



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

# Διερεύνηση τεχνικών σταθεροποίησης σε εδάφη ρυπασμένα με Ni και Cu

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σοφία Γκίκα

Επιβλέπουσα : Παπασιώπη Νυμφοδώρα,  
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

*ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2015*





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Διερεύνηση τεχνικών σταθεροποίησης σε εδάφη ρυπασμένα με Ni  
και Cu**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
Σοφία Γκίκα

Επιβλέπουσα: Παπασιώπη Νυμφοδώρα,  
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις \_\_\_/\_\_\_/2015

Παπασιώπη Νυμφοδώρα, Αν. Καθηγήτρια, ..... (Υπογραφή)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής, ..... (Υπογραφή)

Ξενίδης Άνθιμος, Αν. Καθηγητής, ..... (Υπογραφή)

*ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2015*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα: Διερεύνηση Τεχνικών Σταθεροποίησης σε Εδάφη Ρυπασμένα με Ni και Cu εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου την περίοδο Ιανουάριος 2013- Φεβρουάριος 2014.

Η εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη της κας Νυμφοδώρας Παπασιώπη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, την οποία θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον θέμα. Ευχαριστώ για την υποστήριξη, την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια της καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων, της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων και της συγγραφής της εργασίας καθώς και για την υπομονή και τη συμπαράσταση της. Επίσης ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή Α. Ξενίδη για τις συμβουλές και τη βοήθεια του.

Ιδιαίτερος ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Κώστα Κόλλια για την επίβλεψη, τη συμβολή και τη βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια της διεκπεραίωσης αυτής της εργασίας, καθώς και την υποψήφια διδάκτορα κα Χριστιάνα Μυστριώτη, τόσο για την επιστημονική συμβολή της όσο και για την πρακτική και ηθική βοήθεια της. Ευχαριστώ επίσης όλους τους ερευνητές του εργαστηρίου της Μεταλλουργίας για τη συνεργασία τους και το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Θέλω σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω ξεχωριστά την οικογένεια μου για την αμέριστη ηθική και πρακτική υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και να τους αφιερώσω αυτή την εργασία ως δείγμα ευγνωμοσύνης για όλα όσα μου έχουν προσφέρει. Τέλος ευχαριστώ τους αγαπημένους μου φίλους που ήταν δίπλα μου σε αυτό το ταξίδι και ελπίζω να είναι εκεί και σε όσα ακολουθούν.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα εδάφη η μέση συγκέντρωσή του Ni είναι 20 mg/kg, και το σύνηθες εύρος τιμών κυμαίνεται από 5 μέχρι 550 mg/kg ενώ για το Cu η μέση συγκέντρωση στα εδάφη είναι 30 mg/kg, και το σύνηθες εύρος τιμών κυμαίνεται από 2 μέχρι 250 mg/kg. Τόσο ο χαλκός όσο και το νικέλιο αποτελούν θρεπτικά συστατικά για τα φυτά, τα ζώα καθώς και τον άνθρωπο όμως σε μικρές συγκεντρώσεις. Σε περιπτώσεις υπερσυσσώρευσης λόγω ρύπανσης και τα δύο καθίστανται επικίνδυνα για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία. Έχουν θεσπιστεί όρια ποιότητας σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες για τις συγκεντρώσεις Ni και Cu στα εδάφη. Το εύρος των τιμών αυτών των συγκεντρώσεων σε βιομηχανικές περιοχές κυμαίνεται στα 150- 700 mg/kg για το Ni και στα 200- 800 mg/kg για το Cu.

Όταν οι συγκεντρώσεις αυτών των βαρέων μετάλλων υπερβούν τα παραπάνω όρια κρίνεται απαραίτητο να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα για την αποκατάσταση εδαφών και υδάτων αλλά και την προστασία τους από την ρύπανση. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες πρακτικές για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών. Οι πρακτικές αυτές, διακρίνονται σε φυσικοχημικές, χημικές, βιολογικές και θερμικές.

Στην παρούσα μελέτη η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την αποκατάσταση εδάφους ρυπασμένου με νικέλιο και χαλκό είναι η σταθεροποίηση. Οι δοκιμές σταθεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε έδαφος στο οποίο εφαρμόστηκε τεχνητή ρύπανση, διαβρέχοντας το δείγμα εργασίας με διάλυμα NiSO<sub>4</sub> και CuCl<sub>2</sub>, έτσι ώστε να προστεθεί Ni και Cu σε ποσότητα ίση με 2000 mg/kg και για κάθε μέταλλο. Έγινε αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας τεσσάρων (4) σταθεροποιητικών μέσων. Για την σταθεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν 4 υλικά: (1) νανοσίδηρος ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της αναγωγής με πράσινο τσάι (GT-nZVI), (2) ανθρακικό ασβέστιο, CaCO<sub>3</sub>, (3) μονοφωσφορικό ασβέστιο, CaHPO<sub>4</sub>, και (4) ενεργός άνθρακας. Για κάθε υλικό εφαρμόστηκαν 4 δόσεις. Η αποτελεσματικότητα της σταθεροποίησης αξιολογήθηκε εφαρμόζοντας την δοκιμή εκπλυσιμότητας EN12457 μετά την παρέλευση 4, 5, 6, 7 και 10 εβδομάδων.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών διαπιστώθηκε ότι το ίδιο το έδαφος έχει υψηλή ικανότητα δέσμευσης του Ni και του Cu. Συγκεκριμένα από τα 2000 mg/kg που προστέθηκαν στο έδαφος μόνον τα 0.23 mg/kg του Ni και τα 0.80 mg/kg του Cu

αποδεσμεύτηκαν στην υδατική φάση μετά την πάροδο 4 εβδομάδων από την εφαρμογή της τεχνητής ρύπανσης. Εντούτοις η αρχική δέσμευση του Ni στο έδαφος δεν φαίνεται να εξασφαλίζει μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Το Ni εμφανίζει τάση αυξημένης κινητοποίησης με την πάροδο του χρόνου καθώς και όταν δημιουργούνται συνθήκες μείωσης του pH. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ως πιθανότερο μηχανισμό δέσμευσης την προσρόφηση του Ni στα σιδηροξειδία του εδάφους.

Η δέσμευση του Cu στο έδαφος «ως έχει» φαίνεται να είναι σταθερότερη. Η εκχυλισιμότητά του μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ οι αυξομειώσεις του pH στο εύρος 6.5-7.7 δεν φαίνεται να έχουν ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, υποδεικνύουν ως πιθανότερο μηχανισμό δέσμευσης την καταβύθιση μαλαχίτη,  $Cu_2(OH)_2CO_3$  (μαλαχίτης), η οποία είναι πιθανή δεδομένης της ασβεστολιθικής σύστασης του εδάφους που αποτελεί πηγή ανθρακικών ανιόντων.

Η προσθήκη αιωρήματος νανοσιδήρου (GT-nZVI) στο έδαφος δεν είχε σταθεροποιητική επίδραση. Αντίθετα προκάλεσε κινητοποίηση τόσο του Cu όσο και του Ni κυρίως λόγω της μείωσης του εδαφικού pH. Μη αποτελεσματική ήταν και η προσθήκη φωσφορικού ασβεστίου,  $CaHPO_4$ . Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι οι φωσφορικές ενώσεις Ni και Cu ( $Ni_3(PO_4)_2$  και  $Cu_3(PO_4)_2$ ) έχουν υψηλή διαλυτότητα, δηλαδή η προσθήκη φωσφορικών ανιόντων δεν μπορεί να μείωση την εκπλυσιμότητα των δύο ιχνοστοιχείων κάτω από το περιβαλλοντικό όριο των 0.05 mg/L σε καμία τιμή pH.

Η προσθήκη  $CaCO_3$  δεν βελτιώνει την εκπλυσιμότητα του Ni, ενώ έχει θετική επίδραση στην περίπτωση του Cu, καθώς μειώνει την εκπλυσιμότητά του κατά 40% σε σύγκριση με το έδαφος ελέγχου.

Από όλα τα σταθεροποιητικά μέσα που εξετάστηκαν την καλύτερη επίδοση είχε ο ενεργός άνθρακας. Μείωσε δραστικά την εκπλυσιμότητα του Cu κάτω από το όριο ανίχνευσης, δηλαδή σε επίπεδο 5 φορές χαμηλότερο από το όριο ποιότητας των 0.05 mg/L. Στην δοσολογία των 5 g/kg μείωσε και την κινητικότητα του Ni κάτω από το όριο εκπλυσιμότητας των εδαφών. Παράλληλα φάνηκε ότι μπορεί να προσροφήσει και τα συνοδευτικά ανιόντα, όπως φάνηκε από το γεγονός ότι μείωσε την αγωγιμότητα του επιρρυπασμένου εδάφους, στο αρχικό επίπεδο του υγιούς εδάφους.

## ABSTRACT

The present study evaluates the effectiveness of four (4) stabilizing agents for immobilization of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in soils. The experiments were carried out using a soil with calcareous matrix, which was artificially contaminated with 2000 mg/kg Ni and 2000 mg/kg Cu. The amendments used were: nano-zero valent iron (nZVI), calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), activated carbon and calcium phosphate ( $\text{CaHPO}_4$ ). The above additives were applied in 4 different proportions for the restoration of polluted soil. The effectiveness of stabilization was evaluated applying a variant of EN12457.02 standard leaching test to the treated soils. Amongst the tested additives, nZVI and  $\text{CaHPO}_4$  were found to have a negative impact due to the decrease of soil pH. Addition of calcium carbonate was found to reduce the leachability of Cu by 40% in comparison with control soil, but had no effect on the mobility of Ni. Best results were obtained with activated carbon, which was able to reduce the leachability of Ni at values below the environmental limit of 0.05 mg/L and that of Cu at values even lower, i.e. below the detection limit of 0.009 mg/L.

# Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	III
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	IV
ABSTRACT .....	VI
Περιεχόμενα .....	VII
Κατάλογος Σχημάτων .....	X
Κατάλογος Πινάκων .....	XIII
1 Περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά νικελίου και χαλκού .....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Νικέλιο (Ni).....	3
1.2.1 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά .....	3
1.2.2 Παραγωγή και χρήση νικελιούχων προϊόντων .....	4
1.2.3 Το νικέλιο στα εδάφη.....	6
1.2.4 Επιπτώσεις στο οικοσύστημα και στην ανθρώπινη υγεία .....	8
1.2.5 Περιβαλλοντικά όρια .....	9
1.3 Χαλκός (Cu) .....	11
1.3.1 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά .....	11
1.3.2 Παραγωγή και χρήσεις .....	12
1.3.3 Ο χαλκός στα εδάφη.....	13
1.3.4 Επιπτώσεις στο οικοσύστημα και στην ανθρώπινη υγεία .....	17
1.3.5 Περιβαλλοντικά όρια .....	18
2 Τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών .....	20
2.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	22
2.1.1 Μηχανικός/Φυσικός διαχωρισμός .....	22
2.1.2 Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση .....	22



---

2.1.3	Συστήματα υδατοστεγών περιβλημάτων .....	24
2.1.4	Επιφανειακή κάλυψη.....	25
2.2	Χημικές μέθοδοι.....	26
2.2.1	Εδαφική Έκπλυση (soil flushing) .....	26
2.2.2	Εδαφικός Αερισμός.....	27
2.3	Βιολογικές μέθοδοι.....	29
2.3.1	Βιοαποκατάσταση .....	29
2.3.2	Φυτοαποκατάσταση .....	30
2.4	Θερμικές Μέθοδοι .....	32
2.5	Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση (Stabilization/Solidification).....	33
2.5.1	Ιστορικά στοιχεία.....	33
2.5.2	Εισαγωγή στη μέθοδο .....	34
2.5.3	Μηχανισμοί της μεθόδου.....	35
2.5.4	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου .....	38
2.6	Σταθεροποιητικά μέσα .....	39
2.6.1	Νανοσίδηρος (nZVI) .....	39
2.6.2	Ενεργός άνθρακας (Activated Carbon, AC) .....	41
2.6.3	Προσθήκη CaCO <sub>3</sub> και CaHPO <sub>4</sub> .....	43
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....		44
3	Μεθοδολογία.....	45
3.1	Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός εδαφών του βιομηχανικού χώρου .....	45
3.2	Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές σταθεροποίησης.....	47
3.2.1	Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο Bouyoukos .....	47
3.2.2	pH και δυναμικό εξουδετέρωσης.....	48
3.2.3	Ολικός και οργανικός άνθρακας και απώλεια πύρωσης .....	49
3.2.4	Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) .....	50

3.3	Τεχνητή επιρρύπανση του εδάφους.....	50
3.4	Μέσα σταθεροποίησης.....	51
3.4.1	Εμπορικά προϊόντα σταθεροποίησης .....	51
3.4.2	Σύνθεση αιωρήματος νανοσιδήρου .....	51
3.5	Δοκιμές σταθεροποίησης.....	52
4	Χαρακτηρισμός εδαφών ρυπασμένου βιομηχανικού χώρου .....	55
4.1	Χημική σύσταση.....	55
4.2	Δοκιμές εκχυλισιμότητας.....	59
5	Αποτελέσματα δοκιμών σταθεροποίησης .....	61
5.1	Χαρακτηρισμός εδάφους εργαστηριακών δοκιμών.....	61
5.2	Σταθεροποίηση με νανοσίδηρο (GT-nZVI).....	63
5.2.1	Επίδραση στο pH και την αγωγιμότητα.....	63
5.2.2	Εκχυλισιμότητα Ni και Cu .....	66
5.3	Σταθεροποίηση με ανθρακικό ασβέστιο (CaCO <sub>3</sub> ) .....	69
5.3.1	Επίδραση στο pH και την ειδική αγωγιμότητα .....	69
5.3.2	Εκχυλισιμότητα Ni και Cu .....	71
5.4	Σταθεροποίηση με φωσφορικό ασβέστιο (CaHPO <sub>4</sub> ) .....	74
5.4.1	Επίδραση στο pH και στην αγωγιμότητα.....	74
5.4.2	Εκχυλισιμότητα Ni και Cu .....	76
5.5	Σταθεροποίηση με ενεργό άνθρακα .....	78
5.5.1	Επίδραση στο pH και στην αγωγιμότητα.....	78
5.5.2	Εκχυλισιμότητα Ni και Cu .....	79
5.6	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα .....	81
6	Συμπεράσματα .....	87
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....		91
Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος .....		91
Πρότυπη δοκιμή ΕΛΟΤ EN 12457.02 .....		92

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	94
Ξενόγλωσσες .....	94
Ελληνόγλωσσες .....	96
Ιστοσελίδες.....	97

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1. Επίδραση του pH στη διαλυτότητα κατιόντων και οξυανιόντων των βαρέων μετάλλων (van der Sloot, 1991).....	3
Σχήμα 1.2. Νικέλιο .....	4
Σχήμα 1.3. Χρήσεις του Νικελίου .....	5
Σχήμα 1.4. Οι συγκεντρώσεις Ni στα επιφανειακά εδάφη των Ευρωπαϊκών χωρών (Salminen, 2005).....	7
Σχήμα 1.5. Αυτοφυής χαλκός (μέγεθος ~4 cm).....	11
Σχήμα 1.6. Εξέλιξη της ετήσιας παραγωγής χαλκού από τις 5 σημαντικότερες χώρες παραγωγούς .....	13
Σχήμα 1.7. Οι συγκεντρώσεις Cu στα επιφανειακά εδάφη των Ευρωπαϊκών χωρών (Salminen, 2005).....	14
Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση εγκατάστασης ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του εδάφους (Acar & Alshawabkeh, 1993).....	23
Σχήμα 2.2. Αναπαράσταση του καθαρισμού υπογείων υδάτων με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005) .....	25
Σχήμα 2.3. Τυπική εγκατάσταση επι-τόπου έκπλυσης εδαφών (FRTR, 2002) .....	27
Σχήμα 2.4. Τυπική εγκατάσταση επι-τόπου αερισμού του εδάφους (FRTR, 2002) ....	28
Σχήμα 2.5. Μακροσκοπικά και μικροσκοπικά ο μηχανισμός της βιοαποκατάστασης (CBE, 1994) .....	30
Σχήμα 2.6. Διεργασίες που καθορίζουν την κινητικότητα των μεταλλικών ρύπων στα εδάφη (Τσαντήλας, 2002).....	31
Σχήμα 2.7. Είδη μετάλλων, που έχουν αντιμετωπιστεί επιτυχώς από την τεχνολογία σταθεροποίησης – στερεοποίησης στις περιοχές του προγράμματος Superfund, USA (EPA, 2000, Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη 2005).....	38

Σχήμα 2.8. Σχηματική αναπαράσταση δομής σωματιδίων νανοσιδήρου, σύμφωνα με το μοντέλο πυρήνα-κελύφους.....	40
Σχήμα 2.9.: Ενεργός άνθρακας σε σκόνη.....	41
Σχήμα 2.10. Πορώδες ενεργού άνθρακα.....	42
Σχήμα 3.1 Οι θέσεις λήψης των εδαφικών δειγμάτων στο γήπεδο της βιομηχανικής μονάδας και η θέση πραγματοποίησης της γεώτρησης αναφοράς.....	46
Σχήμα 3.2. Στερεά που χρησιμοποιήθηκαν για την επιρρύπανση: (α) $\text{CuCl}_2$ (>98%) MERCK β) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%) MERCK.....	50
Σχήμα 3.3. Διάλυμα επιρρύπανσης.....	51
Σχήμα 3.4. (α) Διάλυμα $\text{FeCl}_3$ , (β) Εκχύλισμα GT και παραχθέν αιώρημα GT-nZVI. ....	52
Σχήμα 3.5. Δοχεία 400ml μετά την προσθήκη των σταθεροποιητικών μέσων.....	54
Σχήμα 4.1. Σύγκριση ολικών συγκεντρώσεων (XRF, HF, σύντηξη) και ψευδο-ολικών (AR) για τα ιχνοστοιχεία (α) Cr, (β) Ni και (γ) Cu, από μετρήσεις εδαφών στον Ελλαδικό χώρο (Salminen 2005).....	57
Σχήμα 4.2. Μεταβολές των συγκεντρώσεων (α) Ni και (β) Cu συναρτήσει του βάθους.....	58
Σχήμα 5.1. Τιμή pH ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο νανοσίδηρος).....	64
Σχήμα 5.2. Τιμή EC ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο νανοσίδηρος).....	65
Σχήμα 5.3. Συγκέντρωση Ni στο εκχύλισμα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, GT-nZVI).....	66
Σχήμα 5.4. Συγκέντρωση Cu στο εκχύλισμα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, GT-nZVI).....	68
Σχήμα 5.5. Τιμή pH στο εκχύλισμα EN 12457, ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο $\text{CaCO}_3$ ).....	70
Σχήμα 5.6. Τιμή EC στα διαλύματα έκπλυσης ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο $\text{CaCO}_3$ ).....	71
Σχήμα 5.7. Συγκέντρωση Ni ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, $\text{CaCO}_3$ ).....	72
Σχήμα 5.8. Συγκέντρωση Cu στα διαλύματα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο $\text{CaCO}_3$ ).....	73

Σχήμα 5.9. Τιμή pH στο εκχύλισμα των δοκιμών EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaHPO <sub>4</sub> ).....	74
Σχήμα 5.10. Τιμή EC στο εκχύλισμα των δοκιμών EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaHPO <sub>4</sub> ).....	75
Σχήμα 5.11. Συγκέντρωση Ni στο εκχύλισμα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, CaHPO <sub>4</sub> ) .....	76
Σχήμα 5.12. Συγκέντρωση Cu στο εκχύλισμα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaHPO <sub>4</sub> ).....	77
Σχήμα 5.13. Τιμή pH στο εκχύλισμα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο ενεργός άνθρακας) .....	78
Σχήμα 5.14. Τιμή EC στα εκχυλίσματα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο ενεργός άνθρακας) .....	79
Σχήμα 5.15. Συγκέντρωση Ni στα εκχυλίσματα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο AC).....	80
Σχήμα 5.16. Συγκέντρωση Cu στα εκχυλίσματα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο AC).....	81
Σχήμα 5.17. Συγκριτικά αποτελέσματα σταθεροποίησης του Ni με τα 4 σταθεροποιητικά μέσα (α) την 4 <sup>η</sup> και (β) την 10 <sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης.....	82
Σχήμα 5.18. Καμπύλες διαλυτότητας στερεών φάσεων του Ni και προσρόφησης Ni σε φερρυδρίτη συναρτήσει του pH, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με το Visual Minteq 3.....	83
Σχήμα 5.19. Συγκριτικά αποτελέσματα σταθεροποίησης του Cu με τα 4 σταθεροποιητικά μέσα (α) την 4 <sup>η</sup> και (β) την 10 <sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης.....	84
Σχήμα 5.20. Καμπύλες διαλυτότητας στερεών φάσεων του Cu και προσρόφησης Cu σε φερρυδρίτη συναρτήσει του pH, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με το Visual Minteq 3.....	85

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Μέση συγκέντρωση νικελίου σε περιβαλλοντικά μέσα (Bradl, 2005 Kabata-Pendias & Pendias, 1984).....	6
Πίνακας 1.2. Όρια για τις συγκεντρώσεις Ni στα εδάφη σε mg/kg (Carlton, 2007).....	10
Πίνακας 1.3 Συγκεντρώσεις χαλκού σε περιβαλλοντικά μέσα σε σύγκριση με τις τιμές σε χαρακτηριστικά απόβλητα (Bradl, 2005).....	15
Πίνακας 1.4. Όρια για τις συγκεντρώσεις Cu στα εδάφη σε mg/kg (Carlton, 2007) ....	19
Πίνακας 2.1. Ενδεικτικά είδη υπερ-συσσωρευτών μετάλλων και το αντίστοιχο δυναμικό βιοσυσσωρεύσής τους (Lasat M., 2000).....	32
Πίνακας 3.1. Βάθη λήψης των εδαφικών δειγμάτων στον βιομηχανικό χώρο.....	45
Πίνακας 3.2. Αναλογίες σταθεροποιητικών μέσων ανά δοχείο .....	53
Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα αναλύσεων XRF επιφανειακών δειγμάτων και δειγμάτων γεώτρησης αναφοράς (mg/kg).....	56
Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα δοκιμών EN 1245.02 στα εδαφικά δείγματα .....	59
Πίνακας 5.1. Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση του εδάφους των εργαστηριακών δοκιμών .....	61
Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα δοκιμών EN12457 στο έδαφος των εδραστηριακών δοκιμών πριν την επιρρύπανση.....	62
Πίνακας 5.3. Χαρακτηριστικά εδαφών βιομηχανικής και τεχνητής ρύπανσης.....	63

# 1 Περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά νικελίου και χαλκού

## 1.1 Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν συστατικά του στερεού φλοιού της γης και χαρακτηρίζονται από πυκνότητες μεγαλύτερες των  $5 \text{ g/cm}^3$  (Forstner-Wittmann, 1983) ή έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20 (Mason, 1991). Περιλαμβάνονται τα στοιχεία που έχουν ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκόνδιο) και του 84 (πολώνιο). Βιβλιογραφικά, βαρέα μέταλλα θεωρούνται εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, όπως είναι ο Pb, το Ni, ο Hg, το Cd, ο Zn, ο Cu, το Mn κ.α. Η πλειονότητα των βαρέων μετάλλων χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα με αποτέλεσμα κάποια από αυτά να καλούνται και ιχνοστοιχεία. Τα ιχνοστοιχεία έχουν συγκέντρωση μικρότερη του 0.1 % στη λιθόσφαιρα ή μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό.

Η επίδραση των μετάλλων στους ζωντανούς οργανισμούς και τα διάφορα οικοσυστήματα είναι σημαντική, παρόλο που απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει καθώς παρεμβαίνουν σε βιοχημικές-βιολογικές λειτουργίες όπως οι μεταβολικές διεργασίες και η φυσιολογία των οργανισμών. Ανάλογα με την αναγκαιότητα τους για την εύρυθμη λειτουργία του οργανισμού, διαχωρίζονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα που ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς και δεν προκαλούν διαταραχές ή ασθένειες, όπως συμβαίνει με τα υπόλοιπα. Η τοξικότητα των μετάλλων είναι ανεξάρτητη από το αν είναι απαραίτητα στους οργανισμούς, αφού όλα τα μέταλλα είναι εν δυνάμει τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον έχουν παρατηρηθεί σχέσεις ανταγωνισμού και συνεργασίας μεταξύ των μετάλλων όσον αφορά την ταυτόχρονη επίδρασή τους σε ζωντανούς οργανισμούς. Για παράδειγμα η τοξική επίδραση του As στους ανθρώπους μειώνεται με την παρουσία του ανταγωνιστικού στοιχείου Se, ενώ αντίθετα ο Pb αυξάνει την έλλειψη Cu και Ca που ήδη υφίστανται σε ένα οργανισμό

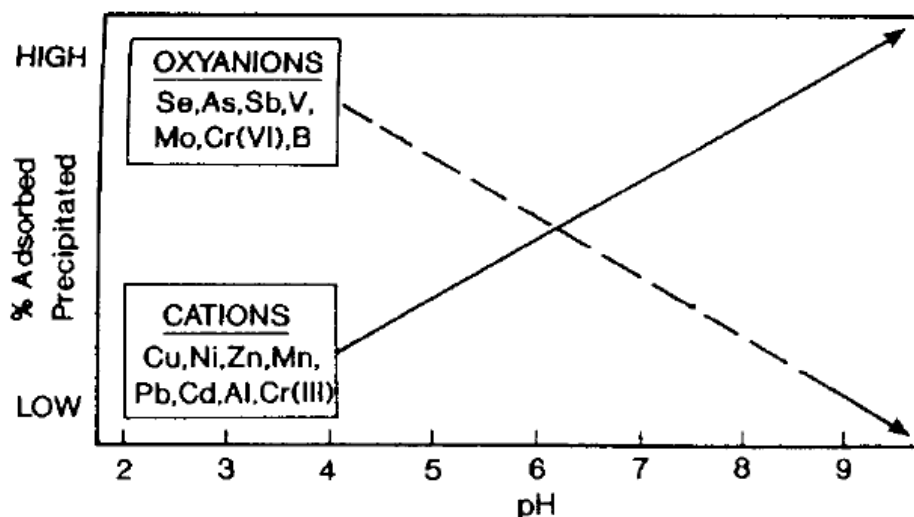
(Siegel, 2002). Γενικότερα υπάρχουν πολύ συγκεκριμένα όρια στις συγκεντρώσεις των μετάλλων τα οποία είναι απαραίτητα για την φυσιολογική λειτουργία των οργανισμών.

Η κινητικότητα των μετάλλων στο περιβάλλον εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων, οι σημαντικότεροι εκ των οποίων είναι: η ποσότητα της υδατικής φάσης που έρχεται σε επαφή με τα στερεά, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Στα υδρογεωλογικά περιβάλλοντα, κάποια εν δυνάμει τοξικά μέταλλα μετακινούνται/μεταφέρονται εν διαλύσει ως ελεύθερα κατιόντα ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ), ως σύμπλοκα κατιόντα π.χ.  $\text{CuCl}^+$ , ως σύμπλοκα ανιόντα π.χ.  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , ή ως οξυανιόντα ( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$ ).

Τα στοιχεία Pb, Hg, Cd, Cu, Co, Fe και Zn βρίσκονται συνήθως ως διαλυτά κατιόντα σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, ενώ τα βαρέα μέταλλα Mo, As, Cr, Se και V παρουσιάζονται οξυανιόντα στις ίδιες συνθήκες (ιζηματογενή περιβάλλοντα) (Σεραφείμ, 2009). Η διαλυτότητα των στοιχείων της πρώτης ομάδας μειώνεται, καθώς αυξάνεται το pH, κάτι που οφείλεται σε σχηματισμό δυσδιάλυτων υδροξειδίων των μετάλλων και ανθρακικών ενώσεων, αλλά και στην προσρόφηση αυτών των στοιχείων στις κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις και τα οξειδία του σιδήρου. Τα στοιχεία της δεύτερης ομάδας παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα σε ουδέτερο pH, η οποία μειώνεται, καθώς η τιμή του pH αυξάνει (Σχήμα 1.1).

Η κατανόηση της χημικής κινητικότητας και της φυσικής μεταφοράς των βαρέων μετάλλων ως αποτέλεσμα ενεργών γεωλογικών διεργασιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και την αναγνώριση των πιθανών ζωνών προέλευσης αυτών των μετάλλων. Αντίστοιχα, η γνώση για το πώς μπορεί αυτή η κινητικότητα των μετάλλων, κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, να μεταβληθεί από φυσικούς ή ανθρωπογενείς παράγοντες, θα βοηθήσει στον σχεδιασμό προληπτικών - κατασταλτικών μέτρων.





Σχήμα 1.1. Επίδραση του pH στη διαλυτότητα κατιόντων και οξυανιόντων των βαρέων μετάλλων (van der Sloot, 1991)

## 1.2 Νικέλιο (Ni)

### 1.2.1 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

Το νικέλιο αποτελεί το 5<sup>ο</sup> πιο κοινό στοιχείο στη Γη. Έχει ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος 8,9 g/cm<sup>3</sup>, σημείο τήξης 1453<sup>ο</sup> C και κατατάσσεται 23<sup>ο</sup> ως προς την αφθονία του στο στερεό φλοιό της Γης με μία μέση συγκέντρωση της τάξης των 80 ppm. Ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού Πίνακα (1η κύρια σειρά). Είναι αργυρόλευκο, σκληρό, ελατό, όλκιμο και σιδηρομαγνητικό μέταλλο. Το νικέλιο είναι αδιάλυτο στο νερό, αλλά διαλυτό σε αραιό νιτρικό οξύ και σχετικά διαλυτό σε υδροχλώριο (HCl) και θεικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), επίσης είναι αδιάλυτο στο υδροξείδιο του αμμωνίου (NH<sub>4</sub>OH). Υπάρχουν πέντε σταθερά ισότοπα που απαντώνται με την ακόλουθη φυσική αφθονία: 58 (68,27%), 60 (26,10%), 61 (1,13%), 62 (3,59%) και 64 (0,94%).



Σχήμα 1.2. Νικέλιο

Αναφορικά με την οξειδωτική βαθμίδα, το Ni εμφανίζεται στη φύση, συνήθως είτε με την στοιχειακή του μορφή ( $\text{Ni}^0$ ), είτε με σθένος II ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Υπό συγκεκριμένες συνθήκες είναι δυνατόν να εμφανιστεί στη φύση με αριθμό οξείδωσης I και III χωρίς, όμως, να είναι σταθερό σε υδατικές φάσεις. Κατά κύριο λόγο το νικέλιο εύκολα σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικούς συνδέτες (organic ligands) και σε μικρότερο βαθμό με ανόργανους συνδέτες (inorganic ligands) με σειρά δραστηριότητας  $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ .

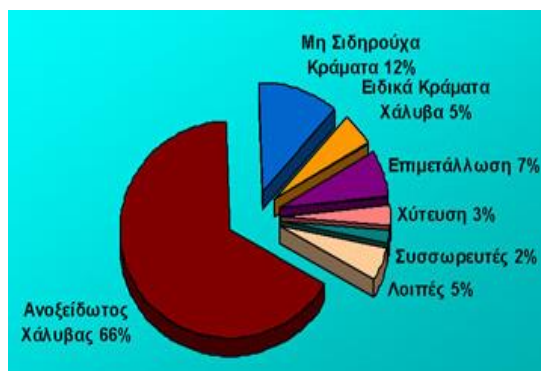
Όσον αφορά τις φυσικές διαδικασίες μπορούμε να αναφέρουμε ότι το νικέλιο κινητοποιείται κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης και στη συνέχεια καταβυθίζεται υπό μορφή οξειδίων του Fe και του Mn. Απαντάται συχνότερα σε ενώσεις με το θείο, το αρσενικό ή το αντιμόνιο (αρσενονικέλιο, αντιμονονικέλιο, αρσενονικελοπυρίτης, αντιμονονικελοπυρίτης).

### 1.2.2 Παραγωγή και χρήση νικελιούχων προϊόντων

Τα δύο σημαντικότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι ο γαρνιερίτης (Νέα Καληδονία), ένυδρο πυριτικό άλας, και οι σιδηροπυρίτες ή πεντλανδίτες (Καναδάς). Στην Ελλάδα απαντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στη περιοχή της Λάρυμνας, όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παρασκευής σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος μέσα στο οποίο απαντάται και το νικέλιο.

Το 2000 η ετήσια παραγωγή μεταλλικού Ni στην Ευρώπη ήταν 182000 τόνοι, περίπου το 20% της παγκόσμιας παραγωγής. Η παραγωγή αλάτων νικελίου ήταν πολύ χαμηλότερη 10000 με 15000 τόνοι. (DEPA, 2005). Το ίδιο έτος (2000) οι Ευρωπαϊκές χώρες χρησιμοποίησαν περίπου 396000 τόνους νικελίου, δηλαδή υπερδιπλάσια ποσότητα από αυτή που παρήγαγαν. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί περίπου στο 1/3 της παγκόσμιας κατανάλωσης.

Στο σχήμα 1.3 φαίνονται οι κυριότερες χρήσεις του νικελίου. Χρησιμοποιείται κυρίως σε κράμα με το χάλυβα (νικελιοχάλυβας) ώστε να αυξηθεί η σκληρότητα και η ανθεκτικότητα του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Το 5% χρησιμοποιείται για άλλα κράματα χάλυβα και 12% για την παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση. Άλλες χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτημάτων ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών, ασυρμάτων. Στην Χημεία χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. Τέλος, ένα ποσοστό μεταξύ 2 και 5% χρησιμοποιείται σε συσσωρευτές (DEPA, 2005).



Σχήμα 1.3. Χρήσεις του Νικελίου

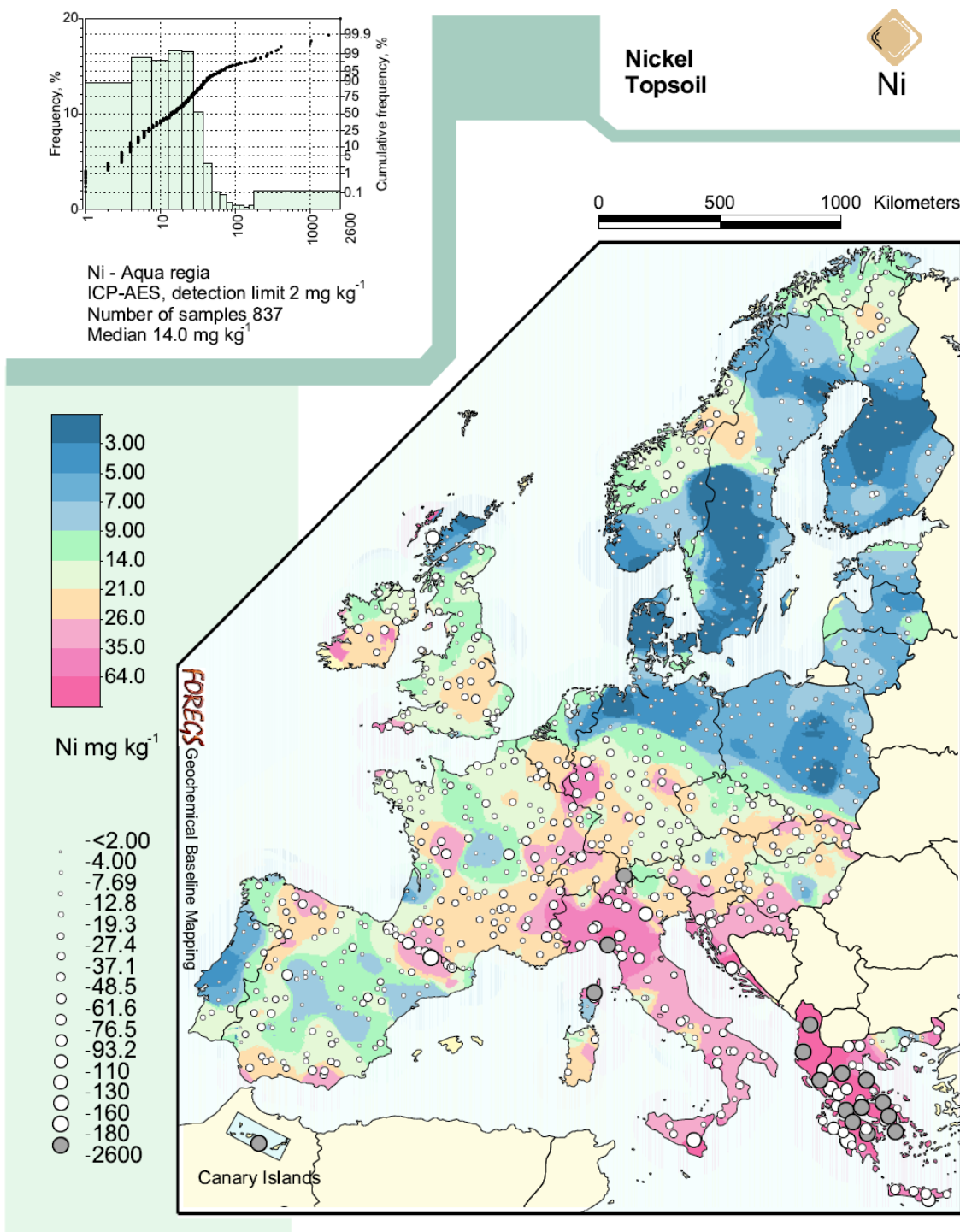
### 1.2.3 Το νικέλιο στα εδάφη

Στον Πίνακα 1.1 απεικονίζεται η μέση συγκέντρωση Ni καθώς και το εύρος τιμών σε μερικά από τα κυριότερα περιβαλλοντικά μέσα. Στα εδάφη η μέση συγκέντρωση είναι 20 mg/kg, και το σύνηθες εύρος τιμών κυμαίνεται από 5 μέχρι 550 mg/kg. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις σε νικέλιο, από 770 έως 7500 mg/kg, ανιχνεύονται στα σερπεντινικά εδάφη, ως αποτέλεσμα της αποσάθρωσης/διάβρωσης των υποκείμενων βασικών/υπερβασικών πετρωμάτων (Πίνακας 1.1). Σε επιφανειακά πετρώματα, το νικέλιο εμφανίζεται πρωτογενώς σε σουλφίδια και αρσενίδια και το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού σε σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, αντικαθιστώντας το σίδηρο. Επίσης συνδέεται με ορυκτολογικές φάσεις ανθρακικής, φωσφορικής και πυριτικής σύστασης.

