ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΙΟΝΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΔΑΦΗ ΓΙΑ ΠΙΘΑΝΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ»

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΟΦΙΑ Α. ΦΑΡΜΑΚΗ

ΓΕΩΛΟΓΟΣ Α.Π.Θ.

ΑΘΗΝΑ 2019

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. Μουτσάτσου Ομότ. Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπουσα)

Δ. Καλιαμπάκος Καθηγητής ΕΜΠ

Θ. Περράκη Ομότ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. Μουτσάτσου Ομότ. Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)

Δ. Καλιαμπάκος Καθηγητής ΕΜΠ

Γ. Οικονόμου Προϊστάμενος Ορυκτολογίας & Πετρογραφίας ΕΑΓΜΕ

Σ. Τσιβιλής Καθηγητής ΕΜΠ

Ε. Παυλάτου Καθηγήτρια ΕΜΠ

Κ. Κορδάτος Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Θ. Περράκη Ομότ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Σοφία Α. Φαρμάκη

Γεωλόγος
Διδάκτωρ ΕΜΠ

Copyright © Σοφία Α. Φαρμάκη, 2019
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.
«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών της συγγραφέως. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Καθ΄όλη τη διάρκεια της πολυετούς μου έρευνας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα μου, Ομότιμη Καθηγήτρια του ΕΜΠ κα Αγγελική Μουτσάτσου, για την αμέριστη και συνεχή βοήθεια που μου παρείχε τόσο σε επιστημονικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Η ανθρώπινη προσέγγισή της, το μητρικό της ενδιαφέρον, καθώς και η αισιόδοξη φύση του χαρακτήρα της, με βοήθησαν να προσπερνώ τις δυσκολίες, να λειτουργώ διορθωτικά και να συνεχίζω.

Εκ καρδίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κο Ιωάννη Παλυβό για την κατευθυντήρια συμβολή του σε κρίσιμη καμπή της ζωής μου, η οποία συντέλεσε στην επιστημονική και προσωπική μου εξέλιξη. Ιδιαιτέρως ευχαριστώ τον Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κο Σταμάτη Τσίμα, που με την καθησυχαστική και χιουμοριστική φύση του χαρακτήρα του με ενθάρρυνε στο έργο μου.

Θερμά ευχαριστώ την Δρ. Χημικό Μηχανικό Όλγα Κ. Καρακάση, την πολύτιμη συνεργάτη, συνοδοιπόρο και φίλη μου, που με το χαμόγελο και την αισιόδοξη πλευρά του χαρακτήρα της έκανε τα δύσκολα απλά, και που θα τολμούσα να πω πως εξισορροπούσε πάντα με την εύθυμη και καλόκαρδη πλευρά του χαρακτήρα της τα πολύωρα αγχωτικά πειράματα στο εργαστήριο, τόσο σε διεκπεραιωτικό όσο και σε ανθρώπινο επίπεδο.

Εν συνεχεία, ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κο Κωνσταντίνο Κορδάτο, που με την ευγένειά του και ταυτόχρονα με το επιστημονικό του βεληνεκές αποτέλεσε φάρο, έχοντας πάντα ανοιχτή την πόρτα του γραφείου του στις αγωνίες και απορίες μου. Ιδιαιτέρως ευχαριστώ την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κα Ευαγγελία Παυλάτου για την πολύ όμορφη συνεργασία που προέκυψε, καθώς και για την πολύ ζεστή και φιλική της προσέγγιση. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ Δημήτρη Καλιαμπάκο για τη βοήθειά του σε ό,τι χρειάστηκα. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον διευθυντή Ορυκτολογίας & Πετρολογίας του Ι.Γ.Μ.Ε. Δρ. Γεώργιο Οικονόμου για την εγκαρδιότητα και την φιλοξενία του. Καθώς επίσης και την Ομότιμη Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ Θεοδώρα Περράκη και τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κο Σωτήρη Τσιβιλή, για την ενεργό συμμετοχή τους στην επιτροπή μου.

Δεν θα ήθελα να παραλείψω τους Χημικούς Μηχανικούς Ελένη Βορρίση και Θοδωρή Δεμίρη, που η διπλωματική τους εργασία αποτέλεσε μέρος της διδακτορικής μου διατριβής, και τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την συνέπεια και τον επαγγελματισμό που έδειξαν καθ΄όλο το διάστημα της μελέτης τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω εκ βάθους καρδίας όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, που όλοι τους με τον έναν ή με τον άλλον τρόπο μου παρείχαν πολύτιμη βοήθεια. Τέλος, θα ήθελα στις ευχαριστίες μου να συμπεριλάβω τον Δρ. Μηχανολόγο Μηχανικό Πέτρο Σχοινά, και τους Δρ. Χημικούς Μηχανικούς Δημήτρη Βασιλακόπουλο, Αλεξία Καραμπέρη και Μπέτυ Τσακανίκα,

τους συναδέλφους και καλούς μου φίλους, Δημήτρη Λαμπαδίτη και Χριστίνα Τασιοπούλου, καθώς και τον σύζυγό της Δρ. Νίκο Κουτσοστάθη.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ, όμως, το οφείλω στους γονείς μου για την στήριξη τους σε όλα τα επίπεδα, στους φίλους μου, καθώς και σε όλους εκείνους που πίστεψαν σε μένα και με ενθάρρυναν στο δύσκολο και μακροσκελές αυτό μονοπάτι της ζωής μου.

Σοφία Α. Φαρμάκη

Αθήνα 2019

Περίληψη

Στόχο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η συμβολή στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων και συγκεκριμένα η αξιοποίηση θραυσμάτων ανθρακικών πετρωμάτων και θραυστών αδρανών που προκύπτουν από την εξόρυξη λατομείων, την κοπή, τη στίλβωση και λείανση μαρμάρων, καθώς και η ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση οικοδομικών αποβλήτων από εκσκαφές, κατεδαφίσεις και κατασκευές στη προσρόφηση βαρέων μετάλλων. Οι βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, βυρσοδεψίας, ανακύκλωσης ηλεκτρονικών και χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών συσκευών, η εξαγωγική μεταλλουργία κ.α., αποτελούν τους βασικότερους παραγωγούς αποβλήτων, ρυπαίνοντας το περιβάλλον με υγρές απορροές που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις σε βαρέα και τοξικά μέταλλα (έως και μερικές εκατοντάδες mg/L).

Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η προσροφητική ικανότητα κοκκομετρικών κλασμάτων ανθρακικών υλικών, ασβεστολίθου, δολομίτη, ασβεστολιθικού μαρμάρου καθώς και δολομιτικού μαρμάρου ως προς διαφορετικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα δείγματα, συλλέχθηκαν από περιοχές της Ελλάδας με μεγάλη λατομική δραστηριότητα και ο τελικός σκοπός είναι η αξιοποίησή τους ως ανόργανο υπόστρωμα σε πιθανή απόθεση απορριμμάτων.

Η πρωτοτυπία της έρευνας έγκειται στα εξής σημεία:

(α) Στον έλεγχο της δυνατότητας της εφαρμογής, ή και ανάπτυξης μηχανισμών προσρόφησης βαρέων και τοξικών μετάλλων, που έχουν εξετασθεί σε λεπτόκοκκα ανθρακικά υλικά και σε μικρές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντων, στα παραπροϊόντα όπως προκύπτουν από την εξόρυξη, ώστε αυτά να αποτελέσουν υποστρώματα απόθεσης απορριμμάτων. Καθορισμός του βέλτιστου χονδρόκοκκου υλικού σε συνάρτηση με την προσρόφηση και εκπλυσιμότητα των μεταλλοϊόντων και καθορισμός της προσροφητικής ικανότητας ανά κοκκομετρία.
(β) Στη μελέτη της προσρόφησης υπό συνθήκες συνεχούς και ασυνεχούς ροής όχι μόνο σε μονομεταλλικά αλλά και σε πολυμεταλλικά διαλύματα, όπου η σχετική έρευνα είναι περιορισμένη.
(γ) Αξιοποίηση των οικοδομικών απορριμμάτων στον χώρο της απορρύπανσης.

Η εφαρμοσθείσα πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Μελέτη της επίδρασης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ανθρακικών πετρωμάτων, όπως η χημική σύσταση, η κοκκομετρία, το ειδικό βάρος, η υδατοαπορροφητικότητα, το πορώδες και η ιοντοεναλλαγή στη προσρόφηση.
- Προσρόφηση ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπό ασυνεχείς και συνεχείς συνθήκες ροής αντιστοίχως, συναρτήσει της κοκκομετρικής κατανομής των υλικών.
- Μελέτη της προσρόφησης των υλικών σε πολυμεταλλικά διαλύματα.
- Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και ανάπτυξη των μηχανισμών δράσης στη προσρόφηση καθώς και στατιστική επεξεργασία της διεργασίας. Συγκεκριμένα η ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση της κοκκομετρίας σε σχέση με άλλες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση του διαλύματος και ο χρόνος ανάδευσης ως προς τη διαδικασία προσρόφησης, ερμηνεύτηκε με τη μέθοδο Taguchi.

Σε ένα πρώτο στάδιο, υπήρξε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των δειγμάτων, και εν συνεχεία, ακολούθησε ο κοκκομετρικός διαχωρισμός τους στα κλάσματα: -4mm+1mm, -1mm+315μm, -315μm+90μm και <90μm. Δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές στις φυσικοχημικές ιδιότητές μεταξύ των κλασμάτων των πετρωμάτων, όπως η διαλυτότητα, το pH, το ειδικό βάρος, η υδατοαπορροφητικότητα, το πορώδες και CEC.

Ακολούθησε η πειραματική διαδικασία της προσρόφησης υπό ασυνεχείς συνθήκες ανάμειξης μεταξύ των κλασμάτων διαφορετικής κοκκομετρίας, των πετρωμάτων, με τα μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα των δισθενών ιόντων: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}και Pb^{2+} και συγκεντρώσεις 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L και σε χρόνους: 20 min, 60 min και 120 min. Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά λόγω νομοθεσίας. Το pH των διαλυμάτων πριν την ανάμειξη με το προσροφητικό μέσο ρυθμίστηκε στην τιμή 5.

Από τα πειράματα προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

- Το χονδρόκοκκο κλάσμα ανταποκρίθηκε εξίσου ικανοποιητικά συγκρινόμενο με τα λεπτόκοκκα κλάσματα. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει και η εφαρμογή της μεθόδου Taguchi, η οποία έδειξε ότι η διαφορετική κοκκομετρία, δεν αποτελεί καθοριστική παράμετρο σε σχέση με άλλες (συγκέντρωση, χρόνος ανάδευσης, θερμοκρασία, pH, ανιοντικό περιβάλλον διαλύματος), στη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα προς μελέτη υλικά.
- Η προσρόφηση με βάση τα μοντέλα ισοθέρμων Langmuir και Freundlich στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις τείνει να είναι γραμμική.
- Η ποιοτική παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM-EDS στην επιφάνεια, καθώς και η ποσοτική ανάλυση με EDAX, ενίσχυσε τα πειραματικά αποτελέσματα όσο αφορά τους μηχανισμούς κατακράτησης. Τέλος, ακολούθησε η διαδικασία της εκπλυσιμότητάς σύμφωνα με EN 12457-2 για την επιβεβαίωση των μηχανισμών κατακράτησης των μεταλλοϊόντων από τα υλικά.
- Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) ήταν ικανοποιητική χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των κλασμάτων. Συγκεκριμένα, στον ασβεστόλιθο: ο Zn κυμάνθηκε μεταξύ 1,88-2,32 mg/g, το Cd έδειξε την ίδια τιμή για όλα τα κλάσματα 2,99 mg/g, το Ni παρουσίασε ιδιομορφία ως προς τον χρόνο με μικρή διαφορά 1,19-1,36 mg/g, ο Cu κυμάνθηκε στην ίδια τιμή για όλα τα κλάσματα 3 mg/g, όπως και ο Pb 2,99 mg/g, ενώ στο Cr καλύτερη προσροφητική ικανότητα 0,92 mg/g, εμφάνισε το κλάσμα -315μm+90μm με μικρή διαφορά από το -1mm+315μm. Στον δολομίτη: ο Zn εμφάνισε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον ασβεστόλιθο, η οποία κυμάνθηκε μεταξύ 1,41-2,81 mg/g, το Cd και το Ni διαφοροποιήθηκαν ως προς τον χρόνο και κυμάνθηκαν μεταξύ 2,09-3,00 mg/g, και 0,93-2,83 mg/g αντίστοιχα, ενώ ο Cu βρέθηκε να έχει ίδια τιμή για όλα τα κλάσματα 3,00 mg/g, όπως και ο Pb, ενώ στο Cr καλύτερη προσροφητική ικανότητα έδειξε το κλάσμα -4mm+1mm 0,25 mg/g. Στο ασβεστολιθικό μάρμαρο: ο Zn κυμάνθηκε μεταξύ 1,82-2,27 mg/g, το Cd, το Ni και ο Cu διαφοροποιήθηκαν ως προς τον χρόνο και κυμάνθηκαν μεταξύ 0,68-2,96 mg/g, 1,13-1,88 mg/g, και 2,35-3 mg/g αντίστοιχα, ο Pb βρέθηκε 2,99-3,00 mg/g για όλα τα κλάσματα, ενώ στο Cr καλύτερη προσροφητική ικανότητα έδειξε το κλάσμα -315μm+90μm 1,00 mg/g. Στο δολομιτικό μάρμαρο για το κλάσμα

-1mm+315μm, η προσροφητική ικανότητα έδειξε για τον Zn 2,14 mg/g, το Cd 0,60 mg/g, το Ni 1,24 mg/g, τον Cu 2,41 mg/g, τον Pb 0,60 mg/g και το Cr 0,04 mg/g.

Προκειμένου να προσομοιωθούν οι πραγματικές συνθήκες ροής αποβλήτων στη διαδικασία της προσρόφησης, εφαρμόσθηκε πολυμεταλλικό διάλυμα και από την πειραματική διαδικασία προέκυψαν τα παρακάτω:

- Η προσρόφηση για τον Cu και τον Pb σε όλα τα υλικά και για όλα τα κλάσματα είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη προσρόφησή τους στα μονομεταλλικά διαλύματα, ενώ για το Cd και τον Zn εμφανίζεται αρκετά χαμηλή έναντι της προσροφήσής τους από τα μονομεταλλικά διαλύματα εκτός από τον ασβεστόλιθο. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν κατά την προσρόφηση μεταξύ των μονομεταλλικών και των πολυμεταλλικών διαλυμάτων για όλα τα υλικά, θα μπορούσαν να αποδοθούν στη φύση των ιόντων των μετάλλων, καθώς και στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών. Ο Cu^{2+} προσροφάται πολύ έντονα και πολύ γρήγορα στην ασβεστιτική επιφάνεια, όπως και ο Pb^{2+} ο οποίος συνεχίζει με πιο αργό ρυθμό. Ο Zn^{2+} προσροφάται μέσω ιονεναλλγαγής με τα επιφανειακά συνδεδεμένα ιόντα Ca^{2+}, ενώ το Cd^{2+} σχηματίζει φάση επιφανειακής επικάθησής.
- Η σειρά προσρόφησης των μετάλλων από το πολυμεταλλικό διάλυμα στην ανθρακική επιφάνεια, διαφοροποιείται από την προσροφητική ικανότητα των υλικών. Ο Zn φαίνεται να προτιμάται περισσότερο από τον Pb και το Cd, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στις διαφορετικές συγκεντρώσεις (100 mg/L Zn, 5 mg/L Pb, 5 mg/L Cd), οδηγώντας σε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα για τον Zn.

Η διαδικασία προσρόφησης υπό συνεχή ροή περιλαμβάνει τη διέλευση πολυμεταλλικού διαλύματος συγκέντρωσης 5 mg/L Cd, Pb, και 100 mg/L Cu, Zn εντός στερεάς κλίνης, η οποία κάθε φορά είναι πληρωμένη με κονιοποιημένο προσροφητικό υλικό κοκκομετρίας<1mm (ασβεστόλιθο, δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο, ασβεστολιθικό μάρμαρο και οικοδομικά απόβλητα). Συγκριτικά με τα πειράματα στα μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες ροής, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης προσρόφηση των μετάλλων (>98%) στις περισσότερες περιπτώσεις, η οποία αποδίδεται στον ικανό χρόνο επαφής.

Τέλος, ακολούθησε η διαδικασία εκπλυσιμότητας τόσο μετά την εφαρμογή συνεχών όσο και ασυνεχών συνθηκών σύμφωνα με το πρότυπο EN12457-2, με στόχο αφενός να προσδιοριστεί το ποσοστό κατακράτησης των μεταλλοϊόντων από τα υλικά και αφετέρου να ελεγχθεί αν η ρόφηση είναι χημική ή φυσική. Η εκπλυσιμότητα των μετάλλων κυμάνθηκε χαμηλά <3% και ενθαρρύνει τη χρήση τους ως προσροφητικά μέσα.

Η ικανοποιητική κατακράτηση των βαρέων μετάλλων από ανθρακικά παραπροϊόντα καθώς και απόβλητα που προκύπτουν από κατασκευές και κατεδαφίσεις κτιρίων, όπως προκύπτει από τη παρούσα μελέτη, ενθαρρύνει την αξιοποίησή τους ως υποστρώματα σε χώρους διάθεσης αποβλήτων, χωρίς να κρίνεται απαραίτητη η απομείωση μεγέθους τους.

Abstract

The present PhD thesis investigates the possibility of utilizing tailings and inert materials deriving as by-products from carbonate rocks' extraction, cutting, smoothing and polishing, that remain unexploited due to their physicochemical characteristics (shape, purity, etc.) as well as demolition waste, in an environmental field, such as heavy metal adsorption from waste streams deriving from mining, electroplating, metal-finishing, paint and plastic manufacturing, etc. In particular, limestone and limestone marble, dolomite and dolomitic marble have been selected as mineral tailings, since they are abundant in Greece.

The originality of the research resides in the following:

(a) Heavy metal adsorption on carbonate materials with fine particle size has already been successfully investigated. However, the present study focuses on heavy metal adsorption and its potential mechanisms on coarse fractions of carbonate tailings. The upper goal is to estimate, whether they can be used, as they derive from extraction, cutting, smoothing, polishing processes, without any grinding and/or sieving, so as to be potentially utilized as base materials of a landfill. To this end, tailings' fractions with different particle size have been examined, a field where bibliography remains poor.
(b) References focus mainly on heavy metal adsorption on carbonate materials from monoelement solutions, whereas the present study investigates their adsorption in batch and fixed bed conditions, from both monoelement and competitive solutions, in order to simulate real conditions.
(c) The present study investigates moreover a potential utilization of demolition waste in an environmental application that is heavy metal removal.

The experimental process includes heavy metal adsorption in batch conditions on four fractions of the studied materials with different particle size: -4mm+1mm, -1mm+315μm, -315μm+90μm and <90μm, from monoelement solutions of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, with concentrations 5, 100 and 500 mg/L, at 20, 60 and 120 min, the solution pH being adjusted to 5.

In general, no significant differences in adsorption on fractions with different particle size have been observed. Any differences observed do not indicate that in any case the coarsest fraction exhibits the worst performance, but in most cases coarse fractions exhibit a comparable performance to that of finer ones. This fact has also been certified by application of Taguchi method, which has proven that the particle size is not to be considered the determinative parameter of adsorption, compared to solution concentration, time and other parameters.

The application of Langmuir and Freundlich isotherm models has proven that heavy metal adsorption on the studied materials, tends to be linear at the high solution concentrations applied in the present study.

All the materials have a similar adsorption capacity for Cd, Cu and Ni, rising up to 0.030 mg Cd, 0.53-0.60 mg Cu and 0.93-1.88 mg Ni per g. Differences in Cr, Pb and Zn adsorption are observed between limestone – limestone marble and dolomite – dolomitic marble. Dolomite and its marble have a lower Cr adsorption capacity rising up to 0.04-0.25 mg Cr per g and a higher Pb and Zn adsorption capacity rising up to

0.029 mg Pb and 0.59-0.60 mg Zn per g, compared to 0.92-1.00 mg Cr, 0.018-0.022 mg Pb and 0.30-0.36 mg Zn per g for limestone and its marble.

Adsorption in batch conditions from a competitive solution with concentrations 5 mg/L Cd and Pb, 100 mg/L Cu and Zn, at 60 min, has also been investigated, in order to simulate real waste streams. A preferable adsorption of Cu and Pb in comparison to Cd and Zn from a competitive solution has been observed, attributed to strong and fast Cu and Pb adsorption on calcite surfaces within the first minutes.

In order to simulate real conditions in a landfill, where the studied materials could be potentially utilized, adsorption from the aforementioned competitive solution has been investigated in a down-flow fixed bed of the materials with particle size <1mm. In comparison to batch experiments, almost total heavy metal adsorption is achieved in all cases, attributed to the available contact time.

Encouraging is also the heavy metal leaching after adsorption, not exceeding 4%, which indicates a satisfactory metal retention on the materials' surface. This fact constitutes an extra benefit for their potential utilization as base materials in landfills.

In conclusion, limestone, dolomite and their marbles, as well as demolition waste, could be utilized in an environmental application, as base materials in landfills allowing satisfactory heavy metal adsorption, without requiring grinding and/or sieving, avoiding thus an extra cost.

Περιεχόμενα

Σελ.

Ευρετήριο Πινάκων i
Ευρετήριο Διαγραμμάτων vii
Ευρετήριο Εικόνων xiii
Ευρετήριο Σχημάτων xvi

Ι. Θεωρητικό μέρος
Κεφάλαιο 1:Ορυκτολογία - Πετρολογία
1.1 Ανθρακικά πετρώματα 1
1.1.1Προέλευση 1
1.1.2Ταξινόμηση 4
1.2 Ανθρακικά ορυκτά 7
1.2.1.Γενικά 7
1.2.2 Ομάδα ασβεστίτη 12
1.2.3 Ομάδα δολομίτη 14
1.2.4 Ομάδα αραγωνίτη 16
1.3 Πετρογραφικοί τύποι ανθρακικών ιζημάτων 17
1.3.1 Ασβεστόλιθοι 17
1.3.2 Δολομίτες 18
1.3.3 Μάρμαρα 20
1.4 Χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων 24
1.4.1 Ανθρακικά πετρώματα της Ελλάδας 29
1.4.2 Αδρανή 32
1.5 Στερεά ανθρακικά απορρίμματα 40
1.5.1 Γενικά 40
1.5.2 Απορρίμματα από εκσκαφές και κατεδαφίσεις 41
1.5.3 Αποθήκευση αποβλήτων- Υγειονομική ταφή αποβλήτων 45
1.5.4 Όρια τιμών συγκεντρώσεων σε στερεά και υγρά απόβλητα 48
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 50

Κεφάλαιο 2: Βαρέα και Τοξικά μέταλλα
2.1 Ατέλειες στη κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη – δολομίτη 57
2.1.1 Γενικά 57
2.1.2 Μικροσκοπική θεώρηση του σχηματισμού νέας φάσης 57
2.1.3 Φυσική κρυστάλλωση 58
2.1.4 Μηχανισμός κινητικής στην επιφάνεια του ασβεστίτη 60
2.2 : Βαρέα και Τοξικά μέταλλα 64
2.2.1 Γενικά 64
2.3 Μεθοδολογίες κατακράτησης των ιόντων βαρέων μετάλλων 67
2.3.1 Ρόφηση 67
2.3.2 Ιοντοεναλλαγή 72
2.3.3 Ιζηματοποίηση- Χημική Κατακρήμνιση 72
2.3.4 Ισόθερμοι ρόφησης 74
2.4 Μεθοδολογίες απομάκρυνσης των ιόντων βαρέων μετάλλων από το έδαφος 78
2.5 Ψευδάργυρος 83
2.5.1 Γενικά 83

2.5.2 Επιπτώσεις στην υγεία 84
2.5.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη 85
2.6 Κάδμιο 87
2.6.1 Γενικά 87
2.6.2 Επιπτώσεις στην υγεία 88
2.6.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη 89
2.7 Νικέλιο 93
2.7.1 Γενικά 93
2.7.2 Επιπτώσεις στην υγεία 93
2.7.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη 94
2.8 Χαλκός 96
2.8.1 Γενικά 96
2.8.2 Επιπτώσεις στην υγεία 96
2.8.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη 96
2.9 Μόλυβδος 99
2.9.1 Γενικά 99
2.9.2 Επιπτώσεις στην υγεία 100
2.9.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη 101
2.10 Χρώμιο 107
2.10.1 Γενικά 107
2.10.2 Επιπτώσεις στην υγεία 108
2.10.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη 109
2.11 Προσρόφηση σε ασβεστόλιθο και δολομίτη 113
2.12 Προσρόφηση σε άλλα υλικά που έχουν μελετηθεί 115
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 119

II. Πειραματικό μέρος
Κεφάλαιο 3: Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας
3.1 Τοποθέτηση του προβλήματος 133
Διάγραμμα ροής 137
3.2 Γεωλογία των περιοχών μελέτης 138
3.3 Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών 144
3.3.1 Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση (XRF, XRD, Οπτική μικροσκοπία) 146
3.3.2 Θερμική ανάλυση TG/DTG 151
3.3.3 Φυσικές και χημικές παράμετροι των προσροφητικών υλικών 154
3.4 Προσροφητικότητα των υλικών σε βαρέα μέταλλα 159
3.4.1 Ασβεστόλιθος 159
Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες
Προσρόφηση Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr
Ισόθερμες ρόφησης
Εκπλυσιμότητες ασβεστόλιθου
Αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας
3.4.2 Δολομίτης 200
Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες
Προσρόφηση Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr

Ισόθερμες ρόφησης
Εκπλυσιμότητες δολομίτη
Αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας
3.4.3 Ασβεστολιθικό μάρμαρο 232
Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες
Προσρόφηση Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr
Ισόθερμες ρόφησης
Εκπλυσιμότητες ασβεστολιθικού μαρμάρου
Αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας
3.4.4 Δολομιτικό μάρμαρο 266
Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες
Προσρόφηση Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cr
Εκπλυσιμότητες δολομιτικού μαρμάρου
Αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας
3.5 Συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων προσρόφησης βαρέων μετάλλων υπό ασυνεχείς συνθήκες στα ανθρακικά υλικά 280
3.6 Προσρόφηση πολυμεταλλικού διαλύματος σε ασυνεχείς συνθήκες 289
3.7 Προσρόφηση πολυμεταλλικού διαλύματος σε συνεχείς συνθήκες ροής 298
3.7.1 Αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας 306
3.8 Μέθοδος Taguchi 307
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 316
Κεφάλαιο 4: Γενικά συμπεράσματα 321
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α΄- Διαγράμματα
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄- Νομοθεσία

Ευρετήριο Πινάκων

1.1	Η περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων σε (mg/kg) στα ιζηματογενή πετρώματα	4
1.2	Χημική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων σε CaO και MgO	4
1.3	Φυσικές ιδιότητες μερικών κοινών ανθρακικών ορυκτών	9
1.4	Ανθρακικά Ορυκτά _Γινόμενο Διαλυτότητας Ksp	12
1.5	Ορυκτά Καλσιτικού τύπου	12
1.6	Σειρά ασβεστίτη	13
1.7	Δολομιτικού τύπου ορυκτά	15
1.8	Αραγωνιτικού τύπου ανθρακικά ορυκτά	16
1.9	Μέση τιμή στις χημικές συστάσεις των ασβεστόλιθων	17
1.10	Πετρογραφικοί τύποι ασβεστόλιθων και δολομιτών	20
1.11	Χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων	25
1.12	Απαιτήσεις μεγέθους για διάφορες χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων	26
1.13	Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων	28
1.14	Τύποι και προέλευση ελληνικών μαρμάρων	32
1.15	Φαινόμενο εδικό βάρος (kg/m^3)ελαφρών και βαριών αδρανών υλικών	33
1.16	Ταξινόμηση Α.Ε.Κ.Κ.	41
1.17	Επικίνδυνες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων	43
1.18	(mg/Kg) ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος του εδάφους με pH 6-7	48
1.19	Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων	48
1.20	Όρια εκπομπών των Βιομηχανικών απορροών στους υπονόμους και τα ρεύματα	49
2.1	Κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης	71
2.2	Υπολογισμός της σταθεράς ανταλλαγής των ροφημένων ιόντων των μετάλλων στην ασβεστιτική επιφάνεια k_{ex}	87
2.3	Τυπικές συγκεντρώσεις καδμίου	89
2.4	Ο κατά προσέγγιση χρόνος που απαιτείται για τη διάχυση του ^{45}Ca σε διάφορα βάθη στον ασβεστίτη	92
2.5	Συγκεντρώσεις νικελίου στα διάφορα περιβάλλοντα και στα τρόφιμα	94
2.6	Υπολογισμός των σταθερών σχηματισμού (LogK) για ενυδατωμένα είδη Cu(II)	97
2.7	Ενυδατωμένα είδη Cu(II) με την παρουσία ή όχι οργανικής ύλης SRHA (ποτάμια χουμικά οξέα) σε pH 8.25	98
2.8	Συγκεντρώσεις μολύβδου σε διάφορα περιβάλλοντα	100
2.9	Συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα διαφόρων ομάδων ανθρώπων	100
2.10	Επιπτώσεις στην υγεία από τα διάφορα επίπεδα μολύβδου στο αίμα	101
2.11	Συνοπτική αναφορά της αποδοτικότητας των τροποποιητών	116
3.1	Κωδικοποίηση των ανθρακικών δειγμάτων	144
3.2	Κοκκομετρίες των προσροφητικών υλικών υπό ασυνεχείς συνθήκες	145
3.3	Κοκκομετρίες των προσροφητικών υλικών υπό συνεχείς συνθήκες	145
3.4	% Κατανομή της κοκκομετρίας ανά δείγμα	146
3.5	Χημική σύσταση ασβεστόλιθου και ασβεστολιθικού μαρμάρου	147
3.6	%Περιεκτικότητες Mn, Fe και Mg σε όλα τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου και του ασβεστόλιθου	148
3.7	Χημική σύσταση δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου	148
3.8	% Απώλεια μάζας για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου και ασβεστολιθικού·μαρμάρου	152
3.9	Ειδική επιφάνεια και πορώδες	156
3.10	Ιονεναλλακτική ικανότητα των κλασμάτων ασβεστόλιθου & δολομίτη	157

3.11 Στατιστικά στοιχεία 157
3.12 Ζευγαρωτό T-Test (Paired-Samples Correlations) 158
3.13 Ζευγαρωτό T-Test (Paired-Samples Test) 158
3.14 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 162
3.15 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 163
3.16 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 164
3.17 Προσροφητική ικανότητα q όλων των κλασμάτων του ασβεστόλιθου στο μονομεταλλικό διάλυμα Zn 165
3.18 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 167
3.19 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 167
3.20 Εκπλυσιμότητα Zn για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου 168
3.21 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 170
3.22 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 171
3.23 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 172
3.24 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 173
3.25 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 174
3.26 Εκπλυσιμότητα Cd για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου 174
3.27 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 176
3.28 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 177
3.29 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 178
3.30 Προσροφητική ικανότητα q όλων των κλασμάτων του ασβεστόλιθου στο μονομεταλλικό διάλυμα Ni 179
3.31 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 180
3.32 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 180
3.33 Εκπλυσιμότητα Ni για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου 180
3.34 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 182
3.35 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 183
3.36 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 184
3.37 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 187
3.38 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 187
3.39 Εκπλυσιμότητα Cu για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου 187
3.40 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 189
3.41 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 190
3.42 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 191
3.43 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 193
3.44 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 194
3.45 Εκπλυσιμότητες Pb για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου 194
3.46 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 195
3.47 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 196
3.48 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου 197
3.49 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστόλιθου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cr 197
3.50 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm +90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθου 199
3.51 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα-315μm +90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθου 199
3.52 Εκπλυσιμότητα Cr για τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του 199

ασβεστόλιθου.....
3.53 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 201
3.54 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 202
3.55 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 203
3.56 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων δολομίτη στο μονομεταλλικό διάλυμα Zn..... 204
3.57 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 205
3.58 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 205
3.59 Εκπλυσιμότητα Zn για όλα τα κλάσματα δολομίτη..... 206
3.60 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 207
3.61 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 208
3.62 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 209
3.63 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του δολομίτη στο μονομεταλλικό διάλυμα Cd 209
3.64 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 211
3.65 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 211
3.66 Εκπλυσιμότητα Cd για όλα τα κλάσματα δολομίτη..... 211
3.67 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 213
3.68 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 214
3.69 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 215
3.70 Προσροφητική ικανότητα των κλασμάτων του δολομίτη στο μονομεταλλικό διάλυμα Ni.... 216
3.71 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 217
3.72 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 217
3.73 Εκπλυσιμότητα Ni για όλα τα κλάσματα δολομίτη..... 218
3.74 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 219
3.75 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 220
3.76 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 221
3.77 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 223
3.78 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 223
3.79 Εκπλυσιμότητα Cu για όλα τα κλάσματα δολομίτη..... 224
3.80 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 225
3.81 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 226
3.82 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 227
3.83 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 229
3.84 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη..... 229
3.85 Εκπλυσιμότητες Pb για όλα τα κλάσματα δολομίτη..... 230
3.86 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη..... 231
3.87 Εκπλυσιμότητα Cr για όλα τα κλάσματα δολομίτη..... 232
3.88 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 233
3.89 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 234
3.90 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 235
3.91 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Zn..... 236
3.92 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 238
3.93 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του 238

ασβεστολιθικού μαρμάρου.....
3.94 Εκπλυσιμότητα Zn για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 239
3.95 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 240
3.96 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 241
3.97 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 242
3.98 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cd..... 243
3.99 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 245
3.100 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 245
3.101 Εκπλυσιμότητα Cd για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 245
3.102 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm, και OLA ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 246
3.103 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm, και OLA ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 247
3.104 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm, και OLA ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 248
3.105 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Ni..... 248
3.106 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα +90μm-315μm και-1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 250
3.107 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα +90μm-315μm και-1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 250
3.108 Εκπλυσιμότητα Ni για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 250
3.109 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 251
3.110 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 252
3.111 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 253
3.112 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cu..... 254
3.113 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 255
3.114 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 255
3.115 Εκπλυσιμότητα Cu για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 255
3.116 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 256
3.117 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 257
3.118 Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 258

3.119 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 260
3.120 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 260
3.121 Εκπλυσιμότητα Pb για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 260
3.122 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 261
3.123 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 262
3.124 Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 263
3.125 Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων: -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cr..... 264
3.126 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα: -315μm+90μm & -1mm+315μm ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 265
3.127 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα: -315μm+90μm & -1mm+315μm ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 265
3.128 Εκπλυσιμότητα Cr για τα κλάσματα: -315μm+90μm &-1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου..... 265
3.129 Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου..... 267
3.130 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα-1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 269
3.131 Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 269
3.132 Εκπλυσιμότητα Zn για το κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 269
3.133 Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου..... 270
3.134 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 271
3.135 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 272
3.136 Εκπλυσιμότητα Cd για το κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 272
3.137 Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου..... 272
3.138 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 274
3.139 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 274
3.140 Εκπλυσιμότητα Ni στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 274
3.141 Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου..... 275
3.142 Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 276
3.143 Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 277
3.144 Εκπλυσιμότητα Cu στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου..... 277

3.145	Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm+315μm δολομιτικού μαρμάρου	277
3.146	Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου	279
3.147	Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου	279
3.148	Εκπλυσιμότητα Pb στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου	279
3.149	Προσροφητική ικανότητα του κλάσματος –1mm+315μm όλων των υλικών σε μονομεταλλικά και πολυμεταλλικό διάλυμα	296
3.150	Εκπλυσιμότητα Zn, Cd, Pb και Cu από το πολυμεταλλικό διάλυμα στο κλάσμα -1mm+315μm για όλα τα υλικά	297
3.151	%Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από ασβεστόλιθο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή	300
3.152	%Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από δολομίτη εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή	301
3.153	%Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από ασβεστολιθικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή	302
3.154	%Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από δολομιτικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή	303
3.155	%Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από οικοδομικά απόβλητα εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή	304
3.156	Taguchi L9 για τον συνδυασμό τριών τιμών (1, 2,3) τριών παραμέτρων (Π1,Π2, Π3)	308
3.157	Εξεταζόμενες παράμετροι και επίπεδα τριών τιμών τους	308
3.158	% Ποσοτική επίδραση των παραμέτρων ανά υλικό προσρόφησης	313
4.1	Αποδοτικότητα των κλασμάτων ασβεστόλιθου	323
4.2	Αποδοτικότητα των κλασμάτων δολομίτη	324
4.3	Αποδοτικότητα των κλασμάτων ασβεστολιθικού μαρμάρου	325

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

1.1 Παραγωγή αδρανών ανά τύπο και χώρα 36
Πειραματική διαδικασία_Διάγραμμα ροής 137
3.1 Ορυκτολογική σύσταση όλων των κλασμάτων του ασβεστόλιθου 149
3.2 Ορυκτολογική σύσταση όλων των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου 150
3.3 Ορυκτολογική σύσταση του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου 150
3.4 Θερμογράφημα_LIM +90mm-315μm 152
3.5 Θερμογράφημα_MAR -4mm+1mm 153
3.6 Θερμογράφημα_DOL 153
3.7 Θερμογράφημα_DMAR 154
3.8 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 162
3.9 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 163
3.10 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 164
3.11 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 167
3.12 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 167
3.13 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 170
3.14 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 171
3.15 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 172
3.16 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 173
3.17 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 173
3.18 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 5mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 176
3.19 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 100mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 177
3.20 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 500mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 178
3.21 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 179
3.22 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 179
3.23 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 182
3.24 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 183
3.25 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 184
3.26 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 186
3.27 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 186
3.28 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 5mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 189
3.29 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 100mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 190
3.30 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 500mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου 191
3.31 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 193
3.32 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου 193
3.33 %Προσρόφηση ιόντων Cr 5mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστόλιθου 196
3.34 %Προσρόφηση ιόντων Cr 100mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστόλιθου 196
3.35 %Προσρόφηση ιόντων Cr 500mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA, του ασβεστόλιθου 197
3.36 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm +90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθου 198
3.37 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθου 198
3.38 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 202
3.39 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 203

3.40 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 204
3.41 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 205
3.42 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 205
3.43 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 207
3.44 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 208
3.45 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 209
3.46 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 210
3.47 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 210
3.48 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 213
3.49 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 214
3.50 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 215
3.51 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 216
3.52 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 217
3.53 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 220
3.54 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 221
3.55 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 226
3.56 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 226
3.57 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 223
3.58 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 225
3.59 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 226
3.60 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 227
3.61 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 228
3.62 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη 229
3.63 %Προσρόφηση ιόντων Cr 100mg/L με τα κλάσματα δολομίτη 231
3.64 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου 234
3.65 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου 235
3.66 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου 236
3.67 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 237
3.68 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 238
3.69 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 240
3.70 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 241
3.71 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 242
3.72 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 244
3.73 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 244
3.74 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου 244
3.75 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου 247
3.76 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου 248
3.77 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου 249
3.78 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα -315μm+90μm 249

& -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου
3.79 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 251
3.80 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 252
3.81 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 253
3.82 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 254
3.83 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 254
3.84 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 257
3.85 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 258
3.86 %Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου 258
3.87 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου 259
3.88 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου 259
3.89 %Προσρόφηση ιόντων Cr 5 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου 262
3.90 %Προσρόφηση ιόντων Cr 100 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου 262
3.91 %Προσρόφηση ιόντων Cr 500 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου 263
3.92 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα με τα κλάσματα: -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου 264
3.93 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα με τα κλάσματα: -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου 264
3.94 %Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} (5, 100, 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm+315μm) 267
3.95 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 268
3.96 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 268
3.97 %Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+}(5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm+315μm) 270
3.98 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 271
3.99 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 271
3.100 %Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+}(5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm+315μm) 273
3.101 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 273
3.102 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 274
3.103 %Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+}(5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm+315μm) 275
3.104 Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου 276
3.105 Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του 276

	δολομιτικού μαρμάρου	
3.106	%Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+}(5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm+315μm)	278
3.107	Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου	278
3.108	Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου	279
3.109	%Προσρόφηση Cr συγκέντρωσης 100mg/L από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm +315μm)	280
3.110	Ασβεστόλιθος: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (5 mg/L)	281
3.111	Ασβεστόλιθος: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (100 mg/L)	281
3.112	Ασβεστόλιθος: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (500 mg/L)	282
3.113	Ασβεστολιθικό μάρμαρο: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (5 mg/L)	282
3.114	Ασβεστολιθικό μάρμαρο: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (100 mg/L)	283
3.115	Ασβεστολιθικό μάρμαρο: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (500 mg/L)	283
3.116	Δολομίτης: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (5 mg/L)	284
3.117	Δολομίτης: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (100 mg/L)	284
3.118	Δολομίτης: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (500 mg/L)	285
3.119	%Προσρόφηση μεταλλοϊόντων συγκέντρωσης 5 mg/L στο δολομτικό μάρμαρο (–315μm+90μm)	286
3.120	%Προσρόφηση μεταλλοϊόντων συγκέντρωσης 100 mg/L στο δολομτικό μάρμαρο (–315μm+90μm)	286
3.121	%Προσρόφηση μεταλλοϊόντων συγκέντρωσης 500 mg/L στο δολομτικό μάρμαρο (–315μm+90μm)	286
3.122	%Κατακρήμνιση των μετάλλων από πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα λόγω αύξησης του pH	290
3.123	%Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από ασβεστόλιθο εντός στερεάς κλίνης υπό συνθήκες συνεχούς ροής	300
3.124	%Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από δολομίτη εντός στερεάς κλίνης υπό συνθήκες συνεχούς ροής	301
3.125	%Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από ασβεστολιθικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής	302
3.126	%Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από δολομιτικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής	303
3.127	%Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από οικοδομικά απόβλητα εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής	304
3.128	Συγκριτικά ακτινογραφήματα δολομιτικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (άνω τμήμα) πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος	306
3.129	Συγκριτικά ακτινογραφήματα δολομιτικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (κάτω-άνω τμήμα) μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος	306
3.130	Ποιοτική επίδραση των μεταβλητών στην % συγκέντρωση των μετάλλων Zn, Pb, Ni, Cu, Cr και Cd στον ασβεστόλιθο	309
3.131	Ποιοτική επίδραση των μεταβλητών στην % συγκέντρωση των μετάλλων Zn, Pb, Ni, Cu, Cr και Cd στο δολομίτη	311
3.132	Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση των μετάλλων Zn, Pb, Ni, Cu, Cr και Cd στο ασβεστολιθικό μάρμαρο	312
3.133	Ασβεστόλιθος:% Επίδραση παραμέτρων	314
3.134	Δολομίτης:% Επίδραση παραμέτρων	314

3.135 Ασβεστολιθικό Μάρμαρο:% Επίδραση παραμέτρων..... 315
Α.1 Θερμογράφημα_LIM -4+1mm.....
Α.2 Θερμογράφημα_LIM -1mm+315μm.....
Α.3 Θερμογράφημα_LIM -90μm.....
Α.4 Θερμογράφημα_MAR -1mm+315μm.....
Α.5 Θερμογράφημα_MAR -315μm+90mm.....
Α.6 Θερμογράφημα_MAR -90μm.....
Α.7 Θερμογράφημα_LIM OLA.....
Α.8 Θερμογράφημα_MAR OLA.....
Α.9 Συγκριτικά ακτινογραφήματα δολομίτη εντός στερεάς κλίνης πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος.....
Α.10 Συγκριτικά ακτινογραφήματα ασβεστολιθικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (άνω τμήμα) πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος.....
Α.11 Συγκριτικά ακτινογραφήματα ασβεστολιθικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (κάτω τμήμα) πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος.....
Α.12 Συγκριτικά ακτινογραφήματα ασβεστολιθικού μαρμάρου από τα διάφορα τμήματα της στήλης μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος.....

Ευρετήριο Εικόνων

1.1	Διάγραμμα ορυκτολογικής ταξινόμησης ανθρακικών πετρωμάτων	5
1.2	Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959)	6
1.3	Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959)	6
1.4	Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Dunham, 1962)	7
1.5	Ρυθμός διαλυτοποίησης (R) του ασβεστίτη	10
1.6	Γινόμενα διαλυτότητας (Ksp) του τυπικού ασβεστίτη (χωρίς Mg) διαφόρων Mg-ασβεστιτών, του αραγωνίτη, του βατερίτη, και δολομιτών	11
1.7	Δομή του ασβεστίτη	13
1.8	Ασβεστίτης με χαρακτηριστικό ρομβοεδρικό σχισμό	14
1.9	Δομή του δολομίτη	14
1.10	$CaCO_3$-$MgCO_3$ σύστημα σε πίεση CO_2 επαρκή ώστε να αποτρέψει την αποσύνθεση των ανθρακικών	15
1.11	Δομή αραγωνίτη	16
1.12	Πετρογραφικοί τύποι ασβεστολιθικών και δολομιτικών πετρωμάτων (Harben 2002)	18
1.13	Διδυμία σε κρυστάλλους δολομίτη	19
1.14	Μάρμαρο Πεντέλης	21
1.15	Αποχρώσεις μαρμάρων	22
1.16	Ορυκτολογική σύσταση, κρυσταλλικότητα, μέγεθος κόκκων Ελληνικών μαρμάρων	23
1.17	Κατανομή των σπάνιων γαιών των μαρμάρων	24
1.18	Εποπτικός γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος 1:1.000.000 με τις θέσεις των λατομείων αδρανών υλικών	37
1.19	Λατομείο αδρανών υλικών στον Ασπρόπυργο Αττικής	38
1.20	Υπόγειο λατομείο	39
1.21	Ροή εργασιών εκμετάλλευσης αδρανών υλικών από υπόγειες λατομικές εργασίες	39
1.22	Αύξηση αποβλήτων από κατασκευές, κατασκευές και ανασκαφές	45
2.1	Είδη αταξιών δομής στην πραγματική επιφάνεια ενός κρυστάλλου	57
2.2	(α)Εξάρθρωση έλικα-(β)Εξάρθρωση ακμής	59
2.3	Εικόνες AFM που δείχνουν συνεχή διαλυτοποίηση γύρω από την ίδια περιοχή της ασβεστιτικής επιφάνειας	62
2.4	Διάγραμμα διαβρωμένης κοιλότητας της ασβεστιτικής επιφάνειας	62
2.5	SEM και XRD αποδεικνύουν την ανάπτυξη συσσωματωμάτων ψευδαργύρου στη διαλυμένη επιφάνεια ενός κόκκου ασβεστίτη κονιοποιημένου δείγματος	63
2.6	Εικόνες AFM και σκαριφήματα παριστάνουν τη διαδικασία ανάπτυξης σκαλοπατιού σε βαρύτη στο επίπεδο σχισμού (001)	63
2.7	Κρύσταλλοι ασβεστίτη εβαπτισμένοι σε διαλύματα Sr^{2+}, Co^{2+}και Mn^{2+}	64
2.8	Σύνθετο σύστημα διεπιφάνειας ορυκτού-υδατικού διαλύματος	69
2.9	Σχηματική αναπαράσταση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης	70
2.10	Φορτία μεταλλοκατιόντων συναρτήσει του pH και του pOH	73
2.11	Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης	74
212	Κλασματική ρόφηση-εκρόφηση δισθενών μετάλλων στον ασβεστίτη σε κατάσταση ισορροπίας αιωρημάτων CaCO3(s)-CaC03(aq) σε συγκεκριμένο εύρος pH και συγκέντρωσης Ca	86
2.13	AFM εικόνες του $(10\bar{1}4)$ επιπέδου σχισμού ασβεστίτη μετά από έκθεση σε διαλύματα Cd^{2+}	91

2.14	Μοντέλο διαδικασίας ρόφησης του Cd^{2+} στη διεπιφάνεια ασβεστίτη–νερού	92
2.15	Δείκτες κορεσμού (SI). Τιμές πιθανών επικαθήσεων του Cu(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης σε προϊσορροπημένα αιωρήματα ασβεστίτη	97
2.16	Δομικές προτάσεις για τα είδη του χαλκού (A), (B), και (C), κατά την αλληλεπίδραση των ιόντων του Cu^{2+} με το στερεό $CaCO_3$	99
2.17	Μακροσκοπικά δεδομένα από την αντίδραση σε θραύσματα ασβεστίτη CAL και αραγωνίτη ARA με υδατικά διαλύματα Pb σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση Pco_2	103
2.18	Μακροσκοπικά δεδομένα από ICP-AES ανάλυση και οπτικές μετρήσεις σχετικά με τη ρόφηση Pb 1000 mgL^{-1} υδατικού διαλύματος από μεμονωμένους κρυστάλλους σχιστοποιημένης ασβεστιτικής επιφάνειας και αραγωνιτικής επιφάνειας	104
2.19	In-situ AFM αποτελέσματα δείχνουν τη δυναμική εξέλιξης στη μικρογραφία του $(10\bar{1}4)$ επιπέδου σχισμού της ασβεστιτικής επιφάνειας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με απιονισμένο νερό και υδατικά διαλύματα Pb	105
2.20	Πιθανή χωροδιάταξη των συμπλόκων του Pb στην επιφάνεια του ασβεστίτη	105
2.21	Συμπλοκοποίηση του Pb(II) συναρτήσει του pH $Pco_2 = 10^{-3,5}$ atm και 0,15 M ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ σε ισορροπία με τον ασβεστίτη	107
2.22	Διάγραμμα εσωτερικής διάχυσης πόρων στην επιφάνεια δολομίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr (VI)	110
2.23	SEM μικρογραφία (A) δολομίτη και (B) EDX-analysis του δολομίτη με το Cr(VI)	112
3.1	Ορυκτοί πόροι της Ελλάδας	135
3.2	Γεωλογικός χάρτης όπου φαίνονται οι ισοτοπικές ζώνες	138
3.3	Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής του Λεκανοπεδίου Αθηνών	140
3.4	α) Γεωτεκτονικές ενότητες του Λεκανοπεδίου Αθηνών. β-γ) Λεπτομερείς χάρτες του δυτικού και του κεντρικού Λεκανοπεδίου αντίστοιχα, στους οποίους διακρίνονται οι εμφανίσεις νηριτικών Άνω κρητιδικών ανθρακικών μέσα στα σχιστοψαμμιτικά και πελαγικά ιζήματα της Ενότητας Αθηνών	141
3.5	Γεωλογική τομή όπου διακρίνεται η σύνδεση των σχηματισμών του Πεντελικού Όρους καθώς η σύνθετη τεκτονική δομή που χαρακτηρίζεται από ισοκλινείς μακροπτυχές και είναι υπεύθυνη για την επανάληψη των ίδιων οριζόντων	142
3.6	Λιθοστρωματογραφική στήλη Φαλακρού όρους	143
3.7	α) Ασβεστόλιθος, β) Ασβεστολιθικό μάρμαρο, γ) Δολομίτης και δ) Δολομιτικό μάρμαρο με χρήση οπτικού μικροσκοπίου	151
3.8	Ανάδευση υδατικών διαλυμάτων των μετάλλων σε ανάμιξη με το προσροφητικό υλικό	159
3.9	SEM–EDAX στο κλάσμα $LIM_{-4mm+1mm}$ στις 2h μετά την ανάμειξη με 100 mg/L Zn	165
3.10	SEM–EDAX στο κλάσμα $LIM_{-315\mu m+90\mu m}$ στις 2h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Zn	165
3.11	SEM–EDAX στο κλάσμα $LIM_{-4mm+1mm}$ στις 2h μετά την ανάμειξη με 500 mg/L Cu	185
3.12	SEM–EDAX στο κλάσμα $LIM_{-315\mu m+90\mu m}$ στις 2h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Pb	192
3.13	SEM–EDAX στο κλάσμα $DoL_{-4mm+1mm}$ στις 2h του δολομίτη μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Cd	212
3.14	SEM–EDAX στο κλάσμα $DoL_{-4mm+1mm}$ στις 2h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Ni	218
3.15	SEM–EDAX στο κλάσμα $DoL_{-4mm+1mm}$ στις 2h μετά την ανάμειξη του με 500mg/L Cu	224
3.16	SEM–EDAX στο κλάσμα $DoL_{-1mm+315\mu m}$ στις 2h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Pb	228
3.17	SEM–EDAX στο κλάσμα $MAR_{-1mm+315\mu m}$ στις 2h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Zn	237
3.18	SEM–EDAX στο κλάσμα $MAR_{-315\mu m+90\mu m}$ στη 1h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Cd	243
3.19	Διαλυτότητα των των βαρέων μετάλλων συναρτήσει του pH	290

3.20 Πολυμεταλλικό διάλυμα των μετάλλων Pb, Cd, Zn & Cu σε pH=8 291
3.21 SEM–EDAX στο κλάσμα $DMAR_{-1mm+315\mu m}$ στη 1h μετά την ανάμειξη του με το πολυμεταλλικό διάλυμα 298
3.22 α) Διάταξη προσρόφησης με στερεά κλίνη β) Αντλία προσρόφησης με τη χρήση στερεάς κλίνης 299

Ευρετήριο Σχημάτων

3.1 %Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από τα κλάσματα του ασβεστολίθου σε ασυνεχείς συνθήκες α)σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα..... 293

3.2 %Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από τα κλάσματα του δολομίτη σε ασυνεχείς συνθήκες α)σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα..... 293

3.3 %Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από το κλάσμα -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου σε ασυνεχείς συνθήκες α)σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα..... 294

3.4 %Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από το κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου σε ασυνεχείς συνθήκες α)σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα..... 294

Ορυκτολογία-Πετρολογία

1.1 Ανθρακικά πετρώματα

1.1.1 Προέλευση

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούν το 25% του συνόλου των ιζηματογενών πετρωμάτων του γήινου φλοιού και η ηλικία τους φτάνει μέχρι 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια. Η προέλευσή τους μπορεί να είναι χημική αλλά και βιογενής. Τα σύγχρονα ανθρακικά ιζήματα δημιουργούνται σχεδόν αποκλειστικά από βιογενείς διαδικασίες. Έχουν χρώμα συνήθως τεφρό αλλά ακόμη και λευκό, καστανό, ερυθρό, υποκύανο ή μαύρο. Η ηλικία τους χρονολογείται από το Προκάμβριο έως και το Τεταρτογενές (Ολόκαινο) βρίσκονται σε όλο τον κόσμο και είναι πολύ εύκολο να εξορυχτούν.

Το κλίμα θεωρείται ουσιαστικός ρυθμιστικός παράγοντας στον σχηματισμό χημικών ή βιογενών ιζημάτων. Επηρεάζει έμμεσα την κλαστική, χημική, ή βιογενή ιζηματογένεση στις ρηχές θάλασσες. Η ανάπτυξη άφθονου ασβεστιτικού πλαγκτόν, καθώς και οργανισμοί με ανθρακικούς σκελετούς, επηρέασαν σημαντικά τον τύπο και το ρυθμό ιζηματογένεσης κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Μελέτες της σχετικής αφθονίας των διαφόρων πετρογραφικών τύπων και της χημικής σύστασης των ανθρακικών πετρωμάτων έχουν αποδείξει ότι συμβαίνουν βαθμιαίες αλλαγές κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου. Τέτοιες θεωρούνται ο σχηματισμός περισσότερων ανθρακικών ιζημάτων στα νεώτερα ιζήματα, η ελάττωση του λόγου κλαστικά/ανθρακικά συστατικά από 1.000:1 σε 15:1, καθώς επίσης και του λόγου δολομίτης/ασβεστόλιθος από 3:1 σε 1:4 από τις αρχές του Παλαιοζωικού (600 εκατομμύρια χρόνια πριν) μέχρι σήμερα [1.1, 1.2]. Σύγχρονες ανθρακικές αποθέσεις ρηχού νερού σε υποτροπικές και τροπικές περιοχές αποτελούνται κυρίως από αραγωνίτη και ασβεστίτη με υψηλό περιεχόμενο Mg, ενώ τα ανθρακικά εύκρατων κλιμάτων περιέχουν κυρίως ασβεστίτη [1.16].
Τα ασβεστιτικά ορυκτά στα πρόσφατα ιζηματογενή θαλάσσια περιβάλλοντα διαχωρίζονται σ αυτά που βρίσκονται σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας, ενδιάμεσου βάθους και ρηχά-αβαθή νερά [1.7].

Ιζήματα βαθιάς θάλασσας
Στα ιζήματα βαθιάς θάλασσας το Mg^{2+} είναι πολύ λίγο και το ανθρακικό υλικό με ($CaCO_3$>99%) προέρχεται από πελαγικούς σκελετώδεις οργανισμούς όπως coccolithophores και foraminifera (τρηματοφόρα). Τα coccolithophores είναι σπάνια σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη όπου κυριαρχούν στα κρύα νερά τα diatoms. Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους τα coccolithophores βυθίζονται αργά και ξοδεύουν ~100 χρόνια στην υδάτινη στήλη όπου και διαλυτοποιούνται. Σύμφωνα με εκτεταμένες μελέτες των Thunell και Honjo, η αντιστοιχία μεταξύ foraminifera και ανθρακικών τείνει να μειώνεται με την αύξηση του βάθους, έτσι η διάρκεια παραμονής τους στο θαλάσσιο πυθμένα πριν ξεκινήσει η διαλυτοποίηση τους είναι μικρή [1.25].
Ιζήματα ενδιάμεσου βάθους
Στα ιζήματα ενδιάμεσου βάθους όπως κορυφογραμμές, μεσοωκεάνιες ράχεις ο αραγωνίτης προέρχεται από τα πελαγικά pteropods και heteropods.
Ιζήματα ρηχής θάλασσας
Στα ιζήματα ρηχής θάλασσας, τροπικές, υποτροπικές ζώνες, αλλά και σε υψηλά γεωγραφικά πλάτη, έχουμε αραγωνίτη και ασβεστίτη πλούσιο σε Mg^{2+}. Η

δημιουργία τους οφείλεται στη διάλυση των σκελετικών βενθονικών οργανισμών όπως corals, echinoids, mollusks, foraminifera και coralline algae.

Η διαλυτοποίηση του ασβεστίτη είναι μεγαλύτερη στην υδάτινη στήλη σε σχέση με τον αραγωνίτη λόγω του ότι: i) τα pteropods μένουν λίγο στην υδάτινη στήλη και βυθίζονται γρήγορα και ii) το Mg^{2+} αντικαθιστά το Ca^{2+} στο $CaCO_3$ λόγω παραπλήσιας ιοντικής ακτίνας και σχηματίζει $MgCO_3$ με $K_{spMgCO3}$ =3,5*10^{-8} πολύ μεγαλύτερο από την $K_{\text{σραραγωνίτη}}$=6,3*10^{-9} και $K_{\text{σρασβεστίτη}}$=4,0*10^{-9} [1.15].

Το $CaCO_3$ διατηρείται στα ιζήματα όταν έχουμε: i) εισροή χερσογενούς υλικού έχοντας έτσι πληθώρα $CaCO_3$ στα ιζήματα του Ατλαντικού ωκεανού σε σχέση με τον Ειρηνικό ωκεανό το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την γρήγορη ταφή και καλύτερη διατήρηση του $CaCO_3$ ii) υψηλή παραγωγικότητα στα υπερκείμενα νερά και συνήθως σε περιοχές με κλίση οδηγεί σε γρήγορη απόθεση ανθρακικών στα ιζήματα, iii) η αναλογία $CaCO_3$ και οργανικού C. Η οξείδωση του οργανικού υλικού μειώνει τον κορεσμό στο ύδωρ του πορώδους, αυξάνοντας το P_{CO_2} που έχει ως αποτέλεσμα την σημαντική διαλυτοποίηση των ανθρακικών. Συγκεκριμένα η οξείδωση του C γίνεται με την βοήθεια βακτηρίων μέσω αναγωγής του S [1.7].

$$\frac{1}{53}(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4+SO_4^{2-}\rightarrow CO_2+HCO_3^{-}+HS^{--}+\frac{16}{53}NH_3+\frac{1}{53}H_3PO_4+H_2O \quad (1.1)$$

Αρχικά το pH πέφτει στο ~6,9 και μετά μένει σταθερό. Αυτό προκαλεί τη διαλυτοποίηση των ανθρακικών. Επιπλέον η αναγωγή των θειϊκών προκαλεί αύξηση της αλκαλικότητας όπου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαλυτότητας και επικάθησή ιζήματος [1.7].

Η διαλυτότητα του ασβεστίτη και των υπολοίπων κρυσταλλικών μορφών του $CaCO_3$ σε καθαρά νερά μειώνεται σε κάποιο βαθμό καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται εν αντιθέσει με άλλα ορυκτά. Αυτό συμβαίνει διότι η διαλυτότητα του CO_2 καθώς και άλλων αερίων είναι μικρότερη σε θερμά νερά απ΄ ότι σε κρύα. Γενικά η διαλυτότητα των ανθρακικών επηρεάζεται πολύ περισσότερο από τη μεταβολή της διαλυτότητας του CO_2 παρά από τη θερμοκρασία. Αύξηση του P_{CO2} πραγματοποιείται και κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης με τη παρουσία αέρα. Συμπερασματικά ο ασβεστίτης διαλύεται σε μεγάλα βάθη στον ωκεανό όπου το νερό για μακρά χρονικά διαστήματα είναι κρύο, αλλά επικάθεται κοντά στην επιφάνεια κυρίως σε τροπικά κλίματα όπου το νερό είναι ζεστό [1.8].Η σταθερά ισορροπίας του $CaCO_3$ στους 25°C είναι:

$$CaCO_3 \leftrightarrows Ca^{2+}+C\,O_3^{2-} \qquad K=\frac{\alpha Ca^{2+}+\alpha C\,O_3^{2-}}{\alpha CaCO_3}=2.5X10^{-9} \quad (1.2)$$

Όσο αφορά τα ιχνοστοιχεία που απαντώνται στα ανθρακικά πετρώματα κατά τη διαδικασία της ιζηματογένεσης παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις σε Sr^{2+} και Mn^{2+}. Το Sr^{2+} αντικαθιστά εύκολα το Ca^{2+} στο $CaCO_3$. Μικρότερες αλλά αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις στο Y^{3+} και στις σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements) αποδίδονται στην ιοντική ακτίνα, το σθένος του ιόντος, τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση του συστήματος (Πίν.: 1.1) [1.13].

Οι σπάνιες γαίες έχουν μια κινητικότητα στα υδατικά συστήματα παρά τη χαμηλή τους διαλυτότητα όπως έχει παρατηρηθεί στο θαλασσινό νερό, στα υδροθερμικά υγρά, σε υγρά εγκλείσματα και μερικά υπόγεια νερά. Η κινητικότητά τους είναι οριακή και γι αυτό κάποιοι συγγραφείς αναφέρουν τον όρο “immobility”. Ο βαθμός

κινητικότητας εξαρτάται από το pH, το Eh, τη θερμοκρασία και τη δυνατότητα πιθανών υποκαταστατών σε σχηματισμό συμπλόκων. Η δημιουργία συμπλόκων των σπάνιων γαιών είναι σημαντική σε ουδέτερα και βασικά υδατικά συστήματα και λιγότερο σημαντική σε όξινα pH όπου τείνουν να γίνουν σταθερές ενώσεις. Έτσι για σύμπλοκα σε ανθρακικά το pH είναι σημαντικό: για το Eu^{3+} όπου $EuCO_3^+$ είναι το πιο σημαντικό είδος σε pH 6-9 αλλά για pH>9 πιο σημαντικό είναι το $Eu(CO_3)_2^-$. Η σταθερότητα είναι συνάρτηση και της θερμοκρασίας σε πολλές χημικές συνθέσεις π.χ. η σταθερότητα του $LaCO_3^+$ αυξάνει στο διπλάσιο από 50-350°C. Η σταθερότητα αυξάνει επίσης για πολλές σύμπλοκες ενώσεις με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Μετρήσεις σπανίων γαιών σε κελύφη ζώντων οργανισμών σε πρόσφατα κοράλλια έδειξαν πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Άρα ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών στα ασβεστολιθικά ιζήματα γίνεται: i) κατά τη μετατροπή των αραγωνιτικών κελυφών σε σταθερό ασβεστίτη ή ii) από δενδριτικό υλικό ή και iii) κατά τη δολομιτίωση [1.13].

Τα πιο διαδομένα μέλη ανθρακικών πετρωμάτων είναι ο Ασβεστόλιθος ο Δολομίτης και το Μάρμαρο. Λιγότερο συνηθισμένα ανθρακικά ο Τραβερτίνης που σχηματίζεται από τη χημική καταβύθιση σε γλυκά νερά καθώς και η Μάργα που θεωρείται μίγμα πετρωμάτων (ασβεστόλιθος + άργιλος) και σχηματίζεται σε λίμνες και έλη. Οι μόνοι ασβεστόλιθοι που σχηματίζονται από άμεση χημική καθίζηση είναι οι ωολιθικοί και πηλολιθικοί ασβεστόλιθοι [1.5].

