



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ – ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΦΩΤΕΙΝΗ Π. ΚΑΖΑΚΟΥ

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΙΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2018





ΦΩΤΕΙΝΗ Π. ΚΑΖΑΚΟΥ

Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 4664

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΙΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

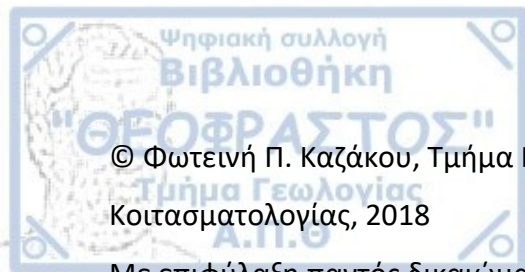
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Πετρολογίας - Ορυκτολογίας – Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων

Νικόλαος Καντηράνης

Επικ. Καθηγητής Α.Π.Θ.



© Φωτεινή Π. Καζάκου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2018

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΙΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΤΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΣΤΑΘΜΩΝ

– Διπλωματική Εργασία

© Fotini P. Kazakou, School of Geology, Dept. of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 2018

All rights reserved.

HEAVY METALS IN FLY ASH OF GREEK POWER PLANTS – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	iii
Ευρετήριο Πινάκων	v
Ευρετήριο Σχημάτων	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Λιγνίτης.....	2
1.2.1 Τάξεις και Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών λιγνιτών	4
1.1.1 Χημική σύσταση λιγνίτη	6
1.2 Ιπτάμενη τέφρα.....	10
1.2.1 Παραγωγή και διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας	11
1.2.2 Ιδιότητες των ιπτάμενων τεφρών	14
1.2.2.1 Ορυκτολογική Σύσταση της Ιπτάμενης Τέφρας.....	14
1.2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά ιπτάμενων τεφρών	17
1.2.2.3 Χημικές Ιδιότητες	19
1.2.2.4 Εκπλυσιμότητα των ιπτάμενων τεφρών	25
1.2.3 Κατάταξη των ιπτάμενων τεφρών.....	30
1.3. Βαρέα μέταλλα.....	31
1.3.1 Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων.....	33
1.3.2 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων	35
1.3.3 Ρύπανση από Βαρέα Μέταλλα	36
1.3.3.1 Ρύπανση του αέρα με βαρέα μέταλλα	38
1.3.3.2 Ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	43
2.1 Γενικά	43
2.2 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου	44
2.4 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Καρδιάς.....	48
2.5 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου	51
2. 6 Ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	57
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	59
ABSTRACT	60
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61

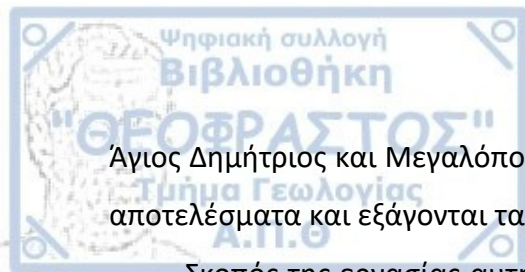


ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια συγκεντρωτική βιβλιογραφική μελέτη, αναφορικά με την περιεκτικότητα των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών σε βαρέα μέταλλα. Αποτελείται από δύο κυρίως μέρη, στο πρώτο μέρος γίνεται ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, ενώ στο δεύτερο μέρος δίνεται η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων όπως προέκυψε στην παρούσα εργασία. Τέλος, στο τρίτο μέρος δίνονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την μελέτη του παρόντος θέματος.

Αναλυτικά, το πρώτο μέρος αποτελείται από 3 υποκεφάλαια. Στο πρώτο υποκεφάλαιο γίνεται αναδρομή στην χρήση του λιγνίτη σε παγκόσμιο και εγχώριο επίπεδο και εξηγούνται οι λόγοι για τους οποίους ο λιγνίτης αποτελεί μια σημαντική ενεργειακή πηγή για την Ελλάδα και πως συμβάλλει στην διατήρηση του ηλεκτροπαραγωγικού, ενεργειακού και οικονομικού ισοζυγίου της χώρας. Επιπρόσθετα, δίνονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών λιγνιτών, καθώς επίσης και η χημική σύσταση των Ελληνικών και παγκόσμιων λιγνιτών και αναδεικνύεται η σχέση ανάμεσα στον χημισμό των λιγνιτών και των ιπτάμενων τεφρών. Στο δεύτερο υποκεφάλαιο, αναλύεται ο τρόπος δημιουργίας των ιπτάμενων τεφρών, η «προβληματική» διαχείριση αυτών των αποβλήτων που οφείλεται στους υπερμεγέθεις όγκους που παράγονται ετήσια από την βιομηχανία ενέργειας και δεν καταναλώνονται σε βιομηχανικές εφαρμογές. Επίσης, δίνονται τα φυσικά, ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά των ιπτάμενων τεφρών και αναλύονται οι αιτίες που προκαλούν την προβληματική διαχείριση όπως είναι η εκπλυσιμότητα των διαλυτών βαρέων μετάλλων και η κινητικότητα των τοξικών ιχνοστοιχείων τα οποία μπορούν να προσβάλουν ολόκληρη τη βιόσφαιρα. Το τρίτο και τελευταίο υποκεφάλαιο του πρώτου κεφαλαίου αφορά τα βαρέα μέταλλα. Δίνονται οι απαραίτητοι ορισμοί ώστε να γίνει αντιληπτή η επικινδυνότητα των βαρέων μετάλλων. Εξηγούνται οι μηχανισμοί δράσης και τοξικότητας τους και γίνεται μια προσπάθεια αναδρομικής παρουσίασης της ρύπανσης που προκύπτει σε όλους τους τομείς της βιόσφαιρας από την βιομηχανία ενέργειας και ιδίως από την καύση λιγνιτών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο εξηγείται η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία και παρατίθενται τα βιβλιογραφικά δεδομένα και τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν από την επεξεργασία τους. Δίνονται οι πίνακες με τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία και αντίστοιχα οι συντελεστές εμπλουτισμού για τις ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τους κύριους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της χώρας μας (Αμύνταιο, Πτολεμαΐδα, Καρδιά,



Άγιος Δημήτριος και Μεγαλόπολη). Στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα σημαντικότερα αποτελέσματα και εξάγονται τα συμπεράσματα που αφορούν την παρούσα εργασία.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αξιολόγηση των βαρέων μετάλλων στις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, κατά πόσο αυτά βρίσκονται εμπλουτισμένα σε αυτές και γίνεται μια προσπάθεια εκτίμησης της επικινδυνότητας αυτών για το περιβάλλον.

Ευρετήριο Πινάκων

α/α	Τίτλος	Σελίδα
Πίνακας 1	Κατανομή απολήψιμων αποθεμάτων λιγνίτη στον Ελλαδικό χώρο (Παπανικολάου και Κωτής 2005).	4
Πίνακας 2	Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών λιγνιτών (Georgakopoulos et al. 2002a).	5
Πίνακας 3	Παγκόσμια μέση σύσταση ιχνοστοιχείων (mg/Kg) λιγνιτών (Nalbandian 2012), λιγνίτες Αμερικής (PECH 1980) και Ελληνικούς λιγνίτες (Georgakopoulos et al. 1994 και 2002b).	7
Πίνακας 4	Τρόπος εμφάνισης των ιχνοστοιχείων στους άνθρακες (Finkelman 1995).	9
Πίνακας 5	Ετήσια παραγωγή ιπτάμενης και καταπίπτουσας τέφρας από τους κύριους ΑΗΣ της ΔΕΗ (Georgakopoulos et al. 2002c, Τσίμας και Μουτσάτσου-Τσίμα 2005).	12
Πίνακας 6	Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας (Kassoli-Fournaraki et al. 1993).	17
Πίνακας 7	Χημική σύσταση (% κ.β.) σε κύρια στοιχεία των ιπτάμενων τεφρών από τους κύριους ΑΗΣ (Georgakopoulos et al. 2002c).	20
Πίνακας 8	Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (mg/Kg) στη ιπτάμενη τέφρα σε 23 δείγματα από την Ευρώπη (Moreno et al. 2005).	22
Πίνακας 9	Χημική συγγένεια στοιχείων στις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες.	23
Πίνακας 10	Σειρά πτητικότητας των στοιχείων ανάλογα με τον τρόπο εμφάνισής τους στην ιπτάμενη τέφρα και την οξειδωτική τους κατάσταση (PECH 1980).	25
Πίνακας 11	Ταξινόμηση στοιχείων ανάλογα με τον σχετικό συντελεστή εμπλουτισμού και η συμπεριφορά των στοιχείων αυτών (Meij and Winkel 2007)	25
Πίνακας 12	Κατάταξη ιπτάμενων τεφρών (ASTMC618-05).	30
Πίνακας 13	Απαραίτητα και μη απαραίτητα βαρέα μέταλλα για τον ανθρώπινο οργανισμό (Goyer et al. 2004).	33
Πίνακας 14	Εκτιμώμενες παγκόσμιες εκπομπές βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (Dudka and Adriano 1997).	37
Πίνακας 15	Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης με βαρέα μέταλλα (Su et al. 2014).	40

Ευρετήριο Σχημάτων

α/α	Τίτλος	Σελίδα
Σχήμα 1	Λιγνιτοφόρες λεκάνες της Ελλάδας. Κύριες λεκάνες (1) Πτολεμαΐδας, (2) Φλώρινας, (3) Δράμας, (4) Ελασσόνας και (5) Μεγαλόπολης (Παπανικολάου και Κωτής 2005).	3
Σχήμα 2	Παγκόσμια παραγωγή (εκατ. τόνοι) και το αντίστοιχο ποσοστό χρήσης (%) υπτάμενων τεφρών (Parab et al. 2012).	13
Σχήμα 3	Εικόνες από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) Α) Πληρωσφαιρίδια και κενοσφαιρίδια, Β) Σωματίδια άκαυστου άνθρακα, C) Ασβεστίτης, D) Μαγνητίτης, E) Μουλίτης, F) Χαλαζίας (Medina et al. 2010).	15
Σχήμα 4	Εικόνες SEM με την απεικόνιση σωματιδίων υπτάμενης τέφρας, πληρωσφαίρες και κενόσφαίρες (Asokan et al. 2005).	19
Σχήμα 5	Ταξινόμηση των στοιχείων με βάση τον βαθμό πτητικότητας (Χυ et al. 2003).	24
Σχήμα 6	Ο κύκλος των τοξικών μετάλλων στο οικοσύστημα που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές (Τσιγαρίδας 2014).	32
Σχήμα 7	Γραφική απεικόνιση της πρόσληψης βαρέων μετάλλων (ΕΡΑ 2010).	34
Σχήμα 8	Τρόποι έκθεσης και μεταφοράς των βαρέων και τοξικών μετάλλων (Τσιγαρίδας 2014).	36
Σχήμα 9	Ρύπανση των επιφανειακών εδαφών με βαρέα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές στην Ευρώπη (Toth et al. 2015).	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο λιγνίτης εδώ και δεκαετίες χρησιμοποιείται ευρύτατα σε παγκόσμια και εγχώρια κλίμακα στην ηλεκτροπαραγωγική βιομηχανία. Οι αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις και οι ταχύτατα αναπτυσσόμενες κοινωνίες κατατάσσουν τον λιγνίτη στις πρώτες θέσεις κατανάλωσης αναφορικά με τα υπόλοιπα ενεργειακά ορυκτά όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες βασίζουν ένα μεγάλο ποσοστό της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην καύση λιγνίτη. Παγκόσμια, το 72 από 86% του άνθρακα που χρησιμοποιείται αφορά στην χρήση λιγνιτών (Heidrich et al. 2013).

Λόγω του πολύπλοκου σχηματισμού του λιγνίτη πρακτικά όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να ανιχνευθούν στη χημική του σύσταση (Xu et al. 2003). Πάνω από 84 στοιχεία έχουν ανιχνευτεί στον λιγνίτη συμπεριλαμβανομένου και ενός μεγάλου αριθμού βαρέων μετάλλων (Huang et al. 2004). Επιπρόσθετα, κατά την καύση του λιγνίτη τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται εμπλουτισμένα στα απόβλητα καύσης του από 4 έως και 10 φορές. Έτσι, η παραγωγή ενέργειας στους ΑΗΣ κινητοποιεί μια σημαντική ποσότητα βαρέων μετάλλων πολλά από τα οποία θεωρούνται ως δυνητικά τοξικά ιχνοστοιχεία συμπεριλαμβανομένων των Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb και Zn (Fernandez-Turiel et al. 1994).

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το κύριο υπόλειμμα καύσης του λιγνίτη (Vassilev and Vassileva 2007). Λόγω των τεράστιων ποσοτήτων λιγνίτη που καταναλώνονται σε παγκόσμια κλίμακα, παράγονται ανάλογα και υπερμεγέθεις ποσότητες ιπτάμενης τέφρας. Κατά το έτος 2009, η συνολική παγκόσμια παραγωγή τέφρας ξεπέρασε τα 600 εκατ. τόνους, με την ιπτάμενη τέφρα να αποτελεί το 75-80% της συνολικής παραγόμενης τέφρας (Ahmaruzzaman 2010). Στην Ελλάδα, η ετήσια κατανάλωση λιγνίτη ξεπερνούσε πριν την κρίση τους 65 εκατ. τόνους, ενώ παράγονταν ετησίως περίπου 13 εκατ. τόνοι τέφρας (Adamidou et al. 2007, Megalovasilis et al. 2013). Λόγω της οικονομικής κρίσης, αλλά και της αλλαγής του μίγματος καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, οι ποσότητες αυτές έχουν μειωθεί σήμερα σχεδόν στο μισό.

Κύριο πρόβλημα αποτελεί η διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας. Παρόλο που στις ιπτάμενες τέφρες αποδίδονται ποζολανικές ιδιότητες (ASTM C618) και βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευαστική βιομηχανία και σε άλλους τομείς, εντούτοις, 37% από τις ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στην Ευρώπη και 70% από τις τέφρες που παράγονται στην

Αμερική αποθηκεύεται σε χώρους απόρριψης (Querol et al. 2002). Η απόρριψη της ιπτάμενης τέφρας έχει ως αποτέλεσμα τα διαλυτά βαρέα και τοξικά μέταλλα που περιέχονται σε αυτή να εκρέουν στα εδάφη. Έτσι, η βροχή και άλλοι υδάτινοι δίοδοι παρέχουν ένα μονοπάτι για τα δυνητικά τοξικά ιχνοστοιχεία να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα και στον ανθρώπινο βιοχημικό κύκλο από τους χώρους απόθεσης (Georgakopoulos et al. 2002c).

Ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται σε οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο το οποίο έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τέτοια στοιχεία είναι τα Hg, Cd, As, Cr, Tl και Pb (Lenntech 2018). Η παραγωγή και κατανάλωση ενεργειακών ορυκτών αποτελεί σε παγκόσμιο επίπεδο την κύρια πηγή ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στην βιόσφαιρα. Οι ποσότητες των περισσότερων βαρέων μετάλλων που αποτίθενται λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην επιφάνεια της γης είναι συχνά μεγαλύτερες συγκριτικά με τις φυσικές πηγές (Kabata-Pendias 2011). Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν επικίνδυνους περιβαλλοντικούς ρύπους καθώς δεν μπορούν να αποικοδομηθούν ή να καταστραφούν. Έτσι, τείνουν να συσσωρεύονται και να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον μετά την εισαγωγή τους. Σε μικρό βαθμό εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής, του πόσιμου νερού και του αέρα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι πολλά βαρέα μέταλλα είναι ωφέλιμα γιατί συμβάλουν στη διατήρηση των βασικών μεταβολικών διεργασιών του οργανισμού. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να οδηγήσουν σε τοξικότητα ή ακόμη και σε θάνατο (Lenntech 2018).

1.1 Λιγνίτης

Τουλάχιστον για το πρώτο μισό του 21^{ου} αιώνα, ο άνθρακας θα συνεχίσει να αποτελεί πολύ σημαντική ενεργειακή πηγή (Finkelman et al. 2002). Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι αφενός η εκμετάλλευση του άνθρακα είναι οικονομικότερη από την εκμετάλλευση άλλων ενεργειακών ορυκτών (πετρέλαιο, φυσικό αέριο) και αφετέρου είναι το πιο άφθονο και ευρέως διαδεδομένο ορυκτό καύσιμο, με αποθέματα για όλους τους τύπους άνθρακα που εκτιμάται ότι ανέρχονται περίπου σε 990 δις τόνους, αρκετά για να επαρκέσουν για τουλάχιστον 150 χρόνια ακόμη με την τρέχουσα παγκόσμια κατανάλωση. Ο καύσιμος άνθρακας συντελεί στο 42% της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και είναι πιθανό να παραμείνει η βασική πηγή στην ηλεκτροπαραγωγική βιομηχανία για την κάλυψη της

ζήτησης ηλεκτρικής ενέργειας, ιδίως λόγω της αυξανόμενης ζήτησης στις αναπτυσσόμενες χώρες (OECD/IEA 2010).



Σχήμα 1.Λιγνιτοφόρες λεκάνες της Ελλάδας. Κύριες λεκάνες: (1) Πτολεμαΐδας,(2)Φλώρινας, (3)Δράμας, (4)Ελασσόνας και (5)Μεγαλόπολης (Παπανικολάου και Κωτής 2005).

Η Ελλάδα κατατάσσεται στην 13^η θέση, σε παγκόσμιο επίπεδο, αναφορικά με την κατανάλωση λιγνιτών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με την ετήσια κατανάλωση να ανέρχεται σε περίπου 65 εκατ. τόνους. Στο Ελληνικό υπέδαφος υπάρχει πληθώρα λιγνιτικών κοιτασμάτων (Σχ. 1). Τα πιο σημαντικά λιγνιτικά κοιτάσματα σχηματίστηκαν σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες όπως της Πτολεμαΐδας – Φλώρινας, Δράμας και Μεγαλόπολης, ενώ εντοπίζονται και άλλα μικρότερα τελματοδελταϊκά λιγνιτικά κοιτάσματα σε όλη την έκταση της Ελλάδας. Τα συνολικά βεβαιωμένα αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα ανέρχονται σε περίπου 6,7 δις τόνους. Πιο συγκεκριμένα, στις περιοχές Πτολεμαΐδα, Φλώρινα, Αμύνταιο τα βεβαιωμένα αποθέματα ξεπερνούν τα 4,3 δις τόνους αντιπροσωπεύοντας τα

2/3 των λιγνιτικών αποθεμάτων της χώρας, στην Δράμα τα βεβαιωμένα αποθέματα ανέρχονται σε 900 εκ. τόνους, ενώ στην Μεγαλόπολη ανέρχονται σε 223 εκ. τόνους. Η κατανομή των απολήψιμων αποθεμάτων των λιγνιτικών αποθέσεων απεικονίζεται στον πίνακα 1. Τα λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδας υπόκεινται σε εκτεταμένη εκμετάλλευση και χρησιμοποιούνται κυρίως για να καλύψουν τις ηλεκτροπαραγωγικές ανάγκες της χώρας (Georgakopoulos et al. 1992,2002a,Kolonos et al. 2002a,b,c, Megalovasilis et al. 2013, Τσιραμπίδης και Φιλιππίδης 2013).

Πίνακας 1. Κατανομή απολήψιμων αποθεμάτων λιγνίτη στον Ελλαδικό χώρο (Παπανικολάου και Κωτής 2005).

Περιοχές	Αποθέματα ($\times 10^6$ τόννοι)
Δυτική Μακεδονία	1900
Ανατολική Μακεδονία	965
Πελοπόννησος	270
Θεσσαλία	155
Υπόλοιπη Ελλάδα	75
Σύνολο	3365

Το πρόγραμμα εξηλεκτρισμού της Ελλάδας, καθώς και η ενεργειακή πολιτική της βασίζεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την ξηρή καύση λιγνιτών, έτσι ώστε η ενεργειακή εξάρτηση της χώρας από κυρίως από το πετρέλαιο να μηδενισθεί. Σύμφωνα με τα στοιχεία της ΔΕΗ (2017) το μίγμα καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας για όλη την Ελλάδα το έτος 2017 είναι περίπου από 31% λιγνίτη και φυσικό αέριο, ενώ ακολουθούν οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, οι διασυνδέσεις παρόχων ηλεκτρικού ρεύματος εκτός ΔΕΗ και η υδροηλεκτρική ενέργεια με ποσοστά 20, 12 και 6-7%, αντίστοιχα. Η ηλεκτροπαραγωγή από την καύση λιγνίτη προέρχεται κατά τα 4/5 από το λεκανοπέδιο της Δυτικής Μακεδονίας και ακολούθως κατά το 1/5 από τη λεκάνη της Μεγαλόπολης στην Κεντρική Πελοπόννησο (Filippidis et al. 1997b). Η εκμετάλλευση των λιγνιτικών κοιτασμάτων και η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται από τη Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η).

1.2.1 Τάξεις και Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών λιγνιτών

Ο άνθρακας, όπως και άλλα ορυκτά καύσιμα, αντιπροσωπεύει τη συσσώρευση οργανικών υλικών σε ιζηματογενή στρώματα. Υφίσταται επί τόπου συμπύκνωση και

ανθρακοποίηση για να σχηματισθούν οι διάφορες τάξεις του άνθρακα. Η συσσώρευση των φυτικών υπολειμμάτων οδηγεί στο σχηματισμό της τύρφης και η μεταγενέστερη μεταβολή πίεσης θερμοκρασίας και χρόνου μετατρέπουν το φυτικό υλικό σε άνθρακα (PECH 1980).

Η τάξη στην οποία ανήκει ο γαιάνθρακας αναφέρεται στο στάδιο ανθρακοποίησής του, δηλαδή στις διεργασίες μετατροπής της τύρφης σε λιγνίτη και εξελικτικά την μετατροπή σε υπό-βιτουμενούχους άνθρακες, βιτουμενούχους και ανθρακίτη. Η τάξη ενός άνθρακα αντανακλά το ποσοστό του άνθρακα που περιέχεται στα διάφορα είδη γαιανθράκων, όσο αυξάνει η τάξη αυξάνει και το ποσοστό του άνθρακα (Αχιλιάς κ.ά. 2015).

Οι λιγνίτες που τροφοδοτούν τους ΑΗΣ χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα υγρασίας, ασβεστίου, τέφρας και χαμηλή θερμογόνο δύναμη και ως εκ τούτου θεωρούνται ως ένα από τα πιο «φτωχά» καύσιμα παγκόσμια (Petrotou et al. 2010, 2012, Megalovasilis et al. 2013). Οι Ελληνικοί λιγνίτες κατατάσσονται στην κατηγορία των ανθράκων χαμηλού βαθμού διότι χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά τέφρας, υγρασίας και πτητικών ενώσεων και χαμηλή θερμογόνο δύναμη (Georgakopoulos et al. 2002a). Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών λιγνιτών παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά των Ελληνικών λιγνιτών (Georgakopoulos et al. 2002a).

Υγρασία	Τέφρα	Πτητικές ενώσεις	Άνθρακας	Υδρογόνο	Άζωτο	Θείο	Οξυγόνο
13,5	20,6	57,3	53,1	3,95	1,31	2,6	18,44

Τα υψηλά ποσοστά περιεχόμενης τέφρας στον λιγνίτη έχουν ως αποτέλεσμα την φθορά των ΑΗΣ, την μείωση της απόδοσης θερμότητας του καυστήρα, προκαλούν προβλήματα στις καμίνους και παράγονται πολύ μεγάλες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (Senapati 2011).

Τα Ελληνικά λιγνιτικά κοιτάσματα από άποψη ιζηματογενούς στρώσης κατατάσσονται στα κοιτάσματα τύπου «ζέβρας», όπου αλλεπάλληλες ενστρώσεις λιγνίτη και στείρων ενδιάμεσων εναλλάσσονται σε όλη την έκταση των λεκανών. Τα ενδιάμεσα στρώματα συνίστανται από μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, ανθρακούχες μάργες, ανθρακούχους αργίλους και αμμώδεις σχηματισμούς, πηλούς και άμμους (Kolonos et al. 2002a). Αυτή η μορφή απόθεσης επιτάσσει επιλεκτική εκσκαφή, διότι λόγω των ενδιάμεσων στρώσεων η ποιότητα των λιγνιτών επηρεάζεται αρνητικά και κατ' επέκταση επηρεάζεται η λειτουργία

των ΑΗΣ, καθώς επίσης μειώνεται και η απόδοση των ηλεκτροστατικών φίλτρων με αποτέλεσμα την αύξηση των σωματιδιακών εκπομπών (Kolonos et al. 2002b).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην περιεκτικότητα του συνολικού και του ελεύθερου CaO . Η αύξηση του περιεχόμενου CaO συνεπάγεται αύξηση την ειδική αντίσταση της τέφρας η οποία μειώνει την απόδοση των ηλεκτροστατικών φίλτρων (Kolonos et al. 2002b). Επιπλέον, εξαιτίας του CaO η θερμιδική αξία επηρεάζεται σημαντικά και αρνητικά από την παρουσία ανθρακικών ορυκτών τα οποία αποσυντίθενται θερμικά και απορροφούν σημαντικά ποσά ενέργειας (Kolonos et al. 2002d). Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι το ελεύθερο CaO επιδρά θετικά στο περιβάλλον αφού δεσμεύει το SO_2 από τα αέρια (φυσική αποθείωση) και σχηματίζει ανυδρίτη (CaSO_4) συνεπώς μειώνει τις εκπομπές SO_2 στην ατμόσφαιρα (Kolonos et al. 2002b).

Παρόλα αυτά, οι ολοένα και αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμια και εγχώρια κλίμακα έχουν ως αποτέλεσμα την χρήση ανθράκων με «πτωχά» ποιοτικά χαρακτηριστικά. Η πτωχής ποιότητας λιγνίτες μπορούν να παράγουν πολύ μεγάλες ποσότητες αποβλήτων (τέφρα εσχάρας, υπτάμενης τέφρας, υδρατμούς) μολυσμένα με ραδιονουκλίδια και δυνητικά τοξικά ιχνοστοιχεία τα οποία αποτίθενται στο περιβάλλον και αποτελούν επικίνδυνους περιβαλλοντικούς ρύπους (Megalonas et al. 2013, Petrotou et al. 2012).