Πίνακας 1.1 Μέση συγκέντρωση νικελίου σε περιβαλλοντικά μέσα (Bradl, 2005 Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Γεωλογικό Μέσο	Μέση Συγκέντρωση (ppm)	Εύρος
Πυριγενή πετρώματα	75	2-3600
Αμμόλιθος	2	-
Ασβεστόλιθος	20	-
Σχιστόλιθος και άργιλος	68	20-250
Γαιάνθρακες	15	3-50
Εδάφη	20	5-500
Σερπεντινικά εδάφη		770-7375
Γλυκό νερό (fresh water)	0,5	0,02-27
Θαλασσινό νερό	0,56	0,13-43

Στον Χάρτη του σχήματος 1.4 παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων του Ni στα επιφανειακά εδάφη των Ευρωπαϊκών χωρών (Salminen, 2005). Αναλύθηκαν 837 δείγματα και η διάμεσος τιμή ήταν 14 mg/kg. Όπως φαίνεται στον Χάρτη η Ελλάδα είναι από τις περιοχές με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στα δείγματα που αναλύθηκαν η διάμεσος τιμή ήταν 73 mg/kg και η μέγιστη 1812 mg/kg.



Σχήμα 1.4. Οι συγκεντρώσεις Ni στα επιφανειακά εδάφη των Ευρωπαϊκών χωρών (Salminen, 2005)

Το νικέλιο είναι σταθερό σε μεγάλο εύρος pH και συνθήκες οξειδοαναγωγής. Στα εδάφη, είναι δυνατόν να υποστεί ρόφηση (sorption) σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<10ppm), αλλά η ρόφηση (sorption) του εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Σύμφωνα με τους Kabata-Pendias & Pendias (1984), είναι εύκολη η προσρόφησή του σε αργιλικά ορυκτά, σε οξειδία του Fe και του Mn και στην οργανική ύλη και κατά αυτόν τον τρόπο απομακρύνεται από τα εδαφικά διαλύματα μειώνοντας σημαντικά τον περιβαλλοντικό κίνδυνο. Στους επιφανειακούς εδαφικούς ορίζοντες, το δυσθενές νικέλιο ενσωματώνεται σε πολλές οργανικές και ανόργανες ενώσεις, μέρος των οποίων συνιστούν διαλυτά σύμπλοκα. Τα σύμπλοκα αυτά είναι σημαντικά στην υδατική χημεία του νικελίου. Οι πιο ευδιάλυτες ενώσεις είναι το χλωριούχο νικέλιο, το θειικό νικέλιο και το νιτρικό νικέλιο ενώ σχεδόν αδιάλυτες στο νερό είναι το θειούχο νικέλιο και το οξείδιο του νικελίου.

Ωστόσο το περιβάλλον επιβαρύνεται και από τις ανθρώπινες δραστηριότητες όσον αφορά την παρουσία του νικελίου στα εδάφη και νερά μίας περιοχής. Οι κυριότερες από αυτές είναι η εξόρυξη και τήξη νικελιούχων μεταλλευμάτων, ο καθαρισμός λυμάτων και η καύση μαζούτ και γαιανθράκων. Η τελευταία δραστηριότητα αποτελεί και την κύρια πηγή νικελίου στον αέρα, καθώς περιέχεται στο πετρέλαιο. Υπάρχει δε υψηλή συσχέτιση μεταξύ νικελίου και βανάδιου στον αέρα. Σημαντική πηγή διασποράς του ρύπου αποτελούν επίσης οι συσσωρευτές νικελίου.

#### **1.2.4 Επιπτώσεις στο οικοσύστημα και στην ανθρώπινη υγεία**

Το νικέλιο είναι ένα ουσιώδες συστατικό σε τουλάχιστον τέσσερις τύπους ενζύμων, την ουρεάση, την αφυδρογονάση του μονοξειδίου του άνθρακα, την υδρογονάση και τη Μ αναγωγή του μέθυλο-συνενζύμου. Είναι ένα θρεπτικό συστατικό για τα φυτά όσο και για τα ζώα. Τα συμπτώματα της έλλειψης νικελίου στα φυτά είναι ποικίλα, ανάμεσα σε αυτά είναι η καταστολή της ανάπτυξης, η πρόωρη γήρανση, τα μειωμένα επίπεδα σιδήρου στον ιστό, η χλώρωση και η νέκρωση. Σε εδάφη που προκύπτουν από τη διάβρωση/αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (π.χ. περιδοτίτες ή σερπεντινίτες), τα φυτά υπερσυσσωρεύουν νικέλιο στους ιστούς τους, μερικές φορές σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 1000 ppm. Τα ψάρια, μετά από χρόνια

έκθεση σε χαμηλά επίπεδα νικελίου παρουσιάζουν σκελετική ασβεστοποίηση και ασφυξία.

Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν στο νικέλιο μέσω της αναπνευστικής οδού, αλλά επίσης και την κατανάλωση νερού, τροφίμων ή ακόμα και μέσω του καπνίσματος. Σε μικρές ποσότητες το νικέλιο είναι απαραίτητο, αλλά όταν η λήψη είναι πολύ υψηλή μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Επίσης επιβλαβής μπορεί να καταστεί και η δερματική επαφή με το νικέλιο. Κύριες συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό από την έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις του νικελίου είναι οι ακόλουθες:

- Η ανάπτυξη καρκίνου των πνευμόνων, της μύτης, του λάρυγγα και του προστάτη
- Αδιαθεσία και ίλιγγος
- Εμβολισμός των πνευμόνων
- Αναπνευστική ανεπάρκεια
- Ανωμαλίες κατά τη γέννηση
- Άσθμα και χρόνια βρογχίτιδα
- Αλλεργικές αντιδράσεις όπως δερματικός κνησμός, κυρίως από τα κοσμήματα
- Καρδιακές ανωμαλίες

### 1.2.5 Περιβαλλοντικά όρια

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται τα όρια ποιότητας που έχουν θεσπιστεί σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες για τις συγκεντρώσεις Ni στα εδάφη. Στη μελέτη του Κοινού Ερευνητικού Κέντρου (JRC, Joint Research Center) εντοπίστηκαν 4 ομάδες κριτηρίων. Η πρώτη ομάδα τιμών θεωρείται ότι αντιπροσωπεύουν όρια «αμελητέας διακινδύνευσης» (negligible risk). Έχουν θεσπιστεί σε 4 χώρες και κυμαίνονται από 24 μέχρι 60 mg/kg Ni. Η δεύτερη ομάδα τιμών χαρακτηρίζονται ως όρια «προειδοποίησης διακινδύνευσης» (warning risk) για οικιστική χρήση γης. Αυτά τα όρια έχουν θεσπιστεί σε 9 χώρες και κυμαίνονται από 30 μέχρι 470 mg/kg. Η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει τα όρια που αντιπροσωπεύουν «εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύνευση» (potentially unacceptable risk) για οικιστική χρήση, ισχύουν σε 12 χώρες και καλύπτουν το εύρος 30- 500 mg/kg.

Πίνακας 1.2. Όρια για τις συγκεντρώσεις Ni στα εδάφη σε mg/kg (Carlson, 2007)

	Αμελητέα διακινδύνευση	Προειδοποίηση διακινδύνευσης (οικιστική χρήση)	Εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύνευση (οικιστική χρήση)	Εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύνευση (βιομηχανική χρήση)
Αυστρία		70	140	
Βέλγιο (Φλ.)		470	470	700
Βέλγιο (Βρ.)			470	700
Βέλγιο (Βαλ.)	24	150	300	500
Τσεχία	60	180	250	
Φινλανδία		50	100	150
Γερμανία		140		
Ιταλία			120	500
Λιθουανία			75	
Ολλανδία	35		210	
Πολωνία			75	285
Σλοβακία	35	100	500	
Ην. Βασίλειο			30	
Δανία		30		
Σουηδία		150		

Η τέταρτη ομάδα αφορά «εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύνευση» για βιομηχανικές περιοχές, τα όρια αυτά εφαρμόζονται σε 6 χώρες και καλύπτουν εύρος 150- 700 mg/kg

Πρέπει να αναφερθεί ότι αυτά τα όρια αφορούν την ολική συγκέντρωση του Ni στα εδάφη, και όχι την ποσότητα που μπορεί να εκχυλιστεί στα νερά. Μόνον η Γερμανία έχει θεσπίσει δοκιμές εκχυλισιμότητας για τα εδάφη με κριτήριο την προστασία των υπόγειων νερών. Η δοκιμή γίνεται σύμφωνα το πρότυπο DIN 38414, το οποίο προβλέπει ανάμιξη του εδάφους με απεσταγμένο νερό σε αναλογία υγρού στερεού L/S 10:1 και διάρκεια 24 ώρες. Η συγκέντρωση στο εκχύλισμα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 50 µg/L, δηλαδή η ποσότητα του εκχυλίσµου Ni στο έδαφος πρέπει µικρότερη των 0.5 mg/kg (German FSP-CSO, 1999).



## 1.3 Χαλκός (Cu)

### 1.3.1 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

Ο χαλκός (Cuprum) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 63,55 και ειδικό βάρος  $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ . Έχει θερμοκρασία τήξης  $1083^\circ\text{C}$  και είναι πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ρεύματος. Έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι όλκιμος και ελατός. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Υπάρχουν δύο φυσικά ισότοπα που απαντώνται με την ακόλουθη φυσική αφθονία: 63 (69.1%), 65(30.9%). Ο ραδιενεργός χαλκός  $^{64}\text{Cu}$  έχει πολύ μικρό χρόνο ημιζωής, μόλις 12,8 ώρες και γι' αυτό χρησιμοποιείται σαν ιχνηθέτης.



Σχήμα 1.5. Αυτοφυής χαλκός (μέγεθος  $\sim 4 \text{ cm}$ ).

Είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 9.000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

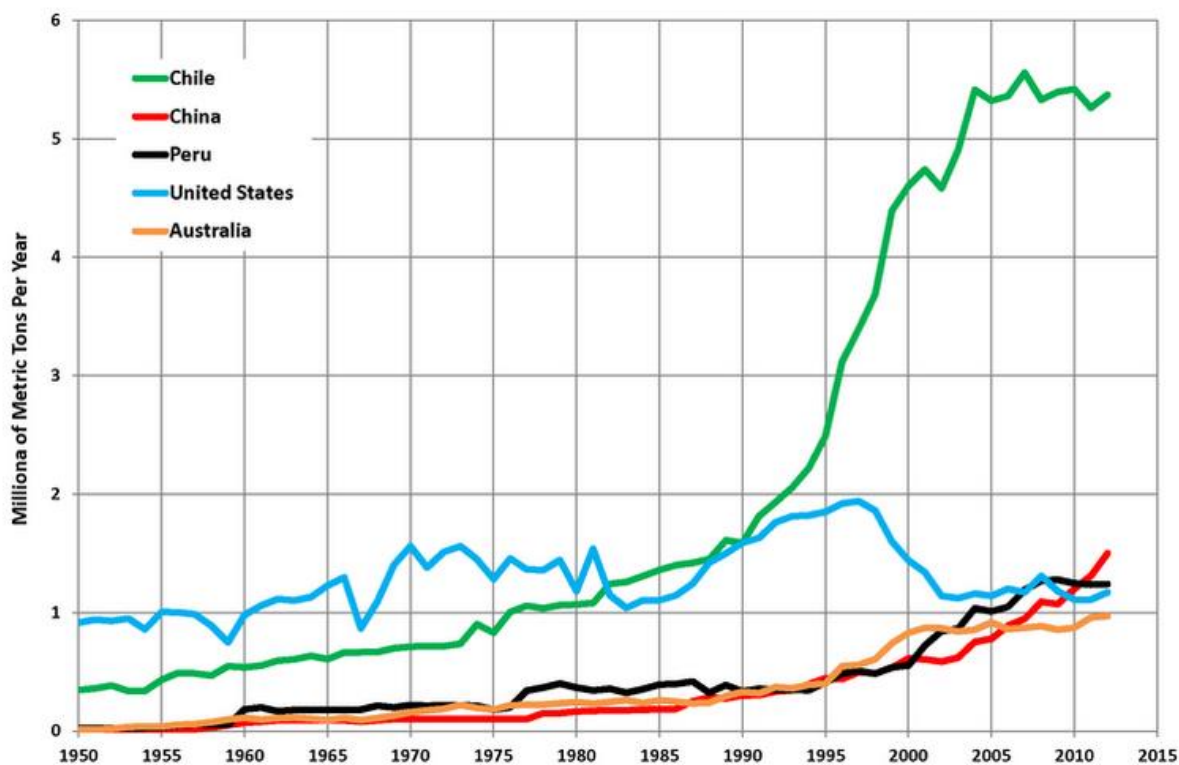
Εκτός από αυτοφυής απαντάται σε άλλες τρεις βαθμίδες οξειδωσης ( $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+3}$ ), με συνηθέστερη το δισθενή χαλκό. Ο δισθενής χαλκός είναι ισόμορφος με τα κατιόντα  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{2+}$ . Ο χαλκός σχηματίζει ποικιλία σουλφιδίων και καρβιδίων. Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης ( $\text{CuFeS}_2$ ) που περιέχει 34% Cu, ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης. Έρχεται 26<sup>ος</sup> σε αφθονία μετά τον ψευδάργυρο με συγκέντρωση από 24 έως 55ppm.

Ο χαλκός στα εδάφη μπορεί να υπάρξει σε διάφορες μορφές η φάση των οποίων κατατάσσεται μεταξύ διαλύματος και στερεού. Η κατανομή του χαλκού μεταξύ διαφορετικών εδαφών επηρεάζεται κυρίως από την παρουσία οργανικής ύλης στο έδαφος, των οξειδίων του μαγγανίου και του σιδήρου καθώς και την απόσταση του εδάφους από κατοικημένες περιοχές και την απόσταση από φυσικά κοιτάσματα μεταλλευμάτων, μεταξύ άλλων παραγόντων. Ο χαλκός έχει μεγάλη συγγένεια με την οργανική ύλη των εδαφών, με αποτέλεσμα το οργανικό κλάσμα του χαλκού να είναι υψηλό σε σχέση με αυτό των υπόλοιπων μετάλλων παρόλο που οι απόλυτες τιμές είναι χαμηλές.

### 1.3.2 Παραγωγή και χρήσεις

Ο περισσότερος χαλκός εξορύσσεται από πορφυριτικά κοιτάσματα, τα οποία περιέχουν 0.4 έως 1% χαλκό. Σύμφωνα με δεδομένα της Βρετανικής Γεωλογικής Υπηρεσίας, η Χιλή παράγει παγκοσμίως την μεγαλύτερη ποσότητα χαλκού, και ακολουθείται από την Κίνα, το Περού, τις ΗΠΑ, και την Αυστραλία. Η εξέλιξη της παραγωγής χαλκού από τις 5 αυτές χώρες δίνεται στο σχήμα 1.6. Στην Ελλάδα έχει εντοπισθεί κοιτάσμα χρυσοφόρου πορφυριτικού χαλκού στις Σκουριές Χαλκιδικής με εκτιμώμενα αποθέματα 130 εκ. τόνων και με περιεκτικότητα 0.548% σε Cu και 0.88 g/t σε χρυσό, και προγραμματίζεται η εκμετάλλευσή του από την Ελληνικός Χρυσός ΑΕ, με προβλεπόμενη ετήσια παραγωγή 22-30 χιλ. τόνους χαλκού και 100-140 χιλ. ουγκιές χρυσού (Ελ. Χρυσός, 2014).

Οι μεγαλύτερες ποσότητες χαλκού χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών. Από χαλκό κατασκευάζονται πάσης φύσεως αγωγοί (καλώδια), ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες πάσης φύσεως για ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες κτλ. Χρησιμοποιείται, επίσης, στις κατασκευές κυματαγωγών. Οι υγροί συσσωρευτές θειικού οξέος (π.χ. οι μπαταρίες αυτοκινήτων) χρησιμοποιούν χαλκό σε κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο. Άλλες χρήσεις του χαλκού είναι σε κουζινικά σκεύη, λιπάσματα, βακτηριοκτόνα, συστήματα παροχής νερού, ζωοτροφές.

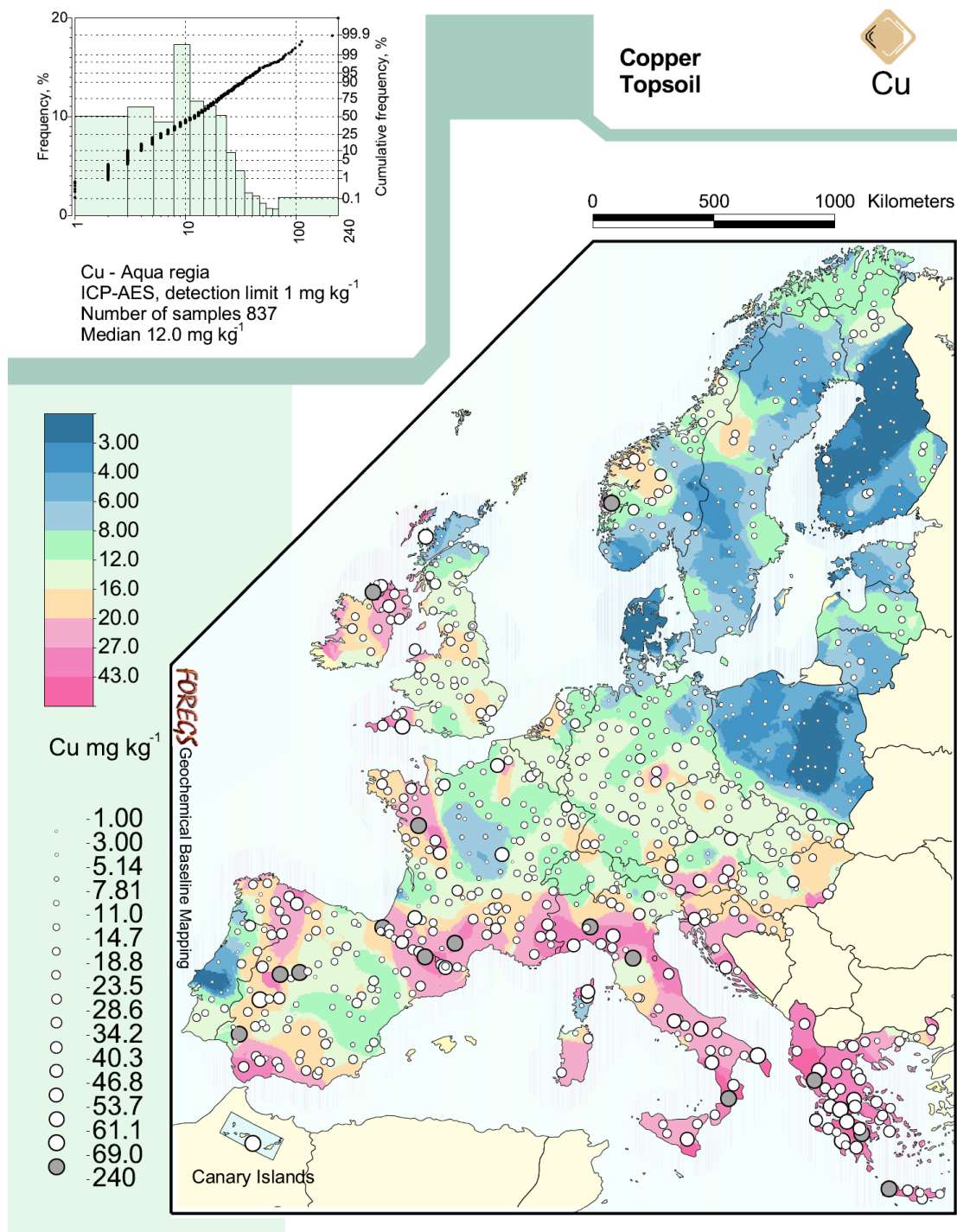


Σχήμα 1.6. Εξέλιξη της ετήσιας παραγωγής χαλκού από τις 5 σημαντικότερες χώρες παραγωγούς

### 1.3.3 Ο χαλκός στα εδάφη

#### *Φυσικές συγκεντρώσεις και επιβάρυνση από ανθρώπινες δραστηριότητες*

Στον Πίνακα 1.3 δίνεται η συγκέντρωση χαλκού σε βασικά περιβαλλοντικά/γεωλογικά μέσα. Στα εδάφη η μέση συγκέντρωση είναι 30 mg/kg και το σύνηθες εύρος τιμών κυμαίνεται από 2 μέχρι 250 mg/kg. Στον Χάρτη του σχήματος 1.7 παρουσιάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων του Cu στα επιφανειακά εδάφη των Ευρωπαϊκών χωρών (Salminen, 2005). Τα 837 δείγματα που εξετάστηκαν είχαν συγκεντρώσεις Cu μεταξύ 2 και 240 mg/kg και η διάμεσος τιμή ήταν 12 mg/kg. Στην Ελλάδα μετρήθηκαν συγκεντρώσεις στο εύρος 8-80 mg/kg και η διάμεσος τιμή ήταν 34 mg/kg.



Σχήμα 1.7. Οι συγκεντρώσεις Cu στα επιφανειακά εδάφη των Ευρωπαϊκών χωρών (Salminen, 2005)

Πίνακας 1.3 Συγκεντρώσεις χαλκού σε περιβαλλοντικά μέσα σε σύγκριση με τις τιμές σε χαρακτηριστικά απόβλητα (Bradl, 2005).

Γεωλογικό Μέσο	Μέση Συγκέντρωση (ppm)	Εύρος
Πυριγενή πετρώματα	125	80-200
Αμμόλιθος	30	6-46
Ασβεστόλιθος	6	0,6-13
Σχιστόλιθος και άργιλος	35	23-67
Γαιάνθρακες	17	1-49
Υπόγειο νερό (fresh water)	3	0,2-30
Θαλασσινό νερό	0,25	0,05-12
Εδάφη	30	2-250
Τέφρα	185	45-1452
Ιλύς λυμάτων	690	100-1000

Στον Πίνακα 1.3 δίνεται για σύγκριση και η συγκέντρωση του χαλκού σε τέφρα 'μονάδων καύσης αστικών απορριμμάτων' και στην ιλύ λυμάτων, όπου φαίνεται η συσσώρευση του χαλκού στα απόβλητα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η συσσώρευση του χαλκού στα εδάφη οφείλεται κυρίως σε λιπάσματα και παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται ευρέως στη γεωργία. Ενώσεις χαλκού όπως ο θειικός χαλκός και το οξείδιο του χαλκού χρησιμοποιούνται σαν βακτηριοκτόνα και μυκητοκτόνα σε πλήθος αγροτικών προϊόντων όπως μηλοειδή, πυρινόκαρπα και εσπεριδοειδή καθώς και σε αμπέλια, φρούτα, φυτείες καφέ, κακάο, μπανάνας και τσαγιού. Η εφαρμογή αυτών των βακτηριοκτόνων και μυκητοκτόνων μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση χαλκού στο έδαφος σε επίπεδο, που καθίσταται τοξικό για τη χλωρίδα.

Ο χαλκός, επίσης, χρησιμοποιείται και στην κτηνοτροφία σαν συμπλήρωμα διατροφής για χοίρους και πουλερικά, ώστε να επιταχυνθεί η ανάπτυξη τους και η πρόληψη της δυσεντερίας. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί επίπεδα χαλκού έως και τα 250 ppm. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού του χαλκού αποβάλλεται στην κοπριά. Αν η κοπριά χρησιμοποιηθεί σα φυσικό λίπασμα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση του και κατ' επέκταση τοξική δράση.

Ο χαλκός επίσης διασπείρεται από την μεταλλουργική επεξεργασία μεταλλευμάτων χαλκού, την παραγωγή σιδήρου και ατσαλιού και την καύση γαιανθράκων. Έχει παρατηρηθεί ρύπανση από χαλκό και άλλα βαρέα μέταλλα που

προκαλείται από βιομηχανικές εκπομπές. Ο ρυθμός εναπόθεσης ρύπων από τα χυτήρια είναι συνάρτηση της απόστασης του προς μελέτη εδάφους από αυτά.

#### *Κινητικότητα του Cu στα εδάφη*

Οι εδαφικοί παράγοντες που επηρεάζουν την κινητικότητα του χαλκού στα εδάφη είναι το pH, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η εδαφική οργανική ύλη, η παρουσία οξειδίων του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου καθώς και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Η μέγιστη προσρόφηση μεταξύ των συστατικών του εδάφους μειώνεται κατά την σειρά: οξείδια του μαγγανίου > οργανική ύλη > οξείδια του σιδήρου > αργιλικά ορυκτά. Η ειδική προσρόφηση φαίνεται να παίζει μεγαλύτερο ρόλο από τη μη ειδική. Οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν προτίμηση προσρόφησης του χαλκού από εδαφική οργανική ύλη που σχετίζεται με το αργιλικό κλάσμα του εδάφους. Τα οξείδια του μαγγανίου και η εδαφική οργανική ύλη είναι πιο πιθανό να δεσμεύσουν το χαλκό σε μη ανταλλάξιμη μορφή. Η προσρόφηση του χαλκού ακολουθεί ή την ισόθερμη Langmuir ή την ισόθερμη Freundlich.

Η προσρόφηση του χαλκού στο έδαφος αυξάνεται με την αύξηση του pH, με τη μέγιστη προσρόφηση να απαντάται σε ουδέτερα έως ελαφρώς αλκαλικά εδάφη (6,7-7,8) σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του Adriano (1986). Επιπλέον τα αλκαλικά εδάφη ευνοούν την καθίζηση του χαλκού, επομένως παρουσιάζει μεγαλύτερη κινητικότητα σε όξινες συνθήκες. Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του εδάφους τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα προσρόφησης του χαλκού. Τα εδάφη αυτά έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν τα κατιόντα των ιχνοστοιχείων από το εδαφικό διάλυμα. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα επηρεάζεται από την ποσότητα και τον τύπο των παρόντων αργιλικών ορυκτών, την ποσότητα της οργανικής ύλης και το pH του εδάφους. (CSQG, 1999).

Ο χαλκός στο έδαφος απαντάται κυρίως ως σύμπλοκο με διαλυτές οργανικές ουσίες. Η συμπλοκοποίηση του χαλκού με την οργανική ύλη στη μορφή χουμικών και φουλβικών οξέων είναι ένας αποτελεσματικός μηχανισμός κατακράτησης του χαλκού στο έδαφος. Φαίνεται δε πως ο χαλκός συμπλοκοποιείται ευκολότερα με χουμικά υλικά

σε σύγκριση με άλλα μέταλλα. Η σειρά προτίμησης για δισθενή ιόντα από χουμικά οξέα και τύρφη έχει ως εξής: Cu>Pb>Fe>Ni=Co=Zn>Mn=Ca.

#### 1.3.4 Επιπτώσεις στο οικοσύστημα και στην ανθρώπινη υγεία

Ο χαλκός είναι ένα από τα επτά γνωστά θρεπτικά συστατικά (Zn, Cu, Mn, Fe, B, Mo και Cl) τα οποία είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών, αλλά σε μικρές ποσότητες της τάξης των 5-20 ppm. Η υπερέκθεση στο χαλκό καθώς και η ελλειψή του μπορούν να έχουν σοβαρές ανεπιθύμητες παρενέργειες. Συγκεντρώσεις μικρότερες των 4ppm θεωρούνται ανεπαρκείς καθώς ποσότητες άνω των 20ppm θεωρούνται τοξικές. Ο χαλκός είναι συστατικό πολλών ενζύμων των φυτών, τα οποία ενεργοποιούν ποικίλες διεργασίες σε αυτά, όπως τη φωτοσύνθεση, την αναπνοή, το μεταβολισμό διά μέσου των κυτταρικών τοιχωμάτων, την παραγωγή καρπών και άλλα.

Παρόλο που ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τα ζώα σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται τοξικός. Τα συμπτώματα της τοξικότητας του χαλκού στην κτηνοτροφία και την άγρια ζωή είναι μεταξύ άλλων η ανορεξία, η συχνός ύπνος, ο ίκτερος και η αιμοσφαιρινουρία.

Στα υδατικά διαλύματα, τα ελεύθερα δισθενή κατιόντα του χαλκού θεωρούνται πιο τοξικά για την υδρόβια ζωή σε σχέση με τις πολύπλοκες ενώσεις του. Παρόλο που ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τα ζώα, είναι τοξικός για την υδρόβια ζωή σε συγκεντρώσεις περίπου 10-50 φορές πιο υψηλές από το κανονικό. Στα ψάρια παίζει σημαντικό ρόλο σε αιματολογικές παραμέτρους, στη συγκέντρωση πλάσματος στα βράγχια και σε διάφορες άλλες διεργασίες των ενζύμων.

Ο μονοσθενής χαλκός συμμετέχει σε μία πληθώρα λειτουργιών του ανθρώπινου οργανισμού. Μερικές από αυτές είναι: η απορρόφηση του σιδήρου, η μεταφορά του οξυγόνου, ο σχηματισμός της αιμοσφαιρίνης και ο σχηματισμός συνδετικού ιστού. Επίσης, συμβάλλει στη λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος, στο σχηματισμό και συντήρηση της μυελίνης κ.α.. Ο χαλκός είναι ένα λειτουργικό συστατικό κάποιων απαραίτητων ενζύμων, τα οποία είναι γνωστά ως χαλκοένζυμα και είναι απαραίτητα για τα ακόλουθα:

- Ενεργειακή παραγωγή
- Σχηματισμό συνδετικού ιστού
- Μεταβολισμό σιδήρου
- Κεντρικό νευρικό σύστημα
- Ρύθμιση της έκφρασης των γονιδίων
- Αντιοξειδωτική Δράση

Η ανεπάρκεια του χαλκού στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί αναιμία, οστικά προβλήματα και καρδιαγγειακές δυσλειτουργίες καθώς και μειωμένη λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος. Επίσης μπορεί να δημιουργήσει νοητικά προβλήματα και αλλοιώσεις του νευρικού συστήματος, έλλειψη κερατίνης(βασική δομική πρωτεΐνη των μαλλιών) καθώς και μείωση στα επίπεδα των τιμών των νευροδιαβιβαστών, της ντοπαμίνης και της νορεφεδίνης. Τέλος η έλλειψη του, μπορεί να επηρεάσει την ωρίμανση/μυελίνωση του εγκεφάλου και του νωτιαίου μυελού. Σε μια ισορροπημένη διατροφή η ημερήσια πρόσληψη έως 2 mg χαλκού είναι αρκετή για έναν ενήλικα. Αν και η έλλειψη χαλκού είναι σπάνια στο γενικό πληθυσμό, συνήθως σχετίζεται με τη μακροχρόνια πρόσληψη αγελαδινού γάλακτος το οποίο είναι φτωχό σε χαλκό ή με σοβαρό υποσιτισμό κατά τη βρεφική και παιδική ηλικία.

### 1.3.5 Περιβαλλοντικά όρια

Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται τα όρια ποιότητας που έχουν θεσπιστεί σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες για τις συγκεντρώσεις Cu στα εδάφη. Για την πρώτη ομάδα τιμών που αντιπροσωπεύουν όρια «αμελητέας διακινδύνευσης» έχουν θεσπιστεί τιμές σε 4 χώρες και κυμαίνονται από 14 μέχρι 70 mg/kg Cu. Όρια «προειδοποίησης διακινδύνευσης» για οικιστική χρήση γης ισχύουν σε 7 χώρες και κυμαίνονται από 100 μέχρι 500 mg/kg. Όρια που αντιπροσωπεύουν «εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύνευση» για οικιστική χρήση, έχουν θεσπιστεί σε 12 χώρες και καλύπτουν το εύρος 100- 1000 mg/kg. Τέλος όρια για «εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύνευση» για βιομηχανικές περιοχές εφαρμόζονται σε 6 χώρες και καλύπτουν εύρος 200- 800 mg/kg.



Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τις Γερμανικές προδιαγραφές η ποσότητα του εκχυλίσμου χαλκού δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0.5 mg/kg (German FSP-CSO, 1999)

Πίνακας 1.4. Όρια για τις συγκεντρώσεις Cu στα εδάφη σε mg/kg (Carlson, 2007)

	Αμελητέα διακινδύευση	Προειδοποίηση διακινδύευσης (οικιστική χρήση)	Εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύευση (οικιστική χρήση)	Εν δυνάμει μη αποδεκτή διακινδύευση (βιομηχανική χρήση)
Αυστρία		100	600	
Βέλγιο (Φλ.)		400	400	800
Βέλγιο (Βρ.)			400	800
Βέλγιο (Βαλ.)	14	110	290	500
Τσεχία	70	500	600	
Φινλανδία		100	150	200
Γερμανία				
Ιταλία			120	600
Λιθουανία			100	
Ολλανδία	36		190	
Πολωνία			100	600
Σλοβακία	36	100	500	
Ηνωμένο Βασίλειο				
Δανία		500	1000	
Σουηδία				

## 2 Τεχνολογίες αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών

Ο όρος εξυγίανση και αποκατάσταση του εδάφους αναφέρεται σε οποιαδήποτε ενέργεια έχει ως σκοπό τη μείωση ή εξάλειψη των κινδύνων για τη δημόσια υγεία που σχετίζονται με τη ρύπανση εδαφών. Κάθε χρόνο, εκατομμύρια τόνοι επικίνδυνων αποβλήτων παράγονται στον κόσμο. Διάφορα μέρη του πλανήτη έχουν ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα, οργανικές ενώσεις και άλλα επικίνδυνα υλικά, λόγω της αναποτελεσματικότητας προηγούμενων τεχνικών διαχείρισης των αποβλήτων καθώς και της διαρροής τοξικών αποβλήτων τα οποία έχουν επιφέρει μεγάλη επιβάρυνση στο οικοσύστημα.

Οι μέθοδοι αποκατάστασης διακρίνονται σε φυσικές και χημικές.

Φυσικές μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών είναι αυτές που δεν επιφέρουν αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων που έχουν συσσωρευτεί στο έδαφος, μπορεί να είναι από απλές μηχανικές μέθοδοι μέχρι πολυσύνθετες τεχνολογικές διεργασίες και παρέχουν τη δυνατότητα άμεσης διάθεσης ή απομάκρυνσης ενός διευρυμένου φάσματος ρύπων και αποτελούν συνήθη και διαδεδομένη πρακτική (συνήθως σε μικρή – τοπική κλίμακα). Εν τούτοις, έχουν το σοβαρό μειονέκτημα ότι παράγουν σημαντικές ποσότητες αποβλήτων τα οποία πρέπει να τύχουν διάθεσης, αξιοποίησης ή άλλης διαχείρισης ενώ και το κόστος τους για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές είναι σχετικά υψηλό. (Prosodol, 2012)

Οι χημικές μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών στοχεύουν στην αποδόμηση των συσσωρευμένων ρύπων ή σε τροποποίηση των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων με διεργασίες όπως η οξείδωση και η αναγωγή, ο σχηματισμός σύμπλοκων δυσδιάλυτων ενώσεων με σκοπό την καταβύθισή τους καθώς και η σταθεροποίηση του pH, έτσι ώστε να μειωθεί η κινητικότητα τους. Οι μέθοδοι αυτές έχουν βασικά πλεονεκτήματα όπως το ευρύ φάσμα εφαρμοσιμότητας και την υψηλή αποτελεσματικότητα καθώς έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που αφορούν σε συγκεκριμένους ρύπους. Μειονεκτούν όμως ως προς το κόστος καθώς είναι συνήθως δαπανηρές, παράγουν μεγάλες ποσότητες συχνά

επικίνδυνων αποβλήτων και σε εφαρμογές πεδίου δε διευκολύνεται ο έλεγχος των διεργασιών.

Οι τεχνικές αποκατάστασης ανάλογα με το χώρο εφαρμογής τους χωρίζονται σε:

Εκτός πεδίου (*ex-situ*), κατά τις οποίες το ρυπασμένο έδαφος εξάγεται και μεταφέρεται σε μονάδες επεξεργασίας και καθαρισμού, όπως ο μηχανικός διαχωρισμός, η εξαγωγή και αποθήκευση.

Πεδίου (*in-situ*), οι οποίες εφαρμόζονται επί τόπου και δεν απαιτείται μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους, όπως η επικάλυψη και τα συστήματα υδατοστεγών περιβλημάτων.

Τις τελευταίες δεκαετίες εφαρμόζονται νέες καινοτόμες τεχνικές. Αυτές οι μέθοδοι βρίσκονται ακόμη σε πειραματικό στάδιο και είναι σε εξέλιξη λόγω έλλειψης κατάλληλης μεθοδολογίας. Είναι φανερό λοιπόν ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί μια ενιαία και καθολική μέθοδος αποκατάστασης αλλά πρέπει να αναπτυχθούν και να εφαρμοστούν ποικιλία και συνδυασμοί τεχνολογιών κατά περίπτωση. (Virikutyte et al., 2002).

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τα βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στο έδαφος, το επίπεδο της ρύπανσης, τα βιοχημικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά της ρυπασμένης περιοχής, αλλά και το χρόνο, το κόστος και τη δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου αποκατάστασης. Επίσης σημαντικός παράγοντας είναι η βιωσιμότητα της καθώς πολλές αναπτυσσόμενες τεχνολογίες αποτελούν προσωρινή αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης και όχι μόνιμη λύση.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες μέθοδοι αποκατάστασης οι οποίες διακρίνονται σε φυσικοχημικές, βιολογικές, θερμικές και σταθεροποίησης.

