πολλαπλασιαζόμενο με έναν συντελεστή w_{app}^i από 0,02-1 (pattern-fit value), στην ίδια ένταση ανακλάσεων (ίδιο ύψος χαρακτηριστικών κορυφών 2θ), με αυτές τις οποίες παρουσίαζε το ορυκτό στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή γίνεται οπτικά, έτσι ώστε να προσαρμοστούν στο ίδιο ύψος ταυτόχρονα όσο το δυνατό περισσότερες χαρακτηριστικές κορυφές (Σχ. 2). Αποφεύγεται κατ' αυτόν τον τρόπο η προσπάθεια να προσαρμοστούν ανακλάσεις, οι οποίες είναι ενισχυμένες λόγω ελαφρού προσανατολισμού κόκκων ή ύπαρξης ενός μεγάλου μεμονωμένου κόκκου σε κατάσταση προσανατολισμού Bragg.

Στη συνέχεια το πρότυπο προσαρμοσμένο ακτινογράφημα αφαιρέθηκε από αυτό του δείγματος με ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού παλμών (counts), που αντιστοιχούσαν στην περιεκτικότητα

του συγκεκριμένου ορυκτού στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε μέχρις ότου από το αρχικό ακτινογράφημα του δείγματος αφαιρέθηκαν όλοι οι παλμοί (counts), που αντιστοιχούσαν στις κρυσταλλικές φάσεις. Το υπολειμματικό ακτινογράφημα εκπροσωπεί το οργανικό υλικό, τις άμορφες κρυσταλλικές φάσεις και τα τυχόν εποτυσιώδη ορυκτά (Σχ. 2). Η όλη διαδικασία προσαρμογής του πρότυπου ακτινογραφήματος και της αφαίρεσης του ποσοστού παλμών (counts) έχει σφάλμα 1-3% (Batchelder & Cressey, 1998).



Σχήμα 2. Παράδειγμα ποσοτικού προσδιορισμού κρυσταλλικών φάσεων σε αποξηραμένο δείγμα που εξετάστηκε με περιθλασίμετρο ανιχνευτή σταθερής θέσης (PSD).

Είναι δυνατόν όμως στο τελικό υπολειμματικό διάγραμμα να παρατηρούνται μικρές θετικές ή/και αρνητικές ανακλάσεις λόγω: (α) ατελούς 'μεταβιβασιμότητας' της εξίσωσης ευθυγράμμισης μεταξύ των δειγμάτων διαμέσου του πρότυπου χαλαζία που χρησιμοποιείται για αυτόν τον σκοπό (προκαλείται σπάνια λόγω διαφορετικού ύψους του δείγματος στον υποδοχέα), (β) παρουσίας ενισχυμένων ανακλάσεων εξαιτίας προσανατολισμού κόκκων στο δείγμα ή/και στο πρότυπο δείγμα αντίστοιχα, και (γ) φαινομένων απορρόφησης της ακτινοβολίας από το δείγμα (matrix absorption effects). Όλοι οι παραπάνω λόγοι είναι δυνατό να έχουν ως αποτέλεσμα το ατελές ταίριασμα των πρότυπων ακτινογραφήματος στο δείγμα, αλλά η επίδρασή τους στην ποσοτικοποίηση των ορυκτών είναι αμελητέα (Cressey & Schofield, 1995).

Για τον πλήρη ποσοτικό προσδιορισμό όλων των συστατικών των δειγμάτων που μελετήθηκαν ήταν απαραίτητο και κά τοιο πρότυπο ακτινογράφημα, που να αντιπροσωπεύει το οργανικό υλικό. Το ποσοστό προσαρμογής του στο υπολειμματικό ακτινογράφημα μετά την αφαίρεση των κρυσταλλικών φάσεων θα μηδένιζε πλήρως τους παλμούς σε κάθε δείγμα και θα επέτρεπε την ποσοτικοποίηση όλων των συστατικών κάθε δείγματος. Η έλλειψη ενός τέτοιου ακτινογραφήματος ξεπεράστηκε με την υπόθεση, ότι το υπολειμματικό ακτινογράφημα εκφράζει όντως το οργανικό υλικό και συνεπώς οι υπόλοιποι παλμοί αντιστοιχούν στο ποσοστό του οργανικού υλικού σε κάθε δείγμα.