1.1.1 Χημική σύσταση λιγνίτη

Η συγκέντρωση των χημικών στοιχείων σε ένα λιγνιτικό κοίτασμα εξαρτάται από την πρόσληψη τους από τα φυτά κατά τη διάρκεια ανάπτυξης τους και από τον εμπλουτισμό τους κατά την αποσύνθεση των φυτών, την ιζηματογένεση, την διαγένεση, την ταφή και ενανθράκωση και τέλος από τη διαδικασία δημιουργίας νέων ορυκτών (Iordanidis et al. 2000). Η κατακόρυφη και οριζόντια κατανομή των χημικών στοιχείων σε ένα κοίτασμα ανθράκων επηρεάζεται από τη σύσταση των αρχικών πετρωμάτων, το ρυθμό βύθισης και ανόδου της λεκάνης ιζηματογένεσης, τις κοίτες ροής των ποτάμιων υδάτων, το κλίμα και τις υδρολογικές συνθήκες, τη γεωχημεία του υπεδάφους και τέλος από την έκλυση που λαμβάνει χώρα από τα πετρώματα του υπεδάφους και των περιθωρίων της λεκάνης ιζηματογένεσης (Σαχανίδης κ.ά. 2001, Iordanidis et al. 2001, Adamidou et al. 2007). Όπως γίνεται αντιληπτό ο πολύπλοκος τρόπος δημιουργίας των ανθράκων και η ποικίλη χημική τους σύσταση που επηρεάζεται και ελέγχεται από πολλούς παράγοντες, καθιστούν κάθε

λιγνιτική απόθεση μοναδική. Οι λιγνίτες που τροφοδοτούν τους ΑΗΣ ποικίλλουν στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες ακόμη και σε ημερήσια βάση (Megalonasilis et al. 2013).

Ο πολύπλοκος σχηματισμός του λιγνίτη τον καθιστά ως ένα γεωλογικό υλικό όπου πρακτικά όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να ανιχνευτούν σε αυτόν. Τα χημικά στοιχεία ταξινομούνται στο λιγνίτη ανάλογα με την περιεκτικότητά τους ως κύρια στοιχεία, δευτερεύοντα και ιχνοστοιχεία. Τα κύρια στοιχεία είναι ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο (O), το άζωτο (N) και το θείο (S). Στα δευτερεύοντα στοιχεία που συμπεριλαμβάνονται αυτά που σχετίζονται με το ανόργανο μέρος του λιγνίτη και είναι το πυρίτιο (Si), το αργίλιο (Al), το ασβέστιο (Ca), το κάλιο (K), το μαγνήσιο (Mg), το νάτριο (Na), ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn) και το τιτάνιο (Ti), τα αλογόνα φθόριο (F), χλώριο (Cl), βρώμιο (Br) και το ιώδιο (I). Τέλος, όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που μπορεί να περιέχονται σε ένα λιγνίτη χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία και είναι σε συγκεντρώσεις κάτω από 100 ppm (Xu et al. 2003).

Πάνω από 84 στοιχεία έχουν ανιχνευτεί στους λιγνίτες συμπεριλαμβανομένου και ενός μεγάλου αριθμού βαρέων μετάλλων (Huang et al. 2004). Ο άνθρακας θεωρείται ως ένα υλικό που έχει σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων συγκρινόμενο με άλλα γεωλογικά υλικά (Fernandez-Turiel et al. 1994). Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα ιχνοστοιχεία και τα βαρέα μέταλλα σε μέσες τιμές (mg/Kg) που ανιχνεύονται στην παγκόσμια μέση σύσταση των λιγνιτών, σε λιγνίτες από την Αμερική και τους Ελληνικούς λιγνίτες. Προκύπτει ότι οι Ελληνικοί λιγνίτες συγκριτικά με τους άλλους λιγνίτες εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα στοιχεία As, Cr, Cs, Hf, Ho, La, Ni, Rb, U, V και Zn.

Πίνακας 3. Παγκόσμια μέση σύσταση ιχνοστοιχείων (mg/Kg) λιγνιτών (Nalbandian 2012), λιγνίτες Αμερικής (PECH 1980) και Ελληνικούς λιγνίτες (Georgakopoulos et al. 1994 και 2002b).

Στοιχεία	Παγκόσμιος λιγνίτες	Λιγνίτες Αμερικής	Λιγνίτες Πτολεμαΐδας	Λιγνίτες Αμυνταίου
Ag	-	0,26	0,4	0,4
As	2,69	6	5,7	8,8
B	47	100	36	17,6
Ba	-	300	76	64,9
Be	1	2	0,6	0,5
Bi	-	<0,8	0,2	0,2
Br	-	3,2	-	-
Cd	0,093	1	0,3	0,6
Ce	-	12,3	17	14,4
Cl	440	110	-	-
Co	4,5	5	5	4,4
Cr	17,6	20	86	73,2

Στοιχεία	Παγκόσμιοι λιγνίτες	Λιγνίτες Αμερικής	Λιγνίτες Πτολεμαΐδας	Λιγνίτες Αμυνταίου
Cs	-	0,25	1,5	1
Cu	10,8	20	17	11,8
Dy	-	1,4	1,2	1,1
Er	-	0,16	0,7	0,6
Eu	-	0,13	0,4	0,3
F	120	94	-	-
Ga	-	7	6	4,5
Gd	-	0,21	0,4	1,4
Ge	-	1,2	1,6	1
Hf	-	0,3	1	1
Hg	0,091	0,16	0,09	0,1
Ho	-	0,06	0,2	0,2
I	-	1,3	-	-
La	-	3,2	9	6,8
Li	-	19	14	9,8
Lu	-	0,05	-	-
Mo	-	2	1,4	1,6
Nb	-	2,7	4,8	3,5
Nd	-	11	8	5,9
Ni	11,1	15	77	42,8
Pb	7	14	1,4	5,4
Pr	-	2,7	2,2	1,7
Rb	-	0,98	15	10,8
Sb	-	0,7	0,7	0,7
Sc	-	5	4,1	3,3
Se	2,15	5,3	1,8	2
Sm	-	0,27	1,6	1,3
Sn	-	1,3	3,9	1,8
Sr	-	300	73	64,9
Ta	-	-	2,1	1,5
Tb	-	0,1	0,2	0,2
Te	-	0,1	-	-
Th	-	1,2	3,1	2,5
Tl	-	0,12	0,2	-
U	-	2,5	7	17,5
V	-	30	40	56,2
W	-	3,3	1,1	1,2
Y	-	15	6	5,9
Yb	-	1,5	0,6	-
Zn	12,7	30	47	44,3
Zr	-	50	20	18,1

Τα ιχνοστοιχεία απαντώνται στον λιγνίτη σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και βρίσκονται και στην οργανική ύλη του λιγνίτη, καθώς επίσης μπορούν να κληρονομούνται από τα ανόργανα ενδιάμεσα στρώματα που συναποτείνονται με αυτόν (Georgakopoulos et al. 1995, Kolonos et al. 2002b). Έτσι, μια άλλη ταξινόμηση των στοιχείων στους άνθρακες

είναι ανάλογα με τον τρόπο εμφάνισης των στοιχείων. Ο τρόπος εμφάνισης αναφέρεται στο πως ένα στοιχείο είναι χημικά συνδεδεμένο και φυσικά κατανεμημένο στην έκταση του λιγνίτη, είναι ένας σημαντικός παράγοντας που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του στοιχείου κατά την καύση του άνθρακα, καθώς και κατά τη διάρκεια της διάβρωσης και της έκπλυσης του άνθρακα και των αποβλήτων που παράγονται κατά την καύση του. Τα στοιχεία στον άνθρακα απαντώνται σε μια ευρεία ποικιλία μορφών. Κάποια στοιχεία σχετίζονται κυρίως με την οργανική ύλη, ενώ άλλα συσχετίζονται με τα ανόργανα συστατικά του άνθρακα (Finkelman 1995). Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται 25 στοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος και ο τρόπος εμφάνισης τους στους άνθρακες.

Πίνακας 4. Τρόπος εμφάνισης των ιχνοστοιχείων στους άνθρακες (Finkelman 1995).

Στοιχείο	Τρόπος εμφάνισης
Sb	Σιδηροπυρίτης και συνοδά σουλφίδια
As	Σιδηροπυρίτης και συνοδά σουλφίδια
Ba	Βαρύτης
Be	Οργανική ύλη
B	Οργανική ύλη
Cd	Σφαλερίτης
Cl	Ιόντα Cl στο νερό των πόρων ή προσροφημένα στον άνθρακα
Cr	Οργανική ύλη ή σε πηλούς– μάργες
Co	Σιδηροπυρίτης και συνοδά σουλφίδια
Cu	Χαλκοπυρίτης
F	Σε διάφορα ορυκτά
Pb	Γαληνίτης
Hg	Σιδηροπυρίτης
Mn	Ανθρακικά
Mo	Μάλλον στα σουλφίδια
Ni	Μη ξεκάθαρο
P	Φωσφορικά άλατα
Se	Οργανική ύλη
Ag	Σουλφίδια
Tl	Σιδηροπυρίτης
Th	Μοναζίτης
Sn	Οξείδια και σουλφίδια
V	Οργανική ύλη και σε πηλούς– μάργες
U	Οργανική ύλη
Zn	Σφαλερίτης

Ο τρόπος εμφάνισης και η κατανομή των ιχνοστοιχείων διαφέρουν από άνθρακα σε άνθρακα. Ο τρόπος εμφάνισης ενός στοιχείου στον άνθρακα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό

την απελευθέρωση των βαρέων μετάλλων από την καύση του λιγνίτη. Τα στοιχεία που σχετίζονται κυρίως με τα οργανικά κλάσματα του άνθρακα και των σουλφιδίων τείνουν να εξατμίζονται πρώτα και έπειτα με ευκολία προσροφώνται στα λεπτόκοκκα σωματίδια καθώς ψύχονται τα καυσαέρια. Σε αντίθεση, στοιχεία που συνδυάζονται με την ανόργανη ύλη παραμένουν και συνθέτουν τη κύρια μάζα της ιπτάμενης τέφρας (Xu et al. 2003).

Τα στοιχεία στον άνθρακα ταξινομούνται επίσης και κατά επίπεδο ανησυχίας με βάση τις γνωστές αρνητικές επιδράσεις που αυτά παρουσιάζουν στο περιβάλλον, στα οικοσυστήματα και τον άνθρωπο, έτσι διακρίνονται πέντε κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται στοιχεία μείζονος ανησυχίας όπως τα **As, B, Cd, Pb, Hg, Mo** και **Se**. Τα στοιχεία αυτά απαντώνται στον άνθρακα και τα απόβλητα καύσης του (ιπτάμενη τέφρα) σε συγκεντρώσεις πάνω από το μέσο όρο συγκριτικά με το φλοιό της Γης. Επιπρόσθετα τα στοιχεία As, Cd, Pb και Hg είναι πολύ τοξικά για τα περισσότερα βιολογικά συστήματα όταν εμφανίζονται σε διαλυτή μορφή πάνω από ορισμένα κρίσιμα επίπεδα. Το Se είναι ωφέλιμο αλλά τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ενώ το B είναι φυτοτοξικό. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει στοιχεία μέτριας ανησυχίας όπως τα **Cr, V, Cu, Zn, Ni** και **F**. Τα στοιχεία αυτά είναι δυνητικά τοξικά και απαντώνται σε αυξημένες συγκεντρώσεις στην ιπτάμενη τέφρα. Ιδιαίτερα τα στοιχεία Cu, Zn και Ni είναι παραμένουν επί μακρόν στα εδάφη και διαρκώς συσσωρεύονται μετά την εισαγωγή τους. Η επόμενη κατηγορία αφορά στοιχεία ελάχιστης ανησυχίας τα οποία αν και βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα παραγόμενα απόβλητα σε σχέση με έναν κανονικό γεωχημικό κύκλο, παρόλα αυτά η πιθανότητα δυσμενών επιπτώσεων δεν προκαλεί ανησυχία. Τέτοια στοιχεία είναι τα **Ba, Sr, Na, Mg, Co, Sb, Li, Cl** και **Br**. Η τέταρτη κατηγορία περιλαμβάνει τα ραδιενεργά στοιχεία ^{238}U , ^{235}U και ^{232}Th τα οποία σε μικρές ποσότητες απελευθερώνονται στο περιβάλλον ως αερομεταφερόμενοι ρυπαντές. Στην τελευταία κατηγορία ανήκουν στοιχεία που εγείρουν ανησυχία αλλά βρίσκονται σε ανεπαίσθητες συγκεντρώσεις στον άνθρακα και τα κατάλοιπα του. Τα στοιχεία αυτά είναι τα **Sn, Be, Tl, Ag** και **Te** (PECH 1980).

1.2 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα είναι το κύριο υπόλειμμα που παράγεται κατά την καύση του κονιοποιημένου άνθρακα στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας, στη συνέχεια συμπαρασύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (Vassilev and Vassileva 2007). Το μεγαλύτερο μέρος της ιπτάμενης

τέφρας συγκρατείται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα, ένα μικρό ποσοστό όμως διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Τα στερεά σωματίδια που διαφεύγουν από τα φίλτρα και εκπέμπονται από τους καπνοδόχους στο περιβάλλον αποτελούν την τέφρα καπναερίων (Filippidis et al. 1992).

Ανάλογα με τον τύπο του άνθρακα που τροφοδοτεί τους ΑΗΣ οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται σε τύπουF και τύπουC (ASTM C618-05). Η τύπουF ιπτάμενη τέφρα παράγεται από την καύση ανθρακίτη ή βιτουμενούχου άνθρακα και εμφανίζει ποζολανικές ιδιότητες (παράγει $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και σκληραίνει όταν έρχεται σε επαφή με το νερό). Η τύπουC ιπτάμενη τέφρα παράγεται από την καύση λιγνίτη ή υποβιτουμενούχου άνθρακα και έχει ποζολανικές και τσιμεντοειδείς ιδιότητες (σκληραίνει όταν έρχεται σε επαφή με το νερό). Λόγω των ιδιοτήτων που εμφανίζουν οι ιπτάμενες τέφρες χρησιμοποιούνται στον τομέα των κατασκευών και τη βιομηχανία τσιμέντου.

Αν και οι χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας βρίσκουν διάφορες εφαρμογές, εντούτοις 37% από τις ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στην Ευρώπη και 70% από τις τέφρες που παράγονται στην Αμερική συνεχίζει να αποθηκεύεται σε χώρους απόρριψης (Querol et al. 2002).

1.2.1 Παραγωγή και διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας

Σε παγκόσμιο επίπεδο τη δεκαετία 2000-2010 παρατηρείται αύξηση στην παραγωγή ιπτάμενης τέφρας. Η παραγωγή τέφρας από την καύση λιγνίτη ανήλθε σε 480 εκατ. τόνους για το έτος 2000 (Barnes and Sear 2004), ενώ για το έτος 2009 η συνολική παραγωγή τέφρας ξεπέρασε τα 600 εκατ. τόνους, με την ιπτάμενη τέφρα να αποτελεί το 75-80% της συνολικής παραγόμενης τέφρας (Ahmaruzzaman 2010), ενώ για το 2011 παρατηρείται αύξηση στην παραγωγή ιπτάμενης τέφρας κατά 100 εκατ. τόνους με την ετήσια παραγωγή να φτάνει τα 700 εκατ. τόνους (Lokeshappa and Dikshit 2011). Χώρες όπως η Ινδία, η Κίνα και οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής στηρίζουν ένα μεγάλο ποσοστό του ενεργειακού τους ισοζυγίου στην καύση λιγνίτη και κατ' επέκταση κατατάσσονται στις πρώτες θέσεις στην παραγωγή ιπτάμενης τέφρας ετησίως. Η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας στην Ινδία ανέρχεται σε 112 εκατ. τόνους, ενώ ως το 2017 εκτιμάται ότι η ετήσια παραγωγή θα φτάσει και θα ξεπεράσει τους 225 εκατ. τόνους (Lokeshappa and Dikshit 2011). Στην Κίνα η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας ετησίως εκτιμάται στους 100 εκατ. τόνους (Basu et al. 2009).

Σύμφωνα με έκθεση της ECOBA(European Coal Combustion Products Association) στην ευρωπαϊκή ένωση, κατά το έτος 2010, από τα 145 εκατ. τόνους υλικών που παρήχθησαν από την καύση του λιγνίτη η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας ξεπέρασε τα 124 εκατ. τόνους.

Οι ελληνικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας καταναλώνουν περίπου 64 εκατ. τόνους λιγνίτη και παράγουν περίπου 13 εκατ. τόνους τέφρας (στοιχεία 2002-2005), με την ιπτάμενη τέφρα να αποτελεί το 80% της συνολικής παραγόμενης τέφρας. Αναλυτικά οι ετήσιες ποσότητες ιπτάμενης και καταπίπτουσας τέφρας που παράγονται στους κύριους ΑΗΣ της Ελλάδας για την περίοδο δίνονται στον πίνακα 5.

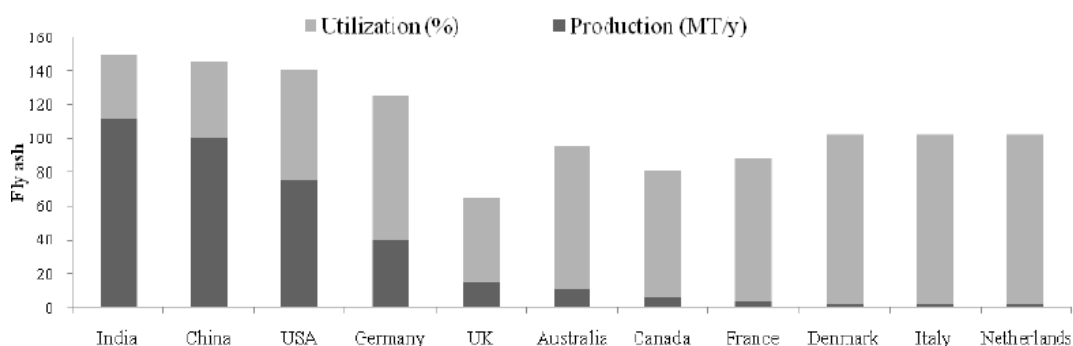
Πίνακας 5. Ετήσια παραγωγή ιπτάμενης και καταπίπτουσας τέφρας από τους κύριους ΑΗΣ της ΔΕΗ (Georgakopoulos et al. 2002c, Τσίμας και Μουτσάτσου-Τσίμα 2005).

ΑΗΣ	Ιπτάμενη Τέφρα (τόνοι)	Καταπίπτουσα τέφρα (τόνοι)	Συνολική Εγκατεστημένη ισχύς (MW)
Πτολεμαΐδα	1.100.000	35.000	620
Καρδιά	1.275.000	87.000	1250
Αμύνταιο –Φιλώτας	1.700.000	260.000	600
Άγιος Δημήτριος	3.700.000	200.000	1595
Φλώρινα	720.000	9.000	330
Μεγαλόπολη	2.000.000	500.000	850
Σύνολο	11.970.000	1.091.000	5245

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας κυμαίνεται από 20 – 80% και σε μερικές χώρες αγγίζει ως και το 100% (Feuerborn 2005). Χώρες όπως η Ιταλία, η Δανία και η Ολλανδία έχουν καταφέρει να αξιοποιήσουν το 100% της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται ετήσια. Στις Η.Π.Α και τη Γερμανία το ποσοστό χρήσης της ιπτάμενης τέφρας φτάνει το 50 και 85%, αντίστοιχα, ενώ η Κίνα αξιοποιεί το 45% της συνολικής παραγόμενης τέφρας (Basu et al. 2009). Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται η παραγωγή ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες χώρες ανά τον κόσμο σε εκατ. τόνους/έτος και αντίστοιχα το ποσοστό χρήσης που επιτυγχάνεται από κάθε χώρα.

Η απόρριψη αποβλήτων όπως της ιπτάμενης τέφρας είναι προβληματική διότι αφενός χρησιμοποιούνται μεγάλες εκτάσεις γης που είναι κοστοβόρο και καταστροφικό για την αισθητική του τοπίου, αφετέρου απαιτείται εξαιρετικά ασφαλής διαχείριση λόγω των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα. Αυτά μπορούν να ρυπάνουν, μέσω της έκπλυσης από τις αποθέσεις το έδαφος, τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα,

επιφέροντας δυσμενείς επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και κατά συνέπεια στον άνθρωπο. Για τους λόγους αυτούς πληθώρα μελετών επικεντρώνεται στις χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας. Η ιπτάμενη τέφρα αξιοποιείται ως πρώτη ύλη ή σε συνδυασμό με άλλες ύλες στην κατασκευαστική βιομηχανία, στην παρασκευή τσιμέντων τύπου clinker, στην οδοποιία, για την πλήρωση κενών χώρων που προκύπτουν από υπόγειες εκσκαφές και στην ευστάθεια πρανών σε χώρους ανοιχτής εξόρυξης (Feuerborn 2005, Barnes and Sear 2004, Joshi 2010), ως βελτιωτικό εδαφών για τη ρύθμιση του pH, καθώς και ως πηγή θρεπτικών συστατικών για καλλιεργούμενα εδάφη (Basu 2009), στην σύνθεση ζεόλιθων και ως υποκατάστατο φυτοφαρμάκων (Ahmaruzzaman 2010).



Σχήμα 2. Παγκόσμια παραγωγή (εκατ. τόνοι) και το αντίστοιχο ποσοστό χρήσης (%) ιπτάμενων τεφρών (Parab et al. 2012).

Η διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα ήταν και παραμένει προβληματική. Λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που παράγονται ετησίως και δεν μπορούν να απορροφηθούν από την αγορά ή λόγω ελλειπών χαρακτηριστικών (φυσικών και χημικών), οι ιπτάμενες τέφρες που παράγονται συνεχίζουν να απορρίπτονται με τους συνήθεις τρόπους σε χώρους απόθεσης εντός ή περιμετρικά των ορυχείων λιγνίτη (Georgakopoulos et al. 2002c,d). Στην Ελλάδα, το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας το οποίο αξιοποιείται αποτελεί το 10% της συνολικά παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας. Το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας που δεν χρησιμοποιείται ($\approx 90\%$) οδηγείται με ταινιόδρομους στις αποθέσεις των λιγνιτωρυχείων όπου είτε χρησιμοποιείται για την πλήρωση κενών χώρων που δημιουργούνται από την εξόρυξη του λιγνίτη, είτε αποτίθεται στους προκαθορισμένους χώρους απόθεσης και επιβαρύνει το ήδη υποβαθμισμένο περιβάλλον των περιοχών με μια ακόμα εστία ρύπανσης (Τσίμας και Μουτσάτσου-Τσίμα 2005). Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει

αυξημένες ποσότητες ευδιάλυτων κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων πολλά από τα οποία χαρακτηρίζονται ως δυνητικά επικίνδυνα, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την ποιότητα του εδάφους και των φυτών. Έτσι η βροχή και άλλοι υδάτινοι δίοδοι παρέχουν ένα μονοπάτι για τα δυνητικά τοξικά ιχνοστοιχεία να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα και στον ανθρώπινο βιοχημικό κύκλο από τους χώρους απόθεσης (Georgakopoulos et al. 2002c).

1.2.Ιδιότητες των ιπτάμενων τεφρών

Η μελέτη των ιπτάμενων τεφρών περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό των φυσικών, ορυκτολογικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Οι φυσικές ιδιότητες είναι, μεταξύ άλλων, η κατανομή μεγέθους των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά αυτών. Οι χημικές ιδιότητες αφορούν τη χημική σύσταση, την πτητικότητα, την διαλυτότητα και εκπλυσιμότητα των στοιχείων που περιέχονται σε αυτές. Οι φυσικές ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας μπορούν να διαφέρουν ανάλογα με την φύση και το είδος του άνθρακα, τον χημισμό της ανόργανης ύλης και την ορυκτολογία, την μέθοδο καύσης, την θερμοκρασία καύσης στον λέβητα και τις συσκευές ελέγχου της ρύπανσης που χρησιμοποιούνται. Αντίθετα, οι χημικές ιδιότητες δεν δείχνουν την ίδια εξάρτηση από τους παραπάνω παράγοντες (Gamage et al. 2011).

Η μορφολογία, η ορυκτολογία και η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας είναι σημαντικοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, καθώς και τις διάφορες βιομηχανικές χρήσεις της (Georgakopoulos et al. 1992, Filippidis and Georgakopoulos 1992).

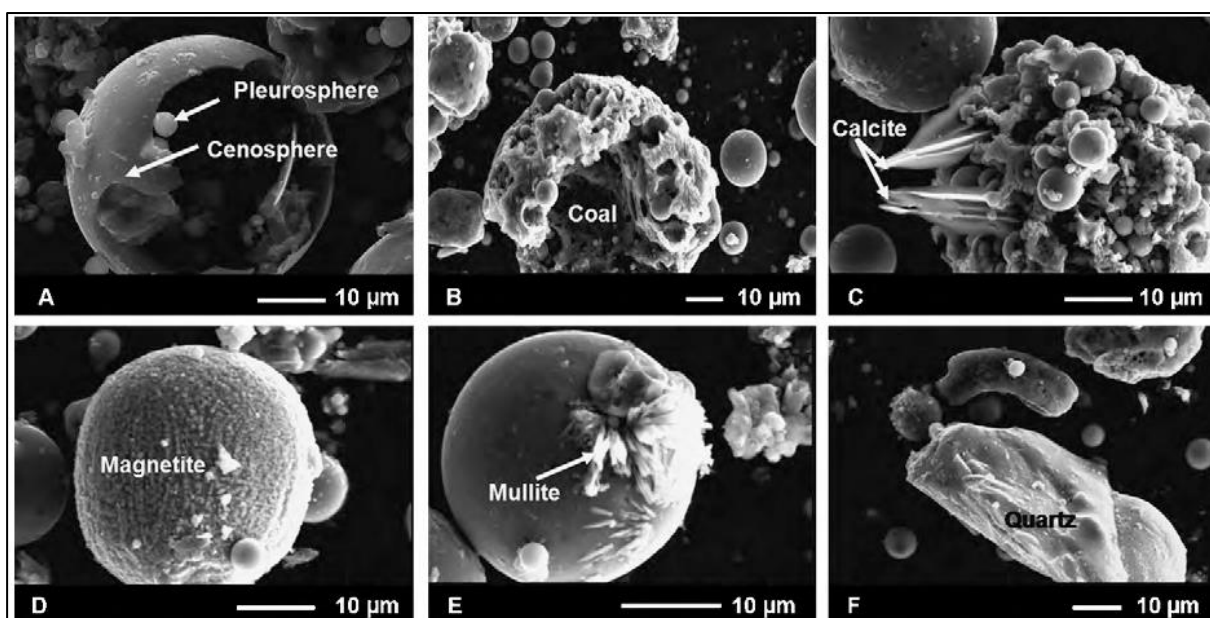
1.2.2.1Ορυκτολογική Σύσταση της Ιπτάμενης Τέφρας

Οι ιπτάμενες τέφρες αποτελούν πολύπλοκα ορυκτολογικά συστήματα. Κατά την καύση του λιγνίτη στους ΑΗΣ τα ανόργανα συστατικά θερμαίνονται, τήκονται, αντιδρούν και μετασχηματίζονται δημιουργώντας νέα ορυκτά και ορυκτολογικές φάσεις. Περίπου 188 ορυκτά και ομάδες ορυκτών έχουν ταυτοποιηθεί στην ιπτάμενη τέφρα (Vassilev and Vassileva 2007).