Οι γενετικοί τύποι των ανθρακικών πετρωμάτων είναι οι εξής [1.4]:

Ιζηματογενή

- Ασβεστόλιθος (διαδεδομένος σε όλο τον κόσμο)
- Κιμωλία (π.χ. Αγγλία και Γαλλία)
- Μάργα (π.χ. νότιο Οντάριο-Καναδάς)
- Όστρακα (π.χ. Gulf Coast-ΗΠΑ)
- Αραγωνιτική άμμος (π.χ. Μπαχάμες)
- Τραβερτίνης (π.χ. Νέο Μεξικό, Αϊντάχο, Μοντάνα-ΗΠΑ, Cannstatt-Στουτγάρδη-Γερμανία)

Μετασωματικές αντικαταστάσεις (διαγενετικές ή υδροθερμικές)

- Δολομίτης (π.χ. Βόρειο Ιλινόις, Ιντιάνα, Οχάιο, Πενσυλβάνια-ΗΠΑ)

Πυριγενή

- Ανθρακιτίτης (π.χ. Ανατολική Αφρική Rifr-Valley System)
- Φλεβοειδής ασβεστίτης (π.χ. Ντερμπισαιρ-Αγγλία)

Μεταμορφωσιγενή

- Μάρμαρο (π.χ. Πεντέλη-Ελλάδα, Καρράρα-Ιταλία, Proctor, Vermont, Murhy Marble Belt, Georgia και Piedmont Province, Sylacauga, Αλαμπάμα-ΗΠΑ, Κούβα)

Πίνακας 1.1: Η περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων σε (mg/kg) στα ιζηματογενή πετρώματα [1.57]

Μ.Ο. Ιχνοστοιχείων (mg/kg)	
Ba	10
Li	5
Rb	3
Sr	610
Br	6,2
Ce	11,5
Pr	1,1
Cl	150
Co	0,1
Cr	11
Cu	4
K	2.700
Na	400
Ca	302.300
Mg	47.000
Al	4.200
Si	24.000
F	330
Ga	4
Ge	0,2
I	1,2
Mn	1.100
Fe	3.800
Ni	20
Pb	9
Sc	1
Th	1,7
Ti	400

U	2,2
V	20
Y	30
Zn	20
Zr	19
Nb	0,3
Sb	0,2
As	1
B	20
Mo	0,4
P	400
S	1.200
Se	0,1
Nd	4,7
Sm	1,3
Eu	0,2
Gd	1,3
Tb	0,2
Dy	0,9
Ho	0,3
Er	0,5
Tm	0,04
Yb	0,5
Lu	0,2
Hf	0,3
W	0,6
Hg	0,04

1.1.2 Ταξινόμηση

Για την ταξινόμηση των ανθρακικών πετρωμάτων χρησιμοποιούνται πολλά χαρακτηριστικά τους. Οι πιο χρήσιμες ταξινομήσεις είναι αυτές που βασίζονται στη σύσταση και στην υφή του πετρώματος. Η σύσταση αναφέρεται κυρίως στα ορυκτολογικά συστατικά, στα είδη των απολιθωμάτων και στα είδη των κόκκων.

Πίνακας 1.2: Χημική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων σε CaO και MgO [1.16]

$CaCO_3$ > 97%	Ασβεστόλιθος με υπερ–υψηλή περιεκτικότητα σε Ca
$CaCO_3$ > 95%	Ασβεστόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε Ca
$CaCO_3$ + $MgCO_3$ > 95%	Ανθρακικό πέτρωμα υψηλής καθαρότητας
$MgCO_3$ > 43%	Δολομίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg

Η υφή αναφέρεται σε χαρακτηριστικά όπως το μέγεθος των κόκκων, το ποσοστό κύριας μάζας και συνδετικού υλικού καθώς και τον τύπο και το ποσοστό πορώδους.

Η ορυκτολογική ταξινόμηση πρέπει να λαμβάνει υπόψη της τη διακύμανση στο ποσοστό του ασβεστίτη, δολομίτη, και των μη ανθρακικών ορυκτών (Εικ.1.1). Αυτή η ταξινόμηση δεν επαρκεί για τις απαιτήσεις της βιομηχανίας παρόλο που πολλές φορές μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ο ασβεστόλιθος όσο και ο δολομίτης με τα ίδια αποτελέσματα. Υπάρχουν όμως χρήσεις που έχουν συγκεκριμένες απαιτήσεις όσον αφορά τα χημικά χαρακτηριστικά του υλικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Οι απαιτήσεις αυτές εκφράζονται με τη χημική σύσταση του υλικού. Ειδικότερα καθορίζονται τα όρια περιεκτικότητας των ανεπιθύμητων ουσιών καθώς και οι περιεκτικότητες σε CaO και MgO που απαιτούνται (Πίν.1.2) [1.9].

Εικόνα 1.1: Διάγραμμα ορυκτολογικής ταξινόμησης ανθρακικών πετρωμάτων [1.5]

Ο δολομίτης παρουσιάζει ένα ειδικό πρόβλημα στην ταξινόμηση και απαιτεί διαφορετική αντιμετώπιση από τον ασβεστόλιθο. Μερικοί δολομίτες παρουσιάζουν ίχνη της αρχικής τους δομής ενώ σε άλλες περιπτώσεις αυτή έχει καταστραφεί ολοκληρωτικά. Γι' αυτές τις περιπτώσεις καθώς και για τον πρωτογενή δολομίτη χρησιμοποιείται ταξινόμηση με βάση το μέγεθος των κρυστάλλων [1.9].

Τα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από κόκκους ασβεστίτη μεγέθους άμμου έως μεσόκοκκης ιλύος και λεπτοκρυσταλλικής μάζας μεγέθους κόκκων αργίλου. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθούν οι ταξινομήσεις κατά Folk (1959) και κατά Dunham (1962) [1.5]. Ο Folk παρατήρησε, ότι τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα αποτελούνται από τρία συστατικά [1.5]:

•Ευδιάκριτα αλλόχθονα (allochems) ανθρακικά συστατικά που περιλαμβάνουν τεμάχια π.χ. σφαιρίδια, ωολίθους, βιοκλάστες και ενδοκλάστες.

•Μικροκρυσταλλική ασβεστιτική ύλη ή μικριτική.

•Κρυσταλλικό ασβεστίτη ή σπαρίτη, που είναι συγκολλητικό υλικό. Σχηματίστηκε χημικά και γεμίζει τα διάκενα των κόκκων των ανθρακικών πετρωμάτων.

Το πρώτο τμήμα της ονομασίας του πετρώματος φανερώνει το είδος του αλλόχθονου υλικού, ενώ το δεύτερο, αν είναι μικρίτης ή σπαρίτης:

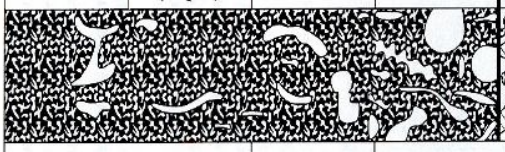
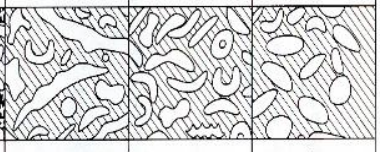
•Οι ενδοσπαρίτες και ενδομικρίτες περιέχουν >25% ενδοκλάστες και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα.

•Οι ωοσπαρίτες και ωομικρίτες περιέχουν <25% ενδοκλάστες, αλλά >25% ωολίθους και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα.

•Οι βιοσπαρίτες και βιομικρίτες περιέχουν <25% ενδοκλάστες, <25% ωολίθους. Η σχέση βιοκλάστες/σφαιρίδια είναι >3/1 και αποτελούνται από σπαριτική συγκολλητική ουσία και μικριτική μάζα αντίστοιχα.

•Οι σφαιριδιοσπαρίτες και σφαιριδιομικρίτες διαφέρουν από τους βιοσπαρίτες και βιομικρίτες αντίστοιχα μόνο στην αναλογία βιοκλάστες/σφαιρίδια που είναι >1/3.

Στις Εικόνες 1.2 και 1.3 εμφανίζονται οι πετρογραφικοί τύποι των ανθρακικών πετρωμάτων κατά Folk (1959) [1.5]. Η ταξινόμηση κατά Dunham (1962) (Εικ.1.4) στηρίζεται στον προσδιορισμό του ιστού. Διέκρινε πετρώματα που οι κόκκοι ή τα τεμάχια τους εφάπτονται και άλλα που πλέουν σε ανθρακικό υλικό πλήρωσης. Ως τεμάχια θεωρούνται υλικά μεγέθους μικρότερα από 20μm [1.5].

μικριτικό υλικό πλήρωσης > 2/3				μικρίτης ίσος με σπαρίτη	σπαριτικό υλικό συγκόλλησης > 2/3		
αλλόχθονα 0–1%	αλλόχθονα 1-10%	αλλόχθονα 10–50%	αλλόχθονα > 50%		βαθμός ταξινόμησης βιοκλαστών		
					φτωχός	καλός	πολύ καλός
μικρίτες ή διαμικρίτες	**απολιθωμα-τοφόροι μικρίτες**	**αραιο-μικρίτες**	**πυκνο-βιομικρίτες**	**ασθενώς αποπλυμένοι βιοσπαρίτες**	**αταξινόμητοι βιοσπαρίτες**	**καλά ταξινομημένοι βιοσπαρίτες**	**στρογγυλεμένοι βιοσπαρίτες**
							
* άργιλος		αμμώδης άργιλος	αργιλώδης ή ανώριμος ψαμμίτης		υποώριμος ψαμμίτης	ώριμος ψαμμίτης	υπερώριμος ψαμμίτης

Εικόνα 1.2: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) (Αντίστοιχα χερσογενή κλαστικά ιζήματα) [1.5]

ογκομετρική σύσταση αλλοχθόνων			> 10% αλλόχθονα		< 10% αλλόχθονα			
			σπαρίτης > μικρίτης	μικρίτης > σπαρίτης		1-10% αλλόχθονα	< 1% αλλόχθονα	
> 25% ενδόκλαστες			**ενδοσπαρίτες**	**ενδομικρίτες**	επικρατέστερα αλλόχθονα	**ενδοκλαστοφόροι μικρίτες**	**μικρίτες ή διομικρίτες**	αδιαπόρωτα ψαμμογενή πετρώματα
< 25% ενδοκλάστες	> 25% ωόλιθοι		**ωοσπαρίτες**	**ωομικρίτες**		**ωολιθοφόροι μικρίτες**		
	< 25% ωόλιθοι ογκομετρική σχέση: βιοκλάστες / σφαιρίδια	>3:1	**βιοσπαρίτες**	**βιομικρίτες**		**βιοκλαστοφόροι μικρίτες**		
		1:3-3:1	**βιοσφαιριδιο-σπαρίτες**	**βιοσφαιριδιο-μικρίτες**		**σφαιριδιοφόροι μικρίτες**		**βιολίθιτες**
		>1:3	**σφαιριδιο-σπαρίτες**	**σφαιριδιο-μικρίτες**				

Εικόνα 1.3: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Folk, 1959) [1.5]

Ευδιάκριτος αποθετικός ιστός					Αδιάκριτος αποθετικός ιστός
Αρχικά συστατικά μη συνδεδεμένα μεταξύ τους				αρχικά συστατικά συνδεδεμένα μεταξύ τους	υποδιαιρούνται ανάλογα με το φυσικό ιστό ή το βαθμό διαγένεσης
Στηρίζονται με πηλό		Στηρίζονται με κόκκους			
<10% αλλόχθονα	>10% αλλόχθονα	<10% πηλός	πηλός ≈ 0		
Πηλόλιθοι (Mudstones)	**Βακόλιθοι (Wackestones)**	**Σωρόλιθοι (Pack-stones)**	**Κοκκόλιθοι (Grain-stones)**	**Στερεόλιθοι (Boundstones)**	**Ανθρακικά Κρυσταλλικά Πετρώματα**

Εικόνα 1.4: Η ταξινόμηση των ανθρακικών (Dunham, 1962) [1.5]

1.2 Ανθρακικά ορυκτά

1.2.1 Γενικά

Τα ανθρακικά ορυκτά σχηματίζονται τόσο μέσω ενδογενών όσο και εξωγενών διεργασιών. Ο κύριος όγκος των ανθρακικών ορυκτών του ασβεστίου είναι ιζηματογενούς, ή οργανογενούς προελεύσης, ενώ οι μεταμορφικές διεργασίες σχετίζονται με το σχηματισμό του ασβεστίτη και του δολομίτη σε μάρμαρο. Οι υδροθερμικές μεταβολές που υφίστανται τα μεταμορφικά ανθρακικά στρώματα μπορούν να συνδεθούν με το σχηματισμό των κοιτασμάτων μαγνησίτη και σιδηρίτη. Τα ανθρακικά των αλκαλικών γαιών και των μεταβατικών μετάλλων, έχουν βασικά μια υδροθερμική προέλευση και επιπρόσθετα απαντώνται συχνά σε κοιτάσματα SKarn. Το ανθρακικό νάτριο και άλλα υδατοδιαλυτά ανθρακικά έχουν λιμνο-ιζηματογενή προέλευση. Πολλά ορυκτά σχηματίζονται στη ζώνη οξείδωσης των σουλφιδικών κοιτασμάτων (μαλαχίτης, αζουρίτης, σμιθσωνίτης, κερουσίτης), στο φλοιό γήρανσης των υπερβασικών πετρωμάτων (μαγνησίτης), στα καρστικά σπήλαια και τις ορυκτές πηγές (αραγωνίτης, ασβεστίτης) [1.4].

Τα ορυκτά των ανθρακικών αντιπροσωπεύουν άλατα του ανθρακικού οξέος, στα οποία η λειτουργία των κατιόντων μοιράζεται μεταξύ των ιόντων Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, ουρανίου και μετάλλων αλκαλικών και σπάνιων γαιών. Μερικά από τα λιγότερο κοινά είδη είναι ενυδατωμένα, περιέχουν ιόντα υδροξυλίου, ή αλογόνου, ή αποτελούν ενώσεις με θειϊκές, φωσφορικές ή πυριτικές ρίζες. Τα σημαντικότερα άνυδρα ανθρακικά κατατάσσονται σε τρεις κύριες ομάδες με βάση την ατομική τους δομή: την ομάδα του ασβεστίτη, την ομάδα του δολομίτη και την ομάδα του αραγωνίτη. Άλλα ανθρακικά ορυκτά όπως ο Σιδιρήτης ($FeCO_3$), ο Ανκερίτης ($Ca_2MgFe(CO_3)$) και ο Μαγνησίτης ($MgCO_3$), συναντώνται σε μικρές ποσότητες. Λόγω των παρόμοιων φυσικών ιδιοτήτων τα ανθρακικά ορυκτά είναι δύσκολο να διακριθούν το ένα από το άλλο [1.4]. Το ειδικό βάρος, το χρώμα, η κρυσταλλική δομή και άλλες φυσικές ιδιότητες βοηθούν στο διαχωρισμό τους (Πίν.1.3).

Η βασική δομική μονάδα είναι το ανθρακικό ιόν $(CO_3)^{2-}$, έχει επίπεδη διευθέτηση, με το άτομο άνθρακα στο κέντρο και τα άτομα οξυγόνου στις κορυφές ενός

ισόπλευρου τριγώνου. Το μήκος του δεσμού C-O είναι της τάξης των 1,28$\pm$0,02Å και η γωνία του δεσμού O-C-O πλησίον της ιδανικής τιμής των 120°$\pm$2. Τα ανιοντικά συμπλέγματα $(CO_3)^{2-}$ των ανθρακικών ορυκτών είναι ισχυρά συνδεδεμένες μονάδες και δεν μοιράζονται οξυγόνα μεταξύ τους [1.4]. Λόγω της ομοιότητας του φορτίου και της ιοντικής ακτίνας των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} και της δομής του πλέγματος του ασβεστίτη το Mg^{2+} μπορεί να αντικαθιστά το Ca^{2+} στον ασβεστίτη. Ο πιο σωστός τύπος του ασβεστίτη είναι $(Ca_{1-x}Mg_{\chi})CO_3$ όπου x είναι της τάξης 0,01-0,25 και δεν ξεπερνά το 0,4. Οι ασβεστίτες αυτοί με περισσότερο από 5% $MgCO_3$ είναι ασβεστίτες με υψηλό περιεχόμενο Mg. Το περιεχόμενο Mg ορισμένων οργανικών σκληρών τμημάτων φαίνεται να σχετίζεται με τη θερμοκρασία, με μεγαλύτερα ποσά Mg σε θερμά νερά. Μικρά ποσοστά Fe^{2+} (λίγες χιλιάδες ppm) μπορεί επίσης να αντικαθιστούν το Ca^{2+} και να δίδουν γένεση στους σιδηρούχους ασβεστίτες σε συνθήκες χαμηλού Eh. Η αντικατάσταση ποσοστού Ca^{2+} από Mn^{4+} κάνει τον ασβεστίτη να εκπέμπει ακτινοβολία μετά από βομβαρδισμό καθοδικών ακτίνων [1.15].

Το ανθρακικό ασβέστιο εμφανίζεται με τη μορφή των δύο πολύμορφων ορυκτών ασβεστίτη και αραγωνίτη. Και τα δύο είναι δυνατόν να σχηματίζονται ως ανόργανα ιζήματα, ή ως βιολογικά εκκρίματα στα σκληρά μέρη πολυάριθμων οργανισμών. Ο βατερίτης σπανίζει και μπορεί να δημιουργηθεί τεχνητά. Ο αραγωνίτης δεν είναι σταθερός σε επιφανειακές γήϊνες συνθήκες, επειδή παρουσιάζει ισορροπία υψηλής πίεσης. Το πλέγμα του αραγωνίτη δεν μπορεί να δεχθεί Mg^{2+}, όταν είναι φάση ανόργανης καθίζησης, αν και ορισμένοι σκελετικοί αραγωνίτες σε κοράλλια περιέχουν περίπου 0,001% Mg^{2+}. Το Sr^{2+} μπορεί να γίνει δεκτό στο πλέγμα του αραγωνίτη σε ποσοστό περίπου 1%. Ο αραγωνίτης κρυσταλλώνεται συνήθως σε ινώδη μορφή, ενώ ο ασβεστίτης μπορεί να είναι ινώδης ρομβοειδής μορφολογικά. Ο αραγωνίτης σχηματίζει βελόνες με τετραγωνικές απολήξεις ενώ ο πλούσιος σε Mg ασβεστίτης σχηματίζει οξύλικτες βελόνες. Το διπλό ανθρακικό άλας, ο δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$, είναι κυρίως ένα διαγενετικό ορυκτό. Δισθενής σίδηρος μπορεί να αντικαθιστά το Mg^{2+} στη σειρά του στερεού διαλύματος δολομίτη-ανκερίτη $(CaMg_{0.75}Fe_{0.25})(CO_3)_2$.Το πλέγμα του δολομίτη είναι υψηλής τάξης με εναλλασσόμενα στρώματα ομάδων κατιόντων και CO_3^{2-} στα οποία τα κατιοντικά στρώματα είναι εναλλάξ, στρώματα Ca^{2+} και Mg^{2+}.Σύγχρονες ανθρακικές αποθέσεις ρηχού νερού σε υποτροπικές και τροπικές περιοχές αποτελούνται κυρίως από αραγωνίτη και ασβεστίτη με υψηλό περιεχόμενο Mg, ενώ τα ανθρακικά εύκρατων κλιμάτων περιέχουν κυρίως ασβεστίτη [1.15].

Το χρώμα των ανθρακικών ορυκτών συνδέεται βασικά με τα χρωμοφόρα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης όπως Cu^{2+} πράσινο, ανοικτό μπλε ή μπλε, το Co^{2+} απόχρωση του βυσσινί και το Mn^{2+} ροζ χρώμα. Η κιτρινωπή-καφέ ή καφέ απόχρωση του σιδηρίτη $FeCO_3$, συνδέεται με τη μερική οξείδωση του σιδήρου. Η ποικιλία των χρωμάτων στον ασβεστίτη και τα άλλα ανθρακικά ορυκτά, τα οποία είναι άχρωμα στην καθαρή μορφή τους, εξαρτάται, επίσης, από τις εκπεμπόμενες ατέλειες των κέντρων του χρώματος (μπλε, ροζ, κιτρινωπό-καφέ, κ.ά.) ή είναι αλλοχρωματικής φύσης. Το σκούρο μπλε και το μαύρο χρώμα του ασβεστίτη στο μάρμαρο συνδέεται με τις προσμίξεις της ανθρακοποιημένης πίσσας. Το πράσινο χρώμα σχετίζεται με τις μικροεγκλείσεις χλωρίτη και ακτινόλιθου, ενώ η κόκκινη ποικιλία μπορεί να συσχετιστεί με τον αιματίτη. Τα ανθρακικά ορυκτά των αλκαλικών γαιών τείνουν να

φωσφορίζουν στο υπεριώδες φως. Τα περισσότερα από τα ανθρακικά ορυκτά έχουν μια υαλώδη λάμψη στις ακμές και τις έδρες του σχισμού. Μια εντονότερη λάμψη (μέχρι την αδαμαντίνη) εμφανίζεται στα ανθρακικά ορυκτά με Fe και Pb, όπως ο σιδηρίτης και ο κερουσίτης [1.4].

Πίνακας 1.3: Φυσικές ιδιότητες μερικών κοινών ανθρακικών ορυκτών [1.17]

Ανθρακικά Ορυκτά Σύστημα	Λάμψη	Σχισμός	Σκληρ.	Ειδ. Βαρ.	Χρώμα
Ασβεστίτης $CaCO_3$ Τριγωνικό	Υαλώδης, αλαμπής	$(10\bar{1}1)$ τέλειος	3	2,7	Άχρωμο, λευκό. Επίσης κόκκινο τεφρό, κίτρινο, καστανό, μαύρο
Δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$ Τριγωνικό	Υαλώδης, μαργαριταρώδης	$(10\bar{1}1)$ τέλειος	3,5-4	2,85	Αποχρώσεις του ρόδινου, σαρκόχρωμου. Επίσης άχρωμο, λευκό τεφρό, πρασινωπό, κιτρινοκαστάνινο
Αραγωνίτης $CaCO_3$ Ρομβικό	Υαλώδης, στεατώδης	(010) καλός (110)ασθενής	3,5-4	2,9-3,0	Άχρωμο, λευκό, κίτρινο. Επίσης τεφρό, μαύρο, ιώδες, ρόδινο
Κερουσίτης $PbCO_3$ Ρομβικό	Αδαμαντοειδής, μεταξώδης	(110) καλός	3-3,5	6,4-6,6	Άχρωμο, λευκό, τεφρό
Σιδηρίτης $FeCO_3$ Τριγωνικό	Υαλώδης, αδαμαντώδης	$(10\bar{1}1)$ τέλειος	3,5-4,5	3,7-4,0	Ανοιχτό μέχρι σκούρο καστανό, τεφρό, τεφροκίτρινο
Ανκερίτης $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ Τριγωνικό	Υαλώδης, μαργαριταρώδης	$(10\bar{1}1)$ τέλειος	3,5-4	2,58	Καστανωπός
Μαγνησίτης $MgCO_3$ Τριγωνικό	Υαλώδης, αλαμπής	$(10\bar{1}1)$ τέλειος	3,5-5	2,9-3,1	Λευκό, τεφρόλευκο, υποκίτρινο μέχρι καστανό
Σμισθωνίτης $ZnCO_3$ Τριγωνικό	Υαλώδης, μαργαριταρώδη	$(10\bar{1}1)$ τέλειος (σπάνια φαίνεται)	4-4,5	4,3-4,5	Λευκό, τεφρόλευκο, καστανό, κυανοπράσινο, κίτρινο, ρόδινο

Τα αποθέματα των ανθρακικών είναι μεγάλα και ταυτοποιούνται βάση της καθαρότητάς τους, οι προσμίξεις ποικίλουν και καθορίζουν την οικονομική τους εκμευταλλευσιμότητα ανάλογα με το ποσοστό και την σποραδικότητά τους στο πέτρωμα. Ίσως η πιο συνήθης πρόσμιξη των ανθρακικών είναι τα αργιλικά ορυκτά όπως ο καολίνης, ο ιλλίτης, ο χλωρίτης και ο σμετκτίτης. Τα ανθρακικά ορυκτά

χρησιμεύουν ως πολύτιμη οπτική πρώτη ύλη (Iceland spar) και χρησιμοποιούνται ως διακοσμητικά και ημιπολύτιμα πετρώματα (μάρμαρο όνυχας, μαλαχίτης, αζουρίτης). Ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης, εξαιτίας του ανοικτού τους χρώματος τους, μπορούν να λειτουργήσουν ως ένα αξιόπιστο διερευνητικό χαρακτηριστικό των μεταλλευμάτων χαλκού και χρησιμοποιούνται επίσης και στην παραγωγή των βαφών.

Σημαντικό παράγοντα ταυτοποίησης των ανθρακικών ορυκτών αποτελεί και ο ρυθμός διαλυτοποίησης τους με αραιά ή πυκνά διαλύματα οξέων π.χ. HCl (με ταυτόχρονη έκλυση CO_2).

Κατά τη διάβρωση και αποσάθρωση των διαφόρων ειδών πετρωμάτων έχει μεγάλη σημασία η αντίδραση με κατιόντα υδρογόνου τα οποία, ως δραστικά έχουν την ικανότητα να «σπάνε» χημικούς δεσμούς που υπάρχουν στο πέτρωμα, γεγονός που οδηγεί στην μεταφορά χημικών στοιχείων από το στερεό υλικό στο νερό (ή γενικά στο υδατικό διάλυμα) καθώς και στην ανάλογη αποκόλληση και απομάκρυνση των θραυσμάτων του πετρώματος.

Ο ασβεστίτης είναι περισσότερο διαλυτός από τον δολομίτη. Το γενικευμένο σχήμα της διαλυτοποίησης των ανθρακικών πετρωμάτων που περιέχουν $CaCO_3$, υπό την μορφή ασβεστίτη, είναι το εξής:

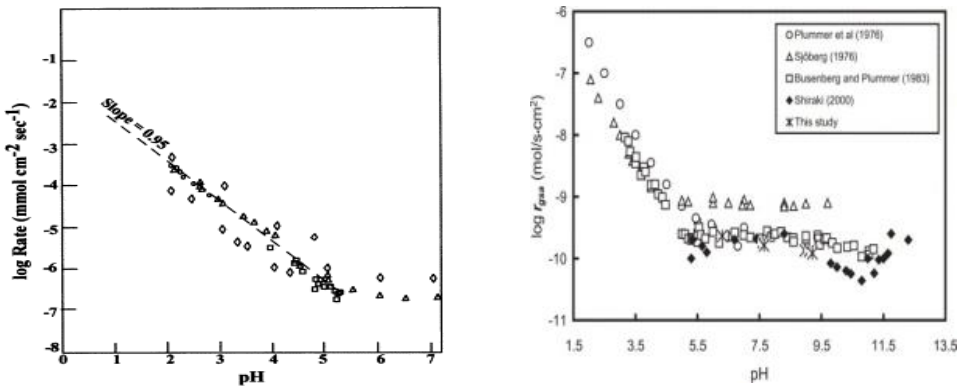
$$\mathbf{H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3} \qquad \mathbf{(1.3)}$$

$$\mathbf{CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3} \qquad \mathbf{(1.4)}$$

ή

$$\mathbf{CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3} \qquad \mathbf{(1.5)}$$

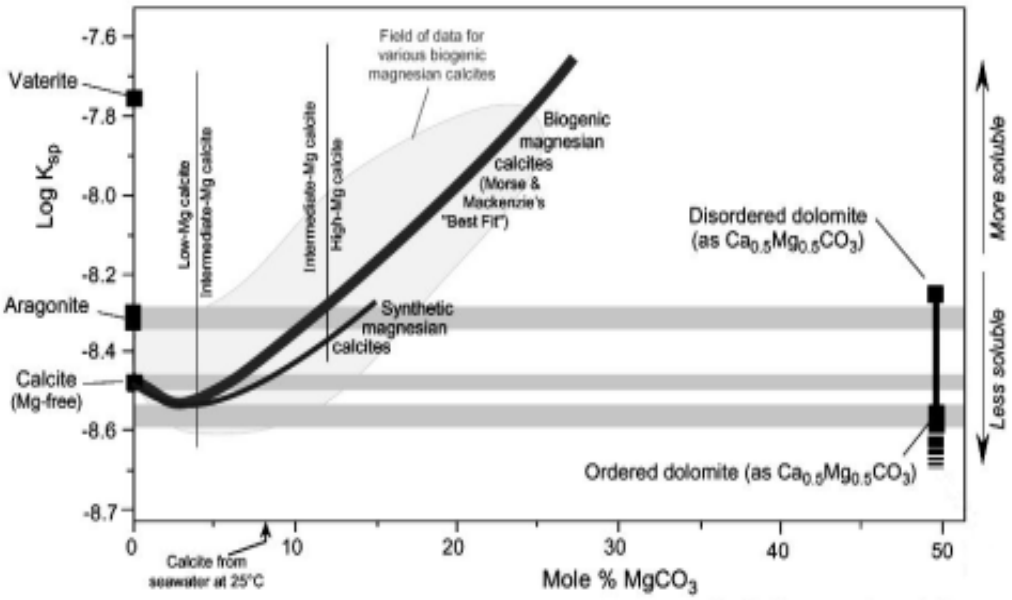
Οι παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται ως βάση για να υπολογιστεί «μακροσκοπικά» παλαιότερα και πρόσφατα «μικροσκοπικά», με μεγαλύτερη ακρίβεια σε νανοκλίμακα (Μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM), ο ρυθμός διαλυτοποίησης (R, σε mmol ή mol/cm^2/s) του ασβεστίτη που εξαρτάται βέβαια από το pH (Εικ.1.5).



Εικόνα 1.5:Ρυθμός διαλυτοποίησης (R) του ασβεστίτη [1.19]

Ουσιαστικά, εάν είναι γνωστή η παράμετρος R (δηλ. το –logR) είναι δυνατό να υπολογισθεί ο χρόνος (σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και pH), η ποσότητα ορυκτού η οποία θα διαλυθεί πλήρως. Κόκκος ασβεστίτη με διάμετρο 1 mm χρειάζεται μόλις 150 ημέρες για να διαλυθεί πλήρως σε υδατικό διάλυμα με pH=5, και αυτό

αποδεικνύει την πολύ μεγάλη ευδιαλυτότητα και ευπάθεια σε διάβρωση και αποσάθρωση των ασβεστόλιθων και μαρμάρων.



Εικόνα 1.6: Γινόμενα διαλυτότητας (K_{sp}) του τυπικού ασβεστίτη (χωρίς Mg), διαφόρων Mg-ασβεστιτών, του αραγωνίτη, του βατερίτη, και δολομιτών [1.22]

Το K_{sp} προκύπτει από την χημική μελέτη ενός στερεού δυσδιάλυτου άλατος (π.χ. ανθρακικού) και της ελάχιστης ποσότητας αυτού που διαλύεται στο ύδωρ η οποία βρίσκεται στο διάλυμα υπό μορφή διαλελυμένων ιόντων σε ισορροπία με το στερεό. Η τιμή του K_{sp} εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και επειδή εμφανίζεται σε εκθετική μορφή δίνεται συνήθως ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος (-log K_{sp}). Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή -log K_{sp}, τόσο πιο δυσδιάλυτο είναι το άλας και κατ' επέκταση το ανάλογο ορυκτό. Έτσι, τα κοινά ανθρακικά ορυκτά έχουν τιμές μεταξύ 7,4 και 43,7 (Πίν.1.4) ενώ για παράδειγμα τα φωσφορικά ορυκτά είναι πάρα πολύ δυσδιάλυτα με τιμές από 15,6 έως και 84,4. Αυτό που θα πρέπει να τονισθεί είναι ότι ακόμη και τα δύο κοινά πολύμορφα του $CaCO_3$, δηλαδή ο ασβεστίτης και ο αραγωνίτης, διαφέρουν ελαφρώς ως προς το γινόμενο διαλυτότητας με αποτέλεσμα ο αραγωνίτης να είναι σχετικά περισσότερο ευδιάλυτος (-log K_{sp}^{CAL} = 8,48, -log K_{sp}^{ARA} = 8,34).

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης R σχετίζεται με το μέτρο της διαλυτότητας ή και δυσδιαλυτότητας των ορυκτών σε οξέα και γενικά σε υδατικά διαλύματα το οποίο εκφράζεται από τη χημική παράμετρο που ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας. Ακόμη πιο ευδιάλυτη είναι η μετασταθής εξαγωνική μορφή του $CaCO_3$ (βαττερίτης), ενώ είναι γνωστό ότι οι στοιχειακές προσμείξεις στον ασβεστίτη, όπως το Mg^{2+} που αντικαθιστά έως ενός ποσοστού στη δομή το Ca^{2+} (Mg-ασβεστίτης), τροποποιούν ανάλογα το K_{sp} ειδικά στην περίπτωση βιογενών ανθρακικών (Εικ. 1.6). Επίσης ανάλογες τιμές K_{sp} με αυτές του ασβεστίτη και του αραγωνίτη έχουν βρεθεί και για κρυστάλλους δολομίτη ενός εύρους συστάσεων, με αποτέλεσμα να

καρστικοποιούνται και ανάλογα πετρώματα ιζηματογενή και μεταμορφωμένα (δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, δολομίτες, δολομιτικά μάρμαρα) [1.8].

Πίνακας 1.4: Ανθρακικά Ορυκτά _Γινόμενο Διαλυτότητας K_{sp} [1.21]

Χημική Σύσταση	Ορυκτά	Γινόμενο Διαλυτότητας K_{sp}
$MgCO_3$	Μαγνησίτης	$-\log k_{sp}=7{,}4 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-7{,}4}$
$CaCO_3$	Βαττερίτης	$-\log k_{sp}=7{,}91 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-7{,}91}$
$NiCO_3$	Γκασπαΐτης	$-\log k_{sp}=8{,}1 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-8{,}1}$
$CaCO_3$	Αραγωνίτης	$-\log k_{sp}=8{,}34 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-8{,}34}$
$CaCO_3$	Ασβεστίτης	$-\log k_{sp}=8{,}5 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-8{,}5}$
$CuCO_3$		$-\log k_{sp}=9{,}8 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-9{,}8}$
$ZnCO_3$	Σμισθωνίτης	$-\log k_{sp}=10{,}8 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-10{,}8}$
$CdCO_3$	Οταβίττης	$-\log k_{sp}=11{,}3 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-11{,}3}$
$PbCO_3$	Κερουσίτης	$-\log k_{sp}=13{,}1 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-13{,}1}$
$Zn_5(OH)_6(CO_3)$	Υδρο-ψευδαργυρίτης	$-\log k_{sp}=14{,}9 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-14{,}9}$
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Υδρο-κερουσίτης	$-\log k_{sp}=43{,}7 \Leftrightarrow k_{sp}=10^{-43{,}7}$

1.2.2 Ομάδα ασβεστίτη

Τα ορυκτά της ομάδας του ασβεστίτη ακολουθούν τον τύπο ACO_3 όπου A=Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, ή Cd καθώς κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό-εξαγωνικό σύστημα συμμετρίας χώρου $R\bar{3}c$ με μερική αντικατάσταση κατιόντων μεταξύ του διαλύματος και του στερεού [1.6].

Πίνακας 1.5: Ορυκτά Καλσιτικού τύπου [1.6]

Όνομα	Τύπος	Ειδικό βάρος	Διαστάσεις κυψελίδας (Å)	
			a	c
Ασβεστίτης	$CaCO_3$	2,71	4,989	17,061
Μαγνησίτης	$MgCO_3$	3,00	4,632	15,012
Σιδηρίτης	$FeCO_3$	3,94	4,691	15,379
Ροδοχρωσίτης	$MnCO_3$	3,72	4,768	15,635
Σφαιροκοβαλτίτης	$CoCO_3$	4,21	4,658	14,958
Σμιθσωνίτης	$ZnCO_3$	4,43	4,652	15,025
Οταβίτης	$CdCO_3$	4,96	4,923	16,787
Γκασπαΐτης	$NiCO_3$	4,39	4,608	14,805

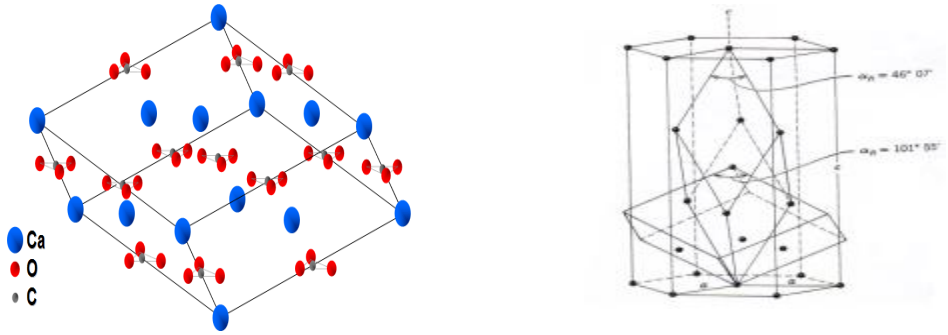
Όσο αφορά στη στερεοχημική δομή του ορυκτού τα άτομα Ca βρίσκονται στις κορυφές ενός ενδοκεντρωμένου ρομβόεδρου (Εικ.1.7). Τα CO_3^{2-} ιόντα είναι τοποθετημένα στο μέσο της απόστασης μεταξύ των ατόμων Ca κατά μήκος σειρών παράλληλων στις ρομβοεδρικές ακμές του σχισμού, ενώ μια ομάδα CO_3 βρίσκεται στο κέντρο του ρομβόεδρου. Κατά μήκος του άξονα c εναλλάσσονται στρώματα από άτομα Ca και ομάδες CO_3, ενώ μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων οι ομάδες CO_3 έχουν αντίθετους προσανατολισμούς. Τα ιόντα CO_3 είναι τριγωνικής μορφής επίπεδα παράλληλα στο {0001} και κάθε ομάδα έχει συστραφεί 60° σε σχέση με την επόμενη. Οι ομάδες (CO_3) βρίσκονται σε επίπεδα, σε ορθές γωνίες ως προς τον 3 άξονα πτυχής-(c) και κάθε μια περιβάλλεται από έξι άτομα Ca. Τα ιόντα Ca, σε εναλλασσόμενα επίπεδα, βρίσκονται σε συντονισμό με 6 οξυγόνα των ομάδων (CO_3). Κάθε οξυγόνο είναι συντονισμένο με δύο ιόντα Ca καθώς και με ένα ιόν άνθρακα στο κέντρο της ομάδας (CO_3) [1.4].

Θεωρώντας ότι σ ένα κρυσταλλικό πλέγμα γίνεται μερική αντικατάσταση των ιόντων εντελώς τυχαία από άλλα ομώνυμα ιόντα με τις ίδιες περίπου διαστάσεις και το ίδιο σθένος και η ισορροπία του κρυσταλλικού πλέγματος δεν μεταβάλλεται, τότε χαρακτηρίζουμε το νέο ορυκτό που προκύπτει ισόμορφο. Έτσι για τη σειρά του ασβεστίτη παράδειγμα ισομορφίας αποτελούν τα ορυκτά που παρατίθενται στον (Πίν.1.6)με τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές σταθερές των μελών τους.

Πίνακας 1.6: Σειρά ασβεστίτη [1.18, 1.4]

Ασβεστίτης	**$CaCO_3$**	**Γωνία ρομβόεδρου**	**α = 101^0 55΄**
Ροδοχρωσίτης	**$MnCO_3$**	**Γωνία ρομβόεδρου**	**α = 102^0 50΄**
Σιδηρίτης	**$FeCO_3$**	**Γωνία ρομβόεδρου**	**α = 103^0 45΄**
Σμισθωνίτης	**$ZnCO_3$**	**Γωνία ρομβόεδρου**	**α = 103^0 28΄**
Μαγνησίτης	**$MgCO_3$**	**Γωνία ρομβόεδρου**	**α = 103^0 21,5΄**

Τα μέλη κάθε σειράς έχουν τον ίδιο τύπο πλέγματος με μικρές διαφορές στις διαστάσεις της κυψελίδας και οι συντεταγμένες για τα αντίστοιχα ιόντα είναι σχεδόν οι ίδιες. Οι πίνακες Miller οι οποίοι ταυτοποιούν τις δομές αναφέρονται στο ρομβοεδρικό σχισμό ή το εξαγωνικό κελί με c/a=0,854. Κοινώς διαπιστωμένες ασβεστιτικές δομές κρυστάλλων: οξυνόμενα προς αμβλυνόμενα ρομβόεδρα $\{02\bar{2}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$, $\{05\bar{5}4\}$, $\{03\bar{3}2\}$, μόνα ή σε συνδυασμό; σκαλινόεδρα με $\{21\bar{3}1\}$; πρισματικοί [0001] κρύσταλλοι με $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$; λεπτοί έως παχείς πινακοειδές στο {0001}, πληρωμένοι από ρομβοεδρικές επιφάνειες και ποικιλία σχημάτων από διδυμίες. Τουλάχιστον τέσσερις διδυμίες έχουν καθοριστεί με τη πιο κοινή την $\{01\bar{1}2\}$. Ο ασβεστίτης παρουσιάζει τέλειο ρομβοεδρικό σχισμό (Εικ.1.8), στον οποίο έχουν ορισθεί οι δείκτες $\{10\bar{1}1\}$ [1.6].



(a) **(b)**

Εικόνα 1.7: (α) Δομή του ασβεστίτη, $CaCO_3$ (β) Η σχέση της απότομης μοναδιαίας κυψελίδας στο σχισμό ρομβόεδρου, το οποίο είναι εδροκεντρωμένο [1.4, 1.6, 1.18]

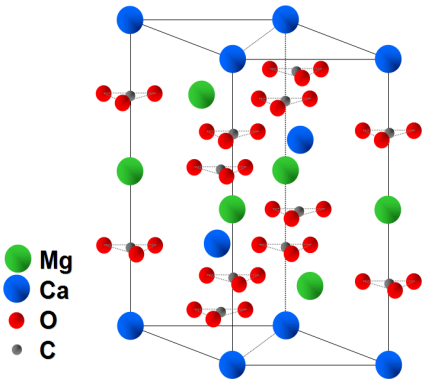
Οι δομικοί αξονικοί λόγοι διαφέρουν από τους μορφολογικούς όπως έδειξε ο προσδιορισμός της δομής μέσω ακτίνων Χ καθόσον το ρομβόεδρο δεν ανταποκρίνεται στην ορθή μοναδιαία κυψελίδα και η απλούστερη μοναδιαία κυψελίδα είναι ένα αρκετά πιο απότομο ρομβόεδρο. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι ο ακτινικός λόγος του Ca:O (=0,714) στο $CaCO_3$ είναι τόσο κοντά στην οριακή τιμή μεταξύ των αριθμών συναρμογής 6 και 8 (=0,732), ώστε το $CaCO_3$ μπορεί να απαντάται σε δύο δομικούς τύπους: τον ασβεστίτη με αριθμό συναρμογής 6 του Ca με το O και τον αραγωνίτη με 9 του Ca με το O [1.4].

Εικόνα 1.8: Ασβεστίτης με χαρακτηριστικό ρομβοεδρικό σχισμό

1.2.3 Ομάδα δολομίτη

Τα ορυκτά της ομάδας αυτής έχουν την ίδια δομή με την ομάδα του ασβεστίτη. Ακολουθούν τον τύπο $AB(CO_3)_2$, όπου A=Ca, B=Mg, (Fe^{2+}, Mg), Mn^{2+}, Zn καθώς κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα και συμμετρίας χώρου $R\bar{3}$ [1.6]. Η μορφή του είναι ρομβοεδρική και λιγότερο πρισματική και πινακοειδής (Εικ.1.9). Οι έδρες του ρομβόεδρου είναι συχνά κυρτές και μάλιστα σε μερικές περιπτώσεις τόσο πολύ που οι κρύσταλλοι παίρνουν σαμαροειδές σχήμα. Τα $(CO_3)^{2-}$ ιόντα είναι επίπεδα κατακόρυφα στον c άξονα και εναλλάσσονται με επίπεδα κατιόντων ακολουθώντας τη διαστρωμάτωση:

A-(CO_3)-B-(CO_3)-A-(CO_3)-B-(CO_3)…



Εικόνα 1.9: Δομή του δολομίτη [1.23]

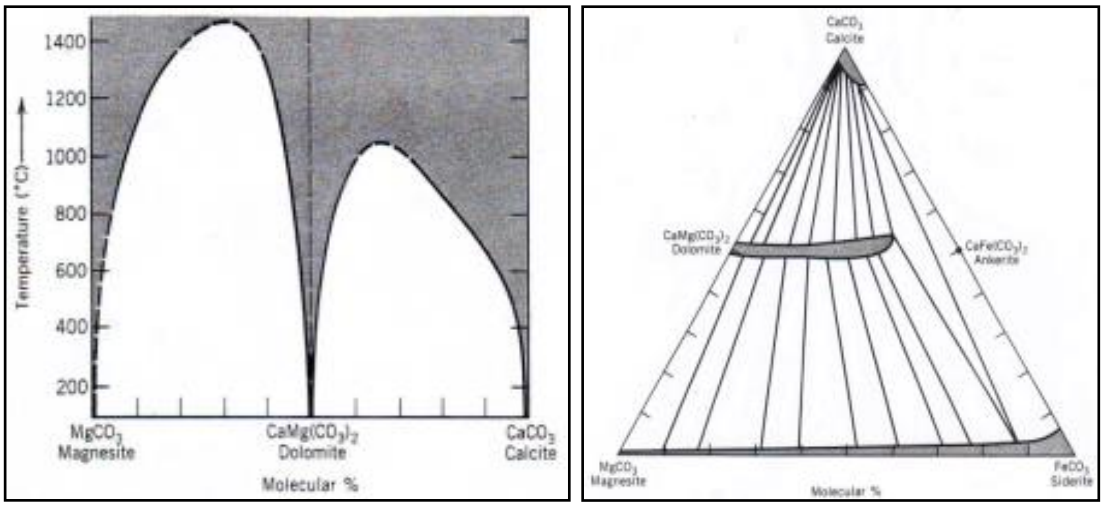
Κοινό ρομβόεδρα $\{10\bar{1}1\}$, ή $\{40\bar{4}1\}$ επικρατέστερο, κοινή διδυμία {0001}, χρώμα συνήθως ανοικτό ρόδινο, σαρκόχρωμο καθώς άχρωμο, λευκό, τεφρό, υποπράσινο, κιτρινοκαστάνινο μέχρι καστανό με αύξηση του σιδήρου [1.6]. Ο Fe^{2+} βρίσκεται συνήθως σε αντικατάσταση του μαγνησίου και όταν το ποσοστό υπερβεί εκείνο του μαγνησίου τότε το ορυκτό ονομάζεται ανκερίτης και είναι καστανωπός ως προς το χρώμα. Μικρά ποσοστά μαγγανίου, κοβαλτίου και ψευδαργύρου βρίσκονται στους περισσότερους δολομίτες.

Οι ποσότητες του ασβεστίου και του μαγνησίου στα περισσότερα δείγματα είναι ίσες, αλλά περιστασιακά το ένα μέταλλο έχει μεγαλύτερη παρουσία από το άλλο. Μεταμορφωμένοι δολομίτες διασπώνται πολλές φορές σε ασβεστίτη και περίκλαστο (MgO). Δολομίτες ακόμη μπορούν να συνδυαστούν με διοξείδιο του πυριτίου και να δώσουν ασβεστομαγνησιοπυριτικά ορυκτά όπως διοψίδιο

($CaMg(Si_2O_6)$). Έχουν μια ευρεία και εκτενή παρουσία στα ιζηματογενή στρώματα και τα μεταμορφωμένα ανθρακικά πετρώματα.

Πίνακας 1.7: Δολομιτικού τύπου ορυκτά [1.6]

Όνομα	Τύπος	Ειδικό βάρος	Διαστάσεις κυψελίδας (Å)		Δείκτες διάθλασης	
			a	c	ω	ε
Δολομίτης	$CaMg(CO_3)_2$	2,85	4,807	16,003	1,679	1,500
Ανκερίτης	$Ca(Fe^{2+},Mg,Mn^{2+})(CO_3)_2$	3,01	4,811-4,831	16,042-16,166	1,690-1,750	1,510-1,548
Kutnohorite	$Ca(Mn^{2+},Mg,Fe^{2+})(CO_3)_2$	3,12	4,873	16,349	1,727	1,535
Minrecordite	$CaZn(CO_3)_2$	3,45	4,818	16,029	1,750	1,550

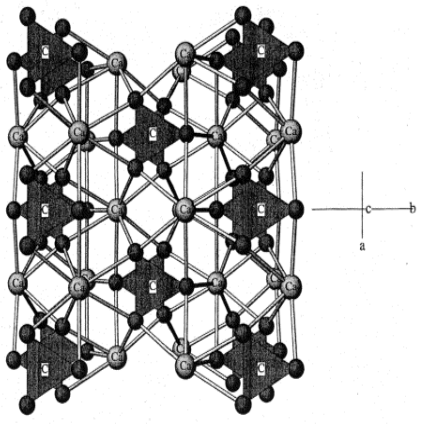


Εικόνα 1.10: (α) $CaCO_3$-$MgCO_3$ σύστημα σε πίεση CO_2 επαρκή ώστε να αποτρέψει την αποσύνθεση των ανθρακικών. Η κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει την ιδανική σύσταση του δολομίτη. Τα στερεά διαλύματα παρουσιάζονται μέσω σκίασης. (β) Τα ανθρακικά ορυκτά και η έκταση των στερεών διαλυμάτων τους στο σύστημα CaO-MgO-FeO-CO_2. Οι γραμμές συνδέουν τα συνήθη συνυπάρχοντα ανθρακικά είδη [1.24, 1.4]

Στη δολομιτική δομή, ειδικότερα στις χαμηλές θερμοκρασίες, καθένα από τα δύο δισθενή κατιόντα καταλαμβάνει μια δομικά διακριτή θέση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (άνω των 700°C), ο δολομίτης παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις από τη σύσταση με Ca:Mg=1:1, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.10. Σε θερμοκρασίες άνω των 1000-1100°C περίπου, ένα πλήρες στερεό διάλυμα σχηματίζεται μεταξύ του ασβεστίτη και δολομίτη αλλά όχι μεταξύ του δολομίτη και του μαγνησίτη. Οι συστάσεις των συνυπαρχόντων δολομίτη και ασβεστίτη έχουν χρησιμοποιηθεί για εκτίμηση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης των πετρωμάτων που περιέχουν και τα δύο ανθρακικά, χρησιμοποιώντας τη θερμοκρασιακή κλίμακα της Εικόνας 1.10 [1.24, 1.4].

1.2.4 Ομάδα αραγωνίτη

Τα ορυκτά της ομάδας του αραγωνίτη ακολουθούν τον ίδιο τύπο με την ομάδα του ασβεστίτη ACO_3 όπου, A=Ca, Sr, Ba, Pb, καθώς κρυσταλλώνονται στο ρομβικό/ορθορομβικό σύστημα.



Εικόνα 1.11: Δομή αραγωνίτη [1.6]

Στην αραγωνιτική δομή οι ομάδες (CO_3), όπως και στον ασβεστίτη, είναι τοποθετημένες κάθετα στον άξονα c, αλλά σε δύο δομικά επίπεδα, με τις τριγωνικές ομάδες (CO_3) του ενός επιπέδου να στρέφονται προς αντίθετες κατευθύνσεις σε σχέση με αυτές του άλλου επιπέδου. Κάθε ομάδα (CO_3) τοποθετείται μεταξύ έξι ατόμων Ca, αλλά διευθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε άτομο O να συνδέεται με τρία άτομα Ca, ενώ στον ασβεστίτη κάθε άτομο O συνδέεται με δύο άτομα Ca. Κάθε άτομο Ca περιβάλλεται από εννιά συντονισμένα άτομα οξυγόνου. Η μορφή τους είναι πρισματική, βελονοειδής χρώμα άχρωμο, λευκό έως υποκίτρινο, συχνή διδυμία (110).

Ο αραγωνίτης είναι υψηλής πίεσης μορφή του $CaCO_3$, ασταθής σε σχέση με τον ασβεστίτη και είναι λιγότερο συνήθης. Σε αντίθεση με την καλσιτικού τύπου δομή, τα άτομα ασβεστίου στην αραγωνιτικού τύπου δομή έχουν μια αλληλουχία δύο στρωμάτων παράλληλη στον προσανατολισμό {001} αντί της αλληλουχίας τριών στρωμάτων[1.6].

Πίνακας 1.8: Αραγωνιτικού τύπου ανθρακικά ορυκτά [1.6]

Όνομα	Τύπος	Ειδικό βάρος	Διαστάσεις κυψελίδας (Å)			Δείκτες διάθλασης		
			a	b	c	α	β	γ
Αραγωνίτης	**$CaCO_3$**	**2,95**	**4,960**	**7,964**	**5,738**	**1,531**	**1,681**	**1,684**
Στροντιανίτης	**$SrCO_3$**	**3,7**	**5,090**	**8,358**	**5,997**	**1,517**	**1,661**	**1,667**
Βιθερίτης	**$BaCO_3$**	**4,3**	**5,312**	**8,896**	**6,428**	**1,529**	**1,676**	**1,677**
Κερουσίτης	**$PbCO_3$**	**6,55**	**5,180**	**8,492**	**6,134**	**1,803**	**2,074**	**2,076**

1.3 Πετρογραφικοί τύποι ανθρακικών ιζημάτων

1.3.1 Ασβεστόλιθοι

Το χρώμα τους είναι συνήθως τεφρό, εμφανίζονται όμως ποικίλα και με άλλα χρώματα. Περιέχουν τουλάχιστον 95% ασβεστίτη και σε μικρές αναλογίες είναι ο δολομίτης, ο χαλαζίας ή ο χαλκηδόνιος, οι άστριοι, τα αργιλικά ορυκτά, ο σιδηρίτης και ο σιδηροπυρίτης. Σχηματίζονται από οργανικές ή ανόργανες διεργασίες και μπορεί να είναι χημικοί ή βιογενείς, κλαστικοί, κρυσταλλικοί ή ανακρυσταλλωμένοι. Αρκετοί είναι σε υψηλό βαθμό απολιθωματοφόροι. Ο χαλαζίας (SiO_2) είναι ένα άλλο σύνηθες ορυκτό που βρίσκεται πολύ συχνά στα ανθρακικά ορυκτά και μπορεί να είναι διάχυτος σε κόκκους μέσα στο πέτρωμα ή συγκεντρωμένο σε σφαιρίδια, φακούς, ή σε στρώσεις. Δενδροειδής ασβεστόλιθοι μπορεί να περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό χαλαζία ιλύος και άμμου. Τέλος, η οργανική ύλη είναι ένα σημαντικό συστατικό των ασβεστόλιθων και των δολομιτών και προσδίδουν συνήθως στο πέτρωμα ένα καφέ ή μαύρο χρώμα.

Όλες οι πρόσφατες εμφανίσεις ασβεστολιθικών πετρωμάτων στερούνται σχεδόν κλαστικών πυριτικών κόκκων. Τα ανθρακικά θραύσματα είναι πολύ μαλακά, εκτρίβονται σχηματίζοντας σκόνη και διαλύονται τελείως, αν υπάρχει χαλαζίας σε σημαντικά ποσά. Επίσης, επειδή τα περισσότερα ανθρακικά θραύσματα είναι άμεσα ή έμμεσα το αποτέλεσμα οργανικών διεργασιών, η εισροή κλαστικών πυριτικών υλικών περιορίζει δραστικά την οργανική παραγωγή και έτσι ελαττώνει το βαθμό σχηματισμού ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Ο ασβεστόλιθος κατηγοριοποιείται ανάλογα με το περιεχόμενό τον σε $MgCO_3$ σε:

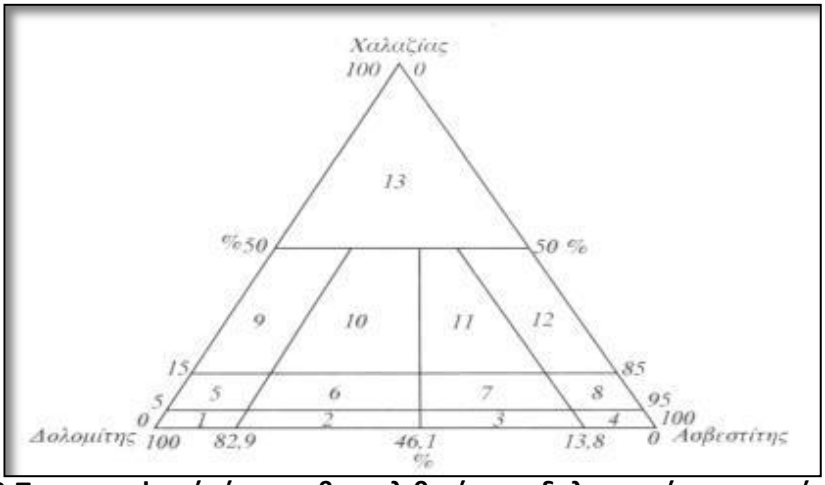
- υψηλού Ca-ασβεστόλιθος (με <5% $MgCO_3$)
- Mg-ασβεστόλιθος (με 5-35% $MgCO_3$)
- δολομιτικός ασβεστόλιθος (με 35-45% $MgCO_3$)

Πίνακας 1.9:Μέση τιμή στις χημικές συστάσεις των ασβεστόλιθων (Mason 1966)

	Παγκόσμιος Μ.Ο ασβεστολίθων[1] (%)	Μ.Ο Ελληνικών ασβεστόλιθων, δολομιτών και μαρμάρων[2] (%)
SiO_2	5,19	0,87
TiO_2	0,06	δ.α[3]
Al_2O_3	0,81	0,30
Fe_2O_3	0,54	0,23
MnO	0,11	0,02
MgO	7,89	4,77
CaO	42,57	50,02
Na_2O	0,05	0,06
K_2O	0,33	0,05
P_2O_5	0,04	δ.α[3]
L.o.I[4].	42,36	43,62
Σύνολο	99,95	99,94

[1] MASON & MOORE (1982),
[2] Η.Ε.Ρ.Ο.(1997)
[3] Δεν αναλύθηκε
[4] Απώλεια πύρωσης

Στη φύση βρίσκονται πολλοί τύποι ασβεστολιθικών ή δολομιτικών πετρωμάτων που ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε SiO_2 (χαλαζία ή χαλκηδόνιο), δολομίτη και ασβεστίτη διαχωρίζονται διαφορετικά (Εικ.1.12) [1.5]. Έχουν ειδικό βάρος περίπου 2,7 και σκληρότητα 3 ενώ η αντοχή τους στη θλίψη κυμαίνεται από 200-2.000 kg/cm^2 ανάλογα με τις προσμίξεις σε άργιλο ή άλλα συστατικά. Το πορώδες, η διαπερατότητα και η ευκολία αντίδρασης των ανθρακικών ορυκτών, επιτρέπουν ώστε τα ασβεστολιθικά πετρώματα να χρησιμεύουν ως τόποι συγκέντρωσης διαφόρων μεταλλευμάτων καθώς επίσης αποτελούν δεξαμενές συγκέντρωσης υπεδάφιων νερών. Είναι πολύ σπουδαίοι από οικονομική άποψη, επειδή οι πόροι τους αποτελούν χώρους συγκέντρωσης πετρελαίων και φυσικών αερίων. Περίπου το 50% των παγκόσμιων αποθεμάτων υδρογονανθράκων βρίσκονται μέσα σε ασβεστολιθικά πετρώματα [1.5].



Εικόνα 1.12:Πετρογραφικοί τύποι ασβεστολιθικών και δολομιτικών πετρωμάτων (Harben 2002) [1.5]
1=Δολομίτης, 2=Ασβεστιτικός δολομίτης, 3=Μαγνησιούχος ασβεστόλιθος 4= ασβεστόλιθος, 5=Δολομίτης πού περιέχει 5-15% SiO_2, 6=Ασβεστιτικός δολομίτης πού περιέχει 5-15% SiO_2, 7=Μαγνησιούχος ασβεστόλιθος πού περιέχει 5-15% SiO_2, 8=Ασβεστόλιθος πού περιέχει 5-15% SiO_2, 9=Πυριτιούχος δολομίτης (15-50% SiO_2), 10=Πυριτιούχος ασβεστιτικός δολομίτης (15-50% SiO_2), 11—Πυριτιούχος μαγνησιούχος ασβεστόλιθος (15-50% SiO_2), 12=Πυριτιούχος ασβεστόλιθος (15-50% SiO_2), 13=Κερατόλιθοι ή χαλαζίτες

1.3.2 Δολομίτες

Η ιδεώδης σύσταση κατά βάρος του ορυκτού δολομίτη είναι: 21,9%MgO, 30,4%CaO και 47,7%CO_2. Η σύστασή του για κάθε στοιχείο κυμαίνεται από 57%mole Ca και 43%mole Mg μέχρι την ιδανική τιμή 50%mole, εξαιτίας της αντικατάστασης του Ca από το Mg. Είναι δυνατή η ισόμορφη αντικατάσταση των κατιόντων Ca ή Mg από άλλα δισθενή κατιόντα όπως συνήθως Fe^{2+}, μέχρι τη σχέση Mg:Fe >4:1. Όταν Mg:Fe <4:1, τότε ο δολομίτης χαρακτηρίζεται ως ανκερίτης, $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$. Τα μεγαλύτερα ιόντα Ca προκαλούν επέκταση των πλεγματικών διαστάσεων στην κρυσταλλική δομή του δολομίτη και επομένως μετατόπιση στη θέση ορισμένων κορυφών περίθλασης ακτίνων X [1.5].

Έχουν χρώμα τεφρό, μέχρι καστανό και είναι ανθεκτικότεροι στην επίδραση διαλυμάτων οξέων σε σχέση με τους ασβεστόλιθους. Για το λόγο αυτό αντιστέκονται περισσότερο στην καρστική διάβρωση. Δεν παρατηρείται εμφανής

αναβρασμός κατά την επαφή τους με ψυχρά διαλύματα οξέων όπως συμβαίνει στους ασβεστόλιθους [1.5].

Η πλειονότητα των δολομιτών έχει χημική προέλευση, ενώ μερικοί είναι βιογενείς. Μέρος των δολομιτών χημικής προέλευσης έχει σχηματιστεί με τη δολομιτίωση των ασβεστόλιθων. Δολομιτίωση είναι η διεργασία κατά την οποία ο ασβεστόλιθος μετατρέπεται μερικώς ή ολικώς σε δολομίτη με την αντικατάσταση του αρχικού $CaCO_3$ από $MgCO_3$ [1.5].

Εικόνα 1.13:Διδυμία σε κρυστάλλους δολομίτη [1.26]

Η αντικατάσταση γίνεται με την επίδραση νερού που περιέχει μαγνήσιο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

Mg^{++}	**+**	**$2CaCO_3$**	**→**	**$CaMg(CO_3)_2$**	**+**	**Ca^{++}**	**(1.6)**
Μαγνήσιο στο διάλυμα		**ασβεστίτης**		**δολομίτης**		**ασβέστιο στο διάλυμα**	

Η δολομιτίωση μπορεί να συμβεί συγχρόνως ή αμέσως μετά την απόθεση του ασβεστόλιθου, ή κατά τη διάρκεια της λιθοποίησής του. Συνήθως, συνοδεύεται από ανακρυστάλλωση καταστροφή των τυχόν απολιθωμάτων και σμίκρυνση τον όγκου μέχρι 11% τον αρχικού, με παράλληλο σχηματισμό πόρων, κοιλοτήτων και σχισμών. Η αντικατάσταση γίνεται με την επίδραση θαλασσινού ή μετεωρικού νερού που περιέχει μαγνήσιο, καθώς το υδατικό διάλυμα κινείται μέσω του ασβεστόλιθου [1.5]. Οι πιθανές φυσικοχημικές συνθήκες, ικανές να προκαλέσουν το φαινόμενο της δολομιτίωσης σύμφωνα με πειράματα που έγιναν κατά καιρούς, είναι η μεγάλη συγκέντρωση ιόντων Mg, ή η αλκαλική αντίδραση του περιβάλλοντος και το χαμηλό οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Η έκταση και η ταχύτητα της δολομιτίωσης εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων του δολομιτιωμένου ιζήματος (ασβεστόλιθου) κι από την καθαρότητά του. Ο χρόνος αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα του φαινομένου. Παλαιότερα ιζηματογενή στρώματα έχουν υψηλότερο ποσοστό περιεχόμενου δολομίτη στα ανθρακικά τους πετρώματα σε σύγκριση με νεώτερα στρώματα με γενικά παρόμοια γεωλογική σύνθεση [1.4].

Ο ιζηματογενής δολομίτης είναι ένα μετασταθές πέτρωμα, το οποίο κατακρημνίζεται, ή αντικαθιστά νωρίτερα περισσότερο διαλυτές φάσεις αρκετές φορές καθώς προσεγγίζει μια πιο ιδανική στοιχειομετρία. Μια δολομιτική μάζα είναι δυνατόν να σχηματιστεί για πρώτη φορά στην επιφάνεια ή κάτω από την

επιφάνεια και να αποκτήσει ή να χάσει το πορώδες της αρκετές φορές στην ιστορία της ταφής της. Ο δολομίτης μπορεί να αντικατασταθεί από αργότερες πιο σταθερές φάσεις με τέτοιες αντικαταστάσεις να επαναλαμβάνονται αρκετές φορές κατά τη διάρκεια του μεταμορφισμού. Οι δευτερογενείς δολομίτες, ειδικά αυτοί που σχηματίστηκαν διαγενετικά, διαφέρουν από τους πρωτογενείς στο μέγεθος των κόκκων τους (είναι αδρομερέστεροι), απαντώνται κατά μεγάλα στρώματα και στο ακανόνιστο της δολομιτίωσης του ασβεστόλιθου. Είναι αυτονόητο ύστερα από τα παραπάνω, ότι οι δευτερογενείς δολομίτες βρίσκονται στη φύση μαζί με τους ασβεστόλιθους, όπου παρατηρούνται μεταβάσεις από το ένα πέτρωμα στο άλλο, ενώ το διαχωριστικό όριο ανάμεσά τους δεν είναι διακριτό [1.4].

Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τον ορυκτού δολομίτη σ' ένα ασβεστόλιθο έχουμε διαφορετικούς πετρογραφικούς τύπους (Πίν.1.10). Η ηλικία των δολομιτών εκτείνεται από το Προκάμβριο μέχρι το Ολόκαινο. Από αναλύσεις που έχουν γίνει αποδεικνύεται ότι η αναλογία ασβεστίτη/δολομίτη ελαττώνεται από σχεδόν άπειρο στα πετρώματα του Τεταρτογενούς, μέχρι 80:1 στα πετρώματα του Κρητιδικού, μέχρι 3:1 στα πετρώματα των αρχών του Παλαιοζωικού και τέλος μέχρι 1:3 στα πετρώματα του Προκαμβρίου.

Πίνακας 1.10: Πετρογραφικοί τύποι ασβεστόλιθων και δολομιτών [1.5]

ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΔΟΛΟΜΊΤΗΣ (%)
Ασβεστόλιθος	**0-10**
Δολομιτικός ασβεστόλιθος	**10-50**
Αβεστολιθικός δολομίτης	**50-90**
Δολομίτης	**90-100**

Αυτό μπορεί να σημαίνει τη δυνατότητα που έχει ένα ανθρακικό πέτρωμα να δολομιτιώνεται με την πάροδο των χρόνων, ή πιθανότερα μπορεί να σημαίνει μια μεγαλύτερη επικράτηση εκείνων των περιβαλλόντων απόθεσης και διαγένεσης πού ήταν κατάλληλα για το σχηματισμό δολομίτη σε μεγαλύτερη αναλογία από τον ασβεστίτη κατά τους παλαιότερους γεωλογικούς αιώνες [1.5].

1.3.3 Μάρμαρα

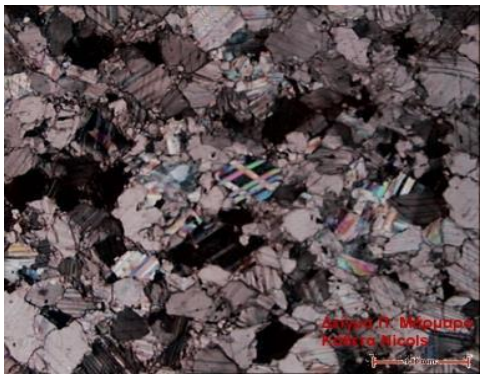
Είναι πετρώματα καθολικής μεταμόρφωσης, ή μεταμόρφωσης επαφής ανθρακικών ιζηματογενών πετρωμάτων (ασβεστόλιθων, δολομιτών). Η λέξη μάρμαρο χρησιμοποιείται με άλλη έννοια από τους επιστήμονες και με άλλη από τους τεχνικούς. Στην τεχνική ως "μάρμαρο" χαρακτηρίζεται κάθε πέτρωμα κοκκώδες, ή στιφρό. Και στις δύο περιπτώσεις αυτά τα πετρώματα μπορούν να κοπούν, να λειανθούν, να στιλβωθούν και να δώσουν πλάκες για επίστρωση και επένδυση. Στην επιστημονική ορολογία μάρμαρο είναι ένα μεταμορφωμένο πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από λεπτό μέχρι αδρόκοκκο ανακρυσταλλωμένο ασβεστίτη ή/και δολομίτη (Εικ.1.15) [1.5].

Ο ιστός του μαρμάρου είναι γρανοβλαστικός χαρακτηριστικό των θερμικά μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Παρουσιάζει ισόμετρη ανάπτυξη των κρυσταλλικών κόκκων των ορυκτών. Τα μάρμαρα χωρίζονται σε λεπτοκοκκώδη, μεσοκοκκώδη και χονροκοκκώδη, όταν οι κόκκοι (κρύσταλλοι) του ασβεστίτη ή του δολομίτη έχουν διαστάσεις αντίστοιχα: d=0,01-0,05 mm, d=0,06-2 mm και d=2-6

mm. Σπάνια υπάρχουν πολύ χονδροκοκκώδη μάρμαρα με d>6 mm. Λεπτοκοκκώδη είναι της Πεντέλης, ενώ πολύ χονδροκοκκώδη είναι το μάρμαρο των Φιλίππων [1.3].

Το κύριο ορυκτολογικό του συστατικό είναι ο ασβεστίτης. Καθώς μπορεί να υπάρχουν και άλλα ορυκτά συστατικά σε διάφορες ποσότητες όπως χαλαζίας, άστριοι, μοσχοβίτης ή σερικίτης, χλωρίτης ,επίδοτο, σερπεντίνης, γραφίτης, αργιλικά ή μεταλλικά ορυκτά, γρανάτης, διοψίδιος, τρεμολίτης κ.ά.

(α)



(β)

Εικόνα 1.14: (α) Μάρμαρο Πεντέλης (β) Μάρμαρο Πεντέλης με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου

Το χρώμα των γνήσιων μαρμάρων είναι συνήθως λευκό ή λευκότεφρο. Όταν το φως ανακλάται ολικά ή διαχέεται πάνω στην επιφάνεια τον μαρμάρου, τότε αυτό παρουσιάζει λευκό χρώμα. Το γαλακτώδες χρώμα οφείλεται στην αδιαφάνεια του λευκού μαρμάρου, ενώ το χιονώδες στην ανάκλαση του φωτός που γίνεται σε επιφάνειες ασυνέχειας (π.χ. κρυστάλλων) που βρίσκονται σε βαθύτερα σημεία μέσα στη μάζα του μαρμάρου. Λευκό χρώμα προσδίδουν τα άχροα ορυκτά, όπως ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας, οι άστριοι κ.ά. Οι ποικίλοι τόνοι του τεφρού χρώματος οφείλονται στην παρουσία χαλαζία, αστρίων και μαρμαρυγιών. Οι ποικίλοι τόνοι του κίτρινου ή καστανού χρώματος οφείλονται στην παρουσία βιοτίτη, φλογοπίτη, λειμωνίτη ή οργανικών ουσιών που δεν έχουν εξανθρακωθεί. Ερυθρό χρώμα προσδίδουν οι γρανάτες και οι ερυθρόχρωμοι άστριοι. Ο αιματίτης και διάφορα οξείδια του αργιλίου δίνουν στο μάρμαρο, επίσης ερυθρό χρώμα ή ιώδες χρώμα. Το πράσινο χρώμα οφείλεται στην παρουσία των ορυκτών χλωρίτη, σερπεντίτη, σερικίτη, επίδοτου, ολιβίνη, πυρόξενων, αμφίβολων, κ.ά.. Ανθρακούχες ουσίες, διάφορα είδη πυριτικών ορυκτών (πυρόξενοι, αμφίβολοι κ.ά.), μαγνητίτης, ιλμενίτης και οξείδια του μαγγανίου, δίνουν στο μάρμαρο μαύρο χρώμα. Μίγμα των παραπάνω ενώσεων δημιουργεί μεγάλη ποικιλία αποχρώσεων στο ίδιο μάρμαρο μιας περιοχής (Εικ.1.14) [1.4].

Ο Lepsius (1890), περιέγραψε εμφανίσεις μαρμάρων από διαφορετικές περιοχές και διαχώρισε χημικά τα μάρμαρα της Πεντέλης από των Κυκλάδων συγκρίνοντάς τα ως προς το Fe_2O_3. Για τα μάρμαρα Πεντέλης, βρέθηκε 0.2% Fe_2O_3, ενώ των Κυκλάδων ήταν κάτω από τα όρια [1.10].

Η πρώτη επιστημονική δημοσίευση η οποία αφορά τη δομή και τη στρωματογραφία των μαρμάρων του Αιγαίου εμφανίστηκε κατά το τέλος της δεκαετίας του ‘40. Ο Marinos, 1948; εξέτασε τα μάρμαρα του Αιγαίου πετρογραφικά και παρουσίασε τη

δομή, τη κρυσταλλικότητα, τη διδυμία, τη τραχύτητα, τη διάβρωση όπως και τις μηχανικές ιδιότητες [1.10].

Εικόνα 1.15: Αποχρώσεις μαρμάρων [1.27]

Οι Martin, 1965; και Papagiorgakis, 1963, 1967; περιέγραψαν λεπτομερώς τα γεωτεκτονικά και πετρογραφικά περιβάλλοντα των μαρμάρων. Για τον χαρακτηρισμό των μαρμάρων της Μεσογείου χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπικοί χαρακτηρισμοί όπως: η χρήση καθοδικής φωταύγειας σε συνδυασμό με πετρογραφικές γεωτεκτονικές έρευνες [1.28, 1.29], η μέθοδος ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού EPR [1.30], για τον καθορισμό των λευκών μαρμάρων των Κυκλάδων και της ενδοχώρας [1.31]. Επίσης έγινε προσπάθεια διαχωρισμού Ελληνικών και Ρωμαϊκών μαρμάρινων μνημείων με τη χρήση ισοτόπων ($^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$), [1.32- 1.34], και με ισότοπα Sr [1.35-1.41] [1.10].

Σύμφωνα με τους Β. Πεδρικάτση κ.α. (497-515, 2006, Springer), για τη προέλευση των μαρμάρων και τον διαχωρισμό τους, σημαντικός είναι ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός τους, η ανάλυση των ιχνοστοιχείων, των κυρίως στοιχείων, καθώς και η ανάλυση με ισότοπα [1.10].

8 Κύρια Στοιχεία: Si, Al, Fe, Mn, Mg, K, Ca, και Na.

27 Ιχνοστοιχεία: Li, Be, Sc, B, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Rb, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Pb, Bi, Th και U.

14 Σπάνιες γαίες: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb και Lu.

Αναλογία Ισοτόπων: Pb, Sr, Rb (204/206 Pb, 207/206 Pb, 208/206 Pb, 207/204 Pb,(85/87 Rb); (84/86 Sr,87/86 Sr, 88/86 Sr, 87/86 Sr).

Με τη χρήση διμερούς κα τριμερούς διαγράμματος Pr-Nd-Sm, Tb-Gd-Dy και Tm-Yb-Lu, έγινε ομαδοποίηση όλων των ελληνικών μαρμάρων που εξετάστηκαν τα οποία διαχωρίστηκαν από τα μάρμαρα άλλων περιοχών της Μεσογείου. Η γνώση προέλευσης των μαρμάρων (λατομεία), είναι αναγκαία και για τη συντήρηση τους. Συγκρίνοντας το μέσο μέγεθος των κόκκων μαζί με τις φυσικές τους ιδιότητες, τα μάρμαρα M3, M5 και M8 (Εικ.1.17) (Καβάλας, Δράμας, Κοζάνης), έχουν το μικρότερο μέγεθος κόκκων και την μεγαλύτερη αντοχή σύνθλιψης. Από την ορυκτολογική εξέταση προκύπτει ότι τα στοιχεία Si, Al, Fe, Mn, Mg, K, Ca και Na

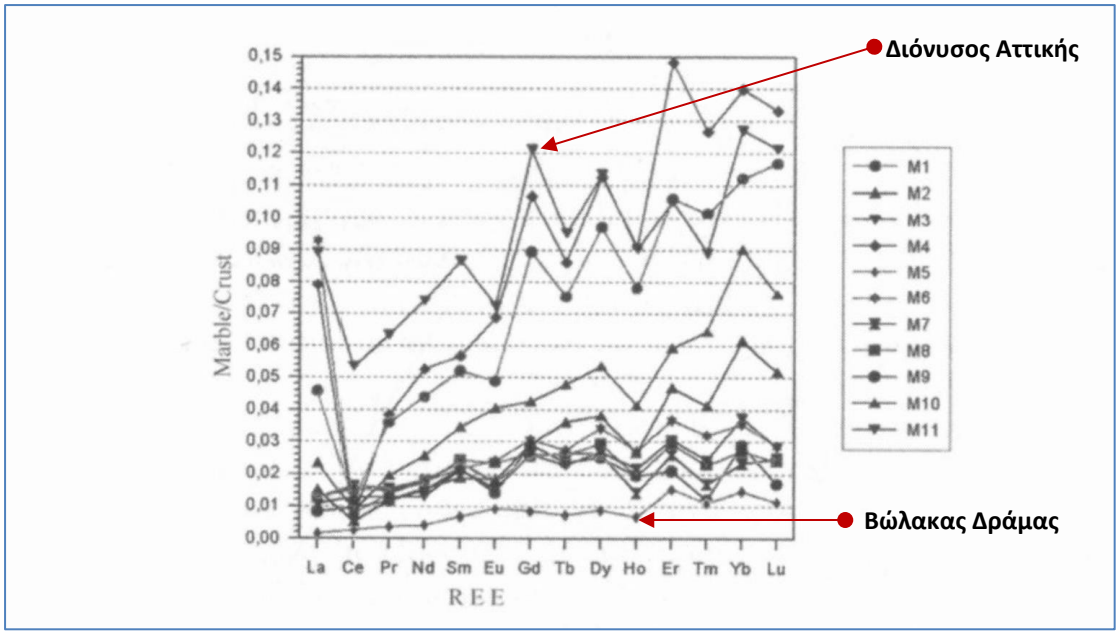
είναι αρκετά χαμηλά σε όλα τα μάρμαρα. Τα μάρμαρα M4 (Βαθύλακας/Δράμα), M1 (κρυσταλλικό/Δράμας), M10 (κρυσταλλικό/Νάξος) και M11 (Διόνυσος Αττικής) δείχνουν κατανομή σε REE με χαμηλότερη του Βώλακα M5 [1.10].

Τα γνήσια μάρμαρα είναι περιζήτητα στο εμπόριο και στην τεχνική. Για τη γλυπτική καταλληλότερα είναι τα λευκά και λεπτοκοκκώδη, γιατί παρουσιάζουν ασθενέστατη σχιστότητα και είναι πολύ ανθεκτικά. Γενικά, η εμπορική αξία των μαρμάρων εξαρτάται από το χρωματισμό, την αντοχή και κυρίως από το βαθμό επιδεκτικότητας σε κοπή, λείανση και στίλβωση. Η καθαρότητα του γνήσιου μαρμάρου εξαρτάται κυρίως από το είδος και τη φύση της μεταμόρφωσης, αλλά και από τα φαινόμενα της μετασωμάτωσης. Τα μάρμαρα που προέρχονται από καθαρό ασβεστόλιθο αποτελούνται από λευκό ασβεστίτη. Τέτοιου είδους μάρμαρα είναι της Πεντέλης και της Πάρου στον ελληνικό χώρο και της Καρράρα στην Ιταλία. Η θαυμάσια εμφάνιση των μαρμάρων αυτών οφείλεται στη διαφάνειά τους, καθώς και στην ιδιότητά τους να ανακλούν το φως.

Το μάρμαρο της Πεντέλης επιτρέπει τη διέλευση του φωτός από πλακίδια πάχους 15 mm, το μάρμαρο της Καρράρα από πλακίδια πάχους 2 5mm και το περίφημο μάρμαρο της Πάρου επιτρέπει τη διέλευση του φωτός από πλάκες πάχους 35 mm. Σήμερα, στα περιζήτητα διεθνώς λευκά μάρμαρα ανήκει και ο δολομίτης της Θάσου (χιονόλευκο χρώμα). Οι κύριες παραγωγοί χώρες στην Ευρωπαϊκή ένωση είναι η Ιταλία, η Ελλάδα, η Ισπανία και η Πορτογαλία με παραγωγή 16.000.000 tn/year, ενώ ακολουθούν η Γαλλία, η Γερμανία και η Φινλανδία με παραγωγή 2.500.000 tn tn/year. Επίσης, μεγάλες ποσότητες μαρμάρου παράγονται στις ΗΠΑ, την Αίγυπτο κ.α. [1.4].

Marble Sample	Calcite %	Dolomite %	Muscovite %	Quartz %	Crystallinity	Mean Grain Size (μm)	Std Dde
M1 Kristalin Thassos	100	-	-	<0.1	coarsely crystalline	891	437
M2 White, Prinos Thassos	1.5	98.4	-	<0.1	coarsely crystalline	983	366
M3 Yellowish Platanotopos/Kavala	3.5	96.4	-	<0.1	Medium crystalline	178	69
M4 Black, Vathylakos/ Drama	99.8	-	-	0.2	coarsely crystalline	509	163
M5 White, Volakas/Drama	1	99	-	<0.1	Medium crystalline	190	53
M6 White Menikion/Serres	99.5	0.5	Trace	<0.1	coarsely crystalline	522	200
M7 Roditis/Kozani	97.6	2	Trace	0.4	coarsely crystalline	501	153
M8 Gray, Tranovaltos/ Kozani	99	0.5	-	<0.1	Medium crystalline	171	58
M9 White,Tranovaltos /Kozani	96.5	3	-	<0.1	Medium crystalline	240	72
M10 Kristalin, Naxos	99	0.5	-	0.5	coarsely crystalline	1028	506
M11 White Dionyssos/Penteli	98	0.5	trace	2	Medium crystalline	289	85

Εικόνα 1.16: Ορυκτολογική σύσταση, κρυσταλλικότητα, μέγεθος κόκκων Ελληνικών μαρμάρων [1.10]



Εικόνα 1.17: Κατανομή των σπάνιων γαιών των μαρμάρων που αναγράφονται στον Π.1.3.3 [1.10]

1.4 Χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων

Ίσως κανένα άλλο ανθρακικό υλικό δεν έχει τόσο ευρεία χρήση όσο ο δολομίτης και ο ασβεστόλιθος. Αποτελούν κυρίως τα βασικά συστατικά των δομικών υλικών και της κατασκευαστικής βιομηχανίας, όπως χαρακτηριστικά αναφέρονται: τα αδρανή υλικά, το τσιμέντο, ο ασβεστόλιθος και τα οικοδομικά υλικά. Παρόλο που η χρήση του ασβεστόλιθου και του δολομίτη χρονολογείται από πολύ παλιά, νέες χρήσεις και προϊόντα προκύπτουν συνεχώς.

Σ' ότι αφορά την παγκόσμια σειρά κατάταξης, ανάλογα με την αξία τους οι επονομαζόμενοι βιομηχανικοί ασβεστόλιθοι για όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές, εκτός της βιομηχανίας τσιμέντου, κατέχουν την 11η θέση. Ποιοτικά κατατάσσονται αντίστοιχα στην 11η και 7η θέση.

Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα προσφέρονται άφθονα σε παγκόσμια κλίμακα, είναι άμεσα διαθέσιμα σε χαμηλές τιμές και η χρήση τους στους περισσότερους τομείς της βιομηχανίας είναι πολύ εκτεταμένη, εξαιτίας των ιδιαίτερων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών τους (λευκότητα, σκληρότητα, μέγεθος των κόκκων, πηγή CaO). Αποτελούν μοναδικά υλικά τα οποία μπορούν να επεκταθούν σε μια ποικιλία εφαρμογών μέσω της μείωσης του μεγέθους τους, της τιμής του και της διαθεσιμότητάς τους (Πίν.1.11).

Οι θρυμματισμένοι ασβεστόλιθοι και δολομίτες χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά, ως συστατικά τσιμέντων, ως υπόβαθρα σιδηροδρομικών γραμμών, κ.α., παρέχοντας έτσι μεγαλύτερη αντοχή στην αποσάθρωση των προϊόντων και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής στα ποικίλα τεχνικά έργα. Ως διακοσμητικοί λίθοι εμφανίζουν ιδανικά χρώματα και αισθητική, υψηλή θλιπτική αντοχή, καθώς και υψηλή αντοχή στην τριβή, στην κηλίδωση και στην αποσάθρωση. Χρησιμοποιούνται ως πηγές χημικής άσβεστου CaO και χημικής μαγνησίας MgO στις χημικές βιομηχανίες.

Πίνακας 1.11: Χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων [1.4]

Θρυμματισμένος λίθος	Αδρανή σκυροδέματος και ασφάλτου, σκυρόστρωμα σιδηροδρομικών γραμμών και λίθος φιλτραρίσματος, λίθοι αρδευτικών καναλιών και προβλητών, αδρανή μωσαϊκών και εκτεθειμένα αδρανή
Παραγωγή τσιμέντου	Κατασκευές
Παραγωγή άσβεστου	Γεωργία, χημική βιομηχανία, κατασκευές, περιβαλλοντικές χρήσεις, παραγωγή χαρτιού, καταβυθιζόμενο ανθρακικό ασβέστιο, χαλυβουργία και μεταλλουργία, επεξεργασία της ζάχαρης
Κονιοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο	Γεωργία, χημική βιομηχανία, καταστολέας σκόνης, περιβαλλοντικές χρήσεις, πληρωτικό και επεκτατικό, παραγωγή γυαλιού και χαρτιού, χαλυβουργία και μεταλλουργία, επεξεργασία του νερού
Λίθος δόμησης	Στιλβωμένος ασβεστόλιθος, μάρμαρο, τραβερτίνης

Το κονιοποιημένο ανθρακικό ασβέστιο (GCC) χρησιμοποιείται ως πληρωτικό στην παρασκευή ασφαλτικών, τσιμέντου, αρμών, υποστρώματος ταπήτων, χρωμάτων (λαμπρότητα>80%), στεγανωτικών και συγκολλητικών υλικών. Το καταβυθιζόμενο λεπτομερές ανθρακικό ασβέστιο (PCC) χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό.

Η βιομηχανία χάρτου είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής λεπτού και υπέρλευκου GCC και PCC. Η αλλαγή της επεξεργασίας χάρτου από όξινες σε αλκαλικές συνθήκες διευκόλυνε τη χρήση των ανθρακικών ως πληρωτικών, επειδή το ουδέτερο περιβάλλον προκαλεί λιγότερη καταστροφή στις ίνες της κυτταρίνης. Επιπλέον, η αυξημένη ζήτηση για λαμπρότερο χαρτί, ενθάρρυνε τη χρήση του ανθρακικού ασβεστίου σε βάρος του καολίνη.

Το ανθρακικό ασβέστιο ενεργεί ως χρωστική στα πλαστικά και μειώνει τη ζήτηση των πολυμερών, ιδιαίτερα στα θερμοπλαστικά. Φωσφορικές ενώσεις του ασβεστίου χρησιμοποιούνται στην παρασκευή συμπληρωματικών ζωοτροφών, αποξεστικών υλικών οδοντιατρικής, τροφών και ποτών.

Το PCC είναι εξαιρετικά δημοφιλές σε φαρμακευτικές εφαρμογές, εξαιτίας των πολύ χαμηλών επιπέδων ιχνομετάλλων που περιέχει. Τα διατροφικά συμπληρώματα ασβεστίου αυξάνουν διαρκώς εξαιτίας της συνεχούς ενημέρωσης για την οστεοπόρωση, αλλά και της παρασκευής άλλων συμπληρωμάτων βιταμινών και στοιχείων που περιέχουν ενώσεις ασβεστίου.

Πύρωση των ανθρακικών πετρωμάτων σε 1.000-1.100^{o}C δημιουργεί τον ασβέστη (CaO). Χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητικό εδαφών, στην παρασκευή κονιαμάτων, στόκου και υδροχρωμάτων. Ασβέστης+άμμος+νερό, σε αναλογία 1:13:0,7 με θέρμανση σε αυτόκλειστα δοχεία στους 180°C και σε 7-9 bar, δημιουργούν υλικό κατάλληλο για πλίνθους υψηλής αντοχής, εξαιτίας του σχηματισμού πυριτικών ενώσεων του ασβεστίου. Ασβέστης+ιπτάμενη τέφρα+αδρανές+νερό, δημιουργούν ένα ποζολανικό μίγμα.

Θρυμματισμένα ανθρακικά πετρώματα ή ασβέστης ενεργούν ως ευτηκτικά υλικά αφαιρώντας ξένες προσμίξεις όπως φωσφόρο, θείο και πυριτία, γι αυτό χρησιμοποιούνται στην αναγωγική επεξεργασία των σιδηρομεταλλευμάτων με

αναλογία 60-65 kgCaO/t μεταλλεύματος σε κλιβάνους οξυγόνου ή 30 kgCaO/t μεταλλεύματος σε ηλεκτρικούς κλιβάνους.

Θρυμματισμένα ανθρακικά πετρώματα ενεργούν ως ευτηκτικά, σταθεροποιητικά και ενισχυτικά υλικά στην παρασκευή υαλοπινάκων και φιαλών, αλλά και υλικών εφυάλωσης. Το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) είναι το τρίτο κυριότερο συστατικό του γυαλιού μαζί με την πυριτική άμμο και το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3).

Πίνακας 1.12: Απαιτήσεις μεγέθους για διάφορες χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων [1.4]

Μέγεθος τεμαχιδίων	Χρήσεις
>1 m	Λίθοι δόμησης
>30 cm	Λίθοι δόμησης, αρδευτικών καναλιών, αναβαθμίδων ποταμών, φραγμάτων, προστασίας ακτών
1-30 cm	Πρώτη ύλη για ασβεστοκάμινους
1-20 cm	Αδρανή για σκυροδέματα, υποστρώματα δρόμων και σιδηροδρομικών γραμμών, για στέγες κατοικιών, μωσαϊκά
3-8 cm	Στρώματα φιλτραρίσματος, ταφικά μνημεία, χαλίκι ορνιθοτροφείων
0,2-5 cm	Υαλουργία και χημικές βιομηχανίες, άμμος ορνιθοτροφείων
<4 cm	Ασβεστοποίηση
<3 cm	Ευτηκτικά σε χυτήρια
<0,2 mm	Πληρωτικά στην παραγωγή πλαστικών, χρωμάτων, χαρτιού, καουτσούκ, στόκου και ασφάλτου, αποξεστικά, στιλβωτικά και υλικά σμάλτου, σκόνη ορυχείων, παρασκευή μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων
<0,1 mm Ποικίλα	Αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων. Ογκώδες πληρωτικό

Θρυμματισμένος ασβεστόλιθος, ή ασβέστης χρησιμοποιούνται στην προεπεξεργασία του πόσιμου νερού, στον καθαρισμό αστικών, βιομηχανικών και γεωργικών λυμάτων, καθώς και στη βελτίωση των εδαφών, στη παρασκευή λιπασμάτων και συμπληρωματικών ζωοτροφών, στον εξευγενισμό της ζάχαρης, στη διατήρηση φρούτων και λαχανικών κ.α.. Επίσης χρησιμοποιούνται στην αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων και ως ευτηκτικά ή πληρωτικά συστατικά σε υλικά στίλβωσης ή σμάλτου (κεραμικές βιομηχανίες) [1.5].

Στους Πίνακες 1.12, 1.13 παρουσιάζονται οι απαιτήσεις μεγέθους τεμαχιδίων και οι κύριες ποιοτικές απαιτήσεις, αντίστοιχα, για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων σε διάφορες εφαρμογές.

Ανταγωνιστικά υλικά των ανθρακικών πετρωμάτων είναι τα:

Αδρανή: άμμος και σκύρα, κερατόλιθος, γρανίτης, διαβάσης, ηφαιστειακά πετρώματα ή τέφρα ή σκωρία, γνεύσιος, σχιστόλιθος, χαλαζίτης.

Διακοσμητικά: γρανίτης, συηνίτης, ψαμμίτης, γνεύσιος, χαλαζίτης, κ.ά.

Ξηραντικά: άργιλος, ενεργοποιημένη αλουμίνα, ενεργοποιημένος άνθρακας, ενεργός ασβέστης, ζεόλιθοι, πυριτική πηκτή, $CaSO_4$, $CaCl_2$, LiCl, LiBr.

Πηγή MgO: βρουσίτης, θαλάσσιο νερό, μαγνησίτης, χουντίτης.

Πληρωτικά: άστριος, βαρύτης, βολαστονίτης, καολίνης, μαρμαρυγίας, μικροκρυσταλλική ή αλευρομερής πυριτία, νεφελινικός συηνίτης, περλίτης, πυροφυλλίτης, τάλκης, τριϋδρίτης αλουμινίου ή $Al(OH)_3$ (ATH).

Τσιμέντο: φυσικές (ηφαιστειακά πετρώματα) και συνθετικές (σκωρία υψικαμίνων, ιπτάμενη τέφρα) ποζολάνες [1.4].

Πίνακας 1.13: Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση το μέγεθος τεμαχιδίων, τη χημική σύσταση (κ.β. %) και τις τιμές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους [1.4]

Λίθοι δόμησης/τεχνικών έργων	Μέγεθος τεμαχιδίων >30 cm								
Παραγωγή αδρανών	Μέγεθος τεμαχιδίων = 1-200 mm								
Παραγωγή άσβεστου	Μέγεθος τεμαχιδίων <40 mm, >95% $CaCO_3$, <1% SiO_2								
Βελτιωτικά εδαφών	Μέγεθος τεμαχιδίων <5 mm, <5% MgO								
Τσιμεντοβιομηχανία	>65% $CaCO_3$, <4% MgO, <1,5% Α.Υ., <0,1% F, <0,5% (P+Zn+Pb), <3% L.O.I.								
Βιομηχανία λιπασμάτων	Μέγεθος τεμαχιδίων = 0,2-2 mm, >60% $CaCO_3$, 5-20% MgO								
Μεταλλουργία	Μέγεθος τεμαχιδίων <30 mm, >97% $CaCO_3$, <3% (SiO_2+Al_2O_3+FeO+MnO), <0,02% P, <0,1% S								
Κατεργασία σακχαρότευτλων	Μέγεθος τεμαχιδίων >98,5% $CaCO_3$, <0,5% SiO_2								
Περιβαλλοντικές χρήσεις και αποθείωση καπνοδόχων	Μέγεθος τεμαχιδίων <0,1 mm, >95% $CaCO_3$, 2% SiO_2, 1-2% MgO, 1% Al_2O_3, 1% Fe_2O_3, 0,02% MnO, 1000 ppm Cl								
Συμπληρώματα ζωοτροφών	>98% $CaCO_3$, ≈0 SiO_2, ≈0 Al_2O_3, ≈0 (As+F+Hg+[b+H.M.)								
Παραγωγή υαλοπινάκων	Μέγεθος τεμαχιδίων	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Α.Υ.	C	Υγρασία
		%	%	%	%	%	%	%	%
➢ Ασβεστιτικό:	1-5 mm	>55	<0,8	<0,35	<0,08	<0,05	<0,6	<0,1	<0,05
➢ Δολομιτικό:	1-5 mm	>30	>21,5	<0,40	<0,25	<0,20	<0,6	<0,4	<0,05
Παραγωγή φιαλών	Μέγεθος τεμαχιδίων = 1-5 mm, <0,1% Fe_2O_3, <0,001 Cr_2O_3, <0,1% υγρασία								
Χαρτοβιομηχανία	Μέγεθος κόκκων <10 μm, >95-97% $CaCO_3$, >90% λευκότητα, <35 mg αποξεστικότητα, <30 ml/100 g απορροφητικότητα ελαίου								
Βιομηχανία ελαστικών	Μέγεθος κόκκων <10 μm, 98% $CaCO_3$, <0,03% (Na_2O+K_2O), <0,02% MnO, <0,005% CuO, <0,2% L.O.I.								
Παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου	>97% $CaCO_3$, <1,2% SiO_2, <0,5% (Al_2O_3+Fe_2O_3), <0,5% MgO, <0,004% P, S=ίχνη								
Φαρμακευτική	>98,8% $CaCO_3$, <1% (Mg + αλκάλεα), <0,05% Fe, <0,002% H.M., 0,0005% F, <3 ppm As, <3 ppm Pb, <0,5 ppm Hg, <0,2% Α.Υ.								
Α.Υ. = Αδιάλυτο Υπόλειμμα, Η.Μ. = Βαρέα μέταλλα, L.O.I.= Απώλεια Πύρωσης									

1.4.1 Ανθρακικά πετρώματα της Ελλάδας

Ανθρακικό ασβέστιο

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί στην Ελλάδα εκτεταμένες έρευνες στην επεξεργασία των υπολειμμάτων από την εκμετάλλευση δολομιτικών και ασβεστιτικών μαρμάρων, καθώς και αδρανών υλικών, με πολύ πετυχημένα αποτελέσματα στη βιομηχανία πληρωτικών υλικών. Ειδικές ερευνητικές μελέτες έχουν υλοποιηθεί σε ορισμένες περιοχές όπως στη Θάσο, Καβάλα και Δράμα, όπου σήμερα παρατηρείται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση μαρμάρων. Η υψηλή λαμπρότητα και τα άριστα ποιοτικά χαρακτηριστικά αυτών των φυσικών πετρωμάτων τα καθιστούν κατάλληλα για πολλές πληρωτικές εφαρμογές. Αν και το ανθρακικό ασβέστιο σήμερα είναι ένα από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα πληρωτικά στην Ευρώπη, η εμπλοκή εταιριών στην παραγωγή λευκών ανθρακικών πληρωτικών προϊόντων μέχρι το 1993, ήταν πολύ περιορισμένη στην Ελλάδα.

Λευκοί εύθρυπτοι ασβεστόλιθοι που ανήκουν στη γεωτεκτονική ζώνη των Παξών εμφανίζονται στη Ζάκυνθο και Κεφαλονιά, τα οποία είναι τα κύρια κέντρα παραγωγής λευκών ανθρακικών προϊόντων. Αυτός ο εύθρυπτος και μικροκρυσταλλικός ασβεστόλιθος, δολομιτικά και ασβεστιτικά μάρμαρα, καθώς και χουντίτης, είναι τα ακατέργαστα υλικά που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ανθρακικών πληρωτικών στην Ελλάδα [1.42]. Η εταιρία Ionian Kalk στην περιοχή Αργοστολίου Κεφαλλονιάς εξορύσσει το ακατέργαστο υλικό που είναι ένας μικροκρυσταλλικός, πολύ καθαρός ασβεστόλιθος με σύσταση:>99,6% $CaCO_3$, <0,07% Al_2O_3 ,<0,02% SiO_2 και <0,01% Fe_2O_3. Τα αποθέματα είναι περίπου 30εκατ. τόνοι, ενώ η μέση ετήσια παραγωγή κονιοποιημένου υλικού είναι 150.000 τόνοι. Περίπου το 65% της παραγωγής εξάγεται. Η κατεργασία περιλαμβάνει ξήρανση, λεπτομερή κονιοποίηση, ταξινόμηση, καθώς και επικάλυψη κόκκων για ορισμένες εφαρμογές. Εξαιτίας της υψηλής καθαρότητας, τα τελικά προϊόντα είναι πληρωτικά υψηλής λαμπρότητας (>96%), χαμηλής αποξεστικότητας και χαμηλής ελαιοαπορροφητικότητας.

Η εταιρία Zafranas–Petrochem λειτουργεί το εργοστάσιο της στη Κόρινθο. Μικροκρυσταλλικός λευκός ασβεστόλιθος από τη Ζάκυνθο και υπολείμματα δολομιτικού μαρμάρου από τη Θάσο και τη Δράμα, καθώς και εισαγόμενος τάλκης, αποτελούν τα ακατέργαστα υλικά που χρησιμοποιεί. Η κατεργασία περιλαμβάνει κονιοποίηση, ταξινόμηση και όταν απαιτείται επικάλυψη κόκκων. Η μέση ετήσια παραγωγή του εργοστασίου είναι 100.000 τόνοι το 50% της οποίας (κυρίως τα λεπτομερέστατα προϊόντα) εξάγεται.

Η εταιρία Dionyssos- Pentelikon χρησιμοποιεί δύο τύπους ακατέργαστου υλικού για την παραγωγή πληρωτικών προϊόντων, υπολείμματα μαρμάρων και ασβεστόλιθου. Ο πρώτος τύπος παράγεται ως παραπροϊόν της κύριας δραστηριότητας της εταιρίας που είναι η εκμετάλλευση λευκών μαρμάρων. Το λατομείο βρίσκεται στο Διόνυσο Αττικής. Το ασβεστιτικό μάρμαρο αποτελείται από 98%ασβεστίτη, 0,5%χαλαζία, 0,5%σερικίτη, και 1%αργιλικά ορυκτά. Ο δεύτερος τύπος είναι μικροκρυσταλλικός, πολύ μαλακός ασβεστόλιθος προερχόμενος από λατομείο της εταιρίας στη Ζάκυνθο. Η ετήσια παραγωγή για πληρωτικά είναι περίπου 40.000 τόνοι, ενώ άλλοι 300.000 τόνοι λεπτομερούς ανθρακικού ασβεστίου παράγονται για

κατασκευαστικές και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Τα διαθέσιμα αποθέματα της εταιρίας για παραγωγή πληρωτικών υλικών είναι περίπου 5 εκατ. τόνοι [1.5].

Ασβεστόλιθοι και ασβέστης

Λευκόχρωμοι ασβεστόλιθοι ειδικών προδιαγραφών, κατάλληλοι σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας, υπάρχουν σε αρκετές περιοχές. Συνολικά, λειτουργούν 33 επιχειρήσεις ασβεστοποιΐας σε ετήσια ή εποχιακή βάση, χρησιμοποιώντας 46 υψικαμίνους από τις οποίες μόνο τέσσερις με σύγχρονη τεχνολογία [1.43]. Αρκετοί ελληνικοί ασβεστόλιθοι είναι κατάλληλοι για ασβεστοποίηση [1.44-1.46] [1.5].

Δολομίτης

Ο δολομίτης έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ασβεστόλιθου όπου είναι γνωστός στη βιομηχανία και ως μαγνησιούχος ασβεστόλιθος. Πολύ καθαρός δολομίτης με >20%MgO βρίσκεται σε αρκετές περιοχές της Ελλάδος. Χρησιμοποιείται κυρίως στις εγχώριες βιομηχανίες γυλιού και κεραμικών, σε γεωργικές εφαρμογές (ουδετεροποίηση εδαφών, παρασκευή λιπασμάτων, διατροφή ζώων) και ως πληρωτικό υλικό στα χρώματα. Δολομίτες με προσμίξεις και δολομιτικοί ασβεστόλιθοι χρησιμοποιούνται ως αδρανή υλικά σε υποστρώματα δρόμων και σιδηροδρομικών γραμμών. Πρόσφατες έρευνες σε ορισμένους δολομίτες με ικανοποιητική λειαντική συμπεριφορά και ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες έδειξαν ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αμμοβολής.

Μια πρόσφατη έρευνα αγοράς στην Ελλάδα έδειξε ότι το 37% των βιομηχανιών που θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει δολομίτη στην παραγωγή ποικίλων προϊόντων (π.χ. χρώματα, πλαστικά, γυαλί), αγνοούν τη δυνατότητα αυτού του ακατέργαστου υλικού [1.47, 1.48] [1.5].

Μάρμαρα

Ο κλάδος του μαρμάρου, συμπεριλαμβανομένων και των υπόλοιπων φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων, αποτελεί έναν από τους πλέον υγιείς παραγωγικούς τομείς της ελληνικής οικονομίας και κατατάσσεται στην πρώτη δεκάδα παγκοσμίως όσον αφορά τις ποσότητες που εξορύσσονται, καθώς και εκείνες που εξάγονται στις ξένες αγορές.

Οι περιοχές της Ελλάδας, όπου σήμερα γίνεται συστηματική ή περιοδική εκμετάλλευση γνήσιων μαρμάρων, αλλά και άλλων τύπων ανθρακικών πετρωμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.14. Αυτά αναφέρονται με βάση κυρίως τις χρωματικές τους ποικιλίες.

Τα μάρμαρα της Ανατ. Μακεδονίας, όπου βρίσκονται σε λειτουργία τουλάχιστον 80 λατομεία, καλύπτουν έκταση περίπου 1.800 km^2 και έχουν ετήσια παραγωγή 210.000 m^3. Στο ελληνικό και διεθνές εμπόριο κυκλοφορούν 40 τύποι με μεγαλύτερη αξία του χιονόλευκου δολομιτικού τύπου (έως 1.800 €/m^3) [1.49].
Η βιομηχανία μαρμάρου στην Ελλάδα σήμερα περιλαμβάνει περίπου 3.500 επιχειρήσεις (εξόρυξη, επεξεργασία, εμπορία), μεταξύ των οποίων αρκετές είναι μεγάλες και καθετοποιημένες μονάδες που την τελευταία 20ετία πραγματοποίησαν σημαντικές επενδύσεις στις περιοχές δραστηριοποίησης τους. Το 60% της συνολικής παραγωγής και δραστηριότητάς αναπτύσσεται στη Μακεδονία. Το σημαντικότερο κέντρο λευκών μαρμάρων βρίσκεται στους Νομούς Δράμας και

Καβάλας (συμπεριλαμβάνεται και η Θάσος που είναι παγκόσμια γνωστή για τους χιονόλευκους δολομίτες της). Στο προσκήνιο της διεθνούς αγοράς έκαναν την εμφάνισή τους χώρες όπως η Κίνα και η Ινδία, που κατέκλυσαν τις αγορές με τεράστιες ποσότητες φυσικών ανθρακικών πετρωμάτων [1.42].

Η βιομηχανία παραγωγής και εξαγωγής διακοσμητικών μαρμάρων παρουσιάζει αυξομειώσεις τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αλλαγή πολιτικής των παραγωγών χωρών. Το 2003 η παγκόσμια παραγωγή διακοσμητικών πετρωμάτων έφτασε τα 140 εκατ. τόνους με περίπου 35 δισεκ. ευρώ. Οι κυριότερες παραγωγοί χώρες είναι η Κίνα (14 εκατ. τόνοι), η Ινδία, η Ιταλία και η Ισπανία, με συνολικό ποσοστό παραγωγής 53%. Ακολουθεί το Ιράν, η Τουρκία και η Βραζιλία. Η Ελλάδα παρουσιάζει σχετική σταθερότητα, βρίσκεται όμως στη 10η θέση. Η ιταλική τεχνολογία χρησιμοποιείται σε ποσοστό 48%. Οι ΗΠΑ το 2003 πραγματοποίησαν εισαγωγές μαρμάρων και γρανιτών από την Ιταλία κατά 40% και 41% αντίστοιχα. Οι εξαγωγές μαρμάρων της Ελλάδας προς αυτή τη μεγάλη αγορά δεν ξεπερνούν το 3-4% το χρόνο [1.5].

Ανθεκτικότητα επέδειξε ο κλάδος της εξορυκτικής μεταλλουργικής βιομηχανίας ως προς τις εξαγωγές το 2016, με ποσοστό για τα 30 μέλη να αγγίζει το 70%. Την καλύτερη εικόνα παρουσίασαν οι εταιρείες μαρμάρων λόγω του υψηλού δείκτη εξωστρέφειας, καθώς αναζήτησαν νέους πελάτες στη διάρκεια του 2016 στις αγορές της Ασίας, της Λατινικής και Βόρειας Αμερικής. Μάλιστα, υπήρξαν βιομηχανίες μαρμάρου με διψήφιο αριθμό αύξησης στον ετήσιο κύκλο εργασιών. Καλή εικόνα παρουσίασαν και οι εγχώριες τσιμεντοβιομηχανίες με αύξηση των εξαγωγών, όπου μεγαλύτερο γεγονός ήταν η είσοδος του Τιτάνα στην αγορά της Βραζιλίας. Σήμερα οι εξορυκτικές μεταλλουργικές επιχειρήσεις αντιπροσωπεύουν το 3,4% του εγχώριου ΑΕΠ, που αντιστοιχεί σε αξία στα 6,2 δισ. ευρώ. Να αναφέρουμε ότι, σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, το ανεκτέλεστο υπόλοιπο επενδύσεων θα ανέρχεται στα 2 δισ. ευρώ στην Ελλάδα μέχρι και το 2020. Επίσης, το 2015 οι εξαγωγές του κλάδου ξεπέρασαν το 1 δισ. ευρώ.

Σε ό,τι αφορά τις επιδράσεις της εξορυκτικής βιομηχανίας σε προστιθέμενη αξία, αξίζει να σημειωθεί ότι στον εξορυκτικό τομέα οφείλεται περίπου το 12% της προστιθέμενης αξίας που δημιουργείται στη Στερεά Ελλάδα (σε απόλυτους όρους, περίπου 740 εκατ. ευρώ προστιθέμενης αξίας). Αντίστοιχα, στον εξορυκτικό τομέα οφείλεται περίπου το 4% της προστιθέμενης αξίας που δημιουργείται στις περιφέρειες της Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης (300 εκατ. ευρώ), της Δυτικής Μακεδονίας (130 εκατ. ευρώ) και της Θεσσαλίας (270 εκατ. ευρώ), καθώς και περίπου το 3% της προστιθέμενης αξίας που δημιουργείται στο Νότιο Αιγαίο (160 εκατ. ευρώ). Επίσης, σημαντική είναι η συνεισφορά της εξορυκτικής βιομηχανίας στην προστιθέμενη αξία που παράγεται στην Κεντρική Μακεδονία (περίπου 500 εκατ. ευρώ ή περίπου 2,2% της προστιθέμενης αξίας της περιφέρειας) [1.58].

Πίνακας 1.14: Τύποι και προέλευση ελληνικών μαρμάρων [1.5]

Τύπος/Χρώμα	Περιοχή
Ασβεστόλιθοι-Μάρμαρα (με >98% ασβεστίτη)	
Λευκά	Κεχρόκαμπου & Βουνοχωρίου Καβάλας, Κουμαριάς & Καστανιάς Ημαθίας, Βενέτου Μαγνησίας, Πεντέλης & Διονύσου Αττικής, Νάξου-Πάρου-Ικαρίας
Ημίλευκα	Δύσβατου-Ελαφοχωρίου-Στενωπού-Φιλίππων Καβάλας-Ξηροποτάμου & Μοναστηρακίου Δράμας, Τρανόβαλτου Κοζάνης, Αλμυροπόταμου Ευβοίας, Μιχούς Λέσβου
Τεφρόλευκα	Θάσου, Χαλκερού Καβάλας, Πανοράματος Δράμας, Ζάστενης & Αργαλαστής Μαγνησίας, Κοκκιναρά Αττικής, Πάρνωνα Αρκαδίας, Λάρδου Ρόδου
Μπεζ	Ιωαννίνων, Δόμβραινας & Μαρτίνου Βοιωτίας, Κιβωτού Γρεβενών, Καλυθίων Ρόδου
Ροδόχρωμα	Γέρμα Καστοριάς, Άρτας, Κλινόβου Τρικάλων
Τεφρόμαυρα	Ιππείου Λέσβου
Μαύρα	Πάρνωνα Αρκαδίας, Αγιάς Ρεθύμνης
Δολομίτες	
Λευκοί	Θάσου (>92%)[1] Γρανίτη (100%)-Βώλακα (100%)-Πηγών (92%) Δράμας
Ημίλευκος	Ελικώνα Βοιωτίας (87%)
Τεφρόλευκος	Νικήσιανης Καβάλας (87%)
Τεφρός	Μούνδρου Ρεθύμνης (90%)
Τεφρόμαυρος	Δαμάστας Ηρακλείου (62%)
Ερυθρός	Αγίου Βασιλείου Ρεθύμνης (80%)
Λατυποπαγείς Ασβεστόλιθοι	Καρνεζαίικων-Κάντιας-Λυγουρίου Αργολίδος, Αγίου Πέτρου Αρκαδίας, Ερέτριας Ευβοίας, Σκύρου, Ροδοχωρίου Νάουσας
Τραβερτίνες	Αριδαίας Πέλλας, Σκρα Κιλκίς, Βαμβακόφυτου Σερρών, Πιτσών Κορινθίας, Καπανδριτίου Αττικής, Βάμου Χανίων
Πωρόλιθοι	Αλφά Ρεθύμνης
Ψαμμίτες	Μπεζ Μεσολογγίου, Τεφρός Δεματίου Μετσόβου, Τεφρός Νεστορίου Καστοριάς
Αλάβαστρα (Γύψοι)	Σητείας Κρήτης
Σερπεντινομάρμαρα	Φυτίας Ημαθίας, Τήνου

[1]περιεχόμενο στο ορυκτό δολομίτης

1.4.2 Αδρανή

Γενικά

Με τον όρο αδρανή υλικά, χαρακτηρίζουμε τα λίθινα στοιχεία διαφόρων διαστάσεων που προέρχονται από την εξόρυξη κατάλληλων πετρωμάτων, ή/και από την απόληψη φυσικών αποθέσεων θραυσμάτων τους τα οποία, μετά από θραύση ή λειοτρίβηση, ή ταξινόμηση, χρησιμοποιούνται: (α) αυτούσια σε μορφή σκύρων ή μεγαλύτερων τεμαχίων στην οδοποιΐα και σε λοιπά τεχνικά έργα, ή (β) μετά από ανάμιξή τους με συγκολλητικές κονίες, όπως τσιμεντοκονία, ασβεστοκονία, άσφαλτο κ.α., δημιουργώντας ένα νέο εύπλαστο και χρήσιμο σύνθετο υλικό, όπως είναι το σκυρόδεμα ή το ασφαλτόμιγμα ή το κονίαμα ή άλλο μίγμα.

Τα αδρανή υλικά είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες φυσικές πρώτες ύλες στον πλανήτη μας. Ονομάσθηκαν «αδρανή υλικά», διότι θεωρήθηκαν ότι δεν αντιδρούν χημικά με τις διάφορες συγκολλητικές ύλες στα σύνθετα μίγματα που δημιουργούνται. Βέβαια, τα δεδομένα αυτά δεν ανταποκρίνονται πλήρως με την πραγματικότητα καθόσον η χημική αδράνεια των υλικών αυτών εξαρτάται από την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση και τα υλικά που έρχονται σε επαφή. Στα αδρανή υλικά εντάσσονται και τα πετρώματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ασβέστη ή υδραυλικών κονιών (τσιμέντα), ή συλλιπασμάτων μεταλλουργίας. Τα αδρανή υλικά περιέχονται επίσης, ως υλικά πλήρωσης σε προϊόντα καθημερινής χρήσης, όπως είναι το χαρτί, το γυαλί, τα πλαστικά, τα χρώματα και άλλα είδη οικιακής χρήσης. Χρησιμοποιούνται ακόμη στην ιατρική, στη γεωργία και στην προστασία του περιβάλλοντος, όπως π.χ. στα φίλτρα περιορισμού των εκπομπών διοξειδίου του θείου από τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Τα αδρανή υλικά εκτός από τα φυσικά πετρώματα, μπορεί να προέρχονται επίσης από σκωρίες, από απορρίμματα παλαιών μεταλλευτικών και λατομικών εργασιών εκμετάλλευσης, από υλικά κατεδαφίσεων, από κονιορτοποιημένα υλικά παλαιών οδοστρωμάτων, ενώ παράγονται και τεχνητά αδρανή μετά από διαπύρωση πετρωμάτων κ.α..

Σύμφωνα με τις Βρετανικές ή Γερμανικές προδιαγραφές και ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων τους τα φυσικά ή τεχνητά θρυμματισμένα αδρανή διακρίνονται σε: παιπάλη (<0,075 mm), λεπτόκοκκα αδρανή (0,075 mm-5,0 mm) και αδρόκοκκα αδρανή (>5,0 mm). Ο όρος χάλικες αφορά πετρώματα που έχουν θρυμματιστεί φυσικά, ενώ οι όροι σκύρα, σύντριμμα και γαρμπίλι αφορούν αδρανή που έχουν δημιουργηθεί από τεχνητή θραύση.
Τα αδρανή διακρίνονται σε: (Πιν.1.15)
Φυσικά ή επεξεργασμένα ελαφρά αδρανή με υψηλή σκληρότητα και φαινομενικό ειδικό βάρος μικρότερο από 2.500 kg/m^3.
Φυσικά ή τεχνητά θρυμματισμένα βαριά αδρανή με μέση έως υψηλή σκληρότητα και φαινόμενο βάρος μεγαλύτερο από 2.500 kg/m^3 [1.5].

Πίνακας 1.15: Φαινόμενο εδικό βάρος (kg/m^3)ελαφρών και βαριών αδρανών υλικών (Τσιραμπίδης 2005) [1.5]

Ελαφρό αδρανές	Φαιν. ειδ. βάρος	Βαρύ αδρανές	Φαιν. ειδ. βάρος
Βερμικουλίτης [1]	60-190	**Ανθρακικά**	2.600-2.850
Περλίτης [1]	80-180	**Άμμος**	2.600-2.800
Κίσσηρη	400-480	**Σκύρα**	2.600-2.800
Σκωρία	400-480	**Βωξίτες**	2.650-2.850
Ιπτάμενη τέφρα	550-850	**Ηφαιστίτες**	2.500-2.700
Σχιστοπηλός [2]	1.200-1.840	**Γρανίτες**	2.550-2.750
Άργιλος [2]	1.200-1.840	**Περιδοτίτες**	2.600-2.800
Αργιλ. σχιστόλιθος [2]	1.200-1.840	**Χαλαζίτες**	2.600-2.700
Σχιστοπηλός [3]	1.440-1.920	**Σερπεντινίτες**	2.680-2.780
Άργιλος [3]	1.440-1.920	**Σχιστόλιθοι**	2.820-2.900
Διατομίτης	2.000-2.300		
Γύψος	2.300-2.400		
Σκωρία υψικαμίνων	2.160-2.400		

[1]πυροεπεξεργασμένος, [2]πυροεπεξεργασμένος σε περιστρεφόμενο κλίβανο
[3]πυροεπεξεργασμένος σε μηχανή τεφροποίησης.

Θραυστά Αδρανή Υλικά

Με βάση το ισχύον νομικό πλαίσιο διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Συνήθη ή Συμβατικά Αδρανή για Οικοδομικές χρήσεις, για την Οδοποιΐα, σε Τεχνικά Έργα καθώς και για τις Υποβάσεις και Βάσεις των Δρόμων. Τα αδρανή υλικά συνήθων χρήσεων είναι γενικά ανθρακικής σύστασης, διότι αφενός ικανοποιούν τις ποιοτικές απαιτήσεις των έργων συνδυάζοντας το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής και αφετέρου διότι τα ανθρακικά πετρώματα παρουσιάζουν ευρεία εξάπλωση στον Ελληνικό χώρο. Στα πλαίσια των παραπάνω χρήσεων η παραγωγή του συνήθους σκυροδέματος καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς [1.12].

Αδρανή Ειδικών Χρήσεων για Αντιολισθηρούς Ασφαλτοτάπητες ή Υποβάσεις Σιδηροδρομικών Γραμμών και τα οποία συνίστανται κυρίως από Ηφαιστειακά Πετρώματα ή άλλα Κατάλληλης Σύστασης Πετρώματα. Εξαιτίας της δομής και της ορυκτολογικής τους σύστασης ανταποκρίνονται στις προϋποθέσεις των απαιτήσεων των έργων. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται επίσης και τα αδρανή για τη παραγωγή τσιμέντου ή ασβέστη, που είναι μεν ασβεστολιθικής σύστασης αλλά ειδικών προδιαγραφών (όρια περιεκτικότητας κύριων στοιχείων, απουσία προσμίξεων κ.α.) [1.12].

Αδρανή στη παρασκευή τσιμέντου. Το τσιμέντο είναι μία συνδετική ύλη λεπτόκοκκη με υδραυλικές ιδιότητες, που αποτελείται από οξείδια του ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου, που είναι ενωμένα μεταξύ τους και αποτελούν το 90% του βάρους του. Οι πρώτες ύλες συνίστανται κυρίως από ασβεστολιθικά πετρώματα σε ποσοστό περίπου 75% και το υπόλοιπο από αργιλοπυριτικά υλικά που θραύονται σε τεμάχια των 30 mm περίπου. Τα θραυσμένα υλικά οδεύουν στους μύλους συνάλεσης υπό ελεγχόμενη αναλογία. Για τη παραγωγή 1 τον. τσιμέντου εκτιμάται ότι απαιτούνται 1,6-1,65 τον. πρώτων υλών [1.50]. Με δεδομένο ότι από τις πρώτες ύλες τουλάχιστον 75% είναι ασβεστολιθικά πετρώματα, τότε για την ετήσια παραγωγή τσιμέντου απαιτούνται 20 εκμ. τον. ασβεστολιθικού πετρώματος ενώ το υπόλοιπο αντιστοιχεί σε αργιλοπυριτικούς σχηματισμούς, χαλαζιακή άμμο, ποζολάνη, γύψο, βωξίτη κ.α.. Τα αδρανή υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στην τσιμεντοβιομηχανία, εντάσσονται στην κατηγορία των αδρανών ειδικών χρήσεων [1.12].

Αδρανή στην ασβεστοποιΐα. Ο ασβέστης μία από τις πιο χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις παγκοσμίως παράγεται από τη πύρωση ασβεστόλιθων σε ειδικές καμίνους (συστήματα έψησης) σε θερμοκρασίες 920–1320^{0}C, ανάλογα με τη κοκκομετρική τους διαβάθμιση και το χρόνο παραμονής, προκύπτει ο ασβέστης CaO και το CO_2 .

Με ελεγχόμενη προσθήκη νερού στο οξείδιο του ασβεστίου (άσβηστος ασβέστης), δημιουργείται μία ισχυρά εξώθερμη αντίδραση (ενυδάτωση, δηλαδή σβέση ή σβήσιμο), με αποτέλεσμα το σχηματισμό του υδροξειδίου του ασβεστίου, που με το γενικό όρο υδράσβεστος (σβησμένη μορφή ασβέστη), αποτελεί την «κονία».

Η αξία του ασβέστη για τους περισσότερους σκοπούς εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε CaO. Η καθαρότητα μιας ασβέστου εξαρτάται κύρια από την ποσότητα του αρχικού πετρώματος και δευτερευόντως από την κατεργασία. Οι ασβεστόλιθοι, που είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβέστη, πρέπει να

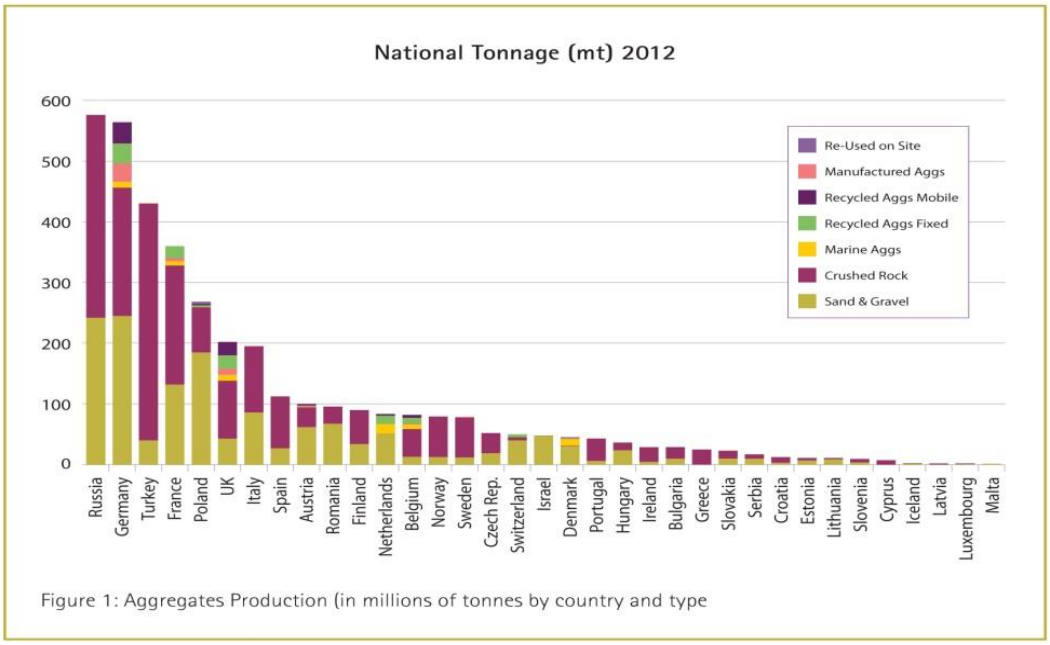
αποτελούνται κύρια από $CaCO_3$, ωστόσο αρκετές φορές περιέχουν ποσότητες $MgCO_3$ [1.12].

Ευρωπαϊκή και ελληνική παραγωγή αδρανών υλικών

Η παγκόσμια αγορά έδειξε εκτιμούμενη αύξηση στην κατασκευή αδρανών υλικών 5,2% ετησίως μέσα στο 2015. Αυτό αντιπροσωπεύει έναν βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης από ότι κατά τη διάρκεια του 2005-2010, αντικατοπτρίζοντας την επιβράδυνση στην οικοδομική δραστηριότητα. Παρ 'όλα αυτά, η ζήτηση για αδρανή υλικά κατασκευής θα εξακολουθούν να σημειώνουν υψηλά κέρδη. Η περιοχή της Ασίας/Ειρηνικού θα καταγράψει τη μεγαλύτερη αύξηση των πωλήσεων των προϊόντων, καθώς η κατασκευαστική δραστηριότητα θα αυξηθεί με ταχείς ρυθμούς, ιδιαίτερα στην Κίνα και την Ινδία. Η Κίνα από μόνη της θα αντιπροσωπεύει το ήμισυ του συνόλου σε ζήτηση αδρανών παγκοσμίως. Η Ανατολική Ευρώπη και η περιοχή της Αφρικής/Μέσης Ανατολής, αναμένεται επίσης να υποβληθούν σε σημαντική αύξηση της κατανάλωσης των αδρανών υλικών κατασκευής, η οποία υποκινείται από την ανάπτυξη έργων υποδομής και την ισχυρή αύξηση της γενικής οικονομικής δραστηριότητας. Η αγορά της Κεντρικής και Νότιας Αμερικής, θα αναρριχηθεί με πιο αργό ρυθμό και οι προμηθευτές αδρανών υλικών θα ωφεληθούν από την αύξηση των περιφερειακών δαπανών κατασκευής. Επεκτάσεις της ζήτησης στις αναπτυγμένες περιοχές του κόσμου ΗΠΑ, Καναδά, Ιαπωνία, Δυτική Ευρώπη, Νότια Κορέα και Αυστραλία δεν θα είναι τόσο ισχυρή όσο η βιομηχανοποίηση. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στις ήδη καλά αναπτυγμένες υποδομές που βρίσκονται σε αυτές τις χώρες και τις μεθόδους κατασκευής που χρησιμοποιούνται, τα οποία τείνουν να διαθέτουν λιγότερο τσιμέντο [1.51].

Τα αδρανή υλικά είναι στενά συνδεδεμένα με την βιομηχανική ανάπτυξη και γενικότερα με την άνοδο του βιοτικού επιπέδου μιας περιοχής. Ιδιαίτερα, στα ασφαλτομίγματα ή στο σκυρόδεμα, το ποσοστό της συμμετοχής των αδρανών υλικών υπερβαίνει το 80%. Μεγάλη επίσης είναι η συμμετοχή των ανθρακικών αδρανών υλικών ως εδαφοβελτιωτικά στη γεωργία, ενώ τα τελευταία χρόνια τα αδρανή χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε περιβαλλοντικές εφαρμογές κ.α..

Στο Διάγραμμα 1.1, συνοψίζεται η διεθνής ποσοτική παραγωγή ανά χώρα και τύπο αδρανών, σύμφωνα με έκθεση της UEPG, [1.52]. Αξιοσημείωτο είναι ότι η Τουρκία έχει περάσει σε ποσότητα την Γερμανία ενώ η Ρωσία κατέχει την τρίτη θέση. Συμπερασματικά η θρυμματισμένη πέτρα φτάνει στο 53% της συνολικής παραγωγής, ακολουθεί άμμος και χαλίκι στο 39%, το ανακυκλωμένο υλικό στο 5%, και το υπόλοιπο 3% είναι θαλάσσια αδρανή και από κατασκευές. Η ζήτηση σε θρυμματισμένη πέτρα, άμμο και χαλίκι σημείωσαν παρόμοιους ρυθμούς ανάπτυξης οριακά πάνω από το εκτιμώμενο 5% ετησίως για το 2015. Όπως και στο 2010, η άμμος θα συνεχίσει να κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό των παγκόσμιων πωλήσεων, ενώ πολύ κοντά ακολουθεί η θρυμματισμένη πέτρα και το χαλίκι. Λόγω της περιοριστικής χρήσης της γης και των περιβαλλοντικών κανόνων, καθώς και η εξάντληση των αποθεμάτων των φυσικών αδρανών, οι πωλήσεις σε ανακυκλωμένα, δευτερογενή παραπροϊόντα και άλλα αδρανή, θα αναρριχηθούν σε ρυθμό πάνω από το μέσο όρο κατά τη διάρκεια 2010-2015. Ωστόσο, παρά τη προβλεπόμενη αύξηση του 7.1% τον χρόνο σε αυτό το διάστημα, τα προϊόντα αυτά θα συνεχίσουν να παίζουν ένα μικρό ρόλο στις παγκόσμιες αγορές εξαιτίας της ανησυχίας ως προς την ποιότητά τους και τους περιορισμούς ως προς τη διαθεσιμότητα των υλών.



Διάγραμμα 1.1: Παραγωγή αδρανών ανά τύπο και χώρα σε εκατομμύρια τόνους [1.52]

Οι τελευταίες προβλέψεις της Euroconstruct [1.52], δίνουν μια ανάπτυξη ελαφρώς πάνω από 2% για το 2016 και 2017. Ωστόσο η επίτευξη του στόχου της ανάπτυξης προϋποθέτει, την πολιτική βούληση και ικανότητα να δημιουργήσει τις προϋποθέσεις για οικονομική σταθερότητα και ανάκαμψη στην Ευρώπη. Η Ευρωπαϊκή βιομηχανία αδρανών, τώρα ακόμα πιο λιτή πιο πράσινη και βιώσιμη από ποτέ, είναι έτοιμη να διαδραματίσει το ρόλο της σε αυτήν την πολύ αναμενόμενη επιστροφή στην οικονομική ανάπτυξη. Ο σημαντικότερος παράγοντας για τις οικοδομικές κατασκευές είναι η μαζική εισροή μεταναστών στην δυτική Ευρώπη. Το 2015, η επισκευή, η αναπαλαίωση και η συντήρηση άγγιξε το 60%. Αυτό που φάνηνκε για το 2016 είναι ότι η Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία, η Πολωνία είναι μεταξύ των μεγαλύτερων χωρών που εισβάλλουν δυναμικά στην Ευρωπαϊκή αγορά και συντελούν θετικά στην ανάπτυξη. Από το συνολικό ποσοστό ανάπτυξης 3% για το 2016, οι έξι χώρες δίνουν 2,3% μονάδες [1.52].