Οι συντελεστές απορρόφησης μάζας του οργανικού για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν από δεδομένα C, H, N, O και S, όπως αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Στη συνέχεια με την εξίσωση (1), οι ποσότητες των ορυκτών και του οργανικού υλικού διορθώθηκαν κατά βάρος ως προς τον φαινομενικό ολικό συντελεστή απορρόφησης του δείγματος $(\mu/\rho)'$. Οι επιμέρους συντελεστές $(\mu/\rho)'$, οι οποίοι υπολογίστηκαν από τους χημικούς τύπους κάθε ορυκτού πρότυπου και τα δεδομένα C, H, N, O και S για το οργανικό μέρος που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς παρατίθενται στον πίνακα 2. Οι τελικές περιεκτικότητες σε ορυκτά και οργανικό μέρος για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον ίδιο πίνακα.

Πίνακας 2. Ορυκτολογικός ποσοτικός προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων (σε % κ.β.) στα αποξηραμένα δείγματα λιγνίτη.

ΔΕΙΓΜΑ	Q	KF	K	ML	M	PY	G	MT	FeO	ORG	$(\mu/\rho)'$ οργ.
S7	1	1,6		14			2,1			81,3	9,1
S9		2,1		15,9	5,2		5,1			71,7	10,5
S11				20			1,5			78,5	10,8
S15		1		17,3			1,8			79,9	8,2
S17	2,1			26,5	4,2		3,6			63,6	12,2
S19	1,2			13,6	5,1		4,2			75,9	12,8
S24	1,7			15			1,8			81,5	10,9
S25				20,3			1,8			77,9	10,8
S34				28,3			3,5			68,2	9,8
S36				11,3		1				87,7	9,0
S38				10,1			1,1			88,8	9,2
S42				23,5	5,9		6,2			64,4	11,1
S51				30,1	8,6		8,4			52,9	12,3
S55				12,9			5,7			81,4	10,1
S56				22,6			7,5			69,9	11,9
S57				17,7		1	4		<1	77,1	10,3
S58	1,4	1		21,9	9,3		8,1			58,3	9,3
S61	1,1	1		13,2			3,7	<1		80,3	10,5
S65	2,1	2	3,2	23,7			6,3			62,7	11,1
S67	1,3			16,6	3,8		3,7		<1	74,4	9,2
S71	1			9,3			2,3			87,4	9,7
S75	2,1	1,2		18,6			2,8			75,3	10,1
S77	<1			5,4						94	6,7
S78				4,6						95,4	6,8
S81	3,2			15,4						81,4	7,5
S82	2,9			12,5						84,6	5,7
S84	3,6			19,7		<1				76,3	9,5
S90			3,7	4,8						91,5	8,7
S93			3,1	8,7			1,5			86,7	8,8
$(\mu/\rho)'$	36,4	50,6	30,9	47,0	41,5	191,2	63,3	223,3	216,2		