Λόγω της ταχείας ψύξης του καιγόμενου άνθρακα στους λέβητες των ΑΗΣ, πάνω από το 90% της ιπτάμενης τέφρας συνίσταται από γυαλί και μη κρυσταλλικά υλικά, ενώ τα κρυσταλλικά συστατικά αποτελούν ένα μικρό κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας. Ανάλογα με το

σύστημα καύσης αναμένεται να συλλεχθούν και άκαυστα σωματίδια άνθρακα μαζί με τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (Ramezaniapour 2014). Οι Georgakopoulos et al. (1992) διαπίστωσαν ότι οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες περιέχουν 3–4% άκαυστο λιγνίτη.

Τα κύρια ορυκτά και ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα είναι, με σειρά μειούμενων ποσοτήτων, ύαλος, μουλίτης ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), χαλαζίας (SiO_2), άνθρακας άκαυστος ή με ημιτελή καύση, αιματίτης (Fe_2O_3)–μαγνητίτης (Fe_3O_4), ανυδρίτης (CaSO_4) – γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), άστριοι ($(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$), άσβεστος (CaO) – πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), αργιλικά ορυκτά και μαρμαρυγίες, χριστοβαλίτης – τριδυμίτης, ασβεσίτης – ανκερίτης, κορούνδιο, γιαροσίτης, επτρινγκίτης ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), και μερικά Ca- και Ca-Mg-πυριτικά άλατα (Moreno et al. 2005, Vassilev and Vassileva 2007).



Σχήμα 3. Εικόνες από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) A) Πληρωσφαιρίδια και κενοσφαιρίδια, B) Σωματίδια άκαυστου άνθρακα, C) Ασβεσίτης, D) Μαγνητίτης, E) Μουλίτης, F) Χαλαζίας (Medina et al. 2010).

Τα ορυκτολογικά συστατικά στην ιπτάμενη τέφρα ταξινομούνται σε αρχικά (κύρια) ή ως νεοσχηματισθέντα (δευτερογενή και τριτογενή) ορυκτά και φάσεις (Σχ. 3). Έτσι, τα κύρια αποτελούν αρχικά ορυκτά του άνθρακα ή φάσεις οι οποίες δεν έχουν υποστεί αλλαγές κατά την καύση του άνθρακα. Ως τέτοια είναι τα πυριτικά, θειικά, φωσφορικά, ανθρακικά οξείδια και γενικά στοιχεία με υψηλή θερμοκρασία αποικοδόμησης ή τήξης. Τα δευτερογενή συστατικά αφορούν νέες φάσεις που σχηματίζονται κατά την καύση του λιγνίτη, δηλαδή πυριτικά, θειικά, φωσφορικά, ανθρακικά, θειούχα άλατα, ύαλος και

κάρβουνο. Τέλος, τα τριτογενή συστατικά σχετίζονται με νέα ορυκτά ή φάσεις που σχηματίζονται κατά τη μεταφορά και απόθεση της ιπτάμενης τέφρας όπως πορτλανδίτης, βρουσίτης, γύψος, σουλφίδια του Fe, ασβεσίτης, δολομίτης, υδροξείδια του Fe και του Al και άμορφα υλικά (Vassilev and Vassileva 2007).

Αναφορικά με τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, παρουσιάζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις ως προς την περιεκτικότητα ορισμένων ορυκτολογικών φάσεων. Για τις ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τους κύριους ΑΗΣ τα ορυκτά χαλαζίας, ασβεσίτης, άσβεστος και άστριοι ανιχνεύονται ως κύριες φάσεις. Ο αιματίτης, οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά ως δευτερεύουσες φάσεις, ενώ ο μπραουνμυλλερίτης ως επουσιώδης φάση. Ο ανυδρίτης και ο πορτλανδίτης ανιχνεύθηκαν ως κύριες φάσεις στις ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τον ΑΗΣ Καρδιάς, ενώ στους άλλους ΑΗΣ ως δευτερεύουσα και επουσιώδης φάση αντίστοιχα. Ο γκελενίτης ανιχνεύθηκε ως δευτερεύουσα φάση στους ΑΗΣ Αμυνταίου και Πτολεμαΐδας και ως επουσιώδης φάση στους ΑΗΣ Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου (Filippidis et al. 1997a).

Η ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών επηρεάζει μεταξύ άλλων και τις χρήσεις αυτών. Για παράδειγμα, τα ορυκτά μπραουνμυλλερίτης, εττριγκίτης, γύψος και βασσανίτης, σχηματίζονται ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες καύσης και δρουν αρνητικά στην χρήση των ιπτάμενων τεφρών στην κατασκευαστική βιομηχανία λόγω του ότι προκαλούν διογκώσεις και παραμορφώσεις (Filippidis and Georgakopoulos 1992).

Όσον αφορά το περιβάλλον δύο παράμετροι εγείρουν ανησυχία. Αρχικά το γεγονός ότι η ορυκτολογική σύσταση από μόνη της δεν υποδεικνύει τους τρόπους με τους οποίους τα διάφορα στοιχεία στην πραγματικότητα εμφανίζονται στην ιπτάμενη τέφρα και ως εκ τούτου που θα αναμένονταν να αντιδράσουν υπό διαφορετικές συνθήκες. Το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος μπορεί να εμφανίζονται ως ξεχωριστές κρυσταλλικές φάσεις υπό μορφή χαλαζία, κορουνδίου και μαγνητίτη αντίστοιχα, ως αργιλοπυριτικά άλατα όπως μουλίτης ή ως άμορφο πυριτικό γυαλί, συνεπώς η ενεργότητα και το πόσο δραστικά είναι τα στοιχεία αυτά αναμένεται να ποικίλλει ανάλογα με την μορφή που απαντώνται. Τέλος, το γυαλί στην ιπτάμενη τέφρα αποτελεί κύριο ξενιστή για τα προσροφημένα ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα, μερικά από τα οποία μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον από διαδικασίες έκπλυσης. Το γυαλί είναι σχετικά ασταθές κάτω από συνθήκες χημικής αποσάθρωσης όταν εκτίθεται για παρατεταμένο χρόνο στις ατμοσφαιρικές συνθήκες στους

χώρους απόθεσης, απελευθερώνοντας βαρέα μέταλλα που ενδέχεται να ρυπάνουν και να βλάψουν τα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα (Ward and French 2006).

1.2.2.2 Φυσικά χαρακτηριστικά υπτάμενων τεφρών

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υπτάμενων τεφρών αφορούν την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά. Το μέγεθος και η μορφολογία των σωματιδίων της υπτάμενης τέφρας είναι σημαντικά, καθώς ελέγχουν την αποδοτικότητα των ηλεκτροστατικών φίλτρων στους ΑΗΣ, τη χημική αντιδραστικότητα, τη διαλυτότητα των στοιχείων που περιέχονται στην υπτάμενη τέφρα, τη μεταφορά στην ατμόσφαιρα και τους ρυθμούς εναπόθεσης. Η αποτελεσματικότητα των φίλτρων αυξάνει όταν τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα και είναι πάνω από 5 μm . Επιπρόσθετα, τα μικρότερα κλάσματα μεγέθους σωματιδίων έχουν μεγαλύτερες συνολικές ειδικές επιφάνειες διαθέσιμες για χημικές αντιδράσεις, ταξιδεύουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις και έχουν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα (PECH 1980).

Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων εξαρτάται από την αρχική κατανομή μεγέθους στα σωματίδια του λιγνίτη, την διαδικασία καύσης στους ΑΗΣ και τις συσκευές ελέγχου των σωματιδιακών εκπομπών (Fisher 1983). Τα σωματίδια της υπτάμενης τέφρας βρίσκονται σε μεγέθη από μικρότερο των 5 μm έως και μεγαλύτερα των 500 μm (Πίν. 6). Το κλάσμα 63 – 125 μm είναι το πιο άφθονο κλάσμα που συναντάται στις ελληνικές υπτάμενες τέφρες (Kassoli –Fournaraki et al. 1993).

Πίνακας 6. Κατανομή μεγέθους των σωματιδίων της υπτάμενης τέφρας (Kassoli-Fournaraki et al. 1993).

Κλάσμα (μm)	<5	5 – 63	63 – 125	125 – 250	250 – 500	>500
Βάρος (%)	8	29	44	15	3	1

Μια σημαντική ιδιότητα της υπτάμενης τέφρας είναι ότι η συγκέντρωση πολλών ιχνοστοιχείων αυξάνει, καθώς μικραίνει το μέγεθος των σωματιδίων της (Swaine 1996). Αν και οι συσκευές ελέγχου της ρύπανσης μπορούν να κρατούν τα σωματίδια της υπτάμενης τέφρας με απόδοση ως και 99%, παρόλα αυτά ένα μικρό ποσοστό της υπτάμενης τέφρας διαφεύγει από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και απελευθερώνεται απευθείας στην ατμόσφαιρα (Αδαμίδου κ.ά. 2005). Ιδιαίτερα τα σωματίδια της υπτάμενης τέφρας θεωρούνται ως πολύ ρυπογόνα αφού δυνητικά τοξικά ιχνοστοιχεία και βαρέα μέταλλα (Sb,

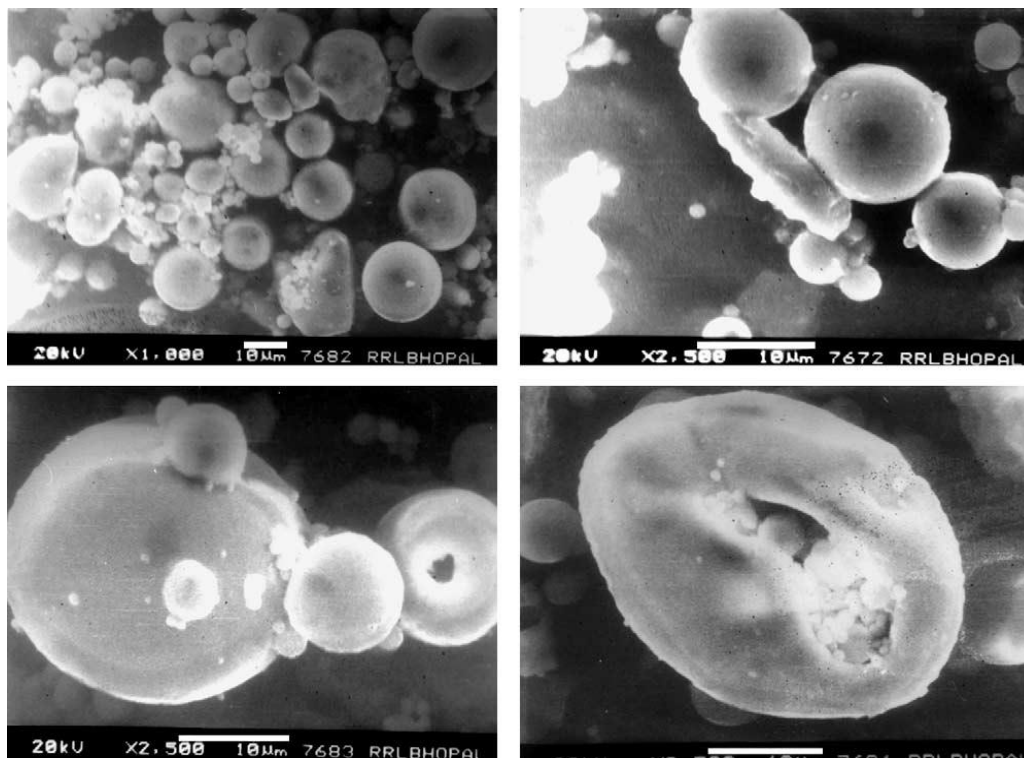
As, Be, Bi, Cd, Cr³⁺, ⁶⁺, Co, Pb, Mn, Hg, Ni, Se) και άλλοι ρυπαντές μπορούν να συσσωρευτούν στην μεγάλη ειδική τους επιφάνεια (Megalonasilis et al. 2013).

Το μέγεθος των σωματιδίων που διαφεύγουν από τις καπνοδόχους μαζί με τα καπναέρια και βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, κυμαίνεται από 0,01 έως 20 μm. Σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 10 μm μπορούν να καταπίπτουν στη γη κοντά στους ΑΗΣ, ενώ τα σωματίδια με διαστάσεις μεταξύ 0,01 και 10 μm μπορούν να απομακρυνθούν από τους σταθμούς με τα αέρια ρεύματα, συμπεριφερόμενα και αυτά ως αέρια (Αδαμίδου κ.ά. 2005). Επιπρόσθετα τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 5 μm, μπορούν να εισπνευστούν (Georgakopoulos et al. 1992). Τα μικρότερα και εισπνεύσιμα κλάσματα με την μεγαλύτερη πιθανότητα διαφυγής από τους ΑΗΣ, έχουν επίσης και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις βιολογικά ενεργών ιχνοστοιχείων (Fisher 1983). Το εισπνεύσιμο κλάσμα αντιπροσωπεύει το 8% της ολικής ιπτάμενης τέφρας και βρέθηκε να περιέχει σε ίχνη άκαυστο λιγνίτη (Kassoli-Fournaraki et al. 1993).

Από άποψη περιβαλλοντικής και γενικότερης επιβάρυνσης των οικοσυστημάτων το μικρότερο μέγεθος κλάσματος (<5μm) έχει τον μεγαλύτερο δείκτη επικινδυνότητας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα πιο τοξικά μέταλλα συγκεντρώνονται στα μικρότερα σωματίδια, τα πολύ λεπτόκοκκα κλάσματα έχουν αυξημένη διαλυτότητα συγκρινόμενα με μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων της ίδιας χημικής σύστασης αφού υπάρχει μεγάλη διαφορά στον λόγο επιφάνεια/όγκος που έρχεται σε επαφή με τη ρευστή φάση, έχουν τον μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα (περίπου 100 ημέρες) και τέλος μπορούν να εισπνευστούν και να αποτεθούν στους πνεύμονες (EPA 2010). Βαρέα μέταλλα όπως Ni, Co, Be έχουν καρκινογόνες επιδράσεις όταν εισπνευστούν ή εισαχθούν στον ανθρώπινο οργανισμό (Georgakopoulos et al. 1992). Για τις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες η συγκέντρωση των ευαίσθητων για το περιβάλλον στοιχείων (Ba, Co, Cu, La, Nb, Ni, Sc, V, Y, Zn και Zr) βρίσκονται απεμπλουτισμένα στο εισπνεύσιμο κλάσμα, ενώ τα πιο άφθονα στοιχεία στο εισπνεύσιμο κλάσμα είναι τα Sr, Ba, Cr (Kassoli-Fournaraki et al. 1993).

Από μορφολογικής άποψης (Σχ. 4), τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας διακρίνονται σε σχέση με την διαφάνεια τους σε διαφανή, μη διαφανή και ανάμεικτα, ενώ ανάλογα με το σχήμα τους σε ωοειδή, σφαιρικά, αποστρογγυλεμένα, γωνιώδη, ινώδη, ακτινωτά, άμορφα και ακανόνιστα (Fisher et al. 1977). Επιπρόσθετα, τα σφαιρικά σωματίδια μπορεί να αποτελούνται από πληρώσφαιρες (σφαίρες με αργιλοπυριτικό κέλυφος που περιέχουν άλλα μικρότερα σωματίδια) ή κενόσφαιρες (κενές σφαίρες) με σύσταση 75-90%

αργιλοπυριτική, 7-10% οξείδια του Fe και 0,2-0,6% οξείδια του Ca. Η μορφολογία των σωματιδίων της ιπτάμενης εξαρτάται και διαμορφώνεται από την έκταση και την διάρκεια έκθεσης του άνθρακα στη ζώνη καύσης (Fisher 1983).



Σχήμα 4. Εικόνες SEM με την απεικόνιση σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας, πληρώσφαιρες και κενόσφαιρες

Τα σωματίδια των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών αποτελούνται από ακανόνιστου σχήματος, οβάλ και σφαιρικά σωματίδια. Τα ακανόνιστα σωματίδια συνίστανται κυρίως από χαλαζία (Georgakopoulos et al. 1996) και κάρβουνο (Kassoli-Fournaraki et al. 1992). Τα σφαιρικά σωματίδια αποτελούνται από 70-88% από κενόσφαιρες και πληρώσφαιρες (Αδαμίδου κ.ά. 2005). Ανάμεσα στα σφαιρικά σωματίδια παρατηρούνται μερικά υαλώδη και ανθρακώδη κενόσφαιρα. Το εισπνεύσιμο μέγεθος αποτελείται από σφαιρικά ή ακανόνιστα σωματίδια, ενώ είναι εμφανής η απουσία ινώδων ή ακτινωτών σωματιδίων (Kassoli-Fournaraki et al. 1992).

1.2.2.3 Χημικές Ιδιότητες

Χημική Σύσταση Ιπτάμενων Τεφρών

Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας περιλαμβάνει κύρια στοιχεία, δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Τα κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία εκφράζονται κυρίως με

μορφή οξειδίων και τα στοιχεία αυτά σε φθίνουσα σειρά αφθονίας είναι O, Si, Al, Ca, Fe, C, K, Mg, H, Na, Ti, N, P και Ba, περιστασιακά παρατηρούνται και τα Mn, Sr, F και Cl (Vasssilev and Vassileva 2007).

Η ιπτάμενη τέφρα λόγω του ότι αποτελεί ένα προϊόν το οποίο δεν παράγεται με αυστηρό ή/και προβλεπόμενο τρόπο, παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις τόσο στα κύρια στοιχεία, όσο και στα ιχνοστοιχεία από τον έναν ΑΗΣ στον άλλο. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στην χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας αποδίδονται σε μια σειρά παραγόντων όπως την αρχική χημική σύσταση του λιγνίτη, την διαφορετική ποιότητα του καύσιμου υλικού, τον τύπο και την τεχνολογία των ΑΗΣ (Iordanidis et al. 2000), το βαθμό κονιοποίησης, τις συνθήκες καύσης, συλλογής, χειρισμού και απόρριψης της ιπτάμενης τέφρας (Joshi 2010).

Η χημική σύσταση των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών ως προς τα κύρια στοιχεία παρουσιάζεται στον πίνακα 7. Τα στοιχεία Si, Al, Fe, Ca και S συνθέτουν σχεδόν το 85% της συνολικής χημικής σύστασης της ιπτάμενης τέφρας του ελληνικού χώρου (Georgakopoulos et al. 1994).

Πίνακας 7. Χημική σύσταση (% κ.β.) σε κύρια στοιχεία των ιπτάμενων τεφρών από τους κύριους ΑΗΣ (Georgakopoulos et al. 2002c).

Στοιχεία	Μεγαλόπολη	Αμύνταιο	Άγιος Δημήτριος	Πτολεμαΐδα	Καρδιά
Si	23,2	14,08	17,16	23,46	17,19
Ti	0,44	0,41	0,23	0,49	0,23
Al	9,07	6,94	4,36	10,02	3,97
Fe	6,44	4,44	5,91	5,06	5,25
Mg	1,99	3,21	3,40	2,75	3,33
Ca	7,05	24,78	22,23	6,08	23,6
Na	0,30	0,50	0,25	0,49	0,15
K	1,44	0,81	0,88	0,93	0,81
S	0,97	1,33	1,27	1,04	1,30
Απ. Πύρωσης	3,40	2,87	2,65	2,73	3,10
Σύνολο	54,30	59,37	58,34	53,05	58,93

Η χημική σύσταση των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών, ως προς τα κύρια στοιχεία παρουσιάζει αρκετές διαφοροποιήσεις. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 7 οι κυριότερες διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στις περιεκτικότητες των Ca, Si και Al. Οι ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς Αμυνταίου, Άγιου Δημητρίου και Καρδιάς παρουσιάζουν αισθητά μεγαλύτερες περιεκτικότητες Ca από ότι οι ιπτάμενες

τέφρες που παράγονται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαΐδας. Το Si παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στις ιπτάμενες τέφρες της Μεγαλόπολης από ότι οι ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς Αμυνταίου, Αγίου Δημητρίου και Καρδιάς. Τέλος, το Al παρουσιάζει επίσης μια μικρή διαφοροποίηση ανάμεσα στην σύσταση των ιπτάμενων τεφρών, έτσι οι ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από την Μεγαλόπολη και το Αμύνταιο παρουσιάζουν συγκριτικά με την χημική σύσταση των υπόλοιπων ιπτάμενων τεφρών μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Al. Οι χημικές διαφοροποιήσεις αποδίδονται μεταξύ άλλων στην διαφορετική ποιότητα του καύσιμου υλικού (Filippidis et al. 1997a).

Οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν στην σύνθεση τους, πέραν των κύριων στοιχείων, αυξημένες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων. Κατά την καύση του λιγνίτη στους ΑΗΣ η οργανική ύλη καταναλώνεται για να παραχθεί ενέργεια, ενώ το ανόργανο μέρος του λιγνίτη υφίσταται κι αυτό χημικές μεταβολές. Ως αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων αυξάνονται στην ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με τον αρχικό άνθρακα. Ιχνοστοιχεία όπως τα As, Se, Cd, Cr, Ni, Sb, Pb, Sn, Zn και B, βρίσκονται κατά γενική ομολογία εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα (Lokeshappa and Dikshit 2011). Όλα σχεδόν τα φυσικώς εμφανιζόμενα στοιχεία μπορούν να βρεθούν στον λιγνίτη και κατ' επέκταση αναμένεται να βρεθούν και στην ιπτάμενη τέφρα. Οι Moreno et al. (2005) εξετάζοντας 23 δείγματα ιπτάμενων τεφρών με προέλευση από την Ελλάδα, την Ισπανία, την Ολλανδία και την Ιταλία δίνουν μια αντιπροσωπευτική σύνθεση αναφορικά με τα ιχνοστοιχεία περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος που περιέχονται στις ιπτάμενες τέφρες. Οι περιεκτικότητες αυτών των ιχνοστοιχείων δίνονται στον πίνακα 8.

Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που ρυθμίζει την χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών είναι η χημική συγγένεια των στοιχείων. Η χημική συγγένεια καθορίζει την συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά την καύση και τον εμπλουτισμό τους στους αέριους ρυπαντές και τα αιωρούμενα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (Filippidis et al. 1997a).

Πίνακας 8. Συγκέντρωση ιχνοστοιχείων (mg/Kg)στη ιπτάμενη τέφρα σε 23 δείγματα από την Ευρώπη(Moreno et al. 2005).

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	Μέση	Μέγιστη	Ελάχιστη
As	55	162	22
B	259	534	24
Ba	1302	3134	311
Be	8	34	3
Cd	2	6	1
Co	35	112	20
Cr	148	281	47
Cu	86	254	39
Ge	7	61	1
Hg	0,2	1,4	<0,01
Li	185	377	36
Mo	11	22	5
Ni	96	377	49
Pb	80	1075	40
Rb	108	202	22
Sb	4	120	1
Se	7	30	3
Sn	8	15	4
Sr	757	4406	131
Th	30	65	7
U	12	29	5
V	228	514	154
Zn	154	924	70

Ο προσδιορισμός της οργανικής και ανόργανης συγγένειας των στοιχείων, της σύνδεσης δηλαδή κάθε στοιχείου με το οργανικό ή το ανόργανο μέρος του λιγνίτη, έχει ιδιαίτερη σημασία για την εκτίμηση της συμπεριφοράς των επικίνδυνων για το περιβάλλον ιχνοστοιχείων τόσο κατά τη διάρκεια της εξόρυξης και καύσης των ανθράκων, όσο και κατά την οξείδωση και έκπλυση που γίνεται στα ορυχεία και τις αποθέσεις των παραγόμενων από την καύση παραπροϊόντων. Έχει δειχθεί ότι στοιχεία με οργανική χημική συγγένεια μπορούν κατά την καύση του λιγνίτη να εξαερωθούν και να γίνει διάχυση αυτών στην ατμόσφαιρα. Τα στοιχεία με ενδιάμεση συγγένεια ή ανόργανη συγγένεια μπορούν να μείνουν στην ιπτάμενη τέφρα και να εκπλυθούν μετά την απόθεση της με αποτέλεσμα να περάσουν στα εδάφη και τα ύδατα, έπειτα στα φυτά και κατά συνέπεια μέσω της τροφής στον άνθρωπο. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της χημικής συγγένειας κρίνεται απαραίτητος τόσο για την διαχείριση και εκμετάλλευση ενός λιγνιτικού κοιτάσματος από την εξόρυξη ως την καύση του, όσο και στην εκτίμηση των πιθανών περιβαλλοντικών προβλημάτων και των προβλημάτων υγείας που μπορεί να προκύψουν (Iordanidis et al. 2000, Georgakopoulos et

al. 1994). Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι σχέσεις χημικής συγγένειας διαφέρουν από άνθρακα σε άνθρακα και κατ' επέκταση από τέφρα σε τέφρα, συνεπώς δε μπορούν εύκολα να γίνουν γενικεύσεις. Στον πίνακα 9 δίνεται η οργανική, ανόργανη και ενδιάμεση συγγένεια των στοιχείων που περιέχονται σε διάφορες Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες.

Πίνακας 9. Χημική συγγένεια στοιχείων στις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες.

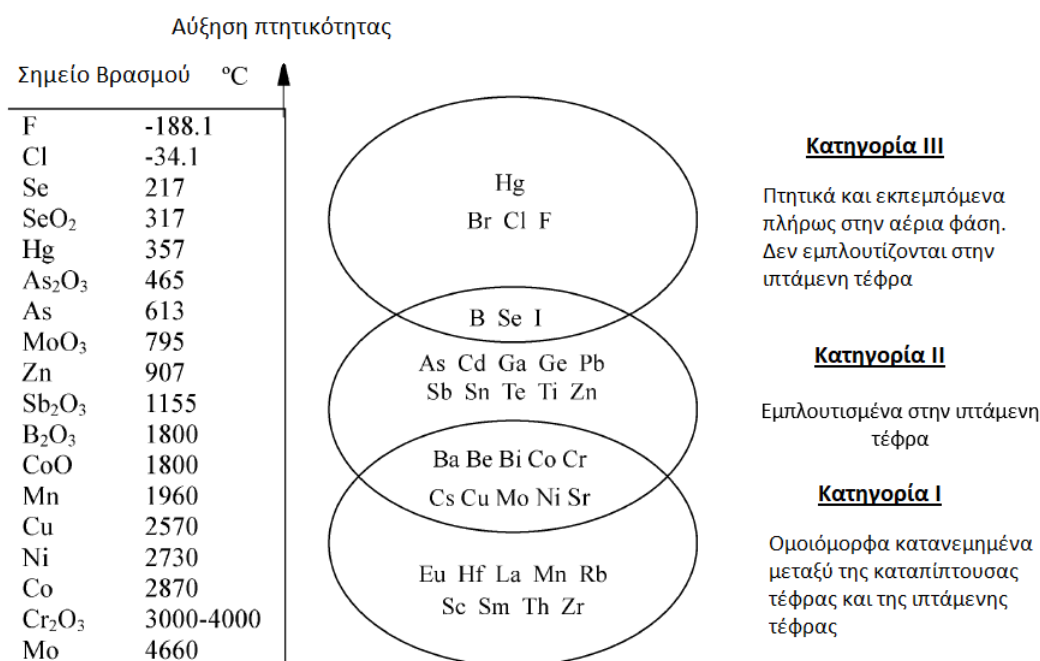
Ανόργανη	Οργανική	Ενδιάμεση	ΑΗΣ	Πηγή
Al, Cu, Si, Ti, Fe, Ba, Na, Ni	F	K, Cr, W, P, Mo, Mn, Αμύνταιο Pb, B, S, Mg, Sb, Ca, Sr, Cd, Co, Zn		Iordanidis et al. 2000
Mo, Pb, U, Cu, W Ni, V, Cr		Sc, Co, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Πτολεμαΐδα Ba, La, Yb		Georgakopoulos et al. 1994
Ni, Cu	F	Ba, B, Cd, Co, Cr, Mn, Αμύνταιο Mo, Pb, Sb, Zn		Iordanidis et al. 2001
V	Y, Nb, U, Rb, Zr, Co, Cr, Sc Ni, Pb, Ba, Zn, Sr, Cu, Th		Αμύνταιο	Megalovasilis et al. 2013

Η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών επισκιάζεται σε μεγάλο βαθμό από την σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Αυτό οφείλεται στην επιλεκτική συγκέντρωση των πτητικών στοιχείων στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Αυτή η επιφανειακή απόθεση των ιχνοστοιχείων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Fisher 1983).

