



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επίδραση των βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων
Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Cu και Hg που απαντώνται στην
ιπτάμενη τέφρα των λιγνιτών των Α.Η.Σ. Αγίου
Δημητρίου στα καλλιεργούμενα εδάφη της περιοχής.**

ΤΥΠΟΥ ΓΙΑΝΝΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΑΝΤΩΝΗΣ ΦΩΣΚΟΛΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (επιβλέπων)
ΝΙΚΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΒΑΜΒΟΥΚΑ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 1999

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης-Οργανικής Γεωχημείας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Για την ολοκλήρωση της εργασίας είχα την συμπαράσταση και την βοήθεια ορισμένων ανθρώπων τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Φώσκολο Αντώνη, επιβλέποντα της εργασίας για την συνεχή και αποτελεσματική συνεργασία καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστώ τον κ. Καλλίθρακα Νίκο και την κ. Βάμβουκα Δέσποινα που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την εργασία.

Σημαντική επίσης ήταν η συμβολή της κ. Πεντάρη Δέσποινας και την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω για την βοήθεια της στην διεξαγωγή των εργαστηριακών μετρήσεων.

Ευχαριστίες θέλω να εκφράσω, στην Δρα Φ. Γερούκη της Διευθύνσεως του Ι.Γ.Μ.Ε. για την υπόδειξη της χρήσεως και την χορήγηση των δύο διαφορετικών εδαφών καθώς και στον προϊστάμενο του παραρτήματος Πρέβεζας Κ_{ov} Χ. Τζούλη για την βοήθεια του στην μεθοδολογία εκτέλεσης των διαδοχικών εκχυλίσεων.

Τέλος ευχαριστώ τον κ. Καλογιαννίδη Θοδωρή, υποψήφιο μεταπτυχιακό φοιτητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ο οποίος πρόθυμα μου συμπαραστάθηκε όποτε ζήτησα την βοήθειά του.

Περίληψη

Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων και τοξικών μετάλλων σε υδατικά εκπλύματα μιγμάτων εδάφους-ιπτάμενης τέφρας

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων και τοξικών μετάλλων στα υδατικά εκπλύματα των μιγμάτων εδάφους-ιπτάμενης τέφρας είναι σημαντικός για τον προσδιορισμό της ρύπανσης στους υδροφόρους ορίζοντες και στα καλλιεργούμενα εδάφη της περιοχής.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο εδάφη διαφορετικού pH και η ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου. Το ένα έδαφος είναι από την περιοχή της Αναρράχης με pH=5.8 και το άλλο από την περιοχή της Κοιλάδας με pH=7.2. Προσδιορίστηκαν οι ολικές και υδατοδιαλυτές συγκεντρώσεις στα εξής ιχνοστοιχεία: Cr, Ni, Pb, Hg, Zn, Co, Cu.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων είναι πάρα πολύ μικρές και κάτω από τα επιτρεπόμενα περιβαλλοντικά όρια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 2. Ιπτάμενη τέφρα και περιβάλλον	3
2.1 Καύση γαιάνθρακα	4
2.2 Σχηματισμός ιπτάμενης τέφρας	4
2.3 Μέθοδοι απόθεσης	7
2.4 Χρήσεις και επιδράσεις της ιπτάμενης τέφρας	8
2.5 Περιβάλλον και ιχνοστοιχεία	11
2.6 Οι επιπτώσεις των στοιχείων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο	12
Κεφάλαιο 3. Έκπλυση ιχνοστοιχείων	19
3.1 Παράγοντες ελέγχου της έκπλυσης ιχνοστοιχείων από την τέφρα	20
3.2 Υδρογεωχημείων στοιχείων	24
Κεφάλαιο 4. Πειραματικό μέρος	26
4.1 Γενικά	27
4.2 Μεθοδολογία	28
4.3 Αναλύσεις	30
4.4 Πειραματικό μέρος	32
4.5 Διάταξη πειράματος	34
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα	36
5.1 Ορυκτολογία	37
5.2 Ολική χημική ανάλυση	38
5.3 Εδαφολογικά στοιχεία	39
5.4 Έκπλυση	39
5.5 Διαδοχικές εκχυλίσσεις	39
Κεφάλαιο 6. Ερμηνεία-Συμπεράσματα	68
6.1 Ερμηνεία-Συζήτηση αποτελεσμάτων	69
6.2 Συμπεράσματα	84
Βιβλιογραφία	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Πίνακες-Διαγράμματα αποτελεσμάτων	86
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Μέθοδοι	94

Εισαγωγή

Οι γαιάνθρακες είναι ιζηματογενή πετρώματα κυρίως φυτικής προέλευσης. Οι ιζηματογενείς αυτοί σχηματισμοί δημιουργήθηκαν από την συσσώρευση και απόθεση της φυτικής ύλης σε κατάλληλο περιβάλλον (έλη, εκβολές ποταμών, λιμνοθάλασσες), όπου με την επίδραση διαφόρων βιοχημικών και γεωχημικών διαδικασιών η αρχική φυτική ύλη μετατρέπονταν σε γαιάνθρακα.

Τα βασικά συστατικά των γαιανθράκων είναι η οργανική ή καύσιμη ύλη, η υγρασία, τα πτητικά και η τέφρα.

Η καύσιμη ύλη αποτελείται από τον μόνιμο άνθρακα, ενώ τα πτητικά συστατικά είναι εκείνα τα συστατικά που εκλύονται κατά την καύση του γαιάνθρακα σε θερμοκρασία $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$.

Η υγρασία οφείλεται τόσο στην φυσική υγρασία του γαιάνθρακα, δηλαδή της υγρασίας που αποτελεί συστατικό του γαιάνθρακα, όσο και στην υγρασία που οφείλεται σε εξωτερικούς παράγοντες.

Τέφρα είναι το υλικό που απομένει μετά την καύση του γαιάνθρακα σε θερμοκρασία $775^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$. Η τέφρα περιλαμβάνει, εκτός από τις ανόργανες ύλες που βρίσκονται μέσα στον γαιάνθρακα και αυτές που απαντώνται στις ενδιάμεσες στείρες ενστρώσεις που συνεξορύσσονται με τον γαιάνθρακα.

Η χημική σύσταση της τέφρας έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί σχετίζεται με προβλήματα επισκωριάσεων, επικαθήσεων, διάβρωσης μετάλλων των λεβήτων και μόλυνσης του περιβάλλοντος.

Η τέφρα διακρίνεται στην τέφρα δαπέδου και στην ιπτάμενη τέφρα. Στην τέφρα δαπέδου το μέγεθος των σωματιδίων είναι $>100\mu\text{m}$ και καθιζάνουν στον λέβητα, ενώ στην ιπτάμενη τέφρα το μέγεθος είναι $<100\mu\text{m}$ και εισέρχονται στο ανοδικό ρεύμα αέρα της καπνοδόχου. Η ιπτάμενη τέφρα συλλέγεται με την βοήθεια κυκλώνων και ηλεκτροστατικών φίλτρων.

Η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται στην βιομηχανία κατασκευών, δρόμων και στις κονίες, ως βελτιωτικό εδάφους και ως υλικό πλήρωσης των κενών χώρων που δημιουργούνται από την εκμετάλλευση του λιγνίτη. Η απόθεση της ιπτάμενης τέφρας σε αυτούς τους κενούς χώρους αποτελεί την κυριότερη περιβαλλοντική επίδραση των υπολειμμάτων της καύσης του γαιάνθρακα. Όταν ο χώρος απόθεσης γεμίσει, σκεπάζεται με ένα στρώμα φυτικής γης και καλλιεργείται.

Η μελέτη της διαλυτότητας των βαρέων και τοξικών μετάλλων που περιέχονται στις ιπτάμενες τέφρες των Α.Η.Σ., συναρτήσει εδαφών διαφορετικού pH, δίνει πληροφορίες για τις επιπτώσεις στους υδροφόρους ορίζοντες και στις καλλιέργειες.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου και εδάφη της περιοχής Αναρράχης με $\text{pH}=5.8$ και της περιοχής Κοιλιάδας με $\text{pH}=7.4$. Πληρώθηκαν με διάφορες αναλογίες (100% έδαφος, 95% έδαφος-5% ιπτάμενη τέφρα, 80% έδαφος-20% ιπτάμενη τέφρα) εδάφους-ιπτάμενης τέφρας και ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό. Στα εκπλύματα που προέκυψαν μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των εξής στοιχείων: Cu, Cr, Co, Ni, Pb, Zn, Hg.

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις κατά Tessier et al., 1979 έγιναν για να εξηγηθούν τα αποτελέσματα των πολύ μικρών συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται στα υδατικά εκχυλίσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1 Καύση γαιάνθρακα

Η καύση του γαιάνθρακα παράγει υπολείμματα όπως ιπτάμενη τέφρα, τέφρα πυθμένα, απορρίμματα αποθείωσης εκπεμπόμενων αερίων (Flue Gas Desulfurization). Η ιπτάμενη τέφρα είναι το υπόλειμμα από την καύση του γαιάνθρακα που εισέρχεται στο ρεύμα αέρα της καπνοδόχου. Αποτελείται από λεπτομερή συστατικά. Η τέφρα πυθμένα είναι το υπόλειμμα της καύσης που παραμένει στον λέβητα. Αποτελείται από λεπτόκοκκα, αλλά και αδρόκοκκα σωματίδια και γενικά είναι ένας συνδυασμός τέφρας και σκωρίας. Τα FGD απορρίμματα, που συχνά λέγονται και αιωρήματα του πύργου απορροφήσεως (scrubber sludge) και τα υπολείμματα της ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed boiler waste) είναι αποτέλεσμα της προσθήκης ασβεστολίθου και/ή δολομίτη στον γαιάνθρακα, πριν (υπολείμματα ρευστοποιημένης κλίνης) ή μετά (FGD) την καύση. Τα απορρίμματα αυτά είναι συνδυασμός τέφρας και συστατικών που περιέχουν Ca, Mg, S. Η αεριοποίηση του γαιάνθρακα σκοπό έχει την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και αερίου σύνθεσης υγρών καυσίμων. Τα απορρίμματα αυτά έχουν πολλά κοινά με την ιπτάμενη τέφρα, αλλά περιέχουν μεγαλύτερο % ποσοστό αδρόκοκκων σωματιδίων.

Τα υπολείμματα της καύσης παράγονται κυρίως από την χρήση του γαιάνθρακα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το 1984 παράχθηκαν 69 εκ. τόνοι ιπτάμενης τέφρας και τέφρας πυθμένα και 16 εκ. τόνοι απορρίμματα FGD στις Η.Π.Α. (United States Environmental Protection Agency 1988). Στο έτος 2000 η USEPA υπολογίζει ότι τα νούμερα αυτά θα φτάσουν σε 120 εκ. τόνους τέφρας και 50 εκ. τόνους απορρίμματα αποθείωσης εκπεμπόμενων αερίων (FGD) κάθε χρόνο (USEPA 1988). Μόνο το 20% των υλικών αυτών χρησιμοποιείται ως υλικό απόθεσης ή βελτιωτικό εδάφους. Οι θέσεις απόθεσης αποτελούν την κυριότερη περιβαλλοντική επίδραση των υπολειμμάτων της καύσης του γαιάνθρακα. Οι επιδράσεις των υπολειμμάτων της καύσης φαίνονται στο Πίνακα 2.1.

2.2 Σχηματισμός ιπτάμενης τέφρας

Οι φυσικές, ορυκτολογικές και χημικές ιδιότητες της ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από έναν γαιάνθρακα εξαρτώνται από την σύσταση του μητρικού γαιάνθρακα, από την θερμοκρασία καύσης, από την αποτελεσματικότητα και τον τύπο των διατάξεων συλλογής της τέφρας που χρησιμοποιούνται. Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στις Η.Π.Α., όσον αφορά στον χημικό τύπο των ιχνοστοιχείων, αποδείχθηκε για 12 τέφρες που παράχθηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες καύσης ότι ο τύπος του γαιάνθρακα έχει λιγότερη επιρροή από ότι οι συνθήκες καύσης (Wu and Chen 1987). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο χημικός τύπος των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων.

Το ανόργανο ορυκτολογικό μέρος του γαιάνθρακα είναι συνήθως ένα μίγμα από ορυκτά της αργίλου με μικρές ποσότητες από χαλαζία, πυρίτη, σιδερίτη και ασβεστίτη (Swaine 1990). Πολλά από τα στοιχεία που παρουσιάζουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (As, Cd, Cu, Se) συνήθως συνδέονται με πυρίτη και άλλα θειούχα ορυκτά, τα οποία αναφέρονται ως χαλκόφιλα (chalcophiles). Αν η καύση στους PF φούρνους πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 1400 °C, το ανόργανο μέρος υφίσταται αποσύνθεση, τήξη και συγκόληση και πολλά από αυτά τα ιχνοστοιχεία των οποίων τα οξείδια έχουν χαμηλό σημείο ζέσεως εξατμίζονται (Davison et al., 1974; Swaine, 1990). Τα θειούχα και τα ανθρακικά ορυκτά αποσυντίθενται εντελώς και παράγουν οξείδια των μετάλλων SO₂/SO₃ και CO₂, αντίστοιχα (Swaine, 1981). Τα κύρια συστατικά της τέφρας είναι μουλλίτης, χαλαζίας, οξείδια του σιδήρου και υαλώδεις αργιλοπυριτικές ενώσεις.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών που περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Αποτελείται κυρίως από ορυκτά Fe, Al, Si με επικρατέστερα στοιχεία τα Al, Si, Fe, Ca, K, Na. Τα περισσότερα κύρια στοιχεία (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na) της τέφρας δεν είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Τα περισσότερο πτητικά ιχνοστοιχεία (B, Cd, Cr, Co, Se, As), τα οποία συμπυκνώνονται στις επιφάνειες των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας δεν είναι μόνο ικανά να εκπλυθούν από το νερό, αλλά είναι και περισσότερο τοξικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων από ότι τα κύρια στοιχεία.

Οι διάφορες φάσεις της μεταμόρφωσης των ορυκτών του γαιάνθρακα κατά την διάρκεια της καύσης του σε υψηλές θερμοκρασίες αποδίδουν τα ιχνοστοιχεία. Η καύση του γαιάνθρακα μας οδηγεί σε αναδιανομή των ιχνοστοιχείων. Διαδικασίες πτητικοποίησης και επανασυμπύκνωσης οδηγούν σε αύξηση της συγκέντρωσης ορισμένων ιχνοστοιχείων. Μελέτες έδειξαν ότι τα ιχνοστοιχεία είναι συγκεντρωμένα στα μικρότερα μεγέθη σωματιδίων της τέφρας. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων, στην προσιτή επιφάνεια των σωματιδίων, μπορεί να είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στον μητρικό γαιάνθρακα (Hansen and Fisher 1990).

Αναλογία θεικών όξινων αερίων μαζί με CaO μπορεί να σχηματίσει CaSO₄ ή επανασυμπύκνωση στην επιφάνεια των σωματιδίων κατά την έξοδο τους από τον λέβητα. Η αναλογία των ποσοτήτων των οξειδίων του σιδήρου και των ανθρακικών ορυκτών με τα θειούχα συστατικά του μητρικού γαιάνθρακα εμφανίζεται να καθορίζει εάν η παραγόμενη τέφρα θα παράγει όξινη ή αλκαλική τέφρα όταν αναμιχθεί με το νερό (Theiss and Wirth, 1977; Ainsworth and Rai, 1987). Το pH της ιπτάμενης τέφρας είναι σημαντικό, γιατί αυτό ελέγχει την έκπλυση των συστατικών. Οι Theis και Wirth διαπίστωσαν ότι ο λόγος του Fe, που εξάγεται με οξαλικό άλας ή εστέρα (oxalate), προς το Ca που εξάγεται σε pH=3 αποτελεί μια καλή ένδειξη για το pH της τέφρας. Όξινη τέφρα παράγεται όταν ο λόγος Fe/Ca>3. Οι Ainsworth και Rai πρότειναν ότι ο λόγος Ca/S<2.5 θα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή όξινης τέφρας.

Είναι σημαντικό να μπορούμε να εκτιμήσουμε την ικανότητα έκπλυσης των ιπτάμενων τερφών, γιατί τα αποτελέσματα καθορίζουν όχι μόνο αν η τέφρα είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή για να χρησιμοποιηθεί ως υλικό δόμησης ή ως

βελτιωτικό εδάφους, αλλά και την έκταση της στεγανοποίησης που απαιτεί ο χώρος απόθεσης.

2.3 Μέθοδοι απόθεσης

Οι περισσότεροι σταθμοί ενέργειας χρησιμοποιούν μεθόδους απόρριψης υγρής τέφρας. Στους χώρους αυτούς εμφανίζεται τάση για μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από ιχνοστοιχεία τα οποία εκπλύονται από την τέφρα (Carlson and Adriano, 1993). Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούν πολύ υψηλές αναλογίες υγρών προς στερεά από 10:1 έως 20:1 (Chu et al., 1978). Συνεπώς, παράγονται μεγάλες ποσότητες νερού, που περιέχουν διαλυμένα στοιχεία που προέρχονται από την τέφρα. Η σύσταση του νερού στον χώρο απόθεσης της τέφρας εξαρτάται από την τέφρα, από την ποιότητα του νερού που χρησιμοποιείται για την έκπλυση και από την σχέση μεταξύ του χώρου απόθεσης και των συστατικών του κυκλώματος του νερού του ενεργειακού σταθμού.

Το υπερκείμενο νερό στους χώρους απόθεσης μπορεί να ανακυκλωθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί. Αυτές οι κλειστού κύκλου λειτουργίες δεν αποβάλλουν το υπερκείμενο νερό σε επιφανειακά ρέματα, εκτός εάν η αποθηκευτική τους ικανότητα αυξάνεται κατά την διάρκεια περιόδων έντονων βροχοπτώσεων. Αντίθετα, στις μη ανακυκλώσιμες μεθόδους (μιας έκπλυσης) αποβάλλεται προς έναν υδάτινο αποδέκτη και μια καινούρια ποσότητα νερού χρησιμοποιείται για την έκπλυση. Έτσι, δεν υπάρχει η δυνατότητα να αυξηθούν με τον χρόνο οι συγκεντρώσεις των στοιχείων, όπως συμβαίνει στα ανακυκλώσιμα συστήματα. Η τοποθέτηση των ενεργειακών σταθμών, οι οποίοι χρησιμοποιούν μη ανακυκλώσιμα συστήματα, είναι κοντά στις ακτές, ώστε να επιτυγχάνεται γρήγορα η διάλυση του εκπλύμενου νερού. Αντίθετα, οι ενεργειακοί σταθμοί που χρησιμοποιούν ανακυκλώσιμα συστήματα βρίσκονται σε ηπειρωτικές περιοχές κοντά σε ποτάμια, ώστε να αντλούν φρέσκο νερό. Υπάρχει και μία ακόμη μέθοδος, η οποία συνδυάζει στοιχεία από τις δύο παραπάνω μεθόδους. Το καθαρό υπερκείμενο νερό διοχετεύεται σε μια τεχνητή λίμνη. Στην συνέχεια το νερό αυτό χρησιμοποιείται από τους ενεργειακούς σταθμούς για έκπλυση. Τα συστήματα αυτά είναι κλειστά. Στις περασμένες δεκαετίες υπήρχε η τάση για απόθεση της ξηρής τέφρας σε εκτάσεις (κενοί χωροί οι οποίοι προκύπτουν από την εκμετάλλευση πληρούνται με τέφρα). Ένας σωστά δομημένος χώρος απόθεσης ξηρής τέφρας είναι απίθανο να επιτρέψει την έκπλυση. Με αυτήν την μέθοδο όχι μόνο αποφεύγουμε την παραγωγή μεγάλων όγκων εκπλύματος αλλά και οι αυτομονωτικές (τσιμέντωση) ιδιότητες πολλών τεφρών μπορούν να οδηγήσουν στην δημιουργία μαζών με μικρή διαπερατότητα. Έτσι, η διήθηση του βρόχινου νερού και το δυναμικό μόλυνσης των υπογείων νερών μειώνεται.

Τόσο τα ξηρά, όσο και τα υγρά συστήματα απόθεσης επιδρούν στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά. Τα επιφανειακά νερά είναι πιο πιθανό να επηρεαστούν από το αποβαλλόμενο νερό ενός συστήματος απόθεσης υγρής τέφρας. Η διαφυγή μέσω των τοιχωμάτων των καναλιών μεταφοράς, των τεχνητών λιμνών ή η προς τα κάτω κίνηση του μολυσμένου νερού από το

σημείο εκκίνησης προκαλεί μόλυνση των επιφανειακών νερών. Η υποβάθμιση της ποιότητας του υπογείου νερού με την προς τα κάτω διήθηση του νερού των πόρων μπορεί να συμβεί στις περιοχές απόθεσης τόσο των υγρών, όσο και των ξηρών συστημάτων. Η επίδραση αυτή είναι διαφορετική για κάθε περίπτωση. Η τέφρα σε ένα υγρό σύστημα απόθεσης είναι ήδη κορεσμένη με νερό, το οποίο περιέχει ευδιάλυτα συστατικά, που διαλύθηκαν από την επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας. Έτσι, υπάρχει η τάση για άμεση μόλυνση των υπογείων νερών με την προς τα κάτω διήθηση του νερού των πόρων, εάν το υπόστρωμα δεν είναι αδιαπέρατο. Επιπλέον, μειώνεται η πιθανότητα να πραγματοποιηθούν κατά τόπους αντιδράσεις τσιμέντωσης (αυτομόνωσης). Σε αντίθεση, ένα υγρό μέτωπο πρέπει πρώτα να διεισδύσει διαμέσου μιας ξερής μάζας τέφρας πριν το υπόγειο νερό μολυνθεί.

2.4 Χρήσεις και επιδράσεις της ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα προτάθηκε ως βελτιωτικό για καλλιεργήσιμα εδάφη λόγω της ικανότητας της να βελτιώνει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των προβληματικών εδαφών (Πιν. 2.2), βελτιώνοντας την γονιμότητα και την παραγωγή αυτών των εδαφών. Για παράδειγμα, σε εδάφη που παρατηρείται έλλειψη Ca, η ιπτάμενη τέφρα από λιγνίτη είναι κατάλληλη να χρησιμοποιηθεί ως πηγή Ca. Η προσθήκη τέφρας στα εδάφη βελτιώνει την υφή (και για αδρομερή και για λεπτόκοκκα εδάφη), βελτιώνει την ικανότητα συγκράτησης του νερού (για τα αδρομερή εδάφη), αυξάνει το pH (για όξινα εδάφη) και αυξάνει τις συγκεντρώσεις των περισσότερων μακρο- και μικροθρεπτικών συστατικών. Πολλές φορές όμως η προσθήκη της τέφρας έχει και αντίθετα αποτελέσματα, όπως υπερβολικές συγκεντρώσεις ευδιάλυτων αλάτων και άλλων τοξικών ιχνοστοιχείων, μείωση του διαθέσιμου N και P, στοιχειακή ανισορροπία, λόγω του υπερβολικά υψηλού pH και τσιμέντωση ή συμπίεση του εδάφους. Ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών προσπάθησε να καθορίσει τις συνθήκες χρησιμοποίησης της τέφρας κάτω από τις οποίες έχουμε μεγιστοποίηση των επιθυμητών αποτελεσμάτων και ελαχιστοποίηση των ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων. Οι Πίνακες 2.2, 2.3 δείχνουν τα αποτελέσματα της προσθήκης της τέφρας στα εδάφη και στα οικοσυστήματα.

Η τέφρα χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία κατασκευών. Είναι συστατικό του τσιμέντου Portland και συγκριμάτων, σταθεροποιητής εδαφών, στην κατασκευή δρόμων και οικοδομικό υλικό. Οι Edil και Berthouex (1990) πρότειναν την χρησιμοποίηση της στην κατασκευή πήλινων σωλήνων για την συγκέντρωση υγρών αποβλήτων. Η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται σε πολλές τέτοιες κατασκευές, λόγω των ποζολανικών της ιδιοτήτων. Δυστυχώς, λίγες έρευνες έγιναν για να καθορίσουν τις περιβαλλοντικές επιδράσεις της τέφρας. Μια μελέτη των Garcez and Tittlebaum (1987) έδειξε ότι οι περιβαλλοντικές επιδράσεις της ιπτάμενης τέφρας ως σταθεροποιητής εδάφους είναι ελάχιστες.

Τα εργαστηριακά τεστ έκπλυσης σταθεροποιημένου μίγματος τέφρας-εδάφους κάτω από άσχημες συνθήκες δεν απέδωσαν συγκεντρώσεις επιβλαβών

στοιχείων υψηλότερες από αυτές που καθορίζει η Resource Conservation Recovery Act.