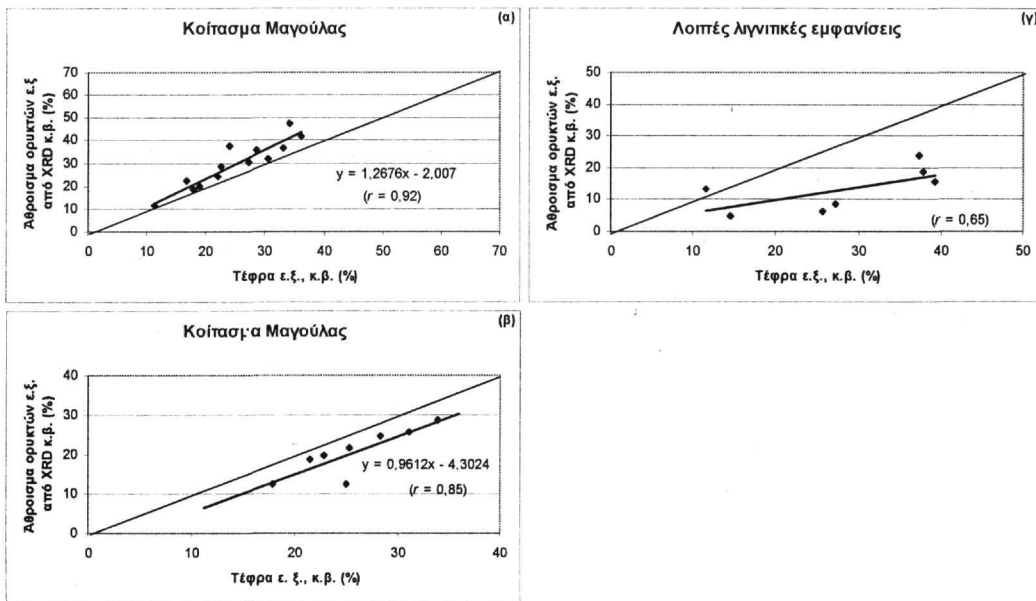
(Q: χαλαζίας, KF: K-άστριοι, K: καολινίτης ML: ενδοστρωματωμένος ιλλίτης/σμεκτίτης, M: μοσχοβίτης PY: σιδηροπυρίτης, G: γύψος, MT: μαγνητίτης FeO: άμορφο οξειδίο σιδήρου ORG: οργανικό υλικό, $(\mu/\rho)'$: συντελεστές απορρόφησης μάζας ορυκτών και οργανικού - οι τελευταίοι υπολογίστηκαν από περιεκτικότητες C, H, N, O, S στο κάθε δείγμα)

Όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα 2, το μεγαλύτερο ποσοστό του κρυσταλλικού μέρους των λιγνιτικών δειγμάτων που μελετήθηκαν συνίσταται κυρίως από κλαστικά ορυκτά και ειδικότερα ενδοστρωματωμένο ιλλίτη/σμεκτίτη. Στη Μαγούλα τα ορυκτά αυτά παρουσιάζουν τιμές 9-30%. Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχει ο μοσχοβίτης (4-9%) και ακόμα μικρότερα ο χαλαζίας (έως 2%) και οι K-άστριοι (έως 2%). Τα αυθιγενή ορυκτά εκπροσωπούνται από γύψο (έως 8%) σε όλα τα δείγματα πλην ενός (S36). Σιδηροπυρίτης υπολογίστηκε σε δύο δείγματα και δεν ξεπερνά το 1%, ενώ καολινίτης μόνο σε ένα (3%). Το οργανικό υλικό παρουσιάζει περιεκτικότητες μεταξύ 53% και 89%.

Ο ενδοστρωματωμένος ιλλίτης/σμεκτίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό στα λιγνιτικά στρώματα από τις άλλες περιοχές. Στις Τρύπες οι περιεκτικότητες φτάνουν μέχρι 5,4%, στον Κουμουθέκρα κυμαίνονται μεταξύ 12 και 20% και στην Κυπαρισσία 5-9%. Ο χαλαζίας παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά στα δείγματα από τον Κουμουθέκρα (έως 4%) σε σχέση με τη Μαγούλα. Ο καολινίτης είναι το μόνο αυθιγενές ορυκτό στον λιγνίτη της Κυπαρισσίας (έως 4%) με αρκετά υψηλά ποσοστά.