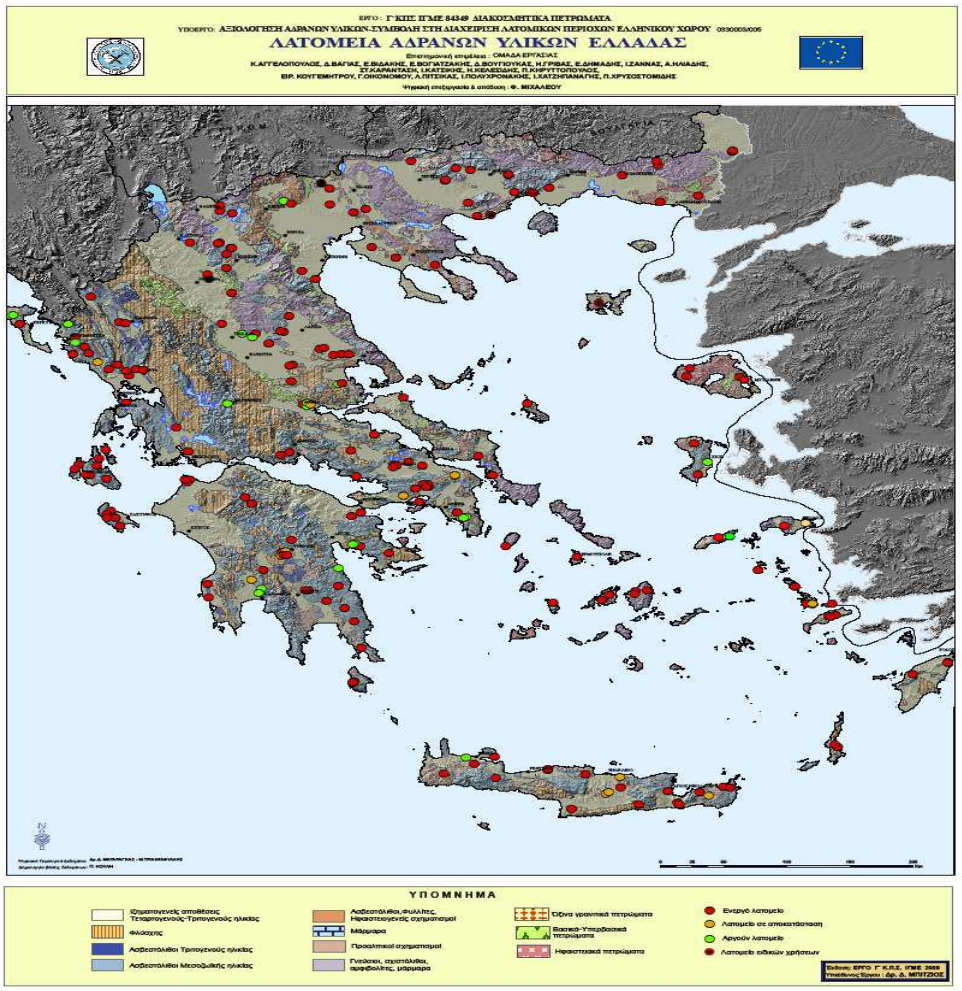
Λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική ετήσια παραγωγή σε σχέση με το πληθυσμό της χώρας, η κατά κεφαλή ετήσια παραγωγή της Ελλάδας, για το χρονικό διάστημα του απογραφικού σταδίου (2007-2008) ανέρχονταν σε 8,76 τον./άτομο, κάπου ανάμεσα στην Πορτογαλία και την Ισπανία. Στον Ελληνικό χώρο η συνολική ετήσια παραγωγή των θραυστών αδρανών υλικών, με βάση τα απογραφικά στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από τις εργασίες που πραγματοποιήθηκαν κατά τα έτη 2007- 2008 στα πλαίσια της εκπόνησης του Άτλαντα των λατομείων της χώρας (Εικ.1.18), ανήλθε στο ύψος των 98.195.548 τον..

Αναλυτικά στον Άτλαντα με διαφορετικό χρωματισμό διακρίνονται:

- ενεργά λατομεία αδρανών υλικών συνήθων χρήσεων (με κόκκινο χρώμα).
- λατομεία αδρανών υλικών συνήθων χρήσεων σε αποκατάσταση (με πορτοκαλί χρώμα).

- αργούντα λατομεία (με πράσινο χρώμα)
  και,
- λατομεία αδρανών υλικών ειδικών χρήσεων.

Η παρατήρηση στο χάρτη δείχνει ότι η πλειονότητα των λατομείων αφορά σε αδρανή υλικά ανθρακικής σύστασης για συνήθεις χρήσεις, ενώ πολύ λιγότερα σε αριθμό είναι τα λατομεία ειδικών χρήσεων. Τα λατομεία αδρανών υλικών παρουσιάζουν μία ευρεία γεωγραφική διασπορά στον Ελληνικό χώρο. Τα συνολικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα της χώρας, εντός των λατομικών χώρων, σε ανθρακικής σύστασης πετρώματα, κατάλληλα για θραυστά αδρανή υλικά εκτιμώνται σε 3.637.000.000 τον [1.12].



Εικόνα 1.18: Εποπτικός γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος 1:1.000.000, με τις θέσεις των λατομείων αδρανών υλικών, βασισμένος στο ψηφιοποιημένο γεωλογικό χάρτη του ΙΓΜΕ [1.11]

Στοιχεία για την εκμετάλλευση των αδρανών υλικών. Επιφανειακές και υπόγειες εκμεταλλεύσεις. Η κάλυψη της ζήτησης θραυστών αδρανών υλικών, για συνήθεις χρήσεις, γίνεται στον Ελληνικό χώρο από επιφανειακές εκμεταλλεύσεις. Τα λατομεία όπως αναφέρθηκε πιο πάνω αναπτύσσονται σε καθορισμένες, βάση της νομοθεσίας, λατομικές περιοχές. Κάθε λατομική περιοχή μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερους του ενός λατομικούς χώρους. Από την επεξεργασία των στοιχείων

της έκτασης της επιφάνειας που καλύπτουν τα λατομεία (λατομικοί χώροι), προκύπτει ότι το σημαντικότερο ποσοστό περίπου 74%, αντιστοιχεί σε έκταση ≤ 250 στρεμ.. Για συγκριτικούς λόγους, αναφέρουμε ότι το μεγαλύτερο λατομείο αδρανών υλικών της χώρας, που βρίσκεται στη Μάνδρα Αττικής βρίσκεται εντός λατομικού χώρου 1.370 στρεμ..

Εικόνα 1.19: Λατομείο αδρανών υλικών στον Ασπρόπυργο Αττικής. Διακρίνεται η βαθμιδωτή ανάπτυξη του λατομείου [1.12]

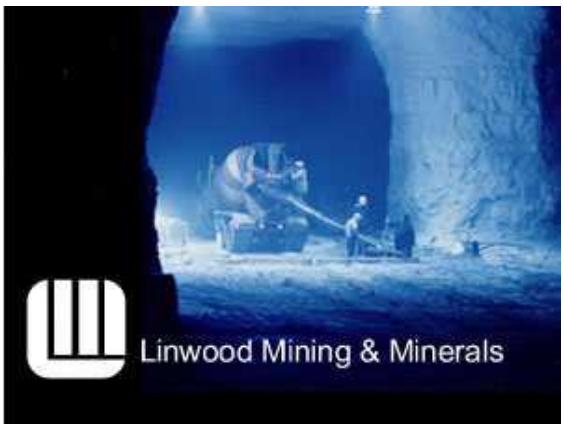
Στη νησιωτική Ελλάδα η επιφάνεια που καταλαμβάνουν οι λατομικοί χώροι είναι μικρότερη, συγκριτικά με την αντίστοιχη στην ηπειρωτική χώρα και τούτο διότι οι θεσμοθετημένες λατομικές περιοχές έχουν μικρότερη έκταση λόγω αφενός της περιορισμένης πρώτης ύλης και αφετέρου της δυσχέρειας να εξευρεθεί περιοχή χωρίς περιοριστικούς παράγοντες (αρχαιολογία, τουρισμός, οικισμοί, περιβάλλον κ.α.). Η ανάπτυξη ενός λατομείου ανάλογα με τη δυναμικότητά του, απαιτεί επαρκή χώρο για την όρυξη των βαθμίδων, τη διαμόρφωση πλατείας, τη μεταφορά των εξορυσσόμενων υλικών, τη λειτουργία μονάδας κατεργασίας των προϊόντων κ.λπ. Επομένως η έκταση του λατομικού χώρου σχετίζεται με το ύψος της παραγωγής. Η συνηθέστερη μέθοδος της λατόμευσης αδρανών υλικών είναι εκείνη των διαδοχικών ορθών βαθμίδων, ανοικτού τύπου.

Η χρήση εκρηκτικών υλών για την εξόρυξη και την πρωτογενή θραύση των πετρωμάτων είναι απαραίτητη δεδομένου ότι τα πετρώματα είναι βραχώδη και συμπαγή τις περισσότερες φορές. Το υλικό μεταφέρεται για θραύση με σύνθλιψη ή κρούση, όπως ο σιαγωνοτός σπαστήρας και ο περιστροφικός κρουστικός θραυστήρας, ανάλογα με την φύση των πετρωμάτων (περιεκτικότητα σε ψιλομερή, ψαθυρότητα κ.α.).Η κρουστική θραύση δίνει ευνοϊκή μορφή τεμαχίων για τη παραγωγή σκυροδέματος [1.53].

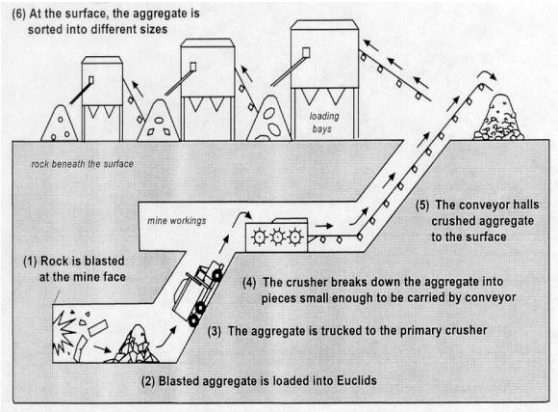
Στο Linwood Mine, Scott County, Iowa USA, παράγονται ετησίως 35 εκμ. τον. αδρανές υλικό από ασβεστολιθικά πετρώματα. Αν και το σημαντικότερο μέρος της παραγωγής προέρχεται από επιφανειακές εξορύξεις, εντούτοις ένα μεγάλο τμήμα του «κοιτάσματος» αξιοποιείται με υπόγειες εκμεταλλεύσεις. Η υπόγιεα λατόμευση πλεονεκτεί έναντι της επιφανειακής αφού παρουσιάζει ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις [1.54, 1.55].

Το μεγαλύτερο σε παγκόσμια κλίμακα υπόγειο «λατομείο» Dalen-Kjørholt Gruve παράγει ετησίως 1 εκμ. τόν., υψηλής ποιότητας ασβεστολιθικό υλικό που χρησιμοποιείται για πρώτη ύλη στη τσιμεντοβιομηχανία και ή οποία διαθέτει τα προϊόντα της στην Ευρωπαϊκή και παγκόσμιο αγορά.

Στον Ελληνικό χώρο υπόγειες εργασίες γίνονται από την εταιρεία "Α.Ε.Β.Ε Λατομείων Μαρμάρου Διονύσου Πεντέλης" που εκμεταλλεύεται το γνωστό μάρμαρο και πραγματοποιεί εξόρυξη σε 9 μέτωπα επίγειας και 2 υπόγειας εκμετάλλευσης με την μέθοδο των θαλάμων μετά στύλων. Η ετήσια παραγωγή του λατομείου ανέρχεται σε 10.000 m^3. Εκτός από ογκομάρμαρα παράγονται διάφορα παραπροϊόντα όπως κρυσταλλικό και άμορφο ανθρακικό ασβέστιο σε ελεγμένες κοκκομετρικές διαστάσεις που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά προϊόντα (filler) στις βιομηχανίες πλαστικών, χρωμάτων, καλωδίων κ.λπ. Επίσης σε υπερσύγχρονη μονάδα γίνεται παραγωγή ετοίμων κονιαμάτων διαφόρων τύπων κ.α..



Εικόνα 1.20: Μεγάλοι «θάλαμοι» εκμετάλλευσης (μέθοδος θαλάμων μετά στύλων) των αδρανών υλικών σε υπόγειο «λατομείο» στην Iowa USA, που μετά την εκμετάλλευση θα αξιοποιηθούν δευτερογενώς [1.12]



Εικόνα 1.21: Ροή εργασιών εκμετάλλευσης αδρανών υλικών από υπόγειες λατομικές εργασίες στο High Bridge Group στο Kentucky USA [1.12]

Στην Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την τεχνικοοικονομική εφικτότητα της υπόγειας λατόμευσης αδρανών στην Αττική από επιστημονική ομάδα του Εργαστηρίου Μεταλλευτικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π.. Οι μελέτες αυτές έχουν ως στόχο να συμβάλουν στην επίλυση του προβλήματος τροφοδοσίας με αδρανή υλικά της Αττικής (17 εκμ. τον. ετησίως) και παράλληλα στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Στα πλαίσια αυτά οι: Α. Μπενάρδος, Α. Μαυρίκος, Κ. Σκοπαραντζος, Ι. Προυσιωτης, Δ. Καλιαμπκος και Κ. Παναγοπουλος [1.56], προτείνουν την

ανάπτυξη υπόγειων εκμεταλλεύσεων αδρανών για το λατομικό χώρο του Κορωπίου Ν. Αττικής σε συνέχεια των επιφανειακών εξορύξεων [1.12].

1.5 Στερεά ανθρακικά απορρίμματα

1.5.1 Γενικά

Σύμφωνα με τη οδηγία 99/31/ΕΚ [1.59] ορίζονται ως:

«Αδρανή Απόβλητα»: τα απόβλητα που δεν υφίστανται καμιά σημαντική φυσική, χημική ή βιολογική μετατροπή. Τα αδρανή απόβλητα δεν διαλύονται, δεν καίγονται ούτε συμμετέχουν σε άλλες φυσικές ή χημικές αντιδράσεις, δεν βιοδιαστπώνται ούτε επιδρούν δυσμενώς σε άλλα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή κατά τρόπο ικανό ώστε να προκαλέσει ρύπανση του περιβάλλοντος, ή να βλάψει την υγεία του ανθρώπου. Η συνολική αποπλυσιμότητα και περιεκτικότητα σε ρύπους των αποβλήτων και η οικοτοξικότητα των στραγγισμάτων πρέπει να είναι αμελητέες, και ειδικότερα να μη θέτει σε κίνδυνο την ποιότητα των επιφανειακών ή/και υπόγειων υδάτων·

Έχοντας υπόψη την οδηγία 2006/21/ΕΚ [1.60] σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας και την τροποποίηση της οδηγίας 2004/35/ΕΚ [1.61] τα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας μπορούν να χαρακτηριστούν ως αδρανή. Στόχοι της κοινοτικής πολιτικής για το περιβάλλον, είναι να καθοριστούν ελάχιστες απαιτήσεις για την κατά το δυνατόν πρόληψη ή μείωση τυχόν δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου από τη διαχείριση αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας, όπως των απορριμμάτων κατεργασίας (δηλαδή των στερεών που απομένουν μετά την επεξεργασία των ορυκτών με διάφορες τεχνικές), των στείρων εξόρυξης και των υπερκείμενων (δηλαδή του υλικού που οι εξορυκτικές εργασίες μετακινούν κατά τη διαδικασία πρόσβασης σε μεταλλευτικό ή ορυκτό σώμα, συμπεριλαμβανομένης της φάσης ανάπτυξης προ της παραγωγής) και της φυτικής γης (δηλαδή του ανωτέρου στρώματος του εδάφους), εφόσον αποτελούν απόβλητα σύμφωνα με τον οικείο ορισμό της οδηγίας 75/442/ΕΚ για τα απόβλητα [1.67].

Τα απόβλητα θεωρούνται αδρανή κατά την έννοια του άρθρου 3 σημείο 3 της οδηγίας 2006/21/ΕΚ [1.60], εφόσον πληρούν όλα τα ακόλουθα κριτήρια, τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα:

α) τα απόβλητα δεν πρόκειται να υποστούν σημαντική αποσύνθεση ή διάλυση ή άλλου είδους σημαντική μεταβολή δυνάμενη να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον ή να βλάψει την υγεία του ανθρώπου·

β) η μέγιστη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε θείο με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι 0,1%, ή η μέγιστη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε θείο με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι 1% και ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής οξύτητας και προσδιορίζεται με τη στατική δοκιμή prEN 15875, είναι μεγαλύτερος του 3.·

γ) τα απόβλητα δεν ενέχουν κίνδυνο αυτανάφλεξης και δεν καίγονται·

δ) η περιεκτικότητα των αποβλήτων, όπως επίσης και του λεπτομερούς κλάσματος των αποβλήτων, σε ουσίες δυνητικά επιβλαβείς για το περιβάλλον και την υγεία του

ανθρώπου, και ειδικότερα σε As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V και Zn, είναι αρκούντως χαμηλή ώστε να συνεπάγεται ασήμαντο κίνδυνο για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα. Για να θεωρείται αρκούντως χαμηλή ώστε να συνεπάγεται αμελητέο κίνδυνο για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, η περιεκτικότητα στις ουσίες αυτές δεν πρέπει να υπερβαίνει τις εθνικές οριακές τιμές για περιοχές που χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένες ή τα σχετικά εθνικά φυσικά επίπεδα υποβάθρου·

ε) τα απόβλητα είναι πρακτικά απαλλαγμένα προϊόντων χρησιμοποιούμενων στην εξόρυξη ή επεξεργασία, τα οποία θα μπορούσαν να βλάψουν το περιβάλλον ή την υγεία του ανθρώπου (2009/359/ΕΚ) [1.68].

1.5.2 Απόβλητα από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις

Ο όρος Απόβλητα από Εκσκαφές, Κατασκευές και Κατεδαφίσεις (Α.Ε.Κ.Κ.) αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα υλικών, τα οποία υπάγονται στο κεφάλαιο 17 του Ευρωπαϊκού Καταλόγου Αποβλήτων, σύμφωνα με την Απόφαση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής 2001/118/ΕΚ [1.69] (Πιν.1.16).

Πίνακας 1.16. Ταξινόμηση Α.Ε.Κ.Κ. σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων.

Κωδικός	Υλικό
17 01	Σκυρόδεμα, τούβλα, πλακάκια και κεραμικά
17 01 01	Σκυρόδεμα
17 01 02	Τούβλα
17 01 03	Πλακάκια και κεραμικά
17 01 06*	Μίγματα ή επιμέρους συστατικά στο σκυρόδεμα, τούβλα, πλακάκια και κεραμικά που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 01 07	Μίγμα σκυροδέματος, τούβλων, πλακιδίων και κεραμικών εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 01 06
17 02	Ξύλο, γυαλί και πλαστικό
17 02 01	Ξύλο
17 02 02	Γυαλί
17 02 03	Πλαστικό
17 02 04*	Γυαλί, πλαστικό και ξύλο που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες ή έχουν μολυνθεί από αυτές
17 03	Μίγματα ασφάλτου και ορυκτής πίσσας, λιθανθρακόπισσα και προϊόντα πίσσας
17 03 01*	Μίγματα ορυκτής ασφάλτου που περιέχουν λιθανθρακόπισσα
17 03 02	Μίγματα ορυκτής ασφάλτου εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 03 01
17 03 03*	Λιθανθρακόπισσα και προϊόντα πίσσας
17 04	Μέταλλα (περιλαμβανομένων των κραμάτων τους)
17 04 01	Χαλκός, μπρούντζος, ορείχαλκος
17 04 02	Αλουμίνιο
17 04 03	Μόλυβδος
17 04 04	Ψευδάργυρος
17 04 05	Σίδηρος και χάλυβας
17 04 06	Κασσίτερος
17 04 07	Ανάμεικτα μέταλλα
17 04 09*	Απόβλητα μετάλλων μολυσμένα από επικίνδυνες ουσίες

17 04 10*	Καλώδια που περιέχουν πετρέλαιο, λιθανθρακόπισσα και άλλες επικίνδυνες ουσίες
17 04 11	Καλώδια εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 04 10
17 05	Χώματα (περιλαμβανομένων χωμάτων εκσκαφής από μολυσμένες τοποθεσίες), πέτρες και μπάζα εκσκαφών
17 05 03*	Χώματα και πέτρες που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 05 04	Χώματα και πέτρες διαφορετικά από τα αναφερόμενα στο σημείο 17 05 03
17 05 05*	Μπάζα εκσκαφών που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 05 06	Μπάζα εκσκαφών άλλα από τα αναφερόμενα στο σημείο 17 05 05
17 05 07*	Έρμα σιδηροτροχιών που περιέχει επικίνδυνες ουσίες
17 05 08	Έρμα σιδηροτροχιών εκτός εκείνου που περιλαμβάνεται στο σημείο 17 05 07
17 06	Μονωτικά υλικά και υλικά δομικών κατασκευών που περιέχουν αμίαντο
17 06 01*	Μονωτικά υλικά που περιέχουν αμίαντο
17 06 03*	Άλλα μονωτικά υλικά που αποτελούνται από επικίνδυνες ουσίες ή τις περιέχουν
17 06 04	Μονωτικά υλικά εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στα σημεία 17 06 01 και 17 06 03
17 06 05*	Υλικά δομικών κατασκευών που περιέχουν αμίαντο
17 08	Υλικά δομικών κατασκευών με βάση το γύψο
17 08 01*	Υλικά δομικών κατασκευών με βάση το γύψο μολυσμένα από επικίνδυνες ουσίες
17 08 02	Υλικά δομικών κατασκευών με βάση το γύψο εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 17 08 01
17 09	Άλλα απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων
17 09 01*	Απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων που περιέχουν υδράργυρο
17 09 02*	Απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων που περιέχουν PCB (Polichloriirinated Biphenyls) (π.χ. στεγανωτικά υλικά που περιέχουν PCB, δάπεδα με βάση ρητίνες που περιέχουν PCB, μονάδες στεγανοποιημένης υαλόφραξης που περιέχουν PCB, πυκνωτές που περιέχουν PCB)
17 09 03*	Άλλα απόβλητα δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
17 09 04	Μίγματα αποβλήτων δομικών κατασκευών και κατεδαφίσεων εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στα σημεία 17 09 01, 17 09 02 και 17 09 03

* Με αστερίσκο αναφέρονται οι κατηγορίες, οι οποίες χαρακτηρίζονται επικίνδυνες.

Συνηθισμένες πηγές παραγωγής των Α.Ε.Κ.Κ. μπορούν να θεωρηθούν οι ακόλουθες:

- Οικοδομικές εργασίες κάθε είδους, όπως ανεγέρσεις, κατεδαφίσεις, ανακαινίσεις, επισκευές, περιφράξεις κατοικιών, επαγγελματικών χώρων και γενικότερα κτιριακών συγκροτημάτων.
- Έργα τεχνικών υποδομών, όπως κατεδαφίσεις, κατασκευές ή και επιδιορθώσεις δρόμων, γεφυρών, σηράγγων, αποχετευτικών δικτύων, πεζοδρομίων καθώς και αναπλάσεις χώρων κ.α..
- Φυσικές ή τεχνολογικές καταστροφές, όπως σεισμοί, πλημμύρες, κατολισθήσεις, και γενικότερα δυσμενείς κλιματολογικές συνθήκες.

Τα Α.Ε.Κ.Κ. ταξινομούνται σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με την προέλευση τους. Σύμφωνα με έκθεση που συντάχθηκε για λογαριασμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης και φέρει τον τίτλο "*Report to DGXI, European Commission, Construction and Demolition Management Practices and their Economic Impacts*":

Απόβλητα που προκύπτουν από ολική ή μερική κατεδάφιση κτιρίων ή και άλλων δομικών κατασκευών:Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανομοιογένεια και προκύπτουν από την εξολοκλήρου ή επιλεκτική κατεδάφιση των κατασκευών. Η σύσταση των υλικών αυτών ποικίλλει ανάλογα με το είδος, την παλαιότητα, τη μορφή, τη χρήση, το μέγεθος και το κυρίαρχο υλικό της κατασκευής. Συνίσταται από υλικά όπως σκυρόδεμα (άοπλο ή οπλισμένο), τούβλα, επιχρίσματα, κεραμικά, πλακάκια, ξύλο, γυαλί, πλαστικό, δομικά υλικά με βάση τη γύψο, χώμα, άμμος, χαλίκι, σκύρα, κ.λπ.. Τα υλικά των κατεδαφίσεων μπορεί επίσης να περιέχουν μέταλλα, αμίαντο, χρώματα, κόλλες, ρητίνες, μονωτικά υλικά, διαλύτες, κ.λπ..

Εργοταξιακά απόβλητα:Τα απόβλητα της κατηγορίας αυτής είναι οικοδομικά υλικά συσκευασίας, όπως ξύλο, πλαστικό, χαρτί/χαρτόνι, γυαλί, μέταλλα, καλώδια, χρώματα, βερνίκια, κόλλες, στοιχεία επικαλύψεων, προσόψεων και γενικά όλα τα απορρίμματα που προέρχονται από τη λειτουργία των εργοταξίων κατασκευής, επισκευής, ενίσχυσης, προσθήκης, επέκτασης και ανακαίνισης κτιρίων ή και άλλων δομικών κατασκευών.

Απόβλητα που προκύπτουν από εργασίες εκσκαφών και θεμελιώσεων: Αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των Α.Ε.Κ.Κ.. Συναντώνται υλικά όπως χώματα εκσκαφών, άμμος, χαλίκι, σκύρα, αργιλικά πετρώματα και ιλύς, καθώς και οποιαδήποτε άλλα υλικά που μπορεί να προκύψουν από εργασίες εκσκαφών. Η συγκεκριμένη κατηγορία αποβλήτων προέρχεται και από φυσικά φαινόμενα, όπως υπερχειλίσεις χειμάρρων, σεισμούς, πλημμύρες, κατολισθήσεις σε δρόμους, υλικά από το πέρασμα χιονοστιβάδων κ.λπ.. Η σύσταση των υλικών εκσκαφών εξαρτάται σημαντικά από τα τοπικά γεωλογικά δεδομένα και από το είδος της κατασκευής.

Απόβλητα που προκύπτουν από εργασίες κατασκευής και συντήρησης οδικών έργων: Στα απόβλητα αυτής της κατηγορίας ανήκουν η άσφαλτος (με ή χωρίς πίσσα) και τα υλικά βάσεων και υποβάσεων όπως άμμος, χαλίκι και σκύρα. Τα απορριπτόμενα υλικά μπορούν να προκύψουν και από τις υπόγειες υδραυλικές και ηλεκτρικές εγκαταστάσεις πόλεων καθώς και από έργα επιδιόρθωσης αυτών.

*Ως προς το είδος των αποβλήτων που παράγονται, τα Α.Ε.Κ.Κ. μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ευρείες κατηγορίες, τα **αδρανή** και **επικίνδυνα απόβλητα**:*

Πίνακας 1.17:Επικίνδυνες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων [1.14]

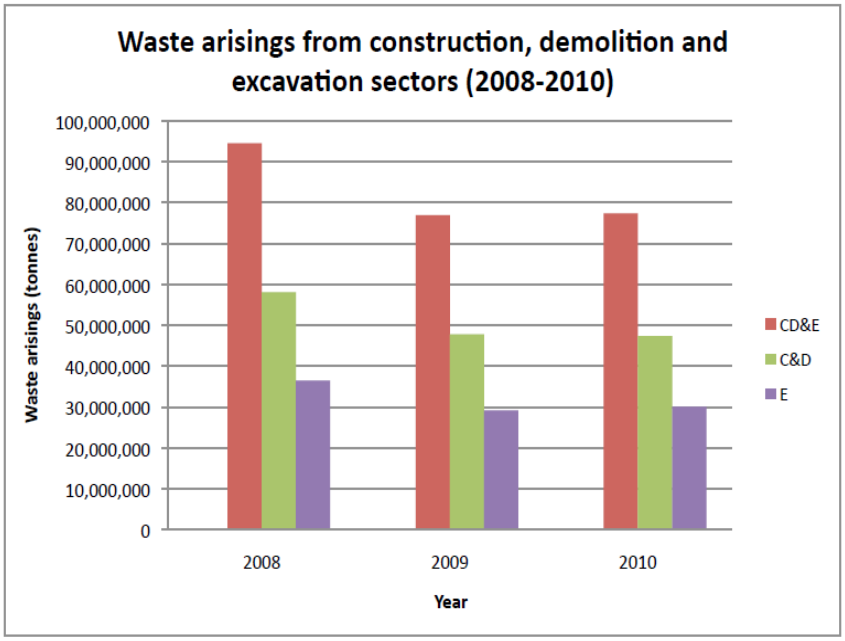
Επικίνδυνες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα κατασκευών	Επικίνδυνες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα κατεδαφίσεων
Πρόσθετα σκυροδέματος με βάση διαλύτες Χημικές ουσίες για προστασία από την υγρασία Κόλλες και ρητίνες Γαλακτώματα με βάση την πίσσα Υλικά με βάση τον αμίαντο Ίνες ορυκτών (μόνωση) Βαφές και στρώματα επικάλυψης Επεξεργασμένη ξυλεία Γυψοσανίδες	Υλικά που περιέχουν αμίαντο Επεξεργασμένη ξυλεία Ορυκτές ίνες Ηλεκτρικός εξοπλισμός που πιθανόν να περιέχει τοξικές ουσίες Ψυκτικές μηχανές που περιέχουν χλωροφθοράνθρακες Συστήματα πυροπροστασίας που περιέχουν χλωροφθοράνθρακες Ραδιονουκλίδια Υλικά με ιδιότητες που μπορεί να προκαλέσουν βιολογικούς κινδύνους (biohazards)

Μέθοδοι διαχείρισης των Α.Ε.Ε.Κ.:

Εδαφική εναπόθεση: Η εδαφική εναπόθεση αποτελεί την κυριότερη μέθοδο διαχείρισης των Α.Ε.Κ.Κ.. Είναι ενδεικτικό το γεγονός ότι στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το ποσοστό των Α.Ε.Κ.Κ. που οδηγούνται σε χώρους ταφής ή απορρίπτονται ανεξέλεγκτα, χωρίς να τηρούνται πάντοτε οι απαραίτητες προδιαγραφές (π.χ. διαχωρισμός επικίνδυνων αποβλήτων πριν από την τελική διάθεση) ανέρχεται στο 70%. Εντούτοις, παρατηρείται σταδιακή μείωση του ποσοστού των αποβλήτων που διατίθενται με αυτό τον τρόπο, κυρίως λόγω έλλειψης διαθέσιμων χώρων εναπόθεσης, αύξησης των φόρων εναπόθεσης, αλλά και λόγω των εθνικών και ευρωπαϊκών στόχων για την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του μέγιστου δυνατού ποσοστού υλικών που περιέχονται μέσα σε αυτά.

Ανακύκλωση – Επαναχρησιμοποίηση:Η ανακύκλωση – επαναχρησιμοποίηση αποτελεί την πλέον φιλική περιβαλλοντολογικά μέθοδο διαχείρισης των Α.Ε.Κ.Κ.. Η ανάγκη εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου υπαγορεύεται από το γεγονός ότι α) επιτρέπει την ορθολογική χρήση μεγάλων ποσοτήτων φυσικών πόρων, που διαφορετικά θα εξορύσσονταν, β) συμβάλλει στη μείωση της ποσότητας των απορριμμάτων που καταλήγουν στους χώρους υγειονομικής ταφής και παρατείνει το χρόνο ζωής τους και γ) μειώνει τις επιπτώσεις στο περιβάλλον από την ταφή τους (στραγγίσματα από την αποσύνθεση των μη αδρανών υλικών). Το ποσοστό της ανακύκλωσης των Α.Ε.Κ.Κ., στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, εκτιμάται ότι είναι περίπου 25 - 30%, τη στιγμή που επιστημονικές εκτιμήσεις υποστηρίζουν ότι το ποσοστό αυτό είναι δυνατόν να πλησιάσει το 90%. Αναφορικά με τις εργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ανακύκλωση - επαναχρησιμοποίηση των Α.Ε.Κ.Κ., αυτές μπορούν να διακριθούν στις εξής φάσεις: α) δημιουργία και περισυλλογή των υλικών, β) επεξεργασία και διαχωρισμός των υλικών, γ) παραγωγή πρωτογενών ή δευτερογενών υλικών και δ) επαν-εισαγωγή των ανακυκλωμένων υλικών στην αγορά προς υποκατάσταση των φυσικών πρώτων υλών.

Η καύση του ελαφρού κλάσματος αυτών: Όσον αφορά στην καύση του ελαφρού κλάσματος των Α.Ε.Κ.Κ., αποτελεί την λιγότερο διαδεδομένη μέθοδο διαχείρισής τους. Εφαρμόζεται για συγκεκριμένα υλικά των Α.Ε.Κ.Κ. (π.χ. ξύλο) και σε περιπτώσεις όπου αναμένεται ενεργειακό κέρδος κατά την αποτέφρωσή τους.



Εικόνα 1.22: Αύξηση αποβλήτων από κατασκευές, κατασκευές και ανασκαφές (2008-2010) [1.20]

1.5.3 Αποθήκευση αποβλήτων-Υγειονομική ταφή αποβλήτων

Με απόφαση των Υπουργών Εσωτερικών και Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής προσδιορίζονται οι Μονάδες Επεξεργασίας Απορριμμάτων (Μ.Ε.Α.) που είναι αναγκαίες σε εθνικό επίπεδο για την κάλυψη των απαιτήσεων των Οδηγιών 1999/31/ΕΚ [1.59] και 2008/98/ΕΚ [1.62] και την επίτευξη οικονομιών κλίμακας όσον αφορά το κόστος κατασκευής των έργων και το κόστος των ανταποδοτικού χαρακτήρα παρεχόμενων υπηρεσιών. Ειδικότερα, με την ανωτέρω απόφαση προσδιορίζεται ο αριθμός των αναγκαίων Μ.Ε.Α., οι εξυπηρετούμενες από αυτές περιοχές και κάθε άλλο στοιχείο που κρίνεται αναγκαίο για την επίτευξη των ανωτέρω στόχων (παρ.13, αρ. 17, Ν.4071/2012) [1.70].

Χ.Α.Δ.Α.

Σύμφωνα με το αρ.10, παρ.2 της ΚΥΑ 50910/2727/2003 [1.63], απαγορεύεται η ανεξέλεγκτη απόρριψη και η ανεξέλεγκτη διάθεση των στερεών αποβλήτων. Όταν οι Δήμοι ή τα συνιστώμενα από τους Οργανισμούς Τοπικής Αυτοδιοίκησης νομικά πρόσωπα για τη διαχείριση αποβλήτων, σύμφωνα με το αρ.30 του Ν.3536/2007 [1.71], χρησιμοποιούν Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (Χ.Α.Δ.Α.), επιβάλλεται εις βάρος του οικείου Δήμου ή των ανωτέρω νομικών προσώπων χρηματικό πρόστιμο, βάσει του αρ.37, παρ.3, Ν 4042/2012 [1.72].

Προκειμένου να παύσει άμεσα η λειτουργία χώρων ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων, σε Διαχειριστικές Ενότητες Περιφερειών στις οποίες δεν υπάρχει εν λειτουργία Χ.Υ.Τ.Α. προβλεπόμενος από τον αντίστοιχο ΠΕ.Σ.Δ.Α., ούτε εν λειτουργία χώρος αποθήκευσης κατά την παρ.η' αρ.2 της ΚΥΑ 29407/3508/2002 [1.73], μπορεί να καθορίζεται για χρονικό διάστημα που δεν υπερβαίνει την τριετία,

με ΚΥΑ, ο τρόπος διαχείρισης των ΑΣ.Α. (Αστικά Απόβλητα), των δήμων της αντίστοιχης διαχειριστικής ενότητας, κατά παρέκκλιση των υφισταμένων και εγκεκριμένων ΠΕ.Σ.Δ.Α., λαμβάνοντας υπόψη την αρχή της εγγύτητας και της φέρουσας ικανότητας των εν λειτουργία εγκαταστάσεων διαχείρισης ΑΣ.Α. [1.72].

Η αξιολόγηση της επικινδυνότητας των Χ.Α.Δ.Α., σύμφωνα με την Εγκύκλιο του ΥΠΕΧΩΔΕ με αριθ. πρωτ.οικ.109974/3106/22.10.2004 περί Πρότυπων Προδιαγραφών Τεχνικής Μελέτης Περιβαλλοντικής Αποκατάστασης Χώρων Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (Χ.Α.Δ.Α.), γίνεται με βάση της «πηγή ρύπανσης», το «μονοπάτι» διασποράς του ρυπαντικού φορτίου, τον «αποδέκτη» και στηρίζεται στα εξής στοιχεία:

- Τον όγκο και το είδος των αποβλήτων.
- Την απόσταση του Χ.Α.Δ.Α. από τον υδροφόρο ορίζοντα και την υδατοπερατότητα του εδάφους.
- Την απόσταση του Χ.Α.Δ.Α. από πηγές ύδρευσης, προστατευόμενες περιοχές, παιδικές χαρές, καλλιέργειες, οικίες και σχολεία, βιομηχανίες, οδικούς δρόμους, λατομεία και ορυχεία, εκβολές ποταμών και άλλα υδατικά συστήματα.

Χ.Υ.Τ.Α. και μικροί Χ.Υ.Τ.Α.

Αρμόδια υπηρεσία για την έκδοση άδειας λειτουργίας Χ.Υ.Τ.Α. είναι η Διεύθυνση Περιβάλλοντος και Χωρικού Σχεδιασμού της οικείας Περιφέρειας, σύμφωνα με το αρ.57, παρ 1 β) του Ν.4042/2012 [1.72]. Την ευθύνη της παρακολούθησης των ΧΥΤΑ κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους καθώς και κατά τη διάρκεια της μετέπειτα φροντίδας αυτών, έχει ο οικείος ΦοΔΣΑ [1.73]. Με βάση την ΚΥΑ 4641/232/2006 [1.74] στους Χ.Υ.Τ.Α. απαιτείται να υπάρχουν:

- Ολοκληρωμένος σχεδιασμός για την ασφάλεια της ποιότητας του Χ.Υ.Τ.Α., το σύστημα παρακολούθησής του και βάση δεδομένων παρακολούθησης.
- Πρόγραμμα επεμβάσεων (χωματουργικά έργα) σε περίπτωση που παρατηρηθούν αλλαγές της αρχικής διαμόρφωσης του Χ.Υ.Τ.Α..
- Πρόγραμμα άμεσης αντιμετώπισης πυρκαγιών σε συνεργασία με τις αρμόδιες υπηρεσίες.
- Πρόγραμμα αποκατάστασης της ποιότητας των υπογείων υδάτων σε περίπτωση αστοχίας του έργου (εφόσον απαιτείται).
- Πρόγραμμα εναλλακτικών επανορθωτικών μέτρων σε περίπτωση αστοχίας της στεγάνωσης.

Καθ’ όλη τη διάρκεια του κύκλου διαχείρισης των απορριμμάτων πρέπει να λαμβάνονται όλα τα κατάλληλα πρακτικά μέτρα για την ελαχιστοποίηση της ρύπανσης και να τηρούνται αυστηρά οι κανόνες ασφαλείας και υγιεινής, όπως ορίζει η σχετική νομοθεσία. Ταυτόχρονα, οι Φορείς Διαχείρισης (σε επίπεδο πλέον Περιφέρειας ή Μητροπολιτικής Περιφέρειας Αττικής), θα πρέπει να διασφαλίζουν την τήρηση των τεχνικών προδιαγραφών των Χώρων Υγειονομικής Ταφής, των Εργοστασίων Μηχανικής Ανακύκλωσης, των Σταθμών Μεταφόρτωσης και του Αποτεφρωτήρα Νοσοκομειακών Απορριμμάτων. Οι φορείς θα πρέπει να διαφυλάσσουν την επαρκή προστασία του Χ.Υ.Τ.Α. έναντι κινδύνου πυρκαγιάς, βάσει της υπ’ αριθ. 9/2000 Πυροσβεστικής Διάταξης «Κανονισμός ρύθμισης μέτρων για την πρόληψη και αντιμετώπιση πυρκαγιών σε δασικές και αγροτικές εκτάσεις», όπως τροποποιήθηκε από την αριθ. 9Α/2005/05 και ισχύει. Τα συνιστώμενα μέτρα

αποσκοπούν στην πρόληψη και έγκαιρη αντιμετώπιση των περιστατικών. Παράλληλα οι Δήμοι αναλαμβάνουν τη λήψη προληπτικών και κατασταλτικών μέτρων για την προστασία των κοινόχρηστων χώρων και ιδιαίτερα των χώρων διάθεσης απορριμμάτων από εκδήλωση πυρκαγιάς, σύμφωνα με το αρ. 75, παρ. Ι, τομέας β), εδάφιο4 του Ν.3463/2006Ο Χ.Υ.Τ.Α. [1.75], θα πρέπει να διαθέτει σχέδιο αντιμετώπισης έκτακτων περιστατικών και για την περίπτωση πυρκαγιάς στο Χ.Υ.Τ.Α..

Επίσης πρέπει να διαθέτει εγχειρίδιο οδηγιών πρόληψης και αντιμετώπισης πυρκαγιάς για το προσωπικό, να έχει συγκροτήσει ομάδα κατάλληλα εκπαιδευμένη για την καταστολή πυρκαγιάς, να εκτελεί κατ' έτος άσκηση πυρόσβεσης και κατά τους θερινούς μήνες να εφαρμόζει πρόγραμμα πυρασφάλειας. Απαγορεύεται καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου η καύση απορριμμάτων τόσο εντός των Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.) όσο και στους υφιστάμενους χώρους ανεξέλεγκτης εναπόθεσης απορριμμάτων που γειτνιάζουν με εκτάσεις που εμπίπτουν στις διατάξεις της Δασικής Νομοθεσίας ή βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη των τριακοσίων (300) μέτρων απ' αυτές. Για τους Χ.Υ.Τ.Α. που γειτνιάζουν με εκτάσεις που εμπίπτουν στις διατάξεις της Δασικής Νομοθεσίας και σε απόσταση λιγότερη από 300 μέτρα, υποδεικνύεται από την κατά τόπο αρμόδια Πυροσβεστική Υπηρεσία η λήψη πρόσθετων μέτρων, εάν αυτό απαιτείται. Για τους «μικρούς Χ.Υ.Τ.Α.» (χώροι υγειονομικής ταφής στερεών (μη επικίνδυνων) ή αδρανών αποβλήτων που εξυπηρετούν νησιά ή απομονωμένους οικισμούς και υπάγονται στις εξαιρέσεις που αναφέρονται στο αρ.3, παρ.4 της ΚΥΑ υπ' αριθμ. 29407/3508/2002 [1.73] και αναλύονται στην ΚΥΑ 4641/232/2006 [1.74], ο φορέας λειτουργίας ενημερώνει την αρμόδια αρχή σχετικά με τις τυχόν σοβαρές δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον που διαπιστώνονται κατά τις διαδικασίες ελέγχου και παρακολούθησης και συμμορφώνεται προς την απόφαση της αρμόδιας αρχής όσον αφορά το είδος και το χρονοδιάγραμμα των ληπτέων επανορθωτικών μέτρων. Η δαπάνη των μέτρων βαρύνει το φορέα. Ο φορέας λειτουργίας αναφέρει σε ετήσια βάση στις αρμόδιες αρχές τα αποτελέσματα της παρακολούθησης με βάση τα συγκεντρωτικά στοιχεία, για να αποδεικνύεται η τήρηση των όρων της άδειας και να βελτιώνονται οι γνώσεις σχετικά με τη συμπεριφορά των αποβλήτων στους χώρους ταφής .

Ειδικά ρεύματα αποβλήτων

Με βάση την ΚΥΑ 8668/2007 [1.64] όπου εγκρίνεται ο Εθνικός Σχεδιασμός Διαχείρισης Επικίνδυνων Αποβλήτων (Ε.Σ.Δ.Ε.Α.), ορίζονται τα εξής ειδικά ρεύματα αποβλήτων:

- ✓ Ηλεκτρικές στήλες και συσσωρευτές (ΠΔ 115/2004)
- ✓ Συσκευασίες και απόβλητα συσκευασιών (Ν.2939/2001)
- ✓ Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΠΔ 117/2004), όπως τροποποιήθηκε από το ΠΔ 15/2006
- ✓ Οχήματα τέλους κύκλου ζωής (ΠΔ 116/2004 και ΠΔ 109/2004)
- ✓ PCB (Πολυχλωροδιφαινύλια) και PCT (Πολυχλωροτριφαινύλια) (ΚΥΑ 7589/731/2000 [1.76] και 18083/1098 Ε.103/2003 [1.77])
- ✓ Απόβλητα λιπαντικών ελαίων (ΠΔ 82/2004)
- ✓ Λυματολάσπη (ΚΥΑ 80568/4225/1991)[1.78]
- ✓ Απόβλητα εξορυκτικής βιομηχανίας

Επίσης, με την ΚΥΑ 36259/1757/Ε103/2010 [1.65] «Μέτρα, όροι και προγράμματα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ) ορίζονται λεπτομερέστερα οι κατευθύνσεις για τη διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ..

Με την ΚΥΑ 21017/84/2009 [1.66] «Όροι και προϋποθέσεις λειτουργίας των επιχειρήσεων που ασχολούνται με τις εργασίες κατεδάφισης και αφαίρεσης αμιάντου ή/και υλικών που περιέχουν αμίαντο από κτίρια, κατασκευές, συσκευές, εγκαταστάσεις και πλοία, καθώς επίσης και με τις εργασίες συντήρησης, επικάλυψης και εγκλεισμού αμιάντου ή/και υλικών που περιέχουν αμίαντο» ορίζονται λεπτομέρειες για τη διαχείριση αμιαντούχων υλικών. Για ειδικότερες περιπτώσεις ισχύει η ειδική θεματική νομοθεσία.

1.5.4 Όρια τιμών συγκεντρώσεων σε στερεά και υγρά απόβλητα

Προκειμένου για οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος μπορεί να επιτραπεί η υπέρβαση αυτών στην περίπτωση που τα εδάφη χρησιμοποιούνται για καλλιέργεια προϊόντων προς εμπορία που προορίζονται αποκλειστικά για ζωοτροφές, καθώς και στην περίπτωση που το pH του εδάφους είναι σταθερά ανώτερο από 7. Σε καμία περίπτωση οι κάτωθι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων δεν πρέπει να υπερβαίνουν κατά ποσοστό ανώτερο του 50% τις παρακάτω τιμές. Προκειμένου για εδάφη με pH χαμηλότερο του 6 μπορεί να γίνει μείωση των οριακών τιμών του Πίνακα.1.18.

Πίνακας 1.18: (mg/Kg) ξηράς ουσίας αντιπροσωπευτικού δείγματος του εδάφους με pH 6-7 ΦΕΚ 1016/97 [1.75]

Παράμετροι	Οριακές τιμές
Cd	1-3
Cu	50-140
Ni	30-75
Pb	50-300
Zn	150-300
Hg	1-1,5
Cr	-

Πίνακας 1.19: Όρια συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Ελληνική Νομοθεσία ΦΕΚ 1016/97) [1.75]

	Επικίνδυνα Απόβλητα(mg/L)	Αδρανή Απόβλητα
Τιμή pH	4-13	4-13
TOC	<200	<200 mg/L
As	<1	<0,1 mg/L
Pb	<2	Συνολική Συγκέντρωση Αυτών Των Μετάλλων *
Cd	<0,5	
Cr (VI)	<0,5	
Cu	<10	
Ni	<2	
Hg	<0,1	<5
Zn	<10	<5

*Πρέπει να ισχύει η σχέση $Y_1+Y_2+Y_3+Y_4+Y_5 \leq 3ppm$, όπου Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5 η υπάρχουσα συγκέντρωση αντίστοιχου μετάλλου.[2.36].

Πίνακας 1.20: Όρια εκπομπών των Βιομηχανικών απορροών στους υπονόμους και τα ρεύματα (ΦΕΚ 582Β/79)[1.79]

	Υπόνομοι (mg/L)	**Ρεύματα (mg/L)**
Τιμή pH	6,0-9,0	6,0-9,0
Θερμοκρασία	35°C	28°C
Διαλελυμένο οξυγόνο	-	3
As	0,5	0,1
Pb	5	0,5
Cd	0,5	0,05
Cr (VI)	0,5	0,2
Cu	1	0,2
Ni	10	0,5
Hg	0,01	0,01
Zn	20	0,5

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1.1 D. D. Carr, L. F. Rooney and R.C. Freas. *Limestone and Dolomite .In: industrial minerals and rocks*. 6th edition (D. D. Carr senior ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Colorado, 1994.

1.2 St. J. Lefond. *Industrials Minerals and Rocks.* Society of Mining Engineers, 5th Edition, 1983.

1.3 Θ. Δεμίρης. *Διερεύνηση της Κινητικότητας Ιόντων Zn σε Εδάφη για Πιθανή Απόθεση Απορριμμάτων*. Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Τομέας Χημικών Επιστημών, 2012.

1.4 Ε. Βορρίση. *Αξιοποίηση Απορριμμάτων Κοπής Μαρμάρου και Ασβεστολιθικών Αδρανών σε Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.* Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Τομέας Χημικών Επιστημών, 2012.

1.5 Αν. Τσιραμπίδης. *Ιζηματογενή Πετρώματα*. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, σελ. 80-82, 143-149, 155-159, 162-165, 169-176, 2008.

1.6 R. V. Gaines, H. C. Skinner, E. E. Ford, B. Mason and A. Rosenzweig. *Dana΄s New Mineralogy*: *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana. 8th edition, United States of America, pp:* 426-432, 440-444, 1997.

1.7 J. W. Morse. Formation and diagenesis of carbonates sediments: Sediments Diagenesis and Sedimentary Rocks*. Treatise on geochemistry,* (17), 2003.

1.8 K. B. Krauskopf and D. K. Bird. *Introduction to geochemistry*. In Mc Grae-Hill International Editions, 3rd edition. pp: 62-65, 1995.

1.9 Γ. Λεοντακιανάκος. *Διερεύνηση Κριτηρίων Καταλληλότητας Ασβεστολίθων για Παραγωγή Βιομηχανικού Ασβέστη*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε. Μ. Π., Τομέας Χημικών Επιστημών, 2006.

1.10 V. Perdikatsis, K. kritsotakis, Th. Makropoulos, K. Laskaridis and S. k. Kourkoulis. Discrimination of Greek marbles by trace-isotope and mineralogical analysis. Applications in the restoration of ancient monuments. In S. k. Kourkoulis (Ed.), *Fracture and failure of natural building stones, pp:*497-515. Springer, 2006.

1.11 Δρ. Δ. Μπίτζιο υπεύθυνο του υποέργου, Κ. Αγγελόπουλο αναπληρωτή υπεύθυνο του υποέργου, Δ. Βουγιούκα, Δρ. Π. Χρυσοστομίδη, Η. Κελεσίδη, Λ. Πίτσικα, Δρ. Π. Κηρυττόπουλο, Ι. Πολυχρονάκη και Δρ. Α. Ηλιάδη, υπεύθυνους περιοχών. *Έργο: ολοκληρωμένη διαχείριση διακοσμητικών πετρωμάτων – αδρανών υλικών & απορριμμάτων εκμεταλλεύσεων τεχνικές αξιοποίησης εγκαταλειμμένων λατομείων. Υποέργο Νο 14: αξιολόγηση αδρανών υλικών – συμβολή στη διαχείρηση λατομικών περιοχών ελληνικού χώρου. Άτλαντας Θραυστών Αδρανών Υλικών Ενεργών λατομείων Ελλάδας. Τόμος Β΄: Χάρτες, Πίνακες, Πληροφοριακά Στοιχεία*. Γ΄ Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης (2000-2006), Επιχειρησιακό πρόγραμμα «ανταγωνιστικότητα» (Ε.Π.ΑΝ.), Τρίπολη, 2009.

1.12 Δρ. Δ. Μπίτζιο υπεύθυνο του υποέργου, Κ. Αγγελόπουλο αναπληρωτή υπεύθυνο του υποέργου, Δ. Βουγιούκα, Δρ. Π. Χρυσοστομίδη, Η. Κελεσίδη, Λ. Πίτσικα, Δρ. Π. Κηρυττόπουλο, Ι. Πολυχρονάκη και Δρ. Α. Ηλιάδη, υπεύθυνους περιοχών. *Έργο: ολοκληρωμένη διαχείριση διακοσμητικών πετρωμάτων – αδρανών*

υλικών & απορριμμάτων εκμεταλλεύσεων τεχνικές αξιοποίησης εγκαταλειμμένων λατομείων. Υποέργο Νο 14: αξιολόγηση αδρανών υλικών – συμβολή στη διαχείριση λατομικών περιοχών ελληνικού χώρου. Άτλαντας Θραυστών Αδρανών Υλικών Ενεργών λατομείων Ελλάδας. Τόμος Α΄: Ερμηνευτικό κείμενο. Επιχειρησιακό πρόγραμμα «ανταγωνιστικότητα» (Ε.Π.ΑΝ.), Τρίπολη, 2009.

1.13 A. P. Jones, F. Wall and C. T. Williams. *Rare Earth Minerals chemistry, origin and ore deposits.* The Mineralogical society series, Chapman & Hall, London, U.k. 1st edition, 1996.

1.14 Χ. Γκαλμπένης. *Διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης οικοδομικών απορριμμάτων στην παραγωγή κλίνκερ τσιμέντου.* Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε. Μ.Π., Τομέας Χημικών Επιστημών, 2008.

1.15 Α. Ε. Κελεπερτζής. *Χημική Ιζηματολογία*. Μακεδονικές Εκδόσεις, σελ. 40, 41, 2000.

1.16 Αν. Ε. Τσιραμπίδης. *Τα ελληνικά μάρμαρα & άλλα διακοσμητικά πετρώματα.* University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ.13-14, 22-23, 41-42, 45-47, 59-61, 7, 207-224, 1996.

1.17 Η. Σ. Σαπουντζή - Γ. Θ. Χριστοφίδη. *Ορυκτοδιαγνωστική.* University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ.108, 204, 209, 224-226, 1985.

1.18 Στ. Σ. Θεοδωρίκας**.** *Ορυκτολογία Πετρολογία*. Εκδόσεις Ζήτη Θεσσαλονίκη, σελ.84-86, 1996.

1.19 M. J. W. and A. R. S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Science,* 58:51-84, 2002.

1.20 P. Johnson. *CD&E WASTE*. Halving Construction, Demolition and Excavation Waste to Landfill by 2012 compared to 2008. England, 2013.

1.21 Γ. Π. Παρισάκης. *Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας*. Παπασωτηρίου, Αθήνα, σελ.154, 1996.

1.22 L. B. Railsback. Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia 30602-2501 U.S.A., 2006.www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/820HMC-LMCSolubilities05LS.jpg.

1.23 www.metal.ntua.gr.

1.24 C. Klein and C. S. Hurlbut. *Manual of Mineralogy,* 21st edition, John Wiley & Sons, pp. 403-405, 411, 415-417, 580-581, 588, 1999.

1.25 R. C. Thunell and S. Honjo. Calcite dissolution and the modification of planktonic foraminiferal assemblages. *Journal of Marine Micropaleontology,* 6(2):169-182, 1981.

1.26 www.mindat.org/photo-59589.html.

1.27 www.lazaridismarmor.eu.

1.28 V. Barbin, K. Ramseyer, D. Decrouez, S.J. Bruns, J. Chamay and J. Maier. Cathodenluminenscence of white marbles. *Archaeometry*, 34:175-183, 1992.

1.29 G. Schneider and A. Rother. Chemical–mineralogical investigations of people-migration-temporal ceramic(s) of rounding mountain. In the round mountain of Urach IX., Heidelberger Academie, *Wiss. Schr. Bd*., 15:190-223, 1991.

1.30 V. Baietto, G. Villieneuve, M. Schvoerer, F. Bechtel and N. Heart. Investigation of electron paramagnetic resonance peaks in some powdered Greek white marbles. *Archaeometry,* 41(2):253-265, 1999.

1.31 Th. Vakulis, Ch. Saatsoglu Paliadeli and Y. Maniatis. In Proceedings of *VIth International Conference ASMOSIA,* Venice, 2000.

1.32 L. Lazzarini, U. Masi and P. Tucci. Petrographic and geochemical features of the Carystian marble, "Cipollino verde", from the ancient quarries of Southern Euboea (Greece). In *Conference ASMOSIAIII*, Athens, 1995.

1.33 L. Lazzarini, P.Pensabene and B. Turi. Isotopic and petrographic characterization of marmor Lesbium Island of Lesbos. In Conference *ASMOSIAIV*, 1995.

1.34 L. Lazzarini and S. Cancelliere. Characterization of the white marble of two un-published ancient Roman quarries on the Islands of Fourni and Skyros (Greece). *Periodico di Mineralogia*, 69(1):49-62, 2000.

1.35 H. Craig and V. Craig. Greek of marbles: determination of provenance by isotopic analysis. *Science,* 176:401-403, 1972.

1.36 L. Manfra, A. Masi and B. Turi. Carbon and oxygen of isotopes ratios of marbles from ancient quarries of western Anatolia and their archaeological significance. *Archaeometry*, 17:215-221, 1975.

1.37 M**.** Coleman and S. Walker. Stable of isotopes identification of Greek and Turkish of marbles. *Archaeometry, 21:107-112,* 1979.

1.38 N.H**.** Gale. In *Proceedings of the International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection*, London, 1979.

1.39 R**.** Gast, K. Germann and E. Eilert. Petrographic and geochemical investigations for the regulation of marbles of brightistic grave places Thessaliens, *La Thessalie, Collection de la Maison de l Orient Mediterranéen 6, Série archéologique,* 5:51-62, 1979.

1.40 K. Germann, G. Woodman, F.J. Winkler. Determination of marble provenance limits of isotopic analysis. *Archaeometry,* 22:99-106, 1980.

1.41 N. Herz. Carbon and oxygen isotopic ratios: A data cousin for classical Greek and novel marble. *Archaeometry, 29:35-43,* 1987.

1.42 Α. Τσιραμπίδης. *Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδας*. Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 2005.

1.43 D. Labrakis. Greek lime. A bright future ahead. *Industrial Minerals*, 4:70-73, 2004.

1.44 N. Kantiranis, A. Tsirambides, A. Filippidis and B. Christaras. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece*. Materials & Structures*, 31:546-551, 1999.

1.45 Ν. Καντηράνης. *Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας.* Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, σελ.196, 2001.

1.46 G. Christidis, G. Triantafyllou & T. Markopoulos. Evaluation of an Upper Cretaceous limestone from the area of Arta for lime production. *Bulletin of Geological Society of Greece*, 34(3):1169-1175, 2001.

1.47 Δ. Καλιαμπάκος. Η αξιοποίηση των στείρων του μαρμάρου. Πρακτικά *2ου Πανελλήνιου Συνέδριου, «Το Ελληνικό Μάρμαρο»*, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.-Δ.Ε.Θ HELEPO, Θεσσαλονίκη, 173-182, 2000.

1.48 Α. Τσιραμπίδης. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά, ορυκτολογική και χημική σύσταση και τύποι ελληνικών μαρμάρων. Πρακτικά *2ου Πανελλήνιου Συνεδρίου, «Το Ελληνικό μάρμαρο»*, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.& & HELEXPO, Θεσσαλονίκη, 63-78, 2000.

1.49 Ι. Χατζηπαναγής και Δ. Βουγιούκας. Τα μάρμαρα της Ανατολικής Μακεδονίας. Βασικοί παράγοντες που χαρακτηρίζουν την εμπορικότητά τους ως διακοσμητικών πετρωμάτων. Ποιότητες – Τιμές – Αποθέματα. Πρακτικά του *2ου Συνεδρίου Επιτρ. Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας (Ε.Γ.Ε.),* Θεσσαλονίκη, 387-396, 2005.

1.50 Κ. Τσακαλάκης. Τεχνικοοικονομική διερεύνηση διεργασιών παραγωγής αδρανών υλικών. Πρακτικά του *16ου Συνέδριο Σκυροδέματος,* Πάφος, Κύπρος, 2009.

1.51 Freedonia Industry with Forecasts for 2015 & 2020. World Construction Aggregates. Study# 2838, 2012. www.freedoniagroup.com.

1.52 Uepg. A sustainable aggregates industry for a sustainable Europe. www.uepg.eu/statistics/construction-activity-in-europe.

1.53 Ν. Μπαζίκης και Ε. Φραγκόπουλος. Απλά βήματα για να στηθεί ένα λατομείο. *Σ.Ε.Β.Ε.Σ., Σκυρόδεμα* 2:38-44, 2005.

1.54 Δ. Καλιαμπάκος. Πρότυπη αποκατάσταση του χώρου των λατομείων Μερέντα Μαρκοπούλου, 2009.

1.55 D. Kaliampakos, A. Mavrikos, S. Athanassopoulos and S. Papavasileiou. Mining as an underground space producing activity. In *Proceedings* of *12th ACUUS International Conference*, Shenzhen, China, pp.: 292-298, 2009.

1.56 Α. Μπενάρδος, Α. Μαυρίκος, Κ. Σκοπαράντζος, Ι. Προυσιώτης, Δ. Καλιαμπάκος και Κ. Παναγόπουλος. Τεχνικοοικονομική εφικτότητα της υπόγειας λατόμευσης αδρανών στην Αττική. Πρακτικά του *3ου Συνεδρίου Ορυκτού Πλούτου*, Αθήνα, σελ. 553-559, 2000.

1.57 K. K. Turekian and K. H. Wedepohl. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America*, 72:175-192, 1961.

1.58 www.oryktosploutos.net/2017/01/70.html#.WVkS17dlJgU.

1.59 Οδηγία 1999/31ΕΚ του του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 26ης Απριλίου 1999 περί υγειονομικής ταφής αποβλήτων. Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 182 της 16/07/1999.

1.60 Οδηγία 2006/21/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 15ης Μαρτίου 2006, σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας και την τροποποίηση της οδηγίας 2004/35/ΕΚ.-Δήλωση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, του Συμβουλίου και της Επιτροπής. Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 102 της 11/4/2006.

1.61 Οδηγία 2004/35/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 21ης Απριλίου 2004, σχετικά με την περιβαλλοντική ευθύνη όσον αφορά την πρόληψη και την αποκατάσταση περιβαλλοντικής ζημίας. Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L143 30/4/2004.

1.62 Οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19ης Νοεμβρίου 2008 για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών(Κείμενο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον ΕΟΧ). Επίσημη Εφημερίδα αριθ.L 312 της 22/11/2008.

1.63 Κ.Υ.Α. 50910/2727/2003 – Φ.Ε.Κ. 1909/Β/22-12-2003. Μέτρα και όροι για την διαχείριση των στεραιών αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης.

1.64 Κ.Υ.Α. 8668/2007-Φ.Ε.Κ.287/Β`/2.3.2007. Έγκριση Εθνικού Σχεδιασμού Επικίνδυνων Αποβλήτων (ΕΣΔΕΑ), σύμφωνα με το άρθρο 5 (παρ. Α) της υπ αριθμ. 13588/725 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων κ.λπ.» (Β 383) και σε συμμόρφωση με τις διατάξεις του άρθρου 7 (παρ. 1) της υπ αριθμ. 91/156/ΕΚ οδηγίας του Συμβουλίου της 18ης Μαρτίου 1991. Τροποποίηση της υπ αριθμ. 13588/725/2006 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων κ.λπ.» (Β 383) και της υπ αριθμ. 24944/1159/2006 κοινή υπουργική απόφαση «Έγκριση Γενικών Τεχνικών Προδιαγραφών για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων….κ.λπ» (Β 791).

1.65 Κ.Υ.Α. 36259/1757/Ε103/2010-Φ.Ε.Κ.1312Β/ 24-08-2010. Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (ΑΕΚΚ).

1.66 Κ.Υ.Α. 21017/84/2009 -Φ.Ε.Κ.Β'1287/2009.Όροι και προϋποθέσεις λειτουργίας των επιχειρήσεων που ασχολούνται με τις εργασίες κατεδάφισης και αφαίρεσης αμιάντου ή/και υλικών που περιέχουν αμίαντο από κτίρια, κατασκευές, συσκευές, εγκαταστάσεις και πλοία, καθώς επίσης και με τις εργασίες συντήρησης, επικάλυψης και εγκλεισμού αμιάντου ή/και υλικών που περιέχουν αμίαντο.

1.67 Οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 15ης Ιουλίου 1975 περί των στερεών αποβλήτων. Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 194 της 25/07/1975.

1.68 Απόφαση 2009/359/ΕΚ της επιτροπής της 30ης Απριλίου 2009 κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό Ε(2009) 3012 για τη συμπλήρωση του ορισμού των αδρανών αποβλήτων κατ' εφαρμογή του άρθρου 22 παράγραφος 1 στοιχείο στ)της οδηγίας 2006/21/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας. Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 110 της 1/5/2009.

1.69 Απόφαση 2001/118/ΕΚ της επιτροπής της 16ης Ιανουαρίου 2001 για τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσο αφορά τον κατάλογο αποβλήτων κοινοποιηθήσα υπό τον αριθμό Ε(2001) 108 (Κείμενο που παρουσιάζει ενδιαφέρον για τον ΕΟΧ). Επίσημη Εφημερίδα αριθ L47 της 16/2/2001.