## 2.1 Φυσικοχημικές μέθοδοι

Κυριότερες φυσικοχημικές μέθοδοι αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν και σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους είναι:

### 2.1.1 Μηχανικός/Φυσικός διαχωρισμός

Ο φυσικός διαχωρισμός μπορεί να εφαρμοσθεί είτε *in situ* είτε *ex situ*. Είναι μια διεργασία η οποία στοχεύει στον διαχωρισμό των ρύπων από το υπόλοιπο έδαφος, εκμεταλλευόμενη συγκεκριμένες ιδιότητες του ρύπου και του εδάφους. Βασίζεται στο μέγεθος των σωματιδίων (διαχωρισμός των μεγαλύτερων, πιο καθαρών σωματιδίων από τα μικρότερα και πιο ρυπασμένα), στην πυκνότητα τους, σε μαγνητικές ιδιότητες των ρύπων, κλπ.. Σημαντική παράμετρος στην καταλληλότητα επιλογής του μηχανικού διαχωρισμού είναι το μέγεθος των σωματιδίων και το επίπεδο προσμείξεων σε κάθε κλάσμα μεγέθους (Mulligan et al., 2001)

Οι φυσικές τεχνικές διαχωρισμού γίνονται όλο και πιο συχνές και οι εφαρμογές τους θα συνεχίσουν να αυξάνονται καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απομακρυνθεί η ρύπανση που οφείλεται κυρίως σε μεταλλικούς ρύπους. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε αυτοδύναμα είτε σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, ώστε να μειωθεί ο όγκος του εδάφους που θα υποστεί περαιτέρω επεξεργασία

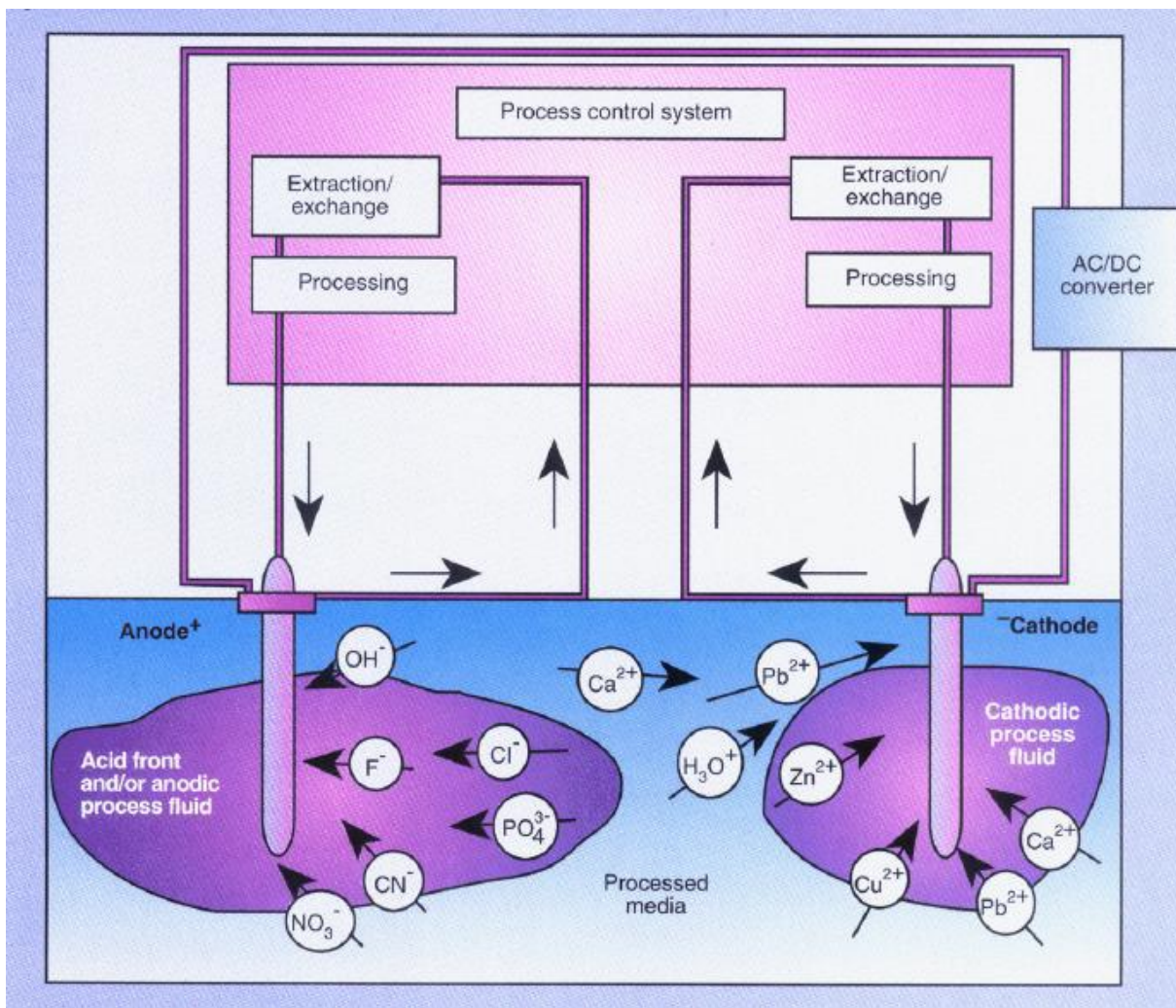
Κατά τους Evanko και Dzambak, 1997 υπάρχουν διάφορες διαθέσιμες τεχνολογίες διαχωρισμού, όπως:

- το κοσκίνισμα (Screening)
- η ταξινόμηση (Classification)
- η συγκέντρωση λόγω βαρύτητας (Gravity Concentration)
- ο μαγνητικός διαχωρισμός (Magnetic Separation) και
- η επίπλευση αφρού (Froth Flotation)

### 2.1.2 Ηλεκτροκινητική αποκατάσταση

Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση του εδάφους είναι μια νέα μέθοδος που αποσκοπεί στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λεπτόκοκκα ρυπασμένα εδάφη

εφαρμόζοντας σ' αυτά ηλεκτρικό πεδίο με τη χρήση ηλεκτροδίων. Η ηλεκτροαποκατάσταση είναι ίσως η μόνη μέθοδος καθαρισμού που μπορεί να εφαρμοσθεί με επιτυχία σε συνεκτικά αργιλικά και πηλώδη εδάφη.



Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση εγκατάστασης ηλεκτροκινητικής επεξεργασίας του εδάφους (Acar & Alshawabkeh, 1993).

Η βασική αρχή είναι ότι συνεχές ρεύμα χαμηλής έντασης, της τάξης των mA/cm<sup>2</sup>, επιδρά με φυσικοχημικές και υδρολογικές αλλαγές στη μάζα του εδάφους, οδηγώντας στη μεταφορά των ρύπων με συνδυασμένους μηχανισμούς. Η ηλεκτρομετανάστευση και η ηλεκτροόσμωση είναι οι κύριοι μηχανισμοί της ηλεκτροκινητικής διαδικασίας που απομακρύνουν τις ρυπογόνες ουσίες από το έδαφος. Τα στοιχεία προς απομάκρυνση πρέπει να έχουν μόνιμο ηλεκτρικό φορτίο ή να πολώνονται και συνεπώς η τεχνική αυτή

είναι κατάλληλη μόνο για απομάκρυνση πολικών οργανικών ενώσεων και κατιόντων ή ανιόντων ανόργανων ρύπων. Για την εφαρμογή της χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια τα οποία βυθίζονται αντιδιαμετρικά στην επιβαρυμένη περιοχή, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού και τα φορτισμένα στοιχεία /ενώσεις, κινούνται αναλόγως προ την κάθοδο ή την άνοδο, από όπου η απομάκρυνση τους μπορεί να εφαρμοστεί ποικιλοτρόπως, όπως με χημική καταβύθιση, συσσωμάτωση στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, απομάκρυνση και χειρισμό εκτός πεδίου. (Virkutyte et al., 2002, Γιδαράκος και Αιβαλιώτη, 2005)

Ωστόσο, η μέθοδος αυτή εξαρτάται άμεσα από την τιμή του pH του εδάφους, καθώς τα όξινα εδάφη αυξάνουν τη διαλυτοποίηση των βαρέων μετάλλων. Οι όξινες συνθήκες δεν είναι πάντα εύκολο να επιτευχθούν αφού εξαρτώνται από τη ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους και επιπλέον η οξύνιση του εδάφους μπορεί να έχει αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επίσης, είναι μια χρονοβόρα διαδικασία αφού η εφαρμογή της μπορεί να διαρκέσει από μερικές ημέρες έως λίγα χρόνια. Τέλος υπάρχουν και άλλοι περιορισμοί της συγκεκριμένης τεχνικής που πρέπει να ξεπεραστούν, π.χ. η χαμηλή διαλυτότητα των ρύπων και η δυσκολία εκρόφησής τους από το έδαφος, η χαμηλή συγκέντρωση των ζητούμενων ιόντων και η υψηλή συγκέντρωση των υπόλοιπων ιόντων, η ανάγκη παρουσίας ενός αγωγίμου ρευστού στους πόρους ώστε να κινητοποιηθούν οι ρυπογόνες ουσίες, και τέλος οι ετερογένειες και τα διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα (χαλίκια, άμμος κλπ) και ορυκτολογικές φάσεις που δομούν τα εδάφη όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου ή οξειδίων του σιδήρου, μεγάλες πέτρες, χαλίκια κλπ. (Sogorka et al., 1998, Virkutyte et al., 2002)

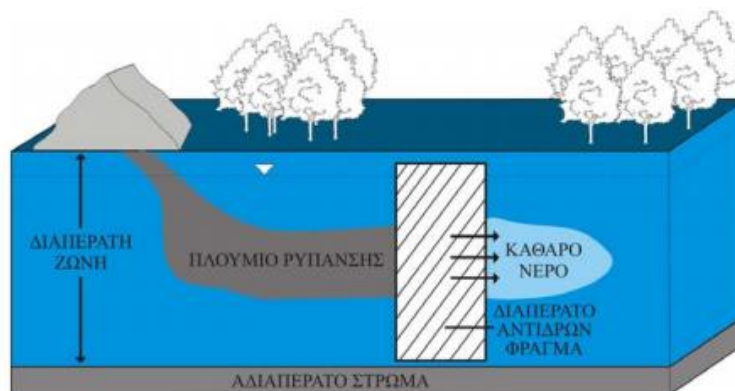
### **2.1.3 Συστήματα υδατοστεγών περιβλημάτων**

Πρόκειται για συστήματα «φραγμάτων» κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, τα οποία τοποθετούνται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Ο κυριότερος ρόλος των φραγμάτων είναι η παρεμπόδιση της εξάπλωσης των ρύπων από τη επιβαρυμένη εστία. Η παρουσία κατάλληλων χημικών υποστρωμάτων επιτρέπει τη μετατροπή των ρύπων σε μη τοξικές μορφές, φιλικές προς το περιβάλλον.

Υπάρχουν τρεις τύποι φραγμάτων, βάσει της κατασκευής τους: τα διαπερατά (κάθετα στη διεύθυνση των ρυπασμένων υδάτων, λειτουργούν ως φίλτρα), τα μη περατά-κατακόρυφα (ανακόπτουν η εκτρέπουν τη ροή των υδάτων) και τα μη περατά-

οριζόντια (κάτω από την εστία ρύπανσης και υπερκείμενα των υπογείων υδάτων, εμποδίζουν την εισροή ρύπων από το ρυπασμένο έδαφος). Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι εφαρμόζεται για κάθε είδους επιβάρυνση καθώς και το ότι έχει άμεσα αποτελέσματα. Όμως μειονεκτεί καθώς απαιτείται συνεχής παρακολούθηση εφόσον στις περισσότερες περιπτώσεις απλώς περιορίζουν τη διασπορά των ρύπων. Η απόδοσή τους εξαρτάται τόσο από πιθανές αστοχίες όσο και από την ανάγκη για σαφή προσδιορισμό της κίνησης των υδάτων (prosodol.gr).

Τα διαπερατά φράγματα περιέχουν συνήθως ένα υλικό το οποίο μπορεί να αντιδράσει με τους ρύπους συμβάλλοντας στον καθαρισμό των υπόγειων νερών, π.χ. ρινίσματα σιδήρου, ενεργό άνθρακα, ζεόλιθο, κλπ. Αναπαράσταση ενός διαπερατού αντιδρώντος φράγματος δίνεται στο σχήμα 2.2



Σχήμα 2.2. Αναπαράσταση του καθαρισμού υπογείων υδάτων με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

#### 2.1.4 Επιφανειακή κάλυψη

Κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου αποκατάστασης η επιβαρυμένη περιοχή επικαλύπτεται, ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω διασπορά τοξικών ουσιών στο περιβάλλον μέσω της βροχής και του αέρα. Στα πλαίσια της αποκατάστασης κατασκευάζονται τέσσερα διαδοχικά επίπεδα: α) ένα επιφανειακό προστατευτικό στρώμα με βλάστηση για τη μείωση της επιφανειακής διάβρωσης, β) το στρώμα αποστράγγισης, όπου γίνεται περισυλλογή του νερού που δε συγκρατείται στο προηγούμενο στρώμα, γ) ένα μη περατό φράγμα, το οποίο προστατεύει από τα νερά της

κατείσδυσης και δ) ένα στρώμα βάσης που είναι κατασκευασμένο από συγκεκριμένα υλικά με κατάλληλη κοκκομετρία και φυσικοχημικές ιδιότητες τα οποία επιλέγονται ανάλογα με το είδος της ρύπανσης.

## 2.2 Χημικές μέθοδοι

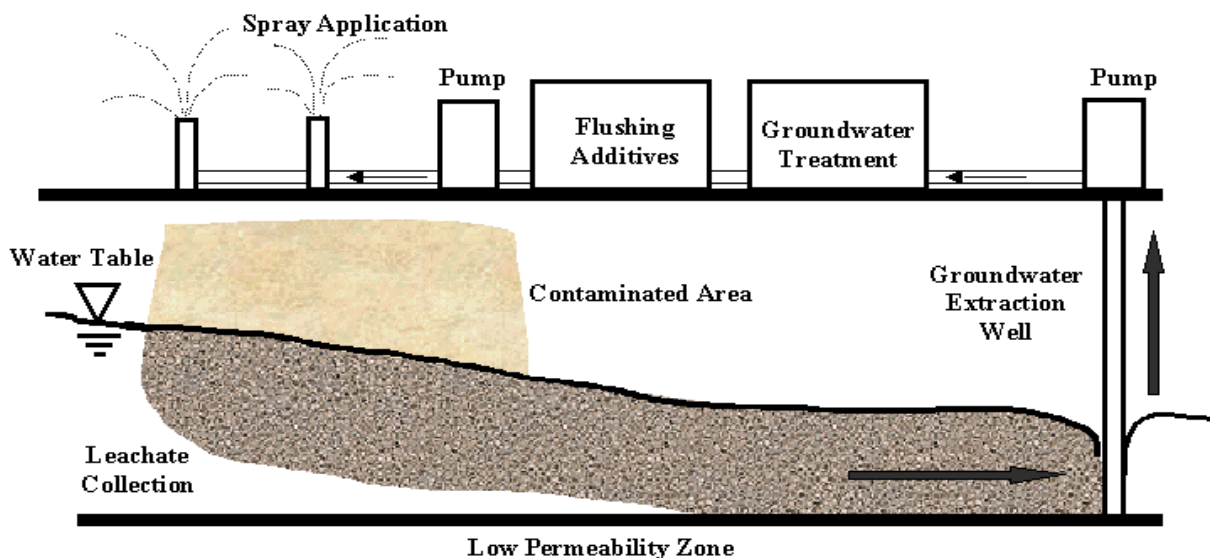
### 2.2.1 Εδαφική Έκπλυση (soil flushing)

Όταν τα ρυπασμένα εδάφη έλθουν σε επαφή με το επιφανειακό ή υπόγειο νερό προκαλείται διαλυτοποίηση συστατικών σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Η διαδικασία της διαλυτοποίησης των στοιχείων ονομάζεται εκχύλιση και το μέσο στο οποίο εκχυλίζονται οι ρύποι (συνήθως νερό ή υδατικό διάλυμα) ονομάζεται εκχυλιστικό μέσο και η ικανότητα οποιουδήποτε στερεού υλικού να εκχυλίζεται ονομάζεται εκχυλισιμότητα.

Η εδαφική έκπλυση είναι μια *in situ* τεχνολογία επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών, η οποία περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός υδατικού διαλύματος μέσα στην υφιστάμενη ζώνη ρύπανσης, με στόχο τη μεταφορά των εδαφικών ρύπων στο χρησιμοποιούμενο διάλυμα και τη μετέπειτα απομάκρυνσή τους με την άντληση του υπόγειου νερού και κατ' επέκταση του ρυπασμένου πλέον διαλύματος. Η χρησιμοποιούμενη υγρή φάση μπορεί να αποτελείται από απορρυπαντικά (surfactants – surface active agents), διαλυτές οργανικές ενώσεις, οξέα, βάσεις, διαλύτες ή ακόμη και καθαρό νερό και αποβλέπει στην αύξηση της κινητικότητας και της διαλυτότητας των υφιστάμενων εδαφικών ρύπων. Η έκπλυση μπορεί να λειτουργήσει και συνδυαστικά με άλλες τεχνολογίες αποκατάστασης, έχει τη δυνατότητα να αντιμετωπίσει μεγάλη ποικιλία εδαφικών ρύπων και έχει επίσης τη δυνατότητα να εφαρμοστεί σε πεδία, όπου οι δυνατότητες επέμβασης είναι περιορισμένες (π.χ. κάτω από κτίρια ή δεξαμενές). Στα μειονεκτήματά της μεθόδου συγκαταλέγονται η αναποτελεσματικότητα της στην εξυγίανση εδαφών χαμηλής διαπερατότητας καθώς και το ότι το εισαγόμενο διάλυμα έκπλυσης είναι δυνατόν να επηρεάσει αρνητικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του



εδάφους.



Σχήμα 2.3. Τυπική εγκατάσταση επι-τόπου έκπλυσης εδαφών (FRTR, 2002)

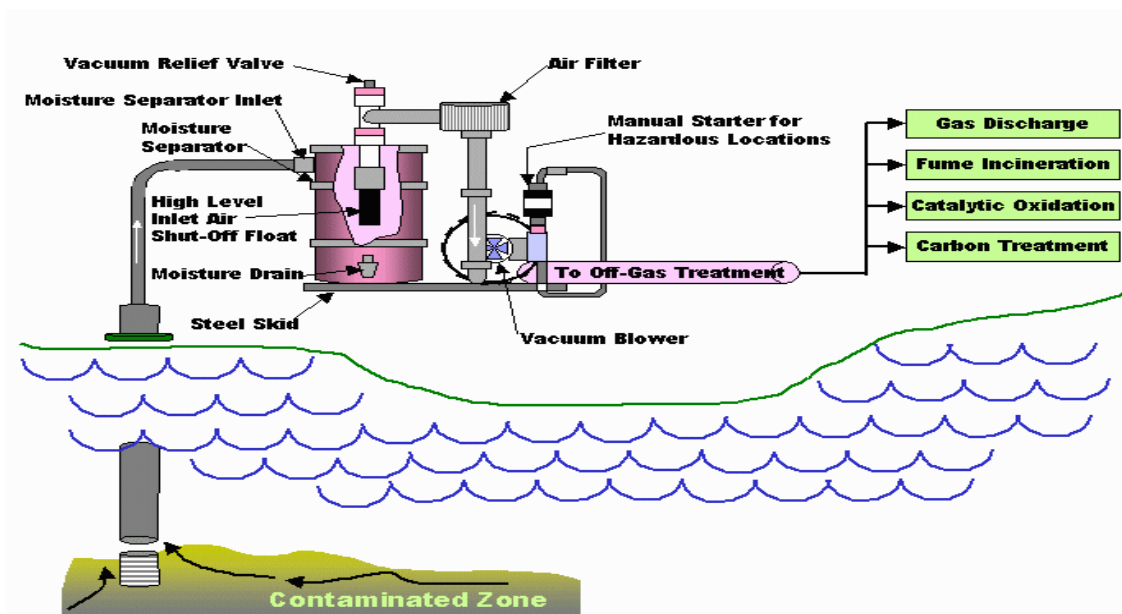
Παρ' όλα αυτά η έκπλυση του εδάφους μπορεί να εφαρμοστεί και *ex situ* (soil washing method) αφού υποστεί εκσκαφή, κοσκίνηση και μεταφορά σε ειδική μονάδα πλύσης. Τα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα υφίστανται κατάλληλη επεξεργασία και τέλος το κύκλωμα κατεργασίας περιλαμβάνει τον καθαρισμό και την επανάχρηση της υδατικής φάσης. Χρησιμοποιείται και αυτή η μέθοδος για εδάφη ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα, όμως αυξάνεται σημαντικά το κόστος εφόσον απαιτείται η μεταφορά του εδάφους στις ειδικές εγκαταστάσεις (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

### 2.2.2 Εδαφικός Αερισμός

Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην άντληση της αέριας φάσης στους πόρους του εδάφους. Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται σε οργανικούς πτητικούς ρύπους και προωθεί τη μεταφορά της μάζας τους από την προσροφημένη, διαλυμένη και ελεύθερη φάση προς την αέρια, η οποία αντλείται από το έδαφος και υφίσταται επεξεργασία υπέργεια. Έχει στόχο τον φυσικό διαχωρισμό των υφιστάμενων αέριων (κυρίως) ρύπων από το έδαφος, μέσω εφαρμογής υποπίεσης. Η εφαρμογή της περιλαμβάνει τη διάνοιξη γεωτρήσεων στο έδαφος και τη σύνδεσή τους με αντλία κενού, μέσω της οποίας ασκείται υποπίεση. Η

ασκούμενη υποπίεση έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ροής του εδαφικού αέρα στο υπέδαφος και τη συλλογή του από τις υφιστάμενες γεωτρήσεις άντλησης. Ο εδαφικός αυτός αέρας περιέχει σημαντικές ποσότητες πτητικών ρύπων και ως εκ τούτου κατά κανόνα οδηγείται σε ειδική μονάδα επεξεργασίας πριν την έκλυσή του στην ατμόσφαιρα.

Είναι αποδεδειγμένες τόσο η μεγάλη απόδοσή όσο και η επιτυχία της μεθόδου. Μπορεί να εφαρμοστεί σε τμήματα του εδάφους, που βρίσκονται κάτω από κτίρια και σε περιοχές, όπου δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν εκσκαφές και εφαρμόζεται με ελάχιστες παρεμβάσεις στο πεδίο. Επίσης μπορεί να εφαρμοστεί σε μικρό χρονικό διάστημα και με αποδεκτό κόστος για μεγάλο όγκο εδάφους. Τα εδάφη όμως αυτά πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή και να έχουν υψηλή διαπερατότητα για καλύτερη απόδοση της μεθόδου. Η επεξεργασία των αντλούμενων απαερίων είναι σχεδόν πάντα αναγκαία, εξαρτάται άμεσα από το είδος των ρύπων και το ρυθμό απομάκρυνσης του εδαφικού αέρα και αυξάνει σημαντικά το κόστος και την πολυπλοκότητα των απαιτούμενων συστημάτων.



Σχήμα 2.4. Τυπική εγκατάσταση επι-τόπου αερισμού του εδάφους (FRTR, 2002)

## 2.3 Βιολογικές μέθοδοι

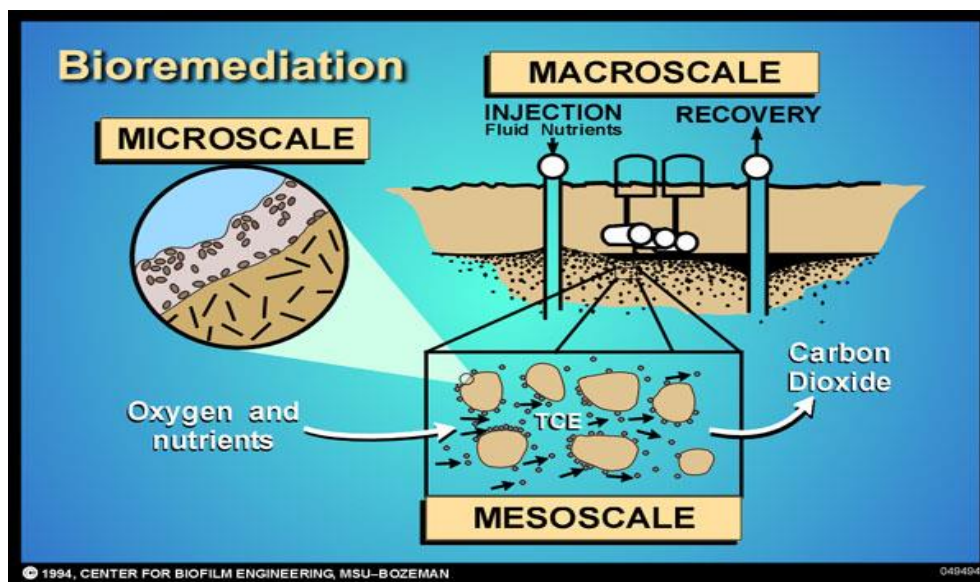
Οι βιολογικές μέθοδοι βασίζονται στη βιολογική δράση μικροοργανισμών και φυτών για τη διάσπαση (ανοργανοποίηση ή αδρανοποίηση ή απομάκρυνση) των συσσωρευμένων ρυπαντών στο έδαφος (Zouboulis and Moussas, 2011).

Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις μεθόδους βιοαποκατάστασης και τις μεθόδους φυτοαποκατάστασης. Έχουν και οι δύο μεγάλο εύρος εφαρμογής και λογικό κόστος, προσφέρουν σημαντικά οφέλη για την καταπολέμηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και το πιο σημαντικό για την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, ελλοχεύει ο κίνδυνος δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία καθώς λόγω της μεταβλητότητας των ρύπων μπορεί να οδηγηθούν με πιθανή βιομετατροπή τους προς μη ελεγχόμενους μεταβολίτες. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να λάβουν χώρα ειδικές διαδικασίες ελέγχου.

### 2.3.1 Βιοαποκατάσταση

Η βιοαποκατάσταση είναι μεταξύ αυτών των τεχνολογιών που καταστρέφουν ή καθιστούν αβλαβείς διάφορους ρύπους, χρησιμοποιώντας την βιολογική δραστηριότητα ορισμένων μικροοργανισμών. Αυτή η μέθοδος στηρίζεται στην μικροβιακή ανάπτυξη και δραστηριότητα, επομένως η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό τις εφαρμοζόμενες περιβαλλοντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την μικροβιακή ανάπτυξη και την ταχύτητα αποικοδόμησης. Οι τεχνολογίες βιοαποκατάστασης μπορούν να ταξινομηθούν σε *ex situ* και *in situ*. Μία *ex situ* τεχνική είναι οι βιοαντιδραστήρες, όπου το επιβαρυσμένο έδαφος αναμιγνύεται με νερό και προεπιλεγμένοι μικροοργανισμοί προσροφούν ή αποδομούν τους ρύπους μέσα σε κατάλληλους αντιδραστήρες. Τα οργανικά αποδομούνται ενώ τα ανόργανα απομακρύνονται σε μορφή ιζήματος. Το τελικό προϊόν, μετά από ξήρανση, είναι πλήρως λειτουργικό έδαφος. Άλλη μία είναι η κομποστοποίηση, όπου το επιβαρυσμένο έδαφος ανα-δεύεται και εναποτίθεται σε μεγάλη επιφάνεια σε σωρούς ή σε λεπτό στρώμα, με αυτόν τον τρόπο διευκολύνεται η φυσική βιοαποδόμηση των οργανικών ρύπων μέσω της δράσης αερόβιων μικροοργανισμών. *In situ* τεχνολογία είναι ο βιοαερισμός, κατά την οποία διοχετεύεται αέρας στο έδαφος ώστε να ενεργοποιηθεί η μικροβιακή δράση και η βιοαποδόμηση των υφιστάμενων ρύπων. Συνολικά, η βιοαποκατάσταση θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με μεγάλες

δυνατότητες, όταν πρόκειται για ορισμένους τύπους και όχι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

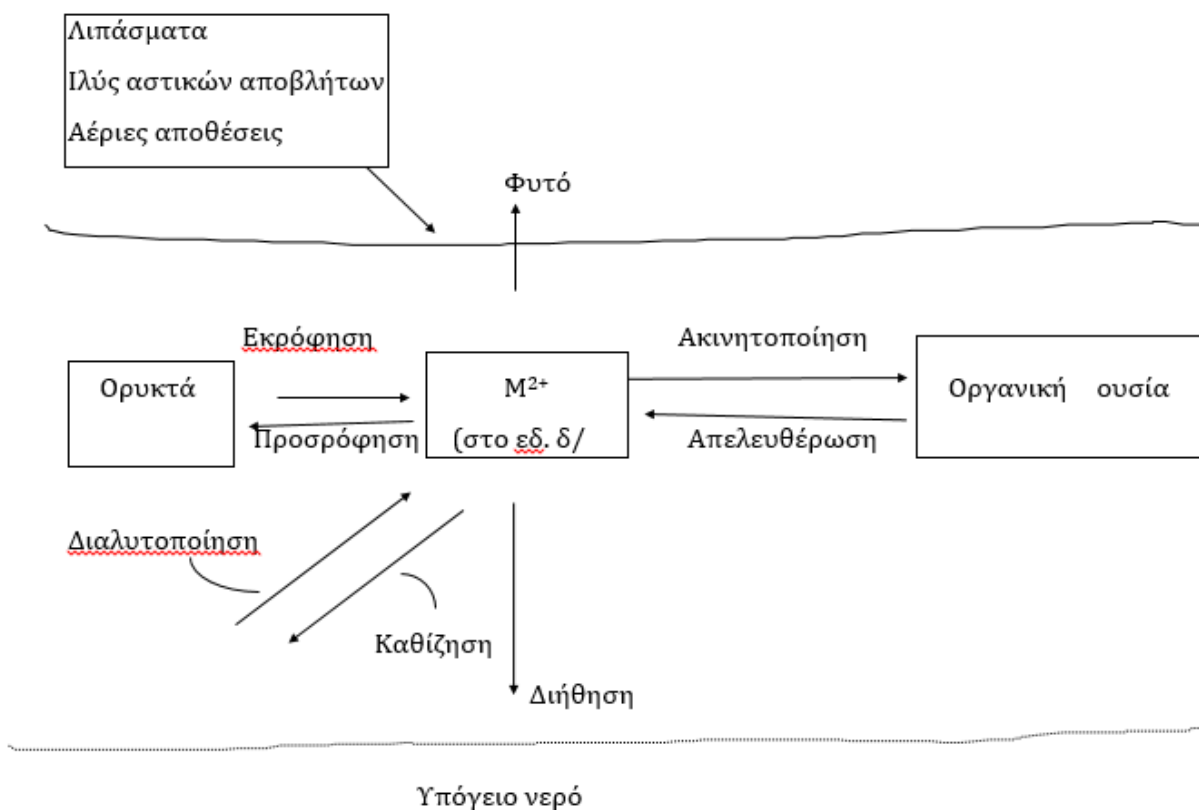


Σχήμα 2.5. Μακροσκοπικά και μικροσκοπικά ο μηχανισμός της βιοαποκατάστασης (CBE, 1994)

### 2.3.2 Φυτοαποκατάσταση

Από τη στιγμή της εισαγωγής των βαρέων μετάλλων (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg και Zn) στο έδαφος αρχίζει μια αλληλουχία φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών οι οποίες θα καθορίσουν το αν ένα μέρος της συγκέντρωσης τους δε θα απορροφηθεί από αυτό. Δύο είναι οι οδοί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το επιφανειακό και γόνιμο στρώμα εδάφους: (βλ. σχ. 2.6) (Τσαντήλας, 2002)

- Η έκπλυσή τους προς τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες
- Η απορρόφησή τους από τη φυτομάζα.



Σχήμα 2.6. Διεργασίες που καθορίζουν την κινητικότητα των μεταλλικών ρύπων στα εδάφη (Τσαντήλας, 2002)

Βασιζόμενη σε αυτή την ιδιότητα των φυτών, να συσσωρεύουν δηλαδή μεγάλες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στις ρίζες και στους βλαστούς τους, έχει αναπτυχθεί μια πράσινη και χαμηλού κόστους τεχνολογία απορρύπανσης, η οποία ερευνάται διεθνώς από τις αρχές της δεκαετίας του 1980, κατά την οποία χρησιμοποιούνται φυτά για τον καθαρισμό των ρύπων από το νερό και το έδαφος, η φυτοαποκατάσταση (Ali et al., 2013). Τα φυτά που είναι κατάλληλα για τη μέθοδο αυτή είναι τα φυτά-υπερσυσσωρευτές, τα οποία αν και φυτεύονται σε ρυπασμένες περιοχές, δεν εμφανίζουν σημεία τοξικότητας ενώ απαλλάσσουν το έδαφος ή το υπόγειο νερό από τοξικούς ρύπους (καφέ βρούβα, το μαύρο σινάπι κ.α., βλ. πίνακα 2.1)

Η χαμηλή ανάπτυξη των βλαστών τους και των ριζών τους έχει οδηγήσει τις μελέτες που αφορούν στη φυτοαποκατάσταση προς τα είδη υψηλής βιομάζας που έχουν

υψηλή ανοχή σε ρύπους, όπως είναι οι ποώδεις καλλιέργειες. Έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, αλλά αυτό αντισταθμίζεται με την υψηλή απόδοση βιομάζας (Roopam et al., 2014). Διάφορες τροποποιήσεις, όπως είναι η χρήση χηλικών αντιδραστηρίων, βακτήρια φυτών που ευνοούν την ανάπτυξη, αυξητικές ορμόνες των φυτών και μυκόριζα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να αυξηθούν οι δυνατότητες φυτοαπορρύπανσης στις ποώδεις καλλιέργειες. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φυτοεξυγίανση είναι η φυτοεκχύλιση, η φυτοεξάτμιση, η ριζοδιήθηση, η ριζοαποικοδόμηση και η ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση (Καλογεράκης, 2003).

Πίνακας 2.1. Ενδεικτικά είδη υπερ-συσσωρευτών μετάλλων και το αντίστοιχο δυναμικό βιοσυσσώρευσής τους (Lasat M., 2000).

Είδος Φυτού	Μέταλλο	Περιεχόμενο στα Φύλλα (ppm)
<i>Thlaspi caerulescens</i>	Zn-Cd	36.900-1.800
<i>Ipomea alpina</i>	Cu	12.300
<i>Haumaniastrum robertii</i>	Co	10.200
<i>Astragalus racemosus</i>	Se	14.900
<i>Sebertia acuminata</i>	Ni	25% ξηρού βάρους

## 2.4 Θερμικές Μέθοδοι

Η θερμική επεξεργασία των ρυπασμένων εδαφών περιλαμβάνει τεχνολογίες αποκατάστασης οι οποίες εφαρμόζονται είτε επιτόπου είτε εκτός της ρυπασμένης περιοχής, με σκοπό την απομάκρυνση οργανικών κυρίως ρύπων (υδρογονάνθρακες, αλογονούχοι υδρογονάνθρακες κτλ).

Σε γενικές γραμμές, η θερμική επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών βασικό στόχο έχει την καταστροφή των οργανικών ρύπων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμούς και ανόργανα τελικά προϊόντα. Ανάλογα με την αναπτυσσόμενη θερμοκρασία, επιτυγχάνεται διαφορετικό ποσοστό καταστροφής των υφιστάμενων ρύπων και έκλυση απαερίων διαφορετικής σύστασης. Πολλές φορές είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί θερμότητα όχι για την καταστροφή των εδαφικών ρύπων, αλλά για την εξάτμισή τους και τον φυσικό διαχωρισμό τους από το έδαφος.

Αν και η θερμική επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών μπορεί να πραγματοποιηθεί και in-situ και ex-situ, ως επί τω πλείστων εφαρμόζονται ex-situ τεχνολογίες. Οι

βασικότερες είναι η αποτέφρωση, η οποία περιλαμβάνει την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών (870-1200°C) για την εξάτμιση, την αποσύνθεση και την καταστροφή οργανικών ρύπων, η οποία επιτυγχάνεται μέσω πυροδιάσπασης ή οξειδωσης. Η πυρόλυση, η οποία περιλαμβάνει τη θερμική αποδόμηση οργανικών ρύπων, απουσία οξυγόνου ή άλλων αντιδρώντων αερίων, εφαρμόζεται υπό πίεση σε θερμοκρασίες άνω των 430°C ενώ τα τελικά προϊόντα περιλαμβάνουν καύσιμα αέρια συστατικά, μικρές ποσότητες υγρών και ένα στερεό υπόλειμμα που περιέχει άνθρακα και τέφρα και η θερμική εκρόφηση, η οποία περιλαμβάνει τη θέρμανση του προς επεξεργασία εδάφους για την εξάτμιση του περιεχόμενου νερού και των οργανικών ρύπων, οι οποίοι στη συνέχεια οδηγούνται σε ειδικό σύστημα απαερίων. Οι αναφερθείσες καθώς και άλλες θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας ρυπασμένων εδαφών θεωρούνται αρκετά δαπανηρές οπότε αυτό τις καθιστά λιγότερο προτιμώμενες από άλλες τεχνολογίες.

## 2.5 Σταθεροποίηση/Στερεοποίηση (Stabilization/Solidification)

Σε αυτήν τη διπλωματική εργασία η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την αποκατάσταση εδάφους ρυπασμένου με νικέλιο και χαλκό είναι η σταθεροποίηση/στερεοποίηση. Στη συνέχεια παρατίθεται μια γενική επισκόπηση της μεθόδου αυτής.