Έτσι, τα στοιχεία ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το αν η συγκέντρωση τους εξαρτάται από το μέγεθος ή αν δεν υποδεικνύεται σαφής εξάρτηση συγκέντρωσης με το μέγεθος των σωματιδίων. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα στοιχεία με σειρά φθίνουσας εξάρτησης Cd, Zn, As, Sb, W, Mo, Ga, Pb, V, U, Cr, Ba, Cu, Be και Mn. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν στοιχειακή συγκέντρωση εξαρτώμενη από το μέγεθος των σωματιδίων. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει στοιχεία που δεν υποδεικνύουν καθαρή εξάρτηση συγκέντρωσης με το μέγεθος των σωματιδίων. Τα στοιχεία αυτά είναι τα Al, Fe, Ca, Na, K, Ti, Mg, Sr, Ge, La, Rb, Nd, Th, Ni, Se, Hf, Co, Sm, Dy, Yb, Cs, Ta, Eu, Tb. Εξάιρεση αποτελεί το Si που είναι το μόνο στοιχείο του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Fisher et al. 1977).

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης των στοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα είναι ανάλογα με την πτητικότητα των στοιχείων (Σχ. 5 και Πίν.10). Η πτητικότητα εξαρτάται από τις συγγένειες και τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στον άνθρακα, τις φυσικές μεταβολές και

τις χημικές αντιδράσεις αυτών των στοιχείων, τις παραμέτρους καύσης και την απόδοση του καυστήρα (Huang et al. 2004). Τα στοιχεία Mn, Ba, V, Co, Cr, Ni, Ln, Ga, Nd, As, Sb, Sn, Br, Zn, Se, Pb, Hg, S συνήθως εξαερώνονται σε μεγάλο βαθμό κατά τη διαδικασία καύσης. Η πτητικότητα για τα στοιχεία αυτά είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των σωματιδίων. Τα στοιχεία Mg, Na, K, Mo, Ce, Rb, Cs, Nb καταλαμβάνουν μικρότερο κλάσμα εξαέρωσης κατά την καύση του άνθρακα. Τέλος, στοιχεία όπως το Si, Al, Fe, Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Py, Yb, Y, Se, Zr, Ta, Na, Th, Ag, Zn είτε δεν εξαερώνονται είτε δείχνουν χαμηλή τάση εξαέρωσης. Η πτητικότητα σχετίζεται και είναι ανάλογη με το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνει από τα μεγαλύτερα προς τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια και καθιερώνει μια αντίστροφη σχέση πτητικότητας και μεγέθους σωματιδίων (Ahmaruzzaman 2010).



Σχήμα 5. Ταξινόμηση των στοιχείων με βάση τον βαθμό πτητικότητας (Xu et al. 2003).

Οι θερμοκρασίες εξάτμισης για τα πολύ πτητικά στοιχεία (Hg, As, Ca, Se, Sb, Tl) ποικίλουν ανάλογα με το εάν ένα στοιχείο βρίσκεται ως οξείδιο ή σε στοιχειακή κατάσταση. Έτσι, οι θερμοκρασίες καύσης και το δυναμικό οξειδωσης είναι σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν τον εμπλουτισμό ή πτώχευση ενός στοιχείου στα παραγόμενα απόβλητα (PECH 1980). Για παράδειγμα, η πτητικότητα των Cr, Zn, Hg αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας καύσης, ενώ η μείωση του O₂ αυξάνει την πτητικότητα του Se και Hg (Huang et al. 2004).

Πίνακας 10. Σειρά πτητικότητας των στοιχείων ανάλογα με τον τρόπο εμφάνισής τους στην ιπτάμενη τέφρα και την οξειδωτική τους κατάσταση (PECH 1980).

Οξειδία, Σουλφίδια, Ανθρακικά, Πυριτικά, Φωσφορικά

As = Hg > Cd > Pb = Bi = Tl > Ag = Zn > Cu = Ga > Sn > Li = Na = K = Rb = Cs

Στοιχειακή κατάσταση

Hg > As > Cd > Zn > Sb ≥ Bi > Tl > Mn > Ag = Sn = Cu > Ga = Ge = Ni = Mn = Ag

Σουλφίδια

Ag = Hg > Sn = Ge ≥ Cd > Sb ≥ Bi > Zn = Tl > Cu > Fe = Co = Ni = Mn = Ag

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι ανάλογα με τον σχετικό συντελεστή εμπλουτισμού (RE) των στοιχείων αυτών. Έτσι, διακρίνονται τρεις κύριες κατηγορίες, ενώ οι υπό-κατηγορίες αναφέρονται στον βαθμό πτητικότητας ενός στοιχείου ή ένωσης. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει στοιχεία που δεν εξατμίζονται κατά την καύση. Η συγκέντρωσή τους είναι ίδια σε όλους τους τύπους τέφρας (RE≈1). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει όλα τα στοιχεία που συμπυκνώνονται εντός της εγκατάστασης (RE<0,7). Τέλος, στην τρίτη κατηγορία ανήκουν στοιχεία που τα συναντάμε στην τέφρα σε μικρό βαθμό και αφορά πολύ πτητικά στοιχεία μερικά από τα οποία δεν συμπυκνώνονται στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (Meij and Winkel 2007). Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 11.

Πίνακας 11. Ταξινόμηση στοιχείων ανάλογα με τον σχετικό συντελεστή εμπλουτισμού και η συμπεριφορά των στοιχείων αυτών (Meij and Winkel 2007).

Κατηγορία	Στοιχεία	Ιπτάμενη Τέφρα	Καπναέρια	Συμπεριφορά
I	Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th, Ti	≈1	≈1	Μη πτητικά
IIα	As, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Tl, Zn	≈1	>4	Πτητικά στον καυστήρα αλλά
IIb	Be, Co, Cu, Ni, P, U, V, W	≈1	2 < RE < 4	Ολοκληρωτική συμπύκνωση στα ηλεκτροστατικά φίλτρα
IIc	Ba, Cr, Mn, Na, Rb	≈1	1,3 < RE ≤ 2	Συμπύκνωση στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας
III	B, Br, C, Cl, F, Hg, I, N, S, Se	<1	-	Πολύ πτητικά μερικά από τα οποία δεν συμπυκνώνονται στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας

1.2.2.4 Εκπλυσιμότητα των ιπτάμενων τεφρών

Αν και τα βαρέα μέταλλα αποτελούν ένα μικρό κλάσμα της ιπτάμενης τέφρας έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του συσσωρευτικού τους χαρακτήρα και την υψηλή τοξικότητα που μπορούν να επηρεάσουν τον άνθρωπο, τα φυτά και τα ζώα μέσω του αέρα, του νερού

και του εδάφους. Δεδομένου ότι πολλά ιχνοστοιχεία που υπάρχουν στην ιπτάμενη τέφρα μπορούν να ρυπαίνονται τα εδάφη, καθώς και τους επιφανειακούς και υπόγειους υδάτινους πόρους (Fytianos et al. 1998).

Η έκπλυση είναι το πιο πιθανό μονοπάτι με το οποίο τα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας θα μετατραπούν σε κινητούς περιβαλλοντικούς ρύπους. Η ποσότητα των βαρέων μετάλλων που θα είναι διαθέσιμα προς έκπλυση σε ένα υδάτινο μέσο θα εξαρτηθεί από τον τρόπο εμφάνισής τους στον άνθρακα και τις χημικές συγγένειες, καθώς και το pH του υδάτινου μέσου. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την εκπλυσιμότητα είναι η πηγή της τέφρας, οι συνθήκες καύσης στους ΑΗΣ και ο χρόνος έκθεσης στις ατμοσφαιρικές συνθήκες (Singh et al. 2010).

Ο τρόπος εμφάνισης ενός ιχνοστοιχείου στον άνθρακα έχει κύριο ρόλο στον τρόπο εμφάνισής του στην ιπτάμενη τέφρα και την κατανομή των ιχνοστοιχείων στα σωματίδια της τέφρας. Τα στοιχεία που είναι εμπλουτισμένα στον πυρήνα της ιπτάμενης τέφρας δεν είναι άμεσα εκτεθειμένα στην έκπλυση, ενώ στοιχεία που είναι εμπλουτισμένα στην επιφάνεια των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας καθίστανται άμεσα διαθέσιμα στην έκπλυση. Συνεπώς, ο τρόπος εμφάνισης στον μητρικό άνθρακα ελέγχει σε μεγάλο βαθμό εάν ένα δεδομένο στοιχείο θα είναι ακίνητο ή εύκολα διαθέσιμο στο περιβάλλον (Izquierdo and Querol 2012).

Το pH είναι η κυριότερη παράμετρος που ελέγχει την έκταση της εκπλυσιμότητας και της κινητικότητας των δυνητικών ρυπαντών (βαρέα μέταλλα) που μπορούν να εκκρίνουν από τις αποθέσεις της ιπτάμενης τέφρας (Roy and Berger 2011). Έτσι, η αλκαλικότητα και η οξύτητα ελέγχουν την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων όπως As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Mo, Se, V και Zn (Ahmaruzzaman 2010). Οι ιπτάμενες τέφρες δείχνουν συνήθως αλκαλικό χαρακτήρα λόγω του υψηλού περιεχομένου CaO και MgO. Ωστόσο, μερικές φορές τα διαλύματα έκπλυσης που προκύπτουν από δοκιμές έκπλυσης μπορεί να είναι όξινα. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση του SO₂ από την ροή αερίων στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (Quispe et al. 2012). Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες παρουσιάζουν πολύ αλκαλικό pH 11,5-12,5 με τις υψηλότερες τιμές pH να εμφανίζουν οι ιπτάμενες τέφρες υψηλού ασβεστίου (Georgakopoulos et al. 2002c).

Το περιεχόμενο Ca στην ιπτάμενη τέφρα αποτελεί κύριο παράγοντα ελέγχου του pH. Το Ca ορίζει το pH του συστήματος τέφρας-νερού και παίζει τον κυριότερο ρόλο στην εκπλυσιμότητα των περισσότερων ιχνοστοιχείων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα. Για

τις αλκαλικές υπτάμενες τέφρες (υψηλού Ca) η ελάχιστη διαλυτότητα των στοιχείων Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, REE, Si, Sn, Th, Tl, U και Zn επιτυγχάνεται στην περιοχή εύρους pH 7–10. Η εκπλυσιμότητά τους είναι χαμηλή και δεν σχετίζεται με τη συγκέντρωσή τους στην υπτάμενη τέφρα, αλλά εξαρτάται αποκλειστικά από το pH. Το παραπάνω δεν βρίσκει εφαρμογή σε όξινες τέφρες, καθώς η κινητικότητα των παραπάνω στοιχείων αυξάνει με μείωση του pH (Izquierdo and Querol 2012). Στα υδατικά εκχυλίσματα όξινων τεφρών ανιχνεύονται αυξημένες συγκεντρώσεις Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, As, B, Be, Cd, F, Mo, Se και V (Ahmaruzzaman 2010).

Όλα τα παραπάνω στοιχεία προκύπτουν από δοκιμές έκπλυσης. Καθίσταται σαφές ότι οι δοκιμές έκπλυσης έχουν ως στόχο να παρέχουν πληροφορίες για το δυναμικό εκπλυσιμότητας και κινητικότητας των βαρέων μετάλλων όταν οι υπτάμενες τέφρες έρθουν σε επαφή με το νερό ή εκτεθούν σε περιβαλλοντικές και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επίσης, οι δοκιμές έκπλυσης αποτελούν και έναν δείκτη για την εκτίμηση της πιθανής ρύπανσης και τοξικότητας.

Οι Fytianos et al. (1998) σε δοκιμές έκπλυσης που πραγματοποίησαν σε Ελληνικές υπτάμενες τέφρες διαπίστωσαν πως για τα στοιχεία Cd, Cr, Zn, Pb, Mn και Cu, σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης των εκχυλισμάτων, καθώς το pH της διήθησης μειώθηκε από 8 σε 4. Ο Pb και το Cd έδειξαν τη μέγιστη δυνατότητα εξαγωγής σε όλες τις τιμές pH, ενώ τα λιγότερα διαλυτά στοιχεία είναι ο Cu και το Mn. Από την ίδια έρευνα προκύπτει ότι για τις υπτάμενες τέφρες από τους ΑΗΣ Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου την υψηλότερη εκπλυσιμότητα έδειξε το Ca και τη χαμηλότερη το Mn. Η σειρά εκπλυσιμότητας για τις υπτάμενες τέφρες Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου έχει ως εξής: $Ca > Cd > Cr > Pb > Zn > Cu > Mn$. Για τις υπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας $Ca > Pb > Cd > Cr > Cu > Zn > Mn$, ενώ για τις υπτάμενες τέφρες Αμυνταίου η σειρά εκπλυσιμότητας είναι $Ca > Cu > Cd > Pb > Cr > Zn > Cu > Mn$.

Οι Georgakopoulos et al. (2002a) εφαρμόζοντας δοκιμές έκπλυσης στις Ελληνικές υπτάμενες τέφρες διαπίστωσαν ότι η σχετική μάζα που εκπλύθηκε για τα στοιχεία S και Ca για τις υπτάμενες τέφρες Μεγαλόπολης και Πτολεμαΐδας και το Se στην Πτολεμαΐδα ήταν χαμηλή. Ενώ η σχετική μάζα που εκπλύθηκε ήταν μεγαλύτερη για τα στοιχεία W (Αμύνταιο, Άγιος Δημήτριος, Καρδιά), Li και Na (Μεγαλόπολη και Καρδιά), Ag (πολύ υψηλή στην Πτολεμαΐδα), B, Ba και Cr (Άγιος Δημήτριος και Καρδιά), Cd και V (Μεγαλόπολη), Cs και Rb (Καρδιά), Sn (Άγιος Δημήτριος) και Zn (Αμύνταιο και Άγιος Δημήτριος).

Για τις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας οι υψηλότερες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν στα εκχυλίσματα είναι του Ca και του S (ως SO_2). Από τις δοκιμές έκπλυσης πάνω από 50% ποσοστό έκπλυσης εμφάνισαν τα στοιχεία Ti, Fe, Ag, As, Br, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Nb, Sc, Ta, Tl, V και Zn. Σε δοκιμές έκπλυσης σε στήλη η μάζα που εκπλύθηκε είναι υψηλότερη για τα στοιχεία Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Sn, Sr, U και W. Λιγότερο από 5% ποσοστό έκπλυσης εμφάνισαν τα στοιχεία Br, I, Mo, Sb, Sr και W, 5 – 0,5 % τα στοιχεία Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cs, Li, Pb, Rb, Se, Sn, Zn. Τα στοιχεία As, Be, Bi, Co, Cu, Ga, Ge, Hf, Mn, Nb, Ni, REE, Sc, Ta, Th, Tl, U, V, Y και Zr έδειξαν ποσοστό έκπλυσης από 0,5 – 0,1 %. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η σχετική μάζα που εκπλύθηκε από τα στοιχεία Sr και Mo ξεπέρασε το 90%, ενώ από τα κύρια στοιχεία τα υψηλότερα ποσοστά έκπλυσης δείχνουν τα στοιχεία S, K, Ca (Georgakopoulos et al. 2002d).

Από τις δοκιμές έκπλυσης προκύπτουν και στοιχεία για την κινητικότητα των στοιχείων. Έτσι για τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες (Georgakopoulos et al. 2002c) η συμπεριφορά των στοιχείων έχει ως εξής:

- **Υψηλή κινητικότητα:** S, Ca, Br, I, Mo, Sr. Σχετική μάζα που εκπλύθηκε από τα στοιχεία αυτά είναι 5 – 30%.
- **Ενδιάμεση κινητικότητα:** K, Na, Ti, B, Ba, Cd, Cr, Cs, Li, Rb, Sb, Se. Σχετική μάζα που εκπλύθηκε 5 – 0,5%.
- **Χαμηλή κινητικότητα:** Si, Al, Fe, Mg, Ag, As, Be, Bi, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb και Zr. Σχετική μάζα που εκπλύθηκε <0,5%.

Τα κλάσματα των ευκίνητων στοιχείων (S, Ca, Br, I, Mo, Sr) συνδέονται με θειικά άλατα, οξείδια και αργιλοπυριτικά που σχηματίζονται μετά την καύση κατά την διέλευση των καυσαερίων από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (Georgakopoulos et al. 2002c). Το Ca βρίσκεται κυρίως δεσμευμένο ως άσβεστος (CaO), ανυδρίτης (CaSO_4) και στην υαλώδη μάζα. Αυτές οι φάσεις είναι πολύ δραστικές όταν έρθουν σε επαφή με το νερό (Georgakopoulos et al. 2002d). Αντίθετα, τα στοιχεία χαμηλής κινητικότητας συνδέονται με αργιλοπυριτικά και οξείδια υψηλής θερμοκρασίας τα οποία είναι πολύ σταθερά στις περιβαλλοντικές συνθήκες. Μια ενδιάμεση μικτή σύνδεση εξηγεί τη συμπεριφορά των στοιχείων της δεύτερης ομάδας (Georgakopoulos et al. 2002c).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το διάλυμα τέφρας-νερού δεν είναι στατικό, αλλά μεταβάλλεται με το χρόνο, όταν οι ιπτάμενες τέφρες εκτίθενται στις περιβαλλοντικές

συνθήκες στα σημεία απόθεσής τους. Καθώς τα στοιχεία που ελέγχουν το pH μεταναστεύουν με διήθηση τους στο νερό, τόσο η όξινη, όσο και η αλκαλική τέφρα τείνουν να αναπτύσσουν προσδευτικά περισσότερο ουδέτερες τιμές pH, επηρεάζοντας την κινητικότητα ορισμένων βαρέων μετάλλων που προκαλούν περιβαλλοντική ανησυχία. Έτσι, ένα δεδομένο στοιχείο μπορεί να διαλυθεί από την ιπτάμενη τέφρα και στην συνέχεια να καθιζάνει ως δευτερεύουσα και λιγότερο διαλυτή φάση με αποτέλεσμα το στοιχείο αυτό να απομακρύνεται από τα εκχυλίσματα της τέφρας (Izquierdo and Querol 2012). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όταν αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες βρίσκονται εκτεθειμένες στο ατμοσφαιρικό CO₂, το pH της υγρής φάσης θα μειωθεί με το χρόνο σε τιμές 8 -9 λόγω του ανθρακικού ρυθμιστικού διαλύματος και τη συνεπακόλουθη καθίζηση ασβεστίτη (Roy and Berger 2011).

Τέλος, στα απόβλητα με επικίνδυνα ιχνοστοιχεία, η συνολική παρουσία των ρυπαντών (δηλαδή των βαρέων μετάλλων), δεν αποτελεί από μόνη της δείκτη του δυναμικού επικινδυνότητας για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Η κινητικότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από την χημική μορφή με την οποία συνδέονται στην στερεή φάση. Τα αναγωγικά στοιχεία, για παράδειγμα, βρίσκονται δεσμευμένα σε οξείδια, ενώ τα οξειδωτικά στοιχεία στην οργανική ύλη και τα σουλφίδια (Quispe et al. 2012). Ωστόσο, πολλές οξειδωτικές καταστάσεις ενός στοιχείου μπορούν να βρεθούν μαζί λόγω της ετερογένειας κατά των σχηματισμό των στερεών αποβλήτων. Για παράδειγμα, στην ιπτάμενη τέφρα το As μπορεί να βρεθεί και στις δύο οξειδωτικές του καταστάσεις ως As³⁺ και ως As⁵⁺ (Cornelis et al. 2008).

Στοιχεία όπως As, Cr, Mo, Sb, Se, V και W, θεωρούνται ως αναγωγικά ευαίσθητα στοιχεία και μερικές οξειδωτικές τους καταστάσεις μπορούν να σχηματίσουν οξυανιονικά σε διάλυση σχηματίζοντας διαφορετικά χημικά είδη που εξαρτώνται από το pH και το δυναμικό αναγωγής. Από τα παραπάνω στοιχεία μόνο τα As⁵⁺, As³⁺, Cr⁶⁺, Se⁶⁺, Se⁴⁺, Mo⁶⁺, Sb⁵⁺, V⁵⁺, W⁶⁺ εκρέουν από αλκαλικά στερεά απόβλητα. Στοιχεία όπως τα Cu, Cd, Hg, Pb, και Zn, σχηματίζουν οξυανιονικά είδη και αν και έχουν μικρότερη συνολική συγκέντρωση στην στερεή φάση, ωστόσο βρίσκονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στα εκχυλίσματα συγκρινόμενα με τα κατιονικά είδη τους λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους. Οι οξυανιονικές μορφές έχουν υψηλότερη τάση πολυμερισμού σε υψηλές συγκεντρώσεις και χαμηλές τιμές pH, ενώ η μέγιστη εκπλυσιμότητα συμβαίνει σε τιμές pH 7-10 (Izquierdo and Querol 2012), ωστόσο η έκπλυση των οξυανιονικών ειδών είναι μικρότερη από ότι

αναμένεται λόγω της παρουσίας του Ca το οποίο προσροφά τα οξυανιονικά είδη στην επιφάνεια των Ca-ορυκτών (Cornelis et al. 2008).

1.2.3 Κατάταξη των ιπτάμενων τεφρών

Έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορα συστήματα κατάταξης και ταξινόμησης των ιπτάμενων τεφρών. Λόγω της πολυπλοκότητας της ιπτάμενης τέφρας κάθε σύστημα κατάταξης λαμβάνει υπόψη και μια διαφορετική παράμετρο των χαρακτηριστικών της ιπτάμενης τέφρας.

Η κατάταξη κατά ASTM C618-05 χρησιμοποιείται σε παγκόσμιο επίπεδο (Πίν. 12). Διακρίνονται δύο τύποι ιπτάμενων τεφρών, ο τύπος F και ο τύπος C. Η ιπτάμενη τέφρα τύπου F παράγεται από την καύση ανθρακίτη ή βιτουμενούχου άνθρακα. Εμφανίζει φυσικές ποζολανικές ιδιότητες κατά την επαφή με το νερό. Οι ιπτάμενες τέφρες που κατατάσσονται ως τύπου C παράγονται από λιγνίτες ή υποβιτουμενούχους άνθρακες και εμφανίζουν ποζολανικές και τσιμεντοειδείς ιδιότητες όταν έρχονται σε επαφή με το νερό.

Πίνακας 12. Κατάταξη ιπτάμενων τεφρών (ASTMC618-05).

Συστατικό\Τάξη	F	C
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , min (%)	70	50
SO ₃ , max (%)	5	5
Υγρασία, max (%)	3	3
Απώλεια πύρωσης, max (%)	6	6

Οι Izquierdo and Querol (2012) κατέταξαν τις ιπτάμενες τέφρες με βάση την ισορροπία του λόγου Ca/S και το pH, έτσι μία ιπτάμενη τέφρα μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις ομάδες:

Ισχυρά αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες

Η διάλυση ελεύθερης ασβέστου κυριαρχεί στα διαλύματα έκπλυσης, το pH κυμαίνεται από 11-13, παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση Ca στα εκχυλίσματα και ο λόγος Ca/S >> 1.

Ελαφρώς αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες

Η διάλυση του ανυδρίτη κυριαρχεί στα διαλύματα έκπλυσης, λιγότερο Ca και ισορροπημένες αναλογίες Ca/S με ελαφρά χαμηλότερο αλκαλικό pH (pH 8–9).

Οξίνες ιπτάμενες τέφρες

Απεμπλουτισμένες σε CaO και MgO σε σχέση με τα περιεχόμενα σουλφίδια.

Οι Vassilev and Vassileva (2007) σε σχετική εργασία τους για την κατάταξη των ιπτάμενων τεφρών διακρίνουν τέσσερις τύπους ιπτάμενων τεφρών με βάση τις περιεκτικότητες των κύριων οξειδίων. Οι πυριτιο-αργιλικές, οι ασβεστιτικές, οι σιδηρο-πυριτικές και οι σιδηρο-ασβεστιτικές με τρεις κυρίαρχες τάσεις οξύτητας, την υψηλή, τη μεσαία και τη χαμηλή. Οι πυριτικές ιπτάμενες τέφρες έχουν υψηλές και μεσαίες τάσεις οξύτητας και προέρχονται από την καύση υψηλού βαθμού βιτουμενούχων ανθράκων και ανθρακίτη. Οι ασβεστιτικές παρουσιάζουν μεσαίες και χαμηλές τάσεις οξύτητας και προέρχονται συνήθως από την καύση λιγνιτών, το ίδιο ισχύει και για τις σιδηρο-πυριτικές ιπτάμενες τέφρες. Τέλος, οι σιδηρο-ασβεστιτικές ιπτάμενες τέφρες έχουν χαμηλή τάση οξύτητας και προέρχονται επίσης από την καύση λιγνιτών.