Αρκετοί ερευνητές πρότειναν την χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας για να μετακινήσουν το πλεόνασμα P από τις λίμνες και τα μολυσμένα νερά. (Fine and Jensen 1981, Weeldreger and Fine 1981). Η τέφρα περιέχει μεγάλες ποσότητες Al, Fe, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν αδιάλυτα συστατικά P, μειώνοντας έτσι την συγκέντρωση του ευδιάλυτου P στο νερό (Fine and Jensen 1981). Οι Fine and Jensen (1981) δοκίμασαν την ικανότητα της τέφρας για να μειώσουν την συγκέντρωση του P στα νερά των λιμνών. Εάν προσθέσουμε τέφρα σε αναλογίες >2.5 gr/lit, μειώνεται η διαλυμένη φάση των φωσφορικών αλάτων σε νερά λίμνης (προσομοίωση) κατά 89% με την συγκέντρωση στο διάλυμα να μειώνεται από 11 mg P/lit σε λιγότερο από 1 mg P/lit σε 10 λεπτά. Οι παραπάνω ερευνητές διαπίστωσαν ότι η τέφρα μειώνει την συγκέντρωση του P στο νερό όταν χρησιμοποιείται μόνο το μη ευδιάλυτο κλάσμα της τέφρας, λόγω της προσρόφησης του P από το Fe και το Al στην τέφρα. Σε μελέτη των Weeldreger και Fine (1981) χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα για να μειώσει την συγκέντρωση των φωσφορικών αλάτων σε μολυσμένο νερό λιμνών. Πρόσθεσαν την εμπλουτισμένη σε P τέφρα στο έδαφος ή στην άμμο και καλλιέργησαν κριθάρι, για να καθορίσουν εάν ο P που προσροφάται από την τέφρα ήταν ικανός για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Βρήκαν ότι μόνο το 2-26% του P στην τέφρα διατίθεται στα φυτά. Όμως, η υψηλή συγκέντρωση B και οι ποζολανικές ιδιότητες της τέφρας μείωσαν την ανάπτυξη των φυτών. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατεργασία νερών υψηλής συγκέντρωσης σε P. Φαίνεται ότι η προσρόφηση του P από το Al και το Fe κάνει την εμπλουτισμένη σε P τέφρα μη αποτελεσματική, σε σύγκριση με τα συμβατικά λιπάσματα σαν πηγή P για τα φυτά.

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να αποτελέσει πηγή μετάλλων. Πολλές διαδικασίες για την ανάκτηση μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα έχουν προταθεί και είναι οικονομικά συμφέρουσες. Χρησιμοποιώντας την ιπτάμενη τέφρα κατά αυτόν τον τρόπο μειώνουμε τις ποσότητες που αποτίθενται στα εδάφη, αλλά δημιουργούμε νέα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η απόθεση των όξινων αποβλήτων της διαδικασίας εξαγωγής. Απαιτούνται περισσότερες έρευνες για να καθοριστεί η περιβαλλοντική επίδραση, σε σχέση με την ανάκτηση των μετάλλων από την τέφρα.

2.5 Περιβάλλον και ιχνοστοιχεία

Η επίδραση των ατμοσφαιρικών εκπομπών των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον γύρω από έναν ενεργειακό σταθμό επηρεάζει μια περιοχή με ακτίνα περίπου 39 km (Pacyna, 1980). Επίσης βρέθηκε (Pacyna and Bartinski 1992) ότι η χρήση λιγνίτη με 27% τέφρα και 0.8% συνολικό S αυξάνει την συγκέντρωση των στοιχείων στον αέρα γύρω από τον ενεργειακό σταθμό περίπου μία τάξη μεγέθους, σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις σε μία μη βιομηχανική περιοχή.

Ο Swaine (1982) κατέταξε τα στοιχεία σε δύο ομάδες ανάλογα με τις επιδράσεις τους στο περιβάλλον:

- (i) στοιχεία με μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), φθόριο (F), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni) και μόλυβδος (Pb).
- (ii) στοιχεία με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: βόριο (B), βηρύλλιο (Be), χλώριο (Cl), κοβάλτιο (Co), χαλκός (Cu), μαγγάνιο (Mn), μολυβδαίνιο (Mo), αντιμόνιο (Sb), κασσίτερος (Sn), θόριο (Th), θάλλιο (Tl), ουράνιο (U), βανάδιο (V) και ψευδάργυρος (Zn).

Μία άλλη κατάταξη των στοιχείων έγινε από τους Swaine and Goodarzi (1994). Η επίδραση τους στο περιβάλλον μειώνεται από την πρώτη κατηγορία προς την τελευταία:

- (i) As, Cd, Cr, Hg και Se
- (ii) B, Cl, F, Mn, Mo, Ni και Pb
- (iii) Be, Cu, Th, U, V και Zn
- (iv) Ba, Co, Sb, Sn και Tl

2.6 Οι επιπτώσεις των στοιχείων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο

Τα τοξικά υλικά έχουν δυσάρεστη επίδραση στην υγεία (Πιν. 2.4). Πολλά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως τοξικά, αλλά ορισμένα περισσότερο από άλλα. Η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των στοιχείων και της τοξικότητας φαίνεται στην Σχήμα 2.5. Πολλά στοιχεία είναι επίσης σημαντικά ή τουλάχιστον χρήσιμα για την ανθρώπινη υγεία, αλλά γίνονται τοξικά όταν λαμβάνονται σε περίσσεια.

Η αντίσταση του ανθρώπινου οργανισμού στα τοξικά μέταλλα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα η ηλικία. Στις μεγάλης ηλικίας γυναίκες τα κόκκαλα επηρεάζονται από την περίσσεια Cd και για τα παιδιά η περίσσεια Pb και τα οργανικά συστατικά του Hg, όπως CH₃Hg επηρεάζουν το κεντρικό νευρικό σύστημα τους.

Αναλυτικά οι επιδράσεις των στοιχείων στο περιβάλλον, στον άνθρωπο και στα ζώα είναι:

Cd

Το Cd είναι ένα εξαιρετικά τοξικό στοιχείο. Συσσωρευση του προοδευτικά οδηγεί σε χρόνιες δηλητηριάσεις θηλαστικών και ψαριών. Η πιο δραματική τοξική δηλητηρίαση που οφείλεται στο Cd είναι η ασθένεια itai-itai που αναφέρθηκε στην Toyama Bay στην Ιαπωνία (Yamagata and Shigamatsu, 1970)

Cr

Το Cr στην τρισθενή του μορφή είναι ουσιώδες στοιχείο στα θηλαστικά (Beliles, 1975) και είναι βιολογικά σημαντικό τόσο στην τρισθενή όσο και στην εξασθενή μορφή του. Το Cr ακόμα και στην πιο ευδιάλυτη μορφή του δεν αφομοιώνεται από τα θηλαστικά (USEPA, 1973). Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Cr και να συνδέονται με την χρήση του γαιάνθρακα.

Cu

Ο Cu δεν έχει δυσάρεστες επιπτώσεις στον άνθρωπο, ακόμα και σε υπερβολικές συγκεντρώσεις (Beliles, 1975). Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Cu και να συνδέονται με την χρήση του γαιάνθρακα.

Hg

Ο Hg έχει μια τοξική επίδραση στο νευρικό σύστημα και στην φυσιολογία του ανθρώπου (Fergusson, 1990). Οι εκπομπές Hg από τους ενεργειακούς σταθμούς είναι χαμηλές, εκτός από τις αναξέλεγκτες εκπομπές, οι οποίες είναι περίπου 225 kg/χρόνο (Chow and Nott, 1992). Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στον Hg και να συνδέονται με την χρήση του γαιάνθρακα.

Mo

Η ανισορροπία στην αναλογία Cu και Mo σε εδάφη παρουσιάζει ενδιαφέρον σε ξηρές και ημίξηρες περιοχές, ειδικά όταν η βλάστηση αποτελεί τροφή για μηρυκαστικά ζώα (Gough and Severson, 1995). Η αλληλεπίδραση μεταξύ του Cu, του Mo και των θεικών και θειούχων αλάτων στον οργανισμό των μηρυκαστικών έχει σαν αποτέλεσμα τον μη μεταβολισμό του Cu (molybdenosis) (Neuman et al, 1987; Gough and Severson, 1995). Η μολυβδένωση (molybdenosis) μπορεί να παρουσιάζεται κατά την επιφανειακή ανάκτηση C και δεν συνδέεται με εκπομπές Mo από τους ενεργειακούς σταθμούς που χρησιμοποιούν γαιάνθρακες. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για δηλητηριάσεις-ασθένειες που να οφείλονται στο Mo και να συνδέονται με την χρήση του γαιάνθρακα.

Ni

Το Ni έχει επιζήμια αποτελέσματα στην υγεία των θηλαστικών (Graham, 1975). Το $[\text{Ni}(\text{CO}_4)_2]$, του οποίου ο σχηματισμός οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του Co και Ni, είναι η πιο τοξική μορφή του Ni (Beliles, 1975). Δεν υπάρχουν ενδείξεις για ασθένειες-δηλητηριάσεις που να οφείλονται στο Ni και να συνδέονται με την χρήση γαιάνθρακα.

Pb

Ο Pb έχει τοξική επίδραση στο νευρικό σύστημα και στην φυσιολογία του ανθρώπου (Fergusson, 1990). Δεν υπάρχουν ενδείξεις για το ότι ο Pb προκαλεί καρκινογένεση στους ανθρώπους (RSNZ, 1986) και επίσης δεν υπάρχουν ενδείξεις για ασθένειες-δηλητηριάσεις που να οφείλονται στον Pb και να συνδέονται με την χρήση γαιάνθρακα.

Se

Το Se είναι ένα ουσιώδες στοιχείο για την ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας και τα όρια μεταξύ του επιβλαβούς και του ωφέλιμου επιπέδου συγκεντρώσεων είναι πολύ στενά. Το στοιχείο αυτό παρουσιάζεται περισσότερο εμπλουτισμένο στον γαιάνθρακα από ότι στον φλοιό της γης (Goodarzi, 1988a, b). Σύμφωνα με τον Nriagu (1990), οι ατμοηλεκτρικοί ενεργειακοί σταθμοί είναι η μεγαλύτερη πηγή Se ανθρωπογενούς προέλευσης στο περιβάλλον. Η χρόνια έκθεση στο Se προκαλεί σεληνίωση ('selenosis') και παρατηρείται σε περιοχές με υψηλά ποσοστά Se και Fe. Η κατανάλωση Se σ' αυτές τις περιοχές κυμαίνεται μεταξύ 600-6340 g/day (EPA, 1973). Τα κύρια συμπτώματα της selenosis είναι το χάσιμο μαλλιών και νυχιών, καταστροφή των δοντιών, προβλήματα στο ήπαρ και γαστρικά προβλήματα. Η καύση των περισσότερων γαιανθράκων δεν προκαλεί προβλήματα selenosis.

Zn

Ο Zn είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τον άνθρωπο και επιπλέον εναντιώνεται στις τοξικές επιδράσεις του Cd.

V

Η τοξικότητα του V είναι πολύ χαμηλή στα θηλαστικά (Schroeder, 1971). Η συγκέντρωση V στον αέρα δεν προκαλεί καρδιακά προβλήματα (Beliles, 1975).

Δεν υπάρχουν ενδείξεις για ασθένειες-δηλητηριάσεις που να οφείλονται στο V και να συνδέονται με την χρήση γαιάνθρακα.

B

Το B βρίσκεται στην τέφρα των γαιανθράκων ως βοροπυριτικά ορυκτά και ως οξείδια του B. Τα οξείδια του B είναι ευδιάλυτα στο νερό. Σχεδόν όλο το B της τέφρας πυθμένα είναι αδιάλυτο στο H_2O (Cox et al., 1958). Το B σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητο για τα φυτά, αλλά είναι τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις (Holiday et al., 1958). Σύμφωνα με τον Jones (1995), συχνά υπάρχει ένα μικρό περιθώριο μεταξύ των επιβλαβών και επωφελών επιπέδων συγκεντρώσεων B.

Be

Το Be δεν αφομοιώνεται καλά από τους ανθρώπους. Τα πνευμόνια είναι αυτά που κινδυνεύουν πιο πολύ από τις τοξικές επιδράσεις του Be.

Ba

Αδιάλυτες μορφές του Ba, όπως $BaSO_4$, δεν είναι τοξικές ενώ ευδιάλυτες μορφές του όπως $BaCl_2$ είναι τοξικές. Δεν υπάρχουν ενδείξεις για ασθένειες που να οφείλονται στο Ba και να συνδέονται με την χρήση γαιανθράκων.

Co

Ο ανθρώπινος οργανισμός δεν διατηρεί σημαντικές ποσότητες Co και επομένως σχεδόν όλο το αποβάλλει.

Mn

Το Mn δεν είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τα θηλαστικά. Η χρόνια εισπνοή MnO_2 έχει τοξικές επιπτώσεις (Beliles, 1975).

F

Το F είναι ένα στοιχείο με όχι υψηλό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να καταστεί τοξικό. Τα επιβλαβή αποτελέσματα όμως, είναι πολύ λιγότερα από τα βαρέα τοξικά μέταλλα. Τα προβλήματα στην βλάστηση και στα ζώα που οφείλονται στις υπερβολικές συγκεντρώσεις F είναι αναστρέψιμα (Valkovic, 1983). Ο Swaine (1990) παρατήρησε την ‘φθορίωση’ στην Κίνα, ως αποτέλεσμα της καύσης του γαιάνθρακα σε εσωτερικούς ανοιχτούς φούρνους. Η συγκέντρωση F στον κινέζικο γαιάνθρακα ήταν 170-1026 mg/kg. Σύμφωνα με τον Swaine (1990) η φθορίωση που οφείλεται στις εκπομπές των ενεργειακών σταθμών δεν αποτελεί πρόβλημα.

As

Το As θεωρείται καρκινογόνο στοιχείο. Όμως, μελέτες της έδειξαν ότι ο συντελεστής επικινδυνότητας που σχετίζεται με τις εκπομπές As είναι πολύ χαμηλός. Το As βρίσκεται με την τρισθενή (As^{3+}) και πεντασθενή (As^{5+}) μορφή, αλλά και ως μέρος οργανικών και ανόργανων χημικών ειδών (Fergusson, 1990). Η τοξικότητα του μειώνεται, καθώς το σθένος από +3 πηγαίνει σε +5 και σε οργανικές μορφές του As (Fergusson, 1990). Ο Huggins et al (1993) ανέφερε ότι δεν είναι αρκετό να μετρηθεί απλώς η ποσότητα του As στον γαιάνθρακα, αλλά να καθοριστεί και το σθένος του.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3. Επιδράσεις στα γήινα οικοσυστήματα κατά την προσθήκη τέφρας στα εδάφη.

Σχόλιο [/1]:

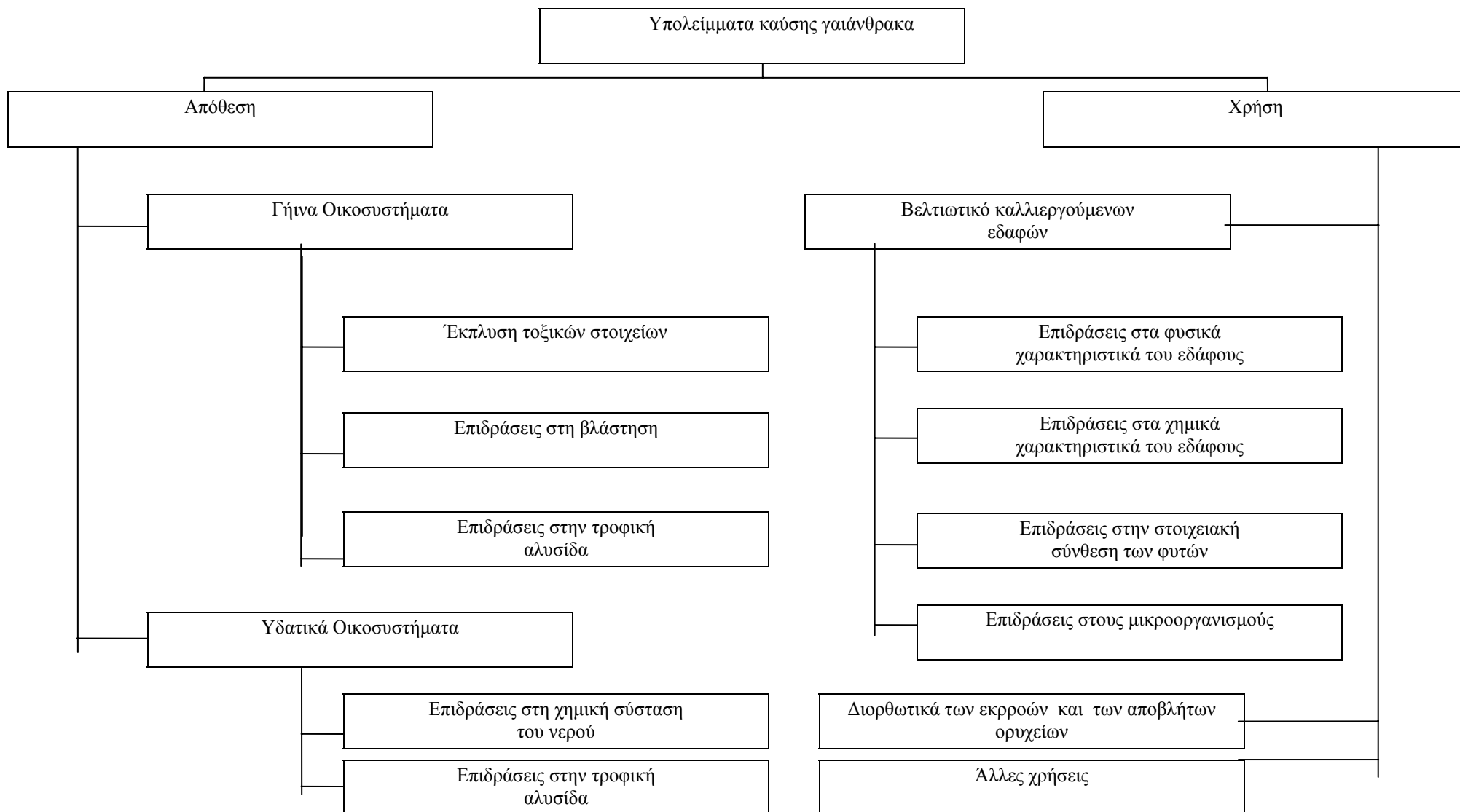
Διαδικασία	<100 t τέφρα ha ⁻¹	100-400 t τέφρα ha ⁻¹	>400 t τέφρα ha ⁻¹
N ορυκτοποίηση	Γενικά καμία επίδραση. Ίσως μείωση σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό	Καμία επίδραση. Ίσως μείωση σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό	Ίσως μείωση
Νιτροποίηση	Καμία επίδραση έως μικρή μείωση	Μείωση	Μείωση
Απονιτροποίηση	Αύξηση	Καμία επίδραση	Ίσως μείωση
Μικροβιακή αναπνοή	Καμία επίδραση έως μικρή μείωση	Μείωση	Μεγάλη μείωση έως ολική αναστολή
Αλκαλικότητα	Καμία επίδραση έως κάποια αύξηση	Μεγάλη αύξηση για μη αποσαθρωμένη αλκαλική τέφρα	Μεγάλη αύξηση για μη αποσαθρωμένη αλκαλική τέφρα
Αλμυρότητα εδάφους	Καμία επίδραση έως κάποια αύξηση	Μεγάλη αύξηση για μη αποσαθρωμένη τέφρα	Μεγάλη αύξηση για μη αποσαθρωμένη τέφρα
Θερμοχωρητικότητα	Καμία επίδραση	Πιθανή μικρή αύξηση	Αύξηση
Διήθηση νερού	Καμία επίδραση έως μικρή αύξηση για λεπτόκοκκα εδάφη	Αύξηση για τα περισσότερα εδάφη	Πιθανή μείωση
Χημική διαλυτοποίηση στο έδαφος	Καμία επίδραση έως μικρή μείωση διαλυτότητας των οξυφύλων στοιχείων, Cd, Zn	Μείωση διαλυτότητας οξυφύλων στοιχείων, Cd, Zn. Αύξηση διαλυτότητας As, B, Mo, Se.	Μείωση διαλυτότητας οξυφύλων Cd, Zn. Αύξηση για As, B, Mo, Se
Χημική κατακρήμνιση στο έδαφος	Λίγο έως καμία επίδραση	Αύξηση για οξυφίλα στοιχεία Cd, Zn. Μείωση για As, B, Mo, Se	Αύξηση για τα οξυφίλα Cd, Zn. Μείωση για As, Mo, B, Se
Δημιουργία κολλοειδών	Καμία επίδραση	Γενικά καμία επίδραση. Πιθανή αύξηση κατά την χρήση υψηλά αλκαλικής τέφρας	Πιθανή αύξηση κατά την χρήση αλκ. τέφρας. Καμία επίδραση για όξινες τέφρες
Πτητικοποίηση συστατικών	Καμία επίδραση	Μπορεί να αυξηθεί για NH ₄ ⁺	Αύξηση για NH ₄ ⁺
Εξάτμιση	Καμία επίδραση έως μικρή μείωση	Μείωση για τα περισσότερα άλατα	Μείωση για τα περισσότερα άλατα
Αερισμός εδάφους	Μικρή αύξηση σε λεπτόκοκκα εδάφη	Αύξηση στα περισσότερα εδάφη	Αύξηση στα περισσότερα εδάφη
Διάβρωση λόγω αέρα	Γενικά καμία επίδραση	Μικρή αύξηση για τα περισσότερα εδάφη	Μεγάλη αύξηση για τα περισσότερα εδάφη
Ανάπτυξη ριζών	Καμία επίδραση έως μικρή άνοδο σε λεπτόκοκκα εδάφη	Μείωση κατά την χρήση αποσαθρωμένης τέφρας. Μπορεί να μειωθεί σε φυτά ευαίσθητα σε άλατα και B όταν μη αποσαθρωμένη τέφρα χρησιμοποιείται	Γενικά αύξηση κατά την χρήση αποσαθρωμένης τέφρας και μείωση στην περίπτωση μη αποσαθρωμένης τέφρας
Καλλιέργεια φυτών	Γενικά βελτιώνεται. Μπορεί μικρή μείωση σε φυτά ευαίσθητα σε άλατα και/ή B όταν μη όξειδωμένη τέφρα χρησιμοποιείται	Βελτίωση. Μείωση σε φυτά ευαίσθητα σε άλατα και/ή B όταν μη αποσαθρωμένη τέφρα χρησιμοποιείται	Μείωση στα περισσότερα είδη φυτά ανθεκτικά σε άλατα και B μπορούν να μην επηρεαστούν
Διατροφή ριζών	Καμία επίδραση έως μικρή άνοδο για τα περισσότερα στοιχεία	Αύξηση για τα περισσότερα στοιχεία εκτός N, P. Μεγάλη αύξηση για As, Mo, B, Se με μη οξειδωμένη τέφρα, μπορεί να επιδράσει στην τοξικότητα B σε ευαίσθητα είδη φυτών	Μείωση έως έλλειψη N, P, αύξηση για τα περισσότερα στοιχεία, μεγάλη αύξηση για As, B, Mo, Se για μη αποσαθρωμένη τέφρα, επίδραση στην τοξικότητα B στα περισσότερα φυτά
Βιοαποικοδόμηση στοιχείων	Μικρή αύξηση για τα περισσότερα στοιχεία εκτός N, P	Αύξηση για τα περισσότερα στοιχεία εκτός N, P, ειδικά κατά την χρήση μη αποσαθρωμένης φρας. Μπορεί να έχουμε τοξικά προβλήματα B, Mo, Se σε ευαίσθητα είδη κατά την χρήση μη αποσαθρωμένης τέφρας	Αύξηση για τα περισσότερα στοιχεία εκτός N, P, μπορεί να έχουμε τοξικά προβλήματα λόγω As, Mo, B, Se ειδικά όταν χρησιμοποιείται μη αποσαθρωμένη τέφρα

Πίνακας 2.4. Ασθένειες που προκαλούν οι υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων

Στοιχεία	Μέση ποσότητα στον άνθρωπο (70kg) (mg)	Ασθένεια από πλεόνασμα
As	18	Καρκίνος του δέρματος, Arsenosis
Cd	50	Καρκίνος του προστάτη υπέρταση, itai-itai
Cr ⁶⁺	1.5	Καρκίνος
Hg	13	Δηλητηρίαση νεφρού και εγκεφάλου
Pb	121	Δηλητηρίαση Pb, αναιμία πονοκέφαλος, ζαλάδες, δηλητηρίαση νεφρού και εγκεφάλου
Se	13	Καρκίνος, χάσιμο μαλλιών και νυχιών, εξασθένηση δοντιών, στένωση
U	0.09	Ασθένεια νεφρών
Mo	9	Αρθρίτιδα, molybdenosis στα ζώα

Πίνακας 2.4. Ασθένειες που προκαλούν οι υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων

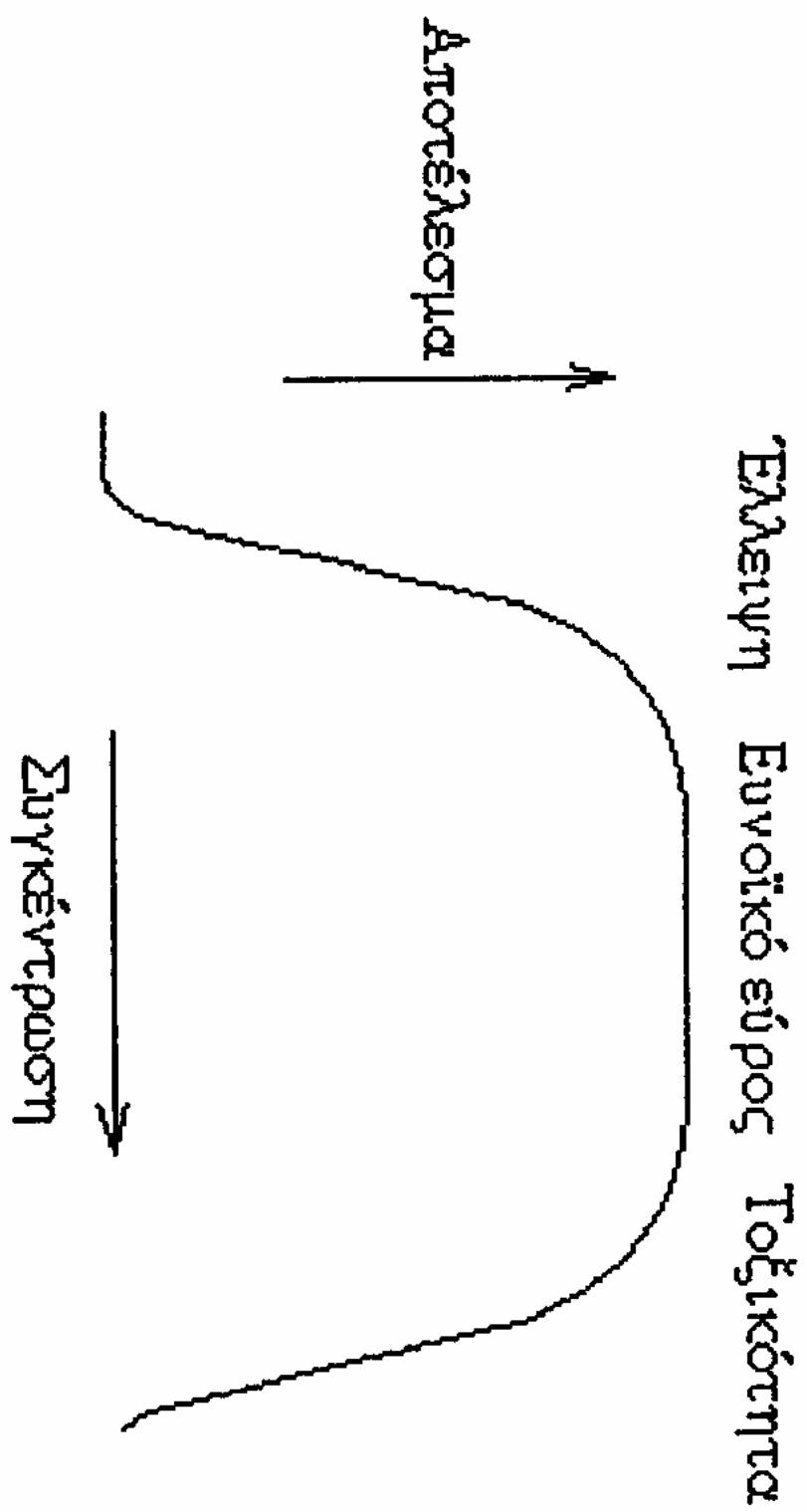
Πίνακας 1. Ασθένειες που προκαλούν οι υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων.