1.70 Νόμος υπ΄ αριθ. 4071/2012. Ρυθμίσεις για την τοπική ανάπτυξη, την αυτοδιοίκηση και την αποκεντρωμένη διοίκηση. Ενσωμάτωση Οδηγίας 2009/50/ΕΚ Αρ. Φύλλου 85 11 Απριλίου 2012.

1.71 Νόμος υπ΄ αριθ. 3536/2007. Ειδικές ρυθμίσεις θεμάτων μεταναστευτικής πολιτικής και λοιπών ζητημάτων αρμοδιότητας Υπουργείου Εσωτερικών, Δημόσιας Διοίκησης και Αποκέντρωσης. Αρ. Φύλλου 42, 23 Φεβρουαρίου 2007.

1.72 Νόμος υπ΄ αριθ. 4042/2012. Ποινική προστασία του περιβάλλοντος−Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/99/ΕΚ−Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων−Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ−Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής. Αρ. Φύλλου 24, 13 Φεβρουαρίου 2012.

1.73 Κ.Υ.Α. 29407/3508/2002-ΦΕΚ Β-1572/16-12-2002. Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων.

1.74 Αριθμ. Η.Π. 4641/232/2006 Καθορισμός τεχνικών προδιαγραφών μικρών χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων σε νησιά και απομονωμένους οικισμούς, κατ' εφαρμογή του άρθρου 3 (παρ. 4) σε συνδυασμό με το άρθρο 20 (παράρτημα Ι) της υπ' αριθμ. 29407/3508/2002 κοινή υπουργική απόφαση «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων» (Β΄ 1572)». Αρ. Φύλλου 168 13 Φεβρουαρίου 2006.

1.75 ΚΥΑ 114218/1997-ΦΕΚ 1016/Β. «Κατάρτιση πλαισίου προδιαγραφών και γενικών προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων».

1.76 ΚΥΑ 7589/731/2000 «Καθορισμός μέτρων και όρων για τη διαχείρηση των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT)».Αρ. Φύλλου 514 11 Απριλίου 2000.

1.77 ΚΥΑ 18083/1098 Ε.103/ 2003-ΦΕΚ Β 606. Σχέδια διάθεσης/απολύμανσης συσκευών που περιέχουν PCB. Γενικές κατευθύνσεις για τη συλλογή και μετέπειτα διάθεση συσκευών και αποβλήτων με PCB, σύμφωνα με το άρθρο 7 της κοινής υπουργικής απόφασης 7589/731/2000 (Β` 514).

1.78 ΚΥΑ 80568/4225/91-ΦΕΚ 641/Β/7-08-1991.Μέθοδοι, όροι και περιορισμοί για την χρησιμοποίηση στη γεωργία της ιλύος που προέρχεται από επεξεργασία οικιακών και αστικών λυμάτων.

1.79 ΠΔ 179182/656/79-ΦΕΚ 582/Β/2-07-79. Περί διαθέσεως υγρών αποβλήτων, από τις παραγωγικές διαδικασίες των βιομηχανικών περιοχής Μείζονος Πρωτευούσης, δια του δικτύου υπονόμων και των ρευμάτων που εκτρέπονται στον Κ.Α.Α. και που εποπτεύονται από τον Ο.ΑΠ., με αποδέκτη τη θαλάσσια περιοχή Κερατσινίου Πειραιώς.

Βαρέα και Τοξικά Μέταλλα

2.1 Ατέλειες στη κρυσταλλική δομή του ασβεστίτη - δολομίτη

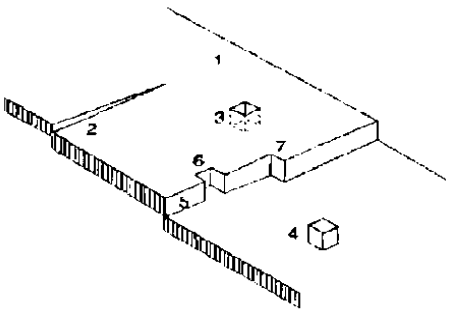
2.1.1 Γενικά

Πολλές από τις τεχνολογικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται, από την παρουσία ατελειών ή αταξιών στην κρυσταλλική τους δομή. Οι αταξίες καθορίζουν συχνά τους μηχανισμούς και τους ρυθμούς διεξαγωγής των χημικών αντιδράσεων των στερεών, και γενικότερα την κινητική των μετασχηματισμών νέας φάσης. Δεν υπάρχει κρυσταλλικό σώμα του οποίου η δομή να είναι τέλεια. Οι περισσότερες ατέλειες συναντώνται στους ιοντικούς (ετεροπολικούς) κρυστάλλους και πολύ λιγότερο στους ατομικούς κρυστάλλους. Αταξία ή ατέλεια είναι κάθε δομικό σφάλμα ή ακαθαρσία που συνιστά απόκλιση από έναν δομικά τέλειο και χημικά καθαρό κρύσταλλο. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι αταξιών, αλλά όλες έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό, ότι η ύπαρξη των αταξιών συνδέεται με ανομοιογένεια.

Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ένα από τα κυριότερα αίτια, που προκαλούν αταξίες στους κρυστάλλους. Σε οποιαδήποτε θερμοκρασία μεγαλύτερη του απόλυτου μηδενός, οι κρύσταλλοι περιέχουν ανομοιογενούς χαρακτήρα δομικές αταξίες που ονομάζονται ενδογενείς ή φυσικές. Οι αταξίες αυτές είναι αναπόφευκτες γιατί ο σχηματισμός τους συνδέεται με μείωση της ελεύθερης ενέργειας του στερεού. Δομικές αταξίες όμως μπορεί να παράγονται συμπτωματικά ή να εισάγονται σκόπιμα κατά την ανάπτυξη και την επεξεργασία των κρυστάλλων. Οι αταξίες αυτές, που δεν συνδέονται άμεσα με τη θερμοδυναμική ισορροπία, ονομάζονται εξωγενείς [2.1].

2.1.2 Μικροσκοπική Θεώρηση του Σχηματισμού Νέας Φάσης

Σε μικροσκοπικό επίπεδο, η διεργασία σχηματισμού μίας νέας φάσης περιλαμβάνει την ενσωμάτωση ατόμων της φάσης αυτής σε πλεγματικές θέσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το υπόστρωμα είναι συνήθως μία κρυσταλλική, μονοκρυσταλλική ή πολυκρυσταλλική επιφάνεια με πολλές διαφορετικές θέσεις, όπου μπορούν να ενσωματωθούν τα άτομα της νέας φάσης. Μία τέτοια πραγματική επιφάνεια διαθέτει πλήθος αταξιών δομής (π.χ. κενά, ακαθαρσίες, περατωτικά όρια κόκκων, διαταραχές). Έτσι, μία πραγματική επιφάνεια εμφανίζει βαθμίδες, εσοχές, γωνιακές προεξοχές, κενά και συστάδες προσατόμων (Εικ. 2.1), σε αντίθεση με μία ιδανική επιφάνεια, η οποία είναι εντελώς λεία σε ατομικό επίπεδο και δεν εμφανίζει αταξίες δομής. Οι διαφορές αυτές μεταξύ ιδανικών και πραγματικών επιφανειών αποδίδονται με τον όρο επιφανειακή τραχύτητα.



Εικόνα 2.1: Είδη αταξιών δομής στην πραγματική επιφάνεια ενός κρυστάλλου: (1)terrace: αναβαθμίδα, (2)screw dislocation: διαταραχή ελίκωσης, (3)surface vacancy: επιφανειακό κενό, (4)adatom: συστάδες προσατόμων, (5) step: επίπεδα, (6) step vacancy: εσοχή, (7) kink: συστροφή [2.21]

Η πιθανότητα ενσωμάτωσης ενός ατόμου σε κάποια συγκεκριμένη θέση στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου σχετίζεται με την ενέργεια προσάρτησης του ατόμου στη θέση αυτή. Ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την ενέργεια προσάρτησης σε μία πλεγματική θέση είναι ο κυβικός αριθμός σύνταξής της, δηλαδή, το πλήθος των «γειτόνων» που αυτή έχει. Συγκεκριμένα, η πιθανότητα ενσωμάτωσης ενός ατόμου σε κάποια πλεγματική θέση είναι μεγαλύτερη στις θέσεις με τους περισσότερους «γείτονες», σε αυτές δηλαδή, που έχουν το μεγαλύτερο κυβικό αριθμό σύνταξης [2.15, 2.16, 2.18, 2.19].

2.1.3 Φυσική Κρυστάλλωση

Στην περίπτωση της φυσικής κρυστάλλωσης ενός μετάλλου, η πιο πιθανή θέση ενσωμάτωσης ενός ατόμου είναι η γωνιακή προεξοχή [2.15, 2.16, 2.17, 2.18], η οποία έχει κυβικό αριθμό σύνταξης 3 [2.20]. Η γωνιακή προεξοχή ονομάζεται και θέση half-crystal, διότι η ενέργεια σύνδεσης του ατόμου που βρίσκεται στη θέση αυτή με το κρυσταλλικό πλέγμα είναι ίση με το ήμισυ αυτής του ατόμου που βρίσκεται στον κύριο όγκο του κρυστάλλου [2.23]. Εάν με την τοποθέτηση του ατόμου στη θέση γωνιακή προεξοχή δε συμπληρώνεται μία γραμμή ατόμων, τότε δημιουργείται αμέσως μία νέα γωνιακή προεξοχή, καθιστώντας τη διαδικασία αυτή επαναλαμβανόμενη [2.20]. Η επόμενη πιο πιθανή θέση ενσωμάτωσης, αφού συμπληρωθεί η γραμμή ατόμων, είναι η βαθμίδα [2.15, 2.16, 2.17, 2.18], με κυβικό αριθμό σύνταξης 2 [2.20]. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας θα είναι ο σχηματισμός ενός νέου μονοδιάστατου πυρήνα, δηλαδή το ξεκίνημα μίας νέας γραμμής ατόμων, κατά μήκος του αναπτυσσόμενου επιπέδου. Όταν ολοκληρωθεί και αυτή η διαδικασία, η επόμενη πιο πιθανή θέση ενσωμάτωσης είναι μία θέση στην επίπεδη επιφάνεια του κρυστάλλου, με κυβικό αριθμό σύνταξης ίσο με 1, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου δισδιάστατου πυρήνα, δηλαδή ενός νέου επιπέδου [2.15, 2.16, 2.17, 2.18].

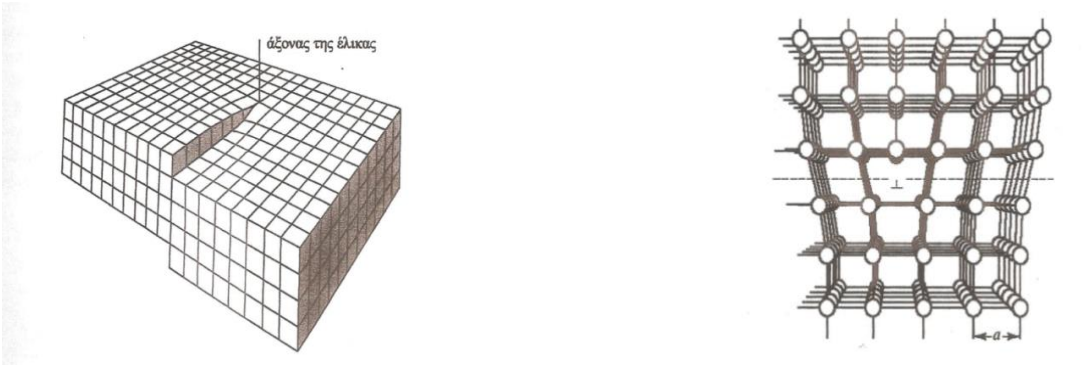
Η ανάπτυξη ενός κρυστάλλου είναι αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στην κατακόρυφη και στην οριζόντια ανάπτυξη. Το σχήμα ενός τέλειου κρυστάλλου, που αναπτύσσεται σε συνθήκες ισορροπίας, θα καθορίζεται από τις έδρες όπου η ενέργεια ενσωμάτωσης ενός ατόμου στην επιφάνειά τους θα είναι ελάχιστη, διότι αυτά τα επίπεδα θα έχουν αρκετό χρόνο για να αναπτυχθούν οριζόντια [2.15, 2.16, 2.17, 2.18].

Με αύξηση του υπερκορεσμού αναπτύσσονται ταυτόχρονα περισσότερες από μία βαθμίδες, εμφανίζονται νέα επίπεδα, οριζόντια και κάθετη ανάπτυξη λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, το εξωτερικό σχήμα του κρυστάλλου στρογγυλεύει, δημιουργούνται δενδρίτες και τελικά παρατηρείται τρισδιάστατη πυρηνογένεση [2.15, 2.16, 2.17, 2.18].

Δεν είναι όμως όλες οι ατέλειες αποτελεσματικές για την πραγματοποίηση εναπόθεσης και ανάπτυξης. Καθώς η διαδικασία εναπόθεσης στα σκαλοπάτια και στις γωνίες συνεχίζεται, έρχεται κάποια στιγμή που ολόκληρη η επιφάνεια επικαλύπτεται χωρίς την ύπαρξη ατελειών και έτσι η ανάπτυξη σταματάει. Για να υπάρχει συνεχής ανάπτυξη απαιτείται μια επιφανειακή ατέλεια που να διαδίδεται καθώς ο κρύσταλλος αναπτύσσεται. Μελετώντας τη μορφή των εξαρθρώσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα δηλαδή τις ασυνέχειες του πλέγματος στον όγκο του κρυστάλλου, μπορεί να είναι διαφόρων μορφών καθορίζοντας σε μεγάλο βαθμό τις

μηχανικές ιδιότητες του, όπως το πόσο ελατό και εύθραυστο είναι. Ανάλογα με την κατεύθυνση της δομικής διαταραχής σε σχέση με το μήκος της, μπορούν να διακριθούν δύο ακραίοι τύποι μεταθετικών εκτοπίσεων ατόμων, *οι εξαρθρώσεις ακμής* και *οι εξαρθρώσεις έλικας* (ή κοχλία). Μια εξάρθρωση ακμής συσχετίζεται με ένα επιπλέον «μισό» επίπεδο ατόμων–ή ισοδύναμα ένα ελλείπον «μισό» επίπεδο το οποίο εκτείνεται σε ένα τμήμα του κρυσταλλικού όγκου. Οι μετακινήσεις των εξαρθρώσεων ακμής συνιστούν ολισθήσεις των ατομικών επιπέδων εκατέρωθεν, συνήθως, του επιπέδου της διαταραχής (διακεκαυμένη γραμμή στην Εικ.2.2 (β) προς αντίθετες κατευθύνσεις. Οι ολισθήσεις αυτές εξηγούν μεταξύ άλλων, την πλαστικότητα των κρυστάλλων.

Μια εξάρθρωση έλικας ή κοχλία μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από μια «μισή» τομή μέσα στο στερεό και ολίσθηση του υλικού στις δύο πλευρές του επιπέδου της



(α) **(β)**

Εικόνα 2.2: (α) Εξάρθρωση έλικα. Ο άξονας της εξάρθρωσης είναι η παράλληλη στην ολίσθηση γραμμή, που ορίζει το τελείωμα της τομής μέσα στον κρύσταλλο (β) Εξάρθρωση ακμής. Ο άξονας της αταξίας είναι κάθετος στο επίπεδο της σελίδας και συμβολίζεται με ανεστραμμένο Τ[2.1]

τομής προς αντίθετες κατευθύνσεις (Εικ.2.2α). Ο άξονας της έλικας είναι παράλληλος στη διεύθυνση της ολίσθησης, στο άκρο της τομής. Σε αντίθεση με την εξάρθρωση ακμής, όπου εσωτερικά στον κρύσταλλο σχηματίζεται «ακμή» επιπλέον ατομικού επιπέδου, στην εξάρθρωση έλικα υφίσταται μόνο παραμόρφωση των πλεγματικών κυψελίδων στην άμεση γειτονία της ατέλειας, δηλ. κατά μήκος του άξονα της έλικας. Τελικά, το αποτέλεσμα της δομικής διαταραχής είναι ότι γύρω από τον άξονα αυτόν σχηματίζεται μια σπειροειδής «ράμπα» κυψελίδων, ένα κυκλικό μονοπάτι που σχηματίζει μια έλικα [2.1].

Η επιφανειακή ατέλεια που σχηματίζεται από μια ελικοειδή εξάρθρωση είναι ένα σκαλοπάτι με πιθανές γωνίες στο οποίο μπορεί να συμβεί ανάπτυξη. Τα επερχόμενα σωματίδια επικάθονται στο σκαλοπάτι κατά σειρές έτσι ώστε οι διαδοχικές σειρές να ανασχηματίζουν το σκαλοπάτι κατά μια γωνία ως προς την αρχική του θέση. Όσο συνεχίζεται η εναπόθεση το σκαλοπάτι περιστρέφεται γύρω από τον άξονα της έλικας χωρίς να εξαλείφεται. Μπορεί όμως η ανάπτυξη να μην γίνεται με τον ίδιο ρυθμό σε όλο το μήκος του σκαλοπατιού και έτσι αντί να καλύπτεται ολόκληρη η επιφάνεια με καινούρια άτομα, μπορεί να σχηματίζεται μια

σπείρα και οι ακμές των σπειρών που δημιουργούν τα στρώματα εναπόθεσης να απέχουν μερικά ατομικά επίπεδα.

2.1.4 Μηχανισμός κινητικής στην επιφάνεια του ασβεστίτη

Η επίδραση του ασβεστίτη με τα διαλελυμένα μέταλλα οδηγεί σε διαδικασίες ρόφησης (προσρόφηση, επικάθησή/συν-επικάθησή και ιοντική αντικατάσταση), οι οποίες συνοδεύονται με τη διαλυτοποίηση του ασβεστίτη και έχουν γεωχημικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις επιδρώντας στη κινητικότητα των μετάλλων και στη δομή του ασβεστίτη. Έρευνες σε μοριακό επίπεδο έχουν συνεισφέρει σε μια βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών συμπεριφοράς του ασβεστίτη στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Χρήσιμη είναι η εφαρμογή της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), η οποία συγκεντρώνει εικόνες in-situ, σε μοριακή κλίμακα, στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού.

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι στο φαινόμενο της διαλυτοποίησης συμπεριλαμβάνονται παράμετροι όπως η θερμοκρασία, η σύσταση του διαλύματος, ο βαθμός κορεσμού, το pH, η συγκέντρωση οργανικών, ανόργανων και βιολογικών συστατικών. Εγγενής ιδιότητες του στερεού, όπως η ειδική επιφάνεια, η τοπογραφία, η εξάρθρωση ή πυκνότητα ατέλειας και η κρυσταλλική παραμόρφωση έχει διαπιστωθεί ότι επηρεάζουν το ρυθμό διαλυτοποίησης. Οι Eisenlohr et al., [2.99], παρατήρησαν μακροσκοπικά ότι η συμπεριφορά διαλυτοποίησης του ασβεστόλιθου και του μαρμάρου ποικίλουν και αποδίδονται στις διαφορές του ποσοστού και της φύσης των προσμίξεων που εμπεριέχονται στο υλικό. Παρόλα αυτά είναι γνωστό ότι τα κατιόντα, συμπεριλαμβανομένων των: Mg^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, καθώς και οι σπάνιες γαίες, συνεργάζονται άμεσα με το κρυσταλλικό πλέγμα του ασβεστίτη σε διάλυμα στερεού. Η «συνεργασία» συχνά ποικίλει σε τοπικό επίπεδο, εξαρτώμενη από τη χημική στρωμάτωση. Όταν στο διάλυμα υπάρχουν κατιόντα με ιοντική ακτίνα μεγαλύτερη του Ca^{2+} (Ba^{2+} and Sr^{2+}) ο βαθμός ισομορφικής αντικατάστασης στο πλέγμα του ασβεστίτη είναι οριακός και η μορφολογία του κρυστάλλου ελαφρώς διαφέρει από την μορφολογία του καθαρού κρυστάλλου, κυριαρχείται από $\{10\bar{1}4\}$ ρομβόεδρα παράλληλα στον τέλειο σχισμό. Παρόλα αυτά η παρουσία του Ba και του Sr οδηγεί στην ανάπτυξη υψηλών επιπέδων με κροκαλώδη–χαλικώδη δομή. Εν αντιθέσει όταν το διάλυμα είναι εβαπτισμένο με κατιόντα μικρότερα από την ιοντική ακτίνα του Ca^{2+} (Co^{2+}και Mn^{2+}) η εύκολη συνεργασία τους στο πλέγμα του ασβεστίτη έχει ως αποτέλεσμα ποικιλία κρυσταλλικών μορφών όπου οι μορφές τους ποικίλουν από κροκαλώδη ως συσσωματώματα σε σφαιρίδια. Μερικές από τις μορφές αυτές σχετίζονται με βιολογική δραστηριότητα Η ανιοντική αντικατάσταση είναι πολύ μικρότερη από την κατιονική λόγω της επίπεδης φύσης και των δεσμών του ανθρακικού γκρουπ [2.2, 2.22].

Υπό ιδανικές συνθήκες, η διαλυτοποίηση και η πυρήνωση διαβρωμένης κοιλότητας σε σημείο ατελειών συμβαίνει μέσω επιπέδου ανάπτυξης και υποχώρησης της κοιλότητας. Οι κοιλότητες κυρίως είναι μονοεπίπεδες. Επέκταση κατά μήκος του επιπέδου ευνοείται με ελάχιστη ενέργεια επειδή απομακρύνοντας ένα άτομο από μια αναβαθμίδα με σκοπό την πυρήνωση μιας νέας κοιλότητας απαιτεί το σπάσιμο 5 δεσμών με το στερεό, ενώ απομακρύνοντας ένα άτομο από ένα επίπεδο απαιτεί το σπάσιμο 4, και από μια συστροφή μόνο 3. Έτσι η γεωμετρική κατανομή των

ατόμων είναι αποτέλεσμα διαφορετικής συναρμογής-ενέργειας για κάθε μια από τις παρυφές και γωνίες με αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη διακύμανση στο ρυθμό απομάκρυνσης του υλικού σε κάθε κορυφή.
Ο ρυθμός ανάπτυξης του σκαλοπατιού τόσο στις αμβλυνόμενες όσο και στις οξυνόμενες πλευρές της κάθε κοιλότητας μετρήθηκε υπολογίζοντας τη μέση τιμή, κατά μήκος της x-κατεύθυνσης για δοθείσα πλευρά της κάθε κοιλότητας, συναρτήσει του χρόνου καταγραφής ακολουθίας εικόνων (Εικ.2.3), [2.2].

$$\bar{u} = \frac{L-k}{T_N} \qquad \textbf{(2.1)}$$

όπου,

$\bar{u}$,αναπαριστά τη μέση ταχύτητα ανάπτυξης επιπέδου σε (nm/s) στην αμβλεία ή στην οξεία κατεύθυνση;
L, η ολική απόσταση ανάπτυξης σε δοθείσα γωνία της κάθε κοιλότητας σε mm;
k, ο συντελεστής αλλαγής κλίμακας της εικόνας από mm σε nm;
και
T_N, ο συνολικός χρόνος σάρωσης ακολουθίας N-1 εικόνων σε δευτερόλεπτα.

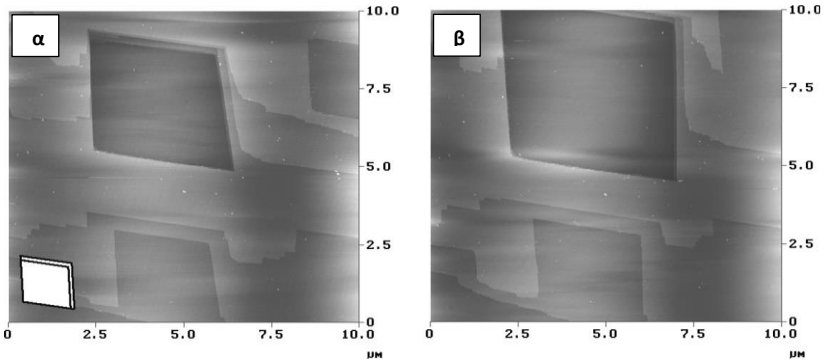
Ο ασβεστίτης έχει ρομβοεδρική (εξαγωνική) συμμετρία, έτσι τα επίπεδα όπου σχηματίζει διαβρωμένες κοιλότητες, δεν είναι κάθετα στην επιφάνεια της αναβαθμίδας.

Οι παρυφές μιας ασβεστιτικής ρομβοεδρικής κοιλότητας διαμορφώνονται από το $\{10\bar{1}4\}$ επίπεδο σχισμού. Ο ασβεστίτης να έχει γύρω στα $5X10^{-18}$ θέσεις/m^2 ή 8,22 μmol θέσεις/m^2 για ένα κατιόν ή ανιόν [2.63]. Ως πλευρές διαβρωμένης κοιλότητας έχουν επισημανθεί ως οι πιο γρήγορα διαλυτοποιημένες οι: $[\bar{4}41]_+$, $[48\bar{1}]_-$ και ως οι πιο αργά διαλυτοποιημένες οι: $[\bar{4}41]_-$ και $[48\bar{1}]_+$ οι οποίες ονομάζονται αντίστοιχα οξείες και αμβλείες (Εικ.2.3.α). Άλλοτε οι οξείες και οι αμβλείες πλευρές αναφέρονται ως γρήγορες (v_+) και αργές (v_-), κάτι που δημιουργεί σύγχυση όσο αφορά τη κρυσταλλογραφία και τη «συμπεριφορά» διαλυτοποίησης που δεν είναι πάντα ίδια. Έτσι, υιοθετήθηκε ο συμβολισμός $v_{αμβλεία}$ ή $v_{βραδεία}$ για τον ρυθμό επιβράδυνσης, υποχώρησης των αμβλυνόμενων επιπέδων-σκαλοπατιών και ως $v_{οξεία}$ ή $v_{ταχεία}$ για τα οξυνόμενα επίπεδα-σκαλοπάτια [2.2].

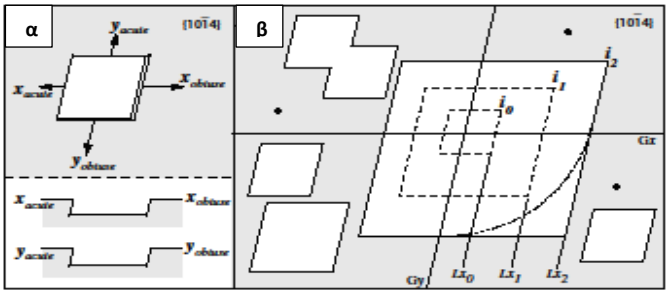
Μερικά δισθενή κατιόντα παρεμποδίζουν πολύ περισσότερο από άλλα, τον ρυθμό ανάπτυξης του σκαλοπατιού και επιφέρουν διαφορές στις οξυνόμενες και αμβλυνόμενες πλευρές, καθώς και μακροσκοπική διαλυτοποίηση ασβεστόλιθου και μαρμάρου. Στρώματα σε κλίμακα χιλιοστόμετρου και μικρόμετρου όπου τα ιχνοστοιχεία είναι περισσότερο ή λιγότερο άφθονα είναι σύνηθες στον ασβεστίτη. Εικόνες καθοδικής φωταύγειας με χρήση AFM χρησιμοποιώντας υψηλή ανάλυση επιβεβαιώνουν τη στρωμάτωση σε συνθετικούς και φυσικούς κρυστάλλους.

Χρόνια πριν, οι Terjesen et al., [2.100], έδειξαν ότι η δραστικότητα των «ξένων» κατιόντων «παρεμποδιστές», ήταν αντιστρόφως ανάλογη του προϊόντος διαλυτότητας, δηλ. τα λιγότερο διαλυτά κατιόντα ήταν οι ισχυρότεροι παρεμποδιστές (π.χ. Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} και Mn^{2+}). Εξαιτίας αυτής της σχέσης, συμφώνησαν ότι η παρεμπόδιση εξαρτάται από την επικάθησή των λιγότερο διαλυτών ανθρακικών φάσεων οι οποίες «μπλοκάρουν» την επιφάνεια. Σχετική συμφωνία υπήρξε από τους Lea et al., [2.101], ώστε να εξηγήσουν την επιταξιακή

ανάπτυξη δευτερογενών σχηματισθέντων ανθρακικών φάσεων του μαγγανίου στον ασβεστίτη. Βάση της θεωρίας επιφανειακής συμπλοκοποίησης και πολλών δεκαετιών δημοσιευμένων πειραματικών αποτελεσμάτων, προτείνεται το ακόλουθο εννοιολογικό μοντέλο: Κατά την διαλυτοποίηση του ασβεστίτη, τυχαία διαχεόμενα ιχνοστοιχεία, εγγενή του δείγματος απελευθερώνονται. Η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων αυξάνεται στο διάλυμα για ορισμένο χρόνο και ελέγχεται από τον ρυθμό διαλυτοποίησης του ασβεστίτη. Καθώς η συγκέντρωση αυξάνει, ζευγάρια ιόντων και σταδιακά πολυπύρηνα-σύμπλοκα σχηματίζονται στο διάλυμα, ειδικά για κατιόντα όπου οι ανθρακικές στερεές φάσεις τους είναι σχετικά αδιάλυτες (π.χ. Mn^{2+}). Ταυτόχρονα, είδη ιχνοκατιόντων προσροφώνται στις ενεργές πλευρές: άκρες του σκαλοπατιού και γωνίες. Εάν η συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων στο διάλυμα φτάσει στον κορεσμό, τρισδιάστατη πυρήνωση συμβαίνει στην επικάθησή της ανθρακικής φάσης του μετάλλου [2.2].

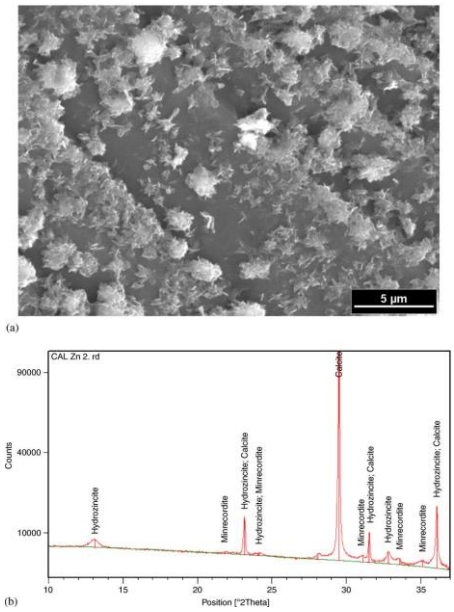


Εικόνα 2.3: Εικόνες AFM δείχνουν συνεχή διαλυτοποίηση γύρω από την ίδια περιοχή της ασβεστιτικής επιφάνειας. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης, φαίνεται κατά την ανάπτυξη της διαβρωμένης κοιλότητας. Σκανάρισμα: (α) Από πάνω προς τα κάτω και (β) Από κάτω προς τα πάνω. Το ένθετο δείχνει τον προσανατολισμό του δείγματος. Οι αμβλυνόμενες κορυφές της κοιλότητας παριστάνονται με διπλές γραμμές και οι οξυνόμενες με απλές γραμμές [2.2]

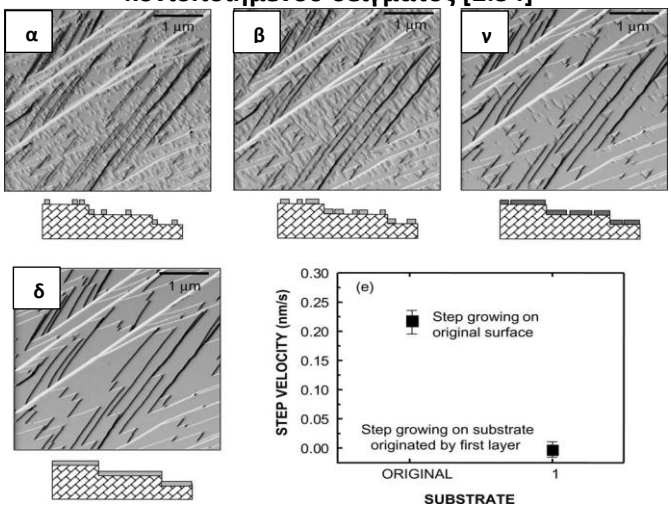


Εικόνα 2.4: Διάγραμμα διαβρωμένης κοιλότητας της {10 $\bar{1}$ 4} ασβεστιτικής επιφάνειας [2.2]

Η συμπεριφορά ανάπτυξης του πρώτου μονοεπίπεδου στην επιφάνεια μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση μεταξύ της σύστασης του υδατικού πολυμεταλλικού διαλύματος και της σύστασης της στερεής φάσης ανάπτυξης. Ο σχηματισμός στερεής φάσης πάντα έχει ως αποτέλεσμα τη παραμόρφωση, γεγονός που οφείλεται στις διαφορετικές ιοντικές ακτίνες και επομένως στο μήκος δεσμών των υπό αντικατάσταση ιόντων. Εντός του πρώτου επιπέδου η διάχυση των ιόντων μπορεί να είναι τυχαία.



Εικόνα 2.5: SEM και XRD αποδεικνύουν την ανάπτυξη συσσωματωμάτων ψευδαργύρου (μέση διάμετρος 2 mm) στη διαλυμένη επιφάνεια ενός κόκκου ασβεστίτη κονιοποιημένου δείγματος [2.34]

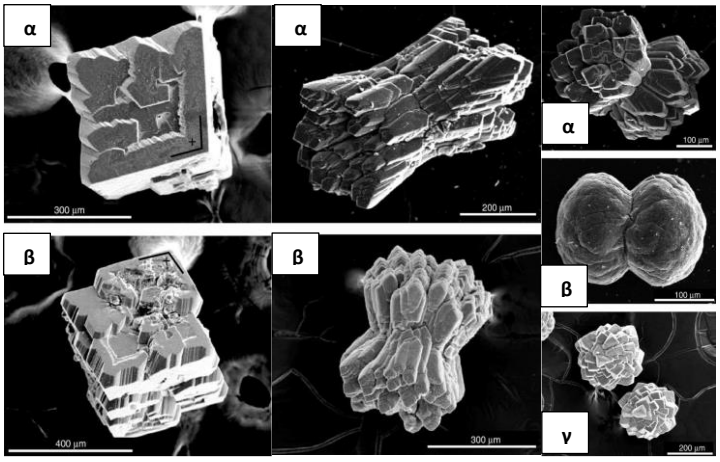


Εικόνα 2.6: Εικόνες AFM και σκαριφήματα παριστάνουν τη διαδικασία ανάπτυξης σκαλοπατιού του (Ba, Sr)SO_4 σε βαρύτη στο επίπεδο σχισμού (001). Δισδιάστατη πυρήνωση σχηματίζεται στο υπόστρωμα. (α). Καθώς η διαδικασία ανάπτυξης προχωρά, γειτονική πυρήνωση υφίσταται (β και γ), σχηματίζοντες νέο επίπεδο. (δ). Το επίπεδο αυτό εμποδίζει τη ανάπτυξη νέου 2D πυρήνα στην επιφάνεια [2.3]

Στο επόμενο επίπεδο η διάχυση των ιόντων θα εξαρτηθεί από τη δομή του προηγούμενου επιπέδου έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας του ρυθμού ανάπτυξης και συνεπώς τη συμπίεση της εξέλιξης δύο σκαλοπατιών και 2-διάστατης πυρήνωσης (Εικ.2.6) [2.3]. Η επιτόπια μελέτη με AFM της αντίδρασης διαλελυμένων ιόντων Zn με την επιφάνεια του ασβεστίτη έδειξε ότι η κρυστάλλωση στον ασβεστίτη συμβαίνει σε δύο διαστάσεων πυρήνωση όπου ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται κατά την ανάπτυξη κάθε διαδοχικών επιπέδων και το προϋπάρχων ρομβοειδές σχήμα αλλάζει και γίνεται τριγωνικό. Στην αρχική ανάπτυξη (4 min), υπάρχει γέμισμα της κοιλότητας από μονομοριακούς σχηματισμούς και σχηματισμός 2-δυσδιάστατων πυρήνων ύψους 0,3 nm και ανάπτυξη τους κυρίως

στη [010] κατεύθυνση αναπτύσσοντας ομαλές γωνίες. Στην συνέχεια παρατηρείται γέμισμα όλου του επιπέδου. Ο ρυθμός ανάπτυξης, μετρήθηκε 3,2 nm/s στην [010] και 1,3 nm/s στην [2$\bar{2}$1]. Η κανονικότητα των κορυφών του πυρήνα δείχνει γένεση νέας φάσης $Ca_xZn_{1-x}CO_3$. Μετά από 23 min έχουμε ανάπτυξη δεύτερου επιπέδου δυσδιάστατης πυρήνωσης. Ο ρυθμός ανάπτυξης αυτή τη φορά έδειξε στη [010] 1,2 nm/s και στη [2$\bar{2}$1] 0,3 nm/s [2.34].

Έρευνες των Paquette and Reeder, έδειξαν ότι η συμμετοχή διαφορετικών ιόντων στην ανάπτυξη επιπέδων με διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς εξαρτάται από την ιοντική τους ακτίνα [2.52].



1) 2) 3)

Εικόνα 2.7: Κρύσταλλοι ασβεστίτη εβαπτισμένοι σε: 1) (α)200 ppm Sr^{2+} και (β)600 ppm Sr^{2+}, η ακανόνιστη εμφάνιση των επιπέδων μπορεί να παρατηρηθεί. 2) (α) 50 ppm Co^{2+}, (β) 50 ppm Mn^{2+} και 3) (α) 200 ppm Co^{2+}, (β)600 ppm Co^{2+} και (γ)200 ppm Mn^{2+} [2.22]

2.2 ΒΑΡΕΑ &ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.2.1 Γενικά

Τα μέταλλα υπάρχουν στη γη από τη γένεση της αρκετά δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Συναντώνται σε όλους τους τύπους των πετρωμάτων ανάλογα με τη γεωλογία της κάθε περιοχής. Έχουν πολλές ιδιότητες που τα καθιστούν αντικείμενο μελέτης αλλά και σημαντικά για την ανθρώπινη υγεία. Για παράδειγμα η έλλειψή σιδήρου προκαλεί αναιμία. Ταυτόχρονα, μέταλλα που είναι απαραίτητα για την ανθρώπινη υγεία σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να καταστούν τοξικά. Ιχνοστοιχεία, βαρέα και τοξικά μέταλλα, είναι όροι που συνήθως χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μια ομάδα μεταλλικών στοιχείων, πολλά από τα οποία εάν εισέλθουν στο σώμα είναι επικίνδυνα. Ο όρος «ιχνοστοιχεία» αναφέρεται σε μέταλλα που απαντώνται είτε στο περιβάλλον είτε στο ανθρώπινο σώμα, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος. Όσο αφορά στον ορισμό των βαρέων μετάλλων συναντά κανείς δύο βασικούς ορισμούς: (1) Τα μέταλλα όπου η ατομική τους μάζα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του σιδήρου (55, 85). (2) Κάθε μεταλλικό ιχνοστοιχείο του οποίου η πυκνότητα είναι τουλάχιστον πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του νερού, όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος. Τοξικά μέταλλα είναι όλα εκείνα τα μέταλλα των οποίων η συγκέντρωση στο περιβάλλον θεωρείται επιβλαβής [2.32].

Τα βαρέα μέταλλα εν αντιθέσει με τους οργανικούς ρυπαντές, είναι γενικά αμετάβλητα, μη διασπώμενα και διατηρούνται στο έδαφος. Παρόλο που τα εδάφη έχουν τη φυσική ικανότητα να ανθίστανται στη βιοδιαθεσιμότητα και στη κινητικότητα των βαρέων μετάλλων με διαφορετικούς μηχανισμούς (επικάθησή, προσρόφηση και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής), όταν οι συγκεντρώσεις τους γίνονται αρκετά υψηλές η διακίνησή τους μέσω των υδατικών μέσων (επιφανειακά και υπόγεια ύδατα), προσβάλλει τους ζώντες οργανισμούς [2.24]. Η διασπορά των βαρέων μετάλλων ελέγχεται σημαντικά από τις αλληλεπιδράσεις με τα στερεά συστατικά της γεώσφαιρας που είναι τα ορυκτά των πετρωμάτων των εδαφών [2.25]. Σημαντικό ρόλο στην διατήρηση τους επίσης έχει το pH, η οργανική ύλη, το πορώδες του εδάφους, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η ειδική επιφάνεια, το περιεχόμενο σε ανθρακικά και τα οξείδια του σιδήρου , [2.111].

Ορυκτά με μικροπορώδη (<20 Å) και μεσοπορώδη (20-500 Å) κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπυριτικά ορυκτά, οξείδια/υδροξείδια/υδρόξυ–οξείδια του Fe και Mn), εμφανίζουν έντονες ροφητικές / ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύσουν και να ακινητοποιήσουν σε όλη την μάζα τους σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων από το υδατικό μέσο παρεμποδίζοντας έτσι την επιπλέον διασπορά τους [2.102, 2.103].

Επίσης πολύ διαδεδομένα ορυκτά με τυπικώς μακροπορώδη/μη-μικροπορώδη δομή (χαλαζίας, άστριοι), είναι θεωρητικά σχεδόν «ανενεργά» έχοντας τη δυνατότητα να προσροφήσουν μόνο στην επιφάνεια τους μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων [2.104, 2.105], ανάλογα με τις υπάρχουσες φυσικοχημικές παραμέτρους του υδατικού μέσου (pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς, κ.λπ.). Στην περίπτωση που η κρυσταλλική δομή δεν ευνοεί ισχυρές αλληλεπιδράσεις, η χημική σύσταση του ορυκτού αποδεικνύεται ως ο καθοριστικός παράγοντας που ελέγχει τις χημικές αντιδράσεις που θα συμβούν στην επιφάνεια του εάν έρθει σε επαφή με διαλελυμένα βαρέα μέταλλα. Έτσι διάφορα άλλα μακροπορώδη ορυκτά με χημική σύσταση εντελώς διαφορετική από αυτή των τεκτοπυριτικών, όπως ο ασβεστίτης, παρουσιάζουν μια εντελώς «ενεργή» επιφάνεια η οποία συμβάλλει αποφασιστικά στην μερική τροποποίηση της αρχικής κατάστασης των μετάλλων στο υδατικό μέσο. Ως συνέπεια μπορούν να παρατηρηθούν έντονα φαινόμενα επιφανειακής επικάθησής και συν-επικάθησής αλλά και εκτενούς χημικής καθίζησης όπου τα αρχικά διαλελυμένα ιόντα αλληλεπιδρώντας με την επιφάνεια του ανθρακικού γεωλογικού υλικού μετατρέπονται σε στερεές (κρυσταλλικές ή και άμορφες) αδιάλυτες φάσεις, κυρίως ανθρακικές και υδροξειδίων, οι οποίες είτε συμφύονται στην επιφάνεια του συνδεόμενες με χημικούς δεσμούς είτε αναμειγνύονται αυτοτελώς με τους χημικώς τροποποιημένους κρυστάλλους του ασβεστίτη. Η δημιουργία στερεών διαλυμάτων στην επιφάνεια του ορυκτού (μέσω διάχυσης σε στερεά κατάσταση) είναι επίσης πιθανή ανάλογα με την συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό μέσο και την ιοντική του ακτίνα. Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι τα φαινόμενα που παρατηρούνται επηρεάζονται άμεσα και από την υδατική χημεία των διαλελυμένων βαρέων μετάλλων η οποία εκφράζεται γενικά από αντιδράσεις υδρόλυσης που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία διαφορετικών ιοντικών ειδών ή και ουδέτερων (π.χ. υδροξείδια) σε συνάρτηση με το pH [2.25]. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οξείδια και υδροξείδια του Fe, Al, και Mn ακόμη και οι ακμές των

πυριτικών επιπέδων των αργίλων σε μικρότερο βαθμό προωθούν σε συγκεκριμένες περιοχές την προσρόφηση και μετακίνηση των βαρέων μετάλλων έτσι ώστε πριν από κάθε στρατηγική αποκατάστασης κρίνεται απαραίτητο να κατανοηθεί η φύση της αντίδρασης των ιόντων των μετάλλων με τις ενεργές αυτές περιοχές. Τα είδη των μετάλλων που δημιουργούνται κατά την αντίδρασή τους με τα εδάφη εξαρτώνται από (1) την ταυτότητα του ρυπαντή, (2) την οξειδωτική κατάσταση του, (3) σύμπλοκα και διαλελυμένα είδη (επιφανειακά σύμπλοκα, δεσμοί με μέταλλα-υποκαταστάτες, επιφανειακή επικάθησή), καθώς και από (4) την μοριακή γεωμετρία και το περιβάλλον συναρμογής του μετάλλου. Ο καθορισμός των παραπάνω παραμέτρων μπορεί να προβλέψει την τοξικότητα των μετάλλων στους οργανισμούς. Οι ερευνητές συχνά αναφέρονται στην συγκέντρωση ως στοιχείο της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων, ενώ αρκετές μελέτες έχουν εστιάσει στην συμπλοκοποίηση του μετάλλου με το έδαφος [2.29].

Ο ασβεστίτης αποτελεί σημαντικό συστατικό του εδάφους σε μεγάλο εύρος φυσικών περιβαλλόντων τόσο επιφανειακών όσο και σε υπόγειων υδροφορέων. Δεδομένης της «ενεργής» του επιφάνειας, αποτελεί αντικείμενο έρευνας όσο αφορά την κινητικότητα των δισθενών μετάλλων η οποία ελέγχεται πότε από τη προσρόφηση, την συν-επικάθησή και τη διάχυση. Μεγάλο εύρος μεταλλικών δισθενών κατιόντων, συμπεριλαμβανομένων κοινών διαγενετικών ιχνοστοιχείων (π.χ. Mg^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}) και σημαντικών περιβαλλοντικών ρυπαντών (π.χ. Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) μπορούν να υποκαταστήσουν το Ca^{2+} στην δομή του ασβεστίτη. Πλήθος περιβαλλοντικών ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά ώστε να υπολογίσουν τον συντελεστή κατανομής (D_{Me}) των δισθενών μετάλλων (Me) στον ασβεστίτη και να καθορίσουν τους παράγοντες από τους οποίους αυτός επηρεάζεται. Παρόλο που οι πειραματικές διαδικασίες και οι συνθήκες διαφέρουν μεταξύ των συγγραφέων οι τιμές του D_{Me} βρέθηκε ότι ποικίλουν σημαντικά με τη χημεία του διαλύματος, τη θερμοκρασία και τον ρυθμό ανάπτυξης του ασβεστίτη. Μερικά χημειοστατιστικά πειράματα χρησιμοποίησαν μικροκρυσταλλικό ρομβοεδρικό ασβεστίτη με ένα μέσο μέγεθος 3-7 μm κάνοντας έτσι δύσκολο τον χαρακτηρισμό της μικροτοπογραφίας της επιφάνειας του, τον μηχανισμό ανάπτυξης και την μέθοδο συμμετοχής. Επίσης, η ποικιλία του μηχανισμού ανάπτυξης αναμένεται όταν κάποιος μελετάει ένα ευρύ φάσμα σύστασης διαλύματος.

Η γνώση της ποιότητας των στερεών αποβλήτων καθώς και του στραγγίσματος που προέρχεται από αυτά, είναι σημαντική διότι παρέχει πληροφορίες σχετικά με την τοξικότητα των ουσιών αυτών. Έτσι τα μέτρα προστασίας, των επιφανειακών και υπόγειων νερών αλλά και του περιβάλλοντος γενικότερα, είναι απαραίτητα καθότι, συστατικά όπως τα βαρέα μέταλλα, τα φωσφορικά ιόντα, οργανικές ενώσεις σταθερές στην αποικοδόμηση κ.α., φορτίζουν τα εδάφη πάνω από τα ανεκτά όρια με αποτέλεσμα να έχουμε ρύπανση της τροφικής αλυσίδας, φυτοτοξικότητα, κ.α.. Τα περισσότερο συναντώμενα στα εδάφη βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο, το χρώμιο και το νικέλιο. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει μελετηθεί η κινητικότητα των βαρέων μετάλλων σε μεγάλο εύρος εδαφών συμπεριλαμβανομένων των όξινων [2.106-2.110].

Πηγές ρύπανσης: Οι μοντέρνοι πολιτισμοί είναι πλήρως εξαρτώμενοι από μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων. Η εντατική χρήση άρδευσης λυμάτων, λυματολάσπης, φυτοφαρμάκων, αερίων από εξατμίσεις, η εξόρυξη, η τήξη, η ραγδαία ανάπτυξη της

βιομηχανίας και η έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα χωρίς αποτελεσματικό έλεγχο έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στο έδαφος η οποία είναι ένα ανησυχητικά παγκόσμιο κοινωνικό-οικονομικό πρόβλημα [2.26].

Μερικοί από τους τρόπους που οι άνθρωποι διακινούν τα μέταλλα είναι προφανείς και άλλοι είναι αρκετά περίπλοκοι. Απορριφθέντα προϊόντα που περιέχουν μέταλλα θάβονται σε χωματερές μαζί με τη στάχτη από την καύση κάρβουνου και σκουπιδιών η οποία επίσης περιέχει μέταλλα που διαφεύγουν συχνά στον υδροφόρο ορίζοντα. Μερικοί περίπλοκοι τρόποι προσθήκης μετάλλων στο περιβάλλον είναι μέσω της χρήσης λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων καθώς και μέσω της όξινης βροχής. Το αρσενικό εδώ και πολλά χρόνια χρησιμοποιείται ως συστατικό των παρασιτοκτόνων και παρόλο που η χρήση του έχει περιοριστεί τελευταία, έχουν ρυπανθεί μόνιμα πολλά εδάφη όπου καλλιεργούνται οπωροφόρα δέντρα και σιτηρά. Το κάδμιο είναι ένας ρυπαντής που υπάρχει σε ίχνη στα φωσφορικά λιπάσματα ο οποίος αργά αλλά σταθερά συσσωρεύεται στα γεωργικά εδάφη. Αυτό μπορεί να αποτελέσει στο μέλλον τη σημαντικότερη πηγή έκθεσης σε κάδμιο. Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο έδαφος με τη λυματολάσπη, τα αστικά λασπόνερα, το οργανικό χώμα και τα υπολείμματα εξόρυξης μεταλλείων. Είναι φυτοτοξικό στοιχείο και επηρεάζει την ανάπτυξη των φυτών [2.31].

Η όξινη βροχή η οποία προκαλείται κυρίως από τα καύσιμα, διαλύει το αλουμίνιο από τα επιφανειακά πετρώματα και από το έδαφος και το μεταφέρει στις λίμνες και τους χείμαρρους. Το νερό που παραμένει στις υδραυλικές εγκαταστάσεις του σπιτιού μας εκπλένει μόλυβδο και κάδμιο από τις σωληνώσεις και τις συγκολλήσεις των σωληνώσεων αυτών με αποτέλεσμα να εισέρχονται στο σώμα μας με την πρώτη γουλιά νερού που θα πιούμε. Οργανισμοί όπως τα βακτήρια μπορεί να μετατρέψουν έναν αβλαβή τύπο υδραργύρου στον επιβλαβή μεθυλυδράργυρο, μια χημική ένωση που απορροφάται και συσσωρεύεται στα ψάρια και στη συνέχεια στους ανθρώπους. Τα μέταλλα που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα μεταφέρονται με τον αέρα στις καλλιέργειας περνώντας με αυτό τον τρόπο στη διατροφή μας. Κατά την επεξεργασία τους, τα τρόφιμα έρχονται σε επαφή με μεταλλικό εξοπλισμό. Τα αυτοκίνητα, τα διυλιστήρια, τα χυτήρια και οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, εκπέμπουν στον αέρα μόλυβδο, αρσενικό, κάδμιο, νικέλιο και ένα πλήθος άλλων χημικών ουσιών. Και ο καπνός του τσιγάρου ο οποίος περιέχει κάδμιο, αρσενικό, ψευδάργυρο, χρώμιο, νικέλιο, σελήνιο και μόλυβδο εισπνέεται τόσο από τους καπνιστές όσο και από τους μη καπνιστές. Μέταλλα και μεταλλοειδή όπως Pb, As, Cu, Zn, Cd και Mn έχουν αναγνωριστεί ως απειλή για την δημόσια υγεία και το περιβάλλον [2.30].

2.3 Μεθοδολογίες κατακράτησης των ιόντων βαρέων μετάλλων

2.3.1Ρόφηση

Όπως είναι γνωστό τα μόρια στην επιφάνεια ενός στερεού, μεσόμορφου ή υγρού, βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη από τα αντίστοιχα στην κύρια μάζα του. Η αιτία του πλεονάσματος ενέργειας βρίσκεται στην ασύμμετρη κατανομή των διαμοριακών δυνάμεων συνοχής των μορίων στην επιφάνεια των σωμάτων.

Και οι πιο προσεκτικά καθορισμένες επιφάνειες σε μικροσκοπικό επίπεδο εμφανίζουν ανωμαλίες με κοιλάδες και κορυφές, να εναλλάσσονται σε όλη τους την

έκταση. Εκεί, τα άτομα της επιφάνειας του στερεού προσελκύουν τα άτομα του ρευστού της γύρω περιοχής. Παρομοίως και οι επιφάνειες των καθαρών κρυστάλλων εμφανίζουν μη ομοιόμορφα πεδία δυνάμεων εξαιτίας των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο. Σαν αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης, τα μόρια αυτά, έχουν την τάση να αλληλεπιδρούν με μόρια, άτομα, ή ιόντα άλλων ουσιών με τις οποίες έρχονται σε επιφανειακή επαφή και ενδεχομένως, να συγκρατούν ορισμένη ποσότητα αυτών των σωματιδίων στην επιφάνειά τους. Ιδιαίτερη σημασία έχει το φαινόμενο της **ρόφησης (sorption)**, το οποίο ορίζεται ως συγκράτηση ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια **προσρόφηση (adsorption)** στερεών, υγρών ή μεσόμορφων, καθώς και από την εσωτερική επιφάνεια **απορρόφηση (absorption)**, στερεών με πόρους, ή υγρών.

Ο όρος προσρόφηση (**adsorption**), χρησιμοποιείται, για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλελυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια συνήθως στερεού–υγρού και στερεού–αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. Αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και στην απορρύπανση των εδαφών και των υδάτινων όγκων.

Τα εδάφη αποτελούνται από ορυκτά, οργανική ύλη και επικαλύψεις οξειδίων των μετάλλων όπως, του Al, Si, Fe και άλλων, τα οποία διαβρώνονται λόγω της οξύτητας της βροχής, των οργανικών οξέων, καθώς και από τη διάσπαση της φυτικής ύλης. Το μόριο του οξειδίου για να είναι το μέταλλο σταθερό θα πρέπει να αντιστοιχίζεται από τέσσερα οξυγόνα, επειδή όμως, η σύνταξη του μετάλλου και των οξυγόνων δεν είναι επαρκής στην επιφάνεια, γι αυτό και δημιουργούνται επιφανειακά φορτία. Όταν η επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το νερό, τα μόρια του διασπώνται και το υδρογόνο συντάσσεται με το οξυγόνο του μετάλλου αφήνοντας το υδροξύλιο με το μέταλλο. Κατά αυτό τον τρόπο το μόριο του νερού «συμπληρώνει» την επιφάνεια από πλευράς οξυγόνων για τα άτομα του μετάλλου και από πλευράς υδρογόνου για τα άτομα του οξυγόνου. Τα υδροξύλια των μετάλλων συμπεριφέρονται χημικά με τον ίδιο τρόπο όταν είναι δεσμευμένα με διαλυτές ενώσεις και διασπώνται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\equiv SOH \leftrightharpoons \equiv SO^- + H^+ \qquad \textbf{(2.2)}$$

ή

$$\equiv SOH + H^+ \leftrightharpoons \equiv SOH_2^+ \qquad \textbf{(2.3)}$$

Όπου,

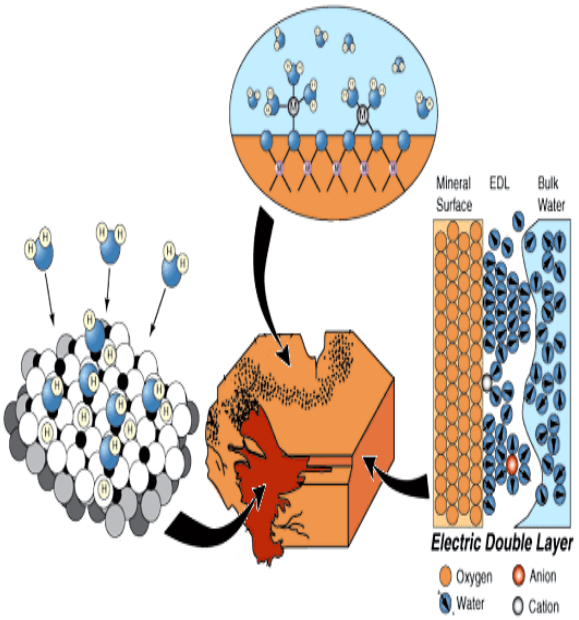
≡SOH, η επιφάνεια των υδροξυλίων των μετάλλων

Στην αντίδραση (2.2) δημιουργείται μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια ενώ στην αντίδραση (2.3) μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια αποβάλλοντας, ή προσλαμβάνοντας αντίστοιχα, ένα υδρογόνο δημιουργώντας κατά αυτό τον τρόπο μεταβλητά επιφανειακά φορτία.

Όταν τα αρνητικά φορτία της επιφάνειας $\equiv SO^-$, είναι ίσα με τα θετικά φορτία SOH_2^+, τότε το φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό pH_{pzc} (***Point of Zero Charge, PZC***). Έτσι όταν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από το pH_{pzc}, τότε η επιφάνεια είναι φορτισμένη αρνητικά και ελκύει κατιόντα, ενώ όταν είναι μικρότερο, είναι φορτισμένη θετικά και ελκύει ανιόντα. Οι φορτισμένες επιφάνειες έχουν την δυνατότητα να συμπλοκοποιήσουν κατιόντα και ανιόντα δημιουργώντας επιφανειακά σύμπλοκα. Η επιφάνεια λειτουργεί ως μονοδοντικός υποκαταστάτης και μπορεί να συμπλοκοποιήσει ένα μέταλλο M (2.4) ή να ανταλλάξει το υδοξύλιο με ένα υποκαταστάτη L (2.5).

$$\equiv SOH + M^{2+} \leftrightharpoons \equiv SOM^+ + H^+ \quad \textbf{(2.4)}$$

$$\equiv SOH + L^- \leftrightharpoons \equiv SL^- + OH^- \quad \textbf{(2.5)}$$

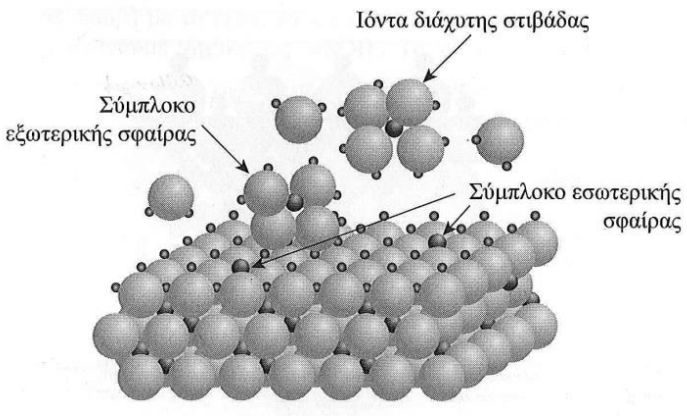


Εικόνα 2.8: Σύνθετο σύστημα διεπιφάνειας ορυκτού-υδατικού διαλύματος. Το μοντέλο EDL περιγράφει τη ρόφηση και τη συμπεριφορά των κολλοειδών. Συγκεκριμένα, περιγράφει το φορτίο της επιφάνειας του στερεού, την εξασθένιση του ηλεκτρικού δυναμικού μακριά από την επιφάνεια, τη συγκέντρωση και την διάχυση των κατιόντων και ανιόντων με σκοπό την ουδετεροποίηση του φορτίου της επιφάνειας συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης του ιόντος.
Οι φυσικές επιφάνειες των ορυκτών συχνά επικαλύπτονται με μικροβιακά βιοφίλμ, όπου θα περίμενε κάποιος να «μπλοκάρουν» τη ρόφηση από τις ενεργές περιοχές του ορυκτού. Στην περίπτωση του Pb^{2+} αυτό συνέβη σε υψηλές συγκεντρώσεις [2.48]

Στην περίπτωση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης υπάρχουν στοιβάδες γύρω από την επιφάνεια έχοντας τα ***σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας*** (***inner sphere complex***), τα οποία έχουν άμεση επαφή με την επιφάνεια (δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών), τα ***σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας*** (***outer sphere complex***), τα οποία δεν έχουν άμεση επαφή συνήθως παρεμβάλλονται μεταξύ της επιφάνειας και του υποκαταστάτη, ένα ή περισσότερα μόρια νερού. Τέλος ιόντα μπορούν να συγκρατηθούν στη ***διάχυτη στοιβάδα*** (***diffuse layer***) από ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Εικ.2.9).

Η ικανότητα μιας ουσίας να συγκρατεί στη επιφάνειά της σημαντικό ποσό άλλων ουσιών, ονομάζεται **επιφανειακά ενεργή** ή **ροφητικό μέσο** ή **ροφητής** και εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τα χαρακτηριστικά της ίδιας της επιφάνειας. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλελυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Έτσι, η εμφάνιση παραγόντων που αυξάνουν την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου (κολλοειδής διασπορά, πόροι, ανωμαλίες), η ύπαρξη αταξιών δομής (κέντρα τοπικά αυξημένης επιφανειακής ενέργειας) και γενικά κάθε

παράμετροι που τείνουν να αυξήσουν την επιφανειακή τάση, οδηγούν στην ενίσχυση της ροφητικής ικανότητας.



Εικόνα 2.9:Σχηματική αναπαράσταση της επιφανειακής συμπλοκοποίησης [2.39]

Σύμφωνα με τον J. W. Gibbs, η ρόφηση, Γi, ενός συστατικού i σε διεπιφάνεια εμβαδού A, περιγράφεται από την σχέση:

$$\Gamma_{\mathrm{i}}=\frac{n_i}{A} \quad \textbf{(2.6)}$$

Όπου,

n_i, ο αριθμός των mole του συστατικού i, τα οποία έχουν ροφηθεί στην διεπιφάνεια *A* ως πλεονάζουσα ποσότητα ή εκροφηθεί ως ελλείπουσα ποσότητα.

Η ρόφηση Γ_{i} μετράται σε mol/m^2**.**Παίρνει θετικές ή αρνητικές τιμές ανάλογα με το αν είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη αντίστοιχα, σε σχέση με τη συγκέντρωση του συστατικού i στον κύριο όγκο του σώματος.

Οι μηχανισμοί συγκράτησης των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του προσροφητή γίνεται με: **φυσική (physisorption), χημική (chdemisorpton)** και **ηλεκτροστατική ρόφηση**.

Η **φυσική ρόφηση** οφείλεται σε ηλεκτροστατικής φύσης δυνάμεις Van der Waals οι οποίες έχουν μεγάλη εμβέλεια αλλά είναι ασθενείς και η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο προσροφάται, είναι μικρή. Η μικρή αυτή ενέργεια μπορεί να απορροφηθεί από τις δονήσεις του πλέγματος και να διασκορπιστεί ως θερμική κίνηση και ένα σωματίδιο που αναπηδά κατά μήκος της επιφάνειας χάνει σταδιακά την ενέργεια του και τελικά προσκολλάται σε αυτή. Η μικρή μεταβολή της ενθαλπίας δεν επαρκεί για να προκαλέσει διάσπαση δεσμών, και έτσι ένα φυσικά ροφημένο μόριο διατηρεί τη χημική του ταυτότητα, αν και μπορεί να παραμορφωθεί ελαφρώς λόγω της παρουσίας της επιφάνειας.

Η **χημική ρόφηση** οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς (ομοιοπολικούς) μεταξύ των μορίων της ροφώμενης ουσίας και των μορίων ή/και των ατόμων της ενεργού επιφάνειας. Η ενθαλπία της χημειορρόφησης είναι πολύ πιο μεγάλη από αυτή της φυσιορρόφησης. Ένα χημειορροφημένο μόριο μπορεί να διασπαστεί λόγω της αλληλεπίδρασης με τα τροχιακά σθένους των ατόμων της επιφάνειας και η ύπαρξη μοριακών θραυσμάτων στην επιφάνεια κατά τη χημειορρόφηση είναι μια από τις αιτίες της καταλυτικής δράσης των επιφανειών.

Εκτός από ειδικές περιπτώσεις η χημειορρόφηση είναι μια εξώθερμη διαδικασία. Η φυσική ρόφηση προηγείται πάντα της χημικής.

Στην **ηλεκτροστατική ρόφηση** τα ιόντα έλκονται από την αντίθετη φορτισμένη επιφάνεια (περίπτωση ιοντοεναλλαγής).