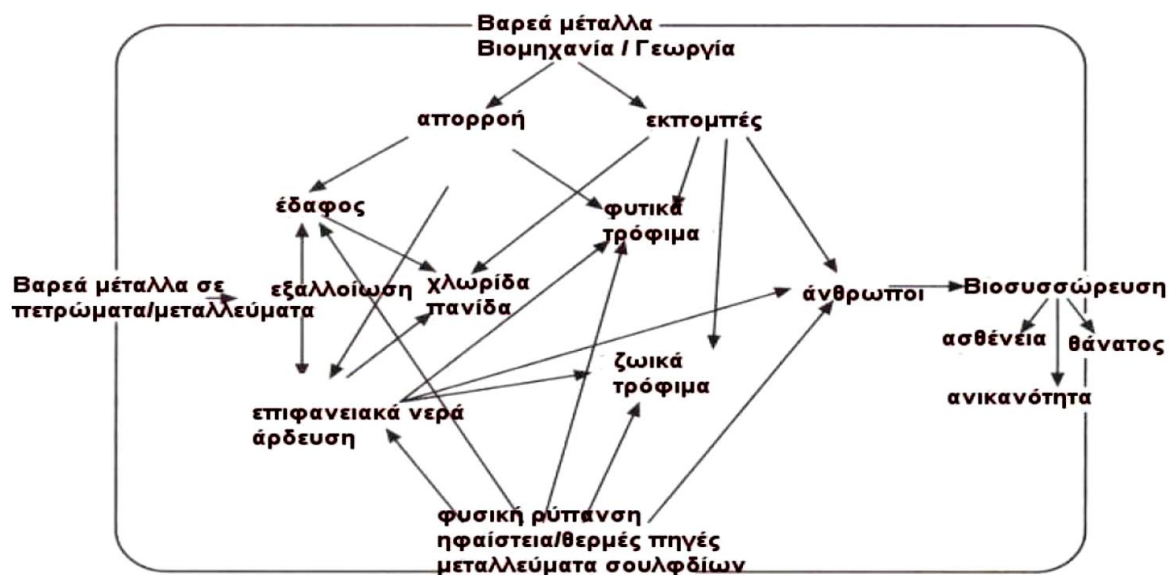
1.3. Βαρέα μέταλλα

Αν και δεν μπορεί να αποσαφηνιστεί πλήρως ο ορισμός των βαρέων μετάλλων, εντούτοις ως βαρέα μέταλλα περιγράφονται τα μέταλλα εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5g/cm^3 , είτε έχουν γενικά μεγαλύτερη πυκνότητα από τον σίδηρο ($7,87\text{g/cm}^3$), είτε μεγαλύτερη σχετική ατομική μάζα από το ασβέστιο (40,08) (Θεοδωρίδης κ.ά. 2015). Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. ορίζει ως βαρέα μέταλλα τα μέταλλα εκείνα που έχουν πολύ μεγάλο ατομικό βάρος και πυκνότητα πέντε φορές μεγαλύτερη από την πυκνότητα του νερού. Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικώς εμφανιζόμενα στο φλοιό της Γης και σε μικρές συγκεντρώσεις αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για τους ανθρώπους. Μερικά βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον επειδή δεν μπορούν να αποικοδομηθούν ή να καταστραφούν (EPA 2010).

Από τα 92 φυσικώς εμφανιζόμενα στοιχεία, περίπου 30 βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή είναι δυνητικά τοξικά για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τέτοια στοιχεία είναι τα: Be, B, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb και Bi (Morais et al. 2012).

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εμφανίζονται στον στερεό φλοιό της Γης από φυσικές διεργασίες όπως είναι η εδαφογένεση, η διάβρωση πετρωμάτων, οι εκρήξεις ηφαιστείων, η

απόπλυση πετρωμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (για παράδειγμα οφιόλιθοι) κ.ο.κ. Εντούτοις, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να προκύπτουν και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Σχ. 6). Οι διεργασίες καύσης είναι οι κυριότερες πηγές προσφοράς βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, με σημαντικότερη την παραγωγή ενέργειας (Kabata-Pendias 2011). Άλλες πηγές ανθρωπογενών βαρέων μετάλλων είναι οι βιομηχανικές εκπομπές, τα απόβλητα ορυχείων, η απόρριψη αποβλήτων με αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, οι βιομηχανίες χρωμάτων και λιπασμάτων, τα παρασιτοκτόνα, η διαρροή πετροχημικών και οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και εναποθέσεις αυτών (Wuana and Okieimen 2011).



Σχήμα 6.Ο κύκλος των τοξικών μετάλλων στο οικοσύστημα που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές (Τσιγαρίδας 2014).

Οι ποσότητες των περισσότερων βαρέων μετάλλων που παράγονται λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην επιφάνεια της Γης συχνά είναι μεγαλύτερες από ότι από τις φυσικές πηγές. Η συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων στα εδάφη και συνεπακόλουθα η βιοδιαθεσιμότητα τους διαφέρει ανάλογα με την πηγή προέλευσης. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες τα ανθρωπογενή στοιχεία τείνουν να γίνονται πιο ευκίνητα και πιο διαθέσιμα από αυτά που προέρχονται από φυσικές πηγές (Kabata-Pendias 2011).

Τα βαρέα μέταλλα που απελευθερώνονται από ανθρωπογενείς πηγές εισέρχονται στο περιβάλλον και ακολουθούν κανονικούς βιογεωχημικούς κύκλους. Η μεταφορά, ο χρόνος παραμονής και η τύχη των ρυπαντών αποτελούν κύρια περιβαλλοντική ανησυχία (Kabata-

Pendias 2011). Η ανθρωπογενής δραστηριότητα επηρεάζει την φυσική, γεωλογική και βιολογική κατανομή των μετάλλων, αλλάζοντας την χημική τους μορφή. Αυτές οι αλλαγές τείνουν να επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων καθιστώντας ικανά τα βαρέα μέταλλα να βιοσυσσωρεύονται στα φυτά και τα ζώα και να βιοσυγκεντρώνονται στην τροφική αλυσίδα (EPA 2010).

1.3.1 Βιοχημικός ρόλος βαρέων μετάλλων

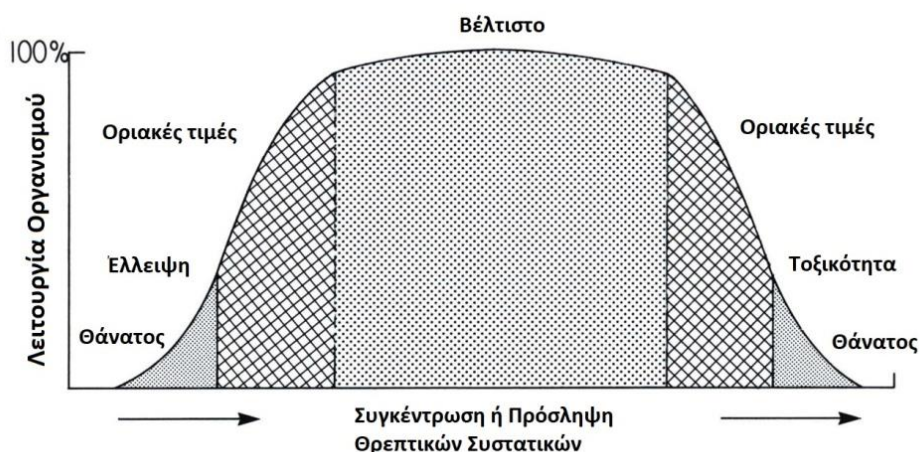
Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών (Cotton and Wilkinson 1980).

Τα βαρέα μέταλλα ανάλογα με την επίδραση που έχουν στον ανθρώπινο οργανισμό χαρακτηρίζονται ως απαραίτητα ή μη απαραίτητα (Πίν. 13). Τα απαραίτητα μέταλλα, αποτελούν χρήσιμα συστατικά για τον οργανισμό. Τα βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα και ωφέλιμα σε μικρές ποσότητες για τους οργανισμούς όπως για παράδειγμα ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και το σελήνιο (Se), ενώ είναι σχετικά τοξικά σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες (Θεοδωρίδης κ.ά. 2015). Ως μη απαραίτητα βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία δεν έχει βρεθεί να έχουν καμία γνωστή θρεπτική ή ευεργετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό και ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά. Τα κυριότερα από αυτά είναι το αρσενικό, το κάδμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και οι ανόργανες ενώσεις τους (Goyer et al. 2004).

Πίνακας 13. Απαραίτητα και μη απαραίτητα βαρέα μέταλλα για τον ανθρώπινο οργανισμό (Goyer et al. 2004).

ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ	ΜΗ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ
Κοβάλτιο	Αργίλιο
Χρώμιο	Αντιμόνιο
Χαλκός	Αρσενικό
Σίδηρος	Βάριο
Μαγγάνιο	Βηρύλλιο
Μολυβδαίνιο	Κάδμιο
Σελήνιο	Μόλυβδος
Ψευδάργυρος	Υδράργυρος
	Άργυρος
	Στρόντιο
	Θάλλιο
	Τελλούριο

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7, η παρουσία των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς, ωφέλιμων ή μη, σε συγκεντρώσεις κάτω ή πάνω από το βέλτιστο, προκαλεί λειτουργικές ανωμαλίες που μπορεί να οδηγήσουν σε παθολογικές καταστάσεις ή ακόμη και σε θάνατο από την απουσία ή τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 7. Γραφική απεικόνιση της πρόσληψης βαρέων μετάλλων (EPA 2010).

Ως παραδείγματα του βιοχημικού ρόλου απαραίτητων μετάλλων μπορούν να αναφερθούν ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος. Ο σίδηρος είναι από τα σημαντικότερα μέταλλα και αποτελεί βασικό στοιχείο για τη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης του αίματος και διαφόρων ενζύμων, συμβάλλει στην ανάπτυξη και αυξάνει την αντίσταση του οργανισμού στις ασθένειες. Η έλλειψή του προκαλεί αναιμία, ζαλάδες και ατονία. Ο ψευδάργυρος έχει ως βασική λειτουργία να κατευθύνει τη ροή των διαδικασιών του σώματος, καθώς και να διατηρεί τα κύτταρα σε καλή κατάσταση. Αποτελεί βασικό συστατικό πολλών ενζύμων. Η ανεπάρκεια του ψευδαργύρου έχει ως αποτέλεσμα την καθυστέρηση στην ανάπτυξη, την εμφάνιση δερματίτιδας και επιφέρει ανορεξία. Ως παράδειγμα του βιοχημικού ρόλου των μη απαραίτητων μετάλλων μπορεί να αναφερθεί ο μόλυβδος και το αρσενικό που αποτελούν τα πλέον τοξικά στοιχεία για τους οργανισμούς και ιδιαίτερα για τον άνθρωπο. Ο μόλυβδος επιδρά στο νευρικό σύστημα και προκαλεί νευροτοξικότητα, νεφροτοξικότητα και υπέρταση. Με την εισπνοή εισέρχεται στους πνεύμονες και συσσωρεύεται σε αυτούς προκαλώντας μολυβδίαση. Τέλος, το αρσενικό έχει ισχυρή τοξική δράση στους οργανισμούς μετά από κατάποση, μέσω επιμολυσμένης τροφής και ιδιαίτερα του νερού.

Προκαλεί άμεσα συμπτώματα, όπως καρδιακή ανωμαλία και δερματικές παθήσεις, ενώ είναι θανατηφόρο σε μεγαλύτερες δόσεις (Θεοδωρίδης κ.ά. 2015).

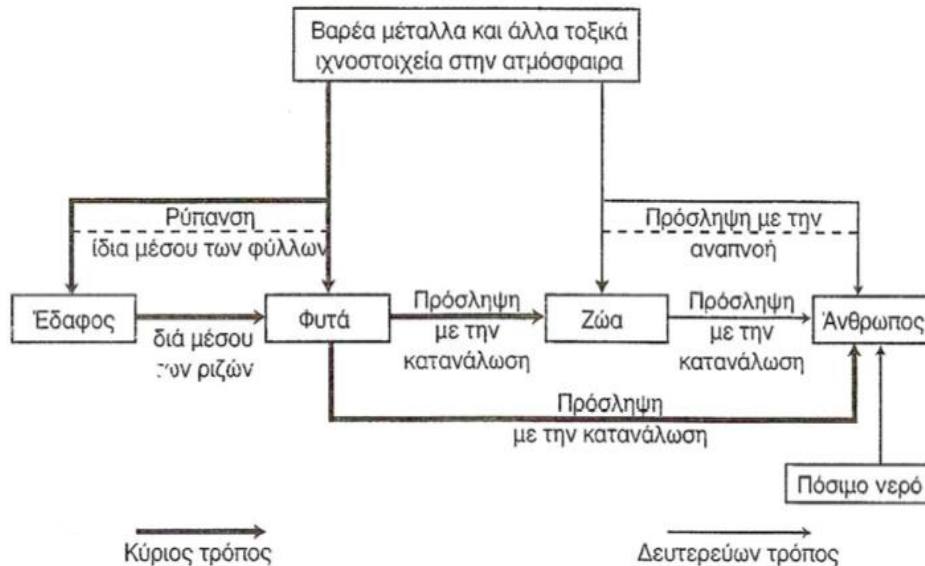
1.3.2 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων είναι άμεσα εξαρτώμενη από την βιοδιαθεσιμότητα, την βιοσυσσώρευση και την βιομεγένθυση. Κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν οι ορισμοί για τους παραπάνω όρους:

- Η **διαθεσιμότητα** ενός μετάλλου μπορεί να διαχωριστεί σε **περιβαλλοντική διαθεσιμότητα** και **βιοδιαθεσιμότητα**. Η περιβαλλοντική διαθεσιμότητα αναφέρεται στην ικανότητα ενός μετάλλου να αλληλεπιδρά με το περιβάλλον και να υπόκειται σε διαδικασίες τυχαίας μεταφοράς και διάχυσης. Η περιβαλλοντική διαθεσιμότητα είναι συγκεκριμένη για υπάρχουσες περιβαλλοντικές συνθήκες και είναι μια δυναμική διαδικασία που αλλάζει ανάλογα με τις συνθήκες. Η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων είναι η έκταση στην οποία τα διαθέσιμα σε ένα περιβαλλοντικό σύνολο μέταλλα προσροφώνται ή απορροφώνται μέσα και διαμέσου των οργανισμών και εκφράζεται ως κλάσμα της συνολικής ποσότητας του μετάλλου που ο οργανισμός εκτίθεται κατά τη διάρκεια ενός δεδομένου χρόνου και υπό καθορισμένες συνθήκες.
- Ως **βιοσυσσώρευση** ορίζεται η συσσώρευση ενός μετάλλου σε έναν ιστό ή σε ολόκληρο τον οργανισμό που προκύπτει από την έκθεση του οργανισμού στο μέταλλο αυτό. Μπορεί να προέρχεται από όλες τις περιβαλλοντικές πηγές όπως τον αέρα, το νερό, τις στερεές φάσεις (οργανικές και ανόργανες) στο έδαφος και τα ιζήματα και τη διατροφή.
- Η **βιομεγένθυση** ορίζεται ως η αύξηση της συγκέντρωσης ενός μετάλλου στον οργανισμό από ένα χαμηλότερο τροφικό επίπεδο σε ένα υψηλότερο τροφικό επίπεδο. Ως κύρια αιτία της βιομεγένθυσης θεωρείται η τροφική μεταφορά, η μεταφορά δηλαδή βιοσυσσωρευμένων μετάλλων από τα θηράματα στους θηρευτές δια μέσου της τροφικής αλυσίδας (Drexler et al. 2003).

Σε αντίθεση με τις οργανικές μολυσματικές ουσίες που οξειδώνονται προς οξείδια του άνθρακα με μικροβιακή δράση, τα περισσότερα μέταλλα δεν υφίστανται μικροβιακή ή χημική αποικοδόμηση και η συνολική τους συγκέντρωση στο περιβάλλον (έδαφος, νερό, αέρα) επιμένει επί μακρόν μετά την εισαγωγή τους. Ωστόσο, είναι δυνατές αλλαγές στις

χημικές τους μορφές με αποτέλεσμα την βιοσυσσώρευση και την βιοδιαθεσιμότητα τους (Wuana and Okieimen 2011).



Σχήμα 8. Τρόποι έκθεσης και μεταφοράς των βαρέων και τοξικών μετάλλων (Τσιγαρίδας 2014).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα μπορεί να αποβεί επικίνδυνη τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για ολόκληρο το οικοσύστημα μέσω απευθείας κατάποσης, επαφής με ρυπασμένο έδαφος, διαμέσου της τροφικής αλυσίδας (έδαφος–φυτά–άνθρωπος, ή έδαφος–φυτά–ζώα–άνθρωπος) ή μέσω της πρόσληψης ρυπασμένου νερού (Wuana and Okieimen 2011). Τα βαρέα μέταλλα εισάγονται στο περιβάλλον διαταράσσοντας τους φυσιολογικούς βιογεωχημικούς κύκλους (Σχ. 8). Αυτοί οι βιογεωχημικοί κύκλοι έχουν ως αποτέλεσμα βαρέα μέταλλα όπως (Cd, Hg, Pb) τα οποία είναι άμεσα τοξικά για τους έμβιους οργανισμούς να συσσωρεύονται σταδιακά σε υψηλότερα επίπεδα από την χρόνια έκθεση των κατώτερων οργανισμών (φυτά, πλαγκτόν, φύκη κ.ά) σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις οι οποίες οδηγούν προοδευτικά στην έκθεση των ζώων και του ανθρώπου σε δυνητικά επιβλαβείς συγκεντρώσεις (EPA 2017). Σε μεγάλο αριθμό εργασιών αναφέρονται η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων και οι μηχανισμοί τοξικότητάς τους (Järup 2003, Goyer et al. 2004, Jaishankar et al. 2014, Jan et al. 2015).

1.3.3 Ρύπανση από Βαρέα Μέταλλα

Η παραγωγή και κατανάλωση ενεργειακών ορυκτών αποτελεί σε παγκόσμιο επίπεδο την κύρια πηγή ρύπανσης της βιόσφαιρας με βαρέα μέταλλα. Οι ποσότητες των

περισσότερων βαρέων μετάλλων που αποτίθενται λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην επιφάνεια της γης είναι συχνά μεγαλύτερες συγκριτικά με τις φυσικές πηγές (Kabata-Pendias 2011).

Σε παγκόσμιο επίπεδο η καύση ορυκτών καυσίμων αποτελεί την κύρια πηγή απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα ανάμεσα στις διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, με αποτέλεσμα την συνεισφορά στην αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι ολοένα αυξητικές τάσεις που παρατηρούνται παγκόσμια στην κατανάλωση ενεργειακών ορυκτών, κυρίως λιγνίτη, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των εκπομπών βαρέων μετάλλων (Πίν. 14). Ήδη από το 1981 έως το 1990 είχε παρατηρηθεί παγκόσμια αύξηση των εκπομπών βαρέων μετάλλων από την καύση άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές Cu είχαν αυξηθεί κατά 500.000 τόνους, ενώ του Pb και του Zn κατά 1.500.000 τόνους και 2.700.000 τόνους, αντίστοιχα (Järup 2003).

Πίνακας 14. Εκτιμώμενες παγκόσμιες εκπομπές βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα (Dudka and Adriano 1997).

Στοιχείο	Επεξεργασία μετάλλων	Εξόρυξη	Παραγωγή ενέργειας	Άλλες πηγές ⁺	Συνολικά ανθρωπογενή	Φυσικά
As	12,3	0,1	2,2	4,3	18,9	12,2
Cd	5,4	-	0,8	1,3	7,5	1,4
Cr	-	-	12,7	17,8	30,5	43,3
Cu	23,2	0,4	8	3,6	35,2	56,1
Pb	46,5	2,5	12,7	270,6*	332,3	12,2
Mn	2,5	0,6	12,1	23	38,2	316,9
Hg	0,1	-	2,3	1,2	3,6	2,5
Ni	4	0,8	42	4,8	51,6	29,3
Se	2,2	0,2	3,8	0,1	6,3	10,3
Sb	1,4	0,1	1,3	0,7	3,5	2,6
Sn	1,1	-	3,3	0,8	5,2	-
Tl	-	-	1,1	4	5,1	-
V	0,1	-	84	1,2	85,3	27,7
Zn	72	0,5	16,8	42,5	131,8	44,7

⁺Βιομηχανικές διεργασίες, χρήσεις γης και γεωργία, απόβλητα, *Οι μεταφορές συνεισφέρουν στο 92% των εκπομπών από άλλες πηγές.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο άνθρακας είναι ένα υλικό που περιέχει σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Επίσης, κατά την καύση τα απόβλητα που προκύπτουν εμπλουτίζονται από 4 έως και 10 φορές σε βαρέα μέταλλα. Έτσι, η παραγωγή ενέργειας στους ΑΗΣ κινητοποιεί μια σημαντική ποσότητα βαρέων μετάλλων. Κατά την καύση του λιγνίτη τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στο περιβάλλον με δύο

διαφορετικούς τρόπους. Αφενός μέσω των ατμοσφαιρικών εκπομπών που περιλαμβάνουν στοιχεία που είναι εξαιρετικά πτητικά, όπως Hg, As, B, Cd, Hg, Mo, Pb, Se και Zn (Georgakopoulos et al. 2002b) και στοιχεία που συμπυκνώνονται και εμπλουτίζονται στα λεπτά σωματίδια που διαφεύγουν από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα και αφετέρου μέσω της απόπλυσης των αποβλήτων καύσης (υπτάμενη τέφρα) όταν αυτά αποτεθούν στους προκαθορισμένους χώρους απόθεσης (Fernandez-Turiel et al. 1994).

1.3.3.1 Ρύπανση του αέρα με βαρέα μέταλλα

Η χρήση του λιγνίτη και ιδίως η καύση του, είναι ικανή να κινητοποιήσει πληθώρα ρυπαντών σε όλη την διάρκεια της παραγωγικής δραστηριότητας. Κατά την καύση του λιγνίτη, η ατμόσφαιρα επιβαρύνεται με εκπομπές SO_x, NO_x, CO₂, που απελευθερώνονται κατά την καύση από τους ΑΗΣ και οργανικές πτητικές ενώσεις που εκπέμπονται από τα καπναέρια. Η απελευθέρωση αυτών των στοιχείων μπορεί να επιφέρει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως την ελάττωση του O₃, την οξύνιση των εδαφών, τον ευτροφισμό λόγω της απόθεσης οξέων και αζώτου, την αύξηση της θερμοκρασίας σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ τέλος αρνητικές επιδράσεις παρατηρούνται και στις καλλιέργειες, το έδαφος και το νερό με αποτέλεσμα να επηρεάζεται τελικά και η ανθρώπινη υγεία (Xu et al. 2003).

Η EPA (2010) αναγνωρίζει τους ΑΗΣ ως σημειακές πηγές ρύπανσης, οι οποίοι μπορούν να απελευθερώσουν στο περιβάλλον επικίνδυνους αέριους ρύπους (HAPs), όπως Sb, As, Be, Bi, Cd, Cr³⁺, ⁶⁺, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Ag και V. Επίσης, αναγνωρίζει τα στοιχεία Ge, As, Se, Sb, Ba, W, U, Hg και B ως στοιχεία δείκτες που προκύπτουν σε αυξημένες συγκεντρώσεις στα εδάφη λόγω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης κοντά στους ΑΗΣ από την καύση ενεργειακών ορυκτών. Οι ΑΗΣ που τροφοδοτούνται με λιγνίτη, εκπέμπουν 87 από τα 184 HAPs που αναγνωρίζονται από τη EPA ως απειλή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Με συνολικές ετήσιες εκπομπές 386.000 τόνους HAPs σε παγκόσμια κλίμακα, οι ΑΗΣ συνεισφέρουν το 40% όλων των HAPs που απελευθερώνονται από σημειακές πηγές, περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη σημειακή πηγή (EH&E 2011).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλούν τα σωματίδια της υπτάμενης τέφρας που διαφεύγουν από τους ΑΗΣ ως HAPs. Στοιχεία με διάμετρο <5μm όπως ήδη έχει αναφερθεί μπορούν να εισπνευσθούν, ενώ στοιχεία με διάμετρο >10μm μπορούν να αποτίθενται σε εδάφη κοντά στους ΑΗΣ (Αδαμίδου κ.ά. 2005). Τα σωματίδια μεγάλης διαμέτρου έχουν την

τάση να κατακρημνίζονται γρήγορα κοντά στην πηγή απελευθέρωσης, ενώ τα σωματίδια με διάμετρο $<10 \mu\text{m}$ μπορούν να βρίσκονται στην ατμόσφαιρα για μέρες ή ακόμα και μήνες και να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις (Kabata-Pendias 2011). Με αυτόν τον τρόπο μετεωρολογικοί και γεωμορφολογικοί παράγοντες μπορούν να συνθέσουν ένα χαοτικό μοτίβο διασποράς των αέριων ρύπων (Georgakopoulos et al. 2002b). Η εισαγωγή των βαρέων μετάλλων μέσω των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας στον ανθρώπινο οργανισμό είτε από κατάποση, είτε από εισπνοή έχει συνδεθεί με φαινόμενα γονιδοτοξικότητας, κυτοτοξικότητας, καρκινογένεσεων και μεταλλαξιογένεσεων (Georgakopoulos et al. 1992, 1994, Finkelmann et al. 2002).

Θα πρέπει να τονιστεί ότι ιδιαίτερη είναι η περίπτωση του υδραργύρου ο οποίος αναγνωρίζεται ως παγκόσμιος ρυπαντής. Αν και οι συγκεντρώσεις του Hg στον άνθρακα είναι συνήθως πολύ μικρές, ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις εκπομπές υδραργύρου, καθώς η δέσμευση του από τις διατάξεις ελέγχου της ρύπανσης είναι προβληματική (Xu et al. 2003). Οι ΑΗΣ αναγνωρίζονται ως κύριες πηγές εκπομπής Hg στο περιβάλλον εκπέμποντας το 1/3 του συνολικού Hg που προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές. Ο Hg είναι ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα, παραμένει στο περιβάλλον και βιοσυσσωρεύεται. Με τη δράση των κατακρημνισμάτων μπορεί να φθάσει στο έδαφος και τα ύδατα όπου μετατρέπεται σε μέθυλ-υδράργυρος, η οποία αποτελεί την πιο τοξική μορφή του (Wu et al. 2015).

Τέλος, μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης τα βαρέα μέταλλα που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μοιραία με τα κατακρημνίσματα φθάνουν στο έδαφος και τα ύδατα συνεισφέροντας στην παγκόσμια ρύπανση όλων των τομέων της βιόσφαιρας (νερό, έδαφος, βλάστηση) (Swaine 1996, Kabata-Pendias 2011).

1.3.3.2 Ρύπανση των εδαφών από βαρέα μέταλλα

Κάθε αδιατάρακτο οικοσύστημα χαρακτηρίζεται από έναν ισορροπημένο κύκλο τροφοδοσίας και απορρόφησης των στοιχείων, κύριων και ιχνοστοιχείων. Τα εδάφη δεν αποτελούν μόνο μέρος του οικοσυστήματος, αλλά λειτουργούν ως φίλτρα καθαρισμού, ως μονάδες προσωρινής αποθήκευσης χρήσιμων συστατικών για την ζώσα ύλη και ως συστήματα μετατροπής τους σε άλλα είδη προφυλάσσοντας όλο το οικοσύστημα από κάθε μορφής ρύπανση. Δραματικές και μη αναστρέψιμες αλλαγές έχουν ήδη επέλθει στην πολύ ευαίσθητη ισορροπία μεταξύ των εδαφών και των ιχνοστοιχείων, οι συγκεντρώσεις των

οποίων έχουν ιδιαίτερη οικολογική και βιολογική σημασία (Kabata-Pendias 2011, Georgakopoulos et al. 2002b).