Πίνακας 2.1. Περιβαλλοντικές επιδράσεις των υπολειμμάτων της καύσης του γαιάνθρακα.

Πίνακας 2.2. Επιδράσεις της προσθήκης τέφρας στα εδάφη.

Ιδιότητα εδάφους	Τυπικό καλλιεργήσιμο έδαφος	Προσθήκη αποσαθρωμένης τέφρας στο έδαφος	Προσθήκη μη αποσαθρωμένης τέφρας στο έδαφος
Αερισμός	Υψηλός	Υψηλότερος	Υψηλότερος
Ειδικό βάρος	1.3 (avg)	Χαμηλότερο	Χαμηλότερο
Ιοντοεναλλακτική ικανότητα	Μέτρια προς υψηλή	Χαμηλότερη	Χαμηλότερη
Τσιμεντοποίηση	Χαμηλή	Χαμηλή	Μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη αλακλικής τέφρας
Ηλ. αγωγιμότητα	Χαμηλή	Μέτρια προς υψηλή	Υψηλότερη
Υδραυλική αγωγιμότητα	Υψηλή	Αυξάνεται σε χαμηλές αναλογίες μειώνεται σε υψηλές	Αυξάνεται σε χαμηλές αναλογίες και μειώνεται σε υψηλές
Μικροβιακή δράση/ποικιλία	Υψηλή	Μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί σε χαμηλές αναλογίες και να μειωθεί σε υψηλές	Μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί σε χαμηλές αναλογίες και να μειωθεί σε υψηλές
Συντελεστής διάρρηξης	Υψηλός	Χαμηλότερος	Χαμηλότερος
Διαθεσιμότητα θρεπτικών στοιχείων	Ισορροπημένη τροφοδοσία	Έλλειψη σε N,P και πιθανόν Cu,Mn,Zn. Φυτοτοξικότητα B και τροφικής αλυσίδας πιθανόν σε σχέση με Mo και Se	Έλλειψη σε N,P και πιθανόν Cu,Mn,Zn. Φυτοτοξικότητα B και τροφικής αλυσίδας πιθανόν σε σχέση με Mo και Se
Είδος θρεπτικών συστατικών	Όλα τα θρεπτικά συστατικά	Λίγο N,ίσως αύξηση B,παρουσία των υπολοίπων	Λίγο N, συχνά πλεόνασμα B
Οργανικό υλικό	Υψηλό	Χαμηλότερο	Χαμηλότερο
pH	6.0-7.5	<6.0 με $\approx$ 8.0	<6.0 με $\approx$ 12.0
Διαθέσιμο νερό	Υψηλό	Καμία επίδραση σε υψηλή αύξηση, εξαρτάται από το είδος του εδάφους και την ποιότητα βροχόπτωσης	Καμία επίδραση σε υψηλή αύξηση, εξαρτάται από το είδος του εδάφους και την ποιότητα της βροχόπτωσης
Αλμυρότητα	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή αλλά ελαττώνεται μετά από 2-3 χρόνια
Θερμοκρασία	Επαρκής	Υψηλότερη	Υψηλότερη
Τοξικά άλατα	Κανένα	Μπορεί να έχει αρκετό B και να είναι τοξικό σε ευαίσθητα φυτά	Υψηλό B και ευδιάλυτα άλατα των Ca,Na,K,Mg
Διάβρωση λόγω νερού	Ανθεκτικό	Περισσότερο ευαίσθητο	Περισσότερο ευαίσθητο
Υδατοϊκανότητα	Υψηλή	Υψηλότερη	Υψηλότερη
Διάβρωση λόγω αέρα	Ανθεκτικό	Περισσότερο ευαίσθητο	Περισσότερο ευαίσθητο



Σχήμα 2.5. Γενική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της αύξησης της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΚΠΛΥΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

3.1 Παράγοντες ελέγχου της έκπλυσης των ιχνοστοιχείων από την τέφρα

Όταν ο γαιάνθρακας καίγεται, παραπάνω από το 80% της μάζας του χάνεται. Συνεπώς δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν τουλάχιστον 5 φορές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τόσο των κύριων στοιχείων όσο και των ιχνοστοιχείων από ότι ο μητρικός γαιάνθρακας (Adriano et al., 1980; Eary et al., 1990). Εξαίρεση από αυτήν την γενικότητα αποτελούν το N, S, Br, Cl, Hg τα οποία χάνονται κατά τις εκπομπές των ενεργειακών σταθμών. Το ίδιο ισχύει και για το B και το Se. Τα οξείδια του S και οι πτητικές μορφές του Br, Cl, Hg, Se τα οποία περνούν από τα συμβατικά συστήματα συλλογής τέφρας, που λειτουργούν σε αυξανόμενες θερμοκρασίες, παγιδεύονται σε συστήματα αποθείωσης.

Η καύση του γαιάνθρακα μας οδηγεί σε αναδιανομή των ιχνοστοιχείων. Διαδικασίες πτητικοποίησης και επανασυμπύκνωσης οδηγούν σε αύξηση της συγκέντρωσης ορισμένων ιχνοστοιχείων. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων στην προσιτή επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στον μητρικό γαιάνθρακα. Η μικρή συγκέντρωση κάποιου ιχνοστοιχείου σε ένα δείγμα γαιάνθρακα ή τέφρας μπορεί να ερμηνευθεί λανθασμένα και να υποθέσουμε ότι η επίδραση του στην ποιότητα του νερού είναι μικρή.

Τα περισσότερα κύρια στοιχεία (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na) της τέφρας δεν είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Τα περισσότερα πτητικά ιχνοστοιχεία (B, Cd, Cr, Co, Se, As), τα οποία συμπυκνώνονται στις επιφάνειες των σωματιδίων δεν είναι μόνο ικανά να εκπλυθούν από το νερό, αλλά είναι και περισσότερο τοξικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων από ότι τα κύρια στοιχεία. Επομένως, για να καθορίσουμε και να σχεδιάσουμε με το μικρότερο δυνατό κόστος και με την μικρότερη δυνατή επίδραση στο περιβάλλον ένα σύστημα απόθεσης τέφρας, θα πρέπει να γνωρίζουμε την σύσταση του εκπλύματος που θα παραχθεί.

Σύμφωνα με τους Hansen and Fisher (1980), Hansen et al. (1984) and Eary et al. (1990), τα ιχνοστοιχεία τα οποία εμπλουτίζονται στις επιφάνειες των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας είναι τα As, B, Cd, Cu, Hg, Mo, Sb, Se, V και Zn, Ba, Co, Cr, Mn, Ni και Pb τα οποία τείνουν να διανεμηθούν εξίσου στην επιφάνεια και στο υποκείμενο στρώμα. Η ακριβής διανομή της παραπάνω ενδιάμεσης ομάδας στοιχείων σε μια ειδική τέφρα είναι πιθανόν μια σύνθετη συνάρτηση της διανομής και της φύσης των ορυκτολογικών φάσεων στον μητρικό γαιάνθρακα, της διαμόρφωσης των ενεργειακών σταθμών και της θερμοκρασίας λειτουργίας των τμημάτων συλλογής τέφρας.

Οι βασικές αρχές των χημικών διαδικασιών, που ελέγχουν την έκπλυση των ιχνοστοιχείων από την τέφρα, είναι παρόμοιες με αυτές που απευθύνονται σε εδάφη, ιζήματα και άλλους τύπους στερεών αποβλήτων (Anderson and Rubin, 1981; Stumm and Morgan, 1981; Davis and Hayes, 1986; Eary et al., 1990;

Jones 1990). Έτσι, η αρχική συγκέντρωση ενός ιχνοστοιχείου κατά την διήθηση του νερού διαμέσω της τέφρας εξαρτάται από την συγκέντρωση και από τον τύπο του στοιχείου στην εκτειθέμενη επιφάνεια των σωματιδίων της τέφρας, την φύση του χημικού δεσμού των κυρίων φάσεων στην τέφρα, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του τριγύρω περιβάλλοντος (van der Sloot, 1991; Dusing et al., 1992). Οι τελικές συγκεντρώσεις, με την τέφρα σε μεγαλύτερες ποσότητες στην αναλογία υγρού-στερεού, καθορίζονται από τον ρυθμό διάλυσης του κυρίου όγκου και/ή την διάχυση των ιόντων του πλέγματος στην επιφάνεια των σωματιδίων. Οι παραπάνω μελέτες επιβεβαίωσαν ότι η τελική συγκέντρωση ενός στοιχείου στην τέφρα δεν αποτελεί μια αξιόπιστη ένδειξη της τάσης του για διάλυση στο νερό.

Γενικά, οι διαλυτότητες των ιχνοστοιχείων (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn), τα οποία αναπτύχθηκαν σε $\text{pH} < 9$, αποκλίνουν (μειώνονται) καθώς το pH αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στην προσρόφηση αυτών των ιόντων από τις κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις και από τα οξείδια του Fe, αλλά και από την κατακρήμνιση των υδροξειδίων και των ανθρακικών συστατικών. Από την άλλη πλευρά τα στοιχεία (As, B, Mo, Sb, Se, V) τα οποία βρίσκονται με την μορφή ριζών στο επιφανειακό νερό τείνουν να γίνουν περισσότερο κινητικά σε pH ουδέτερο έως μέτρια αλκαλικό. Αυτές οι τάσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν τόσο κατιονική, όσο και ανιονική συμπεριφορά, ανάλογα με το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Παράδειγμα αποτελεί το Cr που τόσο το chromic Cr^{3+} όσο και το chromate (CrO_4^{2-} , Cr^{6+}) χρειάζεται να εξεταστούν σε επιφανειακό και σε υπόγειο υδάτινο περιβάλλον (Bartlett and James, 1988).

Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να μεταβληθεί από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων κύριων κατιόντων και ανιόντων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η διαλυτότητα των κατιονικών στοιχείων μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη και η διαλυτότητα των ριζών πολύ χαμηλότερη από ότι προβλέπεται, με βάση τα δεδομένα που λαμβάνονται από την διάλυση σε ένα υδάτινο σύστημα ενός περιορισμένου αριθμού συστατικών. Τέτοιες ανωμαλίες συνήθως εκδηλώνονται σε εκπλύματα που παράγονται από χαμηλές αναλογίες υγρού-στερεού από τέφρες γαιανθράκων.

Η οξειδωτική (oxidation) κατάσταση ενός στοιχείου (καθορίζεται από το δυναμικό οξειδοαναγωγής) μπορεί να επηρεάσει την συγκέντρωση ενός ιχνοστοιχείου. Στο Σχήμα 3.2 το Se^{6+} (selenate cation) έχει προσροφηθεί λίγο από το υδροξείδιο του σιδήρου (ferric hydroxide), ενώ το Se^{4+} (selenite) απλώνεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών pH. Οι διαλυτότητες πολλών συμπλόκων του σεληνίου είναι τόσο χαμηλές, ώστε να μας κάνουν να υποθέσουμε ότι αυτά τα συστατικά ελέγχουν αρχικά την διαλυτότητα του Se^{4+} στο μολυσμένο περιβάλλον. Τα μεταλλικά άλατα του Se είναι πολύ ευδιάλυτα. Σε αντίθεση με το Se το As^{5+} και το As^{3+} έχουν υψηλού βαθμού συγγένεια με το υδροξείδιο του σιδήρου (Merill et al, 1987). Οι περισσότερες τέφρες αρχικά διατέθηκαν κάτω από αερόβιες συνθήκες τόσο στις τεχνητές λίμνες ιπτάμενης τέφρας, όσο και στις ξερές λεκάνες απόθεσης. Συνεπώς οι αρχικές μεταβλητές

που καθορίζουν την έκταση της διάλυσης ενός στοιχείου είναι το pH και η αναλογία υγρού-στερεού του αρχικού μέσου έκπλυσης.

Στην περίπτωση ενός υγρού συστήματος απόθεσης τέφρας υπάρχει μια μικρής διάρκειας περίοδος, κατά την οποία η τέφρα έντονα αναμιγνύεται με μεγάλες ποσότητες νερού. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η σύσταση της υγρής φάσης εξαρτάται από διαδικασίες με αντιδράσεις μεγάλης ταχύτητας. Για τα συστήματα μιας έκπλυσης είναι πιθανό αυτή η διαδικασία διάλυσης να κυριαρχεί. Κάτω από αυτές τις περιστάσεις είναι απίθανο οι δευτερογενείς ορυκτολογικές φάσεις να κατακρημνιστούν στις επιφάνειες των σωματιδίων της τέφρας και να δεσμεύσουν τα ευδιάλυτα ιχνοστοιχεία. Η κατακρήμνιση των δευτερογενών ορυκτολογικών φάσεων μπορεί να συμβεί στις επιφάνειες των σωματιδίων της τέφρας εάν εκπλύονται με ανακυκλώμενο νερό το οποίο είναι ήδη κορεσμένο με ασβεστίτη ή δολομίτη.

Σε αντίθεση ως προς ένα υγρό σύστημα απόθεσης, η αργή διήθηση του βρόχινου νερού διαμέσου μιας στερεάς κλίνης ξηρής τέφρας παράγει ένα μέτωπο που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων ιόντων. Κάτω από αυτές τις περιστάσεις υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να παραχθούν δευτερογενείς φάσεις (CaCO_3 ή ετριγκίτης στην περίπτωση αλκαλικών τεφρών). Αυτές οι κατακρημνίσεις συγκολλούν τα σωματίδια της τέφρας μεταξύ τους και έτσι μειώνεται η διαπερατότητα της τέφρας. Τόσο στις τεχνητές λεκάνες, όσο και στις ξηρές λεκάνες απόθεσης τέφρας υπάρχει η πιθανότητα να μειωθεί το δυναμικό οξειδοαναγωγής με τον χρόνο ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης του οξυγόνου λόγω μικροβιακής δράσης.

Τα πιο ενδιαφέρον στοιχεία στα στερεά απόβλητα της καύσης του γαιάνθρακα είναι τα: As, B, Cd, Cu, Ni, Hg, Mo, Pb, Se και Zn (Adriano et al., 1980; White et al., 1984). Από τα παραπάνω στοιχεία, το As, Cd, Pb, Se εμφανίζονται πιο συχνά στα εκπλύματα των τεφρών, σε συγκεντρώσεις που αυξάνονται σχετικά με τα κριτήρια ποιότητας νερού (White et al., 1984). Επίσης, τα υπόλοιπα στοιχεία μπορούν να είναι παρών με σημαντικές συγκεντρώσεις οι οποίες εξαρτώνται από το pH του συστήματος απόθεσης και από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στην τέφρα. Το B παρουσιάζει ενδιαφέρον για τους ενεργειακούς σταθμούς όταν η αποβολή γίνεται σε νερά. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτού του στοιχείου στο θαλασσινό νερό (4.5 mg/l) σημαίνει ότι δεν παρουσιάζει περιβαλλοντικό ενδιαφέρον για τους παράκτιους ενεργειακούς σταθμούς.

3.2 Υδρογεωχημεία των στοιχείων

Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr

Κάτω από οξειδωτικές συνθήκες και για τιμές pH που κυμαίνονται μεταξύ 4 και 7, οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων στα διαλύματα σε επίπεδα ιχνών είναι πιθανό να περιοριστούν από την προσρόφηση τους σε αργιλοπυριτικές φάσεις ή σε οξείδια και υδροξείδια μετάλλων (Jenne, 1977; Vucceta and Morgan, 1978; Kinniburgh and Jackson, 1981, 1982; Evans, 1989). Η προσρόφηση εκδηλώνεται με μια μεγάλη μείωση στην συγκέντρωση του διαλύματος από ένα

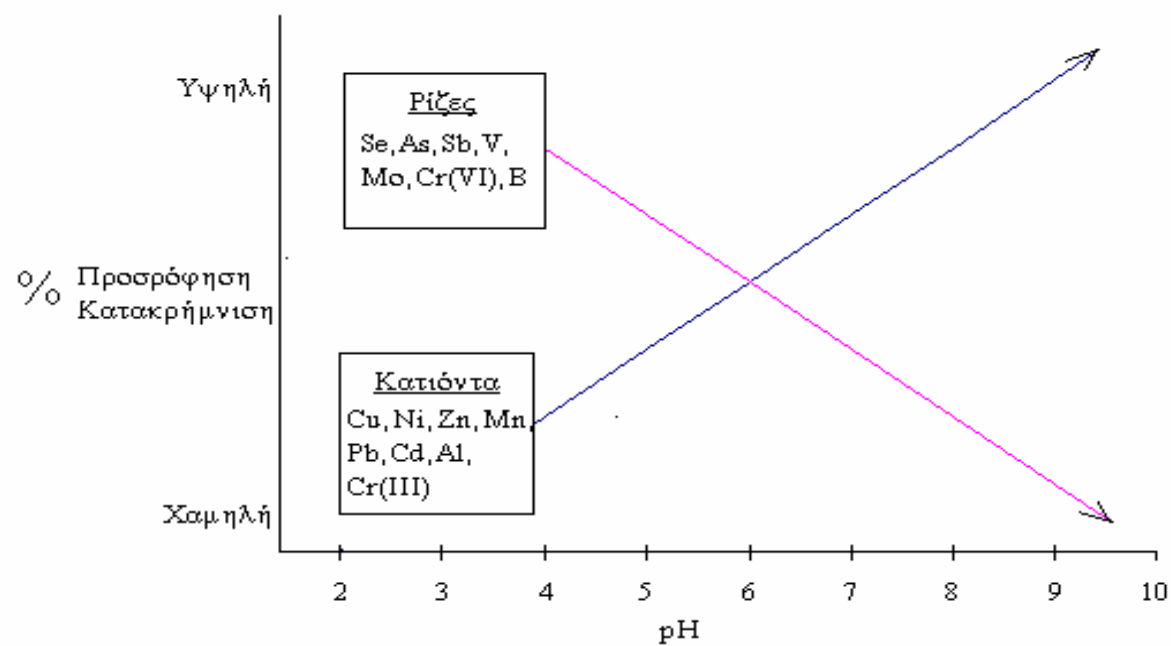
αρχικά υψηλό πεδίο τιμών σε χαμηλότερο πεδίο τιμών pH, με το πλάτος του εύρους των τιμών να είναι 1 με 2 τιμές pH.

Για τιμές pH μεγαλύτερες από 7, οι διαλυτότητες των κατιόντων αυτών που βρίσκονται σε επίπεδα ιχνών μπορούν επίσης να περιοριστούν από την καθίζηση υδροξειδίων/οξειδίων και ανθρακικών συστατικών (Evans, 1989). Τα Cd^{2+} και Zn^{2+} σχηματίζουν ισχυρά χλωριούχα σύμπλοκα και έτσι για δεδομένη τιμή pH οι διαλυτότητες αυτών των ιόντων μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες, από ότι εάν απουσίαζαν τα χλωριούχα ιόντα. Οι διαλυτότητες των επαμφοτεριζόντων μετάλλων όπως Zn και Pb αποκλίνουν στο ελάχιστο όταν αυξάνεται το pH, αλλά αυξάνονται ξανά σε υψηλότερες τιμές pH σαν αποτέλεσμα του σχηματισμού περισσότερο ευδιάλυτων ανιονικών υδρόξυ συμπλόκων.

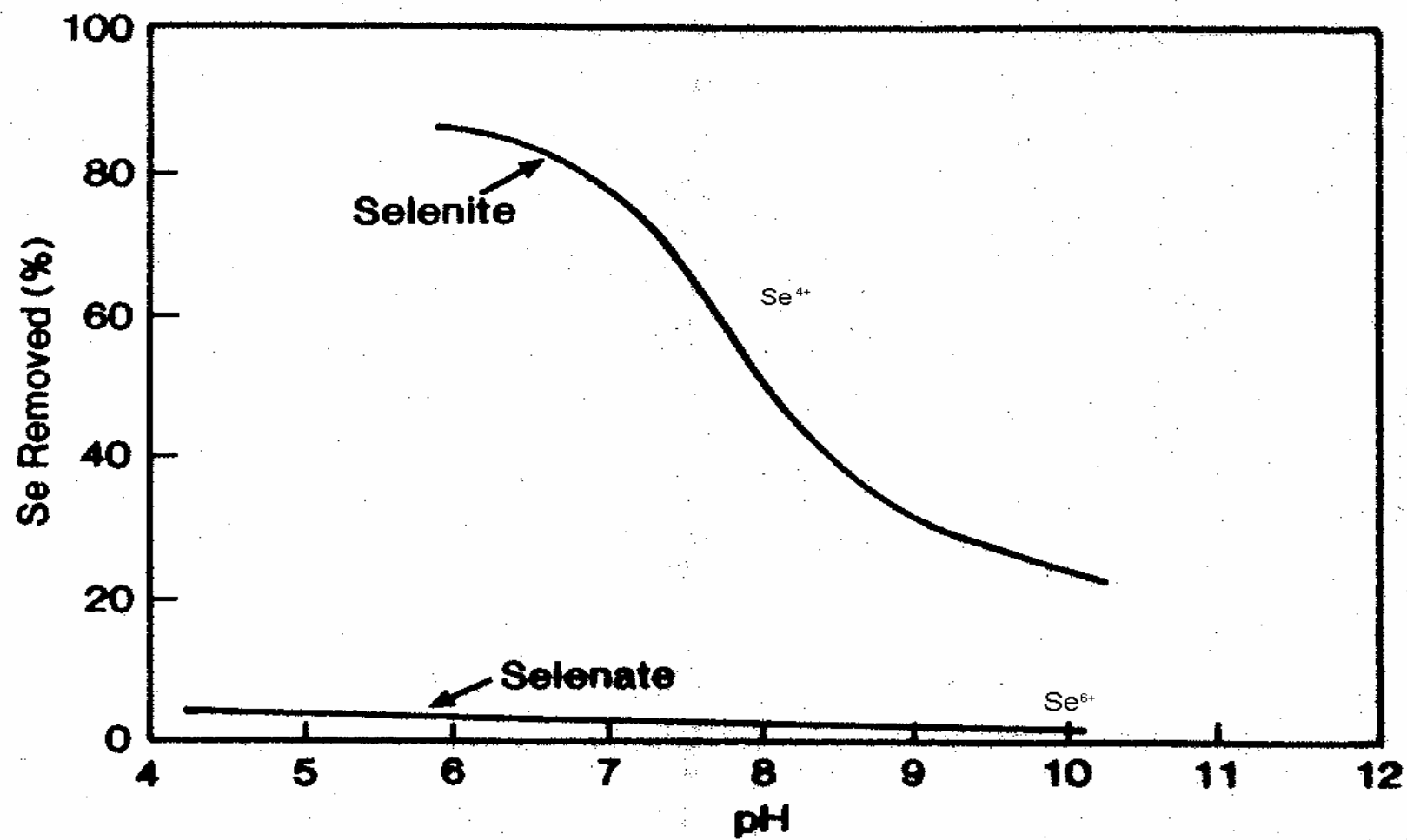
Κάτω από αναγωγικές συνθήκες και στην παρουσία θειούχων ιόντων οι διαλυτότητες των Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} και Cd^{2+} είναι πιθανό να περιοριστούν από την κατακρήμνιση αδιάλυτων θειούχων συστατικών (Hermann and Neumann-Mahlkau, 1985; Evans, 1989).