### 2.5.1 Ιστορικά στοιχεία

Οι διαδικασίες της στερεοποίησης / σταθεροποίησης (S/S) έχουν αναπτυχθεί από την προσπάθεια του ανθρώπου για την ανάπτυξη υλικών με κατάλληλες ιδιότητες στον τομέα κυρίως των μεταφορών, π.χ. κατασκευή δρόμων, λιμανιών κλπ. καλύτερη πλοήγηση ή μεταφορά. Στην αρχαιότητα (3000 π.Χ.) η κινεζική δυναστεία Dschou είχε εφαρμόσει παρόμοια διαδικασία για την κατασκευή δρόμων. Στο ρωμαϊκό λιμάνι Κόζα (2ος αι. π.Χ.) χρησιμοποιήθηκε κονίαμα που ονομαζόταν ποζολάνη (Pozzolana) για την προστασία του. Η ποζολάνη ήταν ηφαιστειακή τέφρα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι οι κατασκευές αυτές υπάρχουν ακόμα, αποδεικνύοντας τη μακροχρόνια αντοχή τους. Οι ρωμαϊκοί δρόμοι σταθεροποιούνταν με ασβέστη για καλύτερες ιδιότητες. Τα

σκυροδέματα σήμερα βασίζονται σε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του 1824 όπου χρησιμοποιούνταν ασβεστόλιθος και άργιλος για το κονίαμα. Στις Ηνωμένες Πολιτείες οι μέθοδοι οδοποιίας βελτιώθηκαν χρησιμοποιώντας τη σταθεροποίηση με ασβέστη.

Η μέθοδος της στερεοποίησης / σταθεροποίησης (S/S) χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία πυρηνικών αποβλήτων αρχικά τη δεκαετία του 1950, επίσης στις Η.Π.Α. Τότε τα ραδιενεργά απόβλητα στερεοποιούνταν σε βαρέλια/δοχεία, ώστε να καταστούν ασφαλέστερα, ελαφρύτερα και να έχουν καλύτερη αποδοτικότητα χώρου και απορρίπτονταν σε ελεγχόμενες περιοχές. Η επίτευξη της στερεοποίησης γινόταν συνήθως με τσιμέντο Portland. Στην Ευρώπη μετά την αρχική στερεοποίηση ακολουθούσε η απόρριψη τους στη θάλασσα. Στο τέλος αυτής της δεκαετίας παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος ήταν πιο αποτελεσματική με την προσθήκη πυριτικού νατρίου στο τσιμέντο Portland (Conner, 1990).

Οδηγίες για τις S/S μεθόδους που αφορούν την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων καθιερώθηκαν στα τέλη του 70 και το 1983. Στις αρχές του 1970 εφαρμόστηκε ευρέως σε επικίνδυνα απόβλητα, (Conner, 1990). Χρησιμοποιείται τόσο για την αδρανοποίηση αποβλήτων που παράγονται σήμερα, καθώς και για εδάφη και ιζήματα που έχουν ρυπανθεί από προηγούμενη λάθος διαχείριση. Μολονότι οι πρακτικές διαχείρισης των επικίνδυνων αποβλήτων γενικά δεν χρονολογούνται πριν από τη δεκαετία του 70, γινόταν χρήση πρόσθετων στερεοποίησης όπως το πυριτικό νάτριο ή η ιπτάμενη τέφρα στα βιομηχανικά απόβλητα, για λόγους ευκολίας. Επίσης αστικά λύματα υποβάλλονται σε κατεργασία με διεργασίες στερεοποίησης για να παραχθεί ένα πιο στέρεο υλικό και να εξουδετερωθούν οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. (Barth, 1990)

Η S/S έχει αναγνωριστεί από την EPA των ΗΠΑ, ως Best Demonstrated Available Technology (Καλύτερη Αποδεδειγμένη Διαθέσιμη Τεχνολογία) για 57 ρυθμιζόμενα επικίνδυνα απόβλητα, (Shi and Spence, 2004), είναι μια από τις πιο συχνά εφαρμοσμένες τεχνολογίες και χρησιμοποιήθηκε στο 24% των προβληματικών περιοχών από το 1982 έως το 2002 (US EPA, 2004).

### 2.5.2 Εισαγωγή στη μέθοδο

Η στερεοποίηση και η σταθεροποίηση (Σ/Σ, Solidification/Stabilization) αποτελούν τεχνικές κατεργασίας οι οποίες μειώνουν την κινητικότητα των ρύπων



εγκλωβίζοντας ή ακινητοποιώντας τους με χημικό ή φυσικό τρόπο μέσα στο έδαφος. Το απόβλητο αναμειγνύεται με υλικά, που συντελούν στη δημιουργία μιας στερεής δομής, με παράλληλο εγκλωβισμό των επικινδύνων και τοξικών ουσιών μέσα στη δομή αυτή. Η μέθοδος δηλαδή έχει ως στόχο όχι την απομάκρυνση των ρύπων, αλλά την αλλαγή των φυσικών και χημικών τους χαρακτηριστικών. Με αυτό τον τρόπο ο στερεοποιημένος ρύπος δε θα περιέχει πλέον ελεύθερα υγρά, τα οποία μεταφέρονται ευκολότερα και ρυπαίνουν το περιβάλλον, και θα έχει βελτιωμένη αντοχή. Ως εκ τούτου, θα είναι πολύ πιο εύκολα διαχειρίσιμος, λόγω της μειωμένης διαλυτότητας του, ιδιαίτερα εάν το μη επεξεργασμένο, αρχικό, απόβλητο ήταν υγρό ή λάσπη. Επίσης η επιτυχία της μεθόδου στηρίζεται στην ελάττωση της εκτιθέμενης επιφάνειας του ρύπου (USEPA, 1987, Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005, Batchelor, 2006, Πανταζίδου κ.α., 2007).

Οι όροι στερεοποίηση και σταθεροποίηση χρησιμοποιούνται συνήθως για την περιγραφή της ίδιας μεθόδου, χωρίς διάκριση, αν και στην πραγματικότητα περιγράφουν διαφορετικές διεργασίες. Ο όρος *στερεοποίηση* αναφέρεται σε τεχνικές όπου το απόβλητο εγκλωβίζεται σε ένα στερεό. Δεν εμπεριέχει απαραίτητα χημική αλληλεπίδραση στερεού-αποβλήτου, αλλά μπορεί να το συγκρατεί μηχανικά και μειώνοντας τη διαθέσιμη επιφάνεια του. Ορισμένες φορές η στερεοποίηση αναφέρεται και ως *φυσική σταθεροποίηση* και περιλαμβάνει για παράδειγμα την συγχώνευση της λάσπης ή του ημίρρευστου αποβλήτου με ένα υλικό όπως η ιπτάμενη τέφρα, με σκοπό την παραγωγή ξηρού, εύκολα μεταφερόμενου προϊόντος, με αποδεκτές περιβαλλοντικά ιδιότητες. Ο όρος *σταθεροποίηση* αφορά μεθόδους με τις οποίες το απόβλητο μετατρέπεται σε μια πιο σταθερή χημική, λιγότερο διαλυτή, κινητική ή τοξική μορφή (Cullinane and Jones, 1986).

### 2.5.3 Μηχανισμοί της μεθόδου

Οι κύριοι μηχανισμοί της σταθεροποίησης/στερεοποίησης(Σ/Σ) , είναι οι ακόλουθοι:

- *Έλεγχος του pH*: Η διαλυτότητα των μετάλλων και των υδροξειδίων τους, είναι αρκετά ευαίσθητη στις τιμές του pH και ποικίλει για κάθε μέταλλο. Για να επιτευχθεί ο έλεγχος του pH προστίθενται στο ρυπασμένο έδαφος όξινα η και

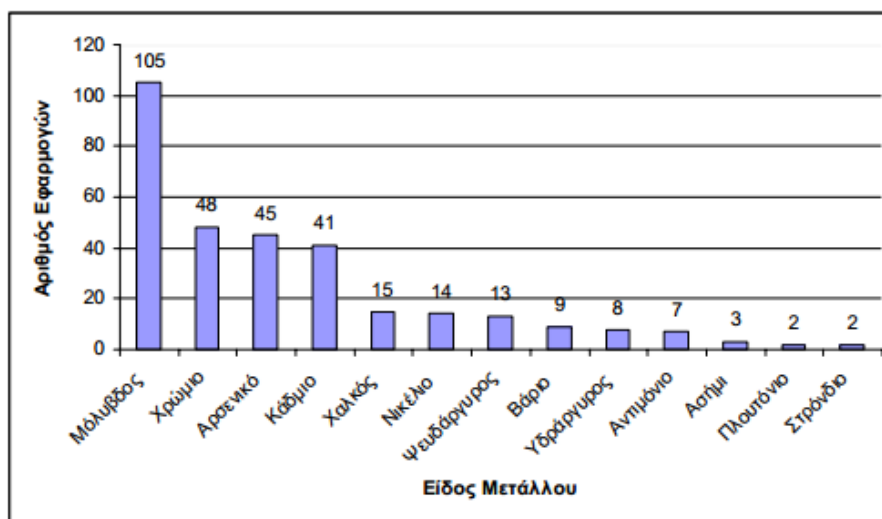
αλκαλικά υλικά. Τα πιο συνηθισμένα υλικά προσθήκης για τον έλεγχο του pH είναι η άσβεστος ( $\text{CaO}$  ή  $\text{Ca(OH)}_2$ ), ο ασβεστόλιθος ( $\text{CaCO}_3$ ), το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και το καυστικό νάτριο. Τα περισσότερα από τα αντιδραστήρια στερεοποίησης είναι αλκαλικά και μπορούν να αντικαταστήσουν εν μέρει ή και εξολοκλήρου τα παραδοσιακά αλκαλικά υλικά, δρώντας ταυτόχρονα σαν ρυθμιστές του pH καθώς και επίσης και ως συνδετικό μέσο. Τα αλκαλικά συνδετικά υλικά περιλαμβάνουν το τσιμέντο Portland, σκόνη από την παραγωγή τσιμέντου και ασβέστου, ιπτάμενη τέφρα και πυριτικό νάτριο (US EPA, 1993, Σαββίδης, 1999).

- *Μακροεγκλωβισμός (Macroencapsulation)*: είναι ο μηχανισμός με τον οποίο οι ρύποι των εδαφών παγιδεύονται φυσικά σε μία μεγάλη δομική μήτρα και δεσμεύονται στους ασυνεχείς πόρους του χρησιμοποιούμενου υλικού ανάμιξης. Οι ρύποι που σταθεροποιούνται μόνο με μακροεγκλωβισμό μπορούν να καταλήξουν και πάλι στο περιβάλλον, εάν η ακεραιότητα της δημιουργούμενης μάζας δεν διατηρείται και επομένως δεν πρέπει να θεωρούνται μόνιμα σταθεροποιημένοι. Συνήθως, για να αποφευχθεί η διάβρωση, η δημιουργούμενη μήτρα ενισχύεται με μια επικάλυψη (π.χ. από ίνες υάλου ενισχυμένες με εποξειδικές ρητίνες και πολυουρεθανικές ρητίνες).
- *Μικροεγκλωβισμός (Microencapsulation)*: είναι ο μηχανισμός με τον οποίο οι ρύποι των εδαφών παγιδεύονται μέσα στην κρυσταλλική δομή της σταθεροποιημένης μήτρας σε μικροσκοπικό επίπεδο. Κατά συνέπεια, ακόμα κι αν τα σταθεροποιημένα υλικά αποσαθρωθούν σε σχετικά μικρά μεγέθη κόκκων, το μεγαλύτερο μέρος των ρύπων παραμένει παγιδευμένο. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση του μακροεγκλωβισμού, επειδή τα εδάφη δεν μεταβάλλονται χημικά, το ποσοστό των ρυπαντικών συστατικών, που απελευθερώνονται από τη σταθεροποιημένη μάζα, μεγαλώνει, καθώς μειώνεται το μέγεθος των κόκκων της σταθεροποιημένης μήτρας και αυξάνεται η εκτεθειμένη επιφάνεια.

- *Απορρόφηση (Absorption)*: είναι η διεργασία κατά την οποία οι ρύποι δεσμεύονται από το απορροφητικό υλικό, περίπου με τον ίδιο τρόπο που ένα σφουγγάρι κατακρατεί το νερό. Η απορρόφηση αυτή απαιτεί την προσθήκη ενός στερεού υλικού για την κατακράτηση ή την απορρόφηση των ελεύθερων υγρών του εδάφους. Για πολλά κοινά απορροφητικά υλικά ισχύει ότι τα υγρά ελευθερώνονται από αυτά όταν το υλικό δέσμευσης συμπιεστεί υπό την εφαρμογή μεγάλων φορτίων. Κατά συνέπεια, η απορρόφηση θεωρείται μόνο προσωρινό μέτρο βελτίωσης των χαρακτηριστικών του εδάφους. Τα πλέον συνηθισμένα απορροφητικά υλικά, που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία εδαφών, είναι η ιπτάμενη τέφρα, η σκόνη από παραγωγή τσιμέντου και ασβέστου, διάφορα αργιλικά ορυκτά (π.χ. μπετονίτης, καολινίτης, ζεόλιθος, κα), τα πριονίδια, το σανό και το άχυρο.
- *Προσρόφηση (Adsorption)*: είναι η διεργασία κατά την οποία οι ρύποι του εδάφους συσσωρεύονται και κατακρατούνται στην επιφάνεια ενός σταθεροποιητικού υλικού, υπό την επίδραση δυνάμεων Van der Waal's, δεσμών υδρογόνου ή χημικών δεσμών. Ανάλογα με το είδος του δεσμού, η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική ή χημική. Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρεπτή, ενώ η χημική είναι μόνιμη. Σε αντίθεση με τον εγκλωβισμό, η προσρόφηση θεωρείται πιο μόνιμη επεξεργασία. Παραδείγματα προσροφητικών υλικών είναι τα διάφορα είδη αργίλου, τα οξειδία μετάλλων, η ιπτάμενη τέφρα και το χώμα (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).
- *Καταβύθιση (Precipitation)*: είναι η διεργασία κατά την οποία τα υδατοδιαλυτά συστατικά των υφιστάμενων εδαφικών ρύπων κατακρημνίζονται και μετατρέπονται σε υδροξείδια, σουλφίδια, ή άλλα πυριτικά, ανθρακικά και φωσφορικά άλατα, με αποτέλεσμα την επικράτηση μιας σταθερής μορφής αυτών μέσα στο έδαφος. Ο μηχανισμός της καταβύθισης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην περίπτωση ανόργανων ρύπων, όπως τα μέταλλα, τα οποία μετατρέπονται σε άλατα μετάλλων, παρουσιάζοντας πολύ μικρότερη

διαλυτότητα: Η μονιμότητα της σταθεροποίησης ενός μετάλλου ως μεταλλικό υδροξείδιο ή (ανθρακικό, φωσφορικό, θειικό κλπ) άλας εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από το pH. (Γιδαράκος)

Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζονται τα είδη των μεταλλικών ρύπων στα οποία έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία τεχνικές σταθεροποίησης/στερεοποίησης με βάση μελέτη της US EPA του 2000.



Σχήμα 2.7. Είδη μετάλλων, που έχουν αντιμετωπιστεί επιτυχώς από την τεχνολογία σταθεροποίησης - στερεοποίησης στις περιοχές του προγράμματος Superfund, USA (EPA, 2000, Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη 2005)

#### 2.5.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Η τεχνολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σχεδόν σε όλα τα εδάφη και ανάλογα με τις συνθήκες και τα χαρακτηριστικά του συστήματος έδαφος-ρύπος εφαρμόζεται είτε in-situ είτε ex-situ. Ο απαιτούμενος χρόνος εξυγίανσης καθώς και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης της μεθόδου είναι σχετικά μικρά.

Όμως η μέθοδος μειονεκτεί ως προς τη μετέπειτα διαχείριση του εδάφους αφού κατά την προσθήκη των συνδετικών υλικών αυξάνεται σημαντικά ο όγκος του. Επίσης σε κάποιες in-situ εφαρμογές το σταθεροποιημένο - στερεοποιημένο έδαφος ίσως να μην

επιτρέπει μελλοντική χρήση της εξυγιασμένης περιοχής. Η αντοχή του τελικού σταθεροποιημένου –στερεοποιημένου υλικού, δεν είναι πάντα δεδομένη καθώς μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά από πολλές παραμέτρους (π.χ. καιρικές συνθήκες), οδηγώντας σε απελευθέρωση των δεσμευμένων ρύπων. Περιορισμό στη χρήση της μεθόδου μπορεί επίσης να αποτελέσει το βάθος της ρύπανσης.

## 2.6 Σταθεροποιητικά μέσα

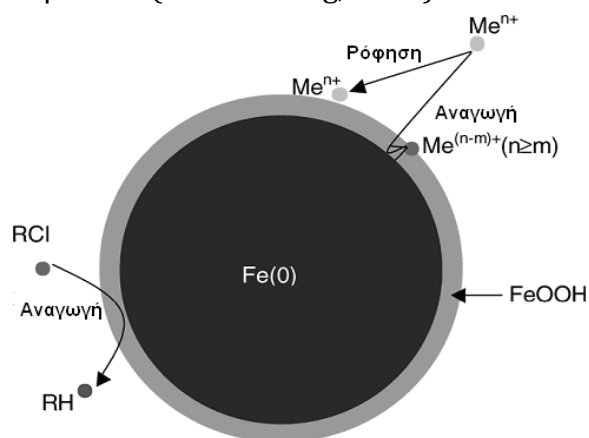
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν για τη σταθεροποίηση/στερεοποίηση του ρυπασμένου εδάφους τέσσερα σταθεροποιητικά μέσα. Ο στοιχειακός νανοσίδηρος και ο ενεργός άνθρακας, τα οποία μελετώνται τα τελευταία χρόνια σαν σταθεροποιητικά στην αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και έχουν οδηγήσει σε ενθαρρυντικά αποτελέσματα για περαιτέρω χρήση τους καθώς και ο ασβεστόλιθος και το φωσφορικό ασβέστιο, τα οποία είναι κοινά σταθεροποιητικά μέσα που χρησιμοποιούνται ευρέως από τα πρώτα στάδια εφαρμογής της μεθόδου. Έτσι εκτός από την αποτελεσματικότητα του κάθε μέσου ξεχωριστά γίνεται και η σύγκριση μεταξύ των συνηθέστερων μέσων και των νέων τεχνολογιών.

### 2.6.1 Νανοσίδηρος (nZVI)

Τα τελευταία 15 χρόνια, ο στοιχειακός νανοσίδηρος (nZVI, nano Zero Valent Iron) έχει ερευνηθεί ως ένα νέο μέσο για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων και εδαφών. Η τεχνολογία έχει γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη με αρκετές εφαρμογές πιλοτικής και πλήρους κλίμακας, ωστόσο, δεν έχει ακόμα κερδίσει την καθολική αποδοχή. Ο προβληματισμός αυτός οφείλεται στην ανησυχία για την μακροπρόθεσμη συμπεριφορά του, σε ενδιασμούς για πιθανή οικοτοξικότητα του νανοσιδήρου στα περιβαλλοντικά συστήματα και τέλος στην έλλειψη συσσωρευμένης εμπειρίας που να επιβεβαιώνει την αποτελεσματικότητα και την έλλειψη παράπλευρων προβλημάτων (Crane and Scott, 2012). Οι μέθοδοι παραγωγής του αποτελούν ένα πεδίο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας. Η σύνθεση και σταθεροποίηση του στοιχειακού νανοσιδήρου μέσω φυτικών εκχυλισμάτων συνιστά μια μέθοδο, που παρουσιάζει

ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αποτελεί μια “πράσινη”, φιλική προς το περιβάλλον, τεχνολογία. Συγκεκριμένα, οι πολυφαινόλες που υπάρχουν σε ορισμένα φυτικά εκχυλίσματα δρουν σαν ισχυρά αναγωγικά αντιδραστήρια μετατρέποντας τα υδατοδιαλυτά ιόντα Fe(III) σε νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, Fe(0), και παράλληλα δημιουργούν προστατευτικό επιφανειακό στρώμα γύρω από τα νανοσωματίδια, που συμβάλλει στη φυσική και χημική σταθεροποίηση του αιωρήματος (Ξανθοπούλου, 2013, Μυστριώτη 2014)

Σύμφωνα με την έρευνα των Li και Zhang, 2006 αποδείχθηκε ότι τα νανοσωματίδια του σιδήρου λειτουργούν ως ένα προσροφητικό μέσο με αναγωγικές ιδιότητες για την απομάκρυνση του Ni (II) από την υδατική φάση. Παρατηρήθηκε υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης νικελίου (0,13 g Ni / g Fe), υψηλότερη σε σύγκριση με άλλα διαθέσιμα προσροφητικά μέσα. Οι μετρήσεις υψηλής ανάλυσης φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (HRXPS) επιβεβαίωσαν ότι τα στοιχειακά νανοσωματίδια σιδήρου έχουν μια δομή πυρήνα-κελύφους και εμφανίζουν χαρακτηριστικά τόσο των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου (ροφητικά) όσο και του μεταλλικού σιδήρου (αναγωγικά) (σχ. 2.8). Το νικέλιο σχηματίζει γρήγορα ένα σύμπλοκο και στη συνέχεια ανάγεται προς μεταλλικό νικέλιο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Οι διπλές ιδιότητες των νανοσωματιδίων σιδήρου μπορούν να προσφέρουν αποτελεσματικές λύσεις για την απομάκρυνση από την υδατική φάση και το μετασχηματισμό των μεταλλικών ιόντων και άλλων περιβαλλοντικών ρύπων. (Li and Zhang, 2006).



Σχήμα 2.8. Σχηματική αναπαράσταση δομής σωματιδίων νανοσιδήρου, σύμφωνα με το μοντέλο πυρήνα-κελύφους.

### 2.6.2 Ενεργός άνθρακας (Activated Carbon, AC)

Οι πολλές και ποικίλες εφαρμογές ενεργού άνθρακα καταδεικνύονται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη πάνω από 1500 διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας σε παγκόσμιο επίπεδο παραγωγής. Κατά τις πρώτες δεκαετίες του αιώνα μας, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον καθαρισμό των χημικών, φαρμακευτικών, προϊόντων καθώς επίσης και στις βιομηχανίες τροφίμων καθαρισμού του πόσιμου νερού. Χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο για την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος και για την ικανοποίηση των συνεχώς αυξανόμενων απαιτήσεων για την καθαρότητα των φυσικών και συνθετικών προϊόντων.

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα κατεξοχήν άμορφο στερεό που έχει εξαιρετικά μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και όγκο με διευρυμένους πόρους (Σχ. 2.9 και 2.10). Σε αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά οφείλει τις προσροφητικές του ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν αντικείμενο εκμετάλλευσης σε πολλές και διάφορες, υγρής και αέριας φάσης εφαρμογές. Αποτελεί ένα εξαιρετικά σημαντικό προσροφητικό επειδή το μέγεθος και η κατανομή των πόρων εντός του, μπορούν να ελέγχονται, ώστε να ανταποκρίνονται στις ανάγκες των σημερινών και αναδυόμενων αγορών. Οι μηχανολογικές απαιτήσεις ειδικών εφαρμογών, ικανοποιούνται με την παράγωγή ενεργών ανθράκων υπό μορφή σκόνης, κόκκων και άλλων σχημάτων.



Σχήμα 2.9.: Ενεργός άνθρακας σε σκόνη



Σχήμα 2.10. Πορώδες ενεργού άνθρακα

Σε σύγκριση με άλλα σταθεροποιητικά μέσα, ο ενεργός άνθρακας (AC) έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών, τόσο για οργανικούς όσο και για ανόργανους ρύπους (Bes και Mench, 2008). Ο ενεργός άνθρακας μειώνει επιτυχώς την βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων λόγω της εξαιρετικής προσροφητικής ιδιότητάς του (Bucheli και Gustafsson, 2000). Σύμφωνα με τους Hilber and Bucheli (2010), η χρήση του ενεργού άνθρακα παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων αποκατάστασης για τους παρακάτω λόγους. Πρώτον, ως *in-situ* τεχνική, είναι πιο οικονομική σε σύγκριση με *ex-situ* τεχνολογίες και πιο φιλική προς το περιβάλλον, καθώς δε μεταφέρει εστίες ρύπανσης από το ένα μέρος στο άλλο. Δεύτερον, εάν εφαρμοστεί σωστά, δεν δημιουργεί νέους ρύπους. Τρίτον, είναι συχνά πιο αποτελεσματική από ό,τι, για παράδειγμα, η επιτόπου έκπλυση (εντός ή εκτός πεδίου) ή η φυτοαποκατάσταση

Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, υπάρχουν επίσης κάποιες ανησυχίες σχετικά με τη χρήση του ενεργού άνθρακα. Σημαντικά θέματα είναι το κόστος και η διαθεσιμότητα επαρκούς ποσότητας κατάλληλων μορφών, απαραίτητων για την εξυγίανση εκτεταμένων περιοχών ρύπανσης. Ως εκ τούτου, οι ερευνητές άρχισαν να χρησιμοποιούν εναλλακτικά υλικά άνθρακα, όπως π.χ. βιοκάρβουνο (Yu et al, 2009), τη σκόνη οπτάνθρακα (Zimmerman et al, 2004, Millward et al, 2005), τα απόβλητα ενεργού άνθρακα (Guo et al., 1991) και πολλά άλλα. Κάποια περαιτέρω μειονεκτήματα και



παρενέργειες της χρήσης του ενεργού άνθρακα, τα οποία μελετώνται είναι η σταθερότητα του υλικού, οι άμεσες ή έμμεσες επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς και η διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών σε αυτούς.

### 2.6.3 Προσθήκη $\text{CaCO}_3$ και $\text{CaHPO}_4$

Η ανύψωση του pH σε τιμές υψηλότερες του 7 είναι συνήθως ευνοϊκές για την επί τούτου σταθεροποίηση των μεταλλικών ρύπων που επικρατούν σε κατιοντική μορφή. Οι αλκαλικές τιμές pH ευνοούν τόσο την προσρόφηση των κατιόντων στα συστατικά του εδάφους (οξειδία Fe, Al, Mn και αργιλοπυριτικά ορυκτά) όσο και την καταβύθιση των κατιόντων στη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων. Από τα διαθέσιμα αλκαλικά πρόσθετα, π.χ. CaO,  $\text{CaCO}_3$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , προτιμήθηκε το  $\text{CaCO}_3$  (pH ισορροπίας-8,0) για να αποφευχθεί η αύξηση του pH σε πολύ αλκαλικές τιμές, η οποία είναι πιθανή με τα άλλα μέσα.

Η προσθήκη φωσφορικών ανιόντων είναι επίσης μία συνηθισμένη πρακτική λόγω της τάσης των περισσότερων μεταλλοκατιόντων να σχηματίζουν δυσδιάλυτες φωσφορικές ενώσεις. Ως πηγή φωσφορικών ανιόντων χρησιμοποιήθηκε το  $\text{CaHPO}_4$ .

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### 3 Μεθοδολογία

Αφετηρία για την υλοποίηση αυτής της ερευνητικής εργασίας αποτέλεσε ο εντοπισμός υψηλής ρύπανσης σε Cu και Ni σε επιφανειακά εδάφη του περιβάλλοντα χώρου μεταλλουργικής μονάδας στη βιομηχανική περιοχή των Οινοφύτων. Για τον λόγο αυτό θα γίνει αρχικά αναφορά στη δειγματοληψία και τον χαρακτηρισμό των εδαφών της βιομηχανικής μονάδας και στη συνέχεια θα γίνει η παρουσίαση των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για να διερευνηθεί η δυνατότητα εφαρμογής μεθόδων σταθεροποίησης σε εδάφη ρυπασμένα με Cu και Ni.

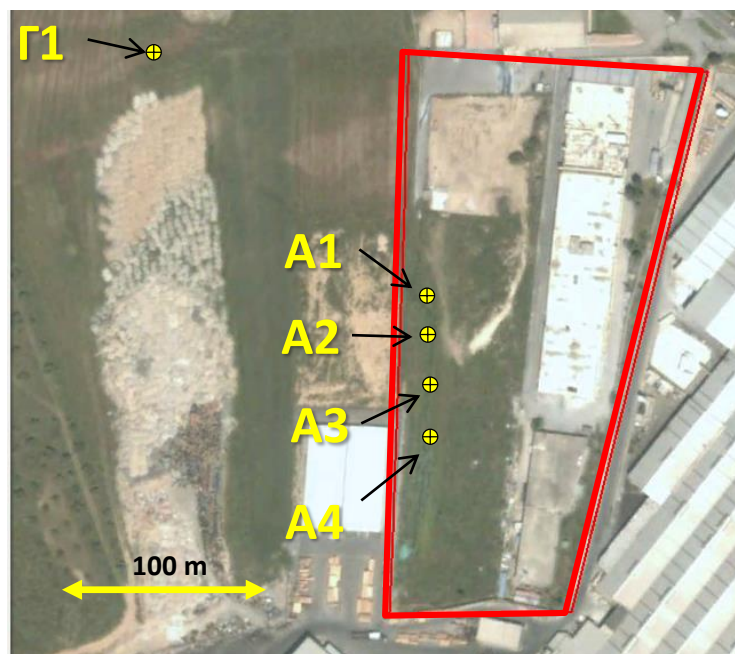
#### 3.1 Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός εδαφών του βιομηχανικού χώρου

Οι δειγματοληψίες στον συγκεκριμένο βιομηχανικό χώρο πραγματοποιήθηκαν το φθινόπωρο του 2012. Περιλάμβαναν την λήψη δειγμάτων εδάφους από 4 θέσεις στον περιβάλλοντα χώρο της εγκατάστασης, όπου υπήρχαν ενδείξεις διαρροής υδατικών αποβλήτων. Οι θέσεις αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1. Σε κάθε θέση παρελήφθησαν δείγματα από διαφορετικά βάθη όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Βάθη λήψης των εδαφικών δειγμάτων στον βιομηχανικό χώρο

Θέση λήψης δειγμάτων	Βάθη			
A1	1 δείγμα	0.0-0.4 m		
A2	2 δείγματα	0.0-0.4 m	0.4-0.95 m	
A3	3 δείγματα	0.0-0.2 m	0.2-0.4 m	0.4-0.8 m
A4	2 δείγματα	0.0-0.2 m	0.2-0.4 m	

Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε γεώτρηση Γ1, σε θέση η οποία δεν επηρεάζεται από τις δραστηριότητες της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας, με στόχο να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αποτελούν το φυσικό γεωχημικό υπόβαθρο στην περιοχή.



Σχήμα 3.1 Οι θέσεις λήψης των εδαφικών δειγμάτων στο γήπεδο της βιομηχανικής μονάδας και η θέση πραγματοποίησης της γεώτρησης αναφοράς

Τα δείγματα από τις θέσεις A1, A2, A3 και A4 είχαν αρχικό βάρος περίπου 1 kg. Από τους πυρήνες δειγματοληψίας της γεώτρησης αναφοράς Γ1 παραλήφθηκαν για ανάλυση 4 δείγματα, βάρους περίπου 200 g το καθένα, τα οποία επιλέχθηκαν να αντιπροσωπεύουν τα βάθη 0.2, 2.2, 4.5 και 7.6 m.

Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε αντιπροσωπευτική δειγματοληψία μέσω τετραμερισμού και παρελήφθη η μισή ποσότητα για περαιτέρω επεξεργασία, ενώ η άλλη μισή αποθηκεύτηκε ως αντίδειγμα. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ξήρανση στους 40°C επί 60 περίπου ώρες. Στη συνέχεια απομακρύνθηκαν τα χαλίκια με κοσκίνιση στα -2mm και έγινε υπερλειοτρίβηση του υπολοίπου κοκκομετρικού κλάσματος σε μέγεθος σωματιδίων <math><63 \mu\text{m}</math>.

Στα δείγματα αυτά έγινε ο προσδιορισμός των παρακάτω παραμέτρων: As, Pb, Cd, Ni, Cr, Hg, Cu, Zn και CN<sup>-</sup>. Ο προσδιορισμός της συνολικής περιεκτικότητας των δειγμάτων των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X, XRF (X-Ray Fluorescence) με χρήση φασματόμετρου SPECTRO-XEPOS με το λογισμικό X-labpro. Για την μέτρηση των CN<sup>-</sup>, τα στερεά δείγματα υποβλήθηκαν σε προκατεργασία εκχύλισης με

διάλυμα NaOH 0.125 M ( $\text{pH} \geq 12$ ) και μέτρηση των κυανιόντων στο εκχύλισμα με τη χρωματομετρική μέθοδο πυριδίνης-βαρβιτουρικού οξέος (USEPA SW846 9013a & 9014).

Επίσης διερευνήθηκε η εκχυλισιμότητα των μετάλλων, σύμφωνα με τη πρότυπη δοκιμή εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02.

### **3.2 Δειγματοληψία και χαρακτηρισμός του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές σταθεροποίησης**

Οι δοκιμές σταθεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε έδαφος το οποίο συλλέχθηκε από περιοχή δίπλα στον ρυπασμένο βιομηχανικό χώρο. Η ποσότητα ήταν περίπου 20 kg. Για την προετοιμασία του εδαφικού δείγματος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές έγιναν οι ακόλουθες εργασίες:

- Αεροξήρανση
- Παραλαβή αντιπροσωπευτικού υποδείγματος περίπου 5 kg με τη μέθοδο του σταυρού
- Θρυμματισμός των συσσωματωμάτων, απομάκρυνση των τεμαχιδίων μεγέθους  $> 2\text{mm}$  με ξηρή κοσκίνιση και παραλαβή του κλάσματος  $< 2\text{mm}$ , που αντιστοιχεί στο υλικό που χαρακτηρίζεται «έδαφος»

Από το δείγμα εργασίας των 5 kg έγινε στη συνέχεια διαχωρισμός αντιπροσωπευτικού δείγματος, περίπου 200 g, με τη μέθοδο Jones για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων και τον προσδιορισμό των άλλων χαρακτηριστικών παραμέτρων του εδάφους. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν περιγράφονται στη συνέχεια.

#### **3.2.1 Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο Bouyoukos**

Με τη μέθοδο αυτή (Bouyoukos, 1962) προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του εδάφους σε σωματίδια μεγέθους άμμου ( $d > 63 \mu\text{m}$ ), λύος ( $63 \mu\text{m} < d < 2 \mu\text{m}$ ) και αργίλου ( $d < 2 \mu\text{m}$ ). Στηρίζεται στη διαφορετική ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους σύμφωνα με το νόμο του Stoke. Προηγείται προκατεργασία του δείγματος με διάλυμα 5%  $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$  με στόχο την διάσπαση και διασπορά των συσσωματωμάτων (25 g εδάφους σε 100 mL διαλύματος, ισχυρή ανάδευση επί 60s). Στη

συνέχεια το αιώρημα μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο του 1L, συμπληρώνεται ο όγκος με απεσταγμένο νερό και αφήνεται σε ηρεμία όλο το βράδυ. Την επόμενη μέρα τοποθετείται κατάλληλο πώμα στον ογκομετρικό κύλινδρο και γίνεται ανάδευση επί 30 s, έτσι ώστε να προκύψει ομοιόμορφο αιώρημα. Στη συνέχεια αφαιρείται το πώμα και τοποθετείται κατάλληλα βαθμονομημένο υδρόμετρο για την μέτρηση της πυκνότητας του αιωρήματος. Η μέτρηση μετά από 40 s αντιστοιχεί στο άθροισμα της ποσότητας ιλύος και αργίλου. Η μέτρηση μετά από 6 ώρες και 52 λεπτά αντιστοιχεί στην ποσότητα της αργίλου.

### 3.2.2 pH και δυναμικό εξουδετέρωσης.

Το pH και το δυναμικό εξουδετέρωσης επηρεάζει σημαντικά τη γεωχημική σταθερότητα του εδάφους, αφού η εκχυλισιμότητα των μετάλλων συνδέεται άμεσα με το pH και την περιεχόμενη στο έδαφος αλκαλικότητα.

#### *Μέτρηση pH.*

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο USEPA SW-846 9045C. Στη μέθοδο αυτή το pH μη ασβεστολιθικών εδαφών προσδιορίζεται αναμιγνύοντας 20g εδάφους με 20 mL απιονισμένου νερού. Για ασβεστολιθικά εδάφη, 10 g εδάφους αναμιγνύονται με 20 mL διαλύματος 0.01 M CaCl<sub>2</sub>.

#### *Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης.*

Το δυναμικό εξουδετέρωσης των εδαφών είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε αλκαλικά ορυκτά, τα οποία παρουσία οξέος διαλυτοποιούνται για την εξουδετέρωση της οξύτητας. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές προσδιορισμού του δυναμικού εξουδετέρωσης τα τελευταία χρόνια. Αυτές περιλαμβάνουν κατεργασία του δείγματος με οξύ, HCl ή HNO<sub>3</sub> και στη συνέχεια την εύρεση της ποσότητας του οξέος που καταναλώθηκε για τη μείωση του pH στην όξινη περιοχή. Ο προσδιορισμός αυτός περιλαμβάνει προσβολή του δείγματος με διάλυμα HCl και τιτλοδότηση είτε με διάλυμα NaOH όταν το pH φτάσει σε τιμή μικρότερη από 2.5, είτε με HCl όταν το pH φτάσει σε τιμή μεγαλύτερη από 2.5.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε 2 δείγματα έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα μείωσης του σφάλματος. Αφού πρώτα προσδιορίστηκε ο παράγοντας βρασμού ως μέτριος προσδιορίστηκε και το δυναμικό εξουδετέρωσης ως εξής:

### Διαδικασία

Σε κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 2 γραμμάρια δείγματος εδάφους, 90mL απιονισμένου νερού και 2ml HCl 1N. Οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε αναδευτήρα για 2 ώρες και στη συνέχεια προστέθηκαν ακόμα 2ml HCl 1N και η ανάδευση συνεχίστηκε για 20 ώρες. Έπειτα από 22 ώρες, έγινε και πάλι έλεγχος του pH και προσθήκη HCl ώστε να ρυθμιστεί το pH μεταξύ 2.0 και 2.5. Μετά τη ρύθμιση αυτή ακολούθησαν ακόμα 2 ώρες στον αναδευτήρα. Αφού αφαιρέθηκαν τα δείγματα από τον αναδευτήρα μετρήθηκε και πάλι το pH, για να επιβεβαιωθεί ότι παραμένει σε τιμή μικρότερη από 2. και πραγματοποιήθηκε αντίστροφη τιτλοδότηση με 0.1N (M) NaOH με δείκτη κυανό της βρωμοθυμόλης (bromothymol blue). Το δυναμικό εξουδετέρωσης, ΔΕ, εκφράζεται ως ισοδύναμο CaCO<sub>3</sub>, σε g CaCO<sub>3</sub>/kg εδάφους, και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta E = \frac{[N_1 V_1 - N_2 V_2] \times 50}{W} \quad (3.1)$$

όπου N<sub>1</sub> και N<sub>2</sub> είναι η μοριακότητα των διαλυμάτων HCl και NaOH (σε mol/L), V<sub>1</sub> και V<sub>2</sub> οι όγκοι HCl και NaOH που χρησιμοποιήθηκαν (σε mL) και W το βάρος του εδάφους (σε g).