4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Διακρίθηκαν δύο ομάδες δειγμάτων από το κοίτασμα της Μαγούλας. Τα δείγματα της πρώτης ομάδας (S7, S9, S15, S17, S19, S25, S34, S38, S42, S51, S55, S56, S58, S65) παρουσιάζουν συντελεστή συσχέτισης $r = 0,92$ (Σχ. 3α). Οι ποσοστιαίες κ.β. τιμές του ανόργανου μέρους, όπως υπολογίστηκαν από το XRD, είναι ελαφρά υψηλότερες από αυτές των αντίστοιχων τιμών τέφρας. Δεδομένου ότι τα δείγματα αυτά χαρακτηρίζονται κυρίως από την παρουσία ενδοστρωματωμένου ιλλίτη/σμεκτίτη και γύψου, είναι δυνατόν η διαφορά στις παραπάνω τιμές να οφείλεται στο κρυσταλλικό νερό της γύψου και στα υδροξύλια των αργιλικών, που χάνονται κατά την καύση των δειγμάτων στους 750°C για τον προσδιορισμό της τέφρας. Η πολύ καλή σύμπτωση των αποτελεσμάτων αυτής της ομάδας οφείλεται βέβαια και στην απουσία ορυκτών, τα οποία διασπώνται κατά την καύση, οπότε μέρος των στοιχείων που τα αποτελούν διαφεύγουν (π.χ. θειούχα ορυκτά).



Σχήμα 3. : Συσχετισμός τέφρας και αθροίσματος ορυκτών προσδιορισμένου από τα ακτινογραφήματα των αποξηραμένων δειγμάτων (ε.ξ.: επί ξηρού, κ.β.: κατά βάρος).

Τα δείγματα της δεύτερης ομάδας (S11, S24, S36, S57, S61, S67, S71, S75) παρουσιάζουν επίσης πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης $r = 0,85$ (Σχ. 3β). Το ανόργανο μέρος αυτών των δειγμάτων υπολογισμένο από το XRD παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες της τέφρας. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία άμορφων φάσεων (π.χ. οξειδία πυριτίου ή/και αργιλίου), οι οποίες δεν ήταν δυνατό να ποσοτικοποιηθούν με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Κατά τρόπο όμοιο τα δείγματα των υπόλοιπων λιγνιτικών εμφανίσεων (S77, S78, S81, S82, S84, S90, S93) φαίνεται να χαρακτηρίζονται επίσης από την παρουσία άμορφων φάσεων και μάλιστα σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι της Μαγούλας (Σχ. 3γ).