Πίνακας 2.1:Κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης [2.41]

Παράμετρος	**Φυσική ρόφηση**	**Χημική ρόφηση**
Θερμοκρασία	Χαμηλή	Υψηλή γενικά
Θερμότητα ρόφησης	2-6 Kcal/mole	>20 Kcal/mole
Ενέργεια ενεργοποίησης	Πολύ χαμηλή	Συνήθως υψηλή
Επικάλυψη	Πολυστρωματική	Μονοστρωματική
Εξειδίκευση	Ανεξάρτητη της φύσης των ροφούμενων ουσιών	Εξειδικευμένη
Αντιστρεπτότητα	Αντιστρεπτή	Μη αντιστρεπτή
Σπουδαιότητα	Καθορισμός επιφάνειας και μέγεθος πόρων	Καθορισμός ενεργών κέντρων και επεξήγηση κινητικής

Γενικά η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί τα εξής τρία στάδια:

- Μακρομεταφορά: αφορά την κίνηση της προσροφούμενης ουσίας διαμέσου του νερού στη διεπιφάνεια με εξαναγκασμένη ροή και διάχυση.
- Μικρομεταφορά: Διάχυση της ουσίας διαμέσου του συστήματος των μακροπόρων του στερού προσροφητικού μέσου προς τις θέσεις προσρόφησης στους μικροπόρους και στο στερεό προ σροφητικό μέσο.
- Ρόφηση [2.37, 2.38, 2.39, 2.40].

Τα ιόντα μπορεί να ροφηθούν (π.χ. λαμβάνονται από το διάλυμα και συνδέονται σε μια «ξένη» επιφάνεια) με πραγματική προσρόφηση, με απορρόφηση ή διάχυση μέσα στο στερεό, από επιφανειακή επικάθησή (σχηματίζοντας μια ενιαία διακριτή προσκολλημένη φάση), ή συνεπικάθησή (σχηματίζοντας προσκολλημένο ίζημα το οποίο μπορεί να είναι ένα στερεό-διάλυμα που ενσωματώνει μια δεύτερη προσροφημένη ουσία ή ακόμη μίγμα ιζημάτων). «Προσρόφηση είναι η συσσώρευση ύλης στη διεπιφάνεια μεταξύ του υδατικού διαλύματος και του στερεού προσροφητή χωρίς την ανάπτυξη τρισδιάστατου μορίου» [2.147]. Τα ροφημένα είδη μπορούν να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια με δυνάμεις Coulomb λόγω του επιφανειακού φορτίου, ή μπορεί να αντιδράσουν με την επιφάνεια σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς, ή μπορεί να ανταλλάξουν ένα συστατικό του στερεού καταλαμβάνοντας θέση στην επιφανειακή δομή του προσροφητή. Κάθε ένας από αυτούς τους τρόπους έχει προταθεί για να εξηγήσει με πειραματικές μετρήσεις την έκταση, ή τον ρυθμό πρόσληψης, ή τις αλλαγές του επιφανειακού φορτίου, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του προσροφούμενου ιόντος του μετάλλου, του pH , της ιοντική ισχύς, ή/και του χρόνου [2.194].

Ορισμένες μελέτες έχουν ερμηνεύσει την εξάρτηση του pH στην πρόσληψη των ιόντων των δισθενών μετάλλων από ανθρακικά με όρους επιφανειακού φορτίου [2.189, 2.190, 2.191, 2.192, 2.148, 2.193]. Επιπλέον, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει τον ρυθμό και την έκταση της αντίδρασης των δισθενών μετάλλων με τον ασβεστίτη, παρατηρώντας σταθερά την πολύ γρήγορη αρχική πρόσληψη, ακολουθούμενη από παρατεταμένη πρόσληψη σε πολύ αργό ρυθμό [2.28].

Σύμφωνα με τον S. A. EL-Korashy, η πρόσληψη των ιόντων των μεταβατικών μετάλλων: Fe, Cu, Zn, Cd και Pb με το ανθρακικό ασβέστιο βρέθηκε να ακλουθεί την εξής σειρά: $Pb^{2+}>Cu^{2+}$ $Zn^{2+}>Cd^{2+}\approx Fe^{2+}$ και η ποσότητα πρόσληψης (meq/g) των κατιόντων βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων των μετάλλων και τον χρόνο αντίδρασης. Η πρόσληψη παρατηρείται με κρυστάλλωση μέσω διαλυτοποίησης στην περίπτωση του Pb^{2+}, Cu^{2+} και Zn^{2+} και ιοντοεναλλαγής των Ca^{2+} της επιφάνειας στο πλέγμα των ανθρακικών στερεών με τα ιόντα των μετάλλων του Fe^{2+} και του Cd^{2+} [2.53].

2.3.2 Ιοντοεναλλαγή

Η διαφορά μεταξύ ιοντοεναλλαγής (ηλεκτροστατική ρόφηση) και προσρόφησης έγκειται στο ότι η πρώτη υπάρχει λόγω μόνιμων επιφανειακών φορτίων, ενώ η δεύτερη λόγω μεταβλητών επιφανειακών φορτίων. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ικανότητα ισομορφικής αντικατάστασης των κεντρικών τους μετάλλων από άλλα μέταλλα του ίδιου ή διαφορετικού φορτίου χωρίς να αλλάζει η δομή τους. Τα κατιόντα αυτά εύκολα ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα και μέταλλα κυρίως μεγαλύτερου σθένους ($Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}=NH_4^{+}>Na^{+}$). Τα κατιόντα που ανταλλάσσονται είναι τα: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, K^{+} και Na^{+}. Σε υγρά κλίματα το Al^{3+} και το H^{+} υπερέχουν στον βαθμό ανταλλαγής, ενώ σε ημίξηρα, τα Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} και Na^{+}. Για τα κατιόντα με το ίδιο σθένος αυτά με την μικρότερη ενυδατωμένη ακτίνα πλησιάζουν πιο κοντά στην περιοχή του αρνητικού φορτίου με αποτέλεσμα να προσροφώνται πιο δυνατά.

Άλλα μη αργιλικά ορυκτά, ή οργανική ύλη, καθώς και οι επικαλύψεις οξειδίων, εμφανίζουν μεταβλητό επιφανειακό φορτίο που εξαρτάται κυρίως από το pH του εδαφικού διαλύματος τα οποία έχουν την ικανότητα να προσροφούν ανιόντα και κατιόντα. Και οι δύο αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα και είναι δύσκολο να διαχωριστούν. Στο έδαφος θα μπορούσαμε να πούμε ότι ισχύει κυρίως η αντίδραση της ιοντοεναλλαγής ενώ σε βαθύτερα ιζήματα υπερισχύει η αντίδραση της προσρόφησης [2.37, 2.38, 2.39].

2.3.3 Ιζηματοποίηση-Χημική Κατακρήμνιση

Η χημική κατακρήμνιση θεωρείται από τις ευρέως εφαρμοσμένες τεχνολογίες απομάκρυνσης μεταλλοκατιόντων στα υγρά απόβλητα. Οι συνηθισμένες διεργασίες χημικής κατακρήμνισης περιλαμβάνουν κατακρήμνιση υδροξειδίων και σουλφιδίων, ενώ άλλες τεχνικές περιλαμβάνουν το σχηματισμό ανθρακικών και φωσφορικών μετάλλων. Ο μηχανισμός της χημικής κατακρήμνισης, στην περίπτωση κατακρήμνισης υδρόξυ-μεταλλοκατιόντων περιγράφεται ως εξής από την εξίσωση (2.7):

$$M^{2+}+2(OH)^{-}\leftrightarrow M(OH)_2\downarrow \quad \textbf{(2.7)}$$

Όπου,

M^{2+} είναι το διαλυτό μεταλλοκατιόν, και $M(OH)_2$το αδιάλυτο υδροξείδιο.

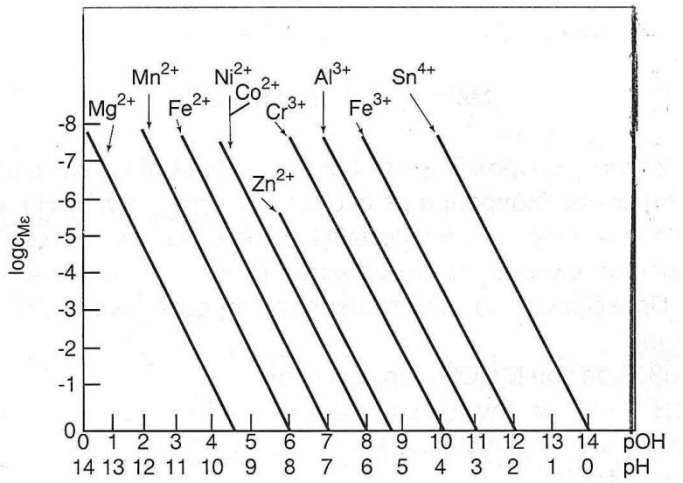
Η κατακρήμνιση των μετάλλων διεξάγεται συνήθως μέσα σε δεξαμενή καθίζησης όπου η παραγόμενη μεταλλική ιλύς μπορεί να διαχωριστεί από το νερό μέσω καθίζησης, φυγοκέντρησης, ή διήθησης. Εν συνεχεία, το επεξεργασμένο νερό μεταγγίζεται και απορρίπτεται κατάλληλα ή επαναχρησιμοποιείται. Μειονεκτήματα

της μεθόδου αποτελούν μακροπρόθεσμα περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω της διάθεσης της ιλύος.

Η ύπαρξη ιόντων ή ενώσεων που έχουν την τάση να συμπλοκοποιηθούν με κατιόντα του ιζήματος είναι και αυτή μια αιτία που οδηγεί στην αναδιάλυση-διαλυτοποίηση ιζημάτων. Το πόσο διαλυτή είναι μια ουσία σε ένα διαλύτη εκφράζεται με την έννοια της **Διαλυτότητας** ή **Solubility** (**S**). Ως αδιάλυτη καλείται μια ουσία όταν λιγότερο από 0,01 $molL^{-1}$ αυτής διαλύεται, ενώ μια ουσία χαρακτηρίζεται ως διαλυτή όταν η διαλυτότητα της είναι μεγαλύτερη από 0,1 $molL^{-1}$, μεταξύ 0,01 και 0,1 $molL^{-1}$ καλείται λίγο διαλυτή. Καταβύθιση συμβαίνει όταν το γινόμενο των ιόντων είναι μεγαλύτερο από το γινόμενο διαλυτότητας **(Γ.Ι. > K_{sp})**. Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαλυτότητα των δυσδιάλυτων ουσιών είναι το pH των διαλυμάτων. Η ρύθμιση του pH σε βασικές συνθήκες (pH: 9-11) είναι η κύρια παράμετρος που βελτιώνει σημαντικά την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χημική κατακρήμνιση. Το ασβέστιο και ο ασβεστόλιθος είναι τα πλέον κοινώς χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια καθίζησης λόγω της διαθεσιμότητάς και του χαμηλού κόστους τους στις περισσότερες χώρες. Επίσης είναι αποτελεσματικά για συγκεντρώσεις μετάλλων πάνω από 1000 mg/L.

Για να ξεκινήσει η καταβύθιση ενός μεταλλοκατιόντος ως υδροξειδίου θα πρέπει το διάλυμα να αποκτήσει μια ορισμένη τιμή pH κάτι που επιτυγχάνεται με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων όπως: NaOH, NH_3 κ.α.. Κυριότερα ρυθμιστικά διαλύματα στις περιπτώσεις αυτές είναι τα: NH_3/NH_4Cl για τιμές pH περί το 10, CH_3COONa/CH_3COOH για τιμές pH περί το 5 ως και η ένωση $C_6H_{12}N_4$ (ουροτροπίνη) για τιμές pH περί το 5.

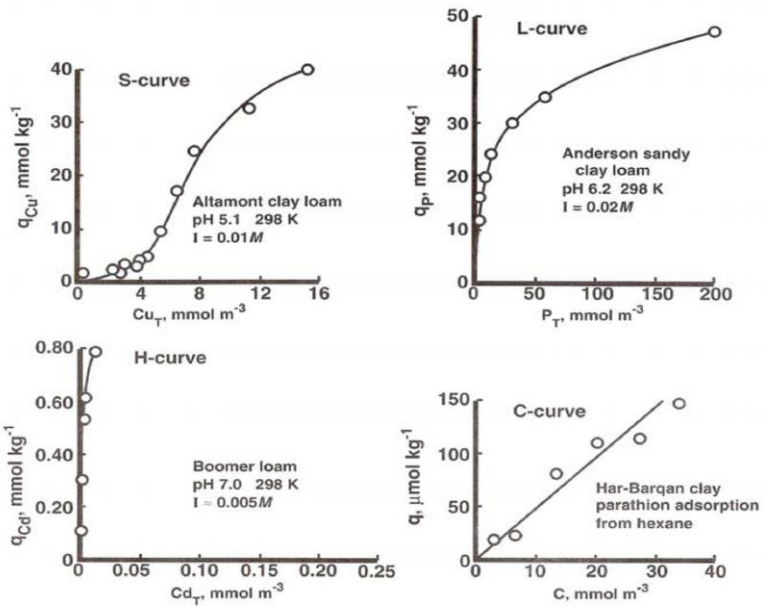
Όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του μεταλλοκατιόντος τόσο η καταβύθιση του ως υδροξειδίου γίνεται σε αρκετά όξινη περιοχή, ενώ η καταβύθιση μεταλλοκατιόντων με χαμηλή τιμή φορτίου γίνεται σε αλκαλική περιοχή (Σχ. 2.3.3) [2.42, 2.43, 2.44, 2.45].



Εικόνα 2.10:Φορτία μεταλλοκατιόντων συναρτήσει του pH και του pOH [2.45]

2.3.4 Ισόθερμοι ρόφησης

Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους ισόθερμων (S, L, H και C) όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.11.



Εικόνα 211: Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης [2.38,2.41]

Ισόθερμος τύπου S: Χαρακτηρίζεται από αρχική αύξηση της κλίσης με αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, η οποία μειώνεται σταδιακά και μηδενίζεται καθώς πληρούνται οι κενές θέσεις προσρόφησης. Αυτός ο τύπος ισοθέρμου υποδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή αλληλεπίδραση με την προσροφούμενη ουσία, η οποία αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Ισόθερμος τύπου L: Χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο πληρούται ο προσροφητής. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με την καμπύλη τύπου S, αφού σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία, η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.

Ισόθερμος τύπου H: Υποδεικνύει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας, όπως τη δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας.

Ισόθερμος τύπου C: Υποδεικνύει ένα μηχανισμό καταμερισμού με τον οποίο τα προσροφούμενα ιόντα ή μόρια κατανέμονται μεταξύ της διεπιφάνειας υγρού στερεού και της υγρής φάσης χωρίς ιδιαίτερους δεσμούς μεταξύ τους.

Οι ισόθερμες προσρόφησης μπορούμε να πούμε ότι χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν αν διερευνηθούν με την βοήθεια της φασματοσκοπίας.

Ισόθερμος Langmuir

Η συγκεκριμένη ισόθερμος αντιστοιχεί στην ποσοτική περιγραφή των φαινομένων ρόφησης κατά την οποία συμβαίνει μονομοριακή κάλυψη. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

- Τα μόρια της ροφημένης ουσίας σχηματίζουν μονομοριακό στρώμα πάνω στην ενεργό επιφάνεια μέχρι την πλήρη κάλυψη της.
- Όλες οι θέσεις στην ενεργό επιφάνεια είναι ισότιμες ως προς τη ροφητική τους ικανότητα.
- Το μονομοριακό στρώμα θεωρείται ροφημένο και με πλήρη κάλυψη της επιφάνειας, υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ ρόφησης και εκρόφησης.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq} q_m}{1+K_L C_{eq}} \qquad \textbf{(2.8)}$$

Όπου,

q_{eq}: η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g)
C_{eq}: η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L)
K_L: η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης.
q_m: η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας.

Η παραπάνω εξίσωση συνήθως χρησιμοποιείται τροποποιημένη υπό τη γραμμική της μορφή:

$$\frac{C_{egq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \qquad \textbf{(2.9)}$$

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m, με κλίση $1/q_m$ και σημείο τομής με τον άξονα των y, $1/K_L q_m$

Ωστόσο, προκειμένου να προβλεφθεί αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμο αυτή, υπολογίζεται και ο αδιάστατος συντελεστής R_L

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \qquad \textbf{(2.10)}$$

Όπου,

C_o: η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/L) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε
K_L: ο συντελεστής της ισοθέρμου Langmuir (L/mg)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

- R_L > 1 → η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir

- R_L = 1 → η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική
- R_L < 1 → η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir
- R_L = 0 → η διαδικασία της προσρόφησης είναι αναστρέψιμη

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης μέσω της εξίσωσης της ισοθέρμου Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντάς τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης.

Άλλες μελέτες έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμο αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση. Αντίθετα, οι αποκλίσεις από την ισόθερμο του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμο Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση [2.38, 2.41].

Ισόθερμος Freundlich

Ο τύπος ισόθερμου Freundlich, είναι η παλαιότερη εμπειρική εξίσωση και εφαρμόζεται για μη ιδανική και αντιστρεπτή ρόφηση η οποία δεν περιορίζεται στον σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Το εμπειρικό μοντέλο Freundlich μπορεί να εφαρμοστεί σε δεδομένα ισορροπίας περιγράφοντας πολυστρωματική ρόφηση, με ανομοιογενή κατανομή της θερμότητας ρόφησης λόγω των αλληλεπιδράσεων της προσροφημένης φάσης με την επιφάνεια. Η ροφημένη ποσότητα προκύπτει ως η συνολική ρόφηση που έχει λάβει χώρα σε όλες τις διαθέσιμες θέσεις του ροφητικού μέσου. Κάθε μια διαθέσιμη θέση χαρακτηρίζεται από ξεχωριστή ενέργεια σύνδεσης με τις ισχυρότερες ενεργειακά θέσεις να καταλαμβάνονται πρώτες. Έτσι η ενέργεια ρόφησης μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της συγκέντρωσης της ροφημένης φάσης.

Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_{eq} = K_F {C_{eq}}^{\frac{1}{n_F}} \qquad \textbf{(2. 11)}$$

Όπου,

q_{eq}: το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε mg/g.

K_F: η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού

C_{eq}: η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε mg/L

$\boldsymbol{n_F}$: η σταθερά προσρόφησης

Με βάση την τιμή του 1/$\boldsymbol{n_F}$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

- 1/$\boldsymbol{n_F}$ = 0 → η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- 1/$\boldsymbol{n_F}$ = 1 → η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry

- 1/ n_F< 1 → η ισόθερμος είναι ευνοϊκή
- 1/ n_F > 1→ η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή

Πολλές φορές, η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή *K* και του *n* μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$logq_{eq} = logK_F + \frac{1}{n_F} logC_{eq} \quad \textbf{(2.12)}$$

Η σχέση αυτή είναι η λογαριθμική εξίσωση Freundlich, ενώ η γραφική παράσταση του logq_{eq} έναντι του logC_{eq} δίνει ευθεία γραμμή.

Γενικά το μοντέλο Freundlich βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε ετερογενή συστήματα ειδικά όταν εμπλέκονται οργανικές ουσίες ή όταν εμφανίζονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις σε μοριακό επίπεδο (ενεργός άνθρακας, μοριακά φίλτρα) [2.38, 2.41].

Ισόθερμος Dubinin-Radushkevish-Polanyi (D-R)

Η θεωρία γεμίσματος των μικροπόρων των υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο D-R υπακούει στην εξίσωση:

$$lnq_e = lnQ_m - k_d E^2 \quad \textbf{(2.13)}$$

$$e = RTln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad \textbf{(2.14)}$$

Όπου,

q_e: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg/g)
Q_m: η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg/g)
k_d: η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης
e: Polyani potential
C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης (mg/L)

Η σταθερά k_d βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας *E* της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού, ενώ η σχετική εξίσωση είναι η ακόλουθη:

$$E = 1/(\sqrt{(2K_d)}) \quad \textbf{(2.15)}$$

Η φύση της ρόφησης είναι δυνατόν να καθοριστεί από τα αποτελέσματα του μοντέλου *D-R*, δηλαδή, εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης, η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως *E* δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης (φυσική ή χημική). Εάν η *E* βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol, τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η *E* είναι μικρότερη των 8 kJ/mol, τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική [2.38].

2.4 Μεθοδολογίες απομάκρυνσης των ιόντων βαρέων μετάλλων από το έδαφος

Γενικά, οι «θεραπευτικές» μέθοδοι για το ρυπασμένο έδαφος από μέταλλα σε μεταλλευτικές περιοχές, είναι η Εκσκαφή/Επεξεργασία/Διάθεση και η Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση (solidification/stabilization). Οι μέθοδοι αυτοί δεν αποτελούν μόνιμη «θεραπεία» εφόσον: (α) χρειάζεται συνεχής παρακολούθηση, (β) τα μέταλλα δεν απομακρύνονται από το έδαφος και (γ) η μακροπρόθεσμη Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση είναι αμφισβητήσιμη.

Τελευταία, η προσοχή επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη των in-situ εναλλακτικών μεθόδων όπως: φυτοθεραπεία, χημική σταθεροποίηση, βιοαποκατάσταση και ταχεία έκπλυση του εδάφους που είναι γενικά λιγότερο δαπανηρή και αποδιοργανωτική από τις συμβατικές μεθόδους εκσκαφής, επεξεργασίας και διάθεσης. Αγροτικά φυτά έχουν χρησιμοποιηθεί για την σταθεροποίηση των τοξικών μετάλλων στα υπό αποκατάσταση εδάφη, προκειμένου για την ακινητοποίηση τους στην περιοχή της ριζόσφαιρας, μέσω των διαδικασιών προσρόφησης και επικάθησής με τη δημιιουργία σταθερών συμπλόκων. Τα φυτά μπορούν να καταφέρουν αλλαγές στις βιοχημικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες της ριζόσφαιρας ώστε να πραγματοποιηθεί η διάχυση των τοξικών μετάλλων στη ρίζα. Σε υπό μελέτη μέταλλα παρατηρήθηκε η εξής σειρά προσρόφησης: Zn>>Cu>>Cd, Pb [2.31].

Παρόλα αυτά, η εκπλυσιμότητα του εδάφους με τις μεθόδους χημικής εκχύλισης παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με την in-situ τεχνική ακινητοποίησης και φυτοθεραπείας, όπως: (1) ταχεία αναζωογόνηση της περιοχής από τα ρυπασμένα υλικά που έχουν εξορυχτεί, (2) σύντομη διάρκεια της διαδικασίας έκπλυσης του εδάφους, (3) μείωση του όγκου του ρυπασμένου εδάφους, (4) δυνατότητα ανάκτησης των διαλελυμένων μετάλλων από τα απόβλητα έκπλυσης.

Η «μετανάστευση» των μετάλλων από το έδαφος στα υδατικά διαλύματα συμβαίνει με: (α) αλλαγή στο pH, (β) αλλαγή στην ιοντική ισχύ, (γ) αλλαγή στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, (δ) τον σχηματισμό συμπλόκων, και (ε) με υποκαταστάτες/ιοντοανταλλάκτες. Γενικά, διαλύματα όπως ανόργανα οξέα, οργανικά οξέα, χηλικά αντιδραστήρια, ανόργανα άλατα, βάσεις, ή επιφανειοδραστικές ουσίες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην εκπλυσιμότητα του εδάφους. Η ακινητοποίηση των μεταλλικών προσμίξεων μέσω της μεθόδου Στερεοποίησης/Σταθεροποίησης, δε θεωρείται μόνιμη περιβαλλοντική λύση καθότι: (1) τα βαρέα μέταλλα δεν απομακρύνονται από το ρυπασμένο μέσο, (2) προκύπτει η ανάγκη για περαιτέρω διαχείριση των μετάλλων στη περιοχή, (3) αμφισβητήσιμη η μακροζωία των στερεοποιημένων/σταθεροποιημένων υλικών και (4) η μακροπρόθεσμη διαχείριση των στερεοποιημένων/σταθεροποιημένων υλικών βασίζεται στην υγειονομική ταφή και απαιτεί μεμβράνες στεγανοποίησης ώστε να αποτραπούν τα προβλήματα διάβρωσης. Η εκπλυσιμότητα είναι μια ex-situ μέθοδος διαχωρισμού-απομάκρυνσης των μετάλλων από το έδαφος, με φυσικό ή χημικό τρόπο η οποία περιλαμβάνει τις εξής διαδικασίες:

Φυσικό διαχωρισμό

Αξιοποιεί τις φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων του εδάφους (μέγεθος, πυκνότητα, μαγνητισμό, και υδρόφοβες ιδιότητες της επιφάνειας).

Χημικό διαχωρισμό

Χρήση χημικών αντιδραστηρίων (οξέα/βάσεις, επιφανειοδραστικές ουσίες, σύμπλοκες ενώσεις, άλατα ή οξειδοαναγωγικά αντιδραστήρια), με σκοπό τη διαλυτότητα των μετάλλων από το έδαφος. Στην εξορυκτική μεταλλουργία, η διαδικασία της χημικής εκχύλισης, αναφέρεται με τον όρο «υδρομεταλλουργία», και σε μεγάλο βαθμό χρησιμοποιείται για την ανάκτηση των μετάλλων από μεταλλεύματα, συμπυκνώματα, και ανακυκλωμένα ή υπολειμματικά υλικά. Η απομάκρυνση του μετάλλου με τη διαδικασία της εκχύλισης εξαρτάται από τη γεωχημεία του εδάφους (π.χ. δομή του εδάφους, κοκκομετρικά κλάσματα, ιοντοανταλλακτική ικανότητα, ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος, και οργανικά περιεχόμενα), τα χαρακτηριστικά του μετάλλου ρυπαντής (είδος, συγκέντρωση, συμπλοκοποίηση του μετάλλου, η δοσολογία και η χημεία του αντιδραστηρίου εκχύλισης), καθώς και οι συνθήκες της διαδικασίας (pH διαλύματος, χρόνος παραμονής, αναλογία υγρού/στερεού, κ.α.). Στο πλαίσιο της αποκατάστασης του εδάφους, η διαλυτότητα ενισχύεται από τη διαδικασία της εκπλυσιμότητας όπου οι προσμίξεις των μετάλλων διαλύονται ή μετατρέπονται σε μορφές που είναι περισσότερο διαλυτές (π.χ., μετατροπή σε μεταλλικά διαλυτά άλατα με την αλλαγή του σθένους).

Εκχύλιση με οξέα: Σε χαμηλά pH, τα πρωτόνια (H^+) μπορούν να αντιδράσουν με θέσεις της επιφάνειας (πυριτικά επίπεδα) και με είδη της επιφάνειας (π.χ. Al-OH, Fe-OH και COOH) ενθαρρύνοντας την εκρόφηση των μεταλλοκατιόντων. Οι A. Moutsatsou et al., [2.26], έδειξαν ότι η εκρόφηση των μετάλλων (As, Cu, Pb, και Zn) από τα εδάφη σε υψηλά ποσοστά ρύπανσης από μεταλλουργικά υλικά, ήταν περισσότερο αποτελεσματική με το HCl σε σχέση με το H_2SO_4 και το HNO_3. Πολλές έρευνες έχουν δείξει την αποτελεσματικότητα του HCl σε μη ασβεστολιθικά εδάφη. Η ταυτόχρονη διαλυτοποίηση των συστατικών του εδάφους κατά την εκπλυσιμότητα με τη χρήση οξέων αποτελεί καίρια παράμετρο από περιβαλλοντική και οικονομική άποψη. Η όξινη έκπλυση επιδρά ενεργά στη δομή του εδάφους προκαλώντας σημαντικές απώλειες (> 50%) των ορυκτών ουσιών και της οργανικής ύλης. Επιπλέον, προκαλείται αύξηση της οξύτητας του επεξεργασμένου εδάφους, και μπορεί να γίνει αν-αποτελεσματική σε εδάφη που έχουν υψηλή ρυθμιστική ικανότητα όπως τα ασβεστολιθικά εδάφη. Αν και η εκπλυσιμότητα με οξέα είναι αποτελεσματική στην εκχύλιση μετάλλων από το έδαφος, η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα επιφέρει αρκετά μειονεκτήματα, όπως: (1) ισχυρά οξέα επηρεάζουν τη μικροβιολογία και γονιμότητα του εδάφους, (2) τα υγρά απόβλητα και τα επεξεργασμένα εδάφη χρειάζεται να ουδετεροποιηθούν, (3) η ουδετεροποίηση των υγρών αποβλήτων δημιουργεί τεράστια ποσά νέων τοξικών υπολειμμάτων, (4) η διάθεση των στερεών/υγρών υπολειμμάτων και τα επεξεργασμένα εδάφη μπορεί να είναι προβληματική και (5) το κόστος αυξάνεται σημαντικά κατά την επεξεργασία των λυμάτων με την εξουδετέρωση-ουδετεροποίηση του εδάφους.

Εκχύλιση με αλατούχα διαλύματα: Η χρήση των αραιωμένων όξινων διαλυμάτων που περιέχουν χλωριούχα άλατα (όπως το $CaCl_2$) μπορεί να είναι μια αποτελεσματική εναλλακτική λύση ως προς την έκπλυση οξέως σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το επεξεργασμένο έδαφος είναι πρακτικά ανεπηρέαστο από την αλατούχο έκπλυση με αραιωμένο οξύ. Πράγματι, η συν-διάλυση της κύριας μάζας

του εδάφους είναι λιγότερο σημαντική και το pH του τελικού εδάφους δεν είναι σημαντικά χαμηλότερο σε σύγκριση με το αρχικό pH του. Η αύξηση της απομάκρυνσης των κατιόντων (όπως Pb^{2+} και Cd^{2+}) με $CaCl_2$ περιλαμβάνει δύο διαδικασίες: (1) ιοντοεναλλαγή των Ca^{2+} με Pb^{2+}/Cd^{2+} στις ενεργές περιοχές της επιφάνειας της μάζας του εδάφους, (2) σχηματισμό σταθερών και ευδιάλυτων μετάλλων με ιόντα Cl^-, χλωρο-σύμπλοκα (π.χ. $Cd^{2+} + yCl^- \Leftrightarrow Cd\ Cl_2^{y-}$) του εδάφους. Η καταστροφή της φυσικοχημείας του εδάφους και η μικροβιολογία ελαχιστοποιείται χρησιμοποιώντας αλλεπάλληλα στάδια έκπλυσης με διάλυμα $CaCl_2$ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0,1 M) και ελαφρώς οξινισμένο. Τα ελεύθερα ιόντα χλωρίου συχνά ανακυκλώνονται και τα εξαγόμενα μέταλλα ανακτώνται: (1) με χημική επικάθησή κατά τη προσθήκη θειούχων ενώσεων, υδροξειδίων, ανθρακικών ενώσεων ή (2) με ηλεκτροχημική πήξη/αναγωγή. Οι Meunier et al., [2.112], έδειξαν ότι η ηλεκτροχημική πήξη ήταν περισσότερο αποτελεσματική από τη χημική επικάθησή για την απομάκρυνση των διαλυμένων μετάλλων από όξινα και αλατούχα στραγγίσματα, παρόλο το υψηλό κόστος.

Χηλική εκχύλιση: Το βασικό πλεονέκτημα που προκύπτει από τη χρήση των χηλικών αντιδραστηρίων (όπως το EDTA), συγκρινόμενο με ισχυρά οξέα (όπως το HCl), είναι ότι προκαλούν λιγότερη καταστροφή στη δομή του εδάφους. Παρόλα αυτά το EDTA συγκρινόμενο με το HCl έχει δύο μειονεκτήματα: (1) τα χημικά προϊόντα είναι πιο ακριβά, (2) το EDTA μπορεί να προκαλέσει σοβαρή οικολογική απειλή αν δεν ανακυκλωθεί ή δεν καταστραφεί στην διαδικασία της έκπλυσης λόγω της χαμηλής βιοαποδομησιμότητας καθώς και τη πιθανότητα επανεισροής των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Θεωρείται ως το πιο αποτελεσματικό συνθετικό χηλικό αντιδραστήριο από τα εδάφη (κυρίως για Pb, Cd, Cu, και Zn) εξαιτίας του ότι: (1) έχει ισχυρή χηλική ικανότητα σε κατιονικά βαρέα μέταλλα, (2) η διαδικασία της εκπλυσιμότητας με EDTA μπορεί να επεξεργαστεί πολλούς τύπους εδαφών και (3) το EDTA είναι ανακτήσιμο και επαναχρησιμοποιήσιμο. Σε γενικές γραμμές, το EDTA είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση κατιόντων του μετάλλου και συνδέεται με την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του με τα ανθρακικά και οργανικά κλάσματα, ενώ είναι λιγότερο αποτελεσματικό σε μικρά κλάσματα οξειδίων των Fe-Mn. Σε αντίθεση με την όξινη εκπλυσιμότητα (χαμηλή συγκέντρωση), η διαδικασία συμπλοκοποίησης με EDTA μπορεί να είναι αποτελεσματική στην επεξεργασία ασβεστολιθικών εδαφών. Παρόλα αυτά, μπορεί να προκαλέσει συν-διαλυτοποίηση του ασβεστίτη, μειώνοντας την ικανότητα απομάκρυνσης των μετάλλων. Η συγκέντρωση του Fe^{3+} στο διάλυμα της εκπλυσιμότητας είναι σημαντικός παράγοντας για την σταθεροποίηση του συμπλόκου (μέταλλο–EDTA) καθώς ο Fe^{3+} μπορεί να δομήσει περισσότερο σταθερά σύμπλοκα με το EDTA (logK= 26,5 στους 25°C και ιοντική ισχύς= 0,01) συγκρινόμενο με τα περισσότερο βαρέα μέταλλα όπως ο Cu (logK= 19,7), Pb (19), Zn (17,5), Cd (17,4). Από την άλλη πλευρά, πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι το Ca^{2+} είναι ανταγωνιστικό κατιόν καθότι το $CaCO_3$ διαλυτοποείται σε EDTA στο διάλυμα εκπλυσιμότητας σε pH 4–5, έτσι οι συγκεντρώσεις του Ca^{2+} στο διάλυμα έκπλυσης είναι πολύ υψηλές. Επιπλέον, ανταγωνισμός μεταξύ των βαρέων μετάλλων (όπως ο Zn έναντι του Pb) μπορεί να συμβεί κατά τη διαδικασία της εκπλυσιμότητας. Η εκπλυσιμότητα με EDTA συνήθως, συμβαίνει σε pH 4–8, ενώ σε χαμηλές τιμές pH, το σύμπλοκο EDTA–μέταλλο μπορεί να απορροφηθεί στις επιφάνειες του εδάφους.

Επιφανειοδραστικές ουσίες που ενισχύουν τη διαλυτότητα: Παρόλο που η χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι περισσότερο κατάλληλη για την επεξεργασία των οργανικών ρυπαντών, μελετάται η χρήση τους για την απομάκρυνση των μετάλλων από το έδαφος. Πρόσφατα, μελετήθηκε η χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών με σκοπό την ενίσχυση κατά την διαδικασία έκπλυσης με EDTA για την κινητοποίηση των μετάλλων από το έδαφος. Η προσθήκη τους στο διάλυμα έκπλυσης, βοηθάει στην εκρόφηση ή/και διασπορά των ρυπαντών. Όταν τα μέταλλα συνδέονται με οργανικούς ρυπαντές, η έκπλυση με επιφανειοδραστικές ουσίες μπορεί να γίνει πιο αποτελεσματική. Η σχέση ανάμεσα στα μέταλλα και το υπόστρωμα του εδάφους, και οι όξινες ή βασικές συνθήκες αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την έκπλυση με επιφανειοδραστικές ουσίες. Οι Mulligan et al., [2.113], έδειξαν ότι η καυστική επιφανειοδραστική ουσία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των οργανικά συνδεδεμένων μετάλλων, ενώ η όξινη επιφανειοδραστική ουσία για την εκχύλιση των μετάλλων που είναι ενωμένα με ανθρακικά και οξείδια. Αρκετές εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι τα κατιονικά είδη των μετάλλων μπορούν να εξαχθούν από ρυπασμένα εδάφη και ιζήματα με ανιονικά βιοεπιφανειοδραστικά διαλύματα. Παρόλο αυτά, οι βιοεπιφανειοδραστικές ουσίες δεν χρησιμοποιούνται για ευρείας κλίμακας επεξεργασία.

Οξειδωτικά και αναγωγικά αντιδραστήρια: Η χρήση οξειδωτικών/αναγωγικών αντιδραστηρίων μπορεί να μετατρέψει τα μέταλλα σε διαλυτά είδη. Οι οργανισμοί USBOM και USEPA, έχουν πραγματοποιήσει εργαστηριακές έρευνες για την εξαγωγή Pb με οξειδοαναγωγικές μεθόδους και αλλαγή σθένους με σκοπό τη διαλυτότητα και ανάκτηση διαφόρων ενώσεων του Pb από συνθετικά ρυπασμένα εδάφη, [2.114]. Ορισμένες εργαστηριακές μελέτες έδειξαν ότι η προσθήκη αναγωγικών αντιδραστηρίων μπορεί να βελτιώσει την κινητικότητα των μετάλλων με EDTA. Η χρήση αναγωγικών αντιδραστηρίων συμβάλλει στη διάλυση των οξειδίων των Fe-Mn, ενισχύοντας έτσι την απομάκρυνση μετάλλων που συνδέονται με το κλάσμα Fe-Mn κατά τη διαδικασία της έκπλυσης με EDTA.

Ολοκληρωμένη διαδικασία χημικής εκχύλισης: Σε μεγάλη κλίμακα, οι μέθοδοι έκπλυσης ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες: (1) διήθηση έκπλυσης όπως σωρού/στοίβας ή έκπλυση χρωστικής και (2) έκπλυση υπό ανάδευση βασισμένο σε παρτίδες ή με συνεχή διαδικασία. Κατά τη διαδικασία έκπλυσης σωρού/στοίβας, το έδαφος συσσωρεύεται σε σωρό και το διάλυμα εκπλύσεως ψεκάζεται από την κορυφή της σωρού και αφήνεται να περάσει προς τα κάτω. Η μέθοδος της έκπλυσης υπό ανάδευση, πραγματοποιείται υπό συνθήκες στροβιλώδους ροής. Για τη «θεραπεία» του εδάφους σε εμπορική κλίμακα, η έκπλυση σωρός/στοίβα εμφανίζεται πιο αποδοτική, ωστόσο οι μέθοδοι εκχύλισης μπορεί να είναι αργοί και οι συγκεντρώσεις μετάλλου θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές. Η ανάδευση απόπλυσης είναι μια ενδιαφέρουσα μέθοδος για τη «θεραπεία» του εδάφους επειδή μπορεί να επιτρέψει επιθετική και αποτελεσματική εκχύλιση των μεταλλικών ξένων προσμίξεων από το έδαφος. Οι δοκιμές έκπλυσης με στήλη είναι πιο αποδοτικές στην απομάκρυνση των μετάλλων σε σχέση με ασυνεχείς συνθήκες. Οι Abumaizar and Smith [2.115], ανέφεραν ότι η συνεχής ροή στη στήλη προώθησε την ταχεία έκπλυση της αντίδρασης αντιδραστήριο/σύμπλοκο-μέταλλο και ελαχιστοποιήθηκε η εκ νέου προσρόφηση του συμπλόκου στην επιφάνεια του

εδάφους. Μετά τη διάλυση των ενώσεων των μετάλλων, είναι απαραίτητο να διαχωριστεί το διάλυμα έκπλυσης από την υπόλοιπη στερεή φάση του εδάφους. Το προκύπτον διάλυμα που περιέχει τα μέταλλα μπορεί να αντιμετωπιστεί με διάφορες υδατικές διεργασίες όπως καταβύθιση, καθίζηση, συμπλοκοποίηση, ηλεκτροχημικές τεχνικές, υγρού ιοντοανταλλαγής, ρητίνη ιοντοανταλλαγής, ή τεχνολογίες μεμβράνης για την ανάκτηση των μετάλλων. Το εκπλυμένο έδαφος συνήθως ξεπλένεται με νερό για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων των αντιδραστηρίων εκχύλισης. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους και τα χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια, το προκύπτων «καθαρό» κλάσμα του εδάφους μπορεί να επιστραφεί ή να απορριφθεί ex-situ.

Πλεονεκτήματα/Μειονεκτήματα των τεχνολογιών χημικής εκχύλισης

Τα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα διαφοροποιούνται σημαντικά σύμφωνα με τα αντιδραστήρια και τις μεθόδους εκχύλισης που χρησιμοποιούνται. Γενικά, τα κυριότερα πλεονεκτήματα της χημικής διαδικασίας συγκρινόμενα με το φυσικό διαχωρισμό είναι: (1) οι δομές του ροφούμενου μετάλλου μπορούν να επεξεργαστούν, (2) συγκεκριμένες ενώσεις του μετάλλου μπορούν να διαλυθούν, (3) τα λεπτόκοκκα εδάφη μπορούν να αντιμετωπιστούν σε συγκεκριμένες περιπτώσεις και (4) τα εξαγόμενα μέταλλα εύκολα ανακτώνται μέσα από ένα ευρύ φάσμα μεθόδων.

Χημικά ενισχυμένη έκπλυση εδάφους γίνεται προσιτή, εάν τα χημικά αντιδραστήρια είναι ανακυκλώσιμα, αντιοξειδωτικά και όχι επικίνδυνα. Η μεγάλης κλίμακας εφαρμογή της χημικής εκχύλισης μπορεί να επιφέρει αρκετά μειονεκτήματα: (1) η χρήση των χημικών αντιδραστηρίων σημαντικά αυξάνει το κόστος διαδικασίας, (2) το επεξεργασμένο έδαφος μπορεί να είναι ακατάλληλο για την αποκατάσταση της φυτοκάλυψης και επί τόπου διάθεση, επειδή οι φυσικό-χημικές και μικροβιολογικές ιδιότητες έχουν επηρεαστεί, (3) η παρουσία τοξικών χημικών αντιδραστηρίων στο τελικό έδαφος η στην υπολειμματική λάσπη μπορεί να είναι προβληματική για διάθεση, (4) η παρουσία συγκεκριμένων χημικών αντιδραστηρίων στο υγρό έκπλυσης μπορεί να κάνει πολύπλοκη την επεξεργασία και ανακύκλωση του νερού, αυξάνοντας έτσι το κόστος της όλης διαδικασίας και (5) η επεξεργασία της λάσπης πλούσια σε μέταλλα μπορεί να είναι δύσκολη.

Συνδυασμός φυσικού διαχωρισμού και χημικής εκχύλισης

Πολλές διαδικασίες έκπλυσης του εδάφους, βασίζονται στον απλό διαχωρισμό με υδροταξινόμηση και πλύση με τριβή, έχοντας ως βάση το νερό. Ο διαχωρισμός μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιείται συχνά πριν από χημική εκχύλιση, με την παραδοχή ότι τα λεπτόκοκκα κλάσματα περιέχουν το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων-ρυπαντών ώστε να θεωρείται αποτρεπτική η άμεση διάθεση τους. Η χημική εκχύλιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απορρύπανση των λεπτόκοκκων κλασμάτων ώστε να γίνει εφικτή η ανάκτηση των μετάλλων σε εμπορεύσιμη ή σε συμπυκνωμένη μορφή.

Εκπλυσιμότητα Εδάφους (SW) στην Ευρώπη

Η τεχνολογία SW–PS (**Soil Washing-Physical Separation**) καθιερώθηκε στη Βόρεια Ευρώπη, κυρίως στην Ολλανδία, από τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Συστήματα έκπλυσης εδάφους που χρησιμοποιούνται στις Κάτω Χώρες είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για τη «θεραπεία» των μετάλλων-ρυπαντών και συνήθως περιλαμβάνουν: φθορά λόγω τριβής, δέσμευση με υδροκυκλώνες, στήλες ανοδικής

ροής, σπειρώματα, και υπολείμματα επίπλευσης. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκαλύπτει ότι πολλές Ολλανδικές περιβαλλοντικές εταιρίες προσφέρουν συστήματα έκπλυσης εδάφους όπως: ARCADIS (http://www.arcadis-global.com); A&G Milieutechniek (http://www.aengbedrijven.nl); Boskalis Dolman (http://www.boskalisdolman.nl) (Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies). Περιβαλλοντικές Ολλανδικές επιχειρήσεις έχουν εισαχθεί και προωθήσει την ανάπτυξη της τεχνολογίας SW-PS στις Ηνωμένες Πολιτείες στις αρχές της δεκαετίας του 1990 και στην Ιαπωνία στις αρχές της δεκαετίας του 2000. Η τεχνολογία SW–PS επίσης καθιερώθηκε στην Γερμανία, Σουηδία, Νορβηγία, και Βέλγιο. Η Metso, Σουηδική κυρίως εταιρία, έχει γίνει ο κύριος προμηθευτής τεχνολογίας φυσικού διαχωρισμού στην Ευρώπη από το 1980.

Έκπλυσιμότητα Εδάφους (SW) στην Αμερική

Ο R. A. Griffiths, [2.116], ανέφερε δύο συστήματα εκπλυσιμότητας εδάφους τα οποία αναπτύχθηκαν από την USEPA τη δεκαετία του 1980. Το σύστημα εκπλυσιμότητας μέσω κινητικότητας (MSWS: Mobile Soil Washing System), το οποίο βασίζεται στη χημική εκχύλιση και τη μονάδα μείωσης του όγκου (VRU: Volume Reduction Unit), βασισμένο στο διαχωρισμό μεγέθους.

Σύμφωνα με τη USEPA οι σημαντικές εφαρμογές του SW–PS για τη «θεραπεία» των μετάλλων-ρυπαντών του εδάφους στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, ξεκίνησαν στις αρχές της δεκαετίας του΄90 και οι πρώτες εφαρμογές εστίασαν στην επεξεργασία εδάφους από ρύπανση σε Pb εξαιτίας εγκαταλειμμένων μικρών όπλων (SAFR). Συστήματα εκπλυσιμότητας εδάφους έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 για τη απορρύπανση των εδαφών σε διατηρημένες τοποθεσίες ξύλου που έχουν ρυπανθεί από ένα μείγμα μετάλλων (Cu, Cr, και As) και οργανικούς ρυπαντές. Στα μέσα της δεκαετίας του ΄90, ο αμερικάνικος στρατός (USACE) και η USEPA επανεξέτασαν τις τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού και κατέληξαν ότι αυτές οι τεχνικές σε συνδυασμό με τη χημική εκχύλιση, ήταν η πιο υποσχόμενη μέθοδος για την αποκατάσταση των μετάλλων από το έδαφος. Η συνεργασία με τις Ολλανδικές επιχειρήσεις περιβάλλοντος είχε συμβάλει στη δημιουργία και την ανάπτυξη εκπλυσιμόητητας εδάφους στις Ηνωμένες Πολιτείες. Ο αριθμός των διαθέσιμων τεχνολογιών εκπλυσιμότητας εδάφους σε εμπορική κλίμακα για την επεξεργασία των μετάλλων στις ΗΠΑ είναι δύσκολο να εκτιμηθεί. Ο ITRC καταρτίζει έναν κατάλογο 16 διαθέσιμων τεχνολογιών εκπλυσιμότητας στις ΗΠΑ για πλήρη κλίμακα εφαρμογών [2.46, 2.47].

2.5 Ψευδάργυρος

2.5.1 Γενικά

Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης (ZnS), ο σμισθωνίτης ($ZnCO_3$), και ο ζιγκίτης (ZnO). Στην Ελλάδα ο σφαλερίτης συναντάται, στο Λαύριο και ο σμισθωνίτης στη Θάσο. Ο μεταλλικός ψευδάργυρος εξάγεται από τα ορυκτά του με μετατροπή σε οξείδιο και αναγωγή. Το 90% του μεταλλικού ψευδαργύρου προέρχεται από τα θειούχα ορυκτά του. Ο ψευδάργυρος είναι ένα αργυρόμορφο μέταλλο με ελαφρά κυανή χροιά και εύθραυστο σε συνήθεις θερμοκρασίες, [2.5]. Συνδυάζεται εύκολα με άλλα μέταλλα για να σχηματίσει κράματα, σημαντικότερο από τα οποία είναι ο γαλβανισμένος χάλυβας. Συνδυάζεται με το χαλκό για να σχηματίσει ορείχαλκο και με το χαλκό και τον κασσίτερο για να φτιάξει μπρούντζο.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι η σημαντικότερη ένωση του και χρησιμοποιείται στον βουλκανισμό του ελαστικού, στα φωτοτυπικά χαρτιά και στην θεραπεία εγκαυμάτων, μολυσματικών ασθενειών και δερματικών νοσημάτων. Είναι μια άοσμη, άγευστη, λευκή ή λευκοκιτρινωπή σκόνη.

Ο χλωριούχος ψευδάργυρος είναι βασικό συστατικό στις καπνογόνες βόμβες που χρησιμοποιούνται από το στρατό για θωράκιση και διάλυση/διασκορπισμό του πλήθους και περιστασιακά στις ασκήσεις πυρόσβεσης, τόσο από τις στρατιωτικές όσο και από τις πολιτικές υπηρεσίες. Η εισπνοή αυτού του καπνού έχει προκαλέσει σοβαρή βλάβη των πνευμόνων και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και θάνατο [2.32]. Η μοναδική σταθερή οξειδωτική κατάσταση του ψευδαργύρου είναι το +2. Κατά τον σχηματισμό συμπλόκων το ιόν του Zn^{2+} δρα ως οξύ κατά Lewis. Κατατάσσεται στα σκληρά οξέα όπως το Mg^{2+}, σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα με υποκαταστάτες δότες οξυγόνου (σκληρές βάσεις). Λόγω της τάσης που έχει για σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών (ομοιότητα με τα στοιχεία μετάπτωσης) σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με υποκαταστάτες δότες αζώτου και ανιόντα αλογόνων [2.5].

2.5.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος για την ανθρώπινη υγεία το ζωικό και φυτικό κόσμο, καθότι είναι το πιο κοινό μέταλλο που συναντάται στους ανθρώπινους ιστούς (μετά τον σίδηρο). Παίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών και των νουκλεϊνικών οξέων και είναι θεμελιώδες στοιχείο για τη σύνθεση του γενετικού υλικού DNA. Οι περισσότερες επιπτώσεις στην υγεία βιβλιογραφικά σχετίζονται με την έλλειψη του. Οι λιγότερο σοβαρές επιπτώσεις είναι η απώλεια όρεξης, η μερική απώλεια της γεύσης και της όσφρησης, η βραδύτητα στην επούλωση των πληγών, το τραχύ και ξηρό δέρμα και η πνευματική κόπωση. Η χρόνια σοβαρή και χωρίς αντιμετώπιση έλλειψη ψευδαργύρου μπορεί να αποβεί μοιραία. Αντιθέτως η υπερκατανάλωση ψευδαργύρου, μπορεί να εξασθενίσει την καρδιακή λειτουργία, οδηγεί σε ενόχληση του στομάχου, κράμπες, ναυτία, εμετό και διάρροια. Τα περισσότερα περιστατικά οφείλονται στη βρώση ή και την πόση τροφίμων που αποθηκεύονται ή μαγειρεύονται σε γαλβανισμένα μεταλλικά σκεύη ή από υπερκατανάλωση συμπληρωμάτων (δύο ή τρεις κάψουλες την ημέρα, καθεμία εκ των οποίων περιέχει 50 mg ψευδαργύρου). Η χρόνια υψηλού επιπέδου κατανάλωση, μπορεί να έχει επιπτώσεις και στο ανοσοποιητικό σύστημα.

Όσοι εκτίθενται, κατά την εργασία τους, σε ατμούς οξειδίου του ψευδαργύρου, μπορεί να εκδηλώσουν μια ασθένεια που είναι γνωστή ως «πυρετός από ατμούς μετάλλων», ένας γενικός ιατρικός όρος που χρησιμοποιείται όταν εκδηλώνονται διαταραχές που συνδέονται με την εισπνοή ατμών μετάλλων που θερμαίνονται επάνω από το σημείο τήξης τους. Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν γρήγορη αναπνοή, ρίγη, πυρετό, εφίδρωση, πόνο στο στήθος και τα πόδια καθώς και αδυναμία. Τα συμπτώματα συνήθως υποχωρούν μέσα σε μια ή δύο ημέρες, αλλά δεν είναι γνωστό εάν μπορεί η ασθένεια αυτή να οδηγήσει σε μακροχρόνια βλάβη των πνευμόνων. Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Ε.Ρ.Α.) των ΗΠΑ ταξινομεί τον ψευδάργυρο ως ουσία Δ Ομάδας, γεγονός που σημαίνει ότι είναι ανεπαρκή τα στοιχεία που υπάρχουν για να αξιολογηθεί η ενδεχόμενη συμβολή του στην ανάπτυξη του καρκίνου.

Όσο αφορά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι περισσότερο επικίνδυνος για τους υδρόβιους οργανισμούς παρά για τους ανθρώπους. Στις περιοχές γύρω από απορροές χυτηρίων και ορυχείων η ανάπτυξη των φυτών είναι περιορισμένη καθώς επίσης πλήττεται και η υδρόβια ζωή.

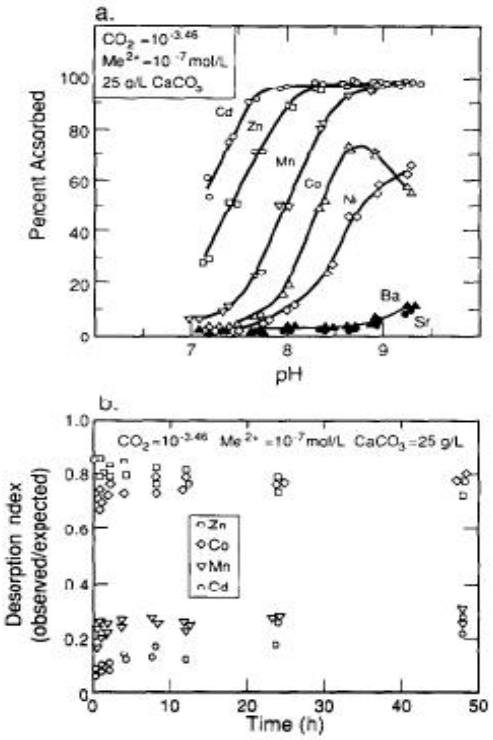
Στο μαλακό νερό οι επιπτώσεις είναι μεγαλύτερες από ότι στο σκληρό νερό. Η EPA περιορίζει την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο νερό με βάση τη γεύση και όχι τις επιπτώσεις στην υγεία**:** *Δευτερεύον πρότυπο για το πόσιμο νερό (γεύση): 5 mg/L (5 ppm), Επιτρεπόμενο επίπεδο στο εμφιαλωμένο νερό: 5 mg/L (5 ppm).*
Όρια κατά OSHA στον αέρα εργασιακού χώρου: ατμός χλωριούχου ψευδαργύρου: 1 mg m^{-3}, ατμός οξειδίου του ψευδαργύρου: 5 mg m^{-3} [2.32].

2.5.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη

Πολλές μελέτες έχουν παρατηρήσει την επίδραση του ψευδαργύρου με τον ασβεστίτη χρησιμοποιώντας μεθόδους φασματοσκοπίας προκειμένω να μελετηθεί η κινητική ρόφησης. Οι Glasner et al., [2.117], αναφέρουν ότι η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων Zn^{2+} σε σύστημα Ca^{2+}, CO_3^{2-}, επιβραδύνει την κρυστάλλωση του ασβεστίτη και ευνοεί τον σχηματισμό υδροψευδαργυρίτη. Οι Temmam et al., [2.118], βρήκαν ότι ο ισχυρός προσροφητικός χαρακτήρας του Zn^{2+}, αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας, πυροδοτώντας την πυρήνωση. Οι Zachara et al., [2.50], μελέτησαν την ρόφηση του Zn^{2+} στην επιφάνεια του ασβεστίτη και πρότειναν ότι συμβαίνει μέσω της ανταλλαγής με το Ca^{2+} στα πλαίσια της επιφανειακής προσρόφησης. Οι Cheng et al., [2.119], χρησιμοποιώντας τεχνικές σπεκτροσκοπίας (X-Ray Standing Wave and Surface-Extended X-Ray Absorption Fine Structure), κατέληξαν στην αντικατάσταση του Ca^{2+} από τον Zn^{2+} σε επιφανειακό επίπεδο.

Άλλη σπεκτροσκοπική μελέτη από τους Reeder et al., [2.120], σε συνθετικό και φυσικό ασβεστίτη οι οποίοι περιέχουν ιχνοστοιχεία ψευδαργύρου επιβεβαίωσαν την αντικατάσταση του Ca^{2+} από τον Zn^{2+}σε οκτάεδρα σύνταξης. Σύμφωνα με τους Garcia-Sanchez and Alvarez-Ayuso [2.121], η ρόφηση του ψευδαργύρου στον ασβεστίτη μπορεί να περιγραφεί καλά από το μοντέλο Langmuir και συμβαίνει με επικάθησή ως υδροψευδαργυρίτης (hydrozincite) ($Zn_5(OH)_6$ $(CO_3)_2$). Ο El-Korashy [2.53], πρότεινε ότι συμβαίνει κυρίως μέσω κρυστάλλωσης $ZnCO_3$ [2.34]. Μελέτες έδειξαν ότι ο Zn μπορεί να απορροφηθεί από τα οξείδια του Mn και του Fe. Σε αλκαλικά pH και υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου δύναται η επικάθησή $Zn(OH)_2$ και $Zn(CO)_3$. Οι Zachara et al., [2.49], χρησιμοποίησαν XPS για να μελετήσουν την επιφάνεια του ασβεστίτη μετά από έκθεση σε διάλυμα που πλησιάζει ή υπερβαίνει τον κορεσμό σε σχέση με τον Zn(II), χωρίς να βρεθεί κανένα στοιχείο για $ZnCO_3(_s)$, ή $Ca_xZn_{(1-x)}CO_3$, αλλά παρατήρησαν μια ενιαία νέα φάση ψευδαργύρου, πιθανώς υδροψευδαργυρίτη ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) παρουσιάζοντας μια λεπτή επίστρωση από διακριτές πλάκες σαν «κηλίδες» [2.28]. Σύμφωνα με τους R.Reeder et al., [2.70], τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας EXAFS, που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να χαρακτηριστεί η συναρμογή των ειδών του Zn(II), Cu(II) και Pb(II) που ροφώνται στη διεπιφάνεια ασβεστίτη-νερού σε pH 8,3 έδειξαν ότι ο ροφημένος Zn(II), έχει απόσταση κελιού 1,95 Å σύμφωνη με την τετραεδρική συναρμογή από 4 οξυγόνα. Η απόσταση Zn-Ca είναι 3,45 Å κάτι που επιβεβαιώνει ότι ο Zn(II) σχηματίζει σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας.

Η προσρόφηση του ψευδαργύρου στον ασβεστίτη ξεκινάει τον κορεσμό επιφανειακής ανταλλαγής περίπου στα $10^{-6,3}$ mole Zn/m^2 $CaCO_3$, το οποίο είναι λιγότερο από 10% του εκτιμώμενου Ca^{2+} στο πλέγμα της επιφάνειας [2.49].



Εικόνα 2.12: (α)Κλασματική ρόφηση δισθενών μετάλλων στον ασβεστίτη σε κατάσταση ισορροπίας αιωρημάτων $CaCO_{3(s)}$-$CaC0_{3(aq)}$ σε συγκεκριμένο εύρος pH και συγκέντρωσης Ca. Οι συγκεντρώσεις των στερεών ήταν 25 g L^{-1}, και η ιοντική ισχύς ήταν περίπου 0,1. (β)Εκρόφηση ροφημένων μετάλλων ασβεστίτη σε κατάσταση ισορροπίας αιωρημάτων $CaC0_{3(s)}$-$CaCO_{3(aq)}$ μετά την αλλαγή στην υδατική συγκέντρωση του Ca. Ο χρόνος ισορροπίας της ρόφησης ήταν 24 h [2.50]

Όσο αφορά τον χαρακτήρα της ρόφησης για όλα τα μέταλλα θα μπορούσε να περιγραφεί από την αντίδραση ανταλλαγής του μετάλλου Me σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας (X), [2.50]. Συγκεκριμένα για τον Zn στην επιφάνεια του ασβεστίτη:

$$Ca\ (surface) + Me^{2}\ (aq) = Me(surface) + Ca^{2+}(aq) \quad \textbf{(2.16)}$$

Τα μέταλλα με ιοντική ακτίνα (r_X) μεγαλύτερη από το Ca (Ba και Sr) τα οποία σχηματίζουν άνυδρα $MeC0_3(_s)$ στερεά με αραγωνιτική δομή υπήρξαν αδύναμα ροφημένα στην ασβεστιτική επιφάνεια σε αντίθεση με τα μέταλλα με (r_X) μικρότερη από το Ca (Cd, Mn, Zn, Co, και Ni), τα οποία σχηματίζουν $MeC0_3(_s)$ στερεά με την δομή του ασβεστίτη πιο ισχυρά ροφημένα (Πίν.2.2). Η επιλεκτικότητα του ασβεστίτη για τα ιόντα μετάλλου Me^{2+} γενικά μειώνεται όσο Δr_X (r_X-Me-r_X-Ca,) αυξάνεται. Αυτό εξηγεί γιατί το Cd υπήρξε πιο ισχυρά ροφημένο (Δrx = -0,02), ενώ το Ni ήταν λιγότερο ισχυρά ροφημένο (Δrx = -0,30).Το Mg (Δrx= -0,19) και ο Zn (Δrx= -0,25).

Η σειρά επιλεκτικότητας των δισθενών ιόντων κατά τη ρόφησή τους ακολουθεί την εξής σειρά: Cd > Zn≥Mn > Co > Ni ≫ Ba = Sr. Η εκρόφηση βρέθηκε να συνδέεται με την ενέργεια ενυδάτωσης των μετάλλων. Ιόντα με μεγαλύτερη ενέργεια ενυδάτωσης ήταν περισσότερο εκροφούμενα. Η μοριακή δομή του συμπλόκου της ρόφησης διαφέρει μεταξύ των μετάλλων. Οι σταθερές ανταλλαγής για τα επιφανειακά σύμπλοκα X-Me (i) σχετίζονται κατά ένα μέρος με την ιοντική ακτίνα των μετάλλων ροφητών, (ii) με το γινόμενο διαλυτότητας των στερεών $MeC0_{3(s)}$ και (iii) είναι παρόμοιες σε μέγεθος και τάση με τους συντελεστές κατανομής

επικάθησής και πυρήνωσης των μετάλλων αυτών, στον ασβεστίτη. Τα δεδομένα για το Cd και το Mn, ακολουθούν την τάση του μοντέλου του Davis et al., [2.55], όπου τα ροφημένα ενυδατωμένα μέταλλα στην επιφάνεια του ασβεστίτη, σχηματίζουν μια φάση επικάθησής. Εν αντιθέσει, ο Zn, το Co, και το Ni, εμφανίστηκαν να παραμένουν στην επιφάνεια του ασβεστίτη ως ενυδατωμένα σύμπλοκα έως ότου: (α) ενσωματωθούν στη δομή του ασβεστίτη με ανακρυστάλλωση ή (β) οι υδατικές συγκεντρώσεις του Me που διατηρούνται από την αντίδραση επιφανειακής ανταλλαγής ξεπεράσουν το γινόμενο ιοντικής ενεργότητας του $Zn_5(OH)_6(C0_3)_2(_s)$, $Co(OH)_2(_s)$, ή $Ni(OH)_2(_s)$ επιτρέποντας την ετερογενή επικάθησή. Η οριακή εκρόφηση του Cd και Mn από τον ασβεστίτη δείχνουν ότι η ρόφηση μπορεί να είναι μη αναστρέψιμη για τα ιόντα αυτά πέρα από τη χρονική κλίμακα κίνησης του νερού στο έδαφος και στους υδροφορείς. Ενώ η ρόφηση για το Zn, Co, και Ni εμφανίζεται περισσότερο αναστρέψιμη [2.50, 2.51].