Ορισμένα στοιχεία παρουσιάζουν τόσο κατιονική όσο και ανιονική συμπεριφορά ανάλογα με το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Ένα τέτοιο στοιχείο είναι το Cr, που, τόσο το chromic (Cr^{3+}) όσο και το chromate (CrO_4^{2-} , Cr^{6+}) χρειάζεται να εξεταστούν στο επιφανειακό και στο υπόγειο υδάτινο περιβάλλον.

Σχήμα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης του pH στη διαλυτότητα των ιχνοστοιχείων που βρίσκονται με μορφή ριζών.



Σχήμα 3.2. Επίδραση της οξειδωτικής κατάστασης του σεληνίου κατά την προσρόφηση του από το άμορφο υδροξείδιο του σιδήρου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Γενικά

Απαραίτητο είναι να διευκρινιστούν ορισμένες βασικές έννοιες για τα δείγματα των εδαφών και της ιπτάμενης τέφρας ώστε, να γίνει ευκολότερη η κατανόηση της εργασίας.

Ο όρος ιχνοστοιχεία αναφέρεται σε εκείνα τα στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι της τάξης των ppm ή ppb.

Τα ιχνοστοιχεία που επελέγησαν παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Αυτά είναι τα εξής: Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Hg.

Τα εδάφη προέρχονται από την περιοχή του νομού Κοζάνης. Το ένα δείγμα εδάφους προέρχεται από την περιοχή της Αναρράχης η οποία βρίσκεται δυτικά των Α.Η.Σ. ενώ το άλλο δείγμα προέρχεται από την περιοχή της Κοιλάδας η οποία βρίσκεται νοτίως του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου. Η δειγματοληψία των εδαφών έγινε από την διεύθυνση γεωχημείας του Ι.Γ.Μ.Ε..

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από τον Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου. Ως ιπτάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται εκείνη η οποία αποτελείται από μικρά σωματίδια με μέγεθος 0.01-100 μm και ειδικό βάρος 2.1-2.6.

Τα εδάφη και η ιπτάμενη τέφρα υπεβλήθησαν σε μια σειρά από αναλύσεις για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους όπως: κοκκομετρία, υγρασία, εναλλακτική ικανότητα, διαδοχικές εκχυλίσσεις κ.α..

Η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον προσδιορισμό του τρόπου δέσμευσης των ιχνοστοιχείων στα εδάφη, στον τροφοδότη λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα έγιναν στο Ι.Γ.Μ.Ε. (χημείο Άρτας).

Ο προσδιορισμός των ολικών συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων αλλά και των συγκεντρώσεων τους στα υδατικά εκπλύματα έγινε με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης. Συγκεκριμένα για τα υδατικά εκπλύματα χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Analyst 100 της Perkin Elmer συνδεδεμένο με φούρνο γραφίτη HGA 800. Για τον προσδιορισμό του Hg χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια υδριδίων MHS-10 της ίδιας εταιρείας. Επίσης χρησιμοποιήθηκε πρότυπο δείγμα ιπτάμενης τέφρας 1633b του National Institute of Standards and Technology των Η.Π.Α. για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων. Οι τροποποιητές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων είναι: το $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ για Co, Cr, Zn, Ni και το $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ για Pb. Για τον Hg ο προσδιορισμός έγινε παρουσία KMnO_4 ενώ για τον Cu δεν χρησιμοποιήθηκε τροποποιητής.

Όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

4.2 Μεθοδολογία

Στην Εικ. 4.1 παρουσιάζονται οι τοποθεσίες λήψης των εδαφών, οι Α.Η.Σ. και τα ορυχεία. Τα εδάφη που επιλέχθηκαν ήταν αυτό της Αναρράχης και της Κοιλιάδας. Το έδαφος της Αναρράχης επιλέχθηκε γιατί είναι όξινο ($\text{pH}=5.8$), ενώ το έδαφος της Κοιλιάδας είναι αλκαλικό ($\text{pH}=7.4$). Από τις ιπτάμενες τέφρες των τεσσάρων Α.Η.Σ., οι αναλύσεις των οποίων παρουσιάζονται στον Πιν. 1 επιλέχθηκε αυτή του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας στα τοξικά μέταλλα Cr, Ni, Zn.

Στα εδάφη έγιναν οι εξής αναλύσεις:

Αρχικά γίνεται κοσκίνιση των εδαφών και παίρνουμε το κλάσμα το μικρότερο των 2mm. Όλες οι αναλύσεις γίνονται στο κλάσμα το <2mm.

- Κοκκομετρία
- Προσδιορισμός pH , ηλεκτρικής αγωγιμότητας, εναλλακτικής ικανότητας και εναλλακτικών κατιόντων και άμορφων οξειδίων του Fe
- Περιθλασιμετρία ακτίνων X εδάφους και αργιλικού κλάσματος
- Προσδιορισμός βαρέων και τοξικών μετάλλων μετά από ολική διαλυτοποίηση του δείγματος
- Προσδιορισμός βαρέων και τοξικών μετάλλων στα υδατικά εκπλύματα.

Στην ιπτάμενη τέφρα του Αγίου Δημητρίου έγιναν οι εξής αναλύσεις:

- Ορυκτολογία με περιθλασιμετρία ακτίνων X
- Προσδιορισμός μάκρο- και ιχνοστοιχείων με έμφαση στα βαρέα και τοξικά μέταλλα με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης.

Επίσης εκτελέστηκε η μέθοδος των διαδοχικών εκχυλίσεων κατά Tessier et al., 1979, τόσο για τα εδάφη όσο και για τον τροφοδότη λιγνίτη και την ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου, με σκοπό τον προσδιορισμό των στοιχείων που δεσμεύονται με διάφορες μορφές στον λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα.

Έτσι, θα μελετηθεί όχι μόνο η επίδραση της ιπτάμενης τέφρας σε καλλιεργούμενα εδάφη, αλλά και η συμπεριφορά ορισμένων στοιχείων.

4.3 Αναλύσεις

Συγκεκριμένα για τα εδάφη Αναρράχης και Κουλάδας.

- Κοκκομετρία

Ο προσδιορισμός της τάξης μεγέθους των πρωτογενών τεμαχιδίων των εδαφικών δειγμάτων και της σχετικής κατανομής τους σε αυτό ονομάζεται μηχανική ή κοκκομετρική ανάλυση. Με την ανάλυση αυτή προσδιορίζεται η εκατοστιαία περιεκτικότητα των εδαφικών δειγμάτων σε άμμο, ιλύ και άργιλο. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για τον προσδιορισμό της τάξης μεγέθους των τεμαχιδίων των εδαφών. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η μέθοδος καθόζησης, στηρίζεται στον νόμο του Stokes και για τον προσδιορισμό χρησιμοποιείται το αραιόμετρο (πυκνόμετρο) Βουγιούκου.

- Προσδιορισμός pH, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, εναλλακτικής ικανότητας και εναλλακτικών κατιόντων και άμορφων οξειδίων του Fe

Ο προσδιορισμός του pH των εδαφών έγινε σε πάστα 1:1. Σε ποτήρι ζέσεως αναμίξαμε ποσότητες ίσου όγκου εδάφους και νερού, αναδεύσαμε και στην συνέχεια υπολογίσαμε το pH με την βοήθεια του pH-μέτρου CRISON.

Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας γίνεται με τον εξής τρόπο: Το ποτήρι ζέσεως με το δείγμα του εδάφους και του νερού που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του pH χρησιμοποιείται και για την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Γίνεται ανάδευση του υλικού και μόλις αυτό ομογενοποιηθεί διήθηται. Το διήθημα που συλλέγεται στην φιάλη χρησιμοποιείται για την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που γίνεται με την βοήθεια του οργάνου ΞΕΝON BC 407.

Ο προσδιορισμός της εναλλακτικής ικανότητας γίνεται με κορεσμό των δειγμάτων με οξικό αμμώνιο.

Προσδιορισμός άμορφων οξειδίων του Fe

Ποσότητα από τα εδάφη και από τα αργίλικά τους κλάσματα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των άμορφων οξειδίων του Fe. Στα δείγματα τα οποία βρίσκονται σε σωλήνα φυγοκέντρωσης προστίθεται Na-κιτρικό δισανθρακικό ρυθμιστικό διάλυμα και ακολουθεί θέρμανση (<80°C). Στην συνέχεια γίνεται φυγοκέντρωση. Το ποσό του Fe στο εκχύλισμα μετριέται με την ατομική απορρόφηση.

- Περιθλασιμετρία ακτίνων X εδάφους και αργίλικού κλάσματος

Τα περισσότερα ορυκτά είναι κρυσταλλικά σώματα τα οποία έχουν κανονική εσωτερική ατομική δομή και συγκεκριμένη χημική σύσταση. Τα μήκη κύματος του φάσματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας σειράς μεγέθους, όπως οι αποστάσεις μεταξύ των διαφόρων επιπέδων των ατόμων στα κρυσταλλικά ορυκτά. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων-X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό αυτών των εσωτερικών αποστάσεων στους κρυστάλλους και επομένως να προσδιορίσουμε την δομή των κρυσταλλικών ουσιών.

Στην συνέχεια, όταν κάθε υλικό (συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών) βομβαρδίζεται από υψηλής ενέργειας δέσμη φωτονίων (που περιλαμβάνει και τις ακτίνες-X), αυτό εκπέμπει την δική του χαρακτηριστική ακτινοβολία-X. Τα μήκη κύματος που χαρακτηρίζουν αυτήν την ακτινοβολία μας δείχνουν τα στοιχεία που υπάρχουν στο υλικό και οι εντάσεις αυτών των ακτινοβολιών μας δείχνουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων.

Έτσι είναι δυνατόν χρησιμοποιώντας τις ακτίνες-X να προσδιορίσουμε και την δομή και τη χημική σύσταση ενός ορυκτού.

- Προσδιορισμός βαρέων και τοξικών μετάλλων μετά από ολική διαλυτοποίηση του δείγματος

Τα δείγματα διαλυτοποιούνται με επίδραση HF-HNO₃. Το τελικό προϊόν συγκεκριμένου όγκου μεταφέρεται σε πλαστική φιάλη και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων.

Για την ιπτάμενη τέφρα

Οι διαδικασίες και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την ορυκτολογία όσο και για τον προσδιορισμό των μάκρο- και ιχνοστοιχείων της τέφρας είναι οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν και για τα εδάφη. Συγκεκριμένα η ορυκτολογία προσδιορίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X και τα μάκρο- και ιχνοστοιχεία με ολική διαλυτοποίηση της τέφρας με την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.

Υπολογίζεται η υδατοδιαπερατότητα K (cm/h) των εδαφών και των μιγμάτων εδάφους-ιπτάμενης τέφρας στους κυλίνδρους από την σχέση

$$K \text{ (cm/h)} = Q \times E / (A \times H \times t)$$

Όπου

Q = η ποσότητα του διερχόμενου νερού σε ml

E = το ύψος του εδάφους μέσα στο κύλινδρο

A = η επιφάνεια σε cm² της εγκάρσιας τομής του κυλίνδρου. Υπολογίζεται από

$$A = \pi r^2$$

H = Το ύψος της στήλης του νερού από την ελεύθερη επιφάνεια του εδάφους μέχρι την ελεύθερη επιφάνεια του νερού σε cm.

t = ο χρόνος σε h που απαιτείται για την συγκέντρωση της ποσότητας Q του διερχόμενου ύδατος.

Τέλος, με την μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προσδιορίστηκαν οι μορφές δέσμευσης των ιχνοστοιχείων στον λιγνίτη, στα εδάφη και στην τέφρα.

4.4 Πειραματικό μέρος

Αρχικά, γίνεται κοσκίνιση των εδαφών και παίρνουμε το κλάσμα το μικρότερο των 2mm. Στην συνέχεια, γίνεται η ανάμιξη των εδαφών και της τέφρας του Αγίου Δημητρίου σε τρεις διαφορετικές αναλογίες. Συγκεκριμένα:

- 1^η αναλογία 100% έδαφος
- 2^η αναλογία 95% έδαφος και 5% τέφρα
- 3^η αναλογία 80% έδαφος και 20% τέφρα

Το βάρος των δειγμάτων είναι 1 kg. Επομένως:

- 1^η αναλογία 1000 gr έδαφος
- 2^η αναλογία 950 gr έδαφος και 50 gr τέφρα
- 3^η αναλογία 800 gr έδαφος και 200 gr τέφρα

Οι ίδιες αναλογίες ισχύουν και για τα δύο εδάφη. Η αναλογία υγρού:στερεού είναι 1:1.

Μετά την παρασκευή των δειγμάτων στις συγκεκριμένες αναλογίες εδάφους-τέφρας ακολουθεί η πλήρωση των πλαστικών σωλήνων (πλεξιγκλας)-διαστάσεων h=47 cm και d=5 cm-μέχρι ύψους 30 cm.

Υλικά και όργανα

Τρεις πλαστικοί σωλήνες (πλεξιγκλας) διαμέτρου 5 cm και μήκους 47 cm στη βάση των οποίων τοποθετείται χαρτινος ηθμός. Μεταλλικό πλέγμα στήριξης για την ανάρτηση των σωληνων. Ποτήρια ζέσεως των 1000ml. Σιφόνια, χωνία και ογκομετρικές φιάλες των 100 και των 1000ml. Το νερό που χρησιμοποιούμε είναι απιονισμένο.

Εκτέλεση πειράματος

Σε κάθε πλαστικό σωλήνα προστίθεται το δείγμα και στην συνέχεια συμπιέζεται με κατακόρυφα χτυπήματα στο πάνω μέρος της επιφάνειάς του, ώστε το ύψος του να είναι περίπου 30 cm.

Αφού πληρωθούν οι πλαστικοί σωλήνες θα αρχίσει η υδατική τους έκπλυση με απιονισμένο νερό. Συγκεκριμένα, ο κάθε σωλήνας πληρούται με απιονισμένο νερό, του οποίου η στάθμη διατηρείται σταθερή με ειδική συσκευή, ενώ το ύψος του από την επιφάνεια του εντός του σωλήνα εδάφους είναι 10 cm. Στο κάτω μέρος του σωλήνα υπάρχει ηθμός και χωνί. Το έκπλυμα συλλέγεται σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Από κάθε στήλη (πλαστικός σωλήνας) συλλέγουμε 7 ογκομετρικές φιάλες των 100 ml.

Μετά την συλλογή του εκπλύματος ακολουθεί διήθηση και συμπύκνωση στα 25 ml. Εάν μετά την συμπύκνωση το έκπλυμα δεν είναι διαυγές, δηλαδή έχουμε κατακρήμνιση ιζήματος, τότε προσθέτουμε 1-2 ml μίγματος $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ (1:1).

Ο τελικός όγκος του εκπλύματος είναι 25 ml και φυλάγεται σε πλαστικά μπουκαλάκια στο ψυγείο, ώστε να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων και τοξικών μετάλλων.

4.5 Διάταξη πειράματος

Στις παρακάτω φωτογραφίες παρουσιάζεται η διάταξη του πειράματος για τα εδάφη της Αναρράχης και της Κοιλάδας. Η μία στήλη αποτελείται μόνο από έδαφος, ενώ οι άλλες δύο περιέχουν και ιπτάμενη τέφρα σε ποσοστό 5% κ.β. και 20% κ.β., αντίστοιχα.



Φωτογραφία 1.Εδαφος Κοιλιάδας.



Φωτογραφία 2.Έδαφος Κοιλιάδας.



Φωτογραφία 3.Έδαφος Αναρράχης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5. Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται παρακάτω.

5.1. Ορυκτολογία

Η ορυκτολογία των εδαφών και της ιπτάμενης τέφρας του Αγίου Δημητρίου παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1.1 και 5.1.2.

Η ορυκτολογία του όξινου εδάφους της Αναρράχης χαρακτηρίζεται από την παρουσία χαλαζία, αστρίων, χλωρίτη, μαρμαρυγιών και αμφιβόλων ενώ το αλκαλικό έδαφος της Κοιλιάδας έχει χαλαζία, αστρίους, ασβεστίτη, δολομίτη, αυγίτη, χλωρίτες και μαρμαρυγία. Το έδαφος της Αναρράχης έχει προέλθει από μεταμορφωσιγενή πετρώματα, όπου φιλοξενείται και ο σιδηροπυρίτης ο οποίος προσδίδει και την όξινη ιδιότητα, ενώ το έδαφος της Κοιλιάδας έχει προέλθει από οφιολιθικά πετρώματα.

Η ιπτάμενη τέφρα του Αγίου Δημητρίου περιέχει χαλαζία, αστρίους, ασβεστίτη, αιματίτη, ανυδρίτη, άσβεστο και γκελενίτη.

Τα ορυκτά της αργίλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.2 και στο μεν έδαφος της Αναρράχης έχουμε ιλλίτη και καολινίτη, ενώ στο έδαφος της Κοιλιάδας εκτός του ιλλίτη και του καολινίτη αφθονούν οι μαρμαρυγίες και τα διογκούμενα 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά. Η ορυκτολογική σύσταση αντανακλά την προέλευση του μητρικού πετρώματος γένεσης των εδαφών που για την Αναρράχη είναι τα μεταμορφωσιγενή πετρώματα και για την Κοιλιάδα τα οφιολιθικά πετρώματα.

Πίνακας 5.1.1 .Ημιοσοτική ορυκτολογική ανάλυση των εδαφών και της

ιπτάμενης τέφρας

	ΕΔΑΦΟΣ ΑΝΑΡΡΑΧΗΣ	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΙΛΑΔΑΣ	ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ
Χαλαζιάς	xxxx	xxxx	xxx
Άστριοι	xxx	xxx	xx
Ασβεστίτης		xx	xx
Αιματίτης			xx
Δολομίτης		xx	
Ανυδρίτης			xxx
Αυγίτης		x	
Αμφίβολοι	x		
Χλωρίτες	x	xxx	
Μαρμαρυγίες	x	xxx	
Ασβεστος			xxxx
Γκελενίτης			xxx

Πίνακας 5.1.2. Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των αργιλικών κλασμάτων των εδαφών.

	ΕΔΑΦΟΣ ΑΝΑΡΡΑΧΗΣ	ΕΔΑΦΟΣ ΚΟΙΛΑΔΑΣ
Ιλλίτης	x	x
Καολινίτης	x	x
Χλωρίτες		xx
Μαρμαρυγίες		xx
Διογκούμενα 2:1 φυλλοπηριτικά ορυκτά		x

(xxxx) και (xxx) άφθονα
(xx) αρκετά
(x) ελάχιστα-ίχνη

5.2. Ολική χημική ανάλυση

Τα αποτελέσματα της ολικής χημικής ανάλυσης των μάκρο- και ιχνοστοιχείων παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.2.1 και 5.2.2. Το έδαφος της Αναρράχης είναι πλουσιότερο σε SiO₂ από το έδαφος της Κοιλάδας, με αντίστοιχες τιμές 67.38% και 50.27%, ενώ το έδαφος της Κοιλάδας είναι πλουσιότερο σε CaO από το έδαφος της Αναρράχης, με αντίστοιχες τιμές 8.4% και 2.38%. Η διαφορά αποδίδεται στην ύπαρξη ασβεστίτη και δολομίτη που εξηγούν και την διαφορά στην απώλεια πύρωσης.

Η ιπτάμενη τέφρα του Αγίου Δημητρίου έχει αυξημένες ποσότητες ασβεστίου και μαγνησίου σε σχέση με τα εδάφη και μικρή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, γεγονός που την καθιστά έντονα αλκαλική.

Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων παρουσιάζει αύξηση σε όλα τα στοιχεία, (Πιν. 5.2.2) ιδίως του Zn. Οι αυξήσεις είναι έντονες στις περιπτώσεις του Cr και Ni, ενώ διαφοροποιήσεις παρουσιάζονται στον Pb και Hg. Ανεπαίσθητες διαφορές υπάρχουν στα στοιχεία Ca και Co, ιδιαίτερα μεταξύ του εδάφους της Κοιλιάδας και της ιπτάμενης τέφρας του Αγίου Δημητρίου. Οι διαφοροποιήσεις των εδαφών οφείλονται στο μητρικό πέτρωμα γένεσης, που στην περίπτωση του εδάφους της Αναρράχης είναι μεταμορφωμένα πετρώματα, ενώ στην Κοιλιάδα το μητρικό πέτρωμα είναι υπερβασικό. Η τέφρα έχει μεγαλύτερες περιεκτικότητες στα στοιχεία, γιατί συμπυκνώνει τα στοιχεία μέσα οργανικό της πλέγμα, όταν υπόγεια ύδατα εμπλουτισμένα με στοιχεία από τα γύρω πετρώματα διαπερνούν τον λιγνιτικό όγκο.

5.3. Εδαφολογικά στοιχεία

Τα εδαφολογικά στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.1. Το pH του εδάφους της Αναρράχης είναι όξινο, 5.8, ενώ αυτό της Κοιλιάδας ελαφρώς αλκαλικό, 7.4. Δεδομένου ότι το έδαφος της Κοιλιάδας έχει μεγαλύτερο αργιλικό κλάσμα από αυτό της Αναρράχης 39% έναντι 11%, εξηγείται η μεγαλύτερη υγρασία 4.5% έναντι 0.7% και η μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα που είναι 31 meq/100 gr στο έδαφος της Κοιλιάδας και 4.7 meq/100 gr στο έδαφος της Αναρράχης. Τα υπόλοιπα στοιχεία εξηγούνται με βάση τις ορυκτολογικές διαφορές των εδαφών.

5.4. Έκπλυση

Στους Πίνακες 5.4.1, 5.4.2 έως και 5.4.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εκπλύματα. Επίσης στα Διαγράμματα 5.4.1 έως και 5.4.21 είναι οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε συνάρτηση του χρόνου έκπλυσης.

5.5. Διαδοχικές εκχυλίσσεις

Στους Πίνακες 5.5.1 έως 5.5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων για τον προσδιορισμό Pb, Zn, Ni, Cr, Mn, που δεσμεύονται σε διάφορες μορφές στα εδάφη, στον τροφοδότη λιγνίτη και στην ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου.

Πίνακας 5.2.1 Η χημική ανάλυση των εδαφών και της ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Απώλ. πύρωσης
Έδαφος Κοιλάδας	50.27	0.5	13.04	5.29	8.40	3.65	0.15	2.05	-	-	0.54	15.29
Έδαφος Αναρράχης	67.38	0.5	12.28	5.15	2.38	2.0	0.12	1.69	-	-	1.35	7.01
Ιπτ. Τέφρα Αγ. Δημητρίου	33.10	-	14.80	5.88	34.40	4.90	-	0.95	3.05	0.70	0.32	2.45

Πίνακας 5.2.2 .Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων που προκύπτουν από την ολική διαλυτοποίηση των εδαφών και της ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου στην παρούσα εργασία.