### **3.2.3 Ολικός και οργανικός άνθρακας και απώλεια πύρωσης**

Ο ολικός άνθρακας, που αντιστοιχεί στο άθροισμα των ανθρακικών ενώσεων και το οργανικού άνθρακα, μετρήθηκε σε συσκευή LECO CS-200. Ο οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Walkley-Black (Nelson and Sommers, 1996). Στη μέθοδο αυτή ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται με K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, με προσθήκη πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, και η περίσσεια χρωμικών προσδιορίζεται μέσω τιτλοδότησης με δισθενή θειικό σίδηρο.

Η απώλεια πύρωσης (Loss of Ignition, LOI) πραγματοποιήθηκε με θέρμανση 1 g εδάφους στους 1000°C επί 30 min και προσδιορισμό της διαφοράς βάρους πριν και μετά την πύρωση. Αντιστοιχεί στο σύνολο του χημικά δεσμευμένου νερού, καθώς και σύνολο του ανόργανου και οργανικού άνθρακα που απομακρύνονται ως CO<sub>2</sub>.

### 3.2.4 Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η στοιχειακή ανάλυση του εδάφους πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF, X-Ray Fluorescence). Για τη φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται υπερλειοτριβημένο δείγμα. Ζυγίζεται ποσότητα 4g η οποία αναμιγνύεται με 1g λευκού κεριού σε σκόνη και το μίγμα ομογενοποιείται. Στη συνέχεια τοποθετείται σε συσκευή συμπίεσης όπου παράγεται ταμπλέτα διαμέτρου 3cm. Η μέτρηση πραγματοποιείται σε φασματοφωτόμετρο SPECTRO XEPOS χρησιμοποιώντας τη μαθηματική μέθοδο TurboQuant.

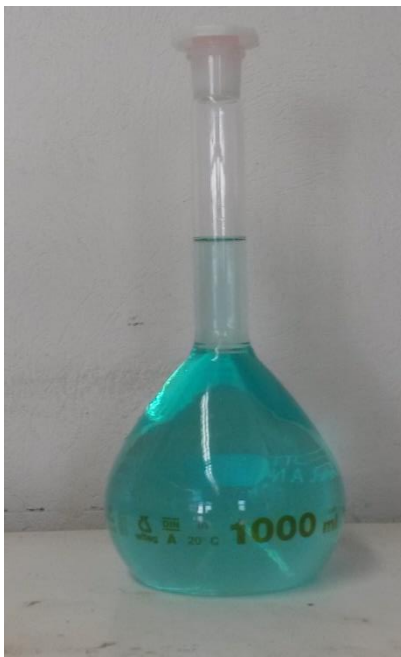
### 3.3 Τεχνητή επιρρύπανση του εδάφους

Στο έδαφος το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές σταθεροποίησης εφαρμόστηκε τεχνητή επιρρύπανση. Η επιρρύπανση πραγματοποιήθηκε διαβρέχοντας 5 kg εδάφους, με 2,5 λίτρα διαλύματος που περιείχε Ni και Cu σε συγκέντρωση 4 g/L σε κάθε μέταλλο. Έγινε δηλαδή προσθήκη υδατοδιαλυτού Ni και Cu στο έδαφος, σε ποσότητες που αντιστοιχούν σε 2000 mg Ni και 2000 mg Cu ανά kg εδάφους. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν τα χημικά αντιδραστήρια  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CuCl}_2$ . Συγκεκριμένα για την παρασκευή ενός λίτρου διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν 8,95 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και 4,23 g  $\text{CuCl}_2$  (Σχ. 3.2 και 3.3). Για να επιτευχθεί ομοιόμορφη διαβροχή πραγματοποιήθηκε συστηματική ανάμιξη του εδάφους του με το διάλυμα επιρρύπανσης σε παρτίδες 1 kg εδάφους με 0.5 L διαλύματος και ακολούθησε η ενοποίηση των παρτίδων και η ξήρανση στους 30°C σε ξηραντήριο.



Σχήμα 3.2. Στερεά που χρησιμοποιήθηκαν για την επιρρύπανση: (α)  $\text{CuCl}_2$  (>98%) MERCK β)  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (>98%) MERCK





Σχήμα 3.3. Διάλυμα επιρρύπανσης

### 3.4 Μέσα σταθεροποίησης

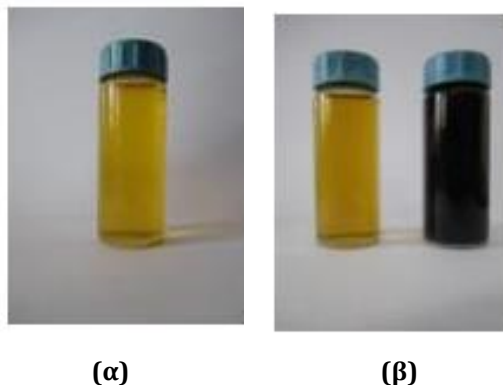
#### 3.4.1 Εμπορικά προϊόντα σταθεροποίησης

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ως σταθεροποιητικά μέσα είναι το ανθρακικό ασβέστιο  $\text{CaCO}_3$  ( $\geq 99\%$ , Fluka, Ελβετία), το διένυδρο όξινο φωσφορικό ασβέστιο  $\text{CaHPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%, Sigma Aldrich, ΗΠΑ), ο καθαρός ενεργός άνθρακας (Merck, Γερμανία), καθώς και το αιώρημα νανοσιδήρου που παρασκευάστηκε.

#### 3.4.2 Σύνθεση αιωρήματος νανοσιδήρου

Το αιώρημα nZVI παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ανάμιξης διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (Μυστριώτη, 2014). Ως πράσινο τσάι (GT) χρησιμοποιήθηκε εμπορικό προϊόν της Twinings of London. Το εκχύλισμα του πράσινου τσαγιού προετοιμάστηκε προσθέτοντας 20g/L τσάι σε απιονισμένο νερό στους 80°C για 5 min, το οποίο στη συνέχεια αφέθηκε να επιστρέψει σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος και διηθήθηκε. Παρασκευάστηκε επίσης διάλυμα  $\text{FeCl}_3$  0,1M με τη χρήση του αντιδραστηρίου εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος (>99.0%, Merck, Germany).



Σχήμα 3.4. (α) Διάλυμα  $\text{FeCl}_3$ , (β) Εκχύλισμα GT και παραχθέν αιώρημα GT-nZVI.

Η σύνθεση του νανοσιδήρου πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη του διαλύματος 0,1M  $\text{FeCl}_3$  στο εκχύλισμα, σε αναλογία όγκων 2:1 (Hoag, 2009). Με αυτή την αναλογία, το προκύπτον αιώρημα GT-nZVI (Green Tea nano Zero Valent Iron) περιέχει 66 mM συνολικού Fe. Η ανάμιξη διεξάγεται σε θερμοκρασία δωματίου εφαρμόζοντας έντονη ανάδευση. Ο σχηματισμός του nZVI κατά την ανάμιξη του εκχυλίσματος του πράσινου τσαγιού με το διάλυμα  $\text{FeCl}_3$ , χαρακτηρίζεται από μια πολύ ταχεία κινητική. Αμέσως μετά την προσθήκη του εκχυλίσματος, το αρχικά κίτρινο χρώμα του διαλύματος του χλωριούχου σιδήρου μετατρέπεται σε μαύρο, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό στοιχειακού σιδήρου (βλ. σχήμα 3.4α και β).

### 3.5 Δοκιμές σταθεροποίησης

Οι δοκιμές σταθεροποίησης πραγματοποιήθηκαν αναμιγνύοντας 200 g εδάφους με την κατάλληλη ποσότητα σταθεροποιητικού υλικού. Για κάθε υλικό εξετάστηκαν 4 δόσεις. Οι δόσεις του νανοσιδήρου (GT-nZVI), του  $\text{CaCO}_3$  και του  $\text{CaHPO}_4$ , καθορίστηκαν έτσι ώστε το ενεργό συστατικό, δηλαδή ο Fe, και οι ανθρακικές ή φωσφορικές ρίζες να βρίσκονται σε συγκεκριμένη μοριακή αναλογία με το άθροισμα των Ni και Cu. Το Ni και ο Cu που προστέθηκαν στο έδαφος αντιστοιχούν σε 34.1 mmol/kg και 31.5 mmol/kg

αντίστοιχα, δηλαδή το άθροισμά τους είναι 65.6 mmol/kg. Η προσθήκη GT-nZVI, έγινε ώστε να προκύψουν μοριακοί λόγοι 1/1, 1,5/1, 2/1 και 3/1 mol/mol, ενώ για τις προσθήκες CaCO<sub>3</sub> και CaHPO<sub>4</sub> χρησιμοποιήθηκαν οι μοριακοί λόγοι 1/1, 2/1, 5/1 και 10/1 mol/mol (βλ. Πίνακα 3.2). Οι δόσεις του ενεργού άνθρακα καθορίστηκαν σε 2,5, 5, 10 και 25 g ανά kg εδάφους. Όλα τα άλλα συστατικά εκτός του GT-nZVI αναμίχθηκαν με το έδαφος σε στερεή μορφή. Ο νανοσίδηρος προστέθηκε στη μορφή αιωρήματος. Για να προκύψει η προβλεπόμενη δοσολογία χρειάστηκε να προστεθεί ποσότητα αιωρήματος

Πίνακας 3.2. Αναλογίες σταθεροποιητικών μέσων ανά δοχείο

Σταθεροποιητικό μέσο	Αναλογίες			
<b>GT-nZVI<sup>α</sup></b> (mol/mol)	1/1	1,5/1	2/1	3/1
mL GT-nZVI/200 g εδάφους	200/200	300/200	400/200	600/200
<b>CaCO<sub>3</sub><sup>α</sup></b> (mol/mol)	1/1	2/1	5/1	10/1
g CaCO <sub>3</sub> /200g εδάφους	1,3/200	2,6/200	6,5/200	10,3/200
<b>CaHPO<sub>4</sub>*6H<sub>2</sub>O<sup>α</sup></b> (mol/mol)	1/1	2/1	5/1	10/1
g CaHPO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O/200g εδάφους	2,24/200	4,48/200	11,2/200	22,4/200
<b>AC<sup>β</sup></b> (g/kg εδάφους)	2,5	5	10	25
g AC/200g εδάφους	0,5/200	1/200	2/200	5/200

(α): μοριακή αναλογία ενεργού συστατικού ως προς το άθροισμα των γραμμομορίων του Ni και του Cu στο επιρρυπασμένο έδαφος

(β): γραμμάρια AC ανά κιλό εδάφους

που κυμαίνονταν από 200 μέχρι 600 mL στα 200 g εδάφους. Τα μίγματα ετοιμάστηκαν σε δοχεία του 1 λίτρου, πραγματοποιήθηκε πλήρης ανάμιξη με επανειλημμένη ανάδευση και τα μίγματα αφέθηκαν σε ηρεμία. Μετά την πάροδο 24 ωρών απομακρύνθηκε το υπερκείμενο διάλυμα.

Τα εδάφη μετά την ανάμιξή τους με τα σταθεροποιητικά μέσα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά δοχεία των 400 mL. Στον πυθμένα των δοχείων δημιουργήθηκαν οπές για την αποστράγγιση του νερού. Σε κάθε δοχείο τοποθετήθηκαν (α) στρώμα ~2 cm χαλαζιακής άμμου στη βάση του, (β) ηθμός με μέγεθος πόρων 0,45μm επάνω στο στρώμα της άμμου και (γ) τα 200 g σταθεροποιημένου εδάφους.

Στις ανωτέρω δοκιμές, ένα επιπλέον δοχείο αποτέλεσε το δείγμα ελέγχου, στο οποίο δεν προστέθηκε κανένα σταθεροποιητικό μέσο, έτσι ώστε να γίνουν τελικά οι απαραίτητες συγκρίσεις και να ελεγχθεί η συμπεριφορά του εδάφους από την επιρρύπανσή του έως το τέλος του διαστήματος ωρίμανσης, το οποίο και διήρκησε 10 εβδομάδες. Τα δοχεία με τα στερεά σταθεροποιητικά μέσα ( $\text{CaCO}_3$ , AC,  $\text{CaHPO}_4$ ) διαβρέχονταν αρχικά με 70 mL, και ακολούθως σε όλο το διάστημα της ωρίμανσης με 20 mL απιονισμένου νερού κάθε τρεις μέρες. Ενδεικτικά απεικονίζονται τα δοχεία στα οποία περιλαμβάνονται οι μικρότερες αναλογίες που αντιστοιχούν σε κάθε μέσο (σχήμα 3.4)



Σχήμα 3.5. Δοχεία 400ml μετά την προσθήκη των σταθεροποιητικών μέσων

Μετά από τις τέσσερις πρώτες εβδομάδες ωρίμανσης, άρχισαν συστηματικές δειγματοληψίες των εδαφών, από τα 16 σταθεροποιημένα εδάφη και το έδαφος αναφοράς. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν την 4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup>, 6<sup>η</sup>, 7<sup>η</sup> και 10<sup>η</sup> εβδομάδα. Στα δείγματα εφαρμόστηκε η δοκιμή εκπλυσιμότητας ΕΛΟΤ EN 12457.02. Η δοκιμή περιλαμβάνει ανάμιξη του στερεού με απιονισμένο νερό σε αναλογία (L/S) =10 L/kg, ανάδευση επί 18 ώρες και στη συνέχεια διήθηση του αιωρήματος και μέτρηση των κρίσιμων περιβαλλοντικών παραμέτρων στο διήθημα. Λεπτομερής περιγραφή της δοκιμής δίνεται στο Παράρτημα.

Στα συγκεκριμένα πειράματα, στο διήθημα που προέκυπτε από τις δοκιμές EN 12457.02 γινόταν μέτρηση των φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, αγωγιμότητα, θερμοκρασία) και στη συνέχεια οξίνιση του διαλύματος και ανάλυση Ni, Cu με ICP-MS. Στα τέσσερα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε ως σταθεροποιητικό μέσο ο νανοσίδηρος έγινε και ανάλυση Fe, με Ατομική Απορρόφηση.

## 4 Χαρακτηρισμός εδαφών ρυπασμένου βιομηχανικού χώρου

### 4.1 Χημική σύσταση

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα δείγματα που παραλήφθηκαν από τις θέσεις A1 έως A4 του βιομηχανικού χώρου, καθώς και από την γεώτρηση αναφοράς Γ1 (Σχ. 3.1), καθώς παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Στον ίδιο Πίνακα παρατίθενται επίσης τα όρια ποιότητας των εδαφών με βάση τις Γερμανικές προδιαγραφές (German FSP-CSO, 1999). Σημειώνεται ότι οι αναλύσεις των ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκαν με XRF και αντιστοιχούν στην *ολική συγκέντρωση*, ενώ τα Γερμανικά όρια για τα ιχνοστοιχεία As, Pb, Cd, Cr, Ni και Hg, αναφέρονται στις *ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις*, όπως αυτές προσδιορίζονται μετά από διαλυτοποίηση των στερεών με βασιλικό νερό (AR, aqua regia) (DIN ISO 11466:06.97).

Στα περισσότερα ιχνοστοιχεία οι *ψευδο-ολικές συγκεντρώσεις* όπως μετρούνται με AR είναι παραπλήσιες με τις *ολικές*, όπως αυτές προκύπτουν είτε με τη μέθοδο XRF είτε με άλλες μεθόδους, π.χ. μετά από διαλυτοποίηση με HF, μετά από σύντηξη κλπ..

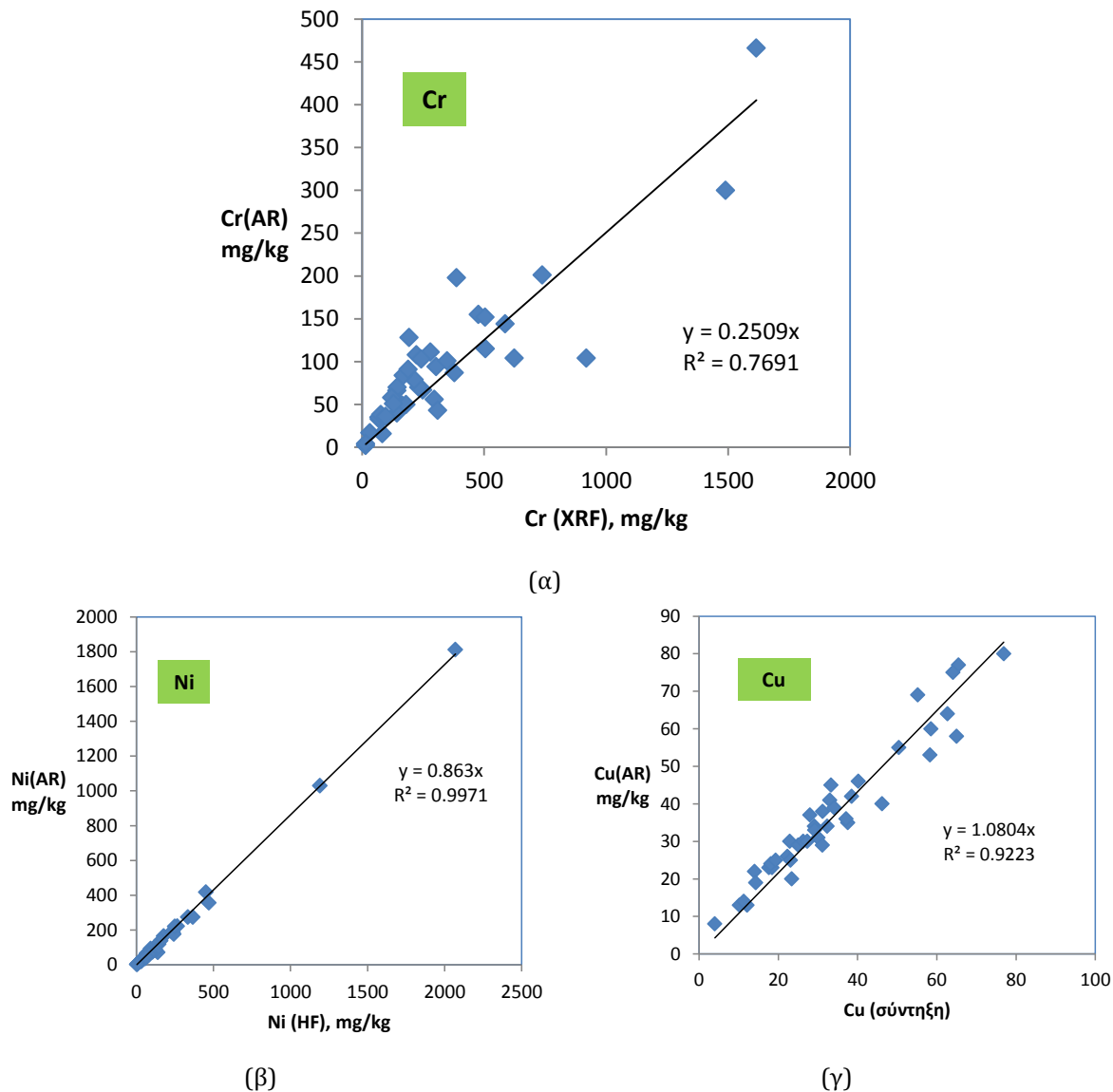
Εξαιρέση αποτελεί το χρώμιο του οποίου οι *ολικές συγκεντρώσεις* μπορεί να είναι πολύ υψηλότερες από τις *εκχυλίσιμες* σε AR. Στο σχήμα 4.1 συγκρίνονται οι μετρήσεις των *ολικών* και των *ψευδο-ολικών συγκεντρώσεων* για το Cr το Ni και το Cu, σε εδαφικά δείγματα από τον Ελλαδικό χώρο (Geochemical Atlas, Salminen 2005). Όπως φαίνεται στο σχήμα στην περίπτωση του Ni και του Cu η *ψευδο-ολική συγκέντρωση* αντιστοιχεί στο 86% της *ολικής* για το Ni και στο 100% της *ολικής* για το Cu. Αντίθετα στην περίπτωση του Cr η *ψευδο-ολική αντιστοιχεί* μόνο στο 25% περίπου.

Στα εδαφικά δείγματα του βιομηχανικού χώρου που εξετάστηκαν, οι *συγκεντρώσεις* As, Pb, Cd και Hg είναι χαμηλότερες από τα υφιστάμενα περιβαλλοντικά όρια, ακόμη και σε σύγκριση με τις αυστηρότερες προδιαγραφές που αφορούν τη χρήση της γης για παιδικές χαρές και σχολεία.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα αναλύσεων XRF επιφανειακών δειγμάτων και δειγμάτων γεώτρησης αναφοράς (mg/kg)

Δείγμα	Βάθος m	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	Cu	Zn	Cr(VI)	CN <sup>-</sup>
A1	0.0-0.8	5.8	31.9	<3	1647	<b>1802</b>	<1.5	<b>1529</b>	911	<0.4	<0.4
A2-1	0.0-0.4	7.4	27.7	<3	1656	738	<1.5	579	282	<0.4	<0.4
A2-2	0.4-0.95	9.5	19.7	<3	1626	596	<1.5	223	137	<0.4	<0.4
A3-1	0.0-0.2	7.0	36.6	<3	1781	<b>2676</b>	<1.5	<b>3330</b>	594	<0.4	<0.4
A3-2	0.2-0.4	7.1	27.1	<3	1571	1449	2.2	1650	470	<0.4	<0.4
A3-3	0.4-0.8	11.1	17.5	<3	1599	1053	3.0	774	214	<0.4	<0.4
A4-1	0.0-0.2	1.9	61	<3	1998	<b>10340</b>	<1.5	<b>10760</b>	3365	<0.4	<0.4
A4-2	0.2-0.4	6.1	28.8	<3	1604	1505	<1.5	1543	564	<0.4	<0.4
Γ1-0.2	0.2-0.3	6.4	8.8	<3	1420	680	2.7	28.7	38.4	<0.4	<0.4
Γ1-2.2	2.2-2.3	6.7	6.7	<3	1654	623	2.5	22.6	43.7		
Γ1-4.5	4.5-4.6	21.1	16.5	3	439	539	3.8	46.5	100.4		
Γ1-7.6	7.6-7.7	<1.0	14.6	3	652	852	<1.5	46.2	78.8		
Εμπορικοί και Βιομηχανικοί Χώροι		140	2000	60	1000	900	80	--	--	--	100
Πάρκα και χώροι αναψυχής		125	1000	50	1000	350	50	--	--	--	50
Περιοχές κατοικίας		50	400	20	400	140	20	--	--	--	50
Παιδικές Χαρές / Σχολεία		25	200	10	200	70	10	--	--	--	50

\*Τα όρια για As, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg αφορούν την ποσότητα που είναι εκχυλίσιμη σε βασιλικό νερό

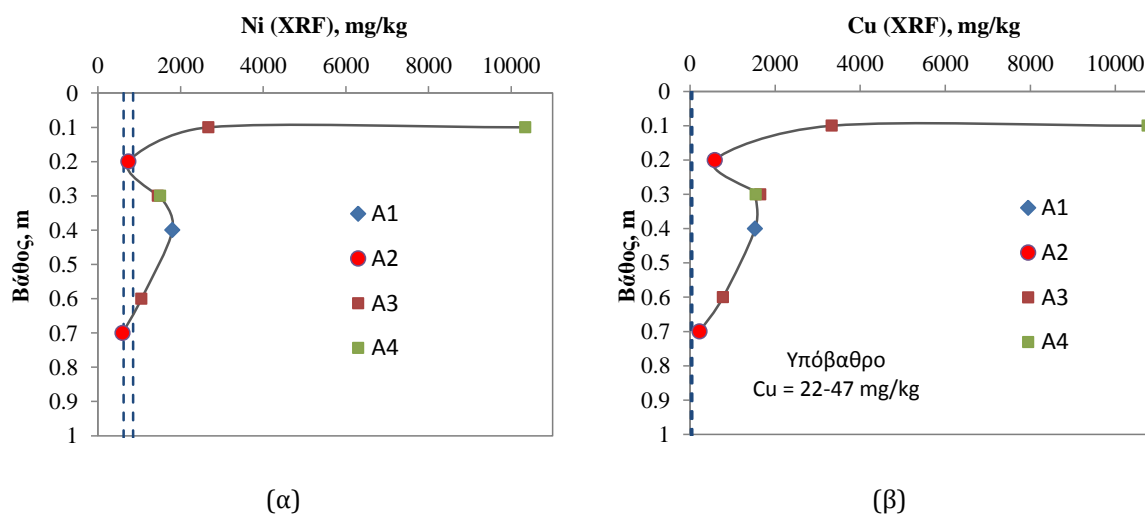


Σχήμα 4.1. Σύγκριση ολικών συγκεντρώσεων (XRF, HF, σύντηξη) και ψευδο-ολικών (AR) για τα ιχνοστοιχεία (α) Cr, (β) Ni και (γ) Cu, από μετρήσεις εδαφών στον Ελλαδικό χώρο (Salminen 2005)

Υψηλές τιμές παρατηρήθηκαν μόνο για το Cr και το Ni. Στην περίπτωση του χρωμίου οι μετρούμενες ολικές συγκεντρώσεις Cr(XRF) κυμαίνονταν από 440 μέχρι 2000 mg/kg. Οι τιμές αυτές εκτιμάται ότι αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις εκχυλίσιμες στο βασιλικό νερό Cr(AR) στην κλίμακα των 110 με 500 mg/kg, οι οποίες είναι σαφώς χαμηλότερες του γερμανικού ορίου που αντιστοιχεί σε βιομηχανικούς χώρους. Οι

συγκεκριμένες περιεκτικότητες σε Cr είναι αντιπροσωπευτικές του γεωχημικού υπόβαθρου της περιοχής, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου λόγω της παρουσίας οφιολιθικών πετρωμάτων. Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), καθώς και τα κυανιόντα, CN<sup>-</sup>, ήταν χαμηλότερα του ορίου ανίχνευσης, 0.4 mg/kg, σε όλα τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση των συγκεκριμένων ρύπων.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) σε όλα τα δείγματα της γεώτρησης αναφοράς κυμαίνονταν από 22 έως 47 mg/kg. Στα επιφανειακά δείγματα A1 έως A4.2, όμως, μετρήθηκαν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις Cu, που κυμαίνονταν από 223 έως 10760 mg/kg. Οι τόσο διαφορετικές κλίμακες τιμών υποδεικνύουν ότι ο Cu στην περιοχή αυτή είναι ανθρωπογενούς προέλευσης. Η επιβάρυνση σε αυτό το στοιχείο είναι σημαντικότερη στα επιφανειακά στρώματα μέχρι 40cm. Σε ότι αφορά το νικέλιο οι συγκεντρώσεις στη γεώτρηση αναφοράς κυμαίνονταν μεταξύ 540 και 850 mg/kg, τιμές που μπορούν και αυτές να αποδοθούν στο φυσικό γεωχημικό υπόβαθρο. Υπέρβαση των τιμών αυτών παρατηρήθηκε στα περισσότερα επιφανειακά δείγματα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2, η επιβάρυνση είναι περισσότερο σημαντική στα πρώτα 20 εκατοστά του εδάφους, όπου μετρήθηκαν συγκεντρώσεις Ni της τάξης των 10300 mg/kg και 2700 mg/kg, στα δείγματα A4-1 και A3-1, αντίστοιχα. Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι το νικέλιο (Ni) και ο χαλκός (Cu) αποτελούν τους κύριους εδαφικούς ρύπους.



Σχήμα 4.2. Μεταβολές των συγκεντρώσεων (α) Ni και (β) Cu συναρτήσεως του βάθους



## 4.2 Δοκιμές εκχυλισιμότητας

Στα εδάφη, στα οποία διαπιστώθηκε υψηλή ρύπανση σε Cu και Ni, πραγματοποιήθηκαν εκτός από τις χημικές αναλύσεις και δοκιμές εκχυλισιμότητας για να διαπιστωθεί εάν τα συγκεκριμένα στοιχεία παρουσιάζουν ταυτόχρονα υψηλή κινητικότητα που μπορεί να θεωρηθεί επικίνδυνη για τη μεταφορά της ρύπανσης στα υπόγεια νερά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Αποτελέσματα δοκιμών EN 1245.02 στα εδαφικά δείγματα

		E.C.	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn
Δείγμα	pH	mS/cm	mg/kg						
A1	7.84	0.316	0.2624	0.104	0.002	0.1594	1.143	1.554	0.7493
A2-1	7.89	0.158	0.1496	<0.104	<0.002	0.064	0.4976	1.081	0.619
A2-2	7.13	0.148	0.3234	<0.104	<0.002	0.0646	0.2294	0.698	0.619
A3-1	7.38	0.214	0.0916	<0.104	<0.002	0.0694	0.7884	2.305	0.619
A3-2	7.3	0.194	0.0875	<0.104	<0.002	0.0694	0.66	1.683	0.619
A3-3	7.57	0.214	0.0787	<0.104	<0.002	0.0787	0.4559	1.23	0.7484
A4-1	7.26	0.278	0.061	<0.104	<0.002	0.064	3.092	1.361	0.6421
A4-2	7.67	0.248	0.1502	<0.104	<0.002	0.0785	1.389	1.56	0.619
Όρια δοκιμής ΕΛΟΤ EN 12457.02									
Αδρανή απόβλητα			0.5	0.5	0.04	0.5	0.4	2	4
Μη επικίνδυνα απόβλητα			2	10	1	10	10	50	50
Επικίνδυνα απόβλητα			25	50	5	70	40	100	200
Γερμανικά όρια ποιότητας εκχυλισιμότητας εδαφών (σε mg/kg)									
			0.1	0.5	0.05	0.5	0.5	0.5	5

Στον παραπάνω πίνακα παρατίθενται επίσης τα όρια τόσο της δοκιμής EN για την κατάταξη των αποβλήτων σε αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα, όσο και τα περιβαλλοντικά όρια ποιότητας, τα οποία σύμφωνα με τις Γερμανικές προδιαγραφές, αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα του εκάστοτε εκχυλίσιμου μετάλλου σε εδάφη με στόχο την προστασία των υπόγειων νερών (German FSP-CSO, 1999). Στο Πίνακα επισημαίνονται με ροζ χρώμα οι τιμές που υπερβαίνουν τα όρια των αδρανών αποβλήτων και με γκρι αυτές που υπερβαίνουν τα όρια εκχυλισιμότητας των εδαφών.

Όπως φαίνεται στον πίνακα η συγκέντρωση σε αρσενικό που είχαν τα δείγματα δεν υπερβαίνει το όριο των αδρανών αποβλήτων. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι στα δείγματα A1, A2-1, A2-2 και A4-2 η ποσότητα του εκχυλίσιμου αρσενικού υπερέβη το

όριο εκπλυσιμότητας εδαφών (German FSP-CSO, 1999). Πάντως η ολική συγκέντρωση του As εδάφη ήταν πολύ χαμηλή και παρόμοια με τα εδάφη αναφοράς της Γεώτρησης Γ1, δηλαδή δεν υπήρχε καμία ένδειξη ανθρωπογενούς ρύπανσης.

Δεν παρατηρείται καμία κινητικότητα του Pb και του Cd αφού σχεδόν σε όλα τα δείγματα οι τιμές συγκέντρωσης τους είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης. Χαμηλή κινητικότητα παρουσιάζουν επίσης το Cr και ο Zn, αφού όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα οι συγκεντρώσεις τους αν και μετρήσιμες δεν υπερβαίνουν τα όρια ούτε των αδρανών αποβλήτων αλλά ούτε και τα περιβαλλοντικά όρια ποιότητας. Το Ni και ο Cu ωστόσο παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα καθώς οι εκχυλίσιμες ποσότητες τους στα περισσότερα δείγματα είναι μεγαλύτερες του ορίου αδρανών αποβλήτων και σε όλα σχεδόν τα δείγματα είναι άνω του περιβαλλοντικού ορίου εκπλυσιμότητας των εδαφών. Οι κυριότεροι ρύποι λοιπόν που μπορεί να μεταφερθούν στα υπόγεια ύδατα είναι το νικέλιο και ο χαλκός.

## 5 Αποτελέσματα δοκιμών σταθεροποίησης

### 5.1 Χαρακτηρισμός εδάφους εργαστηριακών δοκιμών

Οι δοκιμές σταθεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε έδαφος το οποίο συλλέχθηκε από περιοχή πλησίον της προαναφερθείσας μεταλλουργικής βιομηχανίας με παρόμοιο γεωλογικό υπόβαθρο χωρίς ωστόσο να υφίσταται την ίδια περιβαλλοντική επιβάρυνση της βιομηχανικής δραστηριότητας. Οι φυσικές ιδιότητες και η χημική σύσταση του εδάφους δίνονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Φυσικές ιδιότητες και χημική ανάλυση του εδάφους των εργαστηριακών δοκιμών

Φυσικές Ιδιότητες		Χημική σύσταση			
<i>Κοκκομετρία</i>		<i>Κύρια συστατικά, %</i>		<i>Ιχνοστοιχεία, mg/kg</i>	
Άμμος, %	28.6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.26	As	2.5
Ίλύς, %	34.6	CaO	32.50	Cd	3.6
Άργιλος, %	36.8	MgO	2.38	Cr	1289
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.26	<b>Cu</b>	<b>26</b>
<i>pH, Δυναμικό Εξουδετέρωσης</i>		SiO <sub>2</sub>	19.57	Hg	1.3
pH	7.58	Απώλεια Πύρωσης	22.8	<b>Ni</b>	<b>770</b>
NP, gCaCO <sub>3</sub> /kg	529	Ολικός C	7.20	Pb	14.8
NP, mol CaCO <sub>3</sub> /kg	5.29	Οργανικός C	0.60	Zn	43.9

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του εδάφους περιλαμβάνει άμμο 28,6 %, 24,6% ιλύ και 36,8% άργιλο. Πρόκειται για ασβεστολιθικό έδαφος, με δυναμικό εξουδετέρωσης ισοδύναμο με 529 g CaCO<sub>3</sub>/kg εδάφους και αλκαλικό pH 7.58. Είναι φτωχό σε οργανικό άνθρακα, (0,60% κ.β.) και έχει χαμηλή συγκέντρωση πυριτικών ενώσεων (περίπου 20% κ.β.). Οι συγκεντρώσεις των διάφορων ιχνοστοιχείων είναι αντίστοιχες των συγκεντρώσεων της γεώτρησης αναφοράς (βλ. Πίνακα 4.1). Ειδικά για το Cu και το Ni μετρήθηκαν περιεκτικότητες 26 mg/kg και 770 mg/kg αντίστοιχα. Στο έδαφος εφαρμόστηκε και η δοκιμή εκπλυσιμότητας EN 12457 για να ελεγχθεί εάν εμφανίζουν κινητικότητα το Ni και ο Cu

που αντιστοιχούν στο γεωχημικό υπόβαθρο. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2, η εκχυλισιμότητα τόσο του Ni όσο και του Cu ήταν μικρότερη του ορίου ανίχνευσης.

Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα δοκιμών EN12457 στο έδαφος των εδραστηριακών δοκιμών πριν την επιρρύπανση

pH	EC (mS/cm)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)
7.0	0.22	<0.20	<0.10

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.3 στο έδαφος εφαρμόστηκε τεχνητή επιρρύπανση με προσθήκη υδατοδιαλυτού Ni και Cu, σε ποσότητες που αντιστοιχούν σε 2000 mg Ni και 2000 mg Cu ανά kg εδάφους. Οι ποσότητες αυτές επιλέχθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τα επίπεδα ρύπανσης που παρατηρήθηκαν στον βιομηχανικό χώρο. Έγινε η παραδοχή ότι το ιδιαίτερα ρυπασμένο επιφανειακό στρώμα των 20 cm θα απομακρυνθεί, για ειδική διαχείριση ως μη επικίνδυνο απόβλητο, όπως προέκυψε και από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με βάση τα κριτήρια των δοκιμών EN 12457, ενώ σταθεροποίηση θα εφαρμοσθεί στα υποκείμενα εδάφη. Σε αυτά οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 600-2670 mg/kg για το Ni και 220-3300 mg/kg για τον Cu.

Μετά την πάροδο 4 εβδομάδων από την τεχνητή ρύπανση εξετάστηκε η εκπλυσιμότητα των δύο ρύπων εφαρμόζοντας την δοκιμή EN 12457.02. Η εκχυλισιμη συγκέντρωση του Ni βρέθηκε ίση με 0.23 mg/kg, και αυτή του Cu ίση με 0.80 mg/kg. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι το έδαφος έχει πολύ μεγάλη ικανότητα προσρόφησης των δύο ρύπων. Συγκεκριμένα στο Ni η εκχυλισιμότητα είναι χαμηλότερη από το όριο εκπλυσιμότητας των εδαφών (0.5 mg/kg), ενώ στον Cu είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτό το όριο (0.8 mg/kg εναντι του 0.5 mg/kg).