Φυσικά δεν μπορεί να αποκλειστεί η περίπτωση να οφείλεται η παραπάνω διαφορά στις τιμές τέφρας και ανόργανου μέρους τόσο στη δεύτερη ομάδα δειγμάτων της Μαγούλας, όσο και αυτών από τις άλλες περιοχές, στο μικρό μέγεθος κρυστάλλων ή/και στην περισσότερο υπιδιόμορφη ανάπτυξη των κρυστάλλων, που τυχόν εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό των κλαστικών ορυκτών σε αυτά τα δείγματα. Τα τελευταία αποτελούν και το μεγαλύτερο μέρος του ανόργανου τμήματος αυτών των λιγνιτών. Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων επιβεβαιώθηκε και από την προκαταρκτική εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, ειδικά στα δείγματα λιγνιτών των άλλων περιοχών, στα οποία το ανόργανο μέρος παρουσιάζεται πιο μικροκρυσταλλικό από αυτό στους λιγνίτες της Μαγούλας.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό (κ.β. και επί ξηρού) του κρυσταλλικού μέρους των λιγνιτών που μελετήθηκαν συνίσταται κυρίως από κλαστικά ορυκτά (αργιλικά και ειδικότερα ενδοστρωματωμένο ιλλίτη/σμεκτίτη, μοσχοβίτη, χαλαζία, άστριους). Στους λιγνίτες από το κοίτασμα της Μαγούλας τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν τιμές 9-30%. Με μικρότερα ποσοστά συμμετέχει ο μοσχοβίτης (4-9%) και ακόμα μικρότερα ο χαλαζίας (έως 2%) και οι Κ-άστριοι (έως 2%). Από τα αυθιγενή ορυκτά διαπιστώθηκε γύψος (έως 8%). Το οργανικό υλικό παρουσιάζει περιεκτικότητες μεταξύ 53% και 89%.
2. Για τα περισσότερα δείγματα λιγνίτη οι ποσοστιαίες κ.β. τιμές του ανόργανου μέρους, όπως υπολογίστηκαν μέσω του XRD παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή συσχέτισης (>0,85) με τις αντίστοιχες ποσοστιαίες κ.β. τιμές τέφρας των 750°C. Δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν χαμηλό συντελεστή συσχέτισης (<0,65), πιθανόν να περιέχουν ορυκτά με μικρό μέγεθος ή/και περισσότερο υπτιδιόμορφη ανάπτυξη των κρυστάλλων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον γεωλόγο του Ι.Γ.Μ.Ε. κ. Δ. Βάγια για τη διάθεση των δειγμάτων από το κοίτασμα της Μαγούλας, τον κ. Δ. Βαχλιώτη, Εργαστήριο Ενόργανης Ανάλυσης Σχολής Θετικών Επιστημών Πανεπιστημίου Πατρών, για την άμεση ανάλυση των δειγμάτων, τους Dr. Gordon Cressey και Dr. Eva Valsami-Jones, για τη βοήθειά τους κατά την πραγματοποίηση των εργαστηριακών προσδιορισμών στο Μουσείο Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, τον Δρ. Κ. Χρηστάνη, του Τομέα Ορυκτών Πρώτων Υλών Τμήματος Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών, για τα επικοινωνητικά του σχόλια κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών προσδιορισμών και της συγγραφής της παρούσας εργασίας και τους δύο ανώνυμους κριτές για τα επικοινωνητικά σχόλιά τους. Η παρούσα μελέτη χρηματοδοτήθηκε από την Ε.Ε. μέσω του προγράμματος TMR (Training and Mobility for Researchers).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βάγιας, Δ., 1994. Τεχνική έκθεση για τα αποτελέσματα των ερευνητικών εργασιών του έργου 'Κοιτασματολογική μελέτη λιγνιτών Ν. Ηλείας' 9161926 ΣΠΑ Δυτ. Ελλάδας. Ι.Γ.Μ.Ε., Παράρτημα Τρίπολης, 50 σελ.
- Μητρόπουλος, Δ.; Περισσράτης, Κ.; Αγγελόπουλος, Ι. & Μπορνόβας, Ι., 1979. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Κυπαρισσία, Κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Μ.Ε. Αθήνα.
- Aubouin, J., 1959. Contribution a l' etude geologique de la Grece septentrional: les confins de l' Epire de la Thessalie. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 10, 403p.
- Aubouin, J. & Dercourt, J., 1962. Zone pre apulienne, zone Ionienne et zone du Gavrovo en Peloponnese occidentale, BSGF 7/3: 785-794; GRSSGF, 190.
- Batchelder, M. & Cressey, G., 1998. Rapid accurate phase quantification of clay-bearing samples using a position-sensitive X-ray detector. *Clays and Clay minerals*, 46/2, 183-194.
- Bish, D.L. & Post, J.E., 1993. Modern powder diffraction. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 20, 369 pp.
- Cressey, G. & Schofield, P.F., 1995. Rapid whole-pattern profile-stripping method for the quantification of multi-phase samples. *Powder Diffraction*, 11/1, 35-39.
- Degnan, P.J. & Robertson, A.H.F., 1998. Mesozoic-early Tertiary passive margin evolution of the Pindos ocean (NW Peloponnese, Greece). *Sedimentary Geology*, 117, 33-70.
- Fleury, J.J., De Wever, P., Izart, A. & Dercourt, J., 1981. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Γούμερο. Κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Frydas, D., 1987. Kalkiges Nannoplankton aus dem Neogen von NW-Peloponnes. *N. Jb. Geol. Paläont.Mh.*, 5, 274-286.
- Gluskoter, H.J., 1965. Electronic low temperature ashing of bituminous coal. *Fuel*, 44, 285-291.
- Hageman, J., 1977. Stratigraphy and sedimentary history of the upper Cenozoic of the Pyrgos area (Western Peloponnesus), Greece. *Ann. Geol. Pays Hell.*, 28, 299-333.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1993. *International Handbook of Coal Petrography*, Supplement, Commission I, 19p.
- Jacobshagen, V., 1986. *Geologie von Griechenland*. Borntraeger, Berlin, 363p.
- Kamberis, E., Ioakim, Ch., Tsaila, -Monopoli, St. & Tsapralis, V., 1992. Geodynamic and palaeogeographic evolution of Western Peloponnesus (Greece) during the Neogene. *Paleontologia I Evolucio*, 24/25: 363-376.