Πίνακας 2.2: Υπολογισμός της σταθεράς ανταλλαγής των ροφημένων ιόντων των μετάλλων στην ασβεστιτική επιφάνεια k_{ex} [2.51]

Μέταλλα	**r_x**	**Δ-r_x[a]**	**$ΔG_H$[b]**	**$MeCO_3(s)$[c]**	**$MeCO_3^0(aq)$[c]**	**$MeHCO_3^+(aq)$[c]**	**x-Me[d]**
	(Å)	(Å)	(kcal/mol)	(log K)	(log K)	(log K)	(log $^cK_{ex}$)
Ba	1,34	0,35	-315,1	8,58			-1,93
Sr	1,12	0,13	-345,9	9,25			-2,04
Ca	0,99	0	-380,8				0
Cd	0,97	-0,02	-430,5	12,1	4,0	2,07	3,02
Mn	0,80	-0,19	-437,8	10,4	4,1	1,27	1,31
Zn	0,74	-0,25	-484,6	10,8	4,8	2,1	2,43
Co	0,72	-0,27	-479,5	10,1	3,17	1,39	0,56
Ni	0,69	-0,30	-494,2	6,84	4,83	2,14	0,51

a Δ ιοντική ακτίνα = Me^{2+}ιοντική ακτίνα -Ca^{2+} ιοντική ακτίνα
b $ΔG_H$ = ελεύθερο - ιόν ενέργεια ενυδάτωσης Gibbs BURGESS(1978)
c πηγές δεδομένων Appendix Table II[2.50].
d X-Ca + Me^{2+} = X-Me + Ca^{2+} $^cK_{ex}$ όπου X κατιόν σε συγκεκριμένη μεριά της επιφάνειας

$$^ck_{ex} = \frac{(Ca^{2+})[X\text{-}Me]}{(Me^{2+})[X\text{-}Ca]}$$

οι τιμές για X-Me και X-Ca είναι σε mol L^{-1}

2.6 Κάδμιο

2.6.1 Γενικά

Το κάδμιο βρίσκεται πλούσιο σε ιζηματογενή πετρώματα με οργανική ύλη όπως οι σκούροι σχιστόλιθοι, ενώ μειώνεται σε άλλα όπως οι κόκκινοι σχιστόλιθοι, ψαμμίτες και ασβεστόλιθοι σε σχέση με τα πυριγενή μεταμορφωμένα πετρώματα και τον φλοιό. Ο εμπλουτισμός λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω της προσρόφησης ή/και της συμπλοκοποίησης του καδμίου με την οργανική ύλη ακολουθούμενο από συσσώρευση οργανικών θραυσμάτων στο περιβάλλον απόθεσης. Κατά τη διάρκεια ή μετά την απόθεση αναμένεται σχηματισμός σουλφιδίων του καδμίου. Σε ποτάμια ιζήματα, το κάδμιο σχετίζεται σημαντικά με τον ψευδάργυρο. Τα στοιχεία στη βιβλιογραφία δείχνουν ότι το κάδμιο τείνει να υπάρχει επιφανειακά στο περιβάλλον ως προσροφούμενο ή σχηματίζοντας σύμπλοκα, παρά σε ελεύθερα υδατικά είδη [2.54]. Παρόλο που στην επιφάνεια της Γης δεν είναι σε αφθονία 0,16,ppm, κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων αιώνων, οι ανθρωπογενείς

δραστηριότητες (τα ορυχεία ψευδαργύρου, οι επιμεταλλώσεις, η βιομηχανία χρωμάτων και πλαστικών, η εφαρμογή φωσφορικών λιπασμάτων, η παραγωγή και διάθεση μπαταριών νικελίου-καδμίου), έχουν αυξήσει τις συγκεντρώσεις του στον αέρα, το νερό και το έδαφος σε επικίνδυνα επίπεδα. Έχει την τάση να προσροφάται στην ιπτάμενη τέφρα, τη σκόνη, τα σωματίδια εδάφους και τα ιζήματα. Στα ορυκτά του ψευδαργύρου το κάδμιο βρίσκεται ως πρόσμιξη. Μεταλλικό κάδμιο παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν κατά τη διαδικασία καθαρισμού του μεταλλικού ψευδαργύρου με κλασματική απόσταξη υπό κενό. Είναι ένα αργυρόλευκο εύτηκτο μέταλλο και εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση. Στα σύμπλοκα του το Cd(II), όπως ο Zn(II), έχει συνήθως αριθμό σύνταξης 4, αλλά συναντάται πιο συχνά από το Zn(II) με 6. Οι αριθμοί σύνταξης με 2 ή 5 είναι σπάνιοι. Το οξείδιο του (CdO), είναι δυσδιάλυτο σε ουδέτερο νερό όπως και το ZnO, διαλύεται όμως στα οξέα [2.5, 2.32]. Παραλαμβάνεται από τα φυτά και συγκεντρώνεται στα ζώα υψηλά στην τροφική αλυσίδα, που οδηγεί σε ασθένειες του ήπατος, των νεφρών και του παγκρέατος [2.28].

2.6.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Στους ανθρώπους το εισπνεόμενο κάδμιο συνδέεται με τον καρκίνο των πνευμόνων. Αν και ο καρκίνος των πνευμόνων προκαλείται σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι συγκεντρώσεις που βρίσκονται στον αέρα γύρω από χυτήρια και μερικούς αποτεφρωτήρες, μπορεί να προκαλέσει αιτία.

Η χρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα μπορεί να οδηγήσει σε ασθένειες όπως το εμφύσημα και η χρόνια βρογχίτιδα, συνδέεται επίσης με σειρά άλλων ασθενειών συμπεριλαμβανομένων των καρδιακών νοσημάτων, της αναιμίας, της σκελετικής αδυναμίας, του εξασθενημένου ανοσοποιητικού συστήματος και των ασθενειών των νεφρών. Οι περισσότερες από τις χρόνιες ασθένειες προκύπτουν από το γεγονός ότι το κάδμιο μέχρι την ηλικία των 50-60 χρόνων, συσσωρεύεται συνεχώς στο ανθρώπινο σώμα, ιδιαίτερα στους νεφρούς. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η λειτουργία των νεφρών δεν επηρεάζεται έως ότου η συγκέντρωση καδμίου φθάσει σε ένα κρίσιμο επίπεδο. Τα υψηλά επίπεδα καδμίου στο σώμα συνδέονται επίσης με την ευθραυστότητα των οστών. Στην Ιαπωνία, όπου ο πληθυσμός απορροφά πολύ υψηλότερα επίπεδα καδμίου σε σχέση με τις Η.Π.Α. ο συνδυασμός της βλάβης των νεφρών σε συνδυασμό με την ευθραυστότητα των οστών καλείται νόσος Itai-Itai.

Η κατάποση των βαρέων μολυσμένων τροφίμων και ποτών προκαλεί εμετό, διάρροια και σε σοβαρές περιπτώσεις νευρικό κλονισμό. Υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου στον αέρα, 4 έως 10 ώρες μετά την έκθεση, μπορεί να προκαλέσουν πόνο στο θώρακα, βήχα, αναπνευστικά προβλήματα, καθώς επίσης και ρίγη, πόνους στους μύες, ναυτία, εμετό και διάρροια. Τέτοιες συγκεντρώσεις μπορεί να είναι ιδιαίτερα ενοχλητικές για τους πνεύμονες, προκαλώντας άμεσο βήχα και πόνο. Από την άλλη μεριά, υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου που δεν έχουν προκαλέσει ερεθισμό των πνευμόνων, μπορεί να είναι θανατηφόρες μερικές ώρες ή ακόμα και ημέρες μετά την έκθεση. Αποδεκτή ημερήσια δόση για τους Αμερικανούς είναι 20 μg, για τους Ιάπωνες 40-50 μg ενώ το πρότυπο EPA για το πόσιμο νερό είναι 5 $\mu g L^{-1}$ [2.32].

Πίνακας 2.3: Τυπικές συγκεντρώσεις καδμίου [2.32]

Πηγή	Αγροτικές περιοχές	Αστικές-βιομηχανικές περιοχές
Αγροτικά εδάφη	1mg/g	
Υπαίθριος αέρας	0,003-0,62ng/m^3	5 ng/m^3
Ιζήματα	1,0 mg/g	0,6-4,1mg/g
Παράκτια ύδατα	0,01mg/L	0,15mg/L
Γλυκά νερά	0,1-1,2mg/L	1-36mg/L
Φρούτα και λαχανικά	0,01-0,15mg/Kg	0,3-0,5mg/Kg

2.6.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη

Η «συνεργασία» των κατιόντων των ιχνοστοιχείων στα ανθρακικά, έχει λάβει εκτεταμένη μελέτη τα πρόσφατα χρόνια εστιάζοντας κυρίως στον προσδιορισμό του συντελεστή κατανομής και συν-επικάθησής [2.56, 2.122, 2.123, 2.124, 2.125]. Σημαντικό ζήτημα στις μελέτες αυτές, αποτέλεσε η επιρροή του ρυθμού επικάθησής στις τιμές των συντελεστών επικάθησής. Μελέτες που ασχολούνται ειδικά με την πρόσληψη του Cd(II) περιλαμβάνουν οι: Fujino et al., [2.126]; Kumagai et al., [2.127]; Kitano et al., [2.128]; Mc Bride [2. 129, 2.130]; Lo-rens [2.131]; Davis et al., [2.55]; Zachara et al., [2.51, 2.28]. Πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η «συνεργασία» των κατιόντων των ιχνοστοιχείων στα ανθρακικά μπορεί να ελέγχεται από παράγοντες κινητικής παρά από τις ισορροπίες διαλυτότητας. [2.123, 2.132, 2.133]. Το μοντέλο Lahann & Siebert [2.134]; αναπτύχθηκε για να εξηγήσει τον ρόλο της κινητικής όσο αφορά τη «συνεργασία» του Mg^{2+} στη δομή του ασβεστίτη κατά τη διάρκεια της συν-επικάθησής. Η διαδικασία αναφερόμενη στη ρόφηση του Cd^{2+} μπορεί να ερμηνευθεί από τα ακόλουθα βήματα (STEP):

STEP IA-Προσρόφηση του Cd^{2+} στην επιφάνεια του ασβεστίτη.

STEP IB-Διάχυση του Cd^{2+} στην επιφανειακή στοιβάδα του ενυδατωμένου ανθρακικού ασβεστίου.

STEP II-Σχηματισμός στερεάς φάσης ανθρακικού καδμίου στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρού στερεού (Εικ. 2.13).

STEP I-Προσρόφηση και διάχυση στο ενυδατωμένο επίπεδο: Ο ρυθμός ρόφησης του Cd^{2+} μειώνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων (StepI), ενώ μετά από 24 ώρες αντίδρασης, ο ρυθμός ρόφησης του Cd^{2+} παρατηρείται πιο αργός από ότι κατά τη διάρκεια του StepI και σχεδόν σταθερός, υποδηλώνοντας ότι περαιτέρω πρόσληψη ελέγχεται από αντίδραση στην επιφάνεια (StepII), παρά από τη διάχυση. Η έκταση της αντίδρασης F(t), δίνεται ως εξής:

$$F(t) = \frac{\text{ρόφηση } Cd^{2+} \text{ σε χρόνο } t}{\text{Ρόφηση } Cd^{2} \text{ σε ισορροπία } (t = 24\ h)} \qquad \textbf{(2.17)}$$

Γενικά, πιστεύεται ότι προσρόφηση κατιόντων είναι ταχεία δεδομένου ότι η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο επιφανειακό. Η προσρόφηση κατιόντων έχει δείξει ότι πλησιάζει την ισορροπία μέσα σε λίγα λεπτά σε καλά μικτά υδατικά αιωρήματα υδατικών οξειδίων, [2.135, 2.136].

STEP IA: Ορίσθηκε λειτουργικά ως η πρόσληψη του Cd^{2+} στα πρώτα πέντε λεπτά της αντίδρασης. Αυτό το βήμα είναι πιθανόν να οφείλεται σε προσρόφηση του Cd^{2+} σε

εύκολα προσβάσιμες θέσεις επί της ενυδατωμένης στοιβάδας. Αυτό υποστηρίζεται από το γεγονός ότι μεγάλο μέρος της πρόσληψης του Cd^{2+} κατά την διάρκεια του πρώιμου σταδίου (StepI) ήταν ταχέως αναστρέψιμη όσον αφορά την ισοτοπική ανταλλαγή. Ο χαρακτήρας της προσρόφησης μπορεί να εξηγηθεί όταν εξετάζεται η εξάρτηση της συμπλοκοποίησης του Cd(II) από το pH. Η αντίδραση προσρόφησης μεταξύ του Cd^{2+} και της επιφάνειας δίνεται ως η ακόλουθη:

$$Cd^{2+} + S \left[\overset{K}{=} \right] \text{S-Cd}^{2+} \qquad \textbf{(2.18)}$$

όπου S περιοχές της ασβεστιτικής επιφάνειας και *K* είναι μία εμπειρική σταθερά δεσμού.

Το pH επηρεάζει την πρόσληψη του Cd(II) σε υδατικά διαλύματα και αυξάνει όσο αυτό αυξάνεται. Η εξήγηση οφείλεται στην ανταγωνιστικότητα των πρωτονίων H^+. Σε χαμηλότερα pH τα ιόντα H^+ ανταγωνίζονται το Cd(II) σε θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια. Καθόσον το pH αυξάνεται τα ιόντα H^+ μειώνονται ενώ τα θετικά φορτισμένα ιόντα Cd^{2+} και $Cd(OH)^+$, «αγκιστρώνονται» στις ελεύθερες θέσεις της επιφάνειας. Τα είδη του καδμίου σε απιονισμένο νερό είναι Cd^{2+}, $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2^0$, $Cd(OH)_{2(s)}$, κ.λπ. Οι συγκεντρώσεις των υδρόξυκαδμίου εξαρτώνται από την συγκέντρωση του καδμίου και το pH του διαλύματος. Τα ιόντα Cd^{2+}, είναι τα μόνα ιοντικά είδη σε pH<6 ενώ τα κυρίαρχα είδη σε pH >8 είναι το $Cd(OH)_2$ και σε pH<8 είναι το Cd^{2+}και το $Cd(OH)^+$ [2.57].

Step II-Επιφανειακή επικάθησή*:* Αργοί ρυθμοί ρόφησης οι οποίοι οφείλονται: 1) στη διάχυση των κατιόντων στους μικροπόρους [2.137], 2) στον σχηματισμό στερεού διαλύματος από διάχυση ενός ιόντος στον ροφητή (Corey [2.138]), 3) αργοί ρυθμοί των δευτερευουσών αντιδράσεων οι οποίες κλονίζουν την δυναμική ισορροπίας σε μια αντίδραση προσρόφησης ή, 4) στην επιφανειακή επικάθησή [2.139, 2.129, 2.130, 2.140]. Έχει φανεί ότι το στερεό διάλυμα ασβέστιο-ανθρακικό κάδμιο είναι πλήρως αναμίξιμο σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση [2.141], ωστόσο, λίγα είναι γνωστά για το στερεό διάλυμα στους 25°C. Η παρόμοια ιοντική ακτίνα του Ca^{2+} και του Cd^{2+} 0,99 και 0,97 Angstroms αντίστοιχα, υποστηρίζουν την πιθανότητα ιδανικής πρόσμιξης [2.142]. Για τα παρατηρούμενα στερεά διαλύματα, η ενθαλπία ανάμιξης, H_M, δίνεται ακολούθως:

$$H_M = X_{CdCO3}\, X_{CaCO3}.W \qquad \textbf{(2.19)}$$

όπου W είναι μια παράμετρος αλληλεπίδρασης ιόντων [2.143].

Ο συντελεστής κατανομής σε ισορροπία είναι τότε μια συνάρτηση του X_{CdCO3}:

$$D = K_x \exp[-(1 - (2X\, X_{CdCO3})W/(2.303RT)] \qquad \textbf{(2.20)}$$

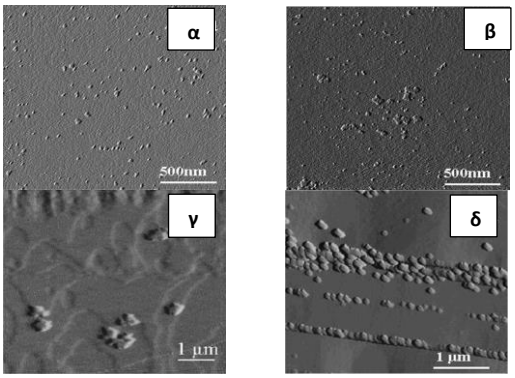
Για τα πιο συχνά απαντώμενα ιοντικά στερεά διαλύματα η τιμή της παραμέτρου κυμαίνεται από 1 έως -2. Ο Lorens [2.56], απέδειξε ότι ο συντελεστής κατανομής του Cd^{2+} και άλλων κατιόντων στον ασβεστίτη ήταν μια συνάρτηση του ρυθμού καταβύθισης. Καθώς ο ρυθμός καταβύθισης αυξανόταν, ο μετρούμενος συντελεστής κατανομής *D* του Cd^{2+} στον ασβεστίτη μειωνόταν. Ο μετρούμενος συντελεστής κατανομής (λ) στους 25°C δίνεται ως $\log \lambda = -0{,}194 logR + 1{,}46$ όπου, R ο παρατηρούμενος ρυθμός καταβύθισης σε nmoles $CaCO_3$ ανά mg κόκκου κρυστάλλου το λεπτό [2.56]. Η χαμηλότερη τιμή του *D* προκλήθηκε από μια κινητική

ελέγχου εξαιτίας της αντικατάστασης του Cd^{2+} στην κρυσταλλική δομή, καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων αυξανόταν (Step II) [2.55].

Η «γρήγορη» πρόσληψη γενικά ερμηνεύεται ως προσρόφηση, ενώ η ακολουθούμενη «αργή» αντιπροσωπεύει την επικάθησή ή την συν-επικάθησή με το στερεό. Ο Mc Bride [2.130], απέδειξε την προσρόφηση του Cd^{2+}/Ca^{2+} με ανταλλαγή κατά τη «γρήγορη» πρόσληψη. Οι Davis et al., [2.55], παρουσίασαν ένα μοντέλο τριών σταδίων όπου, το Cd^{2+} προσροφάται, έπειτα διαχέεται στο ενυδατωμένο επιφανειακό στρώμα της ανθρακικής επιφάνειας «άστατα», το οποίο τελικά ανακρυσταλλώνεται και ενυδατώνεται, παράγοντας το στερεό ($Ca_xCd_{(1-x)}CO_3$) στο επίπεδο της διεπιφάνειας στερεού–διαλύματος. Η διαδικασία μεταφοράς του προσροφούμενου Cd^{2+} από την επιφάνεια στον ροφητή είναι εφικτή.

Τέσσερις βασικοί μηχανισμοί μπορούν να θεωρηθούν: απλή ανταλλαγή των δύο γειτονικών ατόμων, μετανάστευση ενός ατόμου σε κενές θέσεις στο πλέγμα [2.144], ή μετανάστευση κατά μήκος των μικρορωγμών. Οι πρώτες αναφέρονται σε διάχυση στο στερεό, η τελευταία όχι. Οι Bratter et al., [2.145], μελέτησαν τη στερεά κατάσταση διάχυσης του ^{45}Ca στον ασβεστίτη σε αυξημένες θερμοκρασίες και εκτίμησαν τον συντελεστή διάχυσης D, λιγότερο από $5x10^{-16}$ cm^2/sec στους 800°C. Οι Lahav and Bolt [2.146], μελέτησαν το ίδιο σύστημα σε συνθήκες περιβάλλοντος και πρότειναν 8.0 x 10^{-20} cm^2/sec. Χρησιμοποιώντας αυτή την τιμή και εξίσωση διάχυσης (2.21):

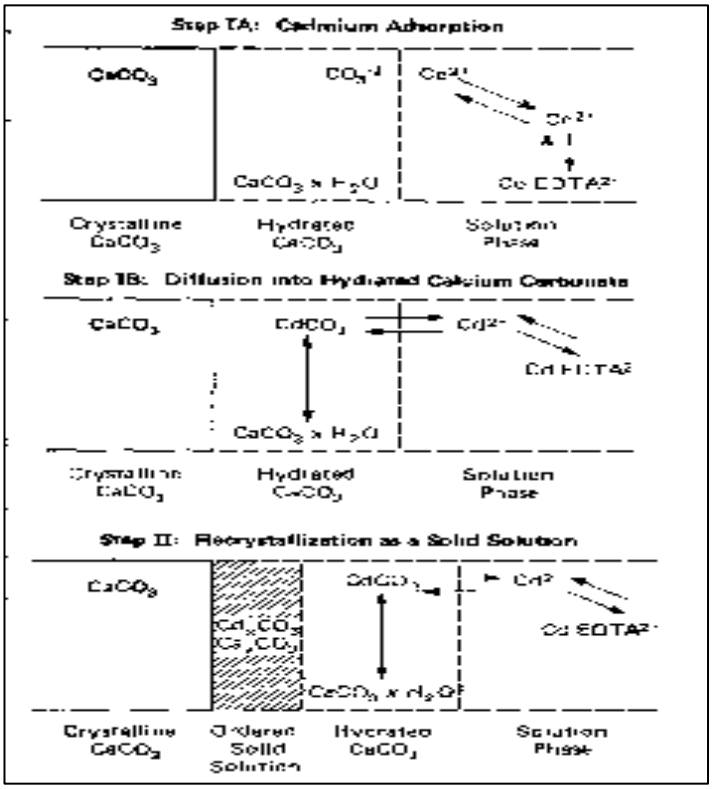
$$t = d^2/D \qquad \textbf{(2.21)}$$



Εικόνα 2.13: Ex situ AFM εικόνες του {10$\bar{1}$4} επιπέδου σχισμού ασβεστίτη μετά από έκθεση σε διάλυμα: (α) 0.1 μM Cd^{2+} για 24 h, (β) 1.0 μM Cd^{2+} για 24 h, (γ) 100 μM Cd^{2+} σε απιονισμένο νερό για 90 min, και (δ) 100 μM Cd^{2+}σε απιονισμένο νερό για 24h [2.58]

Όπου, t ο χρόνος και d το βάθος διείσδυσης. θεωρώντας ότι το Cd^{2+}κινείται στον ίδιο ρυθμό όπως το $^{45}Ca^{2+}$, έχουν υπολογιστεί κάποιες πρόχειρες εκτιμήσεις για τη διάχυση σε ασβεστίτη (Πίν. 2.4). Παρόλα αυτά, οι υπολογισμοί απόδοσης χρόνου διάχυσης για το Cd είναι της τάξης ημερών με μήνες στα διάφορα βάθη όπου υπερβαίνουν το όριο ευαισθησίας του XPS και AES. Αυτά τα επιχειρήματα υποδεικνύουν ότι η διάχυση του Cd^{2+} από την επιφάνεια εντός της μάζας στερεού είναι δυνατό και μπορεί να αναμένεται.

Μετρήσεις της πρόσληψης από το διάλυμα έχουν φανεί χρήσιμες στην ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων για τις επιφανειακές διαδικασίες, αλλά αυτές και τα μοντέλα ρόφησης πάνω στα οποία βασίζονται δεν είναι επαρκή για συγκεκριμένη αναγνώριση είτε της διαδικασίας ρόφησης είτε των επιφανειακών συμπλόκων [2.147, 2.148, 2.28].



Εικόνα 2.14: Μοντέλο διαδικασίας ρόφησης του Cd^{2+} στη διεπιφάνεια ασβεστίτη νερού [2.55]

Πίνακας 2.4: Ο κατά προσέγγιση χρόνος που απαιτείται για τη διάχυση του ^{45}Ca σε διάφορα βάθη στον ασβεστίτη . Οι υπολογισμοί έγιναν με την εξίσωση (2.21) και βρέθηκε D=8,0 x 10-20 cm^2/sec [2.55]

Χρόνος	**Βάθος (Å)**	
3 ώρες	3	Πάχος από μία μονοστοιβάδα $CaCO_3$ στην επιφάνεια σχισμού
12,5 ώρες	6	Κατά προσέγγιση βάθος με LEED analysis
1,4 μέρες	10	
13 μέρες	30	Εκτιμώμενο πάχος με XPS analysis (95% του σήματος) όπως ελαχιστοποιείται με την κλίση του δείγματος σε σχέση με αναλυτή
4 μήνες	90	Εκτιμώμενο πάχος XPS analysis (95% του σήματος) όπως μεγιστοποιείται για τα χωρίς τίτλο δείγματα ασβεστίτη
1,6 χρόνια	200	

Μελέτες ισορροπίας και θερμοδυναμικής όσο αφορά την απομάκρυνση του καδμίου κατά την προσρόφηση σε άργιλο, επιβεβαιώνουν ότι η διαδικασία απομάκρυνσης είναι εξώθερμη στη φύση και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [2.59]. Στην Εικόνα 2.14, εμφανίζονται oval κοιλότητες υποδηλώνοντας ότι το Cd^{2+} αλλάζει την κινητική διαλυτοποίησης του ασβεστίτη στην επιφάνεια σχισμού [2.58].

2.7 Νικέλιο

2.7.1 Γενικά

Το στοιχείο νικέλιο υπάρχει στα μεταλλεύματα στον εξωτερικό φλοιό της Γης και εξορύσσεται για να παραχθεί το μεταλλικό νικέλιο καθώς και άλλες ενώσεις του. Το νικέλιο είναι ένα φυσικής προέλευσης σκληρό αργυρόχρωμο μέταλλο, με υψηλό σημείο τήξης, δεν διαλύεται εύκολα ούτε στο νερό ούτε στους οργανικούς διαλύτες και δεν καίγεται. Χρησιμοποιείται σε μια ευρεία καταναλωτικών και βιομηχανικών προϊόντων. Σε υδατικό διάλυμα η μόνη σταθερά κατάσταση οξείδωσης του νικελίου είναι το +2 ενώ, σε στερεά κατάσταση μπορεί να λάβει και άλλους αριθμούς οξείδωσης. Το Ni(II) σχηματίζει κυρίως επίπεδα τετραγωνικά και οκταεδρικά σύμπλοκα άλλοτε δε τετραεδρικά. Τα άλατα του νικελίου είναι πράσινου ή κυανού χρώματος. Ορυκτά του νικελίου είναι ο μιλλερίτης (NiS), ο γαρνιερίτης ($NiMgH_2SiO_4$), ο νικελίνης (NiAs) κ.α. [2.5].

2.7.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Οι καρκίνοι του πνεύμονα, των ρινικών κοιλοτήτων και ενδεχομένως του λάρυγγα είναι οι σοβαρότερες συνέπειες έκθεσης σε νικέλιο αλλά αυτοί πιθανώς περιορίζονται στις επαγγελματικές εκθέσεις. Οι δύο σημαντικές ενώσεις του νικελίου που συναντώνται σε μονάδες παραγωγής είναι το διθειούχο τρινικέλιο και το καρβονύλιο του νικελίου. Το καρβονύλιο του νικελίου ένα πτητικό υγρό, η πιο γνωστή ένωση οξείας τοξικότητας, που προκαλεί άμεση δηλητηρίαση κα αφετέρου μακροχρόνιες επιπτώσεις στους πνεύμονες, εντούτοις η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη μόνο εντός των μονάδων παραγωγής νικελίου επειδή διασπάται μέσα σε λίγα λεπτά προς αβλαβή τελικά προϊόντα. Το διθειούχο τρινικέλιο αποτελεί ένα μεγάλης διάρκειας συστατικό της σκόνης και προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων. Το 1991 δεν υπήρχε καμιά μονάδα επεξεργασίας νικελίου στις Η.Π.Α. Οι εργαζόμενοι στα επινικελωτήρια και οι συγκολλητές που εκτίθενται σε διάφορες ενώσεις του νικελίου έχουν εκδηλώσει αλλεργικές αντιδράσεις των πνευμόνων όπως άσθμα, απώλεια της όσφρησης και σοβαρές βλάβες της ρινικής κοιλότητας όπως διάτρηση του διαφράγματος και χρόνιες μολύνσεις των ιγμορείων. Η αυξανόμενη ευαισθησία σε αναπνευστικές μολύνσεις είναι επίσης πιθανή όπως φαίνεται από πειράματα σε ζώα. Η Ε.Ρ.Α. (Environmental Protection Agency), συμπεραίνει ότι οι επιπτώσεις αυτές περιορίζονται κυρίως από έκθεση στους εργασιακούς χώρους.

Η δερματίτιδα λόγω επαφής δημιουργεί, μια μορφή δερματικού εκζέματος ή εξανθήματος, είναι η πιο συνηθισμένη επίπτωση στην υγεία του γενικού πληθυσμού για όσους εκδηλώνουν ευαισθησία ή λόγω κληρονομικότητας. Η μείωση της ποσότητας του νικελίου που καταναλώνεται με τα τρόφιμα μπορεί επίσης να συμβάλει ώστε να περιοριστούν οι δερματικές αντιδράσεις. Πρέπει να διακοπεί η χρήση καλλυντικών που περιέχουν νικέλιο. Οι γυναίκες είναι πιο ευαίσθητες λόγω της έκθεσής τους σε οικιακά αντικείμενα. Τα ιατρικά μοσχεύματα, όπως τεχνητές αρθρώσεις μπορούν να προκαλέσουν αντίδραση μεταξύ των ευαίσθητων οργανισμών. Το νικέλιο στον καπνό του τσιγάρου μπορεί να είναι στη μορφή του επικίνδυνου καρβονυλίου του νικελίου. Σχετικά υψηλά επίπεδα νικελίου συναντώνται κοντά στα χυτήρια μετάλλων, στους αποτεφρωτήρες στερεών αστικών αποβλήτων και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νικελίου [2.32].

Πίνακας 2.5: Συγκεντρώσεις νικελίου στα διάφορα περιβάλλοντα και στα τρόφιμα [2.32]

Μέσο	**Συγκέντρωση**
Αέρας	
Αγροτικές περιοχές	1-20 ng/m^3
Αστικές περιοχές	10-60 ng/m^3
Περιοχές υψηλής βιομηχανοποίησης	>100 ng/m^3
Κοντά σε κύριες εγκαταστάσεις νικελίου	2000 ng/m^3(μέγιστη μετρημένη)
Νερό	
Επιφανειακό γλυκό νερό	15-20 μg/L (15-20 ppb)
Υπόγειο νερό	3-4.430 μg/L(<50 μg/L είναι τυπικό)
Πόσιμο νερό	<10 μg/L
Θαλασσινό νερό	0,1-0,5 μg/L
Εδάφη	
Γεωργικά	5-500 mg/g (5-500 ppm) (50 μg/g είναι τυπικό)
Μη γεωργικά	4-80 μg/g
Κοντά σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νικελίου	<24.000 μg/g
Τρόφιμα$^{\circ}$	
Σπόροι δημητριακών, λαχανικά, φρούτα	0,02-2,7 μg/g(0,02-2,7 ppm)
Κρέας	0,06-0,4 μg/g
Θαλασσινά	0,02-20 μg/g
Γάλα αγελάδας	<100 μg/L (<100 ppb)
Μητρικό γάλα	20-500 μg/L

$^{\circ}$Στις τροφές με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 ppm περιλαμβάνονται τα άλευρα βρώμης, τα πίτουρα σιταριού, τα ξερά φασόλια, τα προϊόντα σόγιας, τα φουντούκια, τα φιστίκια, οι ηλιόσποροι, η γλυκόριζα, το κακάο και η μαύρη σοκολάτα.

2.7.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη

Η ρόφηση του Ni και του Mn στην επιφάνεια του ασβεστίτη μελετήθηκε από τους Zachara et al., [2.51]. Σε οποιαδήποτε συγκεκριμένο pH, η ρόφηση του Mn στον ασβεστίτη ήταν μεγαλύτερη από αυτή του Ni. Αυτό αποδόθηκε εν μέρει στην ομοιότητα του Mn με το Ca όσο αφορά το μέγεθος του ιόντος. Παρόλο που η άμεση σπεκτροσκοπική μελέτη δεν ήταν εφικτή, τα αποτελέσματα ρόφησης/εκρόφησης έδειξαν ότι το Mn γρήγορα σχηματίζει επιφανειακή επικάθησή ή στερεό διάλυμα ενώ το Ni σχηματίζει ενυδατωμένα επιφανειακά σύμπλοκα τα οποία μπορούν να «συνεργαστούν» στο πλέγμα του ασβεστίτη πολύ πιο αργά μέσω ανακρυστάλλωσης. Η ιοντική ακτίνα του Mn(II) είναι παρόμοια με αυτή του Ca(II), (0,80 έναντι 1,0 Å) και επειδή το $MnCO_3$ έχει παραπλήσια δομή με του ασβεστίτη, είναι πιθανό το Mn να μπορεί να αντικαθιστά απευθείας το Ca στην δομή του ασβεστίτη. Η ιοντική ακτίνα του Ni(II) είναι σημαντικά μικρότερη (0,69 Å) και η επικάθησή του ως $Ni(OH)_2$, είναι πιθανό να ευνοείται στα περισσότερα συστήματα. Για το Ni, η απευθείας αντικατάσταση του Ca είναι λιγότερο πιθανή ή μπορεί να απαιτεί σημαντική παραμόρφωση στο πλέγμα [2.60].

Τα δισθενή κατιόντα, κυρίως αυτά με ιοντική ακτίνα το ίδιο ή μικρότερη από του Ca^{2+}, εύκολα το υποκαθιστούν στην μάζα του ασβεστίτη [2.149]. Το δισθενές κάδμιο, με ιοντική ακτίνα 0,97 Å, μόνο 2% μικρότερη από του Ca^{2+}, το υποκαθιστά τόσο αποτελεσματικά ώστε να δίνει μια ολοκληρωμένη σειρά στερεών διαλυμάτων

μεταξύ $CdCO_3$ (οταβίττη) και $CaCO_3$ (ασβεστίτη) σε θερμοκρασία δωματίου [2.141]. Ο δισθενής ψευδάργυρος, με ιοντική ακτίνα 0,74Å 26% μικρότερη από του Ca^{2+} μπορεί και καταλαμβάνει 15% ή και περισσότερο, κατιονικές θέσεις στους 650°C. Το Cd^{2+} και ο Zn^{2+} έχουν και τα δύο 10 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά, όπως και ο ασβεστίτης χάνουν 2s-ηλεκτρόνια για να σχηματίσουν κατιόντα.

Ο Pb^{2+} και το Sr^{2+} είναι μεγαλύτερα από το Ca^{2+}και μπορούν να ληφθούν σε μικρότερο βαθμό από το $CaCO_3$ σχηματίζοντας ρομβόεδρα ασβεστιτικού τύπου, αλλά σε μεγαλύτερες ποσότητες, σχηματίζουν ορθορομβικού τύπου $CaCO_3$ αραγωνιτικής δομής [2.149].

Το δισθενές νικέλιο είναι μόνο 6% μικρότερο από τον Zn^{2+}, και επίσης χάνει τα εξωτερικά s-ηλεκτρόνια για να σχηματίσει το κατιόν έχοντας μόνο 8 ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d-τροχιακό. Αυτή η διαφορά στην ηλεκτρονιακή διάταξη οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά ώστε ο ασβεστίτης να δέχεται λιγότερο από 5% Ni στο ατομικό του πλέγμα στους 750°C πριν το $NiCO_3$ (Γκασπαΐτης), σχηματιστεί ως ξεχωριστή φάση [2.61, 2.62]. Είναι δύσκολο να σχηματιστεί καθαρό $NiCO_3$ σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ενώσεις $NiCO_3 2Ni(OH)_2$, ή $NiCO_3 4H_2O$ (Ζαρατίτης), κατά κύριο λόγο σχηματίζονται υποδηλώνοντας δυσκολία αφυδάτωσης του κατιόντος. Πράγματι, από τα πρώτα μέταλλα μετάπτωσης, το Ni^{2+} έχει την περισσότερο αποτρεπτική ενθαλπία αφυδάτωσης στα 513 kcal/mol συγκρινόμενη με τα 500 kcal/mol για τον Zn^{2+} και 381 kcal/mol για το Ca^{2+} [2.150]. Έτσι εάν το Ni^{2+} διαχέεται στην επιφάνεια, το ποσοστό του είναι πιθανόν να είναι χαμηλότερα από τα ποσοστά του Cd^{2+} και του Zn^{2+}.

Σύμφωνα με τους U. Hoffmann and S.L.S. Stipp [2.62], το Ni^{2+} είναι πολύ περισσότερο σταθερό στην επιφάνεια του ασβεστίτη από τον Zn^{2+} ή το Cd^{2+}.Εάν το Ni^{2+} παραλαμβάνεται στην μάζα με τον μηχανισμό ταφής, η ενεργός περιοχή της επιφάνειας ανανεώνεται ακόμη και κατά την διάρκεια περιόδων όπου το ορατό νερό λείπει. Έτσι στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους, ή σε ρωγμές στον ασβεστίτη ακόμα και όταν η ροή είναι διαλείπουσα, ο ασβεστίτης παρέχει καθίζηση για το Ni^{2+}όπου η επίδραση αυτή είναι πέραν της απλής πλήρωσης σε επιφανειακές θέσεις ή συν-καταβύθισης. Η έκταση ενσωμάτωσης του Ni^{2+} είναι μικρή, και ο ρυθμός πρόσληψης πολύ αργός. Ως εκ τούτου, η πρόσληψη από τον επιφάνεια στο εσωτερικό της μάζας είναι πιθανή σε συστήματα όπου η συγκέντρωση του Ni είναι χαμηλή και η ροή σχετικά γρήγορη (<100 yr:χρόνος παραμονής) όπως στα υπόγεια υδάτινα συστήματα όπου το νερό της βροχής παρέχει ανανέωση των δημοτικών ταμιευτήρων ύδατος. Σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες και ο χρόνος παραμονής είναι μεγαλύτερος (>10.000 yr) όπως για στη μακροχρόνια αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων, οι διαδικασίες ανανέωσης της επιφάνειας μπορούν να παίξουν ρόλο στην μεταφορά του Ni^{2+} στην μάζα [2.62].

2.8 Χαλκός

2.8.1 Γενικά

Ο χαλκός, ο άργυρος και ο χρυσός ανήκουν στην ίδια ομάδα (ομάδα I) με τα αλκάλια. Τα άτομά τους έχουν συμπληρωμένα τροχιακά d και εξωτερικώς ένα ηλεκτρόνιο s.Είναι στοιχεία χημικώς αδρανή, ώστε να βρίσκονται στην φύση ακόμη και ως αυτοφυή. Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο κυπρίτης (Cu_2O), ο μαλαχίτης ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), ο αζουρίτης ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), ο χαλκοπυρίτης ($Cu_2SFe_2S_3$) και ο χαλκοσίνης (Cu_2S). Στον υγρό αέρα, παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, σχηματίζεται πράσινη «πατίνα» από υδρόξυανθρακικά άλατα (π.χ.$Cu_2(OH)_2CO_3$). Η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα του χαλκού είναι μεγαλύτερες από των άλλων μετάλλων με εξαίρεση τον άργυρο. Ο χαλκός χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή αγωγών (συρμάτων) και κραμάτων [2.5].

2.8.2 Επιπτώσεις στην υγεία

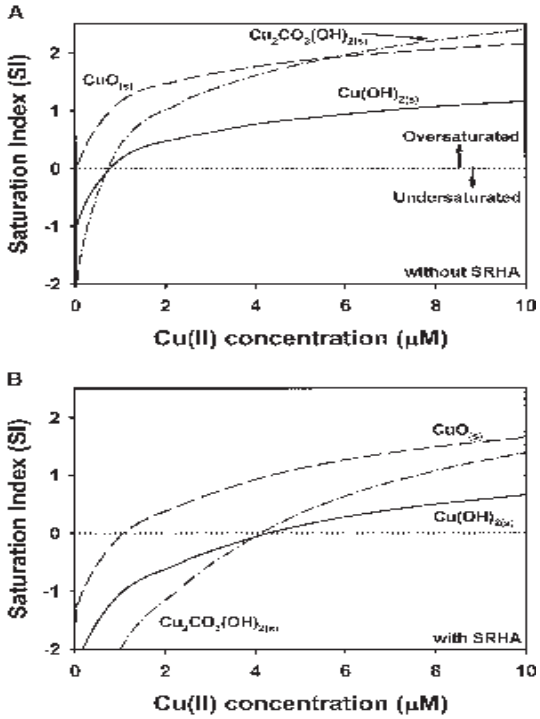
Ο χαλκός είναι σημαντικός για τους περισσότερους οργανισμούς ως μικρο-θρεπτικό συστατικό, όμως μπορεί να γίνει τοξικός σε υψηλές συγκεντρώσεις [2.64].

2.8.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη

Η φυσική οργανική ύλη έχει δείξει ότι επηρεάζει την κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των ειδών του Cu καθώς και των συμπλόκων του με τα οργανικά, σε υπόγεια περιβάλλοντα όπως εδάφη και υπόγεια νερά [2.154, 2.155, 2.157, 2.158, 2.156, 2.159, 2.160]. Αρκετές πειραματικές έρευνες έχουν αποδείξει ότι η ρόφηση του χαλκού ενισχύεται σε συγκεκριμένες επιφάνειες ορυκτών με την παρουσία NOM (Natural organic matter) όπως τα χουμικά οξέα (HA) ή φουλβικά οξέα (FA) σε χαμηλές τιμές pH, πιθανώς με το σχηματισμό συμπλόκων, μετάλλου-NOM στην επιφάνεια [2.154, 2.156]. Σε υψηλές τιμές pH, έρευνες έχουν δείξει ότι σύμπλοκα μετάλλου-NOM σε διαλύματα μπορούν να μειώσουν τη ρόφηση των μετάλλων στη επιφάνεια του ορυκτού [2.161, 2.162, 2.163].
Οι Merdy et al., [2.151], κατέληξαν ότι ο χαλκός δημιουργεί εσωτερική κυψελίδα σε επιφανειακά σύμπλοκα με ελαφρώς παραμορφωμένη δομή [2.152]. Σύμφωνα με τους Hering and Morel [2.153], το Ca(II) και ο Cu(II) προνομιακά ενώνονται σε διαφορετικές μεριές υποκαταστατών στα HA [2.64]. Ο μηχανισμός της κινητικής ρόφησης του Cu(II) στην επιφάνεια του ασβεστίτη με την παρουσία οργανικής ύλης είναι όμοια με αυτή χωρίς την παρουσία οργανικής ύλης.

Ενυδατωμένα είδη Cu(II) και οι φάσεις των επικαθήσεων του, μετρήθηκαν σε κατάσταση κορεσμού με το μοντέλο PHREEQC για διαλύματα ασβεστίτη με την παρουσία ή όχι διαλυμένης οργανικής ύλης (SRHA). Παρατηρείται ότι χωρίς την παρουσία οργανικής ύλης στην επιφάνεια, το κυρίαρχο είδος είναι το $CuCO_{3(aq)}$ (Πίν. 2.15). Το διάλυμα είναι υπέρκορο σε υδροξείδια του χαλκού ($Cu(OH)_2$), μαλαχίτη ($Cu_2(OH)_2CO_3$), και τενορίτη (CuO) (Εικ. 2.15).

Σε pH= 8,25 μετρήθηκε το ζ-δυναμικό σε κόκκους ασβεστίτη και βρέθηκε ουδέτερο με την απουσία SRHA, το οποίο επιβεβαιώνεται και από προηγούμενες μελέτες [2.164, 2.165, 2.166, 2.167, 2.168, 2.169], δείχνοντας κατά αυτό τον τρόπο ότι το pH ενός υδατικού διαλύματος με ασβεστίτη σε $PCO_2 = 10^{-3,5}$ atm και θερμοκρασία δωματίου, (π.χ. pH =8,25) είναι πολύ κοντά με το pH στο οποίο το δυναμικό της επιφάνειας για τον ασβεστίτη είναι μηδέν (pH_{pzc}).



Εικόνα 2.15: (A) Δείκτες κορεσμού (SI). Τιμές πιθανών επικαθήσεων του Cu(II) συναρτήσει της συγκέντρωσης σε προϊσορροπημένα αιωρήματα ασβεστίτη σε ατμοσφαιρική πίεση CO_2 ($10^{-3,5}$ bar) και pH 8,25 με την απουσία της SRHA και (B) με την παρουσία της SRHA (7 mg C L^{-1}) [2.64]

Μετρώντας το ζ-δυναμικό σε αιωρήματα ασβεστίτη ισορροπημένα στο pH=7,65, βρέθηκε θετική τιμή. Δεν υπάρχει διαφορά στην μεταβολή του δυναμικού μεταξύ λεπτόκοκκων και αδρόκοκκων κόκκων με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του διαλύματος να είναι αυτές που παίζουν τον κύριο ρόλο στον ηλεκτροστατικό χαρακτήρα της επιφάνειας του ασβεστίτη. [2.166, 2.16, 2.198, 2.170, 2.64].

Πίνακας 2.6:Υπολογισμός των σταθερών σχηματισμού (LogK) για ενυδατωμένα είδη Cu(II) [2.64]

Ενυδατωμένα είδη Cu(II)	Log K
$Cu^{2+}+CO_3^{-2} = CuCO_3^0$	6,77[a]
$Cu^{2+}+2CO = Cu(CO_3)_2^{2-}$	10,20[a]
$Cu^{2+}+2H_2O= CuOH^+ +H^+$	-7,5[a]
$Cu^{2+}+2H_2O =Cu(OH)_2^0 +2H^+$	-17,3[b]
$Cu^{2+}+3H_2O =Cu(OH)_3^- +3H^+$	-27,3[b]
$Cu^{2+}+4H_2O =Cu(OH)4^{2-}+4H^+$	-39,6[b]
$2Cu^{2+}+2H_2O= Cu_2(OH)_2^{2+}+2H^+$	-10,36[a]
$Cu^{2+}+CO_3^{2-}+H^+= CuHCO_3^{\ 0}$	12,13[a]
$CuO_{(s)}+2H+= Cu^{2+}+H_2O$	7,66[a]
$Cu_2CO_3(OH)_{2(s)}+3H=HCO+2Cu^{2+}+ 2H_2O$	5,94[a]
$Cu(OH)_{2(s)} + 2H+ = Cu^{2+}+ 2H_2O$	8,64[a]

a NIST database 46 version 7, 2003.
b Turner et al., 1981.

Πίνακας 2.7:Ενυδατωμένα είδη Cu(II) με την παρουσία ή όχι οργανικής ύλης SRHA (ποτάμια χουμικά οξέα) σε pH 8,25 [2.64]

Ενυδατωμένα είδη Cu(II)	%Species	
	Χωρίς SRHA	Με SRHA
Cu-SRHA σύμπλοκα		81,54
$CuCO_3^0$	82,80	15,38
$CuOH^+$	11,83	2,18
Cu^{2+}	2,25	0,44
$Cu(CO_3)_2^{2-}$	1,95	0,35
$Cu(OH)_2^0$	0,34	0,06
$Cu_2(OH)_2^{2+}$	0,33	0,02
$CuHCO_3^+$	0,10	0,01
$CuCO_3(OH)_2^{2-}$	0,05	0,01

Note: $[Cu(II)]_{tot}$: 5 μM και $[SRHA]_{tot}$: 7 mg C L^{1-}.

Η παρεμπόδιση της ανάπτυξης του ασβεστίτη υπό την επιρροή του Cu(II), μελετήθηκε όσον αφορά τις παραμέτρους του διαλύματος, σε ένα εύρος τιμών για pH από 7,00 έως 9,25, $[CO_3^{2-})]=10^{-3,0}$ M έως $10^{-5,}0$ M, και $[HCO_{3-}]$=0,1-0,001 M, με σταθερή ιοντική ισχύ I =0.1 M και σταθερή θερμοκρασία T=25°C. Η εξάρτηση της μείωσης στο ρυθμό ανάπτυξης περαιτέρω, λόγω $[Cu]_T$ σε σταθερό pH και $[CO_3^{2-}]$, ισχυρά αποδεικνύει ότι η πυρήνωση συμπλόκων του χαλκού (όπως δι-ή τρι-πυρήνες) εμπλέκεται με την παρεμπόδιση ανάπτυξης η οποία ποιοτικά ερμηνεύεται με τη δημιουργία ανθρακικών και υδρόξυ-ανθρακικών συμπλόκων όπως:$CuCO_3^0$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, και $Cu_4(CO_3)_3(OH)_3^-$.

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε όσο αφορά τη μελέτη σχέσης μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης του ασβεστίτη σε σχέση με τη συγκέντρωση των παρεμποδιστών-συμπλόκων είναι η ισόθερμη ρόφησης Langmuir: ($\frac{R0}{R}$ —-1= $\sum_i K_i$ $[I_i]$).

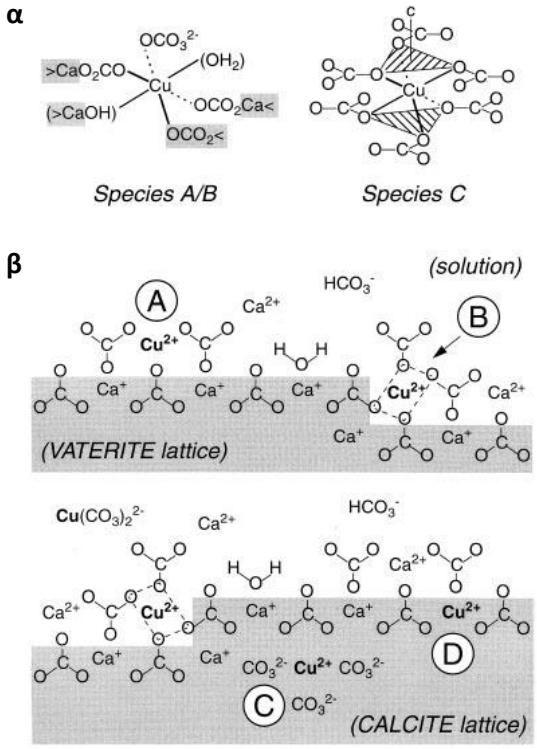
$$\frac{R0}{R} - 1 = K_1[CuCO_3^0] + K_2[Cu(CO_3)_2^{2-}] + K_3[Cu_4(CO_3)_3(OH)_3^-] \quad \textbf{(2.22)}$$

όπου,

R, ο ρυθμός ανάπτυξης με την παρουσία παρεμποδιστή, R_0 είναι ο ρυθμός ανάπτυξης χωρίς παρεμποδιστές, $[I_i]$ είναι η συγκέντρωση του παρεμποδιστή στο διάλυμα και *K* η σταθερά προσρόφησης Langmuir στο διάλυμα σε ισορροπία. Οι Parsiegla και Katz, [2.66]; έδειξαν ότι οι μετρούμενοι παρεμποδιστές εξαρτώνται από την υπερκορεσμό του διαλύματος ο οποίος είναι ανάλογος της σύστασης του διαλύματος [2.65, 2.66].

Κατά τη διάρκεια της μετατροπής του βατερίτη σε ασβεστίτη και την ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη, παρατηρήθηκαν ποικίλα σύμπλοκα χαλκού–ανθρακικών τα οποία μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικά στάδια στη διαδικασία μετασχηματισμού: (α) σε ισχυρή προσρόφηση στη διεπιφάνεια ορυκτού-νερού με γρήγορη αφυδάτωση και τον σχηματισμό υψηλά μονοσχιδών συμπλόκων ένταξης σε ένα λεπτό, επιφανειακό επίπεδο στην δομή του ανθρακικού ασβεστίου; (β) την συσσώρευση τετραγωνικών επιπέδων ή τετραγωνικών πυραμοειδών συμπλόκων στις εκτεθειμένες επιφανειακές θέσεις του βατερίτη και στο νέο-σχηματιζόμενο ασβεστίτη, και (γ) την ενσωμάτωση μέσα στο ασβεστιτικό

πλέγμα όπου τα ιόντα του χαλκού δείχνουν να εξαρτώνται από την θερμοκρασία στο φαινόμενο Jahn–Teller. Η ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών αντανακλά τη δυναμική φύση των επιφανειών του ανθρακικού ασβεστίου [2.171].



Εικόνα 2.16:(α) Δομικές προτάσεις για τα είδη του χαλκού (A), (B), και (C), τα οποία σχηματίζονται κατά την αλληλεπίδραση των ιόντων του Cu^{2+} με το στερεό $CaCO_3$. Τα είδη (B) λαμβάνονται κατά την απομάκρυνση ενός ή δύο αξονικών συμπλόκων νερό/υδροξύλια, (στη παρένθεση). Οι σκιασμένες περιοχές για τα είδη (A/B) δείχνουν σύμπλοκα πλέγματος, τα ριγέ επίπεδα για τα είδη (C) δύο επίπεδα ανθρακικών γκρουπ, κατακόρυφα στον c άξονα. (β) Σχηματική αναπαράσταση για την επιφάνεια $CaCO_3$(s) κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού από τον βατερίτη στον ασβεστίτη μαζί με τη θέση των διαφόρων ειδών του χαλκού [2.67]

Η προσρόφηση των ιόντων του χαλκού σε επιφανειακές θέσεις του ανθρακικού ασβεστίου και η ενσωμάτωση του μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα οδηγεί σε σημαντικές παραμορφώσεις στο άμεσο περιβάλλον του ιόντος. Αυτές οι παραμορφώσεις και ο σχηματισμός συμπλόκων με διαφορετικές γεωμετρίες συναρμογής είναι υπεύθυνες για την αναστολή ανάπτυξης των κρυστάλλων του ανθρακικού ασβεστίου και τη διάλυση παρουσία Cu^{2+} [2.67].

2.9 Μόλυβδος

2.9.1 Γενικά

Ο μόλυβδος είναι ένα μαλακό γκριζόλευκο μέταλλο και διαλυτός στο νερό. Ανακυκλώνεται εύκολα. Παγκοσμίως το 50% του χρησιμοποιούμενου μολύβδου προέρχεται από ανακύκλωση. Χρησιμοποιείται κυρίως στη κατασκευή συσσωρευτών (μπαταρίες μολύβδου), με την μορφή κράματος με αντιμόνιο, (91%Pb και 9%Sb). Στην Ευρώπη πάνω από το μισό του παραγόμενου μολύβδου χρησιμοποιείται για μπαταρίες. Ο καθαρός μόλυβδος ως αδρανές υλικό χρησιμοποιείται για τη κατασκευή σωληνώσεων και προστατευτικών φύλλων, για σκάγια, σε κράματα, κ.λπ. Ενώσεις του μολύβδου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες, ως αντικροτικά στα καύσιμα, στα πρόσθετα βενζίνης, για γυαλιά. Ως χρωστικές ουσίες αναφέρονται το οξείδιο του μολύβδου PbO (λιθάργυρος), και το τετροξείδιο του τριμολύβδου Pb_3O_4, (κόκκινος μόλυβδος). Ο διυδροξυανθρακικός μόλυβδος $Pb_2(OH)_2CO_3$ είναι γνωστός ως «λευκό του μολύβδου. Ο χρωμικός μόλυβδος $PbCrO_4$, είναι γνωστός ως «κίτρινο του χρωμίου». Έχει έντονο κίτρινο χρώμα και χρησιμοποιείται για τη σήμανση των δρόμων αλλά και ως χρωστική στα

πλαστικά. Ο οξυχρωμικός μόλυβδος, $Pb_2O(CrO_4)$, είναι γνωστός ως «ερυθρό του χρωμίου».

2.9.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Παρόλο την επικινδυνότητα που επιφέρει ο μόλυβδος χρησιμοποιείται ακόμη στην βενζίνη, τις μπαταρίες σε χρωστικές στα χρώματα στα εντομοκτόνα και στις σφαίρες. Η κύρια πηγή έκθεσης των ενηλίκων είναι τα τρόφιμα τα οποία θεωρούνται υπεύθυνα για πάνω από 60% ανίχνευσης στο αίμα, η εισπνοή για πάνω από 30% και το νερό για το 10%. Προκαλεί μη αναστρέψιμη βλάβη του εγκεφάλου (νευρικό σύστημα) και του συστήματος παραγωγής των κυττάρων του αίματος, στους νεφρούς, στο σύστημα αναπαραγωγής και στη συμπεριφορά. Στο Λαύριο υπήρχαν πολλά κρούσματα στο παρελθόν. Ο μόλυβδος ελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω του αέρα με την καύση της βενζίνης και των στερεών αποβλήτων. Από την ατμόσφαιρα μεταφέρεται και αποτίθεται στα χώματα στα φυτά και στο νερό. Έρευνες έδειξαν ότι εισχωρεί στην βιόσφαιρα μέσω ύδατος (επιφανειακό και υπόγειο) αντιδρώντας έντονα με τα διάφορα γεωμέσα (πετρώματα\εδάφη) και κυρίως με τα ορυκτά τους. Η προσθήκη στα χρώματα χρωστικών ουσιών έχει προκαλέσει δηλητηριάσεις χιλιάδων παιδιών της προσχολικής ηλικίας που άθελά τους έχουν καταπιεί ή εισπνεύσει τη σκόνη από τα διαβρωμένα χρώματα των παλιών κτηρίων. [2.5, 2.32, 2.68].

Πίνακας 2.8: Συγκεντρώσεις μολύβδου σε διάφορα περιβάλλοντα [2.32]

Μέσο	**Συγκέντρωση**
Αέρας	
Φυσικός, προϊστορική περίοδος	0,00001-0,0001 mg/m^3
Αγροτικός ή μακριά από τις πόλεις	0,008-0,01 mg/m^3
Αστικός	0,1-10 mg/m^3
Κοντά σε χυτήριο μολύβδου	0,1-75 mg/m^3
Κοντά σε αστική οδική αρτηρία	8,2-18 mg/m^3
Μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο	1,5 mg/m^3
Νερό	
Πόσιμο	<1-20 ppb
Μέγιστο επιτρεπόμενο επίπεδο	20 ppb
Τρόφιμο	0,01-10 ppm

Πίνακας 2.9: Συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα διαφόρων ομάδων ανθρώπων [2.32]

Πληθυσμός	**Συγκέντρωση του μολύβδου στο αίμα (mg/100 mL)**
Παιδιά αγροτικών περιοχών	7-11
Παιδιά αστικών περιοχών	9-33
Ενήλικες	15-22
Παιδιά που ζουν κοντά σε χυτήριο	35-68

Πίνακας 2.10: Επιπτώσεις στην υγεία από τα διάφορα επίπεδα μολύβδου στο αίμα [2.32]

Επίπτωση στην υγεία	Συγκέντρωση του μολύβδου στο αίμα (μg/100 mL)
Επίπεδο ανησυχίας για επιπτώσεις στα έμβρυα	10-15
Μεταβολές στα ένζυμα του αίματος	15-20
Μειωμένος δείκτης ευφυΐας στα παιδιά	<25
Κλινική αναιμία, παιδιά	40
Κλινική αναιμία, ενήλικες	50
Επιπτώσεις στην αναπαραγωγή των ενηλίκων	50
Νοητικές διαταραχές (προβλήματα στη γραφή και το λόγο και νοητική υστέρηση)	50-60
Μη αναστρέψιμη βλάβη του εγκεφάλου	100

2.9.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη

Η αντίδραση του Pb με τα γεωμέσα συνδέεται με διαδικασίες ή μηχανισμούς ρόφησης που ως σημαντικός παράγοντας, ελέγχει την συγκέντρωση και διασπορά των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον καθώς και τη γεω-βιο-διαθεσιμότητά τους. Έμφαση έχει δοθεί στους $CaPO_4$ απατίτες όπου η αντίδραση του Pb^{2+} είναι έντονη και οι μηχανισμοί ρόφησης συνδέονται με διαδικασίες πυρήνωσης. Η διαλυτοποίηση του απατίτη ακολουθείται από την επικάθησή του ως πυρομορφίτης ($Pb_5(PO_4)_3X$, όπου X= Cl, OH, F, Br) σε όξινες συνθήκες, ενώ ο υδροκερουσίτης ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) σε αλκαλικές συνθήκες.

Τα δύο πολύμορφα ορυκτά του $CaCO_3$, ο ασβεστίτης (τριγωνικό) και ο αραγωνίτης (ορθορομβικό), είναι τα πλεονάζοντα ορυκτά στη γη και έχουν βιολογική σπουδαιότητα. Ο χημικός τους χαρακτήρας, είναι παραπλήσιος με αυτόν του φωσφορικού ασβεστίου με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται στην αποκατάσταση εδαφών από ρύπανση σε Pb. Οι Gamsjäger et al., [2.172], αναφέρουν τη μεγάλη κινητικότητα του Pb^{2+} σε συγκεντρώσεις $[Pb_{aq}]_{initial}$ μεταξύ 207 και 2070ppm στον ασβεστίτη και επιπλέον στον αραγωνίτη (σε σκόνη) ως επικάθησή κερουσίτη, ($Pb(CO_3)$). Δεν γίνεται αναφορά στον σχηματισμό υδροκερουσίτη.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Petrovic΄ et al., [2.173], οι οποίοι χρησιμοποίησαν ασυνεχείς συνθήκες με συγκέντρωση $[Pb_{aq}]_{initial}$ 2070mg/L, όπως οι Hong et al., [2.174]. Επιπλέον ο Pb απορρίφθηκε από υψηλής θερμοκρασίας κοραλλιογενή άμμο (αραγωνίτης $\rightarrow$ ασβεστίτη), και η απομάκρυνση του από τα διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων $[Pb_{aq}]_{initial}$ (200-1200 mg/L) από σωματίδια κελύφους καβουριού οφείλεται στην επιφανειακή επικάθησή κερουσίτη και υδροκερουσίτη.

Οι Sturchio et al., [2.175], χρησιμοποίησαν Synchrotron X-Ray Standing Wave (SXSW) και AFM, σε ασβεστίτη κοκκομετρίας χιλιοστού τα οποία αντέδρασαν με διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης $[Pb_{aq}]_{initial}$($\sim$2, $\sim$17, και $\sim$23 mg/L, συμπλοκοποιημένα με EDTA), έδειξαν ότι το 60% του ροφημένου Pb^{2+} καταλαμβάνει θέσεις Ca^{2+}. Παρόμοια

αποτελέσματα έδειξαν δεδομένα EXAFS από τους Reeder et al., [2.120], σχετικά με την κατοχή θέσεων Ca^{2+} από τον Pb^{2+} συναρμογής 6 στην δομή συνθετικού ασβεστίτη εβαπτισμένου σε διάλυμα Pb (0.615 mg/g), κατά τη διάρκεια της κρυσταλλικής του ανάπτυξης.

Σύμφωνα με τους A. Godelitsas et al., [2.68], σε θραύσματα των 100-200 μm η απομάκρυνση 10 mg/L Pb είναι πολύ γρήγορη και η διαδικασία ρόφησης φτάνει στο 1 min. Στα 100 mg/L και 1000 mg/L η διαδικασία ρόφησης για τον ασβεστίτη έφτασε στα 10 min και 1,5 h αντίστοιχα, καθώς και 12 h για τον αραγωνίτη.

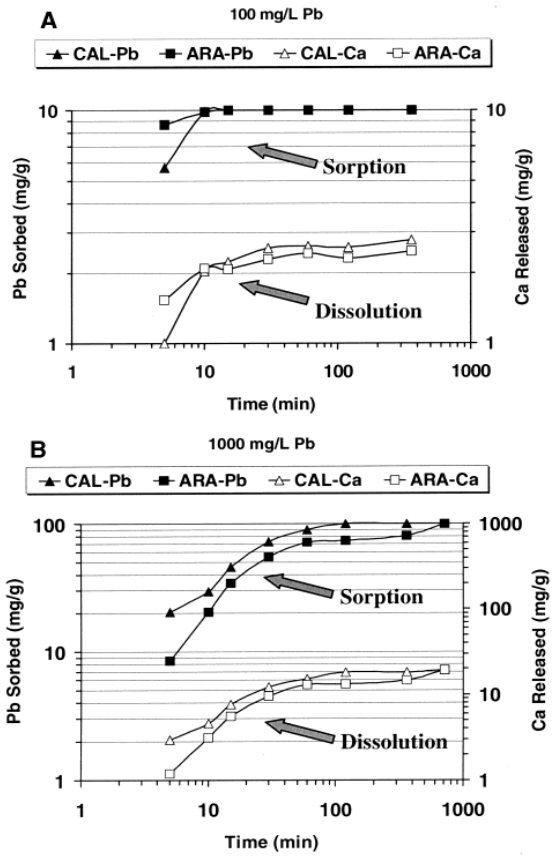
Είναι γεγονός ότι η ρόφηση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διαλυτοποίηση (απεμπλοκή-Ca) αυξάνοντας το pH στα 6,85. Ο συντελεστής διάχυσης K_d για $[Pb_{aq}]_{initial}$ =1000 mg/L σε συνάρτηση με τον χρόνο έχει εκθετική τιμή στην περίπτωση του ασβεστίτη [2.68]. Η γραμμικότητα της ισοθέρμου της ρόφησης, με τη καμπύλη κοντά στο 1 υποδηλώνει ότι ο Pb όσο αφορά τη διαδικασία της ρόφησης δεν αλλάζει θεμελιωδώς κατά τη διακύμανση της συγκέντρωσης για $Pb<4x10^{-6}$ M. Αρχική γρήγορη ρόφηση στις περιοχές ατέλειας της επιφάνειας είναι μια πιθανότητα, ωστόσο η «ηλικία» του στερεού μειώνει τις ατέλειες της επιφάνειας του ασβεστίτη [2.70].

Η επικάθησή η οποία συνδέεται με την πυρήνωση/κρυσταλλική ανάπτυξη, κερουσίτη και υδροκερουσίτη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του $[Pb_{aq}]$ στο υδατικό διάλυμα και οι όξινες συνθήκες που δημιουργούνται οδηγούν στην διαλυτοποίηση του ασβεστίτη και απελευθέρωση CO_3^-. Επιπροσθέτως η ρόφηση του Pb είναι πιο έντονη στον ασβεστίτη CAL, από ότι στον αραγωνίτη ARA, λόγω της διαφοράς στο γινόμενο διαλυτότητας ($-\log K_{spCAL}$=8,48 και $-\log K_{spARA}$=8,34). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο ακριβής χαρακτηρισμός του υδροκερουσίτη μπερδεύεται λόγω της παρουσίας όμοιων φάσεων όπως ($Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$) και οφείλεται σε εξέταση συνθετικών μη καθαρών δειγμάτων [2.68].

Η μακροσκοπική μελέτη σε μέγεθος κρυστάλλου της τάξης του χιλιοστού σε διάλυμα 1000mg/L έδειξε ότι ο προσροφούμενος Pb ανά μάζα στερεού είναι χαμηλότερος σε σχέση με τη ρόφηση σε κρυστάλλους μικρόμετρου μεγέθους. Αυτό είναι λογικό θεωρώντας ότι η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αντίδρασης του συνθλιμμένου κρυστάλλου μεγέθους μικρόμετρου, συνδέεται με την εμφάνιση αρκετών ειδών «μακρό-ατελειών». Η AFM είναι μοναδική στην in-situ παρατήρηση, όσο αφορά τη δυναμική εξέλιξης στη δομή της επιφάνειας του στερεού καταγράφοντας τις αλλαγές στην μικροτοπογραφία της επιφάνειας (Εικ. 2.18)[2.68].