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται συγκριτικά τα χαρακτηριστικά των εδαφών του βιομηχανικού χώρου και του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές σταθεροποίησης, σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις υποβάθρου Ni και Cu, την επιβάρυνση λόγω ρύπανσης και την μετρούμενη εκπλυσιμότητα των ρύπων.

Πίνακας 5.3. Χαρακτηριστικά εδαφών βιομηχανικής και τεχνητής ρύπανσης

	Έδαφος περιστατικού βιομηχανικής ρύπανσης		Έδαφος εργαστηριακών δοκιμών	
	Ni	Cu	Ni	Cu
Συγκέντρωση υποβάθρου, mg/kg	540-850	20-50	770	26
Ρυπασμένα εδάφη, mg/kg	600-1700	1000-3300		
Τεχνητή ρύπανση, mg/kg			2000*	2000**
Εκχυλισιμότητα (EN12457), mg/kg	0.5-1.1	0.7-2.3	0.23	0.80

\*  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , \*\*  $\text{CuCl}_2$

## 5.2 Σταθεροποίηση με νανοσίδηρο (GT-nZVI)

Αυτή η σειρά των δοκιμών πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας νανοσίδηρο σε μοριακές αναλογίες 1/1, 1,5/1, 2/1 και 3/1 ως προς το άθροισμα του Ni και του Cu. Αυτές οι αναλογίες αντιστοιχούν στις προσθήκες 200 mL, 300 mL, 400 mL και 600 mL αντίστοιχα σε 200 g εδάφους. Αυτή η ποσότητα εδάφους δεν μπόρεσε να απορροφήσει όλο το διάλυμα, με αποτέλεσμα να παραμείνει περίσσεια διαλύματος 45 mL, 135 mL, 218 mL και 360 mL, η οποία απομακρύνθηκε. Το υπερκείμενο διάλυμα που απομακρύνθηκε δεν περιείχε νανοσωματίδια σιδήρου, δηλαδή κατά την ανάμιξη που είχε προηγηθεί, επιτεύχθηκε πλήρης συγκράτηση των νανοσωματιδίων από το εδαφικό υλικό σε όλες τις δοσολογίες.

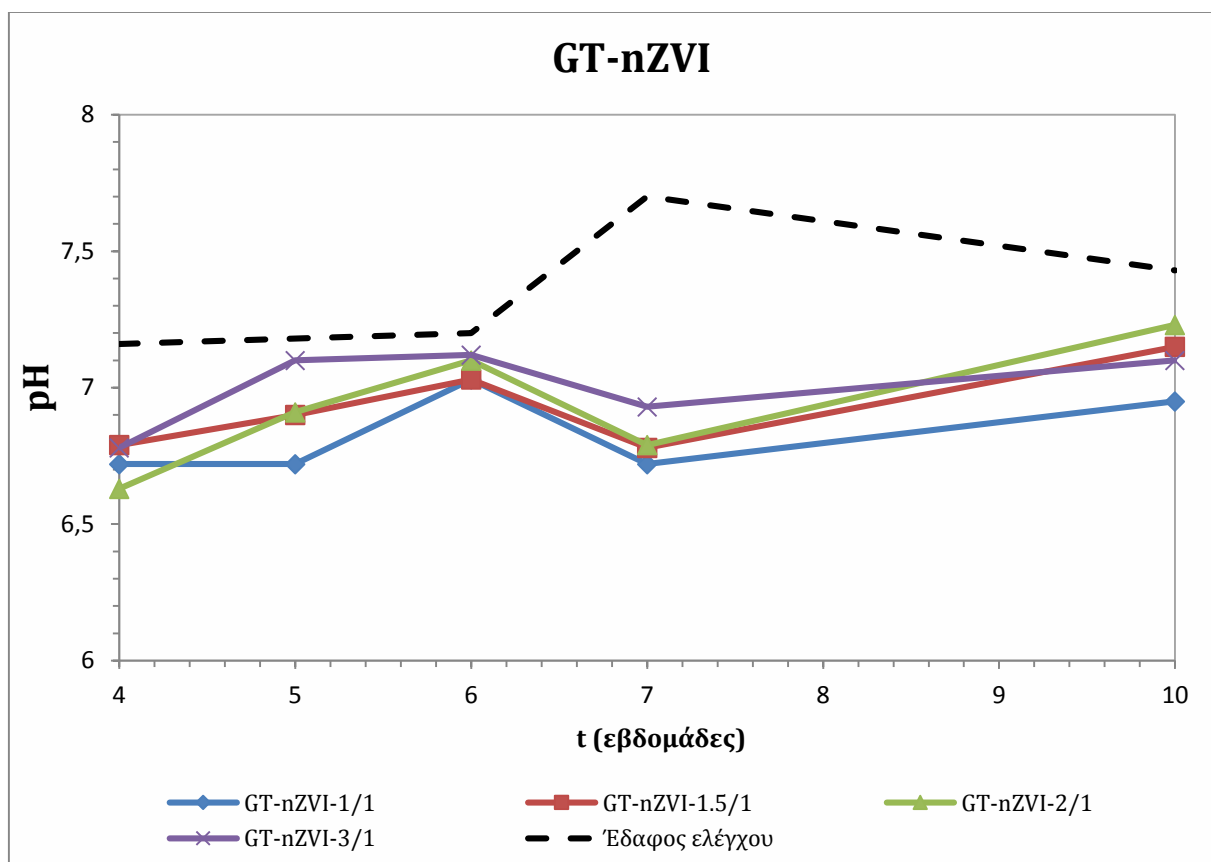
### 5.2.1 Επίδραση στο pH και την αγωγιμότητα

Στο σχήμα 5.1 φαίνεται πως διαμορφώθηκε η τιμή του pH κάθε εβδομάδα δειγματοληψίας στα δείγματα εδάφους που περιείχαν τις τέσσερις διαφορετικές αναλογίες νανοσιδήρου. Δίνεται επίσης για σύγκριση η μεταβολή του pH και στο έδαφος ελέγχου.

Οι τιμές pH στο έδαφος ελέγχου είναι 7.2 τις τρεις πρώτες εβδομάδες (4<sup>η</sup>, 5<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup>), παρατηρείται αύξηση κατά την 7<sup>η</sup> εβδομάδα σε 7.7 και στη συνέχεια καταλήγει σε 7.5 κατά τη 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης.

Στα δείγματα με GT-nZVI, παρατηρείται πτώση του pH σε σύγκριση με το δείγμα ελέγχου. Συγκεκριμένα σε όλες τις δοσολογίες το pH κυμάνθηκε από 6.6 μέχρι 7.2. Αυτό οφείλεται στην αρχική οξύτητα του διαλύματος του GT-nZVI, το οποίο έχει pH περίπου 1.6. Το ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις από δοσολογία σε δοσολογία μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι απομακρύνθηκε το υπερκείμενο διάλυμα, το οποίο ήταν κάθε φορά και περισσότερο όσο αυξανόταν η δόση.

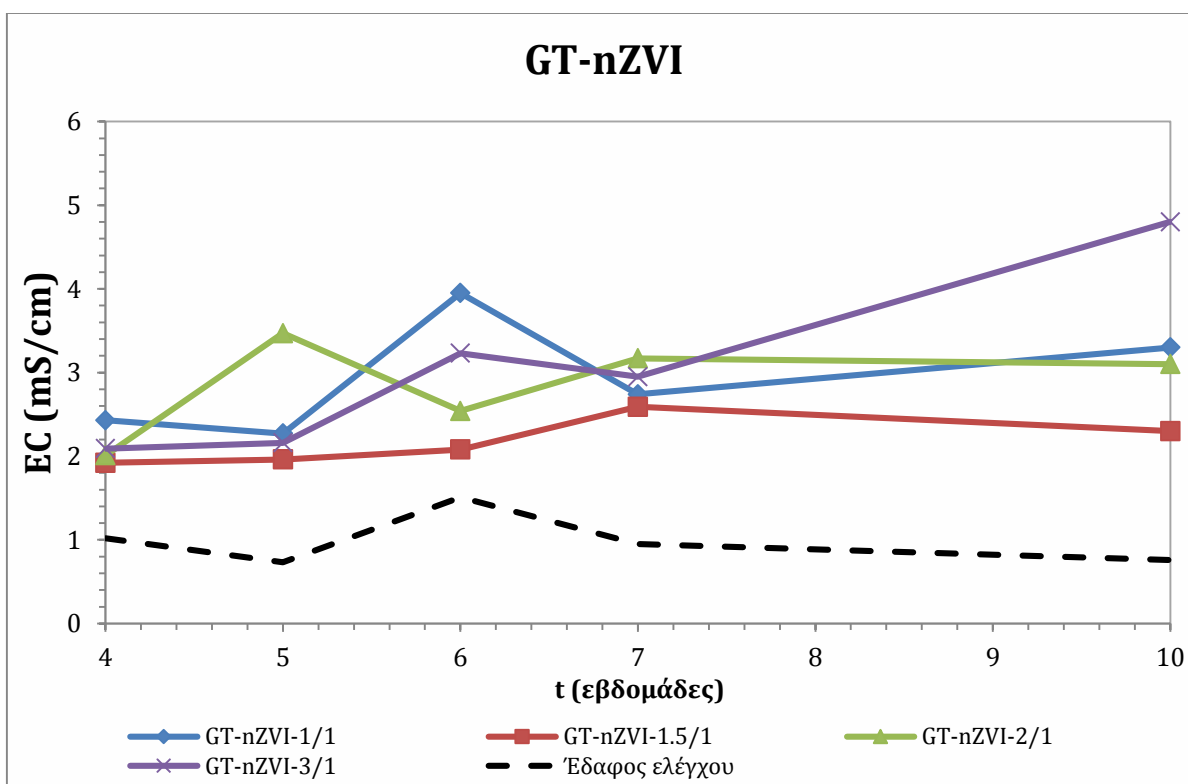
Η μεγαλύτερη απόκλιση των τιμών του pH για κάθε αναλογία από το δείγμα ελέγχου, παρατηρείται την έβδομη εβδομάδα ωρίμανσης όμως όπως φαίνεται την δέκατη εβδομάδα και μετά την παύση των δύο εβδομάδων οι τιμές τείνουν προς σύγκλιση με την τιμή του δείγματος ελέγχου.



Σχήμα 5.1. Τιμή pH ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο νανοσίδηρος)

Οι μεταβολές της ειδικής αγωγιμότητας φαίνονται στο σχήμα 5.2. Η ειδική αγωγιμότητα του εδάφους ελέγχου κυμαίνεται από 0.75 μέχρι 1.02 mS/cm. Πρέπει να

αναφερθεί ότι η αγωγιμότητα του εδάφους πριν από την επιρρύπανση ήταν χαμηλότερη, δηλαδή 0.22 mS/cm (Πίνακας 5.2). Η αύξηση της αγωγιμότητας στο έδαφος ελέγχου οφείλεται στην προσθήκη των υδατοδιαλυτών αλάτων  $\text{NiSO}_4$  και  $\text{CuCl}_2$  της επιρρύπανσης. Σημειώνεται ότι τα δισθενή κατιόντα όπως ο χαλκός και το νικέλιο μπορούν να προσροφηθούν πάνω στα συστατικά του εδάφους, όπως π.χ. τα υδροξείδια του Fe, Al, κλπ., κυρίως στα ουδέτερα και αλκαλικά pH, όπως το pH του εξεταζόμενου εδάφους. Αντίθετα τα ανιόντα και κυρίως τα χλωριόντα δεν προσροφώνται και παραμένουν στην υδατική φάση, δηλαδή στο νερό των πόρων, και συμβάλλουν στην εμφάνιση της αυξημένης αγωγιμότητας.



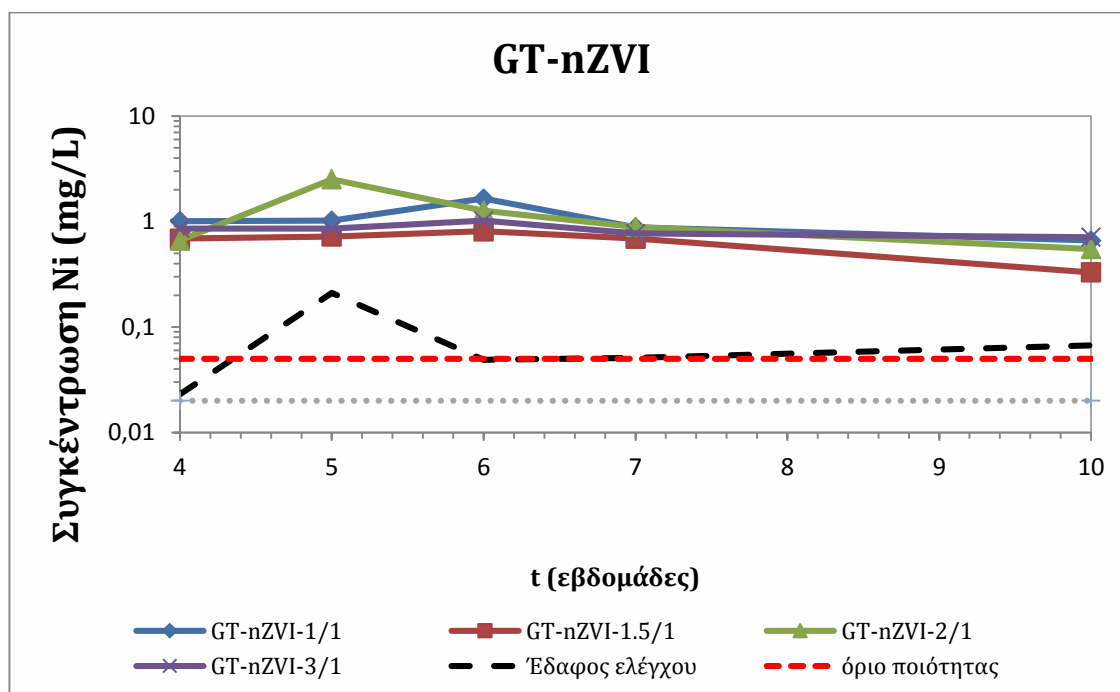
Σχήμα 5.2. Τιμή EC ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο νανοσίδηρος)

Η προσθήκη των αιωρημάτων GT-nZVI προκάλεσε μεγάλη αύξηση της αγωγιμότητας από 1.9 μέχρι 3.3 mS/cm και στην περίπτωση της μέγιστης δοσολογίας έφτασε στην τιμή 4.8 mS/cm. Το ίδιο το αιώρημα GT-nZVI έχει αγωγιμότητα 13 mS/cm,

λόγω της παρουσίας των χλωριόντων από το αρχικό διάλυμα παρασκευής του αιωρήματος.

### 5.2.2 Εκχυλισιμότητα Ni και Cu

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (σχήμα 5.3), φαίνονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο έκπλυμα των δοκιμών EN 12457.02. Με τα διαφορετικά χρώματα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου που προέκυψαν από τα δείγματα που περιείχαν τις διαφορετικές αναλογίες του διαλύματος του νανοσιδήρου με την καθορισμένη ποσότητα επιρρυπασμένου εδάφους, με τη μαύρη διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται η εκπλυσιμότητα του Ni έδαφος ελέγχου, ενώ με την κόκκινη διακεκομμένη έχει σημειωθεί το περιβαλλοντικό όριο εκπλυσιμότητας που ισχύει για το νικέλιο σε εδάφη, σύμφωνα με το γερμανικό πρότυπο DIN 38414.



Σχήμα 5.3. Συγκέντρωση Ni στο εκχύλισμα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, GT-nZVI)

Στο έδαφος ελέγχου παρατηρήθηκε αύξηση της εκπλυσιμότητας με την πάροδο του χρόνου. Η τιμή της 4<sup>ης</sup> εβδομάδας ήταν 0.023 mg/L, ανέβηκε στο 0.211 mg/L την 5<sup>η</sup>

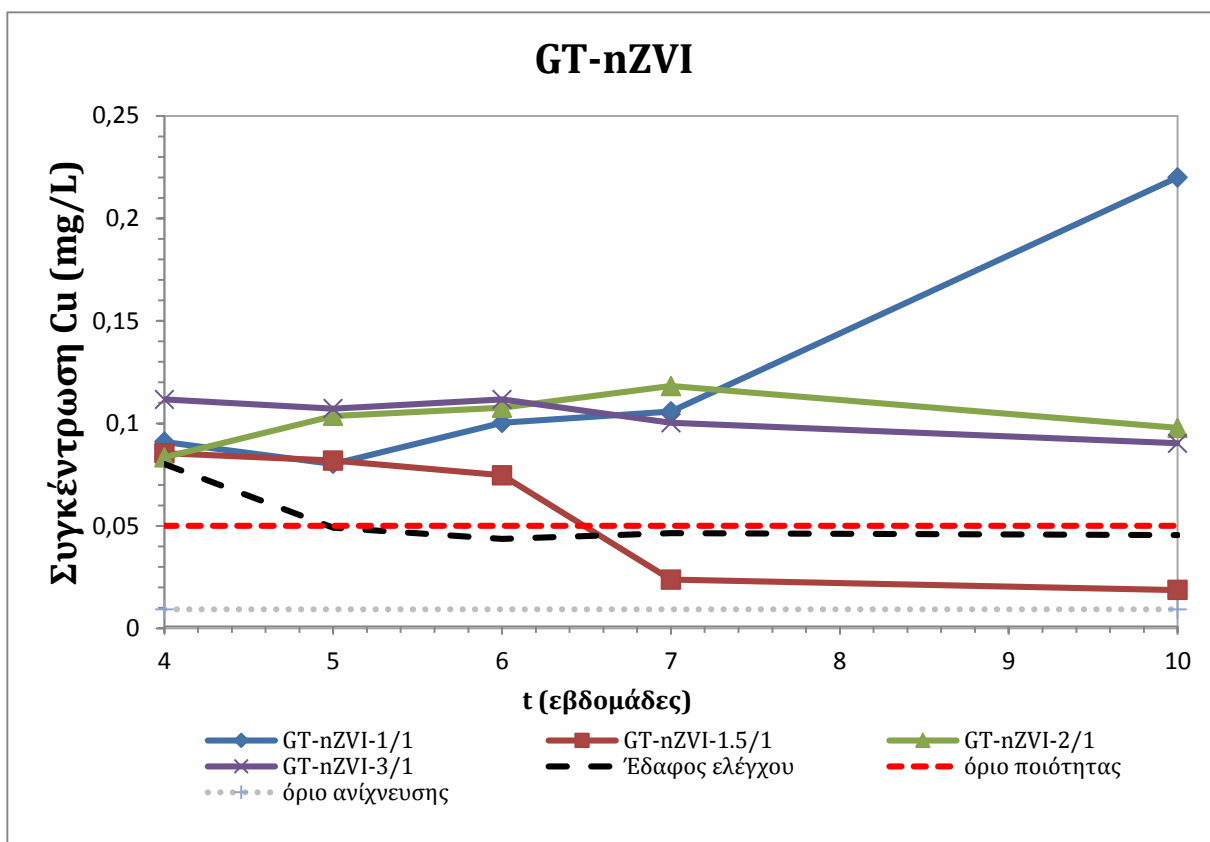


εβδομάδα, στη συνέχεια σημειώθηκε πτώση στα 0.05 mg/L, ενώ την 10<sup>η</sup> εβδομάδα φάνηκε πάλι μια μικρή αύξηση στα 0.067 mg/L.

Όπως παρατηρείται με την προσθήκη νανοσιδήρου στο έδαφος, η εκχυλισιμότητα του νικελίου έχει αυξηθεί σημαντικά σε σχέση με το δείγμα ελέγχου. Οι συγκεντρώσεις στο εκχύλισμα κυμαίνονται από 0.33 μέχρι 2.52 mg/L. Θεωρούμε ότι αυτό οφείλεται κυρίως στην μείωση του pH. Παρατηρείται δηλαδή, κινητοποίηση του νικελίου. Οι συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων είναι υπερδεκαπλάσιες από το όριο ποιότητας σε αντίθεση με το δείγμα ελέγχου που το ξεπερνά οριακά. Άρα η προσθήκη αυτού του σταθεροποιητικού μέσου δεν επέφερε επιθυμητά αποτελέσματα καθώς το έδαφος χωρίς την προσθήκη του συγκεκριμένου σταθεροποιητικού μέσου, φαίνεται να είναι πιο σταθερό.

Στο διάγραμμα 5.4, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του χαλκού που προέκυψαν από τα δείγματα που περιείχαν τις διαφορετικές αναλογίες του αιωρήματος του νανοσιδήρου με την καθορισμένη ποσότητα επιρρυπασμένου εδάφους όπως αυτές προέκυψαν από τις δοκιμές EN 12457.02 που πραγματοποιούνταν στα δείγματα κάθε εβδομάδα, ενώ με την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή έχει σημειωθεί το περιβαλλοντικό όριο ποιότητας που ισχύει για το χαλκό σε εδάφη, σύμφωνα με το γερμανικό πρότυπο DIN 38414.

Στην περίπτωση του χαλκού στο έδαφος ελέγχου παρατηρήθηκε μείωση της εκχυλισιμότητας με την πάροδο του χρόνου, αντίθετα από ότι συνέβη με το Ni, και μάλιστα έπεσε κάτω από το όριο των 0.05 mg/L. Στα εδάφη στα οποία έγινε προσθήκη νανοσιδήρου στις περισσότερες δοσολογίες παρατηρείται κινητοποίηση. Καταγράφηκαν ωστόσο χαμηλές συγκεντρώσεις του χαλκού, 0.02 mg/L, χαμηλότερες ακόμη και από αυτές του δείγματος ελέγχου και του περιβαλλοντικού ορίου (0.05 mg/L), για τα δείγματα με την αναλογία ενεργού υλικού/ρύπων, 1,5/1..



Σχήμα 5.4. Συγκέντρωση Cu στο εκχύλισμα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, GT-nZVI)

Πρέπει επίσης να αναφέρουμε ότι ο νανοσίδηρος δεν είχε την αναμενόμενη δραστικότητα, σε κανένα από τα δύο εξεταζόμενα μέταλλα. Συγκεκριμένα λόγω της ισχυρής αναγωγικής δράσης του στοιχειακού νανοσιδήρου αναμένονταν η αναγωγή και καταβύθιση των ιόντων Ni και Cu σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5.1 και 5.2. Εντούτοις από τα αποτελέσματα που έδωσαν και οι 4 αναλογίες του GT-nZVI φαίνεται πως ο συγκεκριμένος μηχανισμός δεν λειτούργησε, αντίθετα η οξύτητα του αιωρήματος προκάλεσε την κινητοποίηση των ρύπων

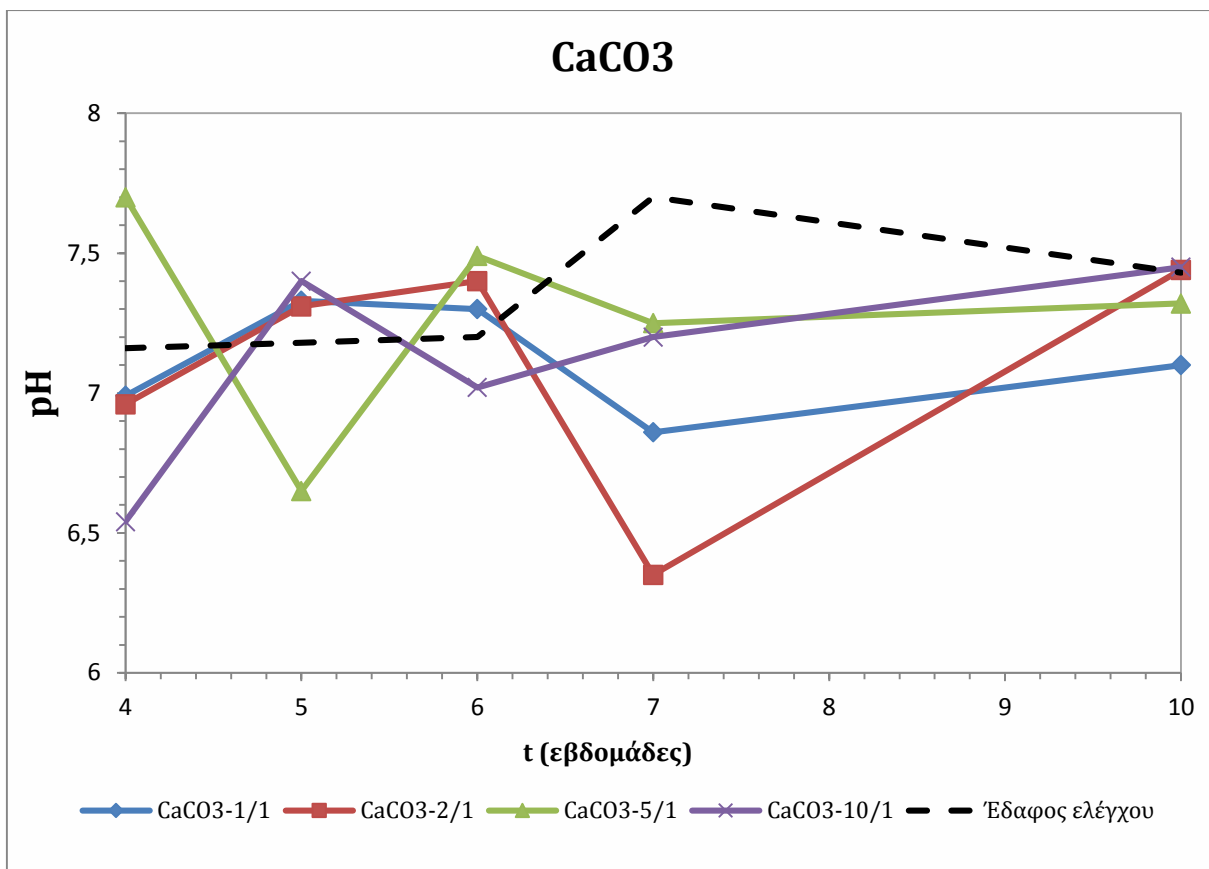


### 5.3 Σταθεροποίηση με ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ )

Στις δοκιμές σταθεροποίησης με  $\text{CaCO}_3$  οι προσθήκες πραγματοποιήθηκαν με βάση τις μοριακές αναλογίες 1/1, 2/1, 5/1 και 10/1. Παρουσιάζονται στη συνέχεια τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχυλισιμότητας που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ της 4<sup>ης</sup> και 10<sup>ης</sup> εβδομάδας ωρίμανσης των εδαφών.

#### 5.3.1 Επίδραση στο pH και την ειδική αγωγιμότητα

Στο σχήμα 5.5 φαίνεται πως διαμορφώθηκε η τιμή του pH κάθε εβδομάδα δειγματοληψίας στα δείγματα εδάφους που περιείχαν τις τέσσερις διαφορετικές αναλογίες ανθρακικού ασβεστίου. Σ' αυτή τη σειρά των δοκιμών παρατηρήθηκαν ιδιαίτερα έντονες διακυμάνσεις του pH. Για παράδειγμα στην αναλογία  $\text{CaCO}_3$  -5/1 το pH των 4 εβδομάδων είναι 7.7, την αμέσως επόμενη εβδομάδα μειώνεται σε 6.65, στη 7<sup>η</sup> εβδομάδα αυξάνεται σε 7.5 και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε 7.2. Δεν είναι πιθανό αυτές οι διακυμάνσεις να οφείλονται στην αστάθεια του ηλεκτροδίου μέτρησης διότι δεν παρατηρήθηκε ανάλογο φαινόμενο στα άλλα σταθεροποιητικά μέσα. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι αποτελούν ενδείξεις κάποιων μετασχηματισμών που λαμβάνουν χώρα μέσα στο έδαφος, όπως π.χ. καταβυθίσεις στερεών φάσεων του Ni και του Cu.

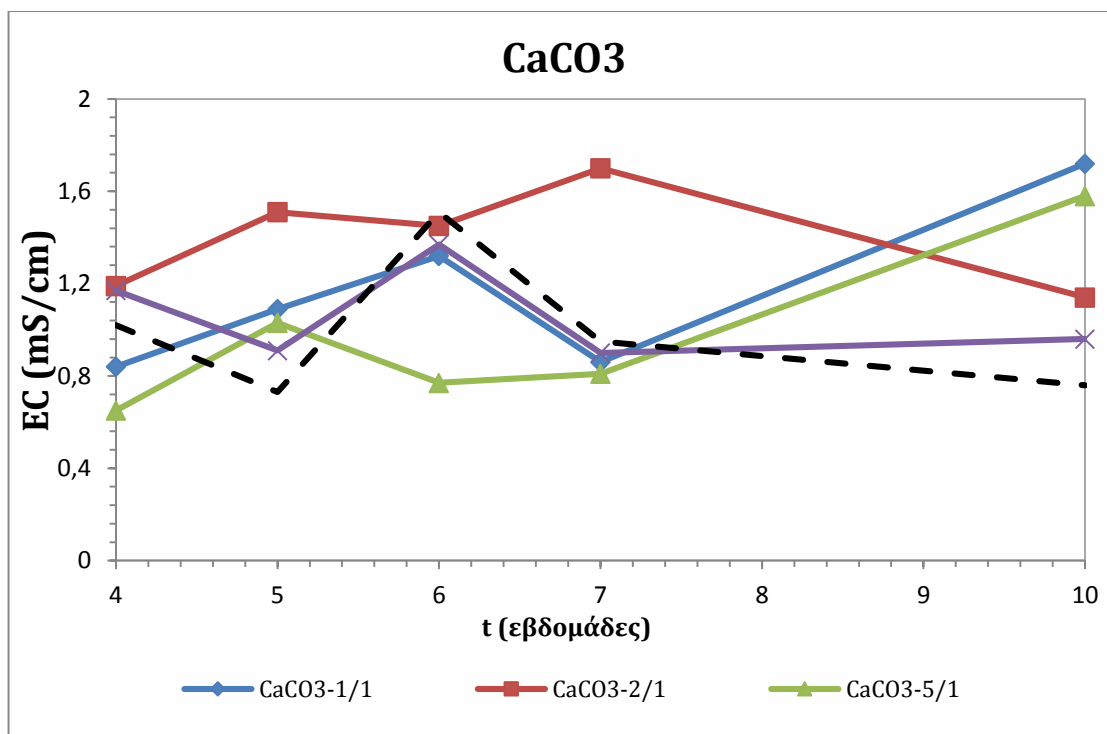


Σχήμα 5.5. Τιμή pH στο εκχύλισμα EN 12457, ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο  $\text{CaCO}_3$ ).

Για να ελεγχθεί αυτή η υπόθεση χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Visual Minteq V3 και υπολογίστηκαν θεωρητικά οι αναμενόμενες μεταβολές του pH από την καταβύθιση στερεών φάσεων του Ni και του Cu παρουσία  $\text{CaCO}_3$ . Όταν καθαρό  $\text{CaCO}_3$  βρίσκεται σε επαφή με νερό, το θεωρητικό pH ισορροπίας είναι 9.9. Λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία των ιόντων  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  και  $\text{Cl}^-$  στις αναλογίες που τα προσθέσαμε στο έδαφος, και επιτρέποντας την καταβύθιση των φάσεων που βρίσκονται σε υπερκορεσμό, υπολογίζεται ότι το pH πέφτει στη τιμή 6.02. Με βάση τους συγκεκριμένους υπολογισμούς του VMinteq καταβυθίστηκαν οι φάσεις μαλαχίτης ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), ανθρακικό νικέλιο ( $\text{NiCO}_3$ ) και γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Στο σχήμα 5.6 βλέπουμε πως διαμορφώθηκαν οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης στα δείγματα που περιείχαν το ενεργό υλικό  $\text{CaCO}_3$ . Όπως φαίνεται, οι τιμές έχουν αυξηθεί για όλα τα δείγματα, με εξαίρεση τα δείγματα της

αναλογίας  $\text{CaCO}_3$ -έδαφος 5/1, στα οποία παρατηρήθηκε μείωση την τέταρτη, την έκτη και την έβδομη εβδομάδα. Γενικά από το διάγραμμα συμπεραίνουμε πως δεν έχουμε πολύ αυξημένη αγωγιμότητα σε σύγκριση με το έδαφος ελέγχου καθώς το εύρος των τιμών της είναι μικρό (0,65-1,72 mS/cm).

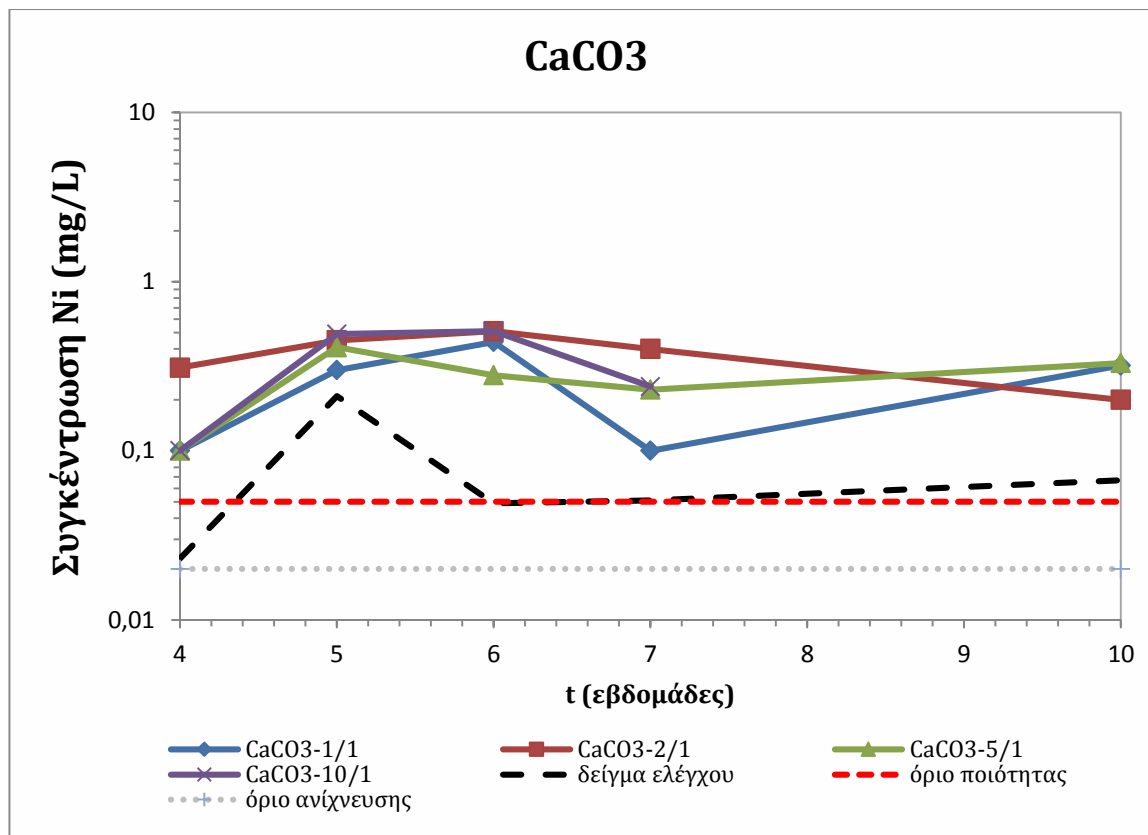


Σχήμα 5.6. Τιμή EC στα διαλύματα έκπλυσης ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο  $\text{CaCO}_3$ )

### 5.3.2 Εκχυλισσιμότητα Ni και Cu

Στο σχήμα 5.7 που παρατίθεται παρακάτω φαίνονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου, όπως αυτές προέκυψαν από τις αναλύσεις των διαλυμάτων της δοκιμής EN 12457.02, που πραγματοποιούνταν κάθε εβδομάδα στα δείγματα εδάφους στα οποία είχε γίνει προσθήκη διαφορετικών αναλογιών ανθρακικού ασβεστίου. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, έχει γίνει κινητοποίηση του νικελίου σε όλα τα δείγματα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην πτώση του pH όπως διαπιστώσαμε και προηγουμένως. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι οι συγκεντρώσεις του Ni που προέκυψαν από τα δείγματα των διαφόρων αναλογιών, με εύρος τιμών από 0.1 μέχρι 0.4 mg/L, είναι από 2 μέχρι 8 φορές

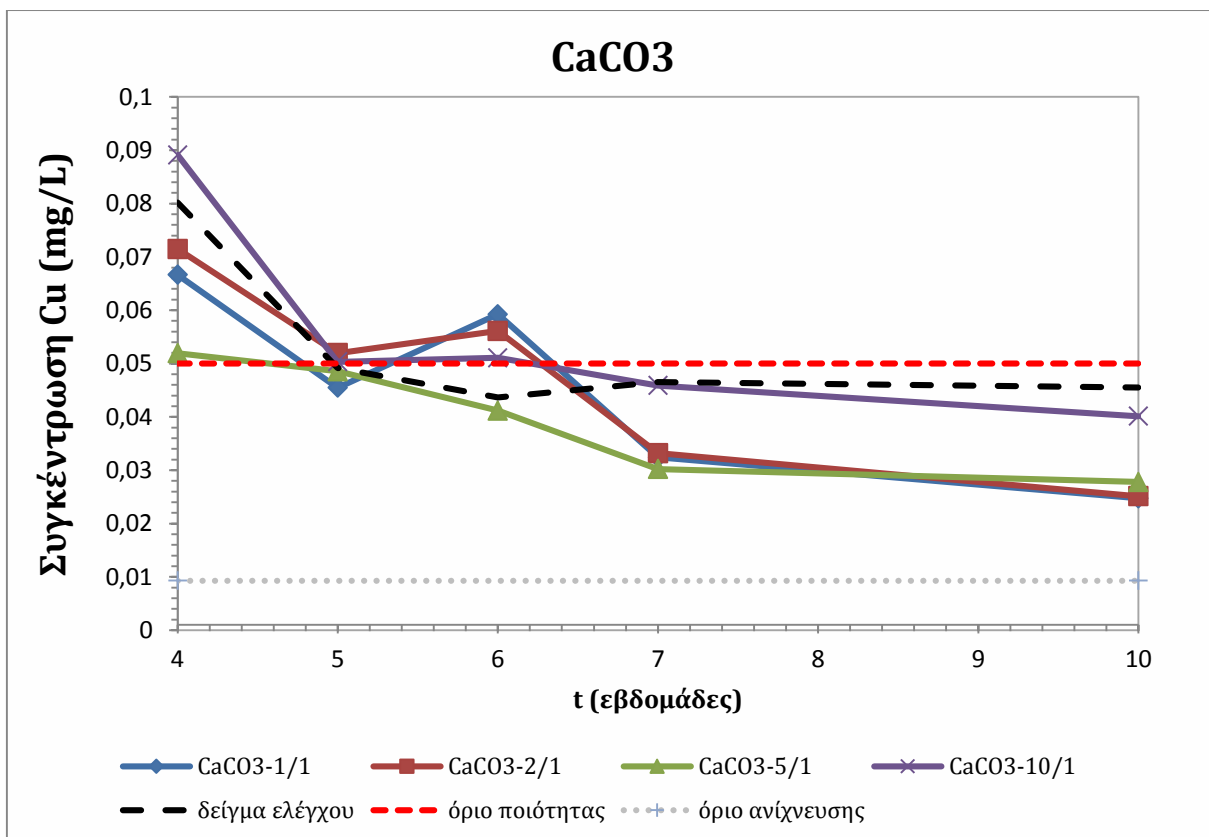
υψηλότερες από το περιβαλλοντικό όριο όπως αυτό είχε οριστεί βάσει των γερμανικών προτύπων (0.05 mg/L), ενώ η συγκέντρωση του δείγματος ελέγχου μόλις που ξεπερνά αυτό το όριο.