	Cu ppm	Cr Ppm	Co ppm	Ni ppm	Zn ppm	Pb ppm	Hg ppb
Εδαφος Αναρράχης	20.7	64.4	30.9	56.4	54.8	33.7	31.5
Εδαφος Κοιλάδας	35.0	154.8	45.4	196.1	112.4	58.4	69.8
Ιπτάμενη τέφρα Αγίου Δημητρίου	36.4	246.5	54.9	332.3	68.7	81.4	89.9

Πίνακας 5.4.1. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ppb ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΝΑΡΡΑΧΗΣ

Έκπλυμα	Χρόνος h	Υδατοπερατότητα cm/h	pH	Ηλ.Αγ. mS/cm	Cu ppb	Cr ppb	Co ppb	Ni ppb	Zn ppb	Pb ppb	Hg ppb
1 ₁	3.6	4.25	5.2	1.501	110	18.71	21.11	232.6	430.3	8.944	1.22
1 ₂	7.5	3.92	6.3	0.19	104.3	420.5	9.695	253	216.5	21.64	0
1 ₃	12.7	2.94	6.5	0.114	164.3	185.8	10.49	145.8	204.4	55.98	6.8
1 ₄	17.3	3.32	6.6	0.095	131.8	57.06	8.068	96.11	239.8	30.64	3.32
1 ₅	22.5	2.94	6.7	0.076	149.9	54.36	8.823	164.9	222.3	35.84	9.59
1 ₆	28.4	2.59	6.8	0.0665	103.3	39.75	5.015	59.92	188.7	26.28	8.87
1 ₇	35.1	2.28	6.9	0.076	63.71	36.27	4.765	92.27	152	22.34	6.23
Ολική περιεκτικότητα					20730	64390	30900	56420	54830	33720	31.540

Πίνακας 5.4.2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ppb ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ 95% ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΝΑΡΡΑΧΗΣ ΚΑΙ 5% ΠΙΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΤΟΥ Α.Η.Σ. ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Έκπλυμα	Χρόνος h	Υδατοπερατότητα cm/h	pH	Ηλ.Αγ. mS/cm	Cu ppb	Cr ppb	Co ppb	Ni ppb	Zn ppb	Pb ppb	Hg ppb
2 ₁	1.9	8.05	12.4	7.553	862.8	1447	45.43	1032	289.2	<1	6.56
2 ₂	3.4	10.19	12.4	7.059	1003	1301	65.64	764.2	280.6	8.904	8.63
2 ₃	4.9	10.19	12.5	6.403	898.5	1181	55.46	581.2	148.9	<1	8.43
2 ₄	6.3	10.91	12.3	6.242	809.5	1129	36	527.7	226.8	5.767	6.86
2 ₅	7.7	10.91	12.3	6.308	527.6	1017	27.88	269	199.1	8.063	6.79
2 ₆	9.1	10.91	12.3	6.65	566.3	602.5	30.86	267.1	176	8.703	10.76
2 ₇	10.6	10.19	12.3	6.489	505.1	420	26.41	268.2	199	10.03	6.41
Ολική περιεκτικότητα μίγματος					21510	73490	32100	70220	55520	36100	34.460

Πίνακας 5.4.3. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ppb ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ 80% ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΝΑΡΡΑΧΗΣ ΚΑΙ 20% ΠΙΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ Α.Η.Σ. ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Έκπλυμα	Χρόνος h	Υδατοπερατοτητα cm/h	pH	Ηλ.Αγ. mS/cm	Cu ppb	Cr ppb	Co ppb	Ni ppb	Zn ppb	Pb ppb	Hg ppb
3 ₁	8.7	1.76	12.4	9.59	677.3	1559	89.84	1379	430.7	26.24	5.94
3 ₂	18.9	1.5	12.5	9.358	823.2	1559	50.89	569.4	486.5	32.82	10.16
3 ₃	30.7	1.3	12.4	8.93	629.8	1474	40.92	476.5	575.9	6.624	2.99
3 ₄	43.1	1.23	12.4	8.36	448.6	1443	29.37	578.5	263.3	20.33	4.72
3 ₅	56.7	1.12	12.3	7.743	364.5	1292	23.47	468.9	285.8	37.27	7.11
3 ₆	72	1	12.3	7.125	616.9	499.5	44.13	912.6	366	551	2.2
3 ₇	88.2	0.94	12.3	5.7	175.4	158	25.48	286.4	314.1	52.47	2.03
Ολική περιεκτικότητα μίγματος					23870	100810	35190	111610	57340	43260	43.220

Πίνακας 5.4.4. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ppb ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΟΙΛΑΔΑΣ

Έκπλυμα	Χρόνος h	Υδατοπερατότητα cm/h	pH	Ηλ.Αγ. mS/cm	Cu ppb	Cr ppb	Co ppb	Ni ppb	Zn ppb	Pb ppb	Hg ppb
1 ₁	6.3	2.43	6.5	6.745	103.8	230	18.75	146.6	247	9.019	1.164
1 ₂	14.5	1.86	7.4	1.183	242.6	480	14.70	264.7	404	61.19	0.814
1 ₃	26	1.33	7.5	0.6	164.3	0.0	7.304	124.8	170	10.83	0.238
1 ₄	42	0.96	7.3	0.437	142.6	0.0	5.759	129	295	29.91	2.376
1 ₅	61.7	0.77	7.1	0.382	139	0.0	7.247	141	299	10.50	2.2
1 ₆	85.2	0.65	7.5	0.39	117.4	0.0	9.066	150.7	215	11.52	2.492
1 ₇	113.5	0.54	7.5	0.466	132.8	0.0	6.859	140.1	383	16.51	1.1
Ολική περιεκτικότητα					35010	154810	45420	196100	112420	58400	69.850

Πίνακας 5.4.5. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ppb ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ 95% ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΝΑΡΡΑΧΗΣ ΚΑΙ 5% ΠΙΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ Α.Η.Σ. ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Έκπλυμα	Χρόνος H	Υδατοπερατότητα cm/h	pH	Ηλ.Αγ. mS/cm	Cu ppb	Cr ppb	Co ppb	Ni ppb	Zn ppb	Pb ppb	Hg ppb
2 ₁	6.8	2.25	9.6	4.294	461.2	11880	12.54	473.4	353	19.35	1.2
2 ₂	13.9	2.15	9.6	2.641	644.8	12160	17.92	775.3	431	16.69	0.616
2 ₃	21.1	2.12	9.4	2.375	806.5	4964	20.32	1698	502	6.380	1.152
2 ₄	28.7	2.01	9.4	2.166	829.6	2602	21.46	1855	1151	13.81	1.136
2 ₅	36.7	1.91	9.2	2.043	825.4	1061	20.44	1879	265	1.362	3.867
2 ₆	44.4	1.98	9.3	2.014	752.6	572	19.64	1712	264	3.731	2.036
2 ₇	52.4	1.91	9.4	1.94	800	340	21.33	2063	263	0	1.864
Ολική περιεκτικότητα μίγματος					35070	159390	45900	202910	110230	59170	70.860

Πίνακας 5.4.6. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ppb ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ 80% ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΟΙΛΑΔΑΣ ΚΑΙ 20% ΠΙΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ Α.Η.Σ. ΑΓΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Έκπλυμα	Χρόνος H	Υδατοπερατότητα cm/h	pH	Ηλ.Αγ. mS/cm	Cu ppb	Cr ppb	Co ppb	Ni ppb	Zn ppb	Pb ppb	Hg ppb
3 ₁	64	0.24	11	4.58	862.6	1585	89.76	2376	174	79.80	3.8
3 ₂	84	0.18	10.9	3.107	697.1	712	152	3307	218	65.97	3
Ολική περιεκτικότητα μίγματος					35300	173100	47330	223350	103680	63000	73.870

Πίνακας 5.5.3. Διαδοχικές εκχυλίσσεις τροφοδότη λιγνίτη του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου για τον προσδιορισμό του τρόπου δέσμευσης των βαρέων και τοξικών μετάλλων

Μορφή δέσμευσης	Συγκεντρώσεις στοιχείων (ppm)						
	Cr	Ni	Mn	Pb	Zn	Co	Cd
Εναλλακτικά	<1	<0.4	3.2	<0.8	0.0	<0.4	<0.1
Προσρόφηση σε CaO ή σε ανθρακικά άλατα	<2	3.9	64	<1.5	1.2	<1	<0.2
Προσρόφηση σε MnO ή/και FeO	1.9	6.5	57.3	<0.8	1.3	1	<0.1
Χηλική σε οργανικές ενώσεις	24	37	54.1	<1.5	3.6	2.1	<0.2
Υπολειμματικά	40	58	17.1	1.3	3.6	1.3	<0.2
Σύνολο	65.9	105.4	195.7	1.3	9.7	4.4	

Πίνακας 5.5.4. Διαδοχικές εκχυλίσσεις ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου για τον προσδιορισμό του τρόπου δέσμευσης των βαρέων και τοξικών μετάλλων.

Μορφή δέσμευσης	Συγκεντρώσεις στοιχείων (ppm)						
	Cr	Ni	Mn	Pb	Zn	Co	Cd
Εναλλακτικά	<1	<0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.4	<0.1
Προσρόφηση σε CaO ή σε ανθρακικά άλατα	115	104	212.4	1.5	23.5	7	<0.2
Προσρόφηση MnO ή/και FeO	17	36.5	51.5	2.2	6.8	2.7	<0.1
Χηλική σε οργανικές ενώσεις	9	22.1	6.4	<1.5	1.2	0.9	<0.2
Υπολειμματικά	172	350	200	11.6	33.4	15.9	<0.2
Σύνολο	313	512.6	470.3	15.3	64.9	26.5	

Πίνακας 5.5.1. Διαδοχικές εκχυλίσσεις στο έδαφος της Αναρράχης για τον προσδιορισμό του τρόπου δέσμευσης των βαρέων και τοξικών μετάλλων.

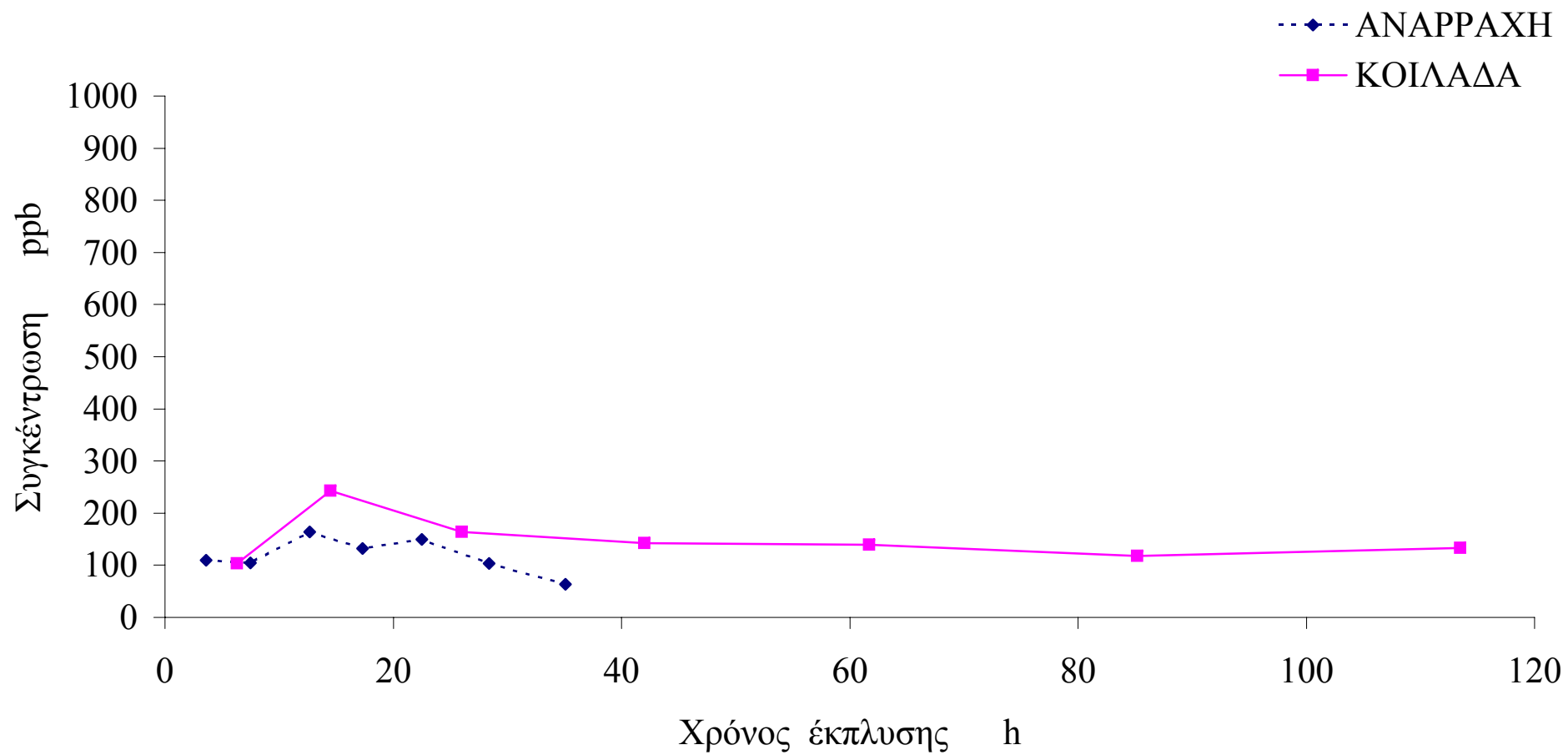
Μορφή δέσμευσης	Συγκεντρώσεις στοιχείων (ppm)						
	Cr	Ni	Mn	Pb	Zn	Co	Cd
Εναλλακτικά	<1	1	21.2	<0.8	0.6	<0.4	<0.1
Προσρόφηση σε ανθρακικά άλατα	<2	1.8	42.1	<1.5	3.2	<1	<0.2
Προσρόφηση σε MnO ή/και FeO	<1.5	3.9	64.5	3.1	4.2	5.8	<0.1
Χηλική σε οργανικές ενώσεις	<1.5	1.1	38.1	<1.5	1.2	0.9	<0.2
Υπολειμματικά	21	14.2	87.5	7.5	26.5	3	<0.2
Σύνολο	21	22	253.4	10.6	35.7	9.7	

Πίνακας 5.5.2. Διαδοχικές εκχυλίσσεις εδάφους της Κοιλάδας για τον προσδιορισμό του τρόπου δέσμευσης των βαρέων και τοξικών μετάλλων.

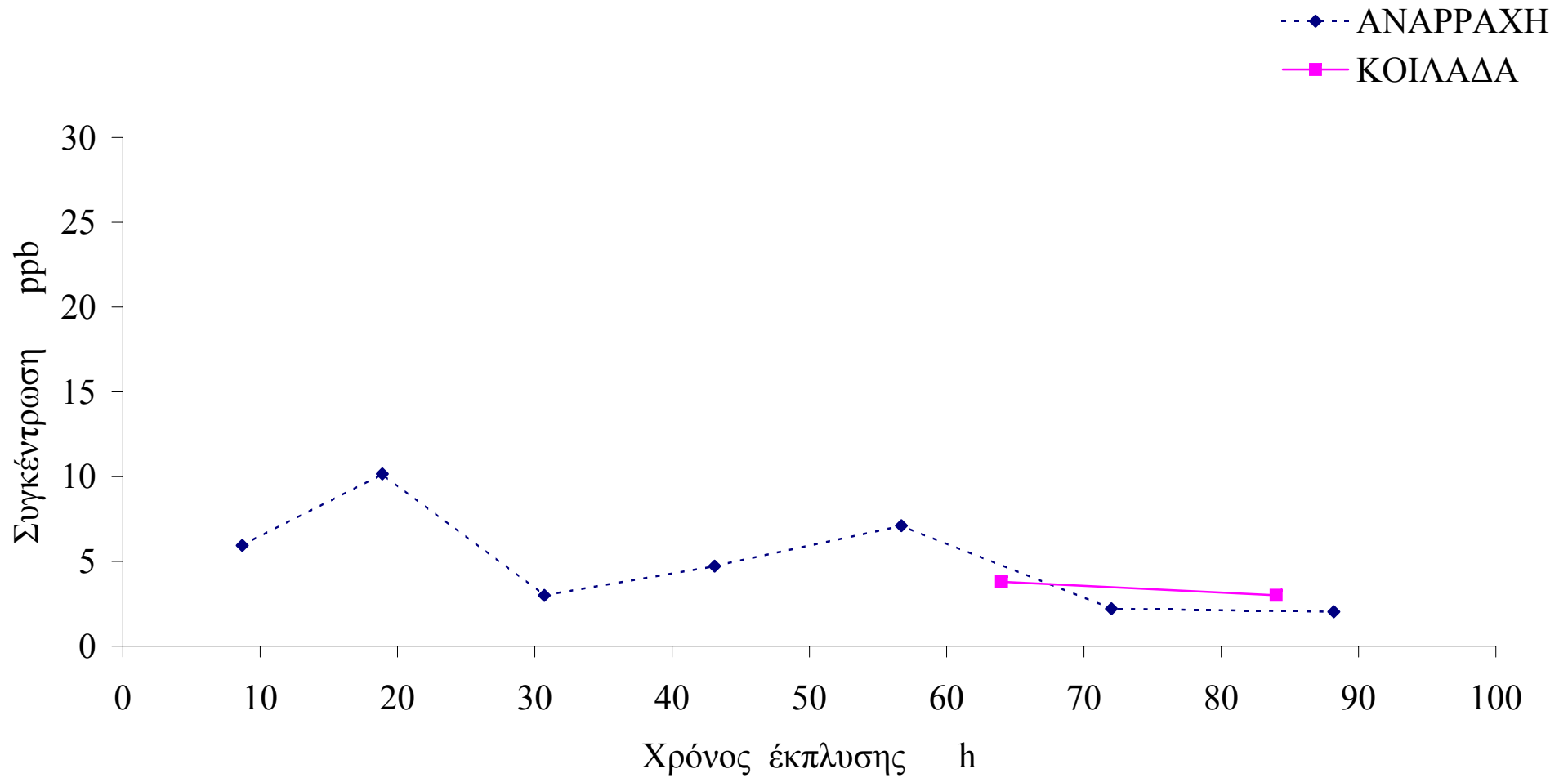
Μορφή δέσμευσης	Συγκεντρώσεις στοιχείων (ppm)						
	Cr	Ni	Mn	Pb	Zn	Co	Cd
Εναλλακτικά	<1	<0.4	<0.2	<0.8	<0.1	<0.4	<0.1
Προσρόφηση σε ανθρακικά άλατα	<2	3.4	75.6	<1.5	1.8	<1	<0.2
Προσρόφηση σε MnO ή/και FeO	<1.5	7.7	310	2.1	1.9	3.5	<0.1
Χηλική σε οργανικές ενώσεις	5	6.4	45.9	<1.5	0.2	0.9	<0.2
Υπολειμματικά	105	116	365	18.5	82.4	12.6	<0.2
Σύνολο	110	133.5	796.5	20.6	86.3	17	

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cu ΣΤΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ

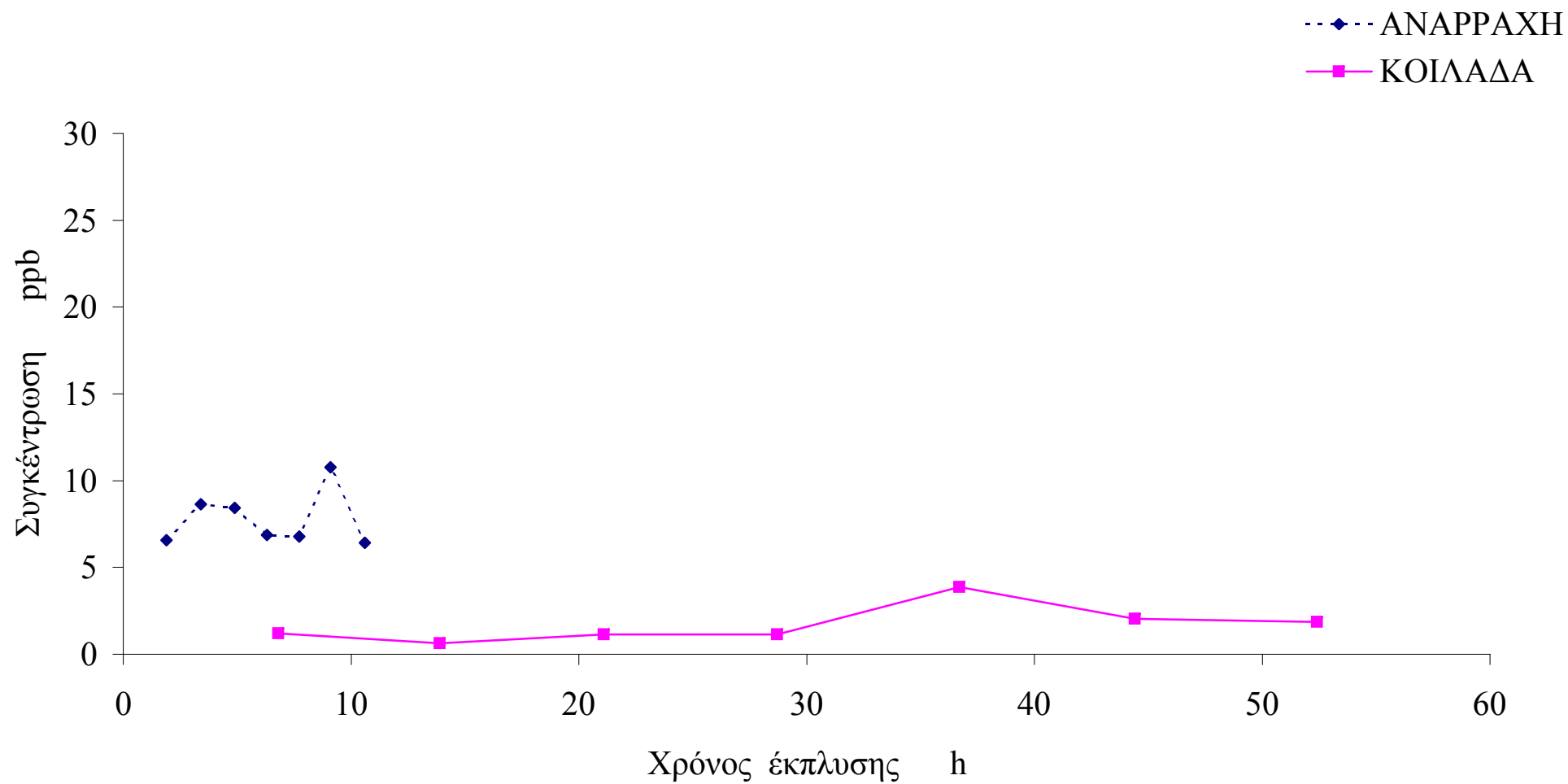
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4.1 .ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Cu ΣΤΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ
ΕΔΑΦΩΝ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4.21. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Hg ΣΤΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ
ΕΔΑΦΩΝ ΜΕ 20% ΣΕ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4.14. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Hg ΣΤΑ ΕΚΠΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΔΑΦΩΝ
ΜΕ 5% ΣΕ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ



Πίνακας 5.3.1. Εδαφολογικά χαρακτηριστικά.

	ΑΝΑΡΡΑΧΗ	ΚΟΙΛΑΔΑ
pH	5.8	7.4
Υγρασία (%)	0.67	4.46
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mmhos/cm)	0.185	0.885
Ολικός C (%)	1.06	2.55
Οργανικός C (%)	1.06	0.47
Ανόργανος C (%)	-	2.08
CaCO ₃ (%)	-	17.34
Ελεύθερα οξείδια σιδήρου στα εδάφη (%)	1.0	1.8
Ελεύθερα οξείδια σιδήρου στο αργιλικό κλάσμα (%)	0.4	1.1
Άμμος (%)	63	33
Ιλύς (%)	26	28
Άργιλος (%)	11	39
Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (meq/100 gr)	4.7	31
Κατάταξη εδαφών	SL Αμμοπηλώδες	CL Αργιλοπηλώδες

Πίνακας.... .Εδαφολογικά χαρακτηριστικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΕΡΜΗΝΕΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Ερμηνεία αποτελεσμάτων

Συνεχείς υδατικές εκχυλίσσεις

Έδαφος Αναρράχης

Το υδατικό εκχύλισμα του έδαφους της Αναρράχης σε σχέση με την πρόσμειξη 5% και 20% ιπτάμενης τέφρας από τον Α.Η.Σ. σταθμό Αγίου Δημητρίου δείχνει ότι οι προσμείξεις αυξάνουν το pH του υδατικού εκχυλίσματος, που κυμαίνεται από 5.2 έως 6.9 στο 12.3 έως 12.4. Επιπρόσθετα, η προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας αυξάνει την υδατοπερατότητα από περίπου 3 cm/h σε 10 cm/h, ενώ περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε ιπτάμενη τέφρα, 20%, ελαττώνει την περατότητα στο ήμισυ της αρχικής. Η εξήγηση του φαινομένου πρέπει να αποδοθεί στην περιεκτικότητα σε CaO (Πιν. 5.1.1 και 5.3.1) της τέφρας. Μικρή ποσότητα πορτλαντίτη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ θρομβώνει τα κολλοειδή της αργίλου αυξάνοντας την περατότητα, ενώ μεγαλύτερες περιεκτικότητες πορτλαντίτη πιθανόν να φράζουν το πορώδες. Τέλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα που κυμαίνεται από 0.1-1 mS/cm στα υδατικά εκχυλίσματα του εδάφους αυξάνεται με την πρόσμειξη 5% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος, κυμαινόμενη από 6.2 mS/cm έως 7.5 mS/cm, ενώ με την πρόσμειξη 20% ιπτάμενης τέφρας η αγωγιμότητα του υδατικού εκχυλίσματος παραμένει σχεδόν στα ίδια επίπεδα από 5.7 mS/cm ως 9.6 mS/cm.

Πίνακας 6.1. Ποιοτική κατάταξη νερών για άρδευση.

Κίνδυνος αλατότητας εδαφών	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Ουδείς	<250 $\mu\text{mhos/cm}$ ή $\mu\text{S/cm}$
Μέτριος	250-750 $\mu\text{mhos/cm}$ ή $\mu\text{S/cm}$
Σχετικά υψηλός	750-2250 $\mu\text{mhos/cm}$ ή $\mu\text{S/cm}$
Υψηλός	2250-4000 $\mu\text{mhos/cm}$ ή $\mu\text{S/cm}$
Πολύ υψηλός	>4000 $\mu\text{mhos/cm}$ ή $\mu\text{S/cm}$

Οι συγκεντρώσεις του Cu, Cr, Co, Ni, Zn, Pb και Hg στα υδατικά εκχυλίσματα παρουσιάζουν μια αύξηση ανάλογη με την αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε τέφρα. Η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Cu που κυμαίνεται από 63.7 ppb (σχετική αβεβαιότητα μετρήσεων <5%) (έκπλυμα 1₇, Πίν. 5.4.1) έως 164.3 ppb (έκπλυμα 1₃, Πίν. 5.4.1) αυξάνει με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας, με όριο διακύμανσης από 505 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.2) έως τα 1003 ppb (έκπλυμα 2₂, Πίν. 5.4.2), ενώ με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας τα όρια διακύμανσης ελαττώνονται από 175.4 ppb (έκπλυμα 3₇, Πίν. 5.4.3) έως 823 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.3). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι περιεκτικότητες αυτές είναι πολύ μικρές και δεν έχουν καμιά περιβαλλοντική επίδραση γιατί είναι κατώτερες από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια

που κυμαίνονται από 2000 έως 10000 ppb (Πίν. 6.2). Επίσης, άξιο προσοχής είναι ότι ο υδατοδιαλυτός Cu ανέρχεται στο 4.7% της ολικής περιεκτικότητας.