Σύμφωνα με τους Möller et al., [2.176], ο αριθμός που καταλαμβάνουν τα άτομα του Ca^{2+} στο ασβεστιτικό επίπεδο της $(10\bar{1}4)$ είναι ~$5x10^{14}$ άτομα/cm^2, επομένως η πρόσληψη του Pb σε συγκεντρώσεις >10^{-5} M υπερβαίνουν τη μονομοριακή στρώση. Η ολική απομάκρυνση του Pb από το διάλυμα όταν αυτός είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι ενδεικτικό του φαινομένου της επικάθησής το οποίο είναι αποτέλεσμα περαιτέρω ρόφησης στο πλέγμα ή τον σχηματισμό πολυμοριακών συμπλόκων στην επιφάνεια [2.177, 2.179]. Έτσι μια ιοντοεναλλάξιμη πλευρά φιλοξενεί περισσότερα από ένα άτομα Pb. Τυφλό δείγμα κορεσμένου διαλύματος σε αιωρήματα ασβεστίτη έδειξε ότι ο Pb επικάθεται με την απουσία στερεού σε συγκεντρώσεις >1 μM Pb. Παρόλα αυτά η παρατήρηση αυτή δεν αποσαφηνίζει τον ρόλο της επιφάνειας του ορυκτού κατά τη διαδικασία της ρόφησης. Έχει αναφερθεί

ότι οι ανθρακικές φάσεις επικάθησής του μολύβδου στην επιφάνεια του κρυστάλλου, επηρεάζονται από διαδικασίες που συμβαίνουν στην διεπιφάνεια μεταξύ ασβεστίτη-υδατικού μέσου, όπως η διαλυτοποίηση, η προσρόφηση και η πυρήνωνση [2.68]. Έτσι το υπόστρωμα ασβεστίτη εμφανίζεται να παίζει ρόλο στον σχηματισμό των ανθρακικών φάσεων του μολύβδου ο οποίος επικάθεται σε υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου.



Εικόνα 2.17: Μακροσκοπικά δεδομένα από την αντίδραση σε θραύσματα ασβεστίτη CAL και αραγωνίτη ARA (100-200 μm) με υδατικά διαλύματα (A) 100 mg/L και (B) 1000 mg/L Pb σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση PCO_2 [2.68]

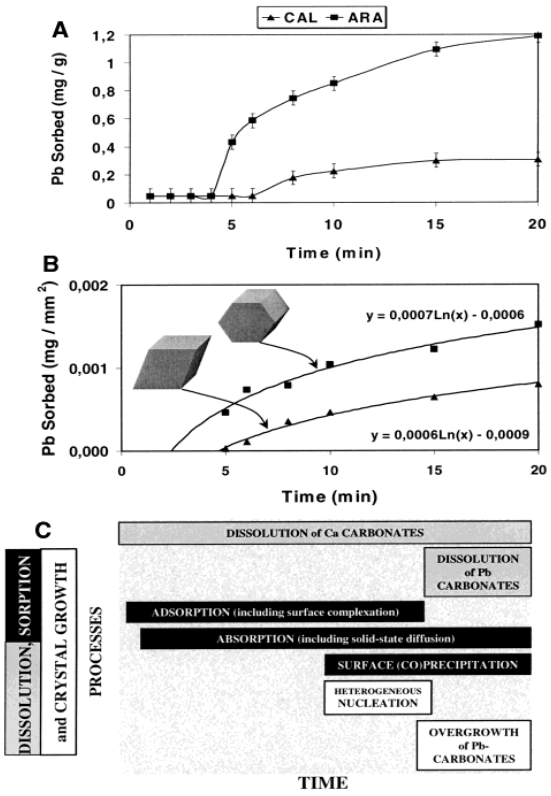
Το φάσμα XANES είναι αρκετά ευαίσθητο σε ατομικές δομές οι οποίες σχηματίζονται κοντά στην επιφάνεια και μπορεί να διαλευκάνει τις διαφορές μεταξύ των ενώσεων του Pb σε διαφορετικά περιβάλλοντα συναρμογής. Αποτελέσματα προέκυψαν από EXAFS, για τον κερουσίτη ($PbCO_3$), για Pb^{2+} που συνεπικάθεται στον ασβεστίτη, το οξείδιο του μολύβδου (PbO), και $Pb_4(OH)_{4aq}^{4+}$, αντιπροσωπευτικά του Pb(II) σε 9, 6, 4, και 3 περιβάλλοντα συναρμογής αντίστοιχα, όπως ο υδροκερουσίτης ($2PbCO_3Pb(OH)_2$) στον οποίο το μέταλλο καταλαμβάνει δύο πλευρές με υψηλά παραμορφωμένες σφαίρες συναρμογής.

Οι Shimoni-Livny et al., [2.180], χρησιμοποιώντας επακριβώς τη κρυσταλλική δομή, βρήκαν ότι όταν ο Pb(II) συνδέεται με 2-5 υποκαταστάτες, οι γεωμετρίες των δεσμών δεν είναι πάντα άμεσες π.χ οι δεσμοί μέταλλο–υποκαταστάτης, είναι συγκεντρωμένοι σε ένα μέρος της σφαίρας συναρμογής, δημιουργώντας κενό το οποίο οφείλεται σε στερεοχημική παρεμπόδιση του μη συνδεόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων. Σε μια αρχική συγκέντρωση $\leq$1 μM, ο Pb(II) σχηματίζει εσωτερική στοιβάδα προσρόφησης συμπλόκων στην επιφάνεια του ασβεστίτη με γεωμετρία παραμορφωμένης τρίγωνης ή τετράγωνης πυραμίδας. Η γεωμετρία αυτή είναι σύμφωνη σε πλήθος διαφόρων υποστρωμάτων όπως στις θέσεις κορυφής του μοντμοριλονίτη, σε εδάφη στα οποία έχει απομακρυνθεί η οργανική ύλη, σε

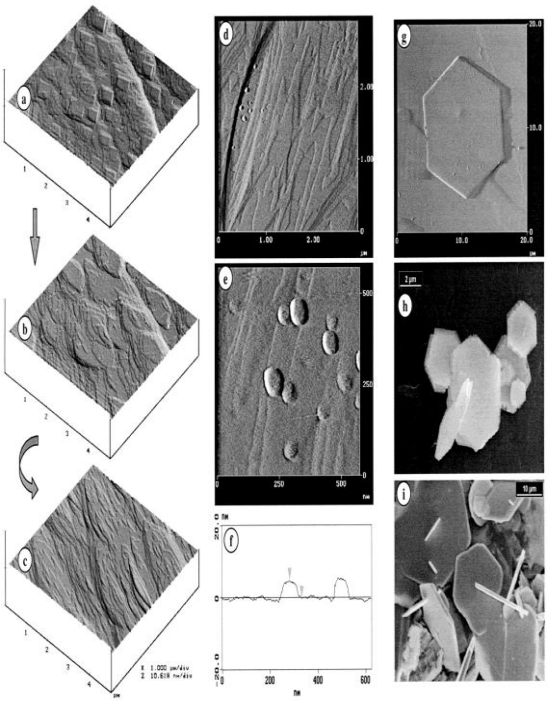
άμορφο πυρίτιο, Al, Fe, και οξείδια του Mg, [2.177, 2.178, 2.187, 2.182, 2.183, 2.185]. Πυραμίδα τετράγωνης γεωμετρίας έχει παρατηρηθεί στην επιφάνεια οξειδίων του σιδήρου [2.184].

Σε συγκεντρώσεις Pb>10 μM, παρατηρούνται φάσεις επικάθησής του ανθρακικού μολύβδου οι οποίες κυριαρχούν στις διαδικασίας ρόφησης. Για δείγμα 60 μM το περιβάλλον συναρμογής είναι παρόμοιο με αυτό του κερουσίτη, με μέση απόσταση Pb-O 2.65 Å και 9-πλάσιο περιβάλλον συναρμογής.

Ο υψηλός συντελεστής Debye-Waller για την πρώτη στοιβάδα Pb-O στον κερουσίτη και υδροκερουσίτη αντικατοπτρίζουν την ακαταστασία (αναφορικά με τις αποστάσεις των ακτίνων των ατόμων) σε αυτές τις στοιβάδες, σύμφωνα με τα δεδομένα XRD των ενώσεων σε σχέση με τις θεωρητικές τιμές. Είναι γνωστό ότι ο κερουσίτης και ο υδροκερουσίτης είναι αλλοτροπικές μορφές σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση $P(CO_2)$, και η σταθερότητα του καθενός συνάδει με τον ολικό άνθρακα (CO_3^{2-}+ HCO_3^-) στο σύστημα καθώς και των ανθρακικών προς την ολική αναλογία άνθρακα (CO_3^{2-}/[CO_3^{2-}+HCO_3^{2-}]) [2.186, 2.69].



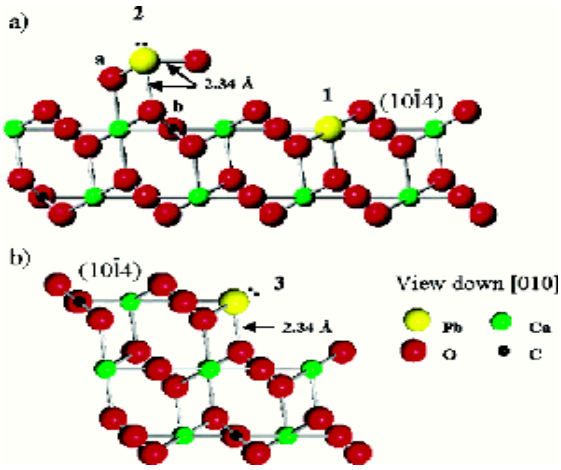
Εικόνα 2.18: Μακροσκοπικά δεδομένα από ICP-AES ανάλυση και οπτικές μετρήσεις (A, B), σχετικά με τη ρόφηση του Pb 1000 mg/L υδατικού διαλύματος από μεμονωμένους κρυστάλλους σχιστοποιημένης ασβεστιτικής επιφάνειας CAL και αραγωνιτικής επιφάνειας ARA, μεγέθους χιλιοστού σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση PCO_2. Παρουσιάζεται επισκόπηση διαφορετικών διαδικασιών ρόφησης, η οποία λαμβάνει παράλληλα με τη διαλυτοποίηση και την κρυσταλλική ανάπτυξη (πυρήνωση), (C)ως βάση για περαιτέρω συζήτηση [2.68]



Εικόνα 2.19: (a-c) Τα in-situ AFM αποτελέσματα δείχνουν τη δυναμική εξέλιξης στη μικρογραφία του {1.0. $\bar{1}$ .4} επιπέδου σχισμού της ασβεστιτικής επιφάνειας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με απιονισμένο νερό (a)και 1000 mg/L Pb υδατικό διάλυμα (b,c). (Scan area 5 x 5 μm^2). (d-f)in-situ AFM αποτελέσματα δείχνουν τον σχηματισμό ελλειψοειδούς πυρήνα ανθρακικού μολύβδου, 10-50 Å ύψος. (g, h) Ex-situ AFM (g),(h), SEM εικόνες ανθρακικού μολύβδου αναπτυγμένες στην επιφάνεια του ασβεστιτικού κρυστάλλου CAL. (i)Εικόνα SEM από την επιφάνεια παραπλήσιου CAL κρυστάλλου εκτεθειμένου σε 1000 mg/L Pb για 1 μήνα [2.68]

Τα αποτελέσματα EXAFS δείχνουν ότι ο Pb καταλαμβάνει θέσεις παρόμοιες με του Ca. Η απόσταση Pb-Ca στο δείγμα επικάθησής είναι 4.09 Å όμοιο με αυτό του Ca-Ca στον ασβεστίτη 4,05 Å που σημαίνει ότι ο Pb έχει παρόμοια συναρμογή. Η Εικόνα 2.20 δείχνει πιθανές θέσεις ρόφησης σε συγκεκριμένη τοπογραφία της επιφάνειας του ασβεστίτη για παράδειγμα στο επίπεδο (10$\bar{1}$4) ***θέση1,*** ή στο (10$\bar{1}$4) επιφανειακές αναβαθμίδες ***θέση2,*** ή σε γωνίες σκαλοπατιών ***θέση3***.

Συγκεκριμένα:



Εικόνα 2.20: Πιθανή χωροδιάταξη των συμπλόκων του Pb στην επιφάνεια του ασβεστίτη για (a) προσρόφηση στην (10$\bar{1}$4) αναβαθμίδα και (b) προσρόφηση στην [4$\bar{1}$41] γωνίες σκαλοπατιών [2.69]

Στη σύνδεση Pb στο πεζούλι ή αναβαθμίδα στο (10$\bar{1}$4) το πιο σταθερό στην επιφάνεια του ασβεστίτη, υπάρχουν δύο πιθανές γεωμετρίες ρόφησης η τριγωνική και η τετράγωνη πυραμίδα. Η ρόφηση στην τετράγωνη πυραμίδα λειτουργεί όμοια με την ρόφηση στην τρίγωνη πυραμίδα. Στη ***θέση1*** ο Pb συνδέεται με ένα άτομο O (***atom_a***) το οποίο συνδέεται με ένα άτομο Ca της επιφάνειας και σχηματίζει δεύτερο δεσμό με άτομο O της επιφάνειας (***atoma_b***). Ουσιαστικά, καταλαμβάνει

την ίδια θέση με ένα άτομο Ca σε επέκταση της δομής πάνω από την επιφάνεια ***θέση2*** όπου η απόσταση μεταξύ των ατόμων είναι 2,34 Å όπως ακριβώς στη περίπτωση του ασβεστίτη, θεωρώντας μεγαλύτερη ευκαμψία στην απόσταση των δεσμών του O πάνω από τη επιφάνεια (***atom_a***).

Γενικά για τη ρόφηση του Pb σε αναβαθμίδα ο διαχωρισμός O-O επιβάλλουν υψηλού βαθμού παραμόρφωση για τη δημιουργία συμπλόκου στη επιφάνεια ώστε να επιτευχθούν αποστάσεις Pb-Ca όπως αυτές που παρατηρήθηκαν στα δείγματα ρόφησης.

Στη περίπτωση ρόφησης του Pb στην άκρη της αναβαθμίδας ***θέση3*** τα άτομα του οξυγόνου έχουν μεγαλύτερους βαθμούς ελευθερίας έχοντας ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ελαστικότητα στους δεσμούς O-O και στις γωνίες δεσμών. Έτσι, κυρίως η ρόφηση του Pb βάση των ανωτέρω πρυτανεύει στην γωνία ή άκρη της αναβαθμίδας.

Ο σχηματισμός ενός μη οκτάεδρου συμπλόκου στην επιφάνεια σε χαμηλές συγκεντρώσεις Pb εντέλει έχει επιπτώσεις στη ενσωμάτωση του μετάλλου κατά τη κρυσταλλική ανάπτυξη του ασβεστίτη.

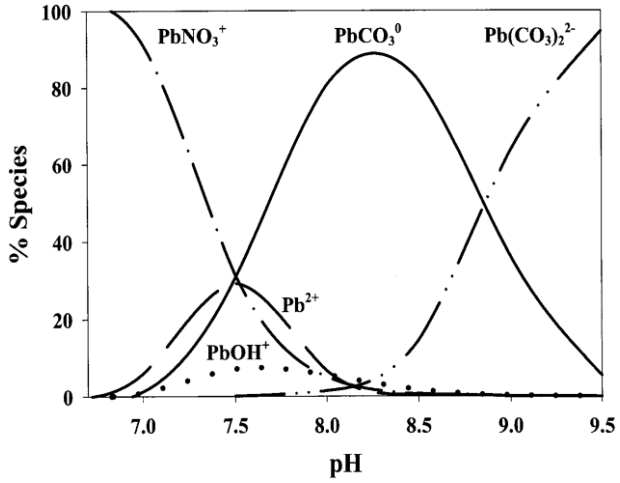
Ο Zn και ο Cu παρατηρήθηκε να σχηματίζουν επιλεκτική ενσωμάτωση στο σκαλοπάτι $(\bar{4}41)_+$ του επίπεδου $(10\bar{1}4)$ του κρυστάλλου του ασβεστίτη [2.69]), ενώ μέταλλα όπως το Co(II) και το Mn(II), τα οποία σχηματίζουν οκτάεδρα σύμπλοκα στην επιφάνεια, επιλεκτικά ενσωματώνονται στα σκαλοπάτια κατεύθυνσης $(\bar{4}41)_-$ Η σχέση μεταξύ επιφανειακών συμπλόκων, γεωμετρίας και τρόπου ένταξης παρέχει πληροφορίες για τον χαρακτήρα του Pb κάτω από παρεμφερείς συνθήκες. Συνεπώς, υπάρχει πιθανότητα ότι ο Pb, με τον σχηματισμό μη οκταεδρικού συμπλόκου κατά την προσρόφηση, όντως να ενσωματώνεται στα σκαλοπάτια κατεύθυνσης $(\bar{4}41)_+$. Κατιόντα (π.χ. Sr^{2+}, Pb^{2+}) και ανιόντα (π.χ. SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}) που είναι μεγαλύτερα από τα αντικαθιστάμενα ιόντα ($^{[6]}Ca^{2+}$,CO_3^{2-}) συνεργάζονται στις μεγάλες πλευρές (*positive steps*), ενώ κατιόντα μικρότερα όπως (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}) συνεργάζονται στις μικρές πλευρές (*negative steps*) [2.68].

Είναι καλά επικυρωμένο ότι η ανάπτυξη και η μείωση των $(\bar{4}41)_-$ (αμβλύνουσα) γωνία σκαλοπατιού είναι ο ρυθμός κατά τη διάρκεια ανάπτυξης και διαλυτοποίησης του ασβεστίτη [2.187]. Έτσι, η προσρόφηση των ιόντων σε αυτές τις πλευρές μπορεί να είναι σημαντική στον έλεγχο ανάπτυξης του ασβεστίτη η οποία υπό όρους μπορεί να επηρεάσει την δραστικότητα διατήρησης τους σε μεγάλο όγκο του ορυκτού. Συνοπτικά, τα σπεκτροσκοπικά δεδομένα φανερώνουν τον σχηματισμό συμπλόκου του Pb(II) στην εσωτερική σφαίρα του ασβεστίτη. Ο προσροφούμενος Pb σε ποικιλία υποστρωμάτων έχει γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής πυραμίδας [2.177, 2.178, 2.182, 2.183, 2.185, 2.187, 2.181, 2.188], ή τετράγωνης πυραμίδας [2.184]. Με την αύξηση της ρόφησης τα σύμπλοκα διατηρούν μονομοριακή συναρμογή με επικάθησή της φάσης του κερουσίτη ή υδορκερουσίτη [2.69].

Οι αρχικοί γρήγοροι ρυθμοί εκρόφησης είναι σημαντικά πιο μικροί από αυτούς της προσρόφησης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί σε περίοδο μερικών ωρών ενώ η προσρόφηση εμφανίζεται να ολοκληρώνεται σε κάτω από ένα λεπτό. Αυτό υποδεικνύει ότι η ενέργεια της εκρόφησης είναι μεγαλύτερη αυτής της ρόφησης. Οι μικρότεροι ρυθμοί εκρόφησης σε σχέση με αυτούς της προσρόφησης οφείλεται σε

διαφορετικούς παράγοντες. Ανακατανομή του ροφούμενου Pb με τον χρόνο εξαρτάται από τους δεσμούς οι οποίοι μπορεί να είναι λιγότερο ισχυροί από αυτούς που σχηματίστηκαν αρχικά: μόνο-έως πολύ σχιδής επιφανειακός υποκαταστάτης ή αλλαγές στο περιβάλλον συναρμογής μπορεί να παράγει τη χρονική διαφορά που παρατηρήθηκε. Διαφορές στη πυκνότητα της Pb-επιφάνειας κατά τη ρόφηση μπορεί να παίξει ρόλο στους ρυθμούς της εκρόφησης. Έτσι υψηλότερη επιφανειακή κάλυψη του Pb εμφανίζεται να έχει χαμηλότερους ρυθμούς εκρόφησης. Η συνολική εικόνα της εκρόφησης δείχνει ότι ο Pb είναι κυρίως αναστρέψιμα δεσμευμένος στην επιφάνεια μέσω του μηχανισμού της συνεπικάθησής.

Οι Zachara et al., [2.51], παρατήρησαν παρά την υψηλή εκρόφηση, περίπου 20% των ροφούμενων Zn, Co, και Ni είναι μη αναστρέψιμα δεσμευμένα στον ασβεστίτη [2.70].



Εικόνα 2.21: Συμπλοκοποίηση του Pb(II) συναρτήσει του pH σε 10^{-6} M Pb, $PCO_2 = 10^{-3.5}$ atm και 0.15 M ηλεκτρολύτη $NaNO_3$ σε ισορροπία με τον ασβεστίτη [2.70]

2.10 Χρώμιο

2.10.1 Γενικά

Το Cr βρίσκεται στη φύση σε πετρώματα στο έδαφος, σε φυτά, ζώα, ηφαιστειακή σκόνη και σε αέρια [2.195]). Βρίσκεται ως τρισθενές (III) και εξασθενές (VI). Χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή ανοξείδωτων χαλύβων και σε επιχρωμιώσεις, εξάγεται δε συνήθως από τον χρωμίτη (FeO, Cr_2O_3) [2.5].

Το στοιχειακό Cr(0) δεν υπάρχει στη φύση. Το Cr(III) και Cr(VI) χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ατσαλιού και άλλων κραμάτων, σε τούβλα, βαφικές ύλες, χρωστικές ουσίες, επιμεταλλώσεις επεξεργασία δερμάτων, συντήρηση ξύλου [2.196, 2.195]. Εισέρχεται στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος κυρίως ως Cr(III) και Cr(VI) ως αποτέλεσμα φυσικών κα ανθρωπογενών διαδικασιών.

Οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης με Cr, και επιμετάλλωση με ηλεκτρόλυση είναι οι υψηλότερες πηγές εκπομπής Cr(VI) ή εξασθενούς χρωμίου, άκρως τοξικού και αιτία καρκίνου. Οι περισσότερες βιομηχανίες επιχρωμίωσης χρησιμοποιούν λουτρά οξικού Cr(VI) (CrO_3 or H_2CrO_4) ώστε να κάνουν τα προϊόντα τους λαμπερά ελκυστικά ανθεκτικά και αδιάβροχα. Εξαιτίας των πολλαπλών εφαρμογών τους οι επιχρωμιώσεις έγιναν εμπορικές από το 1920 [2.197].

Εξαιτίας των αυστηρών ρυθμιστικών μέτρων πολλές βιομηχανίες στην Αμερική προσανατολίζονται «πράσινα» λιγοστεύοντας τα απόβλητα τους και υιοθετώντας αποδεκτές και εφικτά οικονομικές εναλλακτικές μεθόδους επιμετάλλωσης.

2.10.2 Επιπτώσεις στην υγεία

Η φύση των επιπτώσεων στον τομέα της υγείας καθορίζεται κυρίως από την οξειδωτική κατάσταση του χρωμίου. Το τρισθενές χρώμιο κυρίως έχει χαμηλή τοξικότητα και είναι μικρότερης ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία σε σχέση με το εξασθενές χρώμιο.

Η έκθεση στο χρώμιο (III) σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί αλλεργίες, παρόλα αυτά αποτελεί σημαντικό στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Πολλοί άνθρωποι εκτίθενται σε μικρές ποσότητες χρωμίου (III) στο φαγητό τους στα πλαίσια της υγιεινής διατροφής καθότι είναι απαραίτητο για μεταβολισμό από την ζάχαρη. Η έλλειψη στο χρώμιο (III) προκαλεί υψηλά επίπεδα λίπους στο αίμα, υψηλά επίπεδα χοληστερόλης, καθώς επίσης συμπτώματα διαβήτη, στέρησης γλυκόζης, όπως αϋπνία, εξασθένιση, κατάθλιψη, σύγχυση, έλλειψη βάρους, δίψα, πείνα και διούρηση [2.198]. Ημερήσια πρόσληψη 50-200μg χρωμίου ενδείκνυται για τους ενήλικες [2.195].

Υψηλής ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία είναι οι εκπομπές χρωμίου (VI) σε περιπτώσεις οξικών και χρωμικών ενώσεων [2.195, 2.199]. Το Cr(VI) είναι εξαιρετικά διαλυτό και υψηλά τοξικό στα υδατικά συστήματα. Η εκφόρτηση ιόντων Cr(VI) στα επιφανειακά ύδατα κυμαίνεται κάτω από 0,05 mg/L ενώ η συνολική συγκέντρωση Cr(VI) και Cr(III) είναι λιγότερο από 2 mg/L [2.205, 2.206].

Εισπνοή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις στον αέρα προκαλεί ρινικό ερεθισμό, ερεθισμό στους πνεύμονες, στο στομάχι, στο έντερο, καθώς και νευρολογικές παθήσεις. Πλήττεται κυρίως η αναπνευστική οδός κατά την έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου(VI). Άμεση επαφή με το δέρμα προκαλεί κάψιμο και πληγές [2.196]. Η υψηλή κατάποση μεγάλης ποσότητας εξασθενούς χρωμίου καταστρέφει τα κύτταρα του νεφρού προκαλώντας νέκρωση του [2.200, 2.201]. Παραπλήσιες έρευνες από τον Kaufman et al., [2.202], αποκάλυψαν πως υψηλή κατάποση του εξασθενούς χρωμίου προκαλεί νέκρωση του ύπατος.

Σύμφωνα με τους Cohen et al., [2.203], το εξασθενές χρώμιο καταστρέφει το γενετικό υλικό όπως χρωμοσώματα και DNA. Κίνδυνος καρκίνου των πνευμόνων ακολουθεί λόγω της υψηλής διάρκειας έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο [2.204].

Σύμφωνα με τους κανονισμούς της EPA (Environmental Protection Agency) το χρώμιο και τα στοιχεία του, έχουν μέγιστο όριο ρύπανσης στο πόσιμο νερό 50 μg/L [2.196]. Ο OSHA (Occupational Safety and Health Administration) θέτει ως όριο για έκθεση σε 8ώρη εργασία/ημέρα, 40 ώρη εργασία/εβδομάδα τα 500 μg/m^3 για τον αέρα, για διαλυτό σε νερό χρώμιο(III) ή άλατα χρωμίου(II) και 1000 μg/m^3 για το μεταλλικό χρώμιο και αδιάλυτα άλατα. Το χρωμικό οξύ και τα στοιχεία του χρωμίου (VI) από την άλλη δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 100 μg/m^3 για οποιαδήποτε χρονικό διάστημα [2.207]. Το NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) συστήνει ότι η έκθεση στο χρώμιο(0), χρώμιο(II), και χρώμιο(III) δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 500 μg/m^3 για 10 ώρη εργασία/ημέρα, και 40 ώρη εργασία/εβδομάδα. Το NIOSH κρίνει όλα τα στοιχεία του χρωμίου(VI) ως πιθανές καρκινογόνες ουσίες

και συνιστά όριο έκθεσης 1 μg/m^3 για 10 ώρη εργασία/ημέρα και 40 ώρη εργασία/εβδομάδα [2.205]. Το ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) προτείνει ότι ο μέσος χρόνος έκθεσης συγκέντρωσης για το χρώμιο και ενώσεις του χρωμίου δεν θα ξεπερνά τα 0.05 mg/m^3 στο χώρο εργασίας [2.196]. Οι συγκεντρώσεις του TWA λαμβάνεται ώστε να αποφευχθεί το ρίσκο καρκίνου από συγκεκριμένα αδιάλυτα στοιχεία χρωμίου. Επίσης συνιστάται ότι οι συγκεντρώσεις στον αέρα του χώρου εργασίας δεν θα πρέπει να ξεπερνούν τα 0,5mg/m^3 για το Cr και ενώσεις του Cr(III), 0,05mg/m^3 για διαλυτά στο νερό άλατα του Cr(VI), 0,01mg/m^3 για αδιάλυτα στοιχεία Cr(VI), και 0,05mg/m^3 για μεταλλεύματα χρωμίτη [2.27].

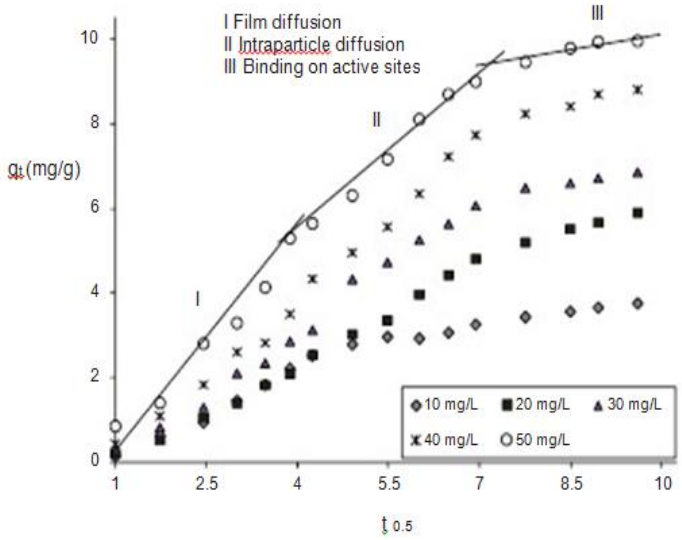
2.10.3 Αντιδράσεις με την επιφάνεια του ασβεστίτη

Από τα πειραματικά αποτελέσματα η προσροφητική ικανότητα q (mg/g), φθίνει και φθάνει την ισορροπία με τον χρόνο. Αυτό οφείλεται στην φυσική αντίσταση της επιφάνειας σύμφωνα με τους B.H. Hameed και M.I. El-Khaiary, [2.208]. Ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την χημική ισορροπία οφείλεται στο ότι η προσρόφηση συμβαίνει μέσω διάχυσης η οποία ελέγχεται από την φυσική ρόφηση [2.209]. Σύμφωνα με τους B. Ahmad et al., [2.71], βρέθηκε ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Cr(VI), υπήρξε σχετικά γρήγορος τις πρώτες 30 h στο υψίπεδο του σκαλοπατιού. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα η προσρόφηση συνέχισε σε αργό ρυθμό.

Η προσρόφηση υπήρξε αρκετά γρήγορη στις χαμηλές συγκεντρώσεις, από την άλλη όμως, φαίνεται ότι η προσρόφηση είναι αργή σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10mg/L κυρίως στο χρονικό διάστημα 20-60 h λόγω της αργής διάχυσης σε συγκεκριμένες περιοχές πόρων. Η έλλειψη γραμμικότητας μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI) και του ρυθμού σταθερότητας δηλώνει ότι ο μηχανισμός της ιοντοεναλλαγής, συμπλοκοποίησης και πρόσρόφησης συνδέονται με τις διαδικασίες ρόφησης.

Πειραματικά η εκρόφηση του Cr(VI) βρέθηκε χαμηλή. Τα ιόντα χρωμίου που αφέθηκαν αμετάκλητα συνδεδεμένα στις περιοχές του δολομίτη θα μπορούσαν να θεωρηθούν υπεύθυνα για το χαμηλό ποσοστό εκρόφησης. Η παρουσία του χρωμίου στο διάλυμα εκρόφησης έδειξε την παρουσία ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ Cr(VI) και του δολομίτη.

Η προσρόφηση από την υδατική φάση στη στερεά, είναι μια πολύπλοκη διαδικασία η οποία κυρίως περιλαμβάνει τρία στάδια: διάχυση (bulk diffusion), η οποία γίνεται με την κίνηση των ιόντων των μετάλλων από την υδατική φάση μέσω του οριακού στρώματος φίλμ, εν συνεχεία διάχυση μέσω των πόρων και τέλος προσρόφηση στη στερεή επιφάνεια σε ενεργές περιοχές. Το τρίτο στάδιο θεωρείται να είναι πολύ γρήγορο και για αυτό δεν λαμβάνεται υπόψη στον ρυθμό προσρόφησης, ο οποίος ελέγχεται κυρίως από την διάχυση στο φιλμ της επιφάνειας και εν συνεχεία από τη διάχυση στους πόρους της επιφάνειας.



Εικόνα 2.22: Διάγραμμα εσωτερικής διάχυσης πόρων στην επιφάνεια δολομίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) [2.71]

Οι εξισώσεις κινητικής προτάθηκαν από τον Lagergren για να περιγράψουν την προσρόφηση ενός ροφητή σε διάλυμα:

Το μοντέλο pseudo first-order περιγράφεται από την εξίσωση:

$q=q_e(1-e^{-K_1 t})$ **(2.23)**

Όπου, k_1 (1/h) είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της pseudo first-order.

Το μοντέλο κινητικής pseudo second-order περιγράφεται από την εξίσωση:

$q=\frac{qe^2 k_2 t}{1+qek_2 t}$ **(2.24)**

Όπου, k_2 (g/mg h) είναι ο ρυθμός προσρόφησης της pseudo second order.

Η εσωτερική διάχυση στο πλέγμα, συχνά ελέγχει τον ρυθμό δημιουργίας του σκαλοπατιού. Για να καθοριστούν οι πιθανοί μηχανισμοί και η επίδραση του ρυθμού ανάπτυξης σκαλοπατιών χρησιμοποιήθηκε το **μοντέλο του Weber** εσωτερικής διάχυσης και το **μοντέλο του Boyd**.

Μοντέλο του Weber: Περιγράφεται από την εξίσωση:$q=k_{diff}t^{0,5}$ όπου το k_{diff} (mg/g min 0.5) είναι η σταθερά που εκφράζει τον ρυθμό διάχυσης εσωτερικά.

Μοντέλο του Boyd: Παρέχει πληροφορίες σχετικά με το αν ο ρυθμός ανάπτυξης των σκαλοπατιών προέρχεται από διάχυση στο λεπτό επιφανειακό στρώμα φιλμ, ή διάχυση στο εσωτερικό των πόρων, το οποίο περιγράφεται από την εξίσωση:

$$F=\frac{qt}{qe}=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-n^2B_t) \qquad \textbf{(2.25)}$$

Όπου, F είναι η οριακή επίτευξη ισορροπίας, σε μεταβλητούς χρόνους t, και B_t είναι η μαθηματική συνάρτηση η οποία μπορεί να επαναπροσδιορίζεται και απλουστεύεται ως εξής:

$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F)$ **(2.26)**

Η τιμή B_t υπολογίζεται για κάθε τιμή qt και αναπαρίσταται σε σχέση με τον χρόνο t. Από τη γραφική παράσταση μπορεί να ανακαλυφθεί εάν η εσωτερική διάχυση ή η εξωτερική μεταφορά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης.

Πειραματικά οι τιμές κινητικής K_1 και K_2 είναι πολύ κοντά στα δύο μοντέλα. Σύμφωνα με τους B.H. Hameed και M.I. El-Khaiary, [2.71], υψηλό K_1 υποδηλώνει ότι η προσρόφηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις θα απαιτεί λιγότερο χρόνο ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένη κλασματική πρόσληψη. Βρέθηκε πειραματικά ότι η K_2 σταθερά και η χωρητικότητα ρόφησης στην ισορροπία qe, στο μοντέλο δεύτερης τάξηςμειώνεται βαθμιαία με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cr(VI), αυτό μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό των ιόντων του Cr(VI) για τις ενεργές περιοχές της ροφητικής επιφάνειας.

Οι Hameed και El-Khaiary πρότειναν ότι δεν υπάρχει σχέση ανάμεσα στις μεταβλητές ρόφησης και περιγραφής της διαδικασίας με το ένα ή άλλο μοντέλο. Οι Khezami και Capart προτείνουν ότι η διαδικασία κινητικής έχει να κάνει με τις ιδιότητες του ροφητή. Επίσης οι ίδιοι προτείνουν ότι τα μοντέλα θα έπρεπε να θεωρούνται ως εμπειρικές εξισώσεις, όπου δεν προβάλλουν την ακριβή εικόνα της φυσικής ή χημικής διαδικασίας ρόφησης.

Πειραματικά η ρόφηση σε διάφορες θερμοκρασίες περιγράφεται καλύτερα από την Freundlich. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση του Cr(VI), μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, κάτι που υποδηλώνει ότι η ρόφηση είναι εξώθερμη.

Όσο αφορά τον προσδιορισμό της ενέργειας προσρόφησης τα δεδομένα στην ισορροπία αναλύθηκαν με την εξίσωση Dubinin–Radushkevich η οποία εκφράζεται από τον τύπο:

$$qe = qs\exp(-K_{DR}\varepsilon^2), \qquad \textbf{(2.27)}$$

όπου η παράμετρος ε μπορεί να βρεθεί από την εξίσωση:

$$\varepsilon = RT\ln\left[1 + \frac{1}{C_e}\right] \qquad \textbf{(2.28)}$$

όπου, ε είναι το δυναμικό Polanyi, q_s η μονομοριακή χωρητικότητα (mg/g), K_{DR} σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης (mol^2/K^2), R, είναι η σταθερά των αερίων (8.314 J/molK) και T, η θερμοκρασία προσρόφησης. Η τιμή K_{DR} καθορίζει τον τύπο της προσρόφησης. Τυπικά η τιμή K_{DR} για το μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής κυμαίνεται μεταξύ 8 και 16 KJ/mol, προτείνοντας φυσική ρόφηση.

Σύμφωνα με τον H. Yuh-Shan, η πραγματική θεώρηση της θερμοδυναμικής επιβεβαίωσε ότι σε ένα απομονωμένο σύστημα όπου η ενέργεια δεν μπορεί να χαθεί ή να κερδηθεί, η μεταβολή της εντροπίας είναι η κινητήριος δύναμη. Η θερμότητα προσρόφησης των ροφητών, ΔH^o (KJ/mol) και η εντροπία ΔS^o (KJ/mol K) στη διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να υπολογιστεί αν προσαρμόσουμε τη σταθερά Langmuir KL στην εξίσωση Van Hoff:

$$\Delta G^0 = -RT\ln(55.5)KL \qquad \textbf{(2.29)}$$

Όπου R είναι η σταθερά αερίων (8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$) και T είναι η θερμοκρασία.

Η σχέση ανάμεσα σε ΔG^0,ΔH^0 και ΔS^o εκφράζεται στη παρακάτω εξίσωση:

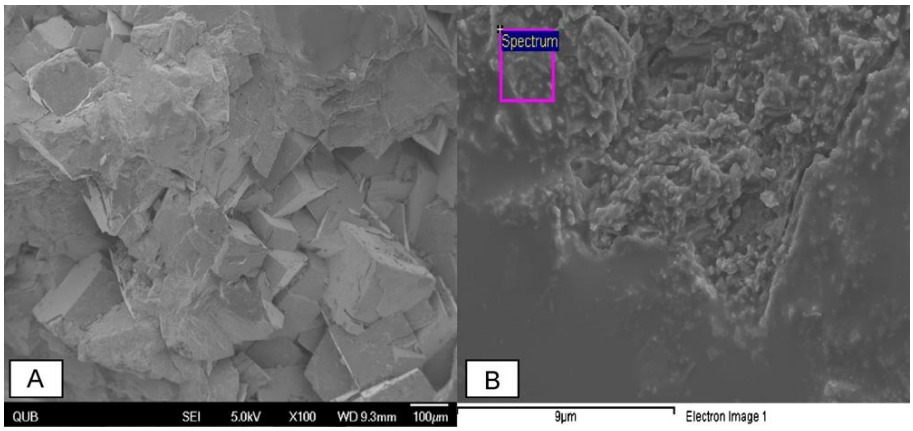
$$\Delta G^0=\Delta H^0-T\Delta S^0 \qquad \textbf{(2.30)}$$

Με τον προσδιορισμό των ΔH^0 και ΔS^o η πιο πάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\text{Ln KL}=\frac{\Delta S^o}{R}-\frac{\Delta H^o}{RT} \qquad \textbf{(2.31)}$$

Πειραματικά η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^o, βρέθηκε αρνητική κάτι που υποδηλώνει ότι η διαδικασία είναι αυθόρμητη.

Το εύρος συγκεντρώσεων του Cr(VI) ποικίλει από μερικά ppb σε εκατοντάδες ppm και εμφανίζεται συχνά στην φύση όξινο (pH<4).Σε χαμηλά pH οι όξυ-ανιοντικές ενώσεις του κυριαρχούν. Γενικά παρατηρήθηκε ότι όσο πιο όξινο είναι το διάλυμα τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό της προσρόφησης στη ροφητική επιφάνεια.



Εικόνα 2.23:SEM μικρογραφία (A)δολομίτη και (B)EDX-analysis του δολομίτη με το Cr(VI) [2.71]

Σε χαμηλά pH (pH <4) η επιφάνεια περιβάλλεται από ιόντα H^+ ώστε τα υδροξύλια να πρωτονιώνονται και η επιφάνεια να φορτίζεται θετικά και να έλκει ηλεκτροστατικά τα αρνητικά ιόντα Cr(VI).

Ο δολομίτης έχει τραχιά επιφάνεια και κυρίως κυριαρχείται από $MgCO_3$ και $CaCO_3$, αυτό αυξάνει τη πιθανότητα ελκτικής δύναμης του στερεού στα ιόντα Cr(VI), αποτέλεσμα χημειορρόφησης. Η προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια του δολομίτη ενθαρρύνεται ως $Ca(CrO_4)$ και $Mg(CrO_4)$, σε μειωμένες τιμές pH .

Η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης από 100 σε 200rpm είναι μια παράμετρος η οποία αυξάνει το ποσό προσρόφησης του Cr(VI) μεταξύ 10,05-10,67 mg/g, λόγω της μείωσης της αντίστασης στο φίλμ της επιφάνειας.

Η σχετικά χαμηλή εκρόφηση του Cr(VI) σε υψηλά pH μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του δολομίτη σε pH μεταξύ 8-12. Έτσι η χωρητικότητα προσρόφησης μειώνεται εξαιτίας της απόθεσης μεταξύ των αρνητικά ιόντων χρωμίου και των OH^-. Τα αποτελέσματα στηρίζονται στη μέτρηση του point of zero charge (PZC) του δολομίτη, το οποίο ήταν 8.55.Αξίζει να σημειωθεί ότι το pH του διαλύματος αυξάνει με την προσρόφηση του Cr(VI) λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των HCO_3^-.Σε pH 2 τα ιόντα HCO_3^- αποσυντίθενται από την επιφάνεια

του δολομίτη αυξάνοντας το αρνητικό φορτίο και το pH του διαλύματος. Η χαμηλή εκρόφηση του Cr(VI) μπορεί να οφείλεται στις υψηλά αλκαλικές ιδιότητες και στην υδρόλυση του HCO_3^- [2.71].

2.11 Προσρόφηση σε ασβεστόλιθο και δολομίτη

Καθώς τα οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά του δολομίτη οι διαφορές ανάμεσα στην ροφητική τους ικανότητα σχετίζεται από την «σχέση» του μετάλλου με την επιφάνεια του ροφητή. Η θεωρητική προσέγγιση της ρόφησης του μετάλλου στην επιφάνεια είναι σύνθετη. Παρόλα αυτά η παρακάτω γενίκευση μπορεί να θεωρηθεί οδηγός για την πρόγνωση της ροφητικής διαδικασίας στην επιφάνεια του δολομίτη: α) η ιοντική ακτίνα του κατιόντος του μετάλλου, όταν είναι κοντά στην ιοντική ακτίνα του Ca και του Mg η προσρόφηση είναι ισχυρή. β) η διαλυτότητα των ανθρακικών συμπλόκων που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια μετά τη ρόφηση όταν σχηματίζουν λιγότερο διαλυτά σύμπλοκα ροφώνται περισσότερο στην ανθρακική επιφάνεια σε σχέση με αυτά που είναι περισσότερο διαλυτά.

Η ρόφηση στην επιφάνεια του δολομίτη περιγράφεται σε δύο μοριακούς μηχανισμούς:i) ιοντοεναλλαγή στην ενδιάμεση στοιβάδα και ii) ειδική προσρόφηση η οποία εξαρτάται από την επιφανειακή συμπλοκοποίηση. Τα ιόντα υδρογόνου επηρεάζουν την συμπλοκοποίηση λόγω του ότι συναγωνίζονται με τα μέταλλα για τις ενεργές περιοχές της επιφάνειας. Είναι γνωστό ότι η προσρόφηση των ιόντων βαρέων μετάλλων από φυσικούς ροφητές εξαρτάται από την τιμή του pH η οποία επηρεάζει τις αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής και συμπλοκοποίησης ως φαινόμενο φυσικής ρόφησης. Σύμφωνα με τους A. Godelitsas et al., [2.72], η επιφάνεια ενός τυπικού δολομιτικού μαρμάρου (Θάσος), έδειξε σημαντική απομάκρυνση στο U από το υδατικό μέσο κυρίως λόγω της επιφανειακής επικάθησής του άμορφου UO_2^- δημιουργώντας μια σχετικά λεπτή επίστρωση μεγέθους μικρόμετρου στο ανθρακικό υπόστρωμα. Η αντίδραση με το Th οδήγησε στον σχηματισμό ενός άμορφου στρώματος Th-υδροξειδίου, παραπλήσιου λεπτού επιστρώματος σε σημαντικά χαμηλότερη στοιχειακή ατομική αναλογία. Ομοίως μελετήθηκε η αντίδραση του ανωτέρου υποστρώματος με υδατικά διαλύματα των κατιόντων: Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} και Cr^{3+}. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική ρόφηση του Cd^{2+} και Co^{2+} στο διαλυτοποιημένο ανθρακικό υπόβαθρο, ενώ υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, η αντίδραση με τον Pb^{2+} και το Cr^{3+} είναι περισσότερο έντονη οδηγώντας σε εκτεταμένη υπέρ-ανάπτυξη του κρυσταλλικού ανθρακικού υποβάρθου με Pb^{2+} και μεγάλη επιφανειακή επικάθησή του άμορφου υδρόξυ/όξυ-υδροξειδίου του Cr^{3+} [2.73]. Οι PoKrovsky et al., [2.216], έδεικαν πειραματικά ότι το $pH_{(ZPC)}$ του δολομίτη είναι γύρω στο 8, με αποτέλεσμα η επιφάνεια φορτίζεται θετικά όταν pH<7 ή 8 κοντά στο PZC, και αρνητικά όταν το pH>8 .

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των E. Pehlivan et al., [2.74], ο δολομίτης εμφανίζει καλή ικανότητα και αποδοτικότητα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υδατικά μέσα. Συγκρίνοντας την προσρόφηση σε διάφορα pH φάνηκε ότι τα κατιόντα υδρολύονται σε pH μεγαλύτερα του 6 και έχουν χαμηλή διαλυτότητα πέραν του 6 ενώ η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται γύρω στο pH= 5,0. Σε pH μεταξύ 2,0 και 3,0 η προσρόφηση των μετάλλων υπήρξε αμελητέα. Η προσρόφηση περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμο Langmuir.

Οι M. Hong et al., [2.83], αναφέρουν ότι η παρουσία φάσεων του Mg στο πλέγμα του $CaCO_3$, αποδίδει τρεις τύπους αποτελεσμάτων ορυκτογένεσης. Εν πρώτοις, πολλές μελέτες έδειξαν ότι το Mg μειώνει την θερμοδυναμική σταθερότητα του ασβεστίτη. Η μείωση αυτή πιστεύεται ότι προκαλείται από την παραμόρφωση του πλέγματος της δομής του ασβεστίτη λόγω της διαφοράς μεγέθους μεταξύ του Ca^{2+} (r = 1,14 Å) και του Mg^{2+} (r = 0,86 Å). Μετρήσεις στον ρυθμό ανάπτυξης του ασβεστιτικού επιπέδου κατά την παρουσία Mg έδειξαν ότι η συμμετοχή Mg ως πρόσμειξη αυξάνει τοπικά την διαλυτότητα στις συστροφές. Δευτερευόντως, πληθώρα πειραματικών μελετών απέδειξαν σημαντική επιβράδυνση στην κινητική ανάπτυξης του $CaCO_3$ λόγω των ιόντων του Mg. Συγκρινόμενο με το Ca^2, το Mg^{2+} είναι 24,56% μικρότερο, οδηγώντας σε 1,76 φορές υψηλότερη πυκνότητα φορτίου και κατά συνέπεια σε ισχυρή ενυδάτωση. Η παρουσία ενός τόσο ισχυρά ενυδατωμένου κελιού θεωρείται ότι αυξάνει το φράγμα κινητικής για την πυρήνωση και ανάπτυξη του ασβεστίτη, όταν το μαγνήσιο προσροφάται στις επιφάνειες των ορυκτών. Η τρίτη ευρέως αναφερόμενη επίδραση του μαγνησίου είναι η μετατροπή στη μορφολογία ανάπτυξης του ασβεστίτη. Προγενέστερες παρατηρήσεις εστίασαν κυρίως στην πιο στρογγυλευμένη ρομβοεδρική εμφάνιση των κρυστάλλων του ασβεστίτη παρουσία του Mg. Οι Given και Wilkinson, υπέθεσαν ότι η μορφολογική αλλαγή οφείλεται κυρίως στον ρυθμό τροφοδότησης των ανθρακικών ιόντων αντί της επίδρασης του Mg. Μεταγενέστερες μελέτες χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές παρατήρησης της επιφάνειας αποκάλυψαν μια άνιση κατανομή του Mg στην ασβεστιτική επιφάνεια με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις, στα $(\bar{4}41)$- γειτονικά επίπεδα [2.83].

Σύμφωνα με την θεωρία της ηλεκτραρνητικότητας, τα μέταλλα με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα προσροφώνται πιο εύκολα (McBride, 1994). Έτσι ο Zn(II) εμφανίζει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τον Pb. Επιπλέον, η θεωρία προσρόφησης σε στερεές επιφάνειες προτείνει, ότι τα μέταλλα με μεγάλες σταθερές υδρόλυσης έχουν αυξημένη προσροφητική ικανότητα (McBride, 1994).

Μακροσκοπικές μελέτες ρόφησης έδειξαν, ότι η προσροφητικότητα του Pb ήταν ανεξάρτητη στην περιοχή pH 5–7, ενώ η ρόφηση σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης για πάνω από δύο βδομάδες χωρίς να παρατηρούνται ογκώδεις φάσεις επικάθησής έδειξαν συνεχή πρόσληψη του Pb στον δολομίτη. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην διάχυση του Pb στους μικροπόρους του δολομίτη κατά την μείωση της κοκκομετρίας. Η κανονικοποίηση φάσματος XANES για υπέρκορα συστήματα σε Pb, έδειξαν ανθρακικές φάσεις του $Pb_4(OH)_4^{4+}$ δείχνοντας ότι ο Pb κυρίως συνεργάζεται με τον δολομίτη σχηματίζοντας σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα. Οι Wang και Xu's υπολόγισαν τον συντελεστή κατανομής για την ρόφηση του Pb στον ασβεστίτη ($\log_{Kd}$ = 2,5) και στον μαγνησίτη ($\log_{Kd}$ = 4,26) [2.218].

Η προσρόφηση σε ασβεστολιθικά πετρώματα από μονομεταλλικά διαλύματα έχουν μελετηθεί με ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Η προσρόφηση του Cd και Pb σε ασβεστιτικά εδάφη υπό ασυνεχείς συνθήκες [2.86], τα Cd, Cr, Cu, Pb στον ασβεστόλιθο εντός ρευστοποιημένης κλίνης [2.88, 2.89], σταθεροποίηση σε ασβεστόλιθο των Cd, Cu, Pb, Zn από ρυπασμένα αστικά εδάφη [2.87], καθώς και σε όξινα εδάφη, σε δολομιτικά παραπροϊόντα [2.90], προσρόφηση των Cd, Cu, Pb, Zn σε ασβεστόλιθο με προσμίξεις πυριτίου, οξειδίων του σιδήρου/αλουμινίου και

αργιλικά [2.91]. Το Ni και ο Zn σε ασβεστόλιθο [2.92], προσρόφηση του Pb σε απόβλητα μαρμάρου [2.93], προσρόφηση και χημική επικάθησή των Pb και Zn σε ασβεστόλιθο [2.94], προσρόφηση Ni και σε θερμικά ενεργοποιημένο δολομίτη υπό ασυνεχείς συνθήκες ο οποίος αποδείχθηκε ικανοποιητικός [2.95], ενώ ο ασβεστίτης αποδείχθηκε περισσότερο ικανοποιητικός, στην προσρόφηση Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn από άμμο και ρινίσματα σιδήρου [2.96].

2.12 Προσρόφηση σε άλλα υλικά που έχουν μελετηθεί

Η σταθεροποίηση διαφορετικών μετάλλων ρυπασμένων περιοχών εξαρτάται από τα είδη των στοιχείων στο έδαφος και των κατάλληλων τροποποιητών. Ωστόσο, ο τύπος των τροποποιητών είναι σημαντικός. Οι άργιλοι και τα οξείδια του Fe εμφανίζονται αποτελεσματικοί για όλα τα στοιχεία. Οι T. Mimides και Th. Perraki [2.210], μελέτησαν τη διασπορά και προσρόφηση των As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, και Zn σε αργίλλους απο διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας ως προς την καταλληλότητα τους για μεβράνη στεγανοποίησης σε χώρους υγειονομικής ταφής. Τα υλικά αργιλικού τύπου μπορούν να είναι αλκαλικά, π.χ. ιπτάμενες τέφρες και να έχουν αντίθετο αποτέλεσμα στην κατακράτηση του As, ενώ η προσθήκη Fe στα εδάφη με μορφή σουλφιδίων, μπορεί να μειώσει το pH και να έχει αντίθετο αποτέλεσμα στην εκπλυσιμότητα των κατιοντικών μετάλλων. Η οργανική ύλη έχει τις περισσότερο ποικίλες επιρροές στην κινητικότητα των μετάλλων. Η συγκράτηση των ιχνοστοιχείων από την οργανική ύλη εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως, το pH του εδάφους, ο βαθμό χουμοποίησής της, έτσι, η επικράτηση χαμηλής διαλυτότητας προέρχεται από υψηλό μοριακό βάρος οργανικών οξέων έναντι της υψηλής διαλυτότητας σε χαμηλό μοριακό βάρος οξέων. Για παράδειγμα, βιο-στερεά συνήθως έχουν χαμηλό βαθμό χουμοποίησης και γι αυτό συμβάλλουν στην κινητικότητα των στοιχείων περισσότερο απ ότι στην συγκράτησή τους. Άλλα συστατικά του εδάφους, π.χ. αργιλικά, μπορούν να αυξήσουν την χωρητικότητα κατακράτησης της οργανικής ύλης σχηματίζοντας τριαδικά σύμπλοκα αργίλλων – μετάλλων – οργανικής ύλης. Ο Cu, ο Zn και ο Pb, εμφανίζουν παρόμοιες αποκρίσεις στους ίδιους τροποποιητές. Όλα αυτά τα στοιχεία μπορούν να συγκρατηθούν στην τροποποίηση του εδάφους με P, Fe ή αργιλικά υλικά. Εντούτοις, όταν προστίθεται φωσφορικό οξύ ή θεϊκός σίδηρος στο έδαφος, χρειάζεται ρύθμιση του pH (π.χ. ασβεστοποίηση).

Η εκπλυσιμότητηα των Cu, Zn και Pb είναι ισχυρά εξαρτώμενη από το pH, με χαμηλότατη κινητικότητα να συμβαίνει γύρω από ουδέτερες μέχρι ελαφρά αλκαλικές συνθήκες, επομένως, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στις αλλαγές του pH του εδάφους που προέρχεται από τροποποιητές. Μερικές ομοιότητες παρατηρούνται και στην απόκριση του As και του Cr στους τροποποιητές. Τα αλκαλικά υλικά εμφανώς πρέπει να αποφεύγονται καθώς η κινητικότητα αυτών των μετάλλων συνήθως αυξάνει σε αλκαλικό pH. Αυτή η ομάδα στοιχείων κυρίως καθορίζεται από την επικράτηση του φορτίου του ιχνοστοιχείου: Cu, Zn και Pb εμφανίζονται ως κατιόντα, ενώ το As και το Cr(VI) ως όξυανιόν, και έτσι η επιρροή τους στις αλλαγές του pH γενικά ακολουθεί αντίθετη διαδικασία. Αυτό επιβεβαιώνει ότι το pH είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζει ισχυρά την κινητικότητα των μετάλλων στο έδαφος. Άλλοι παράγοντες, όπως το δυναμικό οξειδοαναγωγής, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την κινητικότητα του μετάλλου, ειδικά σε ευαίσθητα οξειδωαναγωγικά στοιχεία όπως

το As και το Cr. Αν και οι περισσότερες μελέτες εκφράζουν την ανάγκη για μια μακροπρόθεσμη αξιολόγηση της σταθερότητας των ακινητοποιημένων στοιχείων, δεν υπάρχουν προτάσεις για το πώς να το κάνουμε αυτό δεδομένο. Είναι δύσκολο να γίνουν μακροπρόθεσμες προβλέψεις σταθερότητας με βάση τις βραχυπρόθεσμες εργαστηριακές δοκιμές [2.35].

Πίνακας 2.11: Συνοπτική αναφορά της αποδοτικότητας των τροποποιητών [2.35]

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΕΣ	As	Cu	Cr	Zn	Pb
Φωσφορικά Υλικά	-	+		+	++
Οργανική Ύλη	+/-	+/-	++	+/-	+/-
Άργιλοι	+	+		++	+
Αλκαλικά Υλικά	-	+	-	++	+/-
Οξείδια του Fe	++	+/-	++	+	+
Οξείδια του Mn	++		-		

(++)=Πολύ καλό, (+)=ικανοποιητικό έως καλό, (+/-)=ποικίλα αποτελέσματα δείχνουν ασθενείς βελτιώσεις ή και τα δύο, θετικά και αρνητικά αποτελέσματα στην κινητικότητα των μετάλλων, (-)=αποφυγή λόγω των εμφανή αρνητικά αποτελεσμάτων στην εκπλυσιμότητα των στοιχείων, ( )=δεν βρέθηκαν στην βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Επιπλέον αντικείμενο μελέτης για τη προσρόφηση βαρέων μετάλλων έχουν αποτελέσει τα βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως: ο διατομίτης, ο λιγνίτης, ο κλινοπυρομορφίτης, τα αραγωνιτικά κελύφη, οι φυσικοί ζεόλιθοι, η άργιλος, ο καολινίτης, η τύρφη, το πριονίδι, τα ιζήματα άλμης, η καολινιτική άργιλος, κ.ά.. Αποτελεσματική υπήρξε η η προσθήκη ζεόλιθου, βερμικουλίτη και η κίσσηρις για την απομάκρυνση του καδμίου από μολυσμένα εδάφη [2.81]. Παρατίθεται πίνακας προσροφητών για την προσρόφηση των As, Cd και Pb [2.82]. Η χρήση του ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων έχει μελετηθεί [2.43]. Η ιπτάμενη τέφρα, τα υπολείμματα σιδήρου, η σκωρία σιδήρου, το ένυδρο οξείδιο του τιτανίου, είναι φθηνά, σε αφθονία και μπορούν να τροποποιηθούν χημικά ώστε να ενισχυθεί η απόδοσή τους στην απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα [2.42, 2.77]. Άλλα υλικά τα οποία έχουν μελετηθεί ως προσροφητικά μέσα και βασίζονται στο σίδηρο είναι ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας χύτευσης σιδήρου, οι ιπτάμενες τέφρες, όπως η ιπτάμενη τέφρα βαγάσσης ένα στερεό απόβλητο της βιομηχανίας ζάχαρης, η ιπτάμενη τέφρα από την καύση άνθρακα και το πριονίδι [2.42].

Στην περίπτωση της βιορόφησης με τη χρήση γεωργικών παραπροϊόντων χρησιμοποιείται η ανενεργή μικροβιακή βιομάζα για τη δέσμευση και συγκέντρωση βαρέων μετάλλων από ρεύματα αποβλήτων μέσω καθαρά φυσικοχημικών οδών πρόσληψης (κυρίως χηλικό φαινόμενο και προσρόφηση). Αντικείμενο ερευνητικών μελετών έχουν αποτελέσει πολλά γεωργικά απόβλητα όπως κέλυφος φουντουκιού και φυστικιού, απόβλητα τσαγιού και καφέ, ο φλοιός ρυζιού, τροποποιημένα κυτταρινικά υλικά όπως η φλούδα πορτοκαλιού και μπανάνας, ξυλάνθρακας από κέλυφος καρύδας, ξυλάνθρακας από φλούδα πατάτας, τροποποιημένος φλοιός ρυζιού, ενεργός άνθρακας από φλοιό ρυζιού και ο ενεργός άνθρακας κελύφους πέκαν, φύλλα τσαγιού και κάκτου, κέλυφος αμυγδάλου, καλαμπόκι και

τροποποιημένο καλαμπόκι, τροποποιημένο βαμβάκι και πληθώρα άλλων αγροτικών παραπροϊόντων [2.42, 2.76, 2.78, 2.79]. Νέοι πόροι, όπως κέλυφος φουντουκιού, φλοιός ρυζιού, κέλυφος ελαιοκάρυδου (πέκαν), καρποί, φλοιός ή κόκκος καλαμποκιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατόπιν χημικής τροποποίησης ή μετατροπής μέσω θέρμανσης σε ενεργοποιημένο άνθρακα [2.42].Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος που προκύπτει από τη χρήση των αγροτικών προϊόντων και παραπροϊόντων, ενώ ταυτόχρονα δίνεται η δυνατότητα αξιοποίησης οργανικών αποβλήτων που είναι άφθονα και απαιτούν κατάλληλη διάθεση [2.76].

Τα φύκια, μια ανανεώσιμη φυσική βιομάζα η οποία πολλαπλασιάζεται άφθονα και απεριόριστα στις παράκτιες ζώνες, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών στα πλαίσια της μελέτης και χρήσης οργανισμών ως νέα προσροφητικά μέσα μεταλλικών ιόντων [2.43]. Βιοροφητικά μέσα που έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα είναι η βιομάζα θαλάσσιων αποξηραμένων φυκιών, τα είδη Chatoetomorpha linum, Caulerpa lentilliefera και Cladophroa fascicularis. Μερικά, επίσης, από τα χρησιμοποιούμενα απόβλητα φυκιών είναι τα είδη Spirogyra, Ecklonia maxima, Ulva lactuca, Oedogonium sp. και Nostoc sp. καθώς και τα καφέ φύκια Fucus serratus [2.43, 2.42]. Τα πλεονεκτήματα στην εφαρμογή των φυκιών ως βιοροφητικά μέσα περιλαμβάνουν την ευρεία διαθεσιμότητα, το χαμηλό κόστος, τη μεγάλη προσροφητική χωρητικότητα μετάλλων και εύλογα κανονική ποιότητα.

Η μικροβιακή απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων από υγρά απόβλητα έχει αναφερθεί ως ιδιαίτερα αποτελεσματική. Η βιορόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα από βακτήρια περιλαμβάνει τα Bacillus cereus, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, κ.τ.λ.. Οι μύκητες και οι ζύμες είναι εύκολο να αναπτυχθούν, να παράξουν υψηλές αποδόσεις βιομάζας και ταυτόχρονα μπορούν να χειρισθούν γενετικά και μορφολογικά. Βιοπροσροφητικά μέσα αποτελούν τα ακόλουθα: Aspergillus niger, Rhizopus arrhizus, Rhizopus oryzae, Saccharomyces cerevisiae, Lentinus edodes, κ.τ.λ. [2.43]. Η ακινητοποίηση ζωντανής ή νεκρής βιομάζας μέσα σε κοκκώδη ή πολυμερικά είναι δυνατόν να βελτιώσει της απόδοση και τη χωρητικότητα της ρόφησης και να διευκολύνει το διαχωρισμό της βιομάζας από το διάλυμα. Το Ca-alginate αποτελεί ένα από τα πιο μελετημένα συχνά βιοπολυμερή για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η τελευταία είναι μια από τις λιγότερο καταστρεπτικές μεθόδους ακινητοποίησης, ενώ η διάλυση των σωματιδίων του gel, άρα και η απελευθέρωση των ακινητοποιημένων κυττάρων, είναι εύκολη και γρήγορη [2.79]. Γενικά, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από προσροφητικά μέσα που προέρχονται από βιολογικά απόβλητα είναι αποτελεσματική σε μια όξινη κλίμακα pH από 2-6 [2.42]. Η βιορόφηση μετάλλων είναι μια αρκετά πολύπλοκη διεργασία η οποία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στη βιοροφητική διεργασία περιλαμβάνουν χημειορόφηση, συμπλοκοποίηση, ιοντοεναλλαγή, προσρόφηση-συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια και του πόρους, μικροκατακρήμνιση, συμπύκνωση υδροξειδίων των μετάλλων στην βιοεπιφάνεια και επιφανειακή προσρόφηση [2.80]. Ο μηχανισμός της απομάκρυνσης των ιόντων βαρέων μετάλλων διεξάγεται μέσω δέσμευσης του μετάλλου ανεξάρτητα από το μεταβολισμό στα κυτταρικά τοιχώματα και την εξωτερική επιφάνεια. Αυτό

περιλαμβάνει διεργασίες προσρόφησης, όπως ιοντική, χημική και φυσική προσρόφηση [2.42]. Ο μηχανισμός της βιορόφησης πραγματοποιείται με ενσωμάτωση των ιόντων μέσα στα φυσικά στερεά μέσω αλληλεπίδρασης των ενεργών ομάδων (αλκοόλες, αλδεΰδες, κετόνες, φαινολικά υδροξείδια και αιθέρες) των συστατικών ενώσεων (λιγνίνη, τανίνες, κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) [2.75]. Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες που ευθύνονται για τη δέσμευση των μετάλλων βρίσκονται στα κυτταρικά τοιχώματα. Αυτές οι ομάδες έχουν την ικανότητα σε κάποιο βαθμό να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα δίνοντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος [2.80]. Μια ποικιλία περιφερειακών υποκαταστατών που βρίσκονται στα τοιχώματα των μυκήτων είναι γνωστό ότι συμμετέχουν στη χηλικό φαινόμενο των μετάλλων. Αυτοί περιλαμβάνουν καρβοξύλια, αμίνες, υδροξύλια, φωσφορικές και σουλφιδριλικές ομάδες. Οι έρευνες βρίσκονται σε θεωρητική και πειραματική φάση καθώς και ο διαχωρισμός των βιοπροσροφητικών μέσων καθίσταται δύσκολος μετά την προσρόφηση [2.43, 2.78].

Άλλα ελκυστικά υλικά για τη βιομηχανία αποτελούν τα βιοπολυμερή τα οποία είναι ευρέως διαθέσιμα και περιβαλλοντικά ασφαλή