Σχήμα 5.7. Συγκέντρωση Ni ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο, CaCO<sub>3</sub>)

Στο Σχήμα 5.8, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα εκχυλίσματα με την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου ως σταθεροποιητικό μέσο στο έδαφος. Όπως φαίνεται την πρώτη εβδομάδα δειγματοληψίας έχουμε μεγάλη κινητοποίηση του χαλκού όμως με την πάροδο του χρόνου ο ρυθμός κινητοποίησης μειώνεται δραστικά. Συγκεκριμένα, μετά την έβδομη εβδομάδα το έδαφος δείχνει να σταθεροποιείται καθώς οι τιμές των συγκεντρώσεων μειώνονται σε σχέση με αυτές του δείγματος ελέγχου. Όπως παρατηρείται στο σχήμα το ανθρακικό ασβέστιο σταθεροποιεί ικανοποιητικά τον χαλκό καθώς οι συγκεντρώσεις όλων των δειγμάτων στο τέλος των 10 εβδομάδων της ωρίμανσης κυμαίνονται από 0.025 μέχρι 0.040 mg/L, δηλαδή είναι μικρότερες τόσο από

τη συγκέντρωση χαλκού στο δείγμα ελέγχου, όσο και από το περιβαλλοντικό όριο ποιότητας.



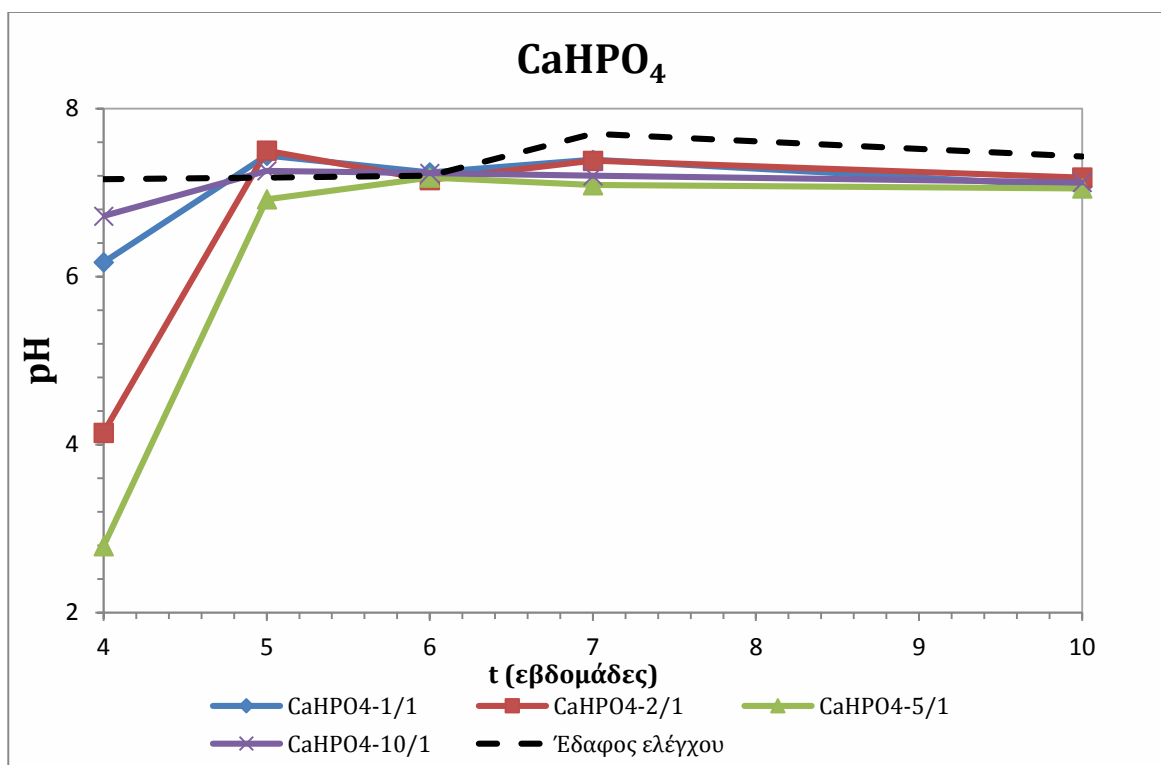
Σχήμα 5.8. Συγκέντρωση Cu στα διαλύματα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaCO<sub>3</sub>)

Αξίζει να τονισθεί ότι μολονότι το έδαφος εργασίας είναι ασβεστολιθικής σύστασης, με δυναμικό εξουδετέρωσης ισοδύναμο με 529 g CaCO<sub>3</sub>/kg εδάφους, το περιεχόμενο ανθρακικό δεν είναι εξίσου ενεργό με αυτό που προστίθεται ως σταθεροποιητικό μέσο.

## 5.4 Σταθεροποίηση με φωσφορικό ασβέστιο (CaHPO<sub>4</sub>)

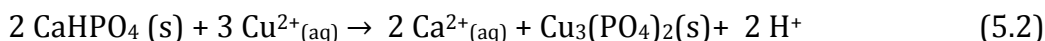
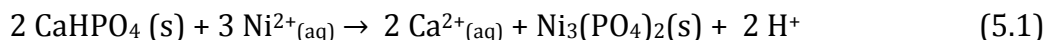
### 5.4.1 Επίδραση στο pH και στην αγωγιμότητα

Στο σχήμα 5.9 φαίνεται πως διαμορφώθηκε η τιμή του pH κάθε εβδομάδα δειγματοληψίας στα δείγματα εδάφους που περιείχαν τις τέσσερις διαφορετικές αναλογίες φωσφορικού ασβεστίου. Παρατηρούμε ότι το pH έχει μειωθεί στα δείγματα όλων των αναλογιών.



Σχήμα 5.9. Τιμή pH στο εκχύλισμα των δοκιμών EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaHPO<sub>4</sub>)

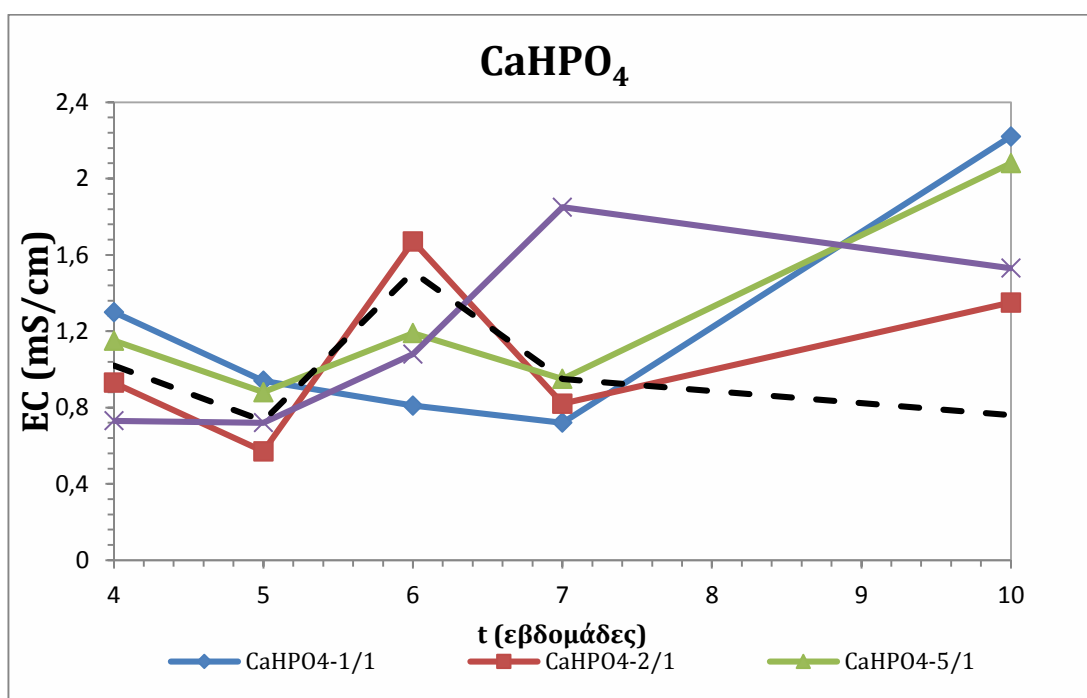
Το πιθανότερο είναι ότι η μείωση του pH οφείλεται στην αντίδραση του φωσφορικού ασβεστίου με τους ρύπους κατά την οποία παράγονται κατιόντα υδρογόνου σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5.1 και 5.2:





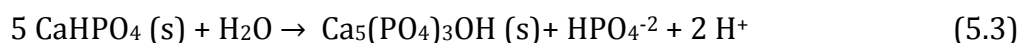
Την πρώτη εβδομάδα δειγματοληψίας, που αντιστοιχεί στην τέταρτη εβδομάδα ωρίμανσης, η πτώση του pH είναι πολύ μεγάλη ειδικά στα δείγματα των αναλογιών 2/1 και 5/1. Στη συνέχεια όμως μετά την πάροδο του πρώτου μήνα φαίνεται πως το pH ομαλοποιείται και καταλήγει σε όλες τις δοσολογίες στην τιμή 7.1

Στο διάγραμμα 5.12 φαίνονται οι τιμές που πήρε η ειδική αγωγιμότητα στα δείγματα που περιείχαν φωσφορικό ασβέστιο ως σταθεροποιητικό υλικό. Παρατηρούμε πως παρόλες τις αρχικές διακυμάνσεις των τιμών γενικά υπάρχει αύξηση της αγωγιμότητας σε σχέση με το έδαφος ελέγχου, η οποία στην εβδομάδα ωρίμανσης κυμαίνεται στο εύρος των τιμών 1.35 -2.22 mS/cm.



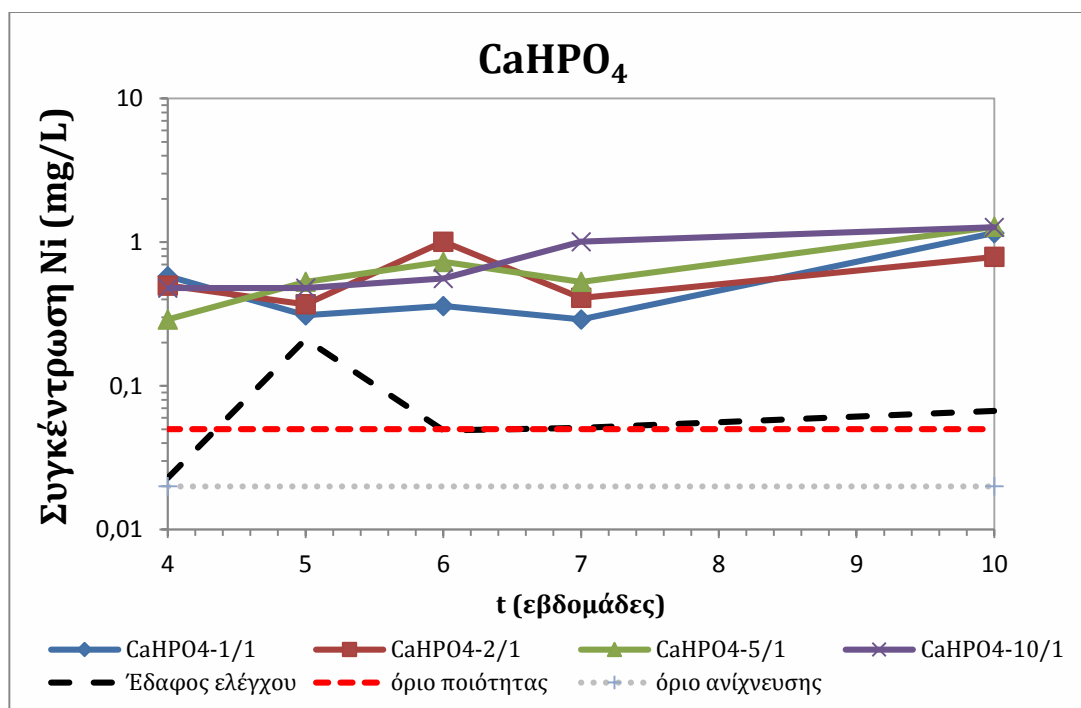
Σχήμα 5.10. Τιμή EC στο εκχύλισμα των δοκιμών EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaHPO<sub>4</sub>)

Η αύξηση της αγωγιμότητας μπορεί να οφείλεται στον σταδιακό μετασχηματισμό της περίσσειας του προστιθέμενου CaHPO<sub>4</sub> στην σταθερότερη θερμοδυναμικά μορφή του υδροξυαπατίτη (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH), η οποία οδηγεί στην αποδέσμευση φωσφορικών ανιόντων στην υδατική φάση όπως φαίνεται στην αντίδραση 5.3, και κατά συνέπεια στην αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος.



### 5.4.2 Εκχυλισιμότητα Ni και Cu

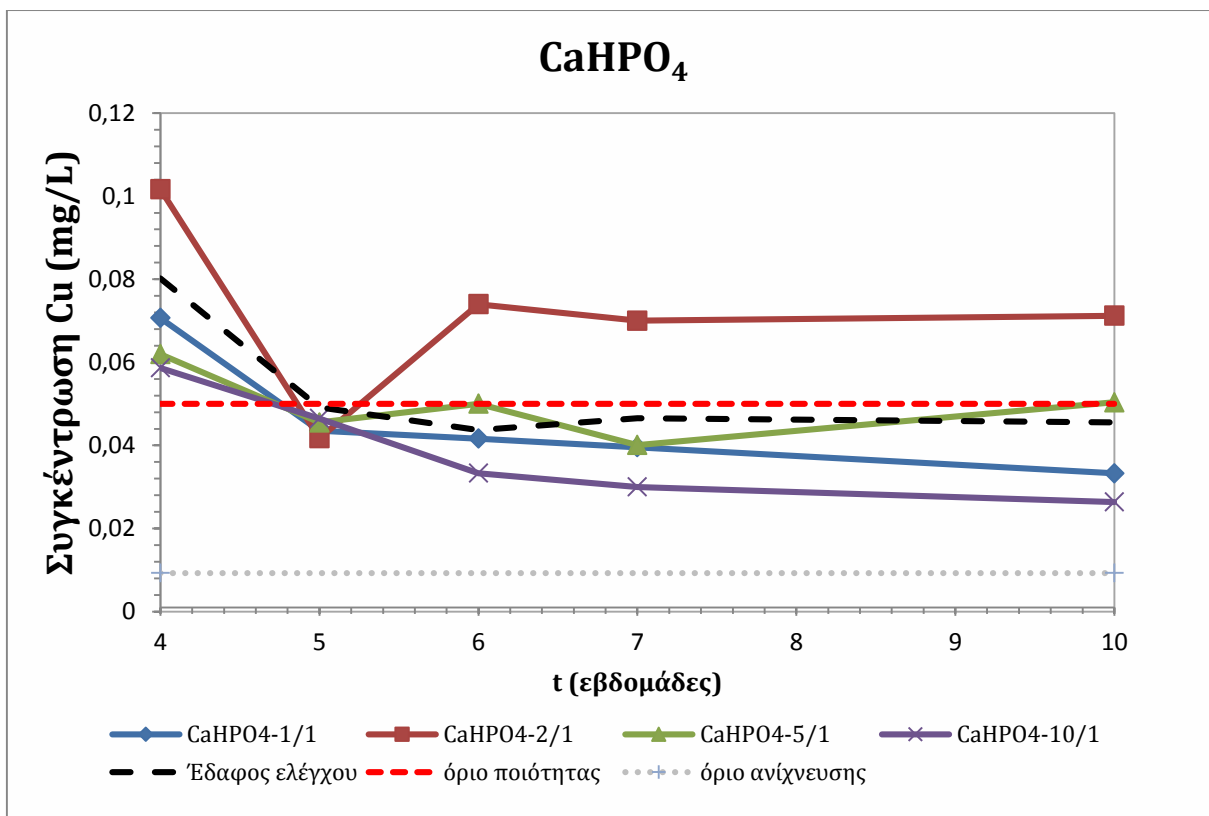
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.11 είναι φανερό ότι οι προσθήκες  $\text{CaHPO}_4$  έχουν σαν συνέπεια την κινητοποίηση του Ni. Η εκχυλισιμότητα στο τέλος της 10<sup>ης</sup> εβδομάδας κυμαίνεται από 0.79 μέχρι 1.28 mg/L, τιμές υπερδεκαπλάσιες του εδάφους ελέγχου (0.067 mg/L). Η κινητοποίηση αυτή οφείλεται μάλλον στην μείωση του pH από τις τιμές 7.5-7.7 στο δείγμα ελέγχου σε 7.0-7.2 στα εδάφη που περιέχουν φωσφορικό ασβέστιο.



Σχήμα 5.11. Συγκέντρωση Ni στο εκχύλισμα της δοκιμής EN 12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο,  $\text{CaHPO}_4$ )

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις του χαλκού στα εκχυλίσματα EN 12457 με την προσθήκη του φωσφορικού ασβεστίου ως σταθεροποιητικό μέσο. Παρατηρείται ότι και ο χαλκός κινητοποιείται στις δοκιμές με τις μοριακές αναλογίες 2/1 και 5/1, όμως το  $\text{CaHPO}_4$  έχει καλύτερη επίδραση στο χαλκό έναντι του νικελίου αφού δείχνει να τον σταθεροποιεί στα δείγματα των μοριακών αναλογιών 1/1 και 10/1. Το φωσφορικό ασβέστιο όμως δεν είναι το ενδεδειγμένο για τη

σταθεροποίηση του εδάφους αφού στόχος μας είναι να λειτουργεί συνδυαστικά για τη σταθεροποίηση και των δύο βαρέων μετάλλων που μελετάμε.



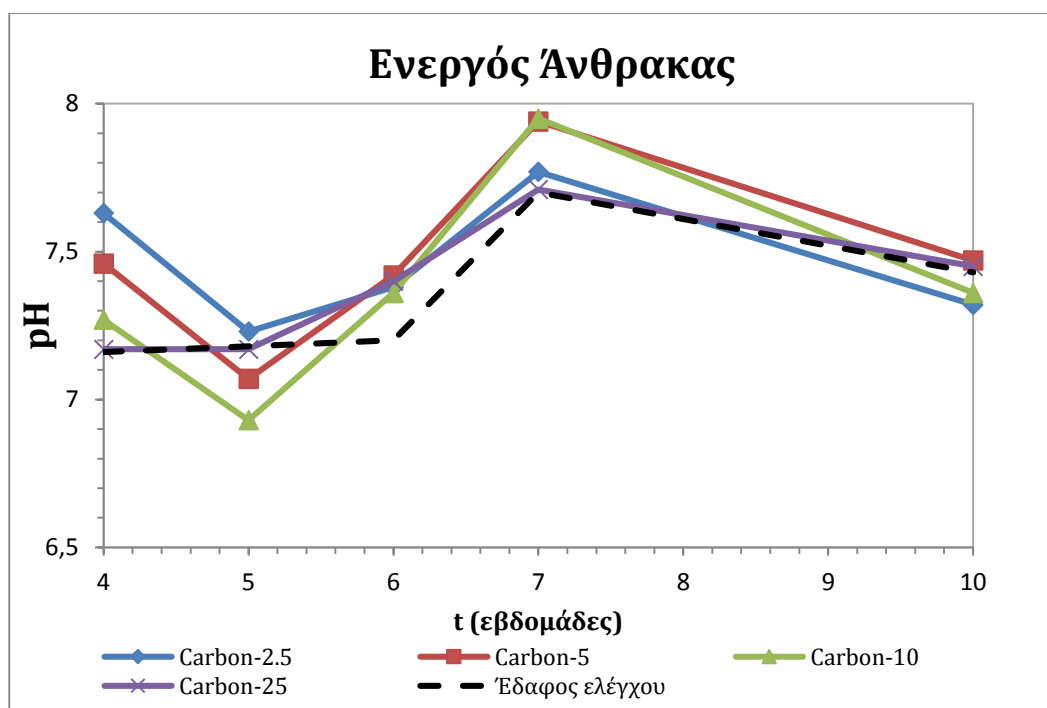
Σχήμα 5.12. Συγκέντρωση Cu στο εκχύλισμα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο CaHPO<sub>4</sub>)

## 5.5 Σταθεροποίηση με ενεργό άνθρακα

Στις δοκιμές με ενεργό άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν οι δοσολογίες 2.5, 5, 10 και 25 g ενεργού άνθρακα ανά kg εδάφους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

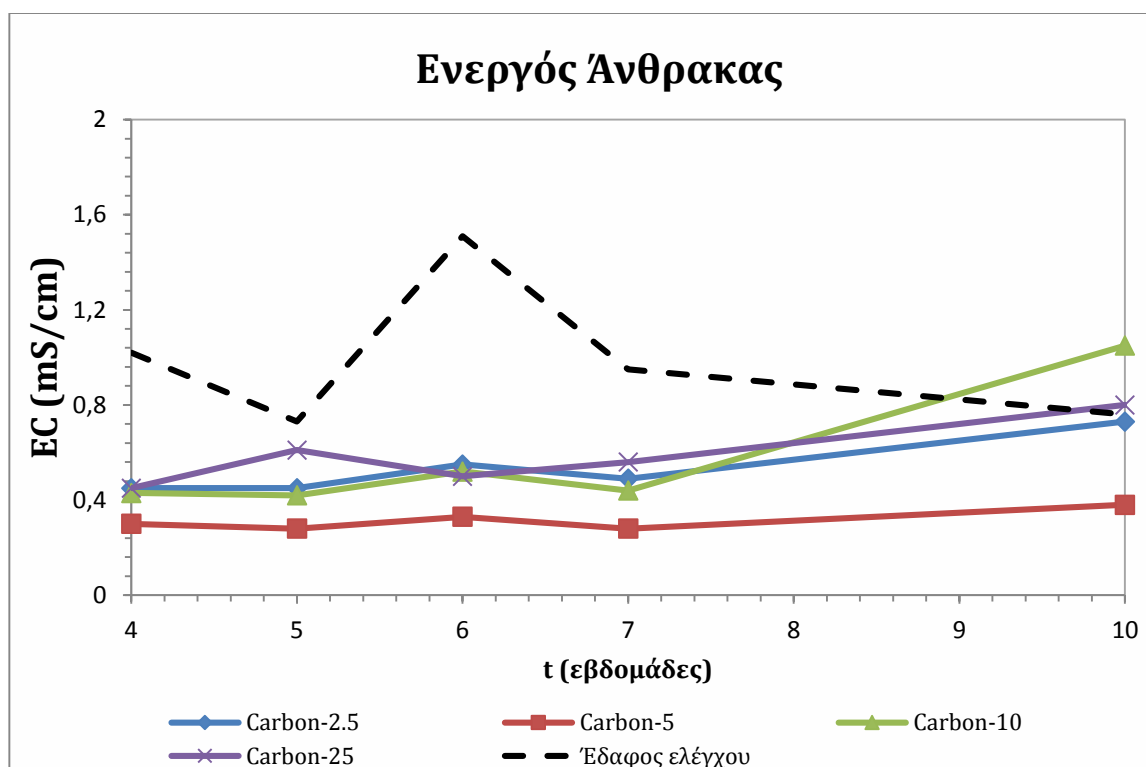
### 5.5.1 Επίδραση στο pH και στην αγωγιμότητα

Στο σχήμα 5.13 φαίνεται πως διαμορφώθηκε η τιμή του pH κάθε εβδομάδα δειγματοληψίας στα δείγματα εδάφους που περιείχαν τις τέσσερις διαφορετικές αναλογίες ενεργού άνθρακα. Φαίνεται ότι η προσθήκη του ενεργού άνθρακα δεν έχει σημαντική επίπτωση στις τιμές pH του εδάφους. Μετά την 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης οι τιμές pH κυμαίνονται στο εύρος 7.3-7.5, δηλαδή σχεδόν ταυτίζονται με τις τιμές του εδάφους ελέγχου.



Σχήμα 5.13. Τιμή pH στο εκχύλισμα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο ενεργός άνθρακας)

Στο σχήμα 5.14 φαίνεται η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το χρόνο. Όλα τα δείγματα στα οποία προστέθηκε ενεργός άνθρακας παρουσίασαν πτώση της ειδικής αγωγιμότητας συγκριτικά με το δείγμα ελέγχου. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στον ενεργό άνθρακα προσροφώνται εκτός από τον Ni και το Cu και τα συνοδευτικά ανιόντα, δηλαδή  $Cl^-$  και  $SO_4^{2-}$ , στην παρουσία των οποίων είχε αποδοθεί η αύξηση της αγωγιμότητας στο έδαφος ελέγχου.

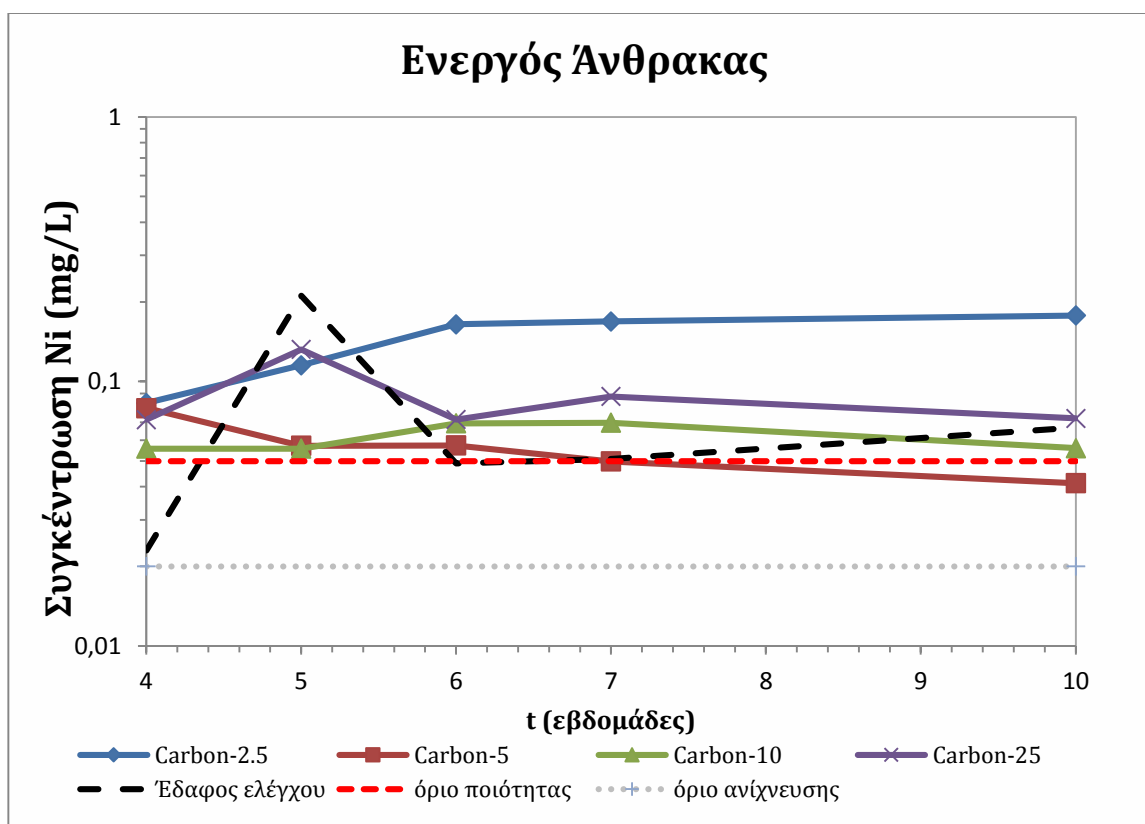


Σχήμα 5.14. Τιμή EC στα εκχυλίσματα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο ενεργός άνθρακας)

### 5.5.2 Εκχυλισσιμότητα Ni και Cu

Στο σχήμα 5.15 φαίνονται οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο εκχύλισμα του EN12457 για τα δείγματα με ενεργό άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρείται αρχική κινητοποίηση του νικελίου σε όλες τις δοσολογίες. Ωστόσο, στο τέλος της δέκατης εβδομάδας φαίνεται πως τα δείγματα στα οποία έχουν προστεθεί 5 και 10 g/kg ενεργού

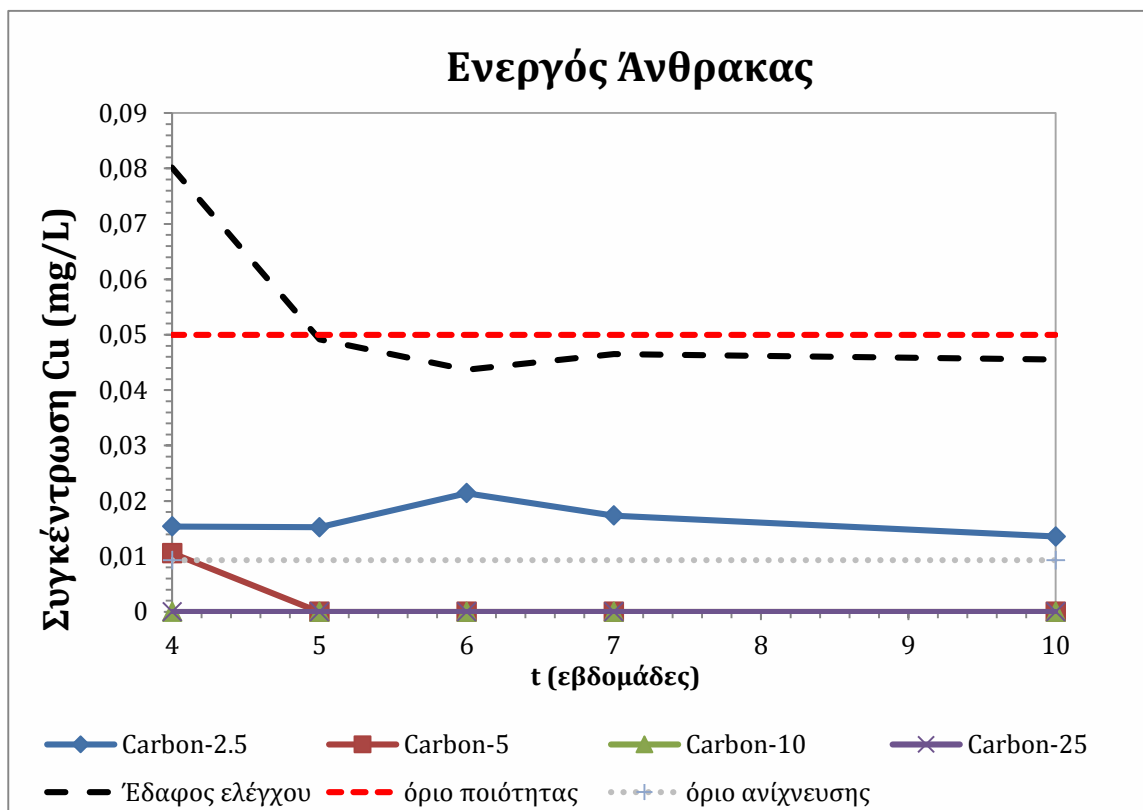
άνθρακα έχουν καλύτερα αποτελέσματα έναντι των υπολοίπων. Η εκχυλισιμότητα που προέκυψε στη δοσολογία AC 5 g/kg είναι χαμηλότερη από τη συγκέντρωση του δείγματος ελέγχου αλλά και από το θεσμοθετημένο όριο εκπλυσιμότητας των εδαφών. Αντίθετα η εκχυλισιμότητα του δείγματος με AC 10 g/kg αν και είναι χαμηλότερη από αυτή του εδάφους ελέγχου, παρατηρείται ότι υπερβαίνει το όριο ποιότητας. Επομένως, δεν είναι ικανοποιητική η σταθεροποίηση του εδάφους.



Σχήμα 5.15. Συγκέντρωση Ni στα εκχυλίσματα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο AC)

Στο σχήμα 5.16 φαίνονται οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε συνάρτηση με το χρόνο ωρίμανσης. Παρατηρείται ότι ο χαλκός έχει σταθεροποιηθεί σε όλα τα δείγματα. Οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλότερες του δείγματος ελέγχου και συγκεκριμένα στα δείγματα με τις περιεκτικότητες σε άνθρακα 5, 10 και 25 g/kg ήταν μη ανιχνεύσιμες από

το όργανο μέτρησης ICP-MS το οποίο έχει όριο ανίχνευσης για το χαλκό 0,009 mg/L.

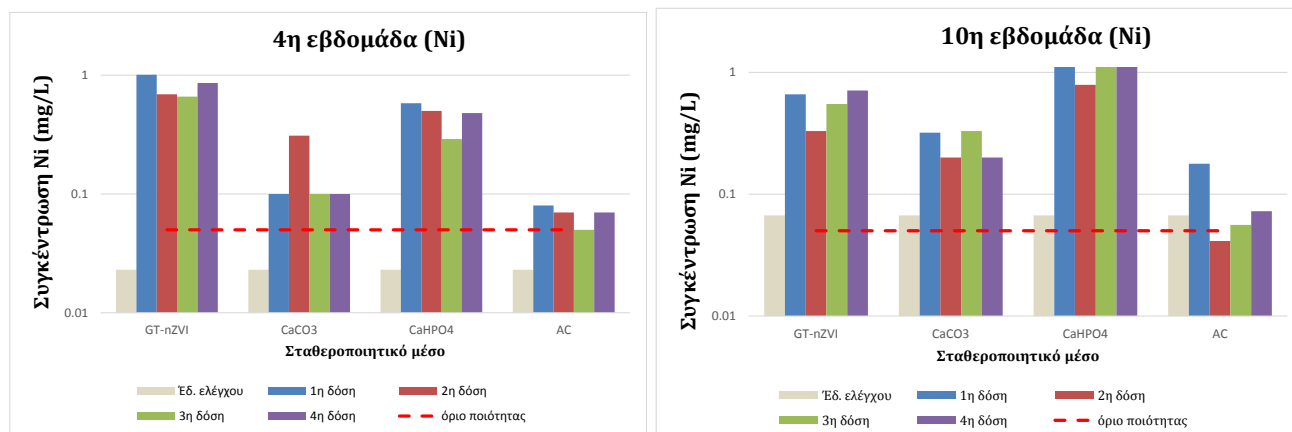


Σχήμα 5.16. Συγκέντρωση Cu στα εκχυλίσματα EN12457 ανά εβδομάδα ωρίμανσης (σταθεροποιητικό μέσο AC)

## 5.6 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της σταθεροποίησης του Ni με τα 4 σταθεροποιητικά μέσα την 4<sup>η</sup> και την 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 5.17α και β το εδαφος ελέγχου παρουσιάζει χαμηλότερη εκχυλισιμότητα του Ni σε σύγκριση με όλα τα εδάφη στα οποία έχει γίνει προσθήκη των σταθεροποιητικών μέσων. Φαίνεται δηλαδή ότι τα πρόσθετα προκαλούν κινητοποίηση αντί να σταθεροποιούν το Ni. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις η κινητοποίηση του Ni συνοδεύεται από την μείωση του pH. Φαίνεται δηλαδή ότι το Ni

είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στις μεταβολές του pH στην κλίμακα των τιμών που παρατηρήθηκαν στις εργαστηριακές δοκιμές, δηλ. 6.5-7.7.