Πίνακας 6.2. Τα όρια των συγκεντρώσεων των τοξικών και βαρέων μετάλλων σε υδατικά εκπλύματα (1:10) όπως ορίστηκαν από τις οδηγίες της Ε.Ε. (1994).

Στοιχείο	Υδατικά εκπλύματα Ppb	Στοιχείο	mg/kg/έδαφος με pH μεταξύ 6-7
Pb	400-2000	Pb	50-300
Ni	400-2000	Ni*	30-75
Cu	2000-10000	Cu*	50-140
Cr	100-500	Cr	Δεν καθορίστηκε
Zn	2000-10000	Zn*	150-300
Cd	100-500	Cd*	1-3
Hg	20-100	Hg	1-1.5
As	200-1000	As	Δεν καθορίστηκε

* Για pH>7 οι συγκεντρώσεις διπλασιάζονται.

Η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Cr που κυμαίνεται στο έδαφος από 18.7 ppb (έκπλυμα 1₁, Πίν. 5.4.1) έως 420 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.1), με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας κυμαίνεται από 420 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.2) έως 1447 ppb (έκπλυμα 2₁, Πίν. 5.4.2) και με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας κυμαίνεται από 158 ppb (έκπλυμα 3₇, Πίν. 5.4.3) ως τα 1559 ppb (έκπλυμα 3₁, 3₂, Πίν. 5.4.3). Οι τιμές του υδατοδιαλυτού Cu είναι υψηλότερες των ανώτερων επιτρεπτών ορίων τοξικότητας των υδατικών εκχυλισμάτων, τα οποία είναι 100-500 ppb (Πίν. 6.2). Αξίζει να σημειωθεί ότι το υδατοδιαλυτό Cr είναι λιγότερο του 1.5% της ολικής συγκέντρωσης. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην παρούσα εργασία η αναλογία στερεού:υγρού είναι 1:1 ενώ τα όρια τοξικότητας αναφέρονται σε αναλογίες 1:10. Οι επιπτώσεις του Cr στον ανθρώπινο οργανισμό δεν έχουν πιστοποιηθεί (Chang, 1996).

Η περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος του εδάφους της Αναρράχης σε Co κυμαίνεται από περίπου 4.8 ppb (έκπλυμα 1₇, Πίν. 5.4.1) στα 21.1 ppb (έκπλυμα 1₁, Πίν. 5.4.1). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας οι τιμές αυξάνουν από 26.4 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.2) έως 65.6 ppb (έκπλυμα 2₂, Πίν. 5.4.2) και με την προσθήκη τετραπλάσιας ποσότητας ιπτάμενης τέφρας η συγκέντρωση του Co στο υδατικό διάλυμα κυμαίνεται μεταξύ 23.4 ppb (έκπλυμα 3₅, Πίν. 5.4.3) και 89.8 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.3). Η τελευταία τιμή μπορεί να θεωρηθεί ως συμπτωματικά υψηλή τιμή, διότι η αμέσως επόμενη υψηλότερη τιμή είναι κατά περίπου 30 ppb μικρότερη. Ουσιαστικά, η προσθήκη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ιπτάμενης τέφρας δεν είχε την αναμενόμενη αύξηση του διαλυτού Co στο υδατικό εκχύλισμα του εδάφους. Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια στα υδατικά εκχυλίσματα δεν έχουν προσδιοριστεί και επομένως η

περιβαλλοντική επίπτωση είναι άγνωστη (Πιν. 6.2). Επίσης, παρατηρείται ότι το πολύ 0.25% του ολικού Co είναι διαλυτό.

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Ni στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνεται από 59.9 ppb (έκπλυμα 1₆, Πιν. 5.4.1) έως 253.0 ppb (έκπλυμα 1₂, Πιν. 5.4.1). Εμπλουτισμός του εδάφους με 5% ιπτάμενη τέφρα αυξάνει τα όρια του υδατοδιαλυτού Ni στο εδαφικό νερό που κυμαίνονται από 267.1 ppb (έκπλυμα 2₆, Πιν. 5.4.2) έως 1032 ppb (έκπλυμα 2₁, Πιν. 5.4.2). Τετραπλασιάζοντας την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Ni αυξάνεται ελάχιστα κυμαινόμενη από 286.4 ppb (έκπλυμα 3₇, Πιν. 5.4.3) έως 1379 ppb (έκπλυμα 3₁, Πιν. 5.4.3). Η τιμή των 1379 ppb θα πρέπει να θεωρηθεί και εδώ πολύ ακραία, διότι είναι η μοναδική τιμή που περνά τα 1000 ppb. Βεβαίως η τιμή των 1379 ppb είναι πολύ κατώτερη από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια Ni, που κυμαίνονται από 400-2000 ppb (Πιν. 6.2). Άξιο παρατήρησης είναι ότι το υδατοδιαλυτό Ni είναι το πολύ 1.2% του ολικού Ni.

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Zn στο έδαφος κυμαίνεται από 152 ppb (έκπλυμα 1₇, Πιν. 5.4.1) έως 430 ppb (έκπλυμα 1₁, Πιν. 5.4.1). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας του Αγίου Δημητρίου η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Zn κυμαίνεται σε μικρότερα όρια δηλαδή από 148.9 ppb (έκπλυμα 2₃, Πιν. 5.4.2) έως 289.2 ppb (έκπλυμα 2₁, Πιν. 5.4.2). Με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Zn κυμαίνεται σε ακόμα μικρότερα όρια δηλαδή από 285.8 ppb (έκπλυμα 3₅, Πιν. 5.4.3) έως 578.5 ppb (έκπλυμα 3₃, Πιν. 5.4.3). Εδώ παρατηρείται ότι η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας αύξησε πάρα πολύ λίγο την υδατοδιαλυτότητα του Zn, δηλαδή το 0.78% του ολικού Zn ήταν υδατοδιαλυτό. Στην περίπτωση εκχύλισης του εδάφους με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας το ποσοστό ανέβηκε στο 1%. Όλες οι υδατοδιαλυτές ποσότητες του Zn βρίσκονται κάτω από τα επιτρεπτά όρια των 2000-10000 ppb (Πιν. 6.2).

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Pb στο έδαφος κυμαίνεται από 8.9 ppb (έκπλυμα 1₁, Πιν. 5.4.1) έως 56 ppb (έκπλυμα 1₃, Πιν. 5.4.1). Μετά την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Pb ελαττώνεται δραστικά σε όρια που κυμαίνονται από <1 ppb (έκπλυμα 2₃, Πιν. 5.4.2) έως 10 ppb (έκπλυμα 2₇, Πιν. 5.4.2). Με προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Pb κυμαίνεται από 6.6 ppb (έκπλυμα 3₃, Πιν. 5.4.3) έως 52.5 ppb (έκπλυμα 3₇, Πιν. 5.4.3), που ουσιαστικά είναι και τα όρια του υδατοδιαλυτού Pb του καλλιεργούμενου εδάφους χωρίς την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας. Η τιμή των 551 ppb θεωρείται εξαιρετικά υψηλή σε σχέση με αυτές που προσδιορίστηκαν στα υπόλοιπα έξι εκπλύματα. Όλες οι υδατοδιαλυτές ποσότητες Pb που προσδιορίστηκαν στα εκπλύματα είναι κατώτερες των ορίων των 400-2000 ppb (Πιν. 6.2). Άξιο προσοχής και εδώ είναι το γεγονός ότι ο υδατοδιαλυτός Pb που μετρήθηκε στα εκπλύματα δεν ξεπέρασε το 0.17% της ολικής συγκέντρωσης. Δηλαδή, το 99.83% της περιεκτικότητας του Pb στο έδαφος της Αναρράχης, άσχετα της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας, είναι δυσδιάλυτο.

Τέλος, η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Hg στο έδαφος κυμαίνεται από 0 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.1) έως 9.6 ppb (έκπλυμα 1₅, Πίν. 5.4.1). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας από τον Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Hg κυμαίνεται από 6.4 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.2) έως 10.8 ppb (έκπλυμα 2₆, Πίν. 5.4.2), ενώ με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος τα όρια του υδατοδιαλυτού Hg κυμαίνονται από 2.2 ppb (έκπλυμα 3₆, Πίν. 5.7.3) έως 10.2 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.7.3). Ουσιαστικά, η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος της Αναρράχης δέν αύξησε την περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Hg. Επιπρόσθετα, σε όλα τα εκπλύματα η συγκέντρωση του Hg ήταν πολύ κατώτερη από το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 20-100 ppb (Πίν. 6.2).

Έδαφος Κοιλιάδας

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Cu στο έδαφος κυμαίνεται από 103.8 ppb (έκπλυμα 1₁, Πίν. 5.4.4) έως 242.6 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.4). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου στο έδαφος η συγκέντρωση του Cu στο υδατοδιαλυτό έκπλυμα κυμαίνεται από 461 ppb (έκπλυμα 2₁, Πίν. 5.4.5) έως 829 ppb (έκπλυμα 2₄, Πίν. 5.4.5) και με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ των ορίων 697 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6) και 862 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.6). Η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Cu σε όλα τα υδατικά εκπλύματα ήταν πολύ κατώτερη του ανώτερου επιτρεπτού ορίου, που κυμαίνεται από 2000 έως 10000 ppb (Πίν. 6.2). Όπως και στο έδαφος της Αναρράχης, έτσι και στο έδαφος της Κοιλιάδας ο διαλυτός Cu είναι το 2.5% της ολικής συγκέντρωσης του Cu που απαντάται στα εδάφη.

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Cr στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται από 0 ppb (έκπλυμα 1₃₋₁₇, Πίν. 5.4.4) έως 480 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.4). Η υδατοδιαλυτή συγκέντρωση του Cr στα διαδοχικά εκπλύματα του εδάφους το οποίο έχει αναμειχθεί με 5% ιπτάμενη τέφρα κυμαίνεται από 340 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.5) έως 12160 ppb (έκπλυμα 2₂, Πίν. 5.4.5), ενώ η υδατοδιαλυτή συγκέντρωση του ίδιου στοιχείου στα δύο διαδοχικά εκπλύματα του εδάφους, το οποίο έχει αναμειχθεί με 20% ιπτάμενη τέφρα, κυμαίνεται από 712 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6) έως 1585 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.6). Φαίνεται ότι η προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας αυξάνει την περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Cr ενώ η περαιτέρω αύξηση μειώνει την διαλυτότητα. Η πιθανότερη εξήγηση είναι η επίδραση του pH στο έδαφος, όπου σε pH από 9.2 έως 9.6 μεγιστοποιείται η διαλυτότητα, ενώ σε τιμές του pH που πλησιάζουν το 11 η διαλυτότητα του Cr ελαττώνεται. Οι τιμές του υδατοδιαλυτού Cr είναι ανώτερες του επιτρεπτού ορίου, που είναι τα 100-500 ppb (Πίν. 6.2) στις περιπτώσεις προσθήκης ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, άξιο προσοχής είναι ότι μόνο σε μια περίπτωση το δυσδιάλυτο Cr υπερέβη το 1% του ολικού Cr και έφτασε το 7.6% της ολικής συγκέντρωσης. Η αναλογία στερεού:υγρού στην παρούσα εργασία είναι 1:1 ενώ τα όρια αναφέρονται για αναλογία στερεού:υγρού 1:10. Οι επιπτώσεις του Cr στον ανθρώπινο οργανισμό δεν έχουν πιστοποιηθεί (Chang, 1996).

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Co στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται μεταξύ 5.7 ppb (έκπλυμα 1₄, Πίν. 5.4.4) και 18.7 ppb (έκπλυμα 1₁, Πίν. 5.4.4). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας από τον Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου τα όρια της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Co αυξάνουν ελάχιστα και κυμαίνονται μεταξύ 12.5 ppb (έκπλυμα 2₁, Πίν. 5.4.5) και 21.5 ppb (έκπλυμα 2₄, Πίν. 5.7.5). Η προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας αυξάνει σημαντικά τα όρια της συγκέντρωσης του υδατοδιαλυτού Co, τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 89.8 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.6) και 152 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6). Ανώτατα όρια συγκέντρωσης Co στο πόσιμο νερό δεν έχουν προσδιοριστεί και έτσι είναι άγνωστη η περιβαλλοντική του επίπτωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Co δεν υπερέβει το 0.2% της ολικής συγκέντρωσης, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των εκπλυμάτων του εδάφους της Αναρράχης.

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Ni στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται μεταξύ 124.8 ppb (έκπλυμα 1₃, Πίν. 5.4.4) και 264.7 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.4). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Ni στα εκπλύματα του εδάφους αυξάνεται και κυμαίνεται μεταξύ 473 ppb (έκπλυμα 2₁, Πίν. 5.4.5) και 2063 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.5). Με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Ni στα εκπλύματα του εδάφους αυξάνει κατά τι περισσότερο και κυμαίνεται μεταξύ 2376 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.6) και 3307 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6). Οι συγκεντρώσεις του υδατοδιαλυτού Ni είναι κατώτερες του ανώτατου επιτρεπτού ορίου των 400-2000 ppb (Πίν. 6.2). Η διαλυτότητα του Ni στα υδατικά εκπλύματα δεν υπερέβει το 1.5% της ολικής του συγκέντρωσης.

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Zn στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται μεταξύ 170 ppb (έκπλυμα 1₃, Πίν. 5.4.4) και 404 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.4). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Zn στα εκπλύματα του εδάφους αυξάνεται και κυμαίνεται από 263 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.4.5) έως 1151 ppb (έκπλυμα 2₄, Πίν. 5.4.5). Αυτή η τιμή ίσως θα πρέπει να θεωρηθεί ως υπερβολική, διότι είναι το μοναδικό έκπλυμα που έχει τόσο υψηλή συγκέντρωση. Με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Zn στα εδαφικά εκπλύματα ελαττώνεται με όρια διακύμανσης τα 174 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.6) και τα 218 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6). Αυτές οι τιμές του υδατοδιαλυτού Zn στα εδαφικά εκπλύματα είναι πολύ κατώτερες του ανώτερου επιτρεπτού ορίου, που είναι 2000-10000 ppb (Πίν. 6.2). Επιπρόσθετα, η διαλυτότητα του Zn στο εδαφικό νερό δεν ξεπέρασε το 1% της ολικής συγκέντρωσης.

Η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Pb στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται μεταξύ 9 ppb (έκπλυμα 1₁, Πίν. 5.4.4) και 61.2 ppb (έκπλυμα 1₂, Πίν. 5.4.4). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Pb στα εδαφικά εκπλύματα κυμαίνεται από 0 ppb (έκπλυμα 2₇, Πίν. 5.7.5) έως 19.4 ppb (έκπλυμα 2₁, Πίν. 5.7.5). Δηλαδή, παρατηρείται μια μείωση του υδατοδιαλυτού Pb. Με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Pb στα εδαφικά εκπλύματα κυμαίνεται μεταξύ 66 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6) και 79.8 ppb (έκπλυμα 3₁,

Πίν. 5.4.6). Αυτές οι τιμές του υδατοδιαλυτού Pb στα υδατικά εκπλύματα είναι μικρότερες του 0.13% της ολικής συγκέντρωσης των δειγμάτων, αλλά και των ανώτερων επιτρεπτών ορίων τα οποία κυμαίνονται από 400 έως 2000 ppb (Πίν. 1)

Τέλος, η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Hg στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται μεταξύ 0.2 ppb (έκπλυμα 1₃, Πίν. 5.4.4) και 2.5 ppb (έκπλυμα 1₆, Πίν. 5.4.4). Με την προσθήκη 5% ιπτάμενης τέφρας στο έδαφος η συγκέντρωση του υδατοδιαλυτού Hg στα εκπλύματα του εδάφους αυξάνεται ελάχιστα και κυμαίνεται μεταξύ 0.6 ppb (έκπλυμα 2₂, Πίν. 5.4.5) και 3.9 ppb (έκπλυμα 2₅, Πίν. 5.4.5), ενώ με την προσθήκη 20% ιπτάμενης τέφρας η περιεκτικότητα του υδατοδιαλυτού Hg στα εκπλύματα του εδάφους κυμαίνεται μεταξύ 3 ppb (έκπλυμα 3₂, Πίν. 5.4.6) και 3.8 ppb (έκπλυμα 3₁, Πίν. 5.4.6). Ουσιαστικά, το ανώτατο υδατοδιαλυτό όριο με την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας παραμένει το ίδιο. Αυτές οι τιμές του Hg στα υδατικά εκπλύματα είναι πολύ μικρές σε σχέση με το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 400-2000 ppb (Πίν. 6.2). Η παρατηρούμενη διαλυτότητα του Hg στο νερό είναι πολύ μικρή και συγκεκριμένα είναι το 0.0055% της ολικής περιεκτικότητας που έχουν τα εδάφη.

Με δεδομένη την μικρή διαλυτότητα των στοιχείων Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mn και Co έγινε μια προσπάθεια να μελετηθεί η μορφή δέσμευσης των στοιχείων στα εδάφη, τον τροφοδότη λιγνίτη του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου και την ιπτάμενη τέφρα του Αγίου Δημητρίου. Τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων, βάσει των τεχνικών που περιγράφεται στην μεθοδολογία, παρουσιάζονται σε κυκλικά διαγράμματα στα Σχήματα 6.1 έως 6.6.

Στο όξινο έδαφος της Αναρράχης, με εξαίρεση το στοιχείο Mn, το μεγαλύτερο μέρος των ιχνοστοιχείων βρίσκεται στο υπολειμματικό μέρος, δηλαδή είναι δεσμευμένα στα ορυκτά και στη συνέχεια προσροφημένα ή εγκλωβισμένα στα οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου. Το Cr είναι δεσμευμένο 100% στις δομές των ορυκτών, ο Pb 71% είναι δεσμευμένος στις δομές των ορυκτών και 29% είναι προσροφημένος στα οξείδια του Mn και Fe. Κοντά στο Pb είναι και ο Zn, που το 74.2% είναι δεσμευμένο στα κρυσταλλικά πλέγματα και 11.8% είναι προσροφημένο ή εγκλωβισμένο στα οξείδια του Fe ή/και Mn. Το Co παρουσιάζει μια ιδιομορφία. Το μεγαλύτερο μέρος, 60%, είναι προσροφημένο ή εγκλωβισμένο στα οξείδια του Fe και Mn και 31% είναι υπολειμματικό, δηλαδή δεσμευμένο στα ορυκτά. Το Ni παρουσιάζεται δεσμευμένο στα ορυκτά κατά 64.5%, ενώ περίπου το 18% είναι προσροφημένο στα οξείδια του Mn ή/και Fe. Άξιο παρατήρησης είναι ότι πάνω από 80% των στοιχείων Cr, Ni, Pb, Zn και Co είναι δεσμευμένα είτε στα οξείδια του Fe ή/και Mn είτε στα ορυκτά και χρειάζονται ισχυρές συγκεντρώσεις οξέων για να απελευθερωθούν. Τέλος ένα άλλο μέρος των στοιχείων Ni, Pb, Zn και Co είναι δεσμευμένο υπό την μορφή χηλικών ενώσεων και μόνο μια δραστική ορυκτοποίηση της οργανικής ουσίας με την επίδραση βακτηρίων μπορεί να τα απελευθερώσει στο οικοσύστημα, χωρίς κατ' ανάγκη να σημαίνει ότι θα είναι άμεσα υδατοδιαλυτά. Καθίσταται φανερό ότι το έδαφος της Αναρράχης, αν και όξινο (pH=5.8), δεν μπορεί να έχει μεγάλες περιεκτικότητες υδατοδιαλυτών στοιχείων.

Στο αλκαλικό έδαφος της Κοιλιάδας, με εξαίρεση το στοιχείο Mn, πολύ μεγάλο μέρος των στοιχείων Cu, Ni, Pb, Zn και Co βρίσκεται στο υπολειμματικό μέρος του δείγματος, δηλαδή είναι κατ' αρχήν δεσμευμένο στα ορυκτά και κατα δευτερευόντος προσροφημένο ή εγκλωβισμένο στα οξείδια του Fe ή/και Mn. Το Cr είναι δεσμευμένο κατά 96% στα ορυκτά, ο Pb κατά 90%, ο Zn κατά 96%, το Ni κατά 87% και το Co κατά 74%.

Προσροφημένο ή εγκλωβισμένο στα οξείδια του Fe ή/και Mn είναι το 21% του Co, το 10% του Pb, το 5.8% του Ni και το 2.2% του Zn. Συμπερασματικά, πάνω από 90% των Cr, Ni, Pb, Zn και Co είναι διαλυτό μόνο με ισχυρότατα οξέα pH<2, που σημαίνει ότι και οι ρίζες του φυτού που εκλύουν CO₂ στο έδαφος είναι αδύνατο να διαλυτοποιήσει δεδομένου ότι το pH του H₂CO₃ στο έδαφος είναι 4.5. Επιπρόσθετα, με χηλική μορφή βρίσκεται το 4.5% το Cr, το 5% του Ni και Co και το 0.2% του Zn, ενώ με ανθρακική μορφή ή προσροφημένα σε ανθρακικά άλατα βρίσκεται περίπου το 2% του Ni και Zn. Δεδομένου ότι το έδαφος της Κοιλιάδας είναι αλκαλικό, pH=7.4, είναι λογικό οι υδατοδιαλυτές συγκεντρώσεις των στοιχείων Cr, Ni, Co, Pb, Zn και Cu να είναι πάρα πολύ μικρές, κάτω του ορίου τοξικότητας.

Οι διαδοχικές εκχυλίσσεις της ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάμιξη των εδαφών, έδωσαν τα εξής αποτελέσματα που σχετίζονται με τον τρόπο δέσμευσης των στοιχείων Cr, Ni, Mn, Pb, Zn και Co. Δεσμευμένα στα ορυκτά (υπολειμματική μορφή δέσμευσης) είναι το 76% του Pb, το 68% του Ni, το 60% του Co, το 55% του Cr και το 52% του Zn. Προσροφημένο στο CaO είναι το 37% του Cr, το 36% του Zn, το 26% του Co, το 20% του Ni και το 10% του Pb. Τέλος, προσροφημένο ή εγκλωβισμένο στα οξείδια του Fe ή/και Mn είναι το 14% του Pb, το 10% του Zn και το 10% του Co, το 7% του Ni και το 5% του Cr.

Παρατηρείται ότι στις αλκαλικές τέφρες που είναι πλούσιες σε CaO τα στοιχεία Cr^{6+} , Ni, Pb, Zn, Co, ακόμα και το Mn να προσροφούνται κατά προτίμηση στα οξείδια του Ca παρά στα οξείδια του Fe ή/και Mn όπως είναι στην περίπτωση των εδαφών Αναρράχης και Κοιλιάδας. Έτσι, τα στοιχεία αυτά, λόγω του υψηλού pH της ιπτάμενης τέφρας, δείχνουν μια πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό που δύσκολα υπερβαίνει το 4% της ολικής τους συγκέντρωσης. Αποτέλεσμα είναι η μηδαμινή επίδραση της προσθήκης ιπτάμενης τέφρας στα εδάφη, όσον αφορά στις υδατοδιαλυτές μορφές των προσροφηθέντων στοιχείων.

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι η ολική συγκέντρωση των βαρέων και τοξικών μετάλλων τόσο στα καλλιεργούμενα εδάφη όσο και στην ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου είναι κατώτερες από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια που απαντώνται στα καλλιεργούμενα εδάφη (Πιν. 6.3 και Πιν. 6.4).

Πίνακας 6.3. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων και τοξικών μετάλλων στα εδάφη.

Στοιχεία	Ευρωπαϊκή επιτροπή Όρια επιφυλακής* mg/kg ξηρού εδάφους	Ευρωπαϊκή επιτροπή Όρια λήψης μέτρων mg/kg ξηρού εδάφους	Βρετανικά όρια** mg/kg ξηρού εδάφους
Pb	30-100	100-400 ⁽¹⁾	500-2000
Ni	35-85	95 ⁽²⁾	
Cu	36-200	60 ⁽²⁾	
Cr	50-130	75-100 ⁽¹⁾	600-1000
Zn	100-200	170 ⁽²⁾	
Hg			1-20
Cd	0.4-2	3-8 ⁽¹⁾	3-15
As			10-40
V			
Mo			

* de Vries and Baker (1996)

** Interdepartment Committee on the Redevelopment of Contaminated Land

⁽¹⁾ Kabata-Pendias and Pendias (1984), ⁽²⁾ Witter (1992)

Πίνακας 6.4. Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στα εδάφη.