Τα στοιχεία στα εδάφη κατηγοριοποιούνται ως λιθογενή, εδαφογενή και ανθρωπογενή ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους. Τα λιθογενή στοιχεία αφορούν στοιχεία που κληρονομούνται απευθείας από τη λιθόσφαιρα (μητρικό υλικό). Τα εδαφογενή στοιχεία είναι επίσης λιθογενή, αλλά η συγκέντρωση και η κατανομή τους στα στρώματα του εδάφους διαφοροποιείται λόγω των εδαφογενετικών διαδικασιών. Τέλος, τα ανθρωπογενή στοιχεία αποτίθενται στο έδαφος με άμεσο ή έμμεσο τρόπο ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας (Kabata-Pendias 2011).

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες κατατάσσονται στην πρώτη θέση αναφορικά με την ρύπανση των εδαφών με βαρέα και τοξικά μέταλλα. Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται διάφορες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης των εδαφών ετήσια σε παγκόσμια κλίμακα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι τέφρες ανθράκων και οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις κατατάσσονται στις πρώτες θέσεις αναφορικά με την ρύπανση των εδαφών συγκριτικά με τις άλλες ανθρωπογενείς πηγές.

Πίνακας 15. Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης με βαρέα μέταλλα (1000 τόνοι/έτος) (Su et al. 2014).

Πηγή	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Γεωργία	0-0,6	0-0,3	4,5-90	3-38	0-1,5	6-45	1,5-27	12-150
Αστικά λύματα	0,09-0,7	0,88-7,5	6,6-33	13-40	0-0,26	2,2-10	18-62	22-97
Οργανικά απόβλητα	0-0,25	0-0,01	0,1-0,48	0,04-0,61	-	0,17-3,2	0,02-1,6	0,13-2,1
Επεξεργασία μετάλλων	0,01-0,21	0-0,08	0,65-2,4	0,95-7,6	0-0,008	0,84-2,5	4,1-11	2,7-19
Τέφρα ανθράκων	6,7-37	1,5-13	149-446	93-335	0,37-4,8	56-279	45-242	112-484
Ατμοσφαιρικές αποθέσεις	8,4-18	2,2-8,4	5,1-38	14-36	0,63-4,3	11-37	202-263	49-135

Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα αναφέρεται στην υπερβολική απόθεση τοξικών βαρέων μετάλλων όπως Hg, Cd, Pb, Cr, As, Zn, Cu, Ni, Sn και V στο έδαφος από ανθρώπινες δραστηριότητες (Su et al. 2014). Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να φθάσουν στα εδάφη από τις μονάδες παραγωγής ενέργειας είτε μέσω των ατμοσφαιρικών αποθέσεων, είτε από τους χώρους απόθεσης της υπτάμενης τέφρας διαμέσου της έκπλυσης.

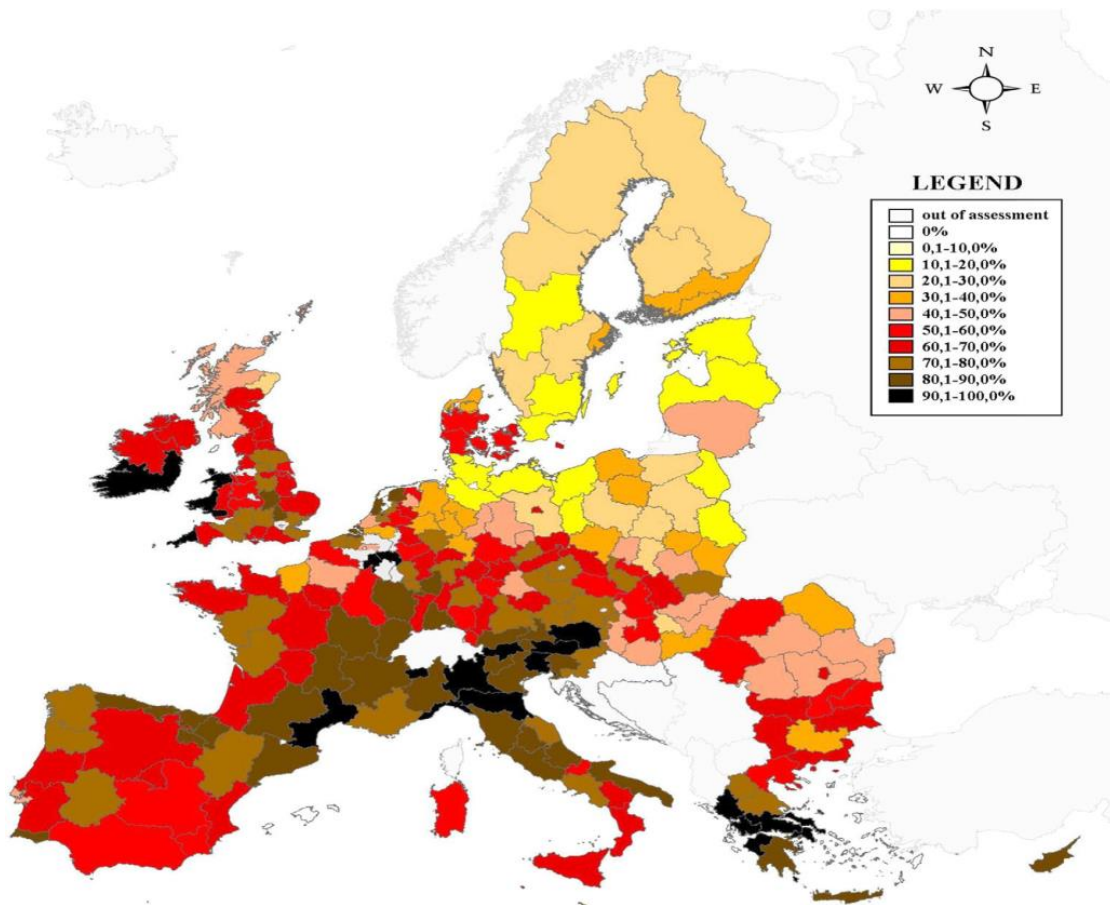
Τα βαρέα μέταλλα επιβαρύνουν τα εδάφη επειδή:

- 1) Οι ρυθμοί παραγωγής τους μέσω ανθρωπογενών διεργασιών είναι ταχύτεροι σε σχέση με τις φυσικές διεργασίες.
- 2) Μεταφέρονται από την εστία παραγωγής τους σε τυχαίες περιβαλλοντικές θέσεις όπου εμφανίζονται μεγαλύτερες δυνατότητες άμεσης έκθεσης.

3) Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα απόβλητα είναι σχετικά υψηλές σε σχέση με την αρχική τους προέλευση.

4) Η χημική μορφή στην οποία βρίσκεται ένα μέταλλο στις ανθρωπογενείς πηγές μπορεί να το καταστήσει πιο βιοδιαθέσιμο (Wuana and Okieimen 2011).

Οι Toth et al. (2015) σε έρευνα που έκαναν σχετικά με την συγκέντρωση βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά εδάφη από ανθρωπογενείς πηγές στην Ευρώπη διαπίστωσαν πως τα επιφανειακά εδάφη είναι αρκετά επιβαρυμένα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Σχ. 9).



Σχήμα 9. Ρύπανση των επιφανειακών εδαφών με βαρέα μέταλλα από ανθρωπογενείς πηγές στην Ευρώπη (Toth et al. 2015).

Στην ίδια έρευνα αναφέρεται ότι η συγκέντρωση του Cd δείχνει ένα ποικίλο μοτίβο κατανομής σε όλη την έκταση της Ευρώπης, ενώ βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά εδάφη της Ιρλανδίας και της Ελλάδας. Το Co δείχνει υψηλές συγκεντρώσεις στα εδάφη Ελλάδας και Ισπανίας. Ο Pb βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην Ιταλία, Γερμανία, Γαλλία και Ηνωμένο Βασίλειο. Τέλος, το Sb εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις σε όλη την έκταση της Ευρώπης και κυρίως στην κεντρική Ελλάδα και την Ιρλανδία.

Σύμφωνα με τους Kazakis et al. (2017, 2018) τα εδάφη και τα νερά της λεκάνης Σαριγκιόλ (υπολεκάνη της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Κοζάνης) είναι επιβαρυμένα, μεταξύ άλλων, σε χρώμιο και εξασθενές χρώμιο, αντίστοιχα και η επιβάρυνση αυτή οφείλεται σε σημαντικό βαθμό και στη διασπορά της τέφρας από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου.

Η συγκέντρωση ρυπαντών στα εδάφη από μόνη της δεν αποτελεί δείκτη ανησυχίας, αλλά ιδιαίτερη σημασία έχει η τύχη των βαρέων μετάλλων αφού συγκεντρωθούν στα εδάφη. Αυτή εξαρτάται από πολλές εδαφικές διεργασίες όπως η διάλυση, η απορρόφηση και προσρόφηση στις ανόργανες φάσεις, η μετανάστευση, η διάχυση, η απορρόφηση και προσρόφηση από τους έμβιους οργανισμούς, καθώς και η πτητικότητα. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζονται και εξαρτώνται από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής και σε μικρότερο βαθμό από την παρουσία ανθρακικών αλάτων, οξειδίων Fe και Mn και τα λεπτόκοκκα κλάσματα της ιλύος (Kabata-Pendias 2011).

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο έδαφος σχετίζονται με την διαλυτότητα και την κινητικότητα και κατ' επέκταση με την βιοδιαθεσιμότητα τους. Οι διαφορές στα ιοντικά είδη των ιχνοστοιχείων και οι συγγένειες τους με ανόργανες και οργανικές φάσεις καθιστά εφικτή τη διαλυτοποίησή τους σε ένα εύρος τιμών pH. Τα πιο ευκίνητα είδη ιόντων απαντώνται σε χαμηλότερο εύρος τιμών pH και σε χαμηλότερο οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Με την αύξηση του pH ελαττώνεται η διαλυτότητα. Σε οξειδωτικό και όξινο pH τα στοιχεία Cd, Co, Cu, Ni και Zn είναι πολύ ευκίνητα, τα στοιχεία Hg, Mn, Re, V ευκίνητα, ενώ όλα τα άλλα στοιχεία εμφανίζουν ενδιάμεση συμπεριφορά (Kabata-Pendias 2011).

Το pH που μετράται σε όλα τα υδατικά εκχυλίσματα ιπτάμενων τεφρών είναι αλκαλικό έως πολύ αλκαλικό με τιμές pH 11,5 για τις τέφρες της Μεγαλόπολης, 12,4 για το Αμύνταιο, 12,5 για τον Άγιο Δημήτριο, 11,9 για την Πτολεμαΐδα και 12,5 για την Καρδιά. Σε αυτό το εύρος τιμών pH υψηλή κινητικότητα παρουσιάζουν τα στοιχεία S, Ca, Br, I, Mo και Sr. Ενδιάμεση κινητικότητα τα στοιχεία K, Na, Ti, B, Ba, Cd, Cr, Cs, Li, Rb, Sb, Se, Sn, W και Zn, ενώ χαμηλή κινητικότητα τα στοιχεία Si, Al, Fe, Mg, Ag, As, Be, Bi, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Nd, Ni, Pb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb και Zr (Georgakopoulos et al. 2002c).

Σύμφωνα με την Kabata-Pendias (2011) η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος έχει σημασία για την βιοδιαθεσιμότητα και την μετανάστευσή τους. Εδάφη πλούσια σε λεπτόκοκκα κλάσματα, βασικά και αλκαλικά, μπορούν εύκολα να συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα και να τα αποδεσμεύουν με αργούς ρυθμούς. Αντίθετα, ελαφριά εδάφη πλούσια σε άμμο παρέχουν εύκολα διαθέσιμα βαρέα μέταλλα με γρήγορη αποδέσμευση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.1 Γενικά

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια συγκεντρωτική βιβλιογραφική μελέτη με σκοπό την ανάδειξη της παρουσίας των βαρέων μετάλλων στις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες και κατά πόσο αυτά βρίσκονται εμπλουτισμένα ή πτωχευμένα. Για το σκοπό αυτό κατασκευάσθηκαν πίνακες με δεδομένα που συλλέχθηκαν από έρευνες και μελέτες που διεξήχθησαν στο πλαίσιο του προσδιορισμού της χημικής σύστασης των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών.

Οι ιπτάμενες τέφρες που μελετώνται παρακάτω προέρχονται από τους κύριους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της χώρας μας. Το ενδιαφέρον της παρούσας εργασίας επικεντρώνεται στην χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που παράγονται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς Αμυνταίου, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς, Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης.

Σε κάθε πίνακα που παρατίθεται παρακάτω για κάθε ιπτάμενη τέφρα ξεχωριστά, δίνεται η διακύμανση των στοιχείων, ο αριθμητικός μέσος όρος, η παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών, οι συντελεστές εμπλουτισμού που προκύπτουν από την σύγκριση των στοιχείων των Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών με την παγκόσμια μέση σύσταση των τεφρών και τέλος, η παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών και ο συντελεστής εμπλουτισμού που προκύπτει για τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες.

Για την διαπίστωση του εμπλουτισμού των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες υπολογίστηκε ο συντελεστής εμπλουτισμού για κάθε στοιχείο ξεχωριστά. Ως συντελεστής εμπλουτισμού (Σ.Ε.) ορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στην ιπτάμενη τέφρα προς την συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στην σύσταση των παγκόσμιων εδαφών ή τεφρών αντίστοιχα. Όταν ο Σ.Ε. είναι >2 το στοιχείο θεωρείται εμπλουτισμένο, ενώ όταν ο Σ.Ε. είναι 0,5 το εκάστοτε στοιχείο θεωρείται πτωχευμένο (Georgakopoulos et al. 1994).

$$\text{Σ.Ε.} = \frac{\text{Συγκέντρωση ενός στοιχείου στην ιπτάμενη τέφρα}}{\text{Συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στην σύσταση των παγκόσμιων ιπτάμενων τεφρών ή εδαφών αντίστοιχα}}$$

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πίνακες ανά πηγή προέλευσης, όπως προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία.

2.2 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου

Η περιεκτικότητα (ppm) των ιχνοστοιχείων των ιπτάμενων τεφρών που προέρχονται από τον ΑΗΣ Αμυνταίου (Στοιχεία από Filippidis et al. 1997a, Iordanidis et al. 2000, Georgakopoulos et al. 2002c, Megalovasilis et al. 2013), καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Περιεκτικότητα (ppm) των ιχνοστοιχείων σε ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αμυνταίου.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο	Μ.Σ. ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Ag	0,34 – 0,80	0,57	-	-	0,13	4,38
As	20,5 – 25,0	22,0	60	0,38	6,83	3,33
B	0,44 – 127,00	82,83	509	0,16	42	1,97
Ba	310,6 – 1458,0	798,9	398	2,01	460	1,74
Be	0,17 – 2,50	1,34	11	0,12	1,34	0,99
Bi	0,4 – 0,5	0,45	-	-	0,42	1,07
Br	77,4	77,4	1,3	59,54	10	7,74
Cd	0,42 – 2,00	1,56	1,3	1,2	0,41	3,71
Ce	42,6 – 63,0	52,8	112	0,47	56,7	0,93
Co	8,0 – 29,0	17,8	29	0,61	11,3	1,58
Cr	74 – 619	175	118	1,48	59,5	2,94
Cs	4,12 – 5,20	4,66	16	0,29	5,06	0,92
Cu	56,7 – 162,0	92,7	72	1,29	38,9	2,38
Dy	4,40 – 4,83	4,62	9,5	0,48	3,6	1,28
Er	2,53 – 2,60	2,57	-	-	2,2	1,16
Eu	1,20 – 1,37	1,29	-	-	1,4	0,92
Ga	26,1 – 38,0	32,1	11	2,91	15,2	2,11
Gd	5,20 – 6,06	5,63	-	-	3,9	1,44
Ge	1,52 – 12,00	6,76	6,6	1,02	2	3,38
Hf	1,40 – 1,87	1,64	-	-	6,4	0,25
Hg	0,3	0,3	52	0,0057	0,07	4,28
Ho	0,86 – 0,90	0,88	-	-	0,72	1,22
I	0,47	0,47	-	-	2,8	0,17
La	16,9 – 31,0	24,0	56,5	0,42	27	0,89
Li	3,29 – 43,00	23,15	235	0,098	21	1,1
Lu	0,38	0,38	0,7	0,54	0,37	1,03
Mn	239,2	239,2	325	0,74	488	0,66
Mo	5,3 – 67,0	35,8	14,6	2,45	1,1	32,58
Nb	6,6 – 13,0	9,5	-	-	12	0,79
Nd	28,0 – 29,6	28,8	-	-	26	1,11
Ni	83 – 300	140	87,9	1,6	29	4,84
Pb	8,0 – 21,0	12,8	52	0,25	27	0,47
Pr	6,4 – 9,1	7,8	-	-	7	1,11
Rb	49,5 – 64,0	58,8	106	0,55	68	0,86
Sb	0,63 – 85,00	47,8	3,8	12,58	0,67	71,36
Sc	12,0 – 17,0	14,3	-	-	11,7	1,22
Se	9,5 – 20,3	14,9	1,6	9,31	0,44	33,86
Sm	5,1 – 5,5	5,3	-	-	4,6	1,15

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο.	Μ.Σ. ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Sn	1,50– 2,41	1,96	8,9	0,22	2,5	0,78
Sr	291,2 – 1000,0	621,5	720	0,86	175	3,55
Ta	0,38 – 0,60	0,49	1,5	0,33	1,39	0,35
Tb	0,70– 0,78	0,74	1,6	0,46	0,63	1,17
Th	14,0– 28,3	19,1	22,1	0,86	9,2	2,07
Tl	0,57 – 0,60	0,59	1,4	0,42	0,5	1,17
Tm	0,39	0,39	-	-	0,37	1,05
U	16,0– 28,7	21,2	22,9	0,93	3	7,07
V	85,3 – 132,0	108,8	208	0,52	129	0,84
W	0 – 15	6	4,5	1,41	1,7	3,74
Y	23,0– 26,4	25,1	43,8	0,57	23	1,09
Yb	2,50– 2,78	2,64	48	0,055	2,6	1,01
Zn	72 – 379	239	221	1,08	70	3,41
Zr	44,4 – 106,0	67,1	194	0,35	267	0,25

1) Παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (Kabata-Pendias 2011), 2) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών, 3) Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias 2011), 4) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, -: μη διαθέσιμα στοιχεία.

Αναφορικά με τη χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών από τον ΑΗΣ Αμυνταίου, το βάριο είναι το πιο άφθονο στοιχείο που συναντάται με μέση συγκέντρωση 798,9(ppm) και έπεται το στρόντιο με μέση συγκέντρωση 621,5(ppm). Αυξημένες μέσες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα στοιχεία Mn (239,2 ppm), Zn (239ppm), Cr (175ppm), Ni (140 ppm) και V(108,8ppm). Τα ιχνοστοιχεία B, Br, Ce, Cu, Rb, Zr εμφανίζουν περιεκτικότητες μεταξύ 50 – 100 ppm. Τα ιχνοστοιχεία Sb, Mo, Ga, Nd, Y, La, Li, As, U, Th, Co, Sm, Sc και Pb συμμετέχουν με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 - 50 ppm. Τα υπόλοιπα στοιχεία, δηλαδή Ag, Be, Bi, Cd, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, Lu, Nb, Pr, Sm, Sn, Ta, Tb, Tl, Tm, W, Yb εμφανίζουν συγκεντρώσεις κάτω από 10 ppm.

Σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση ιπτάμενων τεφρών, από τα 52 συνολικά ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου πέντε ιχνοστοιχεία έχουν συντελεστή εμπλουτισμού μεγαλύτερο από 2, αυτά είναι τα Br, Sb, Se, Ga και Ba. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το βρώμιο, το οποίο φαίνεται να είναι 59 φορές εμπλουτισμένο στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου συγκρινόμενο με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών. Ακολουθεί το Sb το οποίο παρουσιάζεται σχεδόν 13 φορές εμπλουτισμένο, ενώ το Se φαίνεται να είναι 9 φορές εμπλουτισμένο. Τέλος, οι συντελεστές εμπλουτισμού για τα ιχνοστοιχεία Ga και Ba είναι κοντά στο 2. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία δεν εμφανίζονται εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα.

Συγκρίνοντας τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στις ιπτάμενες τέφρες που παράγονται από τον ΑΗΣ Αμυνταίου σε σχέση με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, 17 ιχνοστοιχεία βρίσκονται εμπλουτισμένα. Το πιο άφθονο στοιχείο είναι το αντιμόνιο Sb, το οποίο εμφανίζεται σχεδόν 71 φορές εμπλουτισμένο στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αμυνταίου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα Se και Mo τα οποία βρίσκονται 33 και 32 φορές αντίστοιχα εμπλουτισμένα. Το Br και το Υπαρουσιάζονται 7 φορές εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ τα ιχνοστοιχεία Ag, Hg και Ni έχουν συντελεστή εμπλουτισμού κοντά στο 4. Τα ιχνοστοιχεία τα οποία εμφανίζονται σχεδόν 3 φορές πιο εμπλουτισμένα στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου είναι τα W, Sr, Zn, Ge και As. Τέλος, συντελεστή εμπλουτισμού κοντά στο 2 παρουσιάζουν τα στοιχεία Cr, Cu, Ga και Th.

2.3 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας

Η συγκέντρωση (ppm) των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας (Στοιχεία από Georgakopoulos et al. 1994, Georgakopoulos et al. 1996, Filippidis et al. 1997a, , Filippidis et al. 1997b, , Georgakopoulos et al. 2002c, Georgakopoulos et al. 2002d), καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους παρουσιάζονται στον Πίν. 2.2.

Πίνακας 2.2. Περιεκτικότητα (ppm) των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο	Μ.Σ ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε.ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε. ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Ag	0,29 – 1,00	0,73	-	-	0,13	5,61
As	20,8 – 30,0	26,25	60	0,44	6,83	3,84
B	0,30– 61,45	37,19	509	0,07	42	0,88
Ba	229,4 – 698,0	434,7	398	1,09	460	0,94
Be	0,22 – 3,10	2,13	11	0,19	1,34	1,59
Bi	0,45 – 0,56	0,50	-	-	0,42	1,19
Br	41,5	41,5	1,3	31,92	10	4,15
Cd	1,10– 1,49	1,25	1,3	0,96	0,41	3,05
Ce	55,9 – 91,0	73,8	112	0,66	56,7	1,3
Co	15 – 32	24	29	0,82	11,3	2,1
Cr	148,9 – 474,0	315,7	118	2,67	59,5	5,3
Cs	5,51 – 87,00	6,94	16	0,43	5,06	1,37
Cu	56 – 179	83	72	1,15	38,9	2,13
Dy	4,40– 6,28	5,33	9,5	0,56	3,6	1,48
Er	2,50– 3,28	2,89	-	-	2,2	1,31
Eu	1,35 – 1,64	1,53	-	-	1,4	1,09
Ga	34,3 – 40,0	36,8	11	3,34	15,2	2,42
Gd	5,60– 7,62	6,64	-	-	3,9	1,7
Ge	2,12 – 16,00	10,54	6,6	1,59	2	5,27
Hf	1,61 – 2,40	2,00	-	-	6,4	0,31
Hg	0,30 – 0,85	0,57	52	0,01	0,07	8,14

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο	Μ.Σ ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε. ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε. ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Ho	0,90 – 1,11	1,04	-	-	0,72	1,44
I	1,18	1,18	-	-	2,8	0,42
La	22,1 – 46,0	34,0	56,5	0,6	27	1,26
Li	4,24 – 97,00	56,75	235	0,24	21	2,7
Lu	0,44	0,44	0,7	0,63	0,37	1,19
Mn	218,3	218,3	325	0,67	488	0,45
Mo	7,05 – 7,80	7,31	14,6	0,5	1,1	6,65
Nb	5,9 – 14,0	9,0	-	-	12	0,75
Nd	31,5 – 38,8	36,1	-	-	26	1,39
Ni	140 – 437	307	87,9	3,49	29	10,58
Pb	27,2 – 57,0	37,5	52	0,72	27	1,39
Pr	7,15 – 11,90	9,08	-	-	7	1,3
Rb	62 – 75	66	106	0,62	68	0,97
Sb	0,82 – 1,80	1,32	3,8	0,35	0,67	1,97
Sc	11,0 – 20,0	15,5	-	-	11,7	1,32
Se	9,31 – 11,00	10,10	1,6	6,31	0,44	22,95
Sm	5,85 – 7,00	6,58	-	-	4,6	1,43
Sn	1,35 – 2,97	1,88	8,9	0,21	2,5	0,75
Sr	325 – 437	394	720	0,55	175	2,25
Ta	0,25 – 5,15	3,36	1,5	2,24	1,39	2,42
Tb	0,75 – 1,06	0,90	1,6	0,56	0,63	1,43
Th	15,7 – 34,0	21,7	22,1	0,98	9,2	2,35
Tl	0,66 – 0,90	0,75	1,4	0,53	0,5	1,5
Tm	0,49	0,49	-	-	0,37	1,35
U	35,3 – 70,0	47,1	22,9	2,05	3	15,7
V	116,2 – 300,0	184,6	208	0,89	129	1,43
W	1,52 – 6,00	3,74	4,5	0,83	1,7	2,2
Y	20 – 36	29	43,8	0,65	23	1,24
Yb	2,2 – 4,0	3,1	48	0,06	2,6	1,18
Zn	74 – 352	180	221	0,81	70	2,57
Zr	57,5 – 185,0	98,8	194	0,51	267	0,37

1) Παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών (Kabata-Pendias 2011), 2) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών, 3) Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias 2011), 4) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, - : μη διαθέσιμα στοιχεία.

Όσον αφορά τη χημική σύσταση των υπτάμενων τεφρών που παράγονται από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας το βάριο είναι το πιο άφθονο στοιχείο που συναντάται με μέση συγκέντρωση 434,7ppm, ακολουθεί το Sr και το Cr με συγκεντρώσεις 394 ppm και 315,7ppm, αντίστοιχα. Με αυξημένες συγκεντρώσεις εμφανίζονται και τα ιχνοστοιχεία Ni (307ppm), Mn (218,3 ppm), V (184,6 ppm) και Zn (170ppm). Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Cu, Li, Rb, Zr, Σεκυμαίνονται από 50έως100ppm. Τα ιχνοστοιχεία As, B, Br, Co, Ga, Ge, La, Nd, Pb, Sc, Th, Se, U, Y συμμετέχουν στην χημική σύσταση των υπτάμενων τεφρών από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας με τις συγκεντρώσεις τους να κυμαίνονται από 10 έως 50 ppm. Τα

ιχνοστοιχεία Ag, Be, Bi, Cd, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Hg, Ho, I, Lu, Mo, Nb, Pr, Sb, Sn, Sm, Ta, Tl, Tm, W, και Υ απαντώνται σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 10 ppm.