- Rao, C.P. & Gluskoter, H.J., 1973. Occurrence and distribution of minerals in Illinois coals. Illinois State Geological Survey Circular 476, 56p.
- Renton, J.J., 1986. Semiquantitative determination of coal minerals by X-ray diffractometry. In: Vorres, K.S. eds, Mineral Matter and ash in coal. American Chemical Society Symposium Series, 301, 53-60.
- Richter, D., 1976. Das Flysch-Stadium der Helleniden-Ein Überblick. Z. dt. geol. Ges., 127, 467-483.
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Applied Crystallography, 2, 65-71.
- Streif, H., Περισσοράτης, Κ., Μητρόπουλος, Δ. & Μπορνόβας, Ι., 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Ολυμπία. Κλίμακα 1:50.000, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Taylor, J.C., 1991. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. Powder Diffraction, 6, 2-9.
- Taylor, J.C. & Matulis, C.E., 1991. Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement. J. of Applied Crystallography, 24, 14-17.
- Thomas, L., 1992. Handbook of Practical Coal Geology. J. Wiley and Sons, Chichester, England, 325p.
- Tsaila-Monopolis, S., Ioakim, C. & Kamperis, E., 1993. Biostratigraphical correlation in the Neogene and Quaternary sediments in the Katakolon oil wells (NW Peloponnese). Memorial volume for Prof. Panagos, National Technical University of Athens, 813-828.
- Ward, C.R., 1974. Isolation of mineral matter from Australian bituminous coal using hydrogen peroxide. Fuel, 53, 220-221.
- Ward, C.R., 1977. Mineral matter in the Harrisburg-Springfield (No. 5) coal member of the Carbondale Formation, Illinois basin. Illinois State Geological Survey, Circular 498, 35p.
- Ward, C.R., 1978. Mineral matter in Australian bituminous coal. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Proceedings, 267, 7-25.
- Ward, C.R., 1989. Minerals in bituminous coals of the Sydney basin (Australia) and the Illinois basin (USA). Int. J. Coal. Geol. 13, 455-479.
- Ward, C.R., Spears, D.A., Booth, C.A., Staton, I. & Gurba, L.W., 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. Int. J. Coal. Geol., 40, 281-308.
- Ward, C.R., Taylor, J.C., Matulis, C.E. & Dale, L.S., 2001. Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interacting Rietveld-based X-ray diffraction. Int. J. Coal. Geol., 46, 67-82.

ABSTRACT

QUANTITATIVE MINERAL MATTER DETERMINATION IN LIGNITES USING X-RAY DIFFRACTOMETRY AND POSITION SENSITIVE DETECTOR (XRD-PSD)

Papazisimou S. and Kalaitzidis S.

Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, GR-26500 Rio-Patras, Greece, S.Papazisimou@upatras.gr, S.Kalaitzidis@upatras.gr

Thirty lignite samples from western Peloponnese (Greece) were examined in the Department of Mineralogy, Natural History Museum, London, using an X-Ray Diffractometer equipped with a Position Sensitive Detector (Enraf-Nonius PSD 120). Diffraction patterns acquisition time was only 5 min with the minimum interference of the organic matter. Qualitative and quantitative evaluation of the mineral matter present performed using GUF15 Enraf-Nonius software and involved a pattern-fit stripping technique.

The prevailing minerals in all the studied samples are the mixed layers of illite/smectite, quartz, muscovite and K-feldspars. The weight percentages of the mineral matter as it was calculated from the diffraction patterns display high correlation coefficient (>0.85) with the respective wt.-% of ash in 750°C for most of the samples. The low correlation coefficient (0.65) of some samples may be attributed to the very small size of the mineral crystalline particles and/or the presence of inorganic amorphous phases.