Στοιχείο	Kabata-Pendias and Pendias,	Alloway, 1990
----------	-----------------------------	---------------

	1992	
Ag	-	0.01-8
As	0.07-197	0.1-50
Au	-	0.001-0.02
Cd	0.01-2.53	0.01-2.4
Co	0.1-122	1-40
Cr	1-1100	5-1500
Cu	1-323	2-250
Hg	0.0014-5.8	0.01-0.3
Mn	7-8423	20-10000
Mo	0.2-17	0.2-5
Ni	0.2-450	2-1000
Pb	1.5-286	2-300
Sb	0.05-4	0.05-260
Se	0.005-4	0.01-2
Sn	-	1-200
Tl	-	0.03-10
U	-	0.7-9
V	0.7-500	3-500
W	-	0.5-83
Zn	3-770	10-300

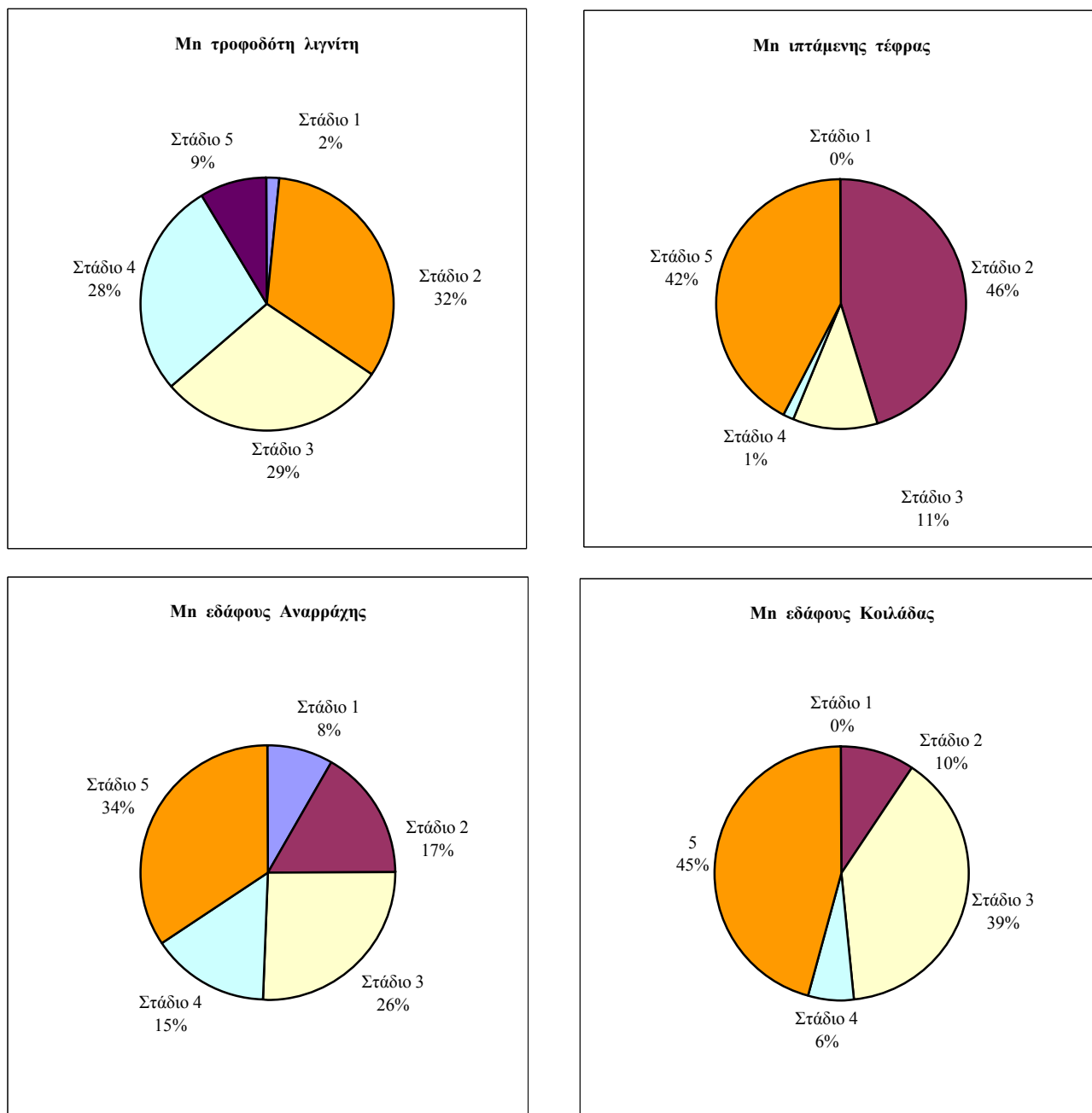
Οι συγκεντρώσεις αναφέρονται σε mg/kg ξηρού εδάφους.

6.2 Συμπεράσματα

1. Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας, πλούσιας σε CaO , σε έδαφος με μικρό ποσοστό αργιλικού κλάσματος προσδίδει στο εκχυλιζόμενο νερό υψηλό pH ($\text{pH} \approx 12$), ενώ η προσθήκη του ίδιου ποσοστού τέφρας σε εδάφη με υψηλό ποσοστό σε άργιλο προσδίδει στο εκχυλιζόμενο νερό pH το οποίο κυμαίνεται από 9.2 έως 11.0. Η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται να συνδυάζεται με την προσρόφηση ή μη του Ca από τα κolloειδή. Στην πρώτη περίπτωση, επειδή δεν υπάρχουν αρκετά κolloειδή, το Ca δεν προσροφάται αλλά παραμένει εν διαλύσει δίνοντας υψηλό pH στο υδατικό διάλυμα λόγω της ύπαρξης $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Στη δεύτερη περίπτωση λόγω της ύπαρξης ποσοστού αργίλου στο έδαφος, το Ca προσροφάται στα κolloειδή ελαττώνοντας το pH σε χαμηλότερα επίπεδα από το $\text{pH}=12$.
2. Προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστό 5% στα καλλιεργούμενα εδάφη εδάφη της Κοιλιάδας και Αναρράχης βελτιώνει την υφή του εδάφους. Προσθήκη ιπτάμενης τέφρας σε ποσοστό 20% στα καλλιεργούμενα εδάφη ελαττώνει την περατότητα του εδάφους.
3. Η ολική συγκέντρωση των στοιχείων Cu , Cr , Co , Ni , Zn , Pb , Hg στα καλλιεργούμενα εδάφη, ιδιαίτερα αυτό της Κοιλιάδας πλησιάζει τις περιεκτικότητες της ιπτάμενης τέφρας του Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου και πιθανόν άλλα καλλιεργούμενα εδάφη των οποίων το μητρικό πέτρωμα γένεσης του εδάφους είναι οφιολιθικό να έχουν περιεκτικότητες των στοιχείων Cr , Ni και Zn υψηλότερες, από αυτές που έχει η ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου.
4. Τα υδατικά εκπλύματα τόσο των καλλιεργουμένων εδαφών, όσο και των εδαφών στα οποία έχει προστεθεί 5% και 20% ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου, παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις των στοιχείων Cu , Co , Ni , Pb , Zn , Hg . Οι συγκεντρώσεις είναι κατώτερες από τα όρια τοξικότητας που προβλέπουν οι περιβαλλοντικές νομοθεσίες που αφορούν τα υδατικά εκχυλίσματα εδαφών. Εξάιρεση αποτελεί το Cr του οποίου οι συγκεντρώσεις στα υδατικά εκπλύματα των μιγμάτων του εδάφους με την τέφρα υπερβαίνουν τα ανώτερα επιτρεπτά όρια. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αναλογία στερεού:υγρού της παρούσας εργασίας είναι 1:1 ενώ τα όρια τοξικότητας αναφέρονται για αναλογίες 1:10.
5. Πειράματα διαδοχικών εκχυλίσεων που καθορίζουν την δέσμευση της φύσης του κάθε στοιχείου αποδεικνύουν ότι η ολική συγκέντρωση ενός τοξικού στοιχείου δεν είναι δείκτης βιοαφομοιωσιμότητας του στοιχείου. Τα πειράματα απέδειξαν ότι ένα μεγάλο ποσοστό της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου που μπορεί να κυμαίνεται από 60% έως 90% της συγκέντρωσης του είναι καθηλωμένο στα κρυσταλλικά πλέγματα και απελευθερώνεται μόνο όταν διαλυτοποιηθεί ο κρύσταλλος με ισχυρότατα οξέα. Ένα δεύτερο μέρος των

βαρέων και τοξικών μετάλλων, επίσης σημαντικό, είναι δεσμευμένο ή προσροφημένο στις ανθρακικές ενώσεις ή στο CaO . Το δεύτερο ισχύει για τις αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες. Έτσι, τα βαρέα μέταλλα και τοξικά στοιχεία σε εδάφη με υψηλό pH είναι μη αφομοιώσιμα από τα φυτά. Επιπρόσθετα, ένα σεβαστό ποσοστό των βαρέων και τοξικών μετάλλων είναι δεσμευμένο στα οξείδια του σιδήρου και πολύ δύσκολα απελευθερώνονται στα εδαφικά διαλύματα.

6. Η συγκέντρωση των στοιχείων Pb, Zn, Mn, Cu, Cr και Co στον τροφοδότη λιγνίτη είναι αρκετά υψηλή στο οργανικό μέρος του καυσίμου. Κατά την διάρκεια της καύσης τα στοιχεία αυτά είτε δημιουργούν άκρως δυσδιάλυτα οξείδια, είτε εγκλωβίζονται στο πυριτικό τήγμα, είτε προσροφώνται στα οξείδια του ασβεστίου που υπεραφθονούν στις αλκαλικές ιπτάμενες τέφρες του Α.Η.Σ. του Αγίου Δημητρίου.
7. Η δέσμευση των βαρέων και τοξικών μετάλλων από τα CaO και FeO πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω. Αυτά τα οξείδια φαίνεται ότι δρουν σαν συλλέκτες ή παγίδες τοξικών στοιχείων.



Σχήμα 6.3. Κυκλικά διαγράμματα κατανομής του Mn στα 5 στάδια της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων των δειγμάτων του τροφοδότη λιγνίτη, της ιπτάμενης τέφρας και των εδαφών.

Στάδιο 1: Εναλλακτικά

Στάδιο 2: Ανθρακική φάση

Στάδιο 3: Φάση οξειδίων του Fe ή/και του Mn

Στάδιο 4: Οργανική φάση

Στάδιο 5: Υπολειμματικά

2

3

Βιβλιογραφία

- Adriano, D. C., Page, A.L., Elseewi, A. A., Chang, A. C. and Straughan, I. (1980). "Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems": a review, *J. Environ. Qual.* 9, 333-344.
- Ainsworth, C. C. and Rai, D. (1987). "Chemical Characterization of Fossil Fuel Wastes", EPRI EA-5321. EPRI, Palo Alto, CA.
- Alloway, B., (1990). "Heavy Metals in Soils", John Wiley & Sons, New York, 339pp.
- Bartlet, R. J. and James, B. R. (1988). "Mobility and bioavailability of chromium in soils", in J. O. Nriagu and E. Nieboer (eds.), "Chromium in the Natural and Human Environments", *Adv in Environ. Sci. and Technol.* 15, 1050-1057.
- Beliles, R. P., 1975. "Metals. In: Toxicology-The Basic Science of Poisons", L. J. Casarett and J. Doull (eds.), Macmillan, New York, p. 454-502.
- Carlson, C. L. and Adriano, D. C. (1993). "Environmental impacts of coal combustion residues", *J. Environ. Qual.* 22: 227-247.
- Chow, W. and Nott, B., 1992. "Electric power industry response to recent emission regulations. In: Electrical Analysis of Coal and Its By-Products". G. Vourvopoulos (ed.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, p. 340-371.
- Chu, T. J., Ruane, R. J. and Krenkel, P. A. (1978). "Characterization and reuse of ash pond effluents in coal-fired power plants", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 2494-2508.
- Chang, W. Louis, (1996). "Toxicology of Metals". Lewis Publishers, CRC. pp.1177
- Cox, J. A., Lundquist, G. L., Przyjazny, A. and Schmulbach, C. D., 1978. "Leaching of boron from fly ash". *Environmental Science and Technology*, v. 12, p. 722-723.
- Davis, J. A. and Hayes, K. F. (1986). "Geochemical processes at mineral surfaces": an overview, in J. A. Davis and K. F. Hayes (eds.), "Geochemical Processes at Mineral Surfaces", ACS Symp. Ser. 323. Am. Chem. Soc., Washington, DC, pp. 2-18.
- Dusing, D. C., Bishop, P. L. and Keener, T. C. (1992). "Effect of redox potential on leaching from stabilized/ solidified waste materials, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 42, 56-62.

Eary, L. E., Rai, D., Mattigod, S. V. and Ainsworth, C. C. (1990). "Gheochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues": II. Review of the minor elements, *J. Environ. Qual.* 19, 202-214.

Edil, T. B., and P. M. Berthouex. 1990. "Earthen barriers technology for waste containment. *Waste manage.*" 10:147-153.

Environmental Protection Agency, 1973. Proposed Criteria for Water Quality. EPA, Washington, v. 1, 425 p.

European Community Council Directive 91/684/EC on hazardous wastes, EWC codes 1001 and 1901. Council Decision, 22 December 1994 (94/904/E. C.)

Evans, L. J. (1989). "Chemistry of metal retention by soils", *Environ. Sci. Technol.* 23, 1046-1056.

Fergusson, J. E., 1990. "The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects". Pergamon Press, Oxford, England, 614 p.

Fine, L. O., and W. P. Jensen. 1981. "Phosphate in waters: I. Reduction using northern lignite fly ash". *Water Resour. Bull.* 17:895-897.

Garcez, I., and M. E. Tittlebaum. 1987. "Leachability of lignite fly ash enhanced road base". *J. Environ. Sci. Health A* 22:607-625.

Gerouki, F., Foscolos, A. E. and Dimitroula, M. (1996). "Environmental impact of trace elements encountered in fly ashes from power stations located in the wider area of Ptolemaes basin". *Proceedings of the third International Conference on environmental Pollution.* pp. 213-218. Sept. 16-20 1996. Thessaloniki.

Goodarzi, F., (1996). "Elemental speciation and mineralogical variation in coal and ash from Langan station, Sydney Nova Scotia.

Gough, L. P. and Severson, R. C., 1995. Mine-land reclamation: the fate of trace elements in arid and semi-arid areas". In D. J. Swaine and F. Goodarzi. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, Chapter 14, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 275-307.

Graham, J. A., 1975. "Effect of nickel chloride on primary antibody production in the spleen". *Environ. Health Perspectives*, v. 12, p. 109-113.

Hansen, L. D. and Fisher, G. L., (1980). "Elemental distribution in coal fly ash particles, *Environ. Sci. Technol.* 14, 1111-1117.

Hansen, L. D., Silberman, D., Fisher, G. L. and Eatough, D. J. (1984). "Chemical speciation of elements in stack-collected, respirable-size, coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.* 18, 181-186.

Hermann, R. and Neumann-Mahlkau, P. (1985). "The mobility of zinc, cadmium, copper, lead, iron, and arsenic in groundwater as a function of redox potential and pH", *Sci. Total Environ.* 43, 1-12.

Holiday, R., Hodgson, D. R., Townsend, W. N. and Wood, J. W., 1958. "Plant growth on 'fly ash' Nature", v. 181, p. 1079-1080.

Huggins, F. E., Shah, N., Zhao, J., Lu, F., and Huffman, G. P., 1993. "Nondestructive determination of trace element speciation in coal and coal ash by XAFS spectrometry. *Energy and Fuels*, 1993, v. 7, p. 482-489.

Jenne, E. A. (1977). "Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes", in W. R. Chappell and K. K. Petersen (eds.), "Molybdenum in the Environment", Vol. 2. Dekker, New York, pp.425-553.

Jones, D. R. (1990). "Batch leaching studies of Rundle oil shale", *J. Environ. Qual.* 19, 408-413.

Jones, D. R., Chapman, B. M. and Jung, R. F. (1990). "Column leaching of unretorted and retorted oil shales and claystone from the Rundle deposit": water leachig, *Water Res.* 24, 131-141.

Jones, D. R., 1995. "The leaching of major and trace elements from coal ash". In: *Environmental Aspects of Trace Elements in Coals*. D. J. Swaine and F. Goodarzi (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 221-262.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., (1992). "Trace Elements in Soils and Plants", CRC Press, Boca Raton, FL, 365, 1992.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., (1984). "Trace Elements in Soils and Plants", CRC Press, Boca Raton, FL, 365, 1984.

Kinniburgh, D. G. and Jackson, M. J. (1981). "Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay", in M. A. Anderson and A. J. Rubin (eds.), *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 91-160.

Kinniburgh, D. G. and Jackson, M. L. (1982). "Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by hydrous iron oxide gel, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 56-61.

Μήτσιοι, Κ. Ιωάννης (1996). "Αλατούχα και Αλκαλιωμένα (με νάτριο) εδάφη. Ποιοτική κατάταξη των νερών για άρδευση". Εκδόσεις Zymel, 79pp.

Neuman, D. R., Schrack, J. L. and Gough, L. P., 1987. "Copper and molybdenum". In: *Reclaiming Mine Soils and Overburden in the Western United States*. R. D. Williams and G. E. Schuman (eds.). Soil Conservation Society of America Press, Ankeny, IO, P. 215-232.

Pacyna, J. M., 1980. "Radionuclide behaviour in coal-fired plants". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 4, p. 240-251.

Pacyna, J. M. and Bartnicki, J., 1992. "Coal-fired power plants as a source of environmental contamination by trace elements". In: *Elemental Analysis of Coal and Its By-Products*. G. Vourvopoulos (ed.), World Scientific, Singapore, New Jersey, London, p. 319-330.

Royal Society of New Zealand, 1986. "Lead in the environment in New Zealand". *Miscellaneous Series 14*, Royal Society of New Zealand.

Schroeder, H. A., 1971. *Metals in the air. Environment*, v. 13, p. 18-32.

Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981). "Aquatic Chemistry – An Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural Waters", 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, 780 pp.

Swaine, D. J. (1981). "Flyash for use – not waste", *Proc. 1st Int. Waste Recycling Symp.*, Clean Japan Centre, Tokyo, 405-417.

Swaine, D. J. (1982). "The importance of trace elements in Australian coals", *Int. Energy News J.*, 4(3), 18-22.

Swaine, D. J. (1990). "Trace elements in coal". Butterworth and Co. Ltd, London, 276pp., 278p.

Swaine, D. J. and Goodarzi, F., (1995). "Environmental Aspects of Trace Elements in Coal", 221-262.

Tessier, A. P., Campbell, G. C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements. *Analytical Chemistry* 51 (7): 844-851.

Theis, T. L. and Wirth, J. L. (1977). "Sorption behaviour of trace metals on fly ash in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.* 11, 1096-1100.

U. S. Environmental Protection Agency, 1973. "Proposed Criteria for Water Quality". EPA, Washington, v. 1, p. 425.

U. S. Environmental Protection Agency. 1988. "Wastes from the combustion of coal by electric utility power plants". USEPA Rep. 530-SW-88-002. USEPA, Washington, DC.

Valkovic, V., 1983. "Trace elements in coal", CRC press, Boca Raton, Florida, U. S. A., v. I, 210p., v. II, 218p.

Van der Sloot, H. A. (1991). "Systematic leaching behaviour of trace elements from construction materials and waste materials", in J. J. J. R. Goumans, H. A.

van der Sloot and ThG. Aalbers (eds.), "Waste Materials in Construction. Elsevier, Amsterdam, pp. 19-36.

Vuceta, J. and Morgan, J. J. (1978). "Chemical modelling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption", Environ. Sci. Technol. 12, 1302-1309.

Weeldreyer, P. D., and L. O. Fine. 1981. "Phosphate in waters: II. Plant availability of lignite fly ash extracted forms in greenhouse trials". Water Resour. Bull. 17:1083-1085.

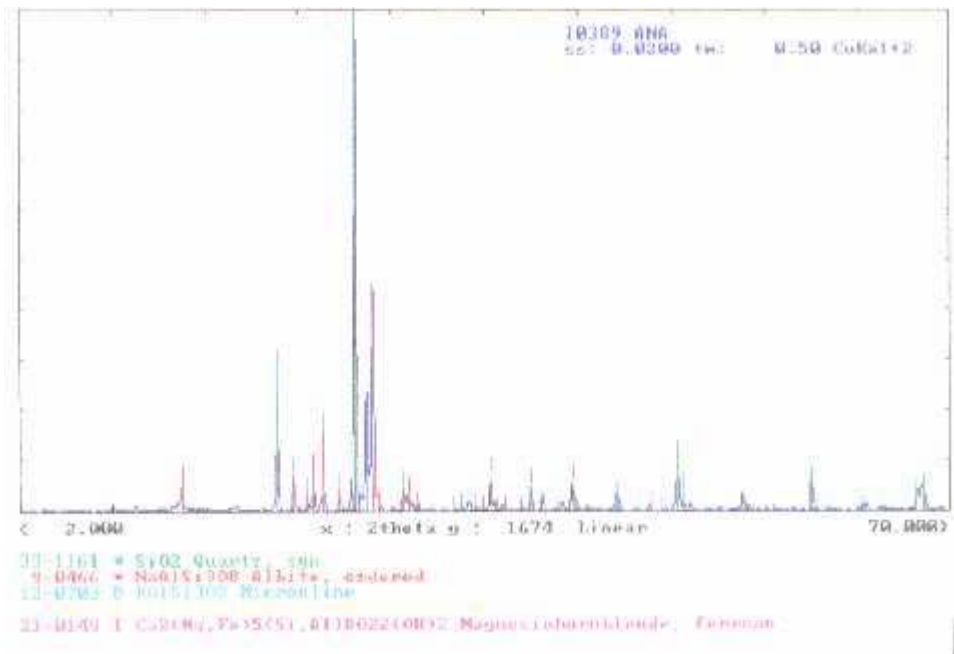
White, H. R., Powers, M. D., Shih, C. C. and Maddalone, R. F. (1984). "Aqueous Discharges From Steam-Electric Power Plants: Data Evaluation, EPRI CS-3741, EPRI, Palo Alto, CA.

Wu, E. J. and Chen, K. Y. (1987). "Chemical Form and Leachability of inorganic trace Elements in Coal Ash, Final Rep., June 1987 ed., EPRI EA-5115, RP 131-1, EPRI, Palo Alto, CA.

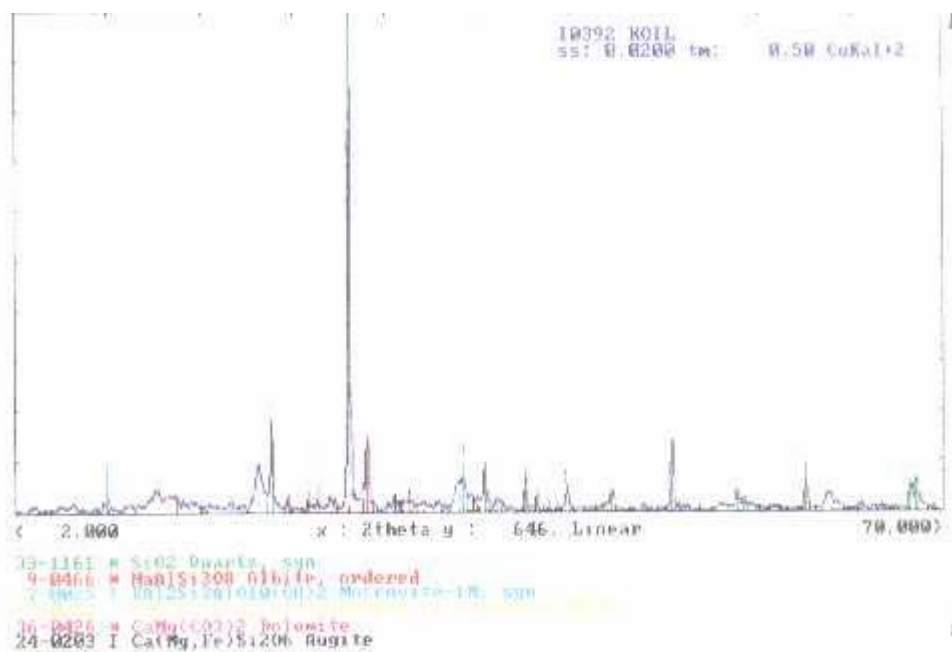
Yamagata, N. and Shigamatsu, I., 1970. "Cadmium pollution in perspective". Institute of Public Health, Tokyo, Bulletin no. 19, p. 1-27.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

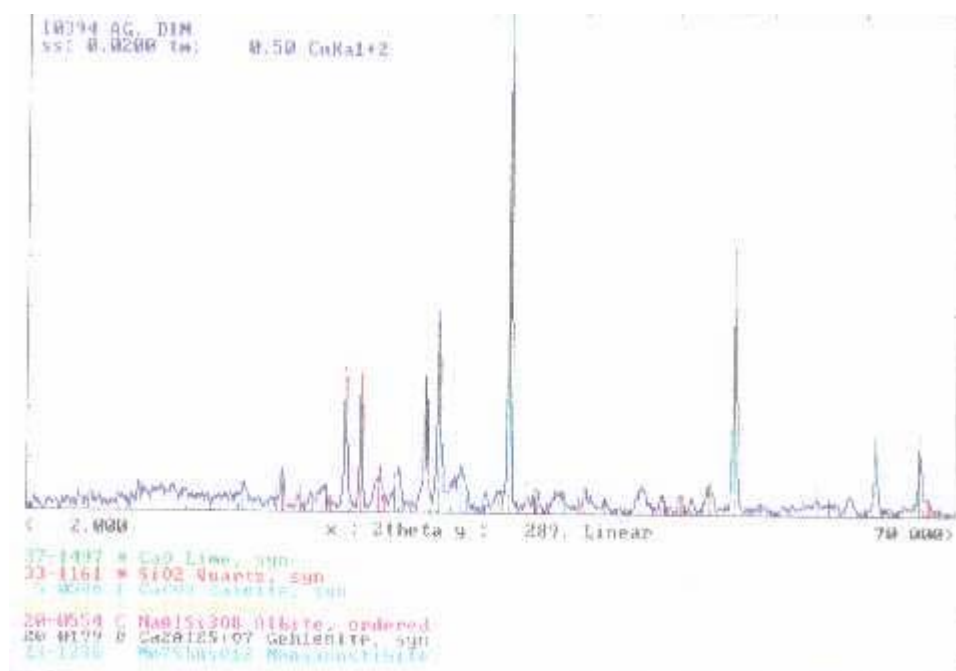
Ορυκτολογία



Διάγραμμα Α.1. Ορυκτολογικός προσδιορισμός με την μέθοδο της περιθιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για το έδαφος της Αναρράχης.