Συγκρίνοντας τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών προκύπτει ότι από τα 52 συνολικά ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν, τα 7 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Το βρώμιο Br είναι το πιο εμπλουτισμένο στοιχείο που συναντάται και μάλιστα βρίσκεται 32 φορές εμπλουτισμένο σε σχέση με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Ακολουθεί το σελήνιο Se το οποίο παρουσιάζεται 6 φορές εμπλουτισμένο. Τα ιχνοστοιχεία Ga και Ni απαντώνται 3 φορές εμπλουτισμένα, ενώ τα ιχνοστοιχεία Ga, Ta και Υεμφανίζονται 2 φορές εμπλουτισμένα στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.

Συγκρίνοντας τη χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που παράγονται από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας με την παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών προκύπτει ότι από τα 52 συνολικά περιεχόμενα στοιχεία που μετρήθηκαν στις ιπτάμενες τέφρες, τα 20 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Το σελήνιο Se είναι το πιο εμπλουτισμένο στοιχείο με συντελεστή εμπλουτισμού κοντά στο 23. Ακολουθούν το ουράνιο U το οποίο βρίσκεται 15 φορές εμπλουτισμένο, το νικέλιο 10 φορές και ο υδράργυρος σχεδόν 8. Το μολυβδαίνιο παρουσιάζει συντελεστή εμπλουτισμού κοντά στο 6. Ο Ag το Cr και το Ge βρίσκονται 5 φορές εμπλουτισμένα στις ιπτάμενες τέφρες, ενώ το Br 4. Τα ιχνοστοιχεία As και Cd απαντώνται 3 φορές εμπλουτισμένο στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας σε σχέση με την παγκόσμια σύσταση των εδαφών. Τέλος, συντελεστή εμπλουτισμού κάτω και κοντά στο 2 εμφανίζουν τα στοιχεία Co, Cu, Ga, Li, Sr, Ta, Th, W και Yb.

2.4 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Καρδιάς

Η συγκέντρωση (ppm) των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες που παράγονται από τον ΑΗΣ Καρδιάς (Στοιχεία από Filippidis et al. 1997a, Georgakopoulos et al. 2002c), καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3. Περιεκτικότητα (ppm) των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Καρδιάς.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο	Μ.Σ ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε. ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ.ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε. ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Ag	0,32 – 0,70	0,51	-	-	0,13	3,92
As	27,2 – 33,0	30,1	60	0,5	6,83	4,41
B	0,28 – 19,00	9,64	509	0,02	42	0,23
Ba	124,2 – 379,0	251,6	398	0,63	460	0,55
Be	0,14 – 2,20	1,17	11	0,11	1,34	0,87
Bi	0,17 – 0,40	0,29	-	-	0,42	0,68

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο	Μ.Σ ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε. ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Br	109,3	109,3	1,3	84,08	10	10,93
Cd	1,00– 1,07	1,04	1,3	0,79	0,41	2,52
Ce	32,2 – 63,0	47,6	112	0,425	56,7	0,84
Co	14,9 – 22,0	18,5	29	0,64	11,3	1,63
Cr	169,8 – 289,0	229,4	118	1,94	59,5	3,85
Cs	3,67 – 5,10	4,39	16	0,27	5,06	0,87
Cu	30,3 – 45,0	37,7	72	0,52	38,9	0,97
Dy	3,60– 3,82	3,71	9,5	0,39	3,6	1,03
Er	1,92 – 2,00	1,96	-	-	2,2	0,89
Eu	1,06 – 1,10	1,08	-	-	1,4	0,77
Ga	21,5 – 30,0	25,8	11	2,34	15,2	1,69
Gd	4,60– 4,82	4,71	-	-	3,9	1,21
Ge	1,39 – 11,00	6,20	6,6	0,94	2	3,1
Hf	2,15 – 2,20	2,18	-	-	6,4	0,34
Hg	0,7	0,7	52	0,013	0,07	10
Ho	0,64 – 0,70	0,67	-	-	0,72	0,93
I	0,51	0,51	-	-	2,8	0,18
La	14,7 – 31,0	22,9	56,5	0,4	27	0,85
Li	4,23 – 51,00	27,62	235	0,12	21	1,31
Lu	0,26	0,26	0,7	0,37	0,37	0,7
Mn	102,3	102,3	325	0,31	488	0,21
Mo	5,0– 7,5	6,3	14,6	0,43	1,1	5,68
Nb	6,2 – 8,6	7,4	-	-	12	0,62
Nd	24,4 – 26,0	25,2	-	-	26	0,97
Ni	259,7 – 301,0	280,3	87,9	3,19	29	9,66
Pb	22,9 – 28,0	25,5	52	0,49	27	0,94
Pr	6,0– 7,5	6,8	-	-	7	0,96
Rb	38,3 – 51,0	44,7	106	0,42	68	0,66
Sb	1,21 – 1,40	1,31	3,8	0,34	0,67	1,95
Sc	9,9 – 13,0	11,5	-	-	11,7	0,98
Se	9,3 – 12,4	10,9	1,6	6,78	0,44	24,66
Sm	4,69 – 4,80	4,75	-	-	4,6	1,03
Sn	1,60– 2,16	1,88	8,9	0,21	2,5	0,75
Sr	318,9 – 493,0	406,0	720	0,56	175	2,32
Ta	0,56 – 0,90	0,73	1,5	0,49	1,39	0,52
Tb	0,66 – 0,70	0,68	1,6	0,42	0,63	1,08
Th	13,0– 20,1	16,6	22,1	0,75	9,2	1,8
Tl	0,47 – 0,60	0,54	1,4	0,38	0,5	1,07
Tm	0,28	0,28	-	-	0,37	0,75
U	41,0– 55,9	48,5	22,9	2,11	3	16,15
V	108,5 – 167,0	137,8	208	0,66	129	1,07
W	2,08 – 3,20	2,64	4,5	0,59	1,7	1,55
Y	17,0– 20,1	18,6	43,8	0,42	23	0,81
Yb	1,80– 2,04	1,92	48	0,04	2,6	0,74
Zn	63 – 233	148	221	0,67	70	2,11
Zr	52,3 – 68,0	60,2	194	0,31	267	0,22

1) Παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών (Kabata-Pendias 2011), 2) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών, 3) Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias 2011), 4) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, -: μη διαθέσιμα στοιχεία.

Αναφορικά με τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στη χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που παράγονται στον ΑΗΣ Καρδιάς, το πιο άφθονο στοιχείο είναι το στρόντιο (Sr) με μέση συγκέντρωση 406,0ppm, ακολουθούν το νικέλιο (Ni) με μέση συγκέντρωση 280,3ppm, το βάριο (Ba) με μέση συγκέντρωση 251,6 ppm και το χρώμιο (Cr) με μέση συγκέντρωση 229,4 ppm. Σε υψηλές συγκεντρώσεις συμμετέχουν στην χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών τα ιχνοστοιχεία Zn (148 ppm), V (137,8ppm), Br (109,3 ppm) και το Mn (102,3 ppm). Τα ιχνοστοιχεία As, Ce, Co, Cu, Ga, La, Li, Nd, Pb, Rb, Sc, Se, Th, U, Y, I απαντώνται στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Καρδιάς με μέσες συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 – 50 ppm. Σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 10 ppm συμμετέχουν τα ιχνοστοιχεία B, Be, Cd, Dy, Er, Gd, Ge, Hf, Mo, Nb, Pr, Sb, Sm, Sn, W, Yb και Cs. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία Ag, Bi, Hg, Ho, I, Lu, Ta, Tm και Tb απαντώνται με συγκεντρώσεις μικρότερες του 1 ppm.

Συγκρίνοντας την χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών που παράγονται στον ΑΗΣ Καρδιάς με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών προκύπτει ότι από τα 52 συνολικά ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν τα 5 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Το βρώμιο (Br) είναι το πιο εμπλουτισμένο στοιχείο που συναντάται με συντελεστή εμπλουτισμού 84. Ακολουθεί το σελήνιο (Se) όπου βρίσκεται 6 φορές εμπλουτισμένο στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Καρδιάς σε σχέση με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών. Τέλος, το νικέλιο (Ni) συναντάται 3 φορές εμπλουτισμένο, ενώ το γάλλιο (Ga) και το ουράνιο (U) έχουν συντελεστές εμπλουτισμού κοντά στο 2.

Συγκρίνοντας την χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών του ΑΗΣ Καρδιάς με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών προκύπτει ότι από τα 52 συνολικά ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν 13 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Το στοιχείο που βρίσκεται πιο εμπλουτισμένο είναι το σελήνιο (Se) το οποίο συναντάται 24 φορές εμπλουτισμένο, ακολουθεί το ουράνιο (U) με συντελεστή εμπλουτισμού 16. Ακολουθούν τα στοιχεία βρώμιο (Br), υδράργυρος (Hg) και νικέλιο (Ni) με συντελεστή εμπλουτισμού κοντά στο 10. Το μολυβδαίνιο (Mo) συναντάται 5 φορές εμπλουτισμένο και το αρσενικό (As) 4 φορές. Τα στοιχεία άργυρος (Ag), χρώμιο (Cr) και γερμάνιο (Ge) έχουν συντελεστές εμπλουτισμού πάνω από 3. Τέλος, τα στοιχεία κάδμιο (Cd), στρόντιο (Sr) και ψευδάργυρος (Zn) έχουν συντελεστή εμπλουτισμού περίπου 2. Τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία έχουν συντελεστή εμπλουτισμού κάτω από 2.

2.5 Ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου

Η συγκέντρωση (ppm) των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου (Στοιχεία από Filippidis et al. 1997a, Georgakopoulos et al. 2002c), καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4. Περιεκτικότητα (ppm) των ιχνοστοιχείων στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο.	Μ.Σ. ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε. ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε. ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Ag	0,26 – 1,10	0,68	-	-	0,13	5,23
As	25,0– 38,8	31,9	60	0,53	6,83	4,67
B	0,34 – 72,00	36,17	509	0,07	42	0,86
Ba	183,6 – 386,0	284,8	398	0,71	460	0,62
Be	0,12 – 2,70	1,41	11	0,13	1,34	1,05
Bi	0,25 – 0,50	0,38	-	-	0,42	0,89
Br	81,1	81,1	1,3	62,38	10	8,11
Cd	0,65 – 1,60	1,13	1,3	0,86	0,41	2,74
Ce	33,3 – 85,0	59,2	112	0,53	56,7	1,04
Co	20,7 – 31,0	25,9	29	0,89	11,3	2,29
Cr	201,1 – 451,0	326,1	118	2,76	59,5	5,48
Cs	4,18 – 7,50	5,84	16	0,36	5,06	1,15
Cu	30,6 – 59,0	44,8	72	0,62	38,9	1,15
Dy	3,41 – 4,80	4,11	9,5	0,43	3,6	1,14
Er	1,71 – 2,70	2,21	-	-	2,2	1
Eu	1,09 – 1,50	1,30	-	-	1,4	0,92
Ga	21,4 – 34,0	27,7	11	2,52	15,2	1,82
Gd	4,32 – 6,20	5,26	-	-	3,9	1,35
Ge	1,47 – 13,00	7,24	6,6	1,09	2	3,62
Hf	1,79 – 2,20	1,99	-	-	6,4	0,31
Hg	0,9	0,9	52	0,017	0,07	12,86
Ho	0,58 – 1,00	0,79	-	-	0,72	1,09
I	0,52	0,52	-	-	2,8	0,18
La	14,9 – 40,0	27,5	56,5	0,48	27	1,02
Li	3,94 – 84,00	43,97	235	0,19	21	2,09
Lu	0,23	0,23	0,7	0,33	0,37	0,62
Mn	246,8	246,8	325	0,76	488	0,5
Mo	5,6 – 6,6	6,1	14,6	0,42	1,1	5,45
Nb	5,4 – 8,4	6,9	-	-	12	0,57
Nd	24,7 – 35,0	29,9	-	-	26	1,15
Ni	265,5 – 449,0	357,3	87,9	4,06	29	12,32
Pb	20,4 – 36,0	28,2	52	0,54	27	1,04
Pr	7,2 – 7,4	7,3	-	-	7	1,04
Rb	37,6 – 77,0	57,3	106	0,54	68	0,84
Sb	1,10– 1,33	1,22	3,8	0,32	0,67	1,81
Sc	10,7 – 18,0	14,4	-	-	11,7	1,23
Se	7,4 – 25,7	16,6	1,6	10,34	0,44	37,61
Sm	4,11 – 6,30	5,21	-	-	4,6	1,13
Sn	1,30– 2,47	1,89	8,9	0,21	2,5	0,75

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ	Μ.Ο.	Μ.Σ. ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε. ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε. ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Sr	356,2 – 472,0	414,1	720	0,57	175	2,37
Ta	0,5 – 5,2	2,9	1,5	1,9	1,39	2,05
Tb	0,61 – 0,90	0,76	1,6	0,47	0,63	1,2
Th	16,0 – 23,1	19,6	22,1	0,88	9,2	2,125
Tl	0,49 – 0,90	0,70	1,4	0,49	0,5	1,39
Tm	0,25	0,25	-	-	0,37	0,67
U	31,0 – 39,8	35,4	22,9	1,54	3	11,8
V	89,4 – 146,0	117,7	208	0,56	129	0,91
W	2,10 – 2,79	2,45	4,5	0,54	1,7	1,44
Y	17,8 – 24,0	20,9	43,8	0,48	23	0,91
Yb	1,85 – 2,40	2,13	48	0,04	2,6	0,82
Zn	65,6 – 295,0	180,3	221	0,81	70	2,57
Zr	43,6 – 61,0	52,3	194	0,27	267	0,19

1) Παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών (Kabata-Pendias 2011), 2) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών, 3) Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias 2011), 4) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, -: μη διαθέσιμα στοιχεία.

Από την κατανομή των ιχνοστοιχείων στις υπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου προκύπτει ότι το πιο άφθονο στοιχείο είναι το στρόντιο(Sr) με μέση συγκέντρωση (414,1 ppm), ακολουθεί το νικέλιο (Ni) με μέση συγκέντρωση (357,3ppm) και το χρώμιο(Cr) με μέση συγκέντρωση (326,1ppm). Υψηλές μέσες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν επίσης και τα στοιχεία βάριο (Ba), μαγγάνιο (Mn), ψευδάργυρος (Zn) και βανάδιο(V) με τιμές 284,8ppm, 246,8 ppm, 180,3 ppm και 117,7 ppm, αντίστοιχα. Τα ιχνοστοιχεία ρουβίδιο (Rb), σέριο (Ce), ζirkόνιο (Zr) και βρώμιο (Br) συναντώνται στις υπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με μέσες συγκεντρώσεις μεταξύ 50 και 100ppm. Με μέσες συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 50ppm συμμετέχουν τα ιχνοστοιχεία Sc, Se, Th, Y, Co, Ga, La, Pb, Nd, As, U, B, Li και Cu. Τα ιχνοστοιχεία Be, Cd, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Mo, Nb, Pr, Sb, Sm, Sn, Ta, W και Yb βρίσκονται στις υπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με συγκεντρώσεις μεταξύ 1 και 10ppm. Τέλος, με μέση συγκέντρωση κάτω από 1 ppm μετρήθηκαν τα στοιχεία Ag, Bi, Hg, Ho, I, Lu, Tb, Tl και Tm.

Από την σύγκριση της χημικής σύστασης των υπτάμενων τεφρών του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με την παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών προκύπτει ότι από τα 52 ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν τα 5 βρίσκονται εμπλουτισμένα με το βρώμιο(Br) να είναι το πιο εμπλουτισμένο στοιχείο με συντελεστή εμπλουτισμού 62,38. Το σελήνιο (Se) απαντάται έως και 10 φορές εμπλουτισμένο στις υπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου σε σχέση με την παγκόσμια σύσταση των υπτάμενων τεφρών, ενώ το νικέλιο(Ni)

4 φορές. Τέλος, τα στοιχεία χρώμιο (Cr) και γάλλιο(Ga) έχουν συντελεστή εμπλουτισμού πάνω από 2,5-3,0.

Συγκρινόμενα τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στην χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών προκύπτει ότι από τα 52 ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν στις ιπτάμενες τέφρες τα 17 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Ως πιο εμπλουτισμένο στοιχείο βρίσκεται το σελήνιο(Se) με συντελεστή εμπλουτισμού 37,61. Ακολουθούν τα στοιχεία υδράργυρος (Hg) και νικέλιο(Ni) με συντελεστές εμπλουτισμού πάνω από 12, ενώ το ουράνιο(U) συναντάται 11 φορές εμπλουτισμένο. Το βρώμιο (Br) παρουσιάζει συντελεστή εμπλουτισμού πάνω από 8, ενώ τα στοιχείαAg, Cr και Mo έχουν συντελεστές εμπλουτισμού πάνω από 5. Τέλος, το γερμάνιο (Ge) εμφανίζεται 3 φορές εμπλουτισμένο στις ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, ενώ τα ιχνοστοιχεία Cd, Co, Li, Sr, Ta, Th και Zn εμφανίζονται πάνω από 2 φορές εμπλουτισμένα σε σχέση με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών.

2. 6 Ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης

Η συγκέντρωση (ppm) των ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα που παράγεται στους ΑΗΣ Μεγαλόπολης (Georgakopoulos et al. 2002c), καθώς και οι συντελεστές εμπλουτισμού τους παρουσιάζονται στον πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5.Περιεκτικότητα (ppm)των ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα των ΑΗΣ Μεγαλόπολης.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΤΙΜΕΣ	Π.Μ.Σ. ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε. ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ. ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε.ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Ag	0,41	-	-	0,13	3,15
As	26,5	60	0,44	6,83	3,88
B	0,57	509	0,001	42	0,01
Ba	258	398	0,65	460	0,56
Be	0,19	11	0,02	1,34	0,14
Bi	0,48	-	-	0,42	1,14
Br	11,3	1,3	8,69	10	1,13
Cd	1,27	1,3	0,98	0,41	3,09
Ce	50,6	112	0,45	56,7	0,89
Co	23,1	29	0,8	11,3	2,04
Cr	145	118	1,23	59,5	2,44
Cs	6,06	16	0,38	5,06	1,2
Cu	67,7	72	0,94	38,9	1,74
Dy	6,56	9,5	0,69	3,6	1,82
Er	3,25	-	-	2,2	1,48
Eu	1,89	-	-	1,4	1,35
Ga	38,9	11	3,54	15,2	2,56

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΤΙΜΕΣ	Π.Μ.Σ. ΤΕΦΡΩΝ ¹	Σ.Ε.ΤΕΦΡΩΝ ²	Π.Μ.Σ.ΕΔΑΦΩΝ ³	Σ.Ε.ΕΔΑΦΩΝ ⁴
Gd	8,2	-	-	3,9	2,1
Ge	3,32	6,6	0,5	2	1,66
Hf	2,8	-	-	6,4	0,44
Hg	-	52	-	0,07	-
Ho	1,1	-	-	0,72	1,53
I	0,21	-	-	2,8	0,075
La	23,9	56,5	0,42	27	0,88
Li	7	235	0,03	21	0,33
Lu	0,44	0,7	0,63	0,37	1,19
Mn	223,8	325	0,69	488	0,46
Mo	115,6	14,6	7,92	1,1	105,1
Nb	13,3	-	-	12	1,11
Nd	41,2	-	-	26	1,58
Ni	171,2	87,9	1,95	29	5,9
Pb	29,9	52	0,57	27	1,11
Pr	12,5	-	-	7	1,78
Rb	56,8	106	0,53	68	0,83
Sb	1,76	3,8	0,46	0,67	2,63
Sc	15,6	-	-	11,7	1,33
Se	6,4	1,6	4	0,44	14,54
Sm	7,85	-	-	4,6	1,71
Sn	3,79	8,9	0,42	2,5	1,52
Sr	513,6	720	0,71	175	2,93
Ta	0,82	1,5	0,55	1,39	0,59
Tb	1,1	1,6	0,69	0,63	1,75
Th	27,2	22,1	1,23	9,2	2,96
Tl	1,06	1,4	0,76	0,5	2,12
Tm	0,47	-	-	0,37	1,27
U	102,8	22,9	4,49	3	34,27
V	159,3	208	0,76	129	1,23
W	1,29	4,5	0,29	1,7	0,76
Y	25,6	43,8	0,58	23	1,11
Yb	3,43	48	0,07	2,6	1,32
Zn	144,6	221	0,65	70	2,06
Zr	67,8	194	0,35	267	0,25

1) Παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών (Kabata-Pendias 2011), 2) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των υπτάμενων τεφρών, 3) Παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών (Kabata-Pendias 2011), 4) Συντελεστής εμπλουτισμού των στοιχείων συγκρινόμενα με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών, -: μη διαθέσιμα στοιχεία.

Από την κατανομή των ιχνοστοιχείων στην υπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης προκύπτει ότι το στρόντιο (Sr) είναι το πιο άφθονο στοιχείο με συγκέντρωση Sr (513,6 ppm). Αυξημένες συγκεντρώσεις παρατηρούνται επίσης στα στοιχεία Ba, Mn, Ni, V, Cr, Zn, Mo και U με τιμές 258 ppm, 233,8 ppm, 171,2 ppm, 159,3 ppm, 145 ppm, 144,6 ppm, 115,6 ppm και 102,8 ppm, αντίστοιχα. Τα στοιχεία Ce, Rb, Cu και Zr απαντώνται στην υπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης με συγκεντρώσεις που

κυμαίνονται μεταξύ 50 και 100 ppm. Με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 50 ppm μετρήθηκαν τα στοιχεία Br, Pr, Nb, Sc, Co, La, Y, As, Th, Pb, Ga και Nd. Τα στοιχεία Tl, Tb, Ho, Cd, W, Li, Eu, Hf, Er, Ge, Yb, Sn, Cs, Se, Dy, Sm και Gd συμμετέχουν στην χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας με συγκεντρώσεις από 1 έως 10 ppm. Τέλος, τα στοιχεία Ta, B, Bi, Tm, Lu, Ag, I και το Be απαντώνται στην ιπτάμενη τέφρα των ΑΗΣ Μεγαλόπολης σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 ppm.

Από την σύγκριση της χημικής σύστασης της ιπτάμενης τέφρας από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών προκύπτει ότι από τα 52 στοιχεία που μετρήθηκαν τα 5 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Το βρώμιο (Br) φαίνεται να είναι το πιο εμπλουτισμένο στοιχείο με συντελεστή εμπλουτισμού 8,69 και ακολουθεί το μολυβδαίνιο (Mo) με συντελεστή εμπλουτισμού 7,92. Τα ιχνοστοιχεία σελήνιο (Se) και ουράνιο (U) εμφανίζονται πάνω από 4 φορές εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα των ΑΗΣ Μεγαλόπολης. Τέλος, το γάλλιο (Ga) παρουσιάζει συντελεστή εμπλουτισμού πάνω από 3.

Συγκρίνοντας την χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών προκύπτει ότι από τα 52 συνολικά ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν στην ιπτάμενη τέφρα τα 16 βρίσκονται εμπλουτισμένα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το μαγγάνιο (Mn) το οποίο είναι το πιο εμπλουτισμένο στοιχείο στην ιπτάμενη τέφρα έως και 105 φορές περισσότερο σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών. Ακολουθούν τα στοιχεία ουράνιο (U) το οποίο εμφανίζεται 34 φορές εμπλουτισμένο στην ιπτάμενη τέφρα και το σελήνιο (Se) 14 φορές εμπλουτισμένο σε σύγκριση με τα εδάφη. Το νικέλιο (Ni) εμφανίζεται σχεδόν 6 φορές εμπλουτισμένο. Τα ιχνοστοιχεία As, Ag, Cd και Sr παρουσιάζουν συντελεστή εμπλουτισμού πάνω από 3. Τέλος, τα ιχνοστοιχεία Sr, Th, Sb, Ga, Cr, Tl, Gd, Zn και Co εμφανίζουν συντελεστή εμπλουτισμού πάνω από 2-3.



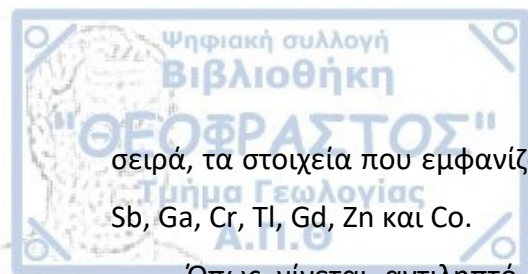
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες αποτελούν υλικά υψηλής χημικής διαφοροποίησης παρουσιάζοντας πολλές μεταβολές στις συγκεντρώσεις των περιεχόμενων ιχνοστοιχείων. Τα στοιχεία Ba, Sr, Mn, Cr, Ni και V βρίσκονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις σε όλες τις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες. Οι ιπτάμενες τέφρες των ΑΗΣ Αμυνταίου και Πτολεμαΐδας εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Ba και Sr, τα υπόλοιπα στοιχεία βρίσκονται σε ίδιες περίπου συγκεντρώσεις και στις δύο τέφρες. Οι ιπτάμενες τέφρες Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Sr και Ni, ομοίως τα υπόλοιπα στοιχεία ακολουθούν σχεδόν την ίδια κατανομή. Τέλος, η ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης περιέχει αυξημένες συγκεντρώσεις Sr, Ba, Mo και U.

Σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών τα στοιχεία Br και Se βρίσκονται εμπλουτισμένα σε όλα τα δείγματα ιπτάμενων τεφρών των ελληνικών ΑΗΣ, ενώ το Mo συναντάται εμπλουτισμένο μόνο στην ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης. Τα στοιχεία που βρίσκονται εμπλουτισμένα ($ΣΕ > 2$) στις ιπτάμενες τέφρες από τους Ελληνικούς ΑΗΣ, κατά φθίνουσα σειρά έχουν ως εξής:

- Αμύνταιο: Br, Sb, Se, Ga και Ba,
- Πτολεμαΐδα: Br, Se, Ga, Ni, Cr, Ta και U
- Καρδιά: Br, Se, Ni, Ga και U
- Άγιος Δημήτριος: Br, Cr, Ga, Ni και Se
- Μεγαλόπολη: Br, Mo, U, Se και Ga

Σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση εδαφών παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις ως προς τα στοιχεία που βρίσκονται εμπλουτισμένα. Έτσι στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου, κατά φθίνουσα σειρά, τα στοιχεία που εμφανίζονται εμπλουτισμένα είναι: Sb, Se, Mo, Br, U, Ag, Hg, Ni, W, Sr, Zn, Ge, As, Cr, Cu, Ga και Th. Στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας τα στοιχεία που εμφανίζονται εμπλουτισμένα είναι, κατά φθίνουσα σειρά: Se, U, Ni, Hg, Mo, Ag, Cr, Ge, As, Br, Cd, Li, Yb, Ta, Ga, Th, Sr, W, Cu, Co, ενώ στον ΑΗΣ Καρδιάς τα στοιχεία: Se, U, Br, Hg, Ni, Mo, As, Ag, Cr, Ge, Cd και Sr. Στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου, κατά φθίνουσα σειρά, τα στοιχεία που εμφανίζονται εμπλουτισμένα είναι: Se, Hg, Ni, U, Br, Cr, Mo, Ag, As, Ge, Cd, Zn, Sr, Co, Th, Ta και Li. Τέλος, στην ιπτάμενη τέφρα από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης, κατά φθίνουσα



σειρά, τα στοιχεία που εμφανίζονται εμπλουτισμένα είναι: Mn, U, Se, Ni, As, Ag, Cd, Sr, Th, Sb, Ga, Cr, Tl, Gd, Zn και Co.