(α)

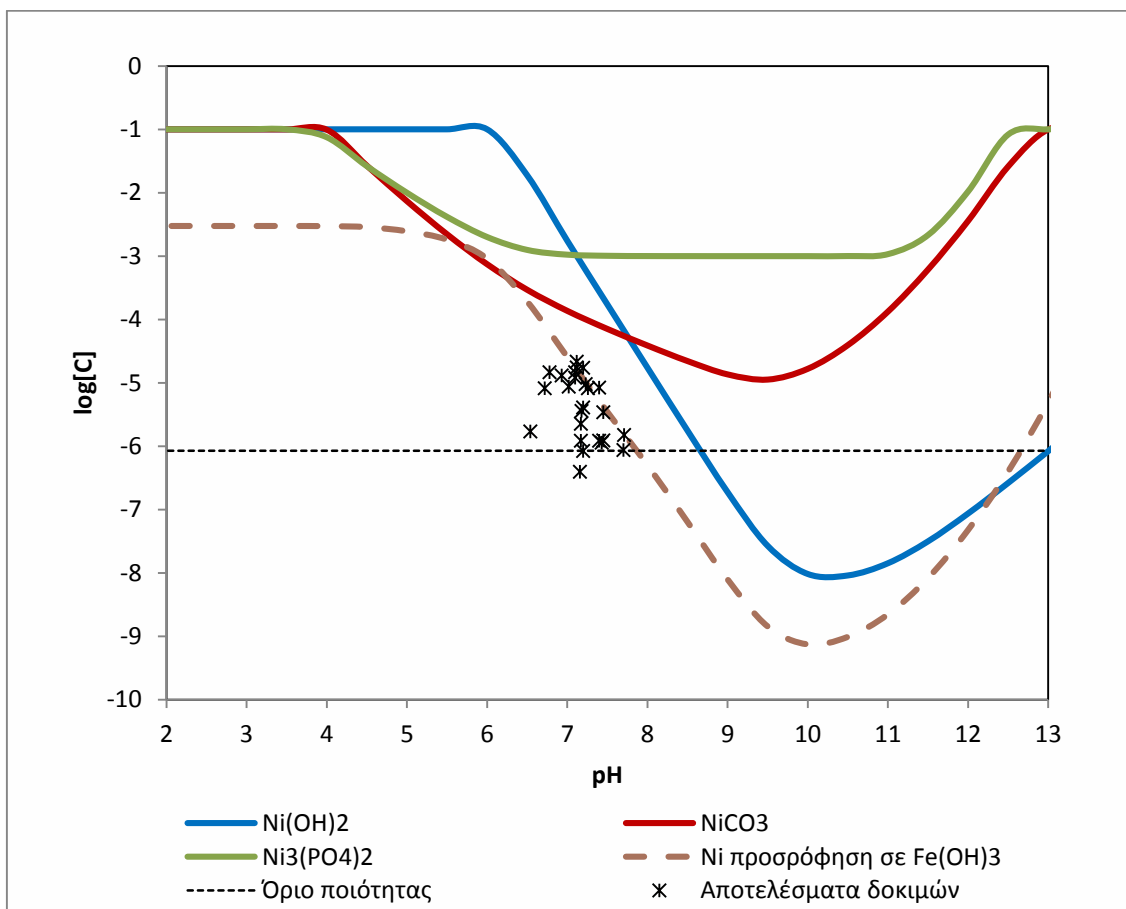
(β)

Σχήμα 5.17. Συγκριτικά αποτελέσματα σταθεροποίησης του Ni με τα 4 σταθεροποιητικά μέσα (α) την 4<sup>η</sup> και (β) την 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης

Μια άλλη παρατήρηση είναι ότι η εκχυλισιμότητα του Ni στο έδαφος ελέγχου αυξήθηκε με την πάροδο του χρόνου ξεπερνώντας το όριο ποιότητας των εδαφών (0.05 mg/L). Φαίνεται ότι η αρχική δέσμευση του Ni στο έδαφος δεν είναι αρκετά σταθερή. Το πιθανότερο είναι ότι οφείλεται σε φαινόμενα προσρόφησης, τα οποία είναι εύκολα αντιστρέψιμα.

Στο σχήμα 5.18 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαλυτότητας των διαφόρων στερεών φάσεων του Ni που μπορούν να καταβυθιστούν στο έδαφος χωρίς και με την προσθήκη των σταθεροποιητικών μέσων, όπως έχουν υπολογιστεί με τη χρήση του λογισμικού Visual Minteq 3. Συγκεκριμένα δίνονται οι καμπύλες διαλυτότητας για τα στερεά  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiCO}_3$  και  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . Στο ίδιο διάγραμμα δίνεται και η καμπύλη που περιγράφει την προσρόφηση του Ni σε φερρυδρίτη, σύμφωνα με το μοντέλο των Dzorbak και Morel (1990). Παρατίθενται επίσης για σύγκριση οι τιμές pH και συγκέντρωσης Ni που προσδιορίστηκαν πειραματικά, στις εργαστηριακές μας δοκιμές κατά την 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης. Οι συγκεντρώσεις νικελίου των δοκιμών δεν μπορούν να περιγραφούν από την διαλυτότητα καμιάς στερεής φάσης, αντίθετα προσεγγίζονται ικανοποιητικά από την καμπύλη προσρόφησης.

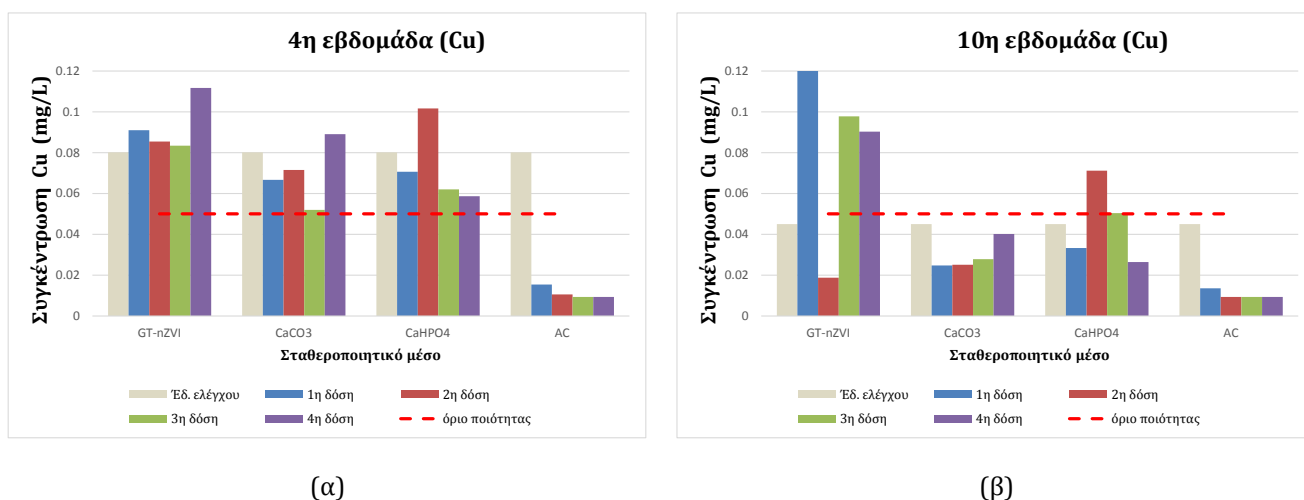




Σχήμα 5.18. Καμπύλες διαλυτότητας στερεών φάσεων του Ni και προσρόφησης Ni σε φερρυδρίτη συναρτήσει του pH, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με το Visual Minteq 3

Η σύμπτωση αυτή ενισχύει την υπόθεση ότι στο αρχικό έδαφος επικρατεί ο μηχανισμός της προσρόφησης και ερμηνεύει την παρατηρούμενη έλλειψη σταθερότητας του νικελίου στο συγκεκριμένο σύστημα. Φαίνεται επίσης ότι τα δύο σταθεροποιητικά μέσα, δηλαδή το  $\text{CaCO}_3$  και το  $\text{CaHPO}_4$ , δεν μπορούν να μειώσουν την κινητικότητα του Ni κάτω από το περιβαλλοντικό όριο των  $0.05 \text{ mg/L}$ . Μόνο ανύψωση του pH πάνω από την τιμή 8.5, πιθανόν με προσθήκη ισχυρώς αλκαλικού παράγοντα π.χ.  $\text{Ca(OH)}_2$ , θα μπορούσε να ευνοήσει την καταβύθιση  $\text{Ni(OH)}_2$  ώστε να επιτευχθούν συγκεντρώσεις χαμηλότερες του ορίου ποιότητας.

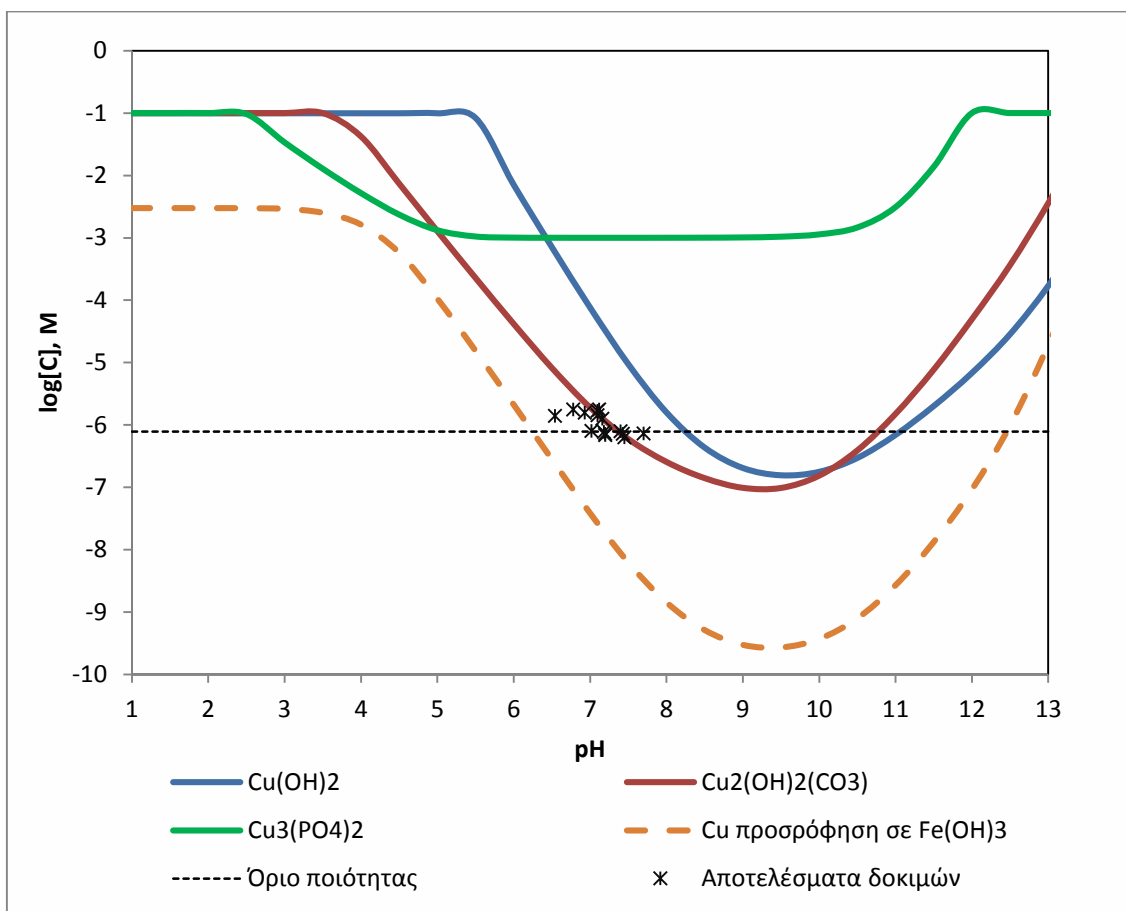
Ο χαλκός δεν παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το Ni, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.19. Τα σταθεροποιητικά μέσα και κυρίως το CaCO<sub>3</sub> και ο ενεργός άνθρακας συμβάλλουν στη μείωση της εκχυλισιμότητας του σε σύγκριση με το έδαφος ελέγχου.



Σχήμα 5.19. Συγκριτικά αποτελέσματα σταθεροποίησης του Cu με τα 4 σταθεροποιητικά μέσα (α) την 4<sup>η</sup> και (β) την 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης

Αντίστοιχα με το Ni, υπολογίστηκαν θεωρητικά με το ίδιο λογισμικό οι καμπύλες διαλυτότητας των διαφόρων στερεών φάσεων του Cu, οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 5.20. Συγκεκριμένα δίνονται οι καμπύλες διαλυτότητας για τα στερεά Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (μαλαχίτης) και Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, καθώς και καμπύλη προσρόφησης του Cu σε φερρουδρίτη. Παρατίθενται επίσης οι τιμές pH και συγκέντρωσης Cu που προσδιορίστηκαν την 10<sup>η</sup> εβδομάδα ωρίμανσης. Είναι φανερό, ότι στην περίπτωση του Cu οι πειραματικές τιμές συμπίπτουν με την διαλυτότητα της ανθρακικής ένωσης, η οποία φαίνεται να καθορίζει την κινητικότητα του ιχνοστοιχείου στο συγκεκριμένο έδαφος.

Η δέσμευση του Cu στη μορφή του μαλαχίτη ερμηνεύει ίσως το γεγονός ότι ο χαλκός παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα και δεν είναι τόσο ευαίσθητος όσο το Ni στις μεταβολές των φυσικοχημικών παραμέτρων του εδαφικού περιβάλλοντος.



Σχήμα 5.20. Καμπύλες διαλυτότητας στερεών φάσεων του Cu και προσρόφησης Cu σε φερρυδρίτη συναρτήσει του pH, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν με το Visual Minteq 3

Στο διάγραμμα 5.20 φαίνεται επίσης ότι όπως και στην περίπτωση του Ni τα φωσφορικά ανιόντα δεν μπορούν να σχηματίσουν αρκετά δυσδιάλυτη ένωση με το χαλκό, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μείωση της συγκέντρωσης κάτω από το περιβαλλοντικό όριο των 0.05 mg/L σε καμία τιμή του pH.

Από όλα τα σταθεροποιητικά μέσα που εξετάστηκαν είναι φανερό ότι την καλύτερη επίδοση είχε ο ενεργός άνθρακας. Μειώνει δραστικά την εκχυλισιμότητα του Cu κάτω από το όριο ανίχνευσης, δηλαδή σε επίπεδο 5 φορές χαμηλότερο από το όριο ποιότητας των 0.05 mg/L. Στην δοσολογία των 5 g/kg μειώνει και την κινητικότητα του Ni κάτω από το όριο εκπλυσιμότητας των εδαφών. Παράλληλα προσροφά τα

συνοδευτικά ανιόντα και συμβάλλει στην μείωση της αγωγιμότητας στο αρχικό επίπεδο του μη ρυπασμένου εδάφους.

## 6 Συμπεράσματα

Αφετηρία για την υλοποίηση αυτής της ερευνητικής εργασίας αποτέλεσε ο εντοπισμός υψηλής ρύπανσης σε Cu και Ni σε επιφανειακά εδάφη του περιβάλλοντα χώρου μεταλλουργικής μονάδας στη βιομηχανική περιοχή των Οινοφύτων. Το πρώτο μέρος της εργασίας περιλάμβανε τον χαρακτηρισμό εδαφικών δειγμάτων που ελήφθησαν από 4 θέσεις του περιβάλλοντα χώρου της βιομηχανικής εγκατάστασης και από διάφορα βάθη που έφταναν μέχρι 80 cm κάτω από την επιφάνεια. Αναλύθηκαν ταυτόχρονα δείγματα εδαφών από γειτονική θέση η οποία δεν φαίνεται να επηρεάζεται από οποιαδήποτε ρυπαίνουσα δραστηριότητα, με στόχο να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που αποτελούν το φυσικό γεωχημικό υπόβαθρο στην περιοχή. Από την εξέταση των εδαφών διαπιστώθηκε ότι υπάρχει υψηλή ρύπανση σε Cu και Ni. Συγκεκριμένα:

- ✓ Στα εδάφη του βιομηχανικού χώρου μετρήθηκαν συγκεντρώσεις Cu από 223 έως 10670 mg/kg, ενώ οι συγκεντρώσεις γεωχημικού υπόβαθρου προσδιορίστηκε ότι κυμαίνονταν από 22 έως 47 mg/kg.
- ✓ Αντίστοιχα μετρήθηκαν συγκεντρώσεις Ni στο εύρος 2700 έως 10300 mg/kg, ενώ το γεωχημικό υπόβαθρο προσδιορίστηκε σε 540 - 850 mg/kg.
- ✓ Εφαρμόζοντας την πρότυπη δοκιμή εκπλυσιμότητας EN12457 διαπιστώθηκε ότι τα δύο αυτά στοιχεία παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα καθώς οι εκχυλίσιμες ποσότητες τους στα περισσότερα δείγματα είναι μεγαλύτερες του ορίου αδρανών αποβλήτων και σε όλα σχεδόν τα δείγματα είναι άνω του περιβαλλοντικού ορίου εκπλυσιμότητας των εδαφών το οποίο αντιστοιχεί σε 0.5 mg/kg και για τα δύο στοιχεία.
- ✓ Είναι φανερό ότι η ρύπανση είναι ανθρωπογενής και πιθανότατα προέρχεται από διαρροή υδατικών αποβλήτων. Έχει κυρίως επηρεαστεί το ανώτερο επιφανειακό στρώμα των 20 cm, στο οποίο εντοπίζονται οι ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις των 10000 mg/kg.

- ✓ Ακόμη και εάν απομακρυνθεί το ιδιαίτερα ρυπασμένο επιφανειακό στρώμα των 20 cm, το Ni και ο Cu που παραμένουν στα υποκείμενα στρώματα παρουσιάζουν κινητικότητα η οποία υπερβαίνει τα περιβαλλοντικά όρια. Για τον λόγο αυτό εξετάστηκε σαν πιθανή μέθοδος αποκατάστασης η επιτόπου σταθεροποίηση με τον προσθήκη κατάλληλων σταθεροποιητικών μέσων.

Οι δοκιμές σταθεροποίησης πραγματοποιήθηκαν σε έδαφος το οποίο συλλέχθηκε από γειτονική περιοχή ώστε να υπάρχει παρόμοιο γεωχημικό υπόβαθρο και στο οποίο εφαρμόστηκε τεχνητή ρύπανση. Η τεχνητή ρύπανση πραγματοποιήθηκε με διαβροχή του εδάφους με διάλυμα NiSO<sub>4</sub> και CuCl<sub>2</sub>, έτσι ώστε στο έδαφος να προστεθεί Ni και Cu σε ποσότητα ίση με 2000 mg/kg και για τα δύο μέταλλα. Για την σταθεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν 4 υλικά: (1) νανοσίδηρος ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της αναγωγής με πράσινο τσάι (GT-nZVI), (2) ανθρακικό ασβέστιο, CaCO<sub>3</sub>, (3) μονοφωσφορικό ασβέστιο, CaHPO<sub>4</sub>, και (4) ενεργός άνθρακας. Για κάθε υλικό εφαρμόστηκαν 4 δόσεις. Η αποτελεσματικότητα της σταθεροποίησης αξιολογήθηκε εφαρμόζοντας την δοκιμή εκπλυσιμότητας EN12457 μετά την παρέλευση 4, 5, 6, 7 και 10 εβδομάδων. Τα κυριότερα συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Το ίδιο το έδαφος έχει υψηλή ικανότητα δέσμευσης του Ni και του Cu. Συγκεκριμένα από τα 2000 mg/kg που έχουν προστεθεί στο έδαφος μόνον τα 0.23 mg/kg του Ni και τα 0.80 mg/kg του Cu αποδεσμεύονται στην υδατική φάση μετά την πάροδο 4 εβδομάδων από την εφαρμογή της τεχνητής ρύπανσης. Δηλαδή η εκχυλισιμότητα του Ni είναι μικρότερη από το περιβαλλοντικό όριο των 0.5 mg/kg και του Cu οριακά μεγαλύτερη.
- ✓ Η δέσμευση του Ni στο έδαφος δεν φαίνεται να εξασφαλίζει μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Μετά την πάροδο 10 εβδομάδων η εκπλυσιμότητά του αυξάνεται σε 0.67 mg/kg, υπερβαίνει δηλαδή το περιβαλλοντικό όριο. Θεωρητική διερεύνηση των πιθανών μηχανισμών δέσμευσης του Ni στις στερεές φάσεις του εδάφους με τη χρήση του λογισμικού Visual Minteq, έδειξε ότι στο εύρος των pH που μετρήθηκαν (6-5-7.7), δεν είναι πιθανή η καταβύθιση υδροξειδίου ή ανθρακικής ένωσης του Ni. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα

υποδεικνύουν ως πιθανότερο μηχανισμό την προσρόφηση του Ni στα οξυ-υδροξείδια του εδάφους, π.χ. στα υδροξείδια  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Η προσρόφηση όμως είναι φαινόμενο εύκολα αντιστρέψιμο, όπως φαίνεται και από την τάση κινητοποίησης του Ni με την πάροδο του χρόνου, καθώς επίσης και όταν δημιουργούνται συνθήκες μείωσης του pH.

- ✓ Η δέσμευση του Cu στο έδαφος «ως έχει» φαίνεται να είναι σταθερότερη. Η εκχυλισιμότητά του μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ οι αυξομειώσεις του pH στο εύρος 6.5-7.7 δεν φαίνεται να έχουν ιδιαίτερα αρνητικές επιπτώσεις. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί, σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, υποδεικνύουν ως πιθανότερο μηχανισμό δέσμευσης την καταβύθιση μαλαχίτη,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (μαλαχίτης), η οποία είναι πιθανή δεδομένης της ασβεστολιθικής σύστασης του εδάφους που αποτελεί πηγή ανθρακικών ανιόντων.
- ✓ Η προσθήκη αιωρήματος νανοσιδήρου (GT-nZVI) στο έδαφος δεν είχε σταθεροποιητική επίδραση. Αντίθετα προκάλεσε κινητοποίηση τόσο του Cu όσο και του Ni κυρίως λόγω της μείωσης του εδαφικού pH.
- ✓ Μη αποτελεσματική ήταν και η προσθήκη φωσφορικού ασβεστίου,  $\text{CaHPO}_4$ . Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί έδειξαν ότι οι φωσφορικές ενώσεις Ni και Cu ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  και  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ) έχουν υψηλή διαλυτότητα, δηλαδή η προσθήκη φωσφορικών ανιόντων δεν μπορεί να μειώσει την εκπλυσιμότητα των δύο ιχνοστοιχείων κάτω από το όριο των 0.05 mg/L σε καμία τιμή pH.
- ✓ Η προσθήκη  $\text{CaCO}_3$  δεν βελτιώνει την εκπλυσιμότητα του Ni, ενώ έχει θετική επίδραση στην περίπτωση του Cu, καθώς μειώνει την εκχυλισιμότητά του κατά 40% σε σύγκριση με το έδαφος ελέγχου.
- ✓ Από όλα τα σταθεροποιητικά μέσα που εξετάστηκαν την καλύτερη επίδοση είχε ο ενεργός άνθρακας. Μείωσε δραστικά την εκχυλισιμότητα του Cu κάτω από το όριο ανίχνευσης, δηλαδή σε επίπεδο 5 φορές χαμηλότερο από το όριο ποιότητας των 0.05 mg/L. Στην δοσολογία των 5 g/kg μείωσε και την κινητικότητα του Ni κάτω από το όριο εκπλυσιμότητας των εδαφών. Παράλληλα φάνηκε ότι μπορεί να προσροφήσει και τα συνοδευτικά ανιόντα, όπως φάνηκε από το γεγονός ότι μείωσε την αγωγιμότητα του επιρρυπασμένου εδάφους, στο αρχικό επίπεδο του υγιούς εδάφους.

- ✓ Με βάση τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας, μπορούν να διατυπωθούν οι παρακάτω προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας σε αυτό το αντικείμενο:
- ✓ Λεπτομερέστερη μελέτη του ενεργού άνθρακα που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Μεταξύ των άλλων παραμέτρων πρέπει να διερευνηθεί και η μακροπρόθεσμη συμπεριφορά του ενεργού άνθρακα στα εδάφη, έτσι ώστε να ελεγχθούν πιθανοί μετασχηματισμοί του, που ενδέχεται να προκαλέσουν εκ νέου κινητοποίηση των ρύπων.
- ✓ Αναζήτηση άλλων προσροφητικών μέσων, π.χ. ζεόλιθοι, που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία.
- ✓ Βελτίωση των χαρακτηριστικών των αιωρημάτων νανοσιδήρου, έτσι ώστε να αποφευχθεί η παρουσία οξύτητας.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

### Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η σύζευξη δύο τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry) με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα (Βογιατζής, 2010). Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/mL, η τεχνική εφαρμόζεται επιτυχώς στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας κ.α.

#### *Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα- ICP*

Το πλάσμα περιγράφεται γενικά ως «αέριο που περιέχει θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια ουδέτερου κατά προσέγγιση φορτίου». Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το αργό, ήλιο και αέρας. Τα πιο διαδεδομένα είναι το αργό και ακολουθεί το ήλιο, διότι παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά για ατομοποίηση, ιονισμό και διέγερση του προσδιοριζόμενου στοιχείου και επιπλέον είναι ευρύτατα διαθέσιμα στο εμπόριο. Το πλάσμα (ICP) δημιουργείται μέσα στο πυρσό (torch) ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία, που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας. Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο (αργό) περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό σωλήνα χαλαζία και με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης (σπινθήρας) σχηματιστούν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου και συγκρούονται με άτομα αργού σχηματίζοντας ιόντα και επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια, δημιουργώντας έτσι ένα κατάλληλο περιβάλλον ατομοποίησης και διέγερσης. Αυτό το περιβάλλον είναι το

επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, θερμοκρασίας μέχρι 6000 K στην περιοχή που ονομάζεται συνήθως αναλυτική ζώνη (NAZ, Normal Analytical Zone)

#### *Αρχή λειτουργίας του ICP-MS*

Ένα όργανο ICP-MS έχει σαν ατομοποιητή το ICP. Τα κυριότερα μέρη του οργάνου είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Η πηγή ιόντων ICP
3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
4. Σύστημα κενού
5. Ο αναλυτής μάζας
6. Ο ανιχνευτής των ιόντων
7. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.

Το μοντέλο του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 7500CX της Agilent, του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. (Τουρναβίτου, 2014)

#### **Πρότυπη δοκιμή ΕΛΟΤ EN 12457.02**

Το πρότυπο αυτό χρησιμοποιείται για: χαρακτηρισμό αποβλήτων – αποστράγγιση – δοκιμή συμμόρφωσης για αποστράγγιση αποβλήτων υλικών κοκκώδους μορφής και ιλύων. Αναφέρεται στη δοκιμή παρτίδας ενός σταδίου σε μια αναλογία υγρού προς στερεό 10L/kg για υλικά με μέγεθος σωματιδίων κάτω των 4mm (με ή χωρίς μείωση μεγέθους). Το πρότυπο έκπλυσης EN 12457-2 αποτελεί μία δοκιμή έκπλυσης ενός σταδίου για στερεά με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 4mm χωρίς την προσθήκη οξέος. Στη δοκιμή έκπλυσης EN 12457-2 η αναλογία υγρού/στερεού L/S είναι 10L/kg. Σε γυάλινη φιάλη ή φιάλη προπυλενίου του 1L προστίθενται 100g δείγματος και 1000mL απιονισμένου νερού και αναδεύονται περιστροφικά για 24h με ταχύτητα 10rpm. Στη συνέχεια το υγρό διαχωρίζεται από το στερεό με διήθηση σε ηθμό 0,45μm. Αμέσως μετά από κάθε διήθηση καταγράφεται το pH και η αγωγιμότητα των δειγμάτων έκπλυσης.

Οι αναλογίες L/S αναφέρονται πάντα επί ξηρού δείγματος. Αν το δείγμα περιέχει υγρασία,

τότε τοποθετείται μεγαλύτερη ποσότητα στερεού δείγματος και μικρότερη ποσότητα απιονισμένου νερού ώστε να προκύψει η απαιτούμενη αναλογία, 10L/kg. Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκφράζονται σε μάζα συστατικού που ανιχνεύτηκε στο υγρό έκπλυσης ανά μάζα στερεού δείγματος, δηλαδή mg/kg ξηράς ουσίας. Από τη χημική ανάλυση του δείγματος έκπλυσης προκύπτει η συγκέντρωση ενός συστατικού σε mg/L. Έστω C η συγκέντρωση του συστατικού σε mg/L, L ο διαλύτης έκπλυσης, MD η ποσότητα στερεού δείγματος σε kg, MC η υγρασία του δείγματος. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός συστατικού σε mg/kg χρησιμοποιείται ο εξής τύπος:

$$A = C \times \{(L/MD) + (MC/100)\}$$

A: Συγκέντρωση συστατικού υπολογισμένη σε mg/kg

Οι δοκιμές εφαρμόζονται για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων με βάση την απόφαση 2003/33/ΕΚ. Μία παραλλαγή του προτύπου έκπλυσης EN 12457-2 αποτελεί το ελληνικό πρότυπο ΕΛΟΤ 12457-2, κατά το οποίο πραγματοποιείται ρύθμιση του pH περίπου στο 4 με την προσθήκη διαλύματος νιτρικού οξέος, HNO<sub>3</sub> 1N στο απιονισμένο νερό (Τσιρίδης, 2011).

Πίνακας 1. Όρια δοκιμής EN 12457.02 για την κατάταξη των αποβλήτων σε αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα

	L/S=2 l/kg	L/S=10 l/kg	Co	L/S=2 l/kg	L/S=10 l/kg	Co	L/S=2 l/kg	L/S=10 l/kg	Co
	mg/kg	mg/kg	mg/l	mg/kg	mg/kg	mg/l	mg/kg	mg/kg	mg/l
As	0,1	0,5	0,06	0,4	2	0,3	6	25	3
Ba	7	20	4	30	100	20	100	300	60
Cd	0,03	0,04	0,02	0,6	1	0,3	3	5	1,7
Cr σύνολο	0,2	0,5	0,1	4	10	2,5	25	70	15
Cu	0,9	2	0,6	25	50	30	50	100	60
Hg	0,003	0,01	0,002	0,05	0,2	0,03	0,5	2	0,3
Mo	0,3	0,5	0,2	5	10	3,5	20	30	10
Ni	0,2	0,4	0,12	5	10	3	20	40	12
Pb	0,2	0,5	0,15	5	10	3	25	50	15
Sb	0,02	0,06	0,1	0,2	0,7	0,15	2	5	1
Se	0,06	0,1	0,04	0,3	0,5	0,2	4	7	3
Zn	2	4	1,2	25	50	15	90	200	60
Ιόντα Cl	550	800	460	10 000	15 000	8 500	17 000	25 000	15 000
Ιόντα F	4	10	2,5	60	150	40	200	500	120
Ιόντα SO <sub>4</sub>	560	1 000	1 500	10 000	20 000	7 000	25 000	50 000	17 000
DOC	240	500	160	380	800	250	480	1 000	320
TDS(*)	2 500	4 000	--	40 000	60 000	--	70 000	100 000	

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

### Ξενόγλωσσες

- Acar, Y.B., Alshwabkeh, A.N., (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology* 27, 638–2647
- Ali, H., Khan, E., Sajad, M A. (2013). Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere* 91, 869–881.
- Barth, E.B., (1990). An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 24, (2–3), 103–109.
- Batchelor, B. (2006) Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management* 26, 689–698
- Bes C. and Mench M. (2008), Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilisation, *Environmental Pollution*, 156, 1128-1138
- Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 54:464-465
- Bradl, H. (2005) *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. Elsevier, Amsterdam.
- Carlou, C. (Ed.) (2007) Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. JRC Scientific and Technical Reports, EUR 22805 EN-2007.
- Conner, J.R. (Ed.) (1990) *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. Springer Netherlands.
- Crane, R. A., and T. B. Scott (2012). Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* 211,112-125.
- CSQG (1999) Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. [http://www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines/index.html](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/index.html)
- Cullinane M.J., Jones L.W. (1986) *Stabilization/solidification of hazardous waste*. United States Environmental Protection Agency, Hazardous Waste engineering Research Laboratory,.
- DEPA, (2005). Draft risk assessment. Nickel (CAS No: 7440-02-0), EINECS No: 231-111-4. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency
- Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel, “Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide”, John Wiley and Sons, New York, (1990).
- Forstner, U., Wittmann, G.T.W. (1983). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.)

- German FSP-CSO (1999). Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance. Germany
- Guo L., Bicki T.J., Felsot A.S. and Hinesly T.D. (1991), Phytotoxicity of atrazine and alachlor in soil amended with sludge, manure and activated carbon, *Journal of Environmental Science and Health Part B- Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 26, 513-527.
- Hilber, I and Bucheli, T.D. (2010) Activated carbon amendment to remediate contaminated sediments and soils: a review. *Global NEST Journal*, 12(3) 305-317.
- Kabata-Pendias A. & Pendias, H. (1984). Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition. Boca Raton: CRC Press LLC.
- Li, X-Q, Wei-xian Zhang, W-X (2006) Iron Nanoparticles: the Core–Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration, *Langmuir*, 22, 4638-4642.
- Mason, C.F. (1991). *Biology of Fresh Water Pollution*, 2nd Edition, J. Wiley and Sons, New York.)
- Millward R.N., Bridges T.S., Ghosh U., Zimmerman J.R. and Luthy R.G. (2005), Addition of activated carbon to sediments to reduce PCB bioaccumulation by a polychaete (*Neanthes arenaceodentata*) and an amphipod (*Leptocheirus plumulosus*), *Environmental Science and Technology*, 39, 2880-2887.
- Mulligan, C. N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an Evaluation, *Engineering Geology* 60: 193-207.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1996). Total carbon, organic carbon and organic matter. p. 961-1010. *In* D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson, and M.E. Sumner (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical methods*. Soil Sci. Soc. Am. Book Ser. 5. (1996) SSSA, Madison, WI.
- Poonam, Renu Bhardwaj, Resham Sharma, Neha Handa, Harpreet Kaur, Ravdeep Kaur, Geetika Sirhindi, A.K. Thukral (2014) Prospects of Field Crops for Phytoremediation of Contaminants in *Emerging Technologies and Management of Crop Stress Tolerance*, Vol.2. Chapter 19 , pp 449-470.
- Salminen, R. (Ed.) (2005) “Geochemical Atlas of Europe” Forum of European Geological Surveys (FOREGS), ISBN 951-690-913-2.
- Shi, C, and Spence, R., (2004) Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 391–417
- Siegel, F., Frederic R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer, New York.)
- Sogorka D.B., Gabert H., Sogorka B.J., (1998) Emerging technologies for soils contaminated with metals — electrokinetic remediation, *Hazard Ind Wastes* 30, 673 – 685
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1987). Handbook on in situ treatment of hazardous wastes with special emphasis on the problems and needs of developing countries 2, p. 63-83
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2000) Solidification / Stabilization Use at Superfund Sites, EPA 542-R-00-010.

- Van der Sloot, H. (1991). Systematic leaching behavior of trace elements from construction materials. In Goumans, J. et al. (eds.) Waste Materials in Construction. Elsevier, Amsterdam, pp. 19-36
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P. (2002) Electrokinetic soil remediation – critical overview. Science of the Total Environment Volume 289, 97–121.
- Yu X.Y., Ying G.G. and Kookana R.S. (2009), Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil, Chemosphere, 76, 665-671.
- Zimmerman J.R., Ghosh U., Millward R.N., Bridges T.S. and Luthy R.G. (2004), Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: Physicochemical tests, Environmental Science and Technology, 38, 5458-5464.
- Zouboulis, A.I., Moussas, P.A. (2011). Groundwater and Soil Pollution: Bioremediation, Encyclopedia of Environmental Health, Pages 1037–1044.

## Ελληνόγλωσσες

- Βογιατζής Χρήστος-Θεόδωρος ‘ Διερεύνηση της χρήσης του υτρίου ως εσωτερικού προτύπου για την ανάλυση υδατικών διαλυμάτων ψηλού οργανικού φορτίου με την τεχνική Icp-aes, Μεταπτυχιακή εργασία, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη 2010
- Γιδαράκος Ε., Αιβαλιώτη Μ. (2005) Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.
- Ευρωπαϊκή Ένωση (2003): «Απόφαση του Συμβουλίου για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής (2003/33/ΕΚ)». Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων ΕΕ L11 της 16.1.2003.
- Ξανθοπούλου Θ. Δ. (2013) Παρασκευή Νανοσιδήρου από εκχυλίσματα βοτάνων και καρπών., Διπλωματική Εργασία, Σχ. Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Καλογεράκης Ν. (2003): Σημειώσεις στο Μάθημα “Βιολογική Εξυγίανση Περιβάλλοντος (Τεχνική Βιοαπορρύπανσης Περιβάλλοντος)”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Μυστριώτη Χριστιάνα (2014) Σύνθεση και Χρήση Νανοϋλικών για την Αποκατάσταση Ρυπασμένων Εδαφών και Υπόγειων Υδάτων. Διδακτορική Διατριβή, Σχ. Μηχ. Μεταλλείων Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Πανταζίδου Μ., Παπασιώπη, Ν., Ξενίδης Α., (2007) Αποκατάσταση ρυπασμένων χώρων, Σημειώσεις μαθήματος Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών. Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων.
- Σαββίδης, Χ. (1999) Σταθεροποίηση / στερεοποίηση βαρέων μετάλλων σε στερεά βιομηχανικά απόβλητα. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
- Σεραφείμ Β., (2009). Μελέτη σταθεροποίησης βαρέων μετάλλων σε τέφρες λιγνιτών με επίδραση θειικού σιδηρού και ώχρας. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

- Τουρναβίτου Α. (2014). Η Ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
- Τσαντήλας, Χ. (2002). Ρύπανση εδαφών: Αιτίες και τρόποι αντιμετώπισης, Διάλεξη στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου, διαθέσιμη στη διεύθυνση [www.env.aegean.gr/antoniadis/courses/.../SoilContamination.doc](http://www.env.aegean.gr/antoniadis/courses/.../SoilContamination.doc)
- Τσιρίδης, 2011; EN 12457-2, 2002.

## Ιστοσελίδες

- Ελληνικός Χρυσός ΑΕ, <http://www.hellas-gold.com/metalleia/metalleio-xrysou-skouries>, επίσκεψη Δεκέμβριος 2014.
- Prosodol, 2012. Έργο LIFE "Strategies to improve and protect soil quality from the disposal of olive oil mills wastes in the Mediterranean-PROSODOL", <http://www.prosodol.gr/>, επίσκεψη Ιούλιος 2014.
- BGS, (2013). <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/worldStatistics.html>, επίσκεψη Δεκέμβριος 2014
- CBE (Center for Biofilm Engineering), 1994. <http://oceanworld.tamu.edu/resources/environment-book/Images/bioremed.jpg>, Επίσκεψη Ιούνιος 2014.
- FRTR, (2002). Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR), Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4., DoD, USA <http://www.frtr.gov/matrix2/section1/>, επίσκεψη Ιούνιος 2014