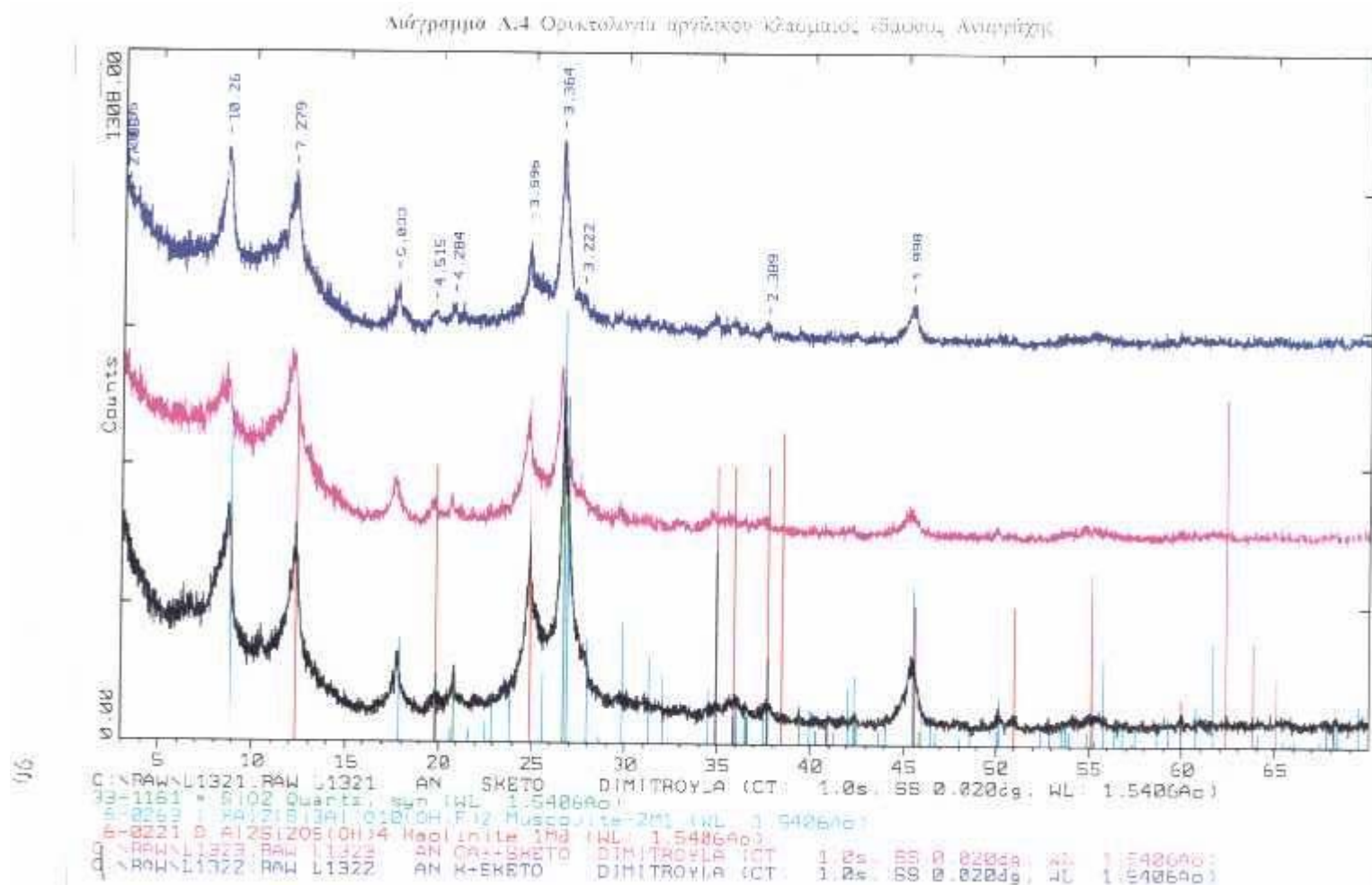


Διάγραμμα Α.2. Ορυκτολογικός προσδιορισμός με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X για το έδαφος της Κοιλιάδας.

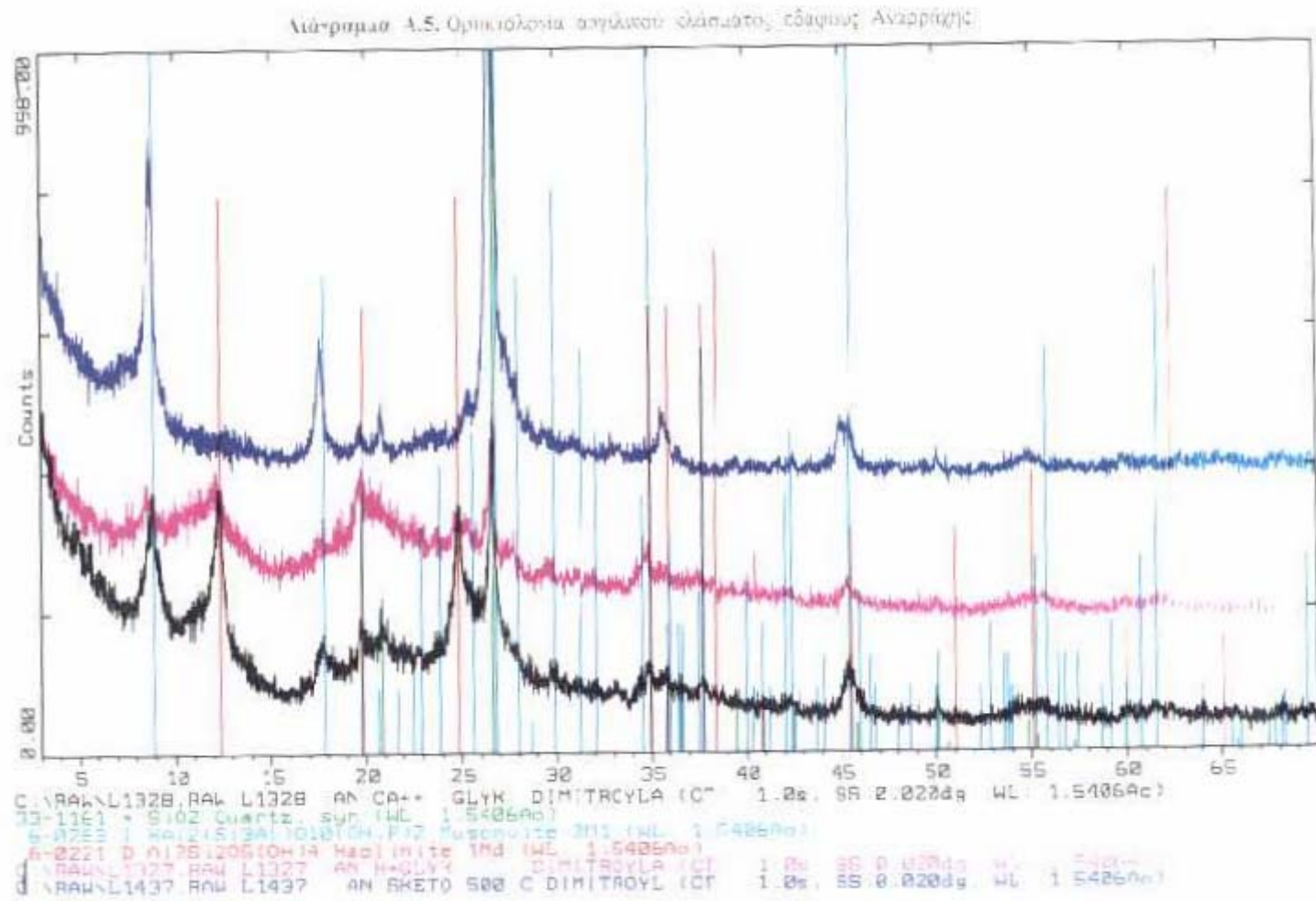


Διάγραμμα Α.3. Ορυκτολογικός προσδιορισμός με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X για την ιπτάμενη τέφρα του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου.

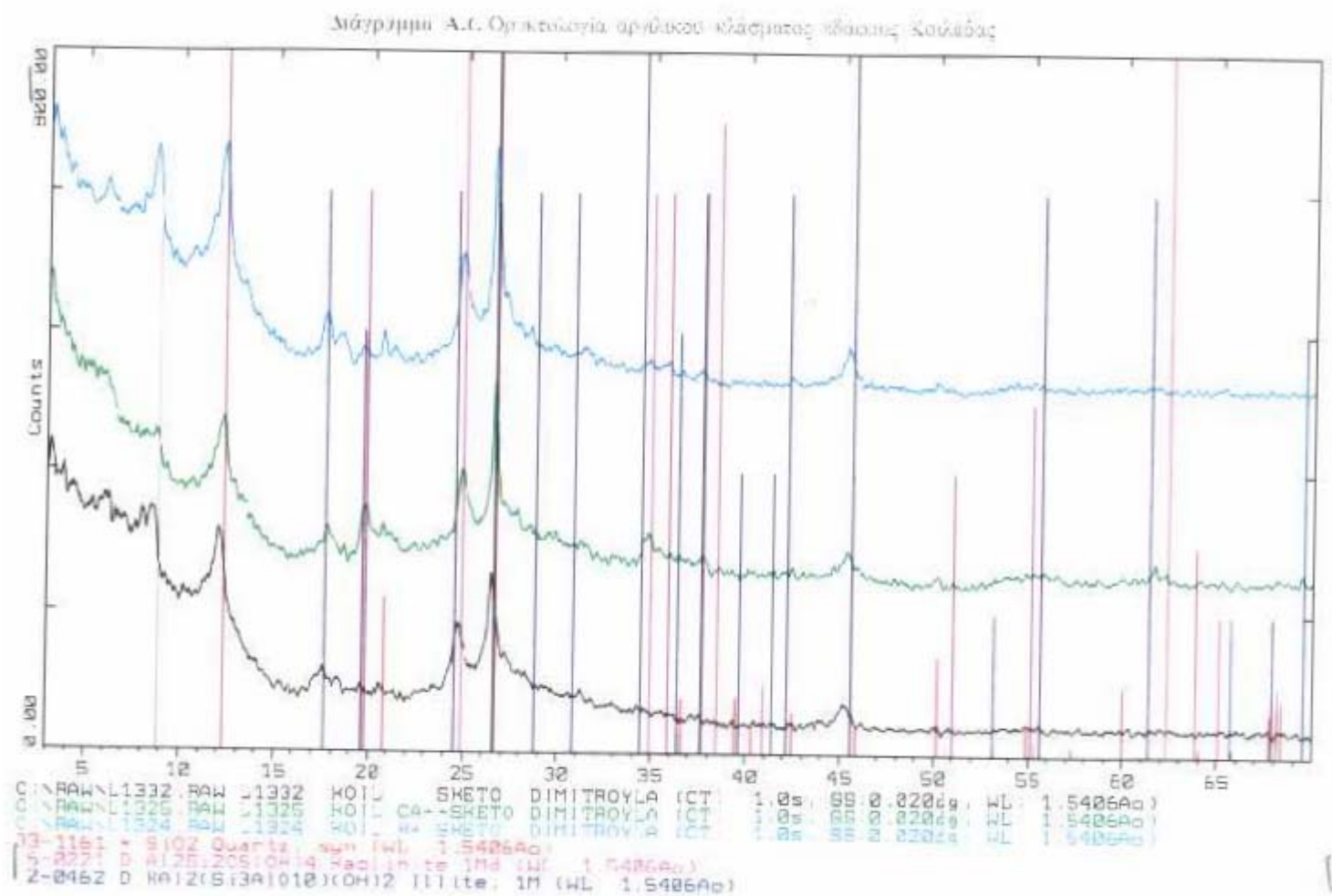
Διάγραμμα Α.4. Ορυκτολογία αργίλικού κλάσματος εδάφους Αναρράχης.



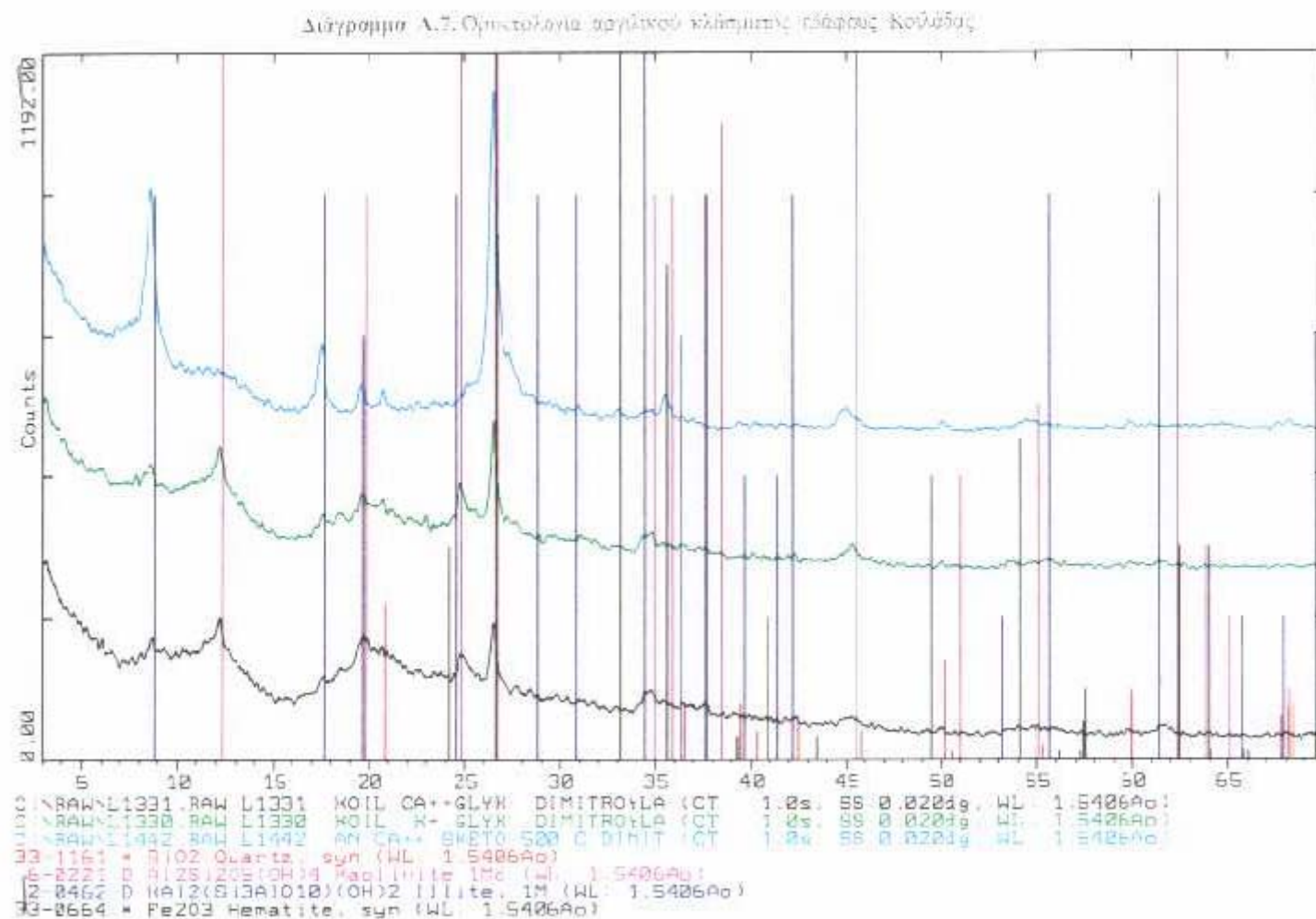
Διάγραμμα Α.5. Ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος εδάφους Αναρράχης.



Διάγραμμα Α.6. Ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος εδάφους Κοιλιάδας.



Διάγραμμα Α.7. Ορυκτολογία αργιλικού κλάσματος εδάφους Κοιλάδας.



B.1 Διαδοχικές εκχυλίσσεις για τον προσδιορισμό Pb, Zn, Ni, Cr, Cd, Co, Cu, As, Mn, και Cd που δεσμεύονται με διάφορες μορφές στο λιγνίτη και την τέφρα

5 gr δείγματος

Μορφή δέσμευσης	Εκχυλιστικό υγρό
Εναλλακτικά κατιόντα	25 ml διάλυμα 1M MgCl ₂ pH=7
Εγκλωβισμός ή απορρόφηση στην ανθρακική φάση	50 ml διάλυμα 1 M CH ₃ COONa ρύθμιση σε pH 4,5-5 με προσθήκη οξικού οξέος
Προσροφηση στα οξείδια σιδήρου/μαγγανίου	25 ml διάλυμα 0.1 M NH ₂ OH HCl σε 25% v/v CH ₃ COOH
Οργανική φάση	25 ml Π. H ₂ O ₂ pH=2
Υπολειμματικά	20 ml βασιλικό νερό HCl:HNO ₃ (3:1)

B.2. Μέθοδος προσδιορισμού ελεύθερων οξειδίων του σιδήρου στα εδάφη

CBD (Na-κιτρικό-διθειονικό)

Εκχύλιση

Αντιδραστήρια

1. Κιτρικό-δισανθρακικό-διθειονικό νάτριο ρυθμιστικό διάλυμα.
Α. Διαλύονται 21 gr NaHCO_3 σε 250 ml απιονισμένου νερού.
Β. 176 gr κιτρικό νάτριο διαλύονται σε 2000 cm^3 νερού. Τα διαλύματα Α και Β αναμιγνύονται.
2. Διθειονικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).
3. 0.5 N NaCl. 29.25 gr NaCl διαλύονται σε 1000 cm^3 H_2O .
4. 3 N KCl. 223.5 gr KCl διαλύονται σε 1000 cm^3 H_2O .
5. 2 N MgCl_2 . 203.3 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 1000 cm^3 H_2O .

Εκτέλεση

5 gr εδάφους φέρονται σε πλαστικό σωλήνα φυγοκεντρήσεως. Προστίθενται 40 ml Na-κιτρικό δισανθρακικό ρυθμιστικό διάλυμα και θερμαίνεται σ' ένα υδρόλουτρο σε σταθερή θερμοκρασία 75-80 °C. Εάν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 80 °C τότε σχηματίζεται FeS το οποίο εμποδίζει την ανάλυση. Το FeS_2 πέφτει ως μαύρο ίζημα, ενώ το κανονικό χρώμα του διαλύματος είναι γκρίζο.

Ταυτόχρονα σ' έναν σωλήνα φυγοκεντρήσεως ο οποίος περιέχει 40 ml κιτρικό-δισανθρακικό νάτριο τοποθετείται ένα θερμόμετρο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια προστίθεται στο σωλήνα περίπου 1 gr διθειονικό νάτριο και αναδεύεται με ένα υάλινο ραβδί περίπου 30" και αφήνεται να αντιδράσει περίπου 5' μετά την προσθήκη του διθειονικού Na. Επαναλαμβάνεται 3 φορές η παραπάνω διαδικασία.

Αφού περάσουν 5' από το τέλος της αντιδράσεως γίνεται φυγοκέντρωση σε 1400 rpm και το διάλυμα μεταφέρεται σε μια ογκομετρική φιάλη των 500 ml. Το έδαφος που μένει στον σωλήνα φυγοκεντρήσεως πλένεται με 0.5 N NaCl ή 2 N MgCl_2 και πάλι φυγοκεντρείται. Το εκχύλισμα προστίθεται στο αρχικό. Η διαδικασία της εκπλύσεως επαναλαμβάνεται ακόμη μια φορά. Το ποσό του Fe στο διάλυμα μετριέται με την ατομική απορρόφηση.

Περιεκτικότητα σε σίδηρο

$$\% \text{ FeO}_3 = F \times 10^{-6} (\text{gr}/\mu\text{g}) \times V/W_a \times 1.43 \times 100$$

$F = \mu\text{g}/\text{ml}$ σίδηρος

$V =$ ολικός όγκος εκχυλίσματος

$W_a = \text{gr}$ αεροξηραθέντος εδάφους

1.43=συντελεστής μετατροπής % Fe σε % Fe_2O_3

Βιβλιογραφία

Jackson (1969), Roth (1975)

B.3. Διαλυτοποίηση δειγμάτων

Διαλυτοποίηση με επίδραση HF-HNO₃

Ποσότητα 250 mg λειοτριβιμένου δείγματος μεταφέρονται σε ποτήρι από τεφλόν, χωρητικότητας 200 ml. Προστίθενται 20 ml πυκνού HNO₃ οξέος και 60 ml πυκνού HF οξέος. Το ποτήρι μεταφέρεται σε υδατόλουτρο και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και στο υπόλειμμα προστίθενται 5 ml πυκνού HCl οξέος και 5 ml πυκνού HNO₃ οξέος και το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια προστίθενται άλλα 5 ml HCl οξέος και 5 ml HNO₃ οξέος και ακολουθεί αραίωση μέχρι περίπου 50 ml. Το περιεχόμενο εξατμίζεται μέχρι να φτάσει τα 35 ml περίπου, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml αραιώνεται μέχρι τη χαραγή και μεταφέρεται σε πλαστική φιάλη, όπου και φυλάσσεται για να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων.

Β.4. Προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας με κορεσμό με οξικό αμμώνιο

Αντιδραστήρια

Οξικό αμμώνιο ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$): 1N
 Καυστικό νάτριο (NaOH): 5N
 Βορικό οξύ (H_2BO_3): 1N
 Θεικό οξύ (H_2SO_4): N/20 (0.05N)
 Ισοπροπυλική ή αιθυλική ή μεθυλική αλκοόλη
 Δείκτης ερυθρό του μεθυλίου
 Δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης

Μεθοδολογία

1. γρ. δείγματος (ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων), που έχουν ξηρανθεί στους 110°C για 2 ώρες, τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται στη συνέχεια 10 ml οξικού αμμωνίου ($\text{pH}=7$) και το υλικό ανακινείται τουλάχιστον για 5 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί φυγοκέντρωση και απομάκρυνση του υγρού. Προστίθενται εκ νέου 10 ml οξικού αμμωνίου, ακολουθεί ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια το υλικό παραμένει σε ηρεμία για τουλάχιστον 8 ώρες (συνήθως όλη τη νύχτα).
2. Το αιώρημα μεταφέρεται με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και στη συνέχεια πλένεται 5 φορές με 10 ml ισοπροπυλικής ή αιθυλικής ή μεθυλικής αλκοόλης, για ν' απομακρυνθεί η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Η κάθε έκπλυση ακολουθείται από φυγοκέντρωση. Το ίζημα μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα ή μικρό ποτήρι ζέσεως όπου και φυλάσσεται.
3. Το υλικό μεταφέρεται στο σφαιρικό αντιδραστήριο της συσκευής Kjeldahl. Ακολουθεί θέρμανση του αιωρήματος και πρόσθεση περίσσειας NaOH 5N (συνήθως 30-35 ml είναι αρκετά).
4. Το προϊόν της απόσταξης (δηλαδή αμμωνία) μεταφέρεται σε κωνική φιάλη που περιέχει διάλυμα 25 ml βορικού οξέος, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου της βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος είναι βυσσινί. Η πρόσθεση της αμμωνίας μεταβάλλει αμέσως το χρώμα του διαλύματος σε κυανούν-πράσινο.
5. Η αντίδραση συνεχίζεται για 20 λεπτά μετά την αλλαγή χρώματος, έτσι ώστε να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα. Στη συνέχεια το διάλυμα τιτλοδοτείται με θειικό οξύ 0.05N. Το τέλος της τιτλοδότησης

σηματοδοτείται από την αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοικτό ροζ (τελικό σημείο). Καταγράφεται ο όγκος σε ml του χρησιμοποιημένου θειικού οξέος.

6. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

$$CEC=(A \times V)/W$$

όπου:

CEC= ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/100g

A= ισχύς του θειικού οξέος

V= όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

W= βάρος ξηρού δείγματος

ΣΗΜΕΙΩΣΗ

1. Το pH του οξικού αμμωνίου διατηρείται στο 7 με χρήση αραιού διαλύματος HCl ή NaOH.

2. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί ταυτόχρονα να προσδιοριστεί και το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων ως εξής:
στο στάδιο 1 και μετά τους διαδοχικούς κορεσμούς με οξικό αμμώνιο το ρευστό που αποχωρίζεται συλλέγεται. Σε αυτό προστίθεται και το υγρό που προκύπτει από τις εκπλύσεις και την τελική φυγοκέντριση στο στάδιο 2. Ο όγκος του υγρού συμπληρώνεται στο λίτρο.

3. Τα στοιχεία Ca, Na, Mg και K προσδιορίζονται στην ατομική απορρόφηση και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων μετατρέπονται σε meq/100gr. Το άθροισμα τους αποτελεί την ιοντοεναλλακτική ικανότητα.

4. Συνήθως η τιμή της ολικής CEC είναι μικρότερη από αυτή που προσδιορίζεται με άθροιση των επιμέρους κατιόντων.