Όπως γίνεται αντιληπτό, οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες είναι εμπλουτισμένες σε αρκετά ιχνοστοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Μάλιστα οι συγκεντρώσεις αυτών των βαρέων μετάλλων μπορεί να είναι και σε τοξικά επίπεδα. Πολλά από τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία είναι δυνατόν να εκπλυθούν στο περιβάλλον και να προκαλέσουν επιβάρυνση αυτού. Εάν ληφθεί υπόψη ότι παράγονται κάθε χρόνο αρκετά εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας, που απλά συσσωρεύονται στους χώρους των ορυχείων, τότε γίνεται επιτακτική η ανάγκη για ασφαλή διάθεση και απόθεση αυτού του αποβλήτου. Μη ασφαλή διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας είναι δυνατόν να προκαλέσει ρύπανση του αέρα, των εδαφών και του νερού, επιφανειακού ή/και υπόγειου.

Οι παραγόμενες ιπτάμενες τέφρες στους ΑΗΣ Αμυνταίου, Πτολεμαΐδας, Καρδιάς, Αγίου Δημητρίου και Μεγαλόπολης αποτελούν υλικά υψηλής χημικής διαφοροποίησης αφού στην στοιχειακή τους σύνθεση βρέθηκε να συμμετέχουν πάνω από 50 ιχνοστοιχεία με ποικίλες συγκεντρώσεις. Πολλά από αυτά τα ιχνοστοιχεία ανήκουν στα βαρέα μέταλλα και σε μερικές περιπτώσεις οι εκπλυνόμενες συγκεντρώσεις τους αγγίζουν τα επίπεδα τοξικότητας. Διαπιστώθηκε ότι τα στοιχεία Ba και Sr απαντώνται σε αφθονία στις ιπτάμενες τέφρες των ΑΗΣ Αμυνταίου και Πτολεμαΐδας, ενώ οι ιπτάμενες τέφρες των ΑΗΣ Καρδιάς και Αγίου Δημητρίου παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Sr και Ni, με όλα τα υπόλοιπα στοιχεία να ακολουθούν την ίδια περίπου κατανομή. Εξαιρέση αποτελεί η ιπτάμενη τέφρα των ΑΗΣ Μεγαλόπολης στην οποία περιέχονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις τα στοιχεία Sr, Ba, Mo και U. Αναφορικά με τα στοιχεία που βρίσκονται εμπλουτισμένα στις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση των ιπτάμενων τεφρών τα στοιχεία Br, Sb, Se, Ga και Ba είναι εμπλουτισμένα στις ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Αμυνταίου, τα στοιχεία Br, Se, Ga, Ni, Cr, Ta και U από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας, τα στοιχεία Br, Se, Ni, Ga και U από τον ΑΗΣ Καρδιάς, τα στοιχεία Br, Cr, Ga, Ni και Se από την ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου και τέλος τα στοιχεία Br, Mo, U, Se και Ga από τους ΑΗΣ Μεγαλόπολης. Τέλος, σε σύγκριση με την παγκόσμια μέση σύσταση των εδαφών παρατηρείται μία έντονη διαφοροποίηση από τέφρα σε τέφρα. Έτσι, οι ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αμυνταίου βρέθηκαν εμπλουτισμένες κυρίως στα στοιχεία Se, Mo, Br, U, Ag και Hg. Οι ιπτάμενες τέφρες από τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας στα στοιχεία Se, U, Ni και Hg, ενώ οι ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Καρδιάς στα στοιχεία Se, U, Br, Hg και Ni. Οι ιπτάμενες τέφρες του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου βρίσκονται εμπλουτισμένες στα στοιχεία Se, Hg, Ni, U και Br, ενώ τέλος οι ιπτάμενες τέφρες των ΑΗΣ Μεγαλόπολης βρίσκονται εμπλουτισμένες σε σχέση με την μέση σύσταση των εδαφών στα στοιχεία Mn, U, Se, Ni και As. Εάν ληφθεί υπόψη ότι παράγονται κάθε χρόνο αρκετά εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας, που απλά συσσωρεύονται στους χώρους των ορυχείων, τότε γίνεται επιτακτική η ανάγκη για ασφαλή διάθεση και απόθεση αυτού του αποβλήτου. Μη ασφαλή διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας είναι δυνατόν να προκαλέσει ρύπανση του αέρα, των εδαφών και του νερού, επιφανειακού ή/και υπόγειου.



HEAVY METALS IN THE FLY ASHES FROM GREEK POWER PLANTS

FOTINI P. KAZAKOU

The fly ashes that are been produced in the Amyntaion, Ptolemaida, Kardia, Agios Dimtrios and Megalopolis power plants are high chemical differentiation materials since more than 50 trace elements with varying concentrations were found in their elemental composition. A lot of these trace elements are considered as heavy metals and in certain cases their leaching potential reaches toxic levels. It was found that Ba and Sr are the most abundant elements in the fly ashes of Amyntaion and Ptolemaida, while the fly ashes from Kardia and Agios Dimitrios power plants present the higher concentrations in Sr and Ni, the remainder elements follows an even distribution. In exception, Megalopolis fly ashes contain elevated concentrations of Sr, Ba, Mo and U. With regard to the elements that are found to be enriched in Greek fly ashes compared to global average composition of fly ashes, Br, Sb, Se, Ga, and Ba are enriched in Amyntaion fly ashes, Br, Se, Ga, Ni, Cr, Ta, and U in fly ashes from Ptolemaida power plants, Br, Se, Ni, Ga and U are enriched in Kardia fly ashes, Br, Cr, Ga, Ni, Se in Agios Dimitrios fly ashes and Br, Mo, U, Se, Ga are enriched in Megalopolis power plant fly ashes. In conclusion, compared to the global average soil composition there is a marked differantiation from one fly ash to another. The fly ashes from the Amyntaio power plants were mainly enriched in Se, Mo, Br, U, Ag and Hg. The Ptolemaida fly ashes in Se, U, Ni, and Hg, while the Kardia fly ashes are enriched in Se, U, Br, Ni and Hg. The fly ashes from Agios Dimitrios power plant are enriched in Se, Hg, Ni, U and Br, while the Megalopolis fly ashes are enriched with respect to the average soil composition in Mn, U, Se, Ni and As. Considering that each year several million tons of fly ashes are produced, which are used to fill the empty spaces from the open pit mines, there is an urgent need for safe management and disposal of this waste. Unsafe handling of fly ash can cause air, soil and water (surface and/or underground) pollution,.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Adamidou K., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., Christanis K., Amanatidou E., Tsikritzis L., Patrikaki O., 2007. Chemical investigation of lignite samples and their ashing products from Kardias lignite field of Ptolemais, Northern Greece. *Fuel*, 86, pp. 2502–2508.
- Ahmaruzzaman M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, pp. 327–363.
- Asokan P., Saxena M., Asolekar S.R., 2005. Coal combustion residues—environmental implications and recycling potentials. *Resources, Conservation and Recycling*, 43, pp. 239–262.
- ASTM (618-05). American Society for Testing Materials. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Designation: C 618 – 05.
- Barnes D. I., Sear L. K. A., 2004. Ash Utilisation from Coal-Based Power Plants. Report No. COAL R274 DTI/Pub, URN 04/1915, 2004.
- Basu M., Pande M., Bhadoria P.B.S., Mahapatra S.C., 2009. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science*, 19, pp. 1173–1186.
- Cornelis G., Johnson A.C., Van Gerven T.V., Vandecasteele C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. May 2008, *Applied Geochemistry* 23(5):955-976.
- Cotton F A., Wilkinson G., 1980. *Advanced Inorganic Chemistry A Comprehensive Text*, fourth edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.
- Drexler J., Fisher N., Henningsen G., Lanno R., McGeer J., Sappington K., 2003. Issue paper on the bioavailability and bioaccumulation of metals. Submitted to: U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum, Contract #68-C-98-148, 2003.
- Dudka S., Adriano D.C., 1997. Environmental Impacts of Metal Ore Mining and Processing: A Review. Published in *J. Environ. Qual.*, 26, pp. 590--602.
- EH&E., 2011. Environmental Health & Engineering. Emissions of Hazardous Air Pollutants from Coal-Fired Power Plants. EH&E Report 17505, 2011.
- EPA-Environmental Protection Agency, USA, 2010. Overview of Airborne Metals Regulations, Exposure Limits, Health Effects, and Contemporary Research. APPENDIX C, December 3, 2010.
- Fernandez-Turiel J.L., Carvallio W.D., Cabones M., Querol X., Soler A.L., 1994. Mobility of heavy metals from coal fly ash. *Environmental Geology*, 23, pp. 264-270.
- Feuerborn H. J., 2005. Coal ash utilisation over the world and in Europe. Workshop on Environmental and Health Aspects of Coal Ash Utilization, International workshop 23rd – 24th November 2005 Tel-Aviv, Israel.

- Filippidis A., Georgakopoulos A., 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *FUEL*, 1992, Vol 71, pp. 73-76.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., 1992. Mineralogical components from ashing at 600°C to 1000°C of the Ptolemais lignite. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, 24/08-3/09/1992. *Trends in Mineralogy*, 1, pp. 295-300, 1992.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Blondin J., Fernandez-Turiel J.L., 1997b. The sulphocalcic coal fly ashes of Ptolemais (Macedonia, Greece) and Gardanne (Provence, France). *European Seminar on Coal Fly Ash: A Secondary Raw Material*, Marseilles, France, 18/04/1997, *Proceedings*, pp. 149-158, 1997.
- Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., 1997a. Mineralogy, major and trace element contents of fly ashes from the Electric Power Stations of the Ptolemais-Aminteo Lignite Center. *Scientific Meeting: Fly Ash Uses in Constructions*, Kozani, Greece, 3-4/10/1997, *Proceedings*, Volume B, pp. 159-168 (in Greek).
- Finkelman R. B., 1995. Modes of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal. D.J. Swaine and F. Goodarzi (eds.), *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, pp. 24-50.
- Finkelman R.B, Orema W., Castranovab V., Tatuc C.A., Belkina H.E., Zhengd B., Lercha H.E., Maharaje S.V., Batesa A.L., 2002. Health impacts of coal and coal use: possible solutions. *International Journal of Coal Geology*, 50, pp. 425– 443.
- Fisher G. L., Prentice B. A., Shilberman, D., Ondov J.M., Ragaini R. C., Biermann A. H., McFarland A. R., Pawley, J. B., 1997. Size-dependence of the physical and chemical properties of coal fly ash. Paper presented at the Joint Chemical Institute of Canada/American Chemical Society Meeting, 2nd Div., *Fuel Chem. Symp.*, Montreal, 1977.
- Fisher G.L., 1983. Biomedically Relevant Chemical and Physical Properties of Coal Combustion Products. *Environmental Health Perspectives* Vol. 47, pp. 189-199, 1983.
- Fytianos K., Tsaniklidi B., Voudrias E., 1998. Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion. *Environment International*, Volume 24, Issue 4, 1998, pp. 477-486, ISSN 0160-4120.
- Gamage N., Liyanage K., Fragomeni S., 2011. Overview of different type of fly ash and their use as a building and construction material. *Conference: International Conference of Structural Engineering, Construction and Management*, At Kandy, Sri Lanka, January 2011.
- Georgakopoulos A., Fernandez-Turiel J.L., Philippidis A., Llorens J.F., Kassoli-Fournaraki A., Querol X., Lopez-Soler A., 1995. Trace elements contents of the Lava xylite/lignite and Ptolemais lignite deposits, Macedonia county, Greece. 8th Intern. Conf. on Coal Science, Oviedo, Spain, 10-15/09/1995. *Coal Science and Technology*, 24(1), pp. 163-166, 1995.
- Georgakopoulos A., Philippidis A., Fernandez-Turiel J.L., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., 2002b.

- Lithogenic and anthropogenic origin of trace elements in surface soils from Amynteo-Ptolemais-Kozani lignite basin. 6th Pan-Hellenic Geographical Conference, Thessaloniki, Greece, 3-6/10/2002, Proceedings, Volume II, pp. 335-342, 2002 (In Greek with English abstract).
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., 1994. Morphology and trace elements contents of the fly ash from the main and northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel* 1994, Volume 73, Number 11, pp. 1802-1804.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernandez-Turiel J.L., Llorens J.F., Gimeno D., 2002c. Environmentally Important Elements in Fly Ashes and Their Leachates of the Power Stations of Greece. *Energy Sources*, 24, pp. 83–91, 2002.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernandez-Turiel J.L., Llorens J.F., Mousty F., 2002d. Leachability of Major and Trace Elements of Fly Ash from Ptolemais Power Station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24, pp. 103–113, 2002.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Iordanidis A., Fernandez-Turiel J.L., Llorens J.F., 1996. The content of some trace elements in surface soils and fly ash of Ptolemais lignite basin, Macedonia, Greece. Third International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, 16-20/09/1996, Proceedings, pp. 114-118, 1996.
- Georgakopoulos A., Kapina V., Markova K., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., 2002a. Differential Thermal Analysis application in the study of solid energy raw materials of Northern Greece. THERMA, 1st Panhellenic Congress on Thermal Analysis, Thessaloniki, Kerkini Lake, Greece, 27-29 Sept., Proceedings, pp. 33-38, 2002 (In Greek).
- Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Filippidis A., 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problem in human health. 29th International Geological Congress, Kyoto, Japan, 24/08-3/09/1992. *Trends in Mineralogy*, 1, pp. 301-305, 1992.
- Goyer R., Golub M., Choudhury H., Hughes M., Kenyon E., Stifelman M., 2004. Issue paper on the human health effects of metals. Submitted to: U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum, Contract #68-C-02-060, August 19, 2004.
- Heidrich C., Feuerborn H. J., Weir A., 2013. Coal combustion products – A global perspective. VGB Power Tech 12, Perspective for global CCP utilization, 2013.
- Huang Y., Jin B., Zhong Z., Xiao R., Tang Z., Ren H., 2004. Trace elements (Mn, Cr, Pb, Se, Zn, Cd and Hg) in emissions from a pulverized coal boiler. *Fuel Processing Technology*, 86, 2004, pp. 23–32.
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., 2000. Geochemical study of Amynteon lignite deposit. 1st Congress of the Economic Geology, Mineralogy and

- Geochemistry Committee of the Geological Society of Greece, Kozani, Greece, 12-13/02/2000, Proceedings, pp. 124-136 (in Greek with English abstract).
- Iordanidis A., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., 2001. A correlation study of trace elements in lignite and fly ash generated in a power station. Intern. J. Environ. Anal. Chem, Vol 79(2), pp. 133-141.
- Izquierdo M., Querol X., 2012. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. International Journal of Coal Geology, Volume 94, 1 May 2012, pp. 54-66.
- Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N., 2004. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdiscip Toxicol. 2014, Vol. 7(2), pp. 60–72.
- Jan A.T., Azam M., Siddiqui K., Ali A., Choi I., Rizwanul Haq Q.M., 2015. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. Int. J. Mol. Sci. 2015, 16, pp. 29592–29630. [doi:10.3390/ijms161226183](https://doi.org/10.3390/ijms161226183).
- Järup L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin 2003, 68, pp. 167–182.
- Joshi R.C., 2010. Fly Ash – Production, Variability and Possible Complete Utilization. Indian Geotechnical Conference – 2010, GEOTrendz December 16–18, 2010 IGS Mumbai Chapter & IIT Bombay.
- Kabata-Pendias A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants Fourth Edition. 2011 by Taylor and Francis Group, LLC.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., Filippidis A., 1992. Heating experiments of the Ptolemais lignite in the temperature range from 100° C to 500° C. N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1992, H. 11, pp. 487-493. Stuttgart, November 1992.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., Michailidis A., Filippidis A., 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5µm) fly-ash fraction from the main and northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece. Second Biennial SGA Meeting, Granada, Spain, 9-11/09/1993. La Guioconda, Granada, pp. 727-730, 1993.
- Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei P., Vargemezis G., Tsourlos P., Zouboulis A., Filippidis A., 2017. Origin of hexavalent chromium in groundwater: The example of Sarigkiol Basin, Northern Greece. Science of the Total Environment, pp. 593–594, pp. 552–566.
- Kazakis N., Kantiranis N., Kalaitzidou K., Kaprara E., Mitrakas M., Frei P., Vargemezis G., Vogiatzis D., Zouboulis A., Filippidis A., 2018. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece). Environmental Pollution, 235, pp. 632-641.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., 2002a. The distribution of lignite quality in southern field mine, Ptolemais-Amynteon lignite basin, (Greece). International Conference of Modern

- Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection. SGEM 2002. Bulgaria 9-15 June, 2002.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kavouridis C., 2002b. Environmental Effects of Lignite and Intermediate Steriles Coexcavation in the Southern Lignite Field Mine of Ptolemais, Northern Greece. *Energy Sources*, 24, pp. 561–573, 2002. DOI: [10.1080/00908310290086563](https://doi.org/10.1080/00908310290086563).
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kavouridis C., 2002c. Utilization of lignite reserves and simultaneous improvement of dust emissions and operation efficiency of a power plant by controlling the calcium (total and free) content of the fed lignite. Application on the Agios Dimitrios power plant, Ptolemais, Greece. *Energy and Fuels* 2002, 16, pp. 1516-1522.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A., Kavouridis C., 2002d. The Effects on the Mined Lignite Quality Characteristics by the Intercalated Thin Layers of Carbonates in Ptolemais Mines, Northern Greece. *Energy Sources*, 24, pp. 761–772, 2002.
- Lokeshappa B., Dikshit A.K., 2011. Disposal and Management of Flyash. 2011 International Conference on Life Science and Technology IPCBEE vol.3, 2011.
- Medina A., Gamero P., Querol X., Moreno N., León B.D., Almanza M., Vargas G., Izquierdo M., Font O., 2010. Fly ash from a Mexican mineral coal : Mineralogical and chemical characterization. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 181, Issues 1–3, 15 September 2010, pp. 82-90.
- Megalovasilis P., Papastergios G., Filippidis A., 2013. Behavior study of trace elements in pulverized lignite, bottom ash, and fly ash of Amyntaio power station, Greece. *Environ Monit Assess* ,2013, 185, pp. 6071–6076.
- Meij R., Winkel H., 2007. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations. *Atmospheric Environment*, 41, 2007, pp. 9262–9272.
- Morais S., Garcia e Costa F., Pereira M.L., 2012. Heavy Metals and Human Health. Chapter In book: *Environmental Health - Emerging Issues and Practice*, February 2012.
- Moreno N., Querol X., Andres J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., Janssen-Jurkovicova M., Jones R., 2005. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 84, 2005, pp. 1351–1363.
- Nalbandian H., 2012. Trace element emissions from coal. Profiles IEA clean coal center No 12/13 November 2012. ISBN 978-92-9029-523-5 89, pp, September 2012.
- OECD/IEA., 2010. Power Generation from Coal Measuring and Reporting Efficiency Performance and CO2 Emissions. OECD/IEA, 2010. International Energy Agency.
- Parab N., Mishra S., Bhonde S.R., 2012. Prospects of Bulk Utilization of Fly Ash in Agriculture for Integrated Nutrient Management. *Bulletin of the National Institute of Ecology*, 23, pp. 31-46, 2012.

- PECH., 1980. Panel on the trace element geochemistry of coal resource development related to health. Subcommittee on the Geochemical Environment in Relation to Health and Disease. U.S. National Committee for Geochemistry. Assembly of Mathematical and Physical Sciences. National Research Council, 1980.
- Petrotou A., Skordas K., Papastergios G., Filippidis A., 2010. Concentrations and bioavailability of potentially toxic elements in soils of an industrialised area of northwestern Greece. *Fresenius Environmental Bulletin*. PSP Volume 19 – No 12. 2010.
- Petrotou A., Skordas K., Papastergios G., Filippidis A., 2012. Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece. *Environ Earth Sci*, 2012, 65, pp.823–833.
- Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 50, 2002, pp. 413– 423.
- Quispe D., Pérez-López R., Silva L.F.O., Nieto J.M., 2012. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel*, 94, 2012, pp.495–503.
- Ramezaniapour A.A., 2014. *Cement Replacement Materials Properties, Durability, Sustainability*. 2014, XIII, 336p. 200 illus., 34 illus. in colour, Hardcover. ISBN: 978-3-642-36720-5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.
- Roy W. R., Berger M. P., 2011. Geochemical Controls of Coal Fly Ash Leachate pH. *Coal Combustion and Gasification Products*, 3, pp. 63-66. [doi: 10.4177/CCGP-D-11-00013.1](https://doi.org/10.4177/CCGP-D-11-00013.1).
- Senapati M.R., 2011. Fly ash from thermal power plants – waste management and overview. *CURRENT SCIENCE*, VOL. 100, NO. 12, 25 JUNE 2011, pp. 1792-1794.
- SINGH R., SINGH R.K., GUPTA N.C., GUHA B.K., 2010. Assessment of heavy metals in fly ash and groundwater - a case study of NTPC Badarpur thermal power plant, Delhi, India. *Poll Res*. 29, 4, pp. 685-689, 2010.
- Su C., Jiang L., Zhang W., 2014. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. *Int. J. Mol. Sci*. 2015, 16, pp. 29592–29630. [doi:10.3390/ijms161226183](https://doi.org/10.3390/ijms161226183).
- Swaine D.J., 1996. *Trace Elements in Coal Science*. Royal Society of NSW, Liversidge Research Lecturer No 30, 1996.
- Tóth G., Hermannb T., Da Silva M.R., Montanarella L., 2015. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International* 88, 2016, pp. 299–309.
- Vassilev S. V., Vassileva C. G., 2007. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior. *Fuel* 86, 2007, 1490–1512.

Ward C.R., French D., 2006. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. *Fuel* 85, 2006, pp. 2268–2277.

Wu J., Cao Y., Pan W., Pan W.P., 2015. The Status of Mercury Emission from Coal Combustion Power Station. Chapter 2 In book: *Coal Fired Flue Gas Mercury Emission Controls*. February 2015, DOI: 10.1007/978-3-662-46347-5_2.

Wuana R.A., Okieimen F.E., 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Network ISRN Ecology* Volume 2011, Article ID 402647, 20 pages.

Xu M., Yan R., Zheng C., Qiao Y., Han J., Sheng C., 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology* 85, 2003, pp. 215– 237.

Ελληνική βιβλιογραφία

Αδαμίδου Κ., Γεωργακόπουλος Α., Αμανατίδου Ε., Τσικριτζής Λ., 2005. Μελέτη της μορφολογίας και ορυκτολογίας της ιπτάμενης τέφρας των ΑΗΣ του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας. 2ο συνεδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας, σελ. 1-8, Θεσσαλονίκη, Οκτώβριος 2005.

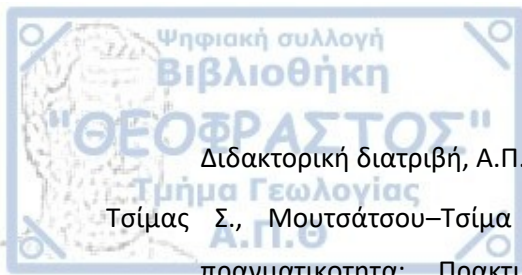
Αχιλιάς Δ., Ελευθεριάδης Ι., Νικολαΐδης Ν., 2015. Άνθρακες. [Κεφάλαιο Συγγράμματος]. Στο Αχιλιάς, Δ., Ελευθεριάδης, Ι., Νικολαΐδης, Ν. 2015. Βιομηχανική οργανική χημεία. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα:Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. κεφ 4. Διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/11419/1374>.

Θεοδωρίδης Γ., Γηρούση Σ., Ζαχαριάδης Γ., Ζώτου Α., Σαμανίδου Β., 2015. Τα μεταλλικά στοιχεία στον οργανισμό. [Κεφάλαιο Συγγράμματος]. Στο Θεοδωρίδης Γ., Γηρούση Σ., Ζαχαριάδης Γ., Ζώτου Α., Σαμανίδου Β. 2015. Βιοαναλυτική χημεία. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. κεφ 5. Διαθέσιμο στο: <http://hdl.handle.net/11419/3671>.

Παπανικολάου Κ., Κώτης Θ., 2005. Λιγνίτες στην Ελλάδα: Ιδιότητες, χρήσεις και προοπτικές. Διημερίδα Λιγνίτης και φυσικό αέριο στην ηλεκτροπαραγωγή της χώρας, ΤΕΕ, Αθήνα, 9-10 Ιουνίου, 2005.

Σαχανίδης Χ., Γεωργακόπουλος Α., Φιλιππίδης Α., Κασώλη-Φουρναράκη Α., 2001. Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των μαργαϊκών ενστρώσεων της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, Δ. Μακεδονία. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, σελ. 1115-1122, 2001. Πρακτικά 9^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001.

Τσιγαρίδας Κ.Α., 2014. Διερεύνηση της ρύπανσης με βαρέα μέταλλα και ραδιενέργεια, της λεκάνης Κοζανης-Πτολεμαΐδας με τη χρήση βιολογικών δεικτών, νερού και μικροοργανισμών.



Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2014. <http://hdl.handle.net/10442/hedi/37485>

Τσίμας Σ., Μουτσάτσου-Τσίμα Α., 2005. Διαχείριση ιπτάμενης τέφρας ΔΕΗ ουτοπία ή πραγματικότητα;. Πρακτικά 1ου Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, 24-26 Νοεμβρίου 2005.

Τσιραμπίδης Α., Φιλιππίδης Α., 2013. Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 46 σελ.

Διαδουκτιακές πηγές

ECOA (2010). <http://www.ecoba.com/ecobaccpprod.html>, 2010. (Ανακτήθηκε την 24/4/2018)

United States Environmental Protection Agency, EPA, 2017. Particulate Matter (PM) Pollution, 2017. <https://www.epa.gov/pm-pollution>. (Ανακτήθηκε την 20/3/2018)

Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ), 2017, <https://www.dei.gr/el/oikiakoi-pelates/xrisimes-plirofories-gia-to-logariasmo-sas/logaria-smos-kai-xrewseis/ti-einai-to-migma-kausimou-pou-emfanizetai-sto-log> . (Ανακτήθηκε την 15/1/2018)

Lenntech, 2018, <https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>, 2018. (Ανακτηθηκε την 15/4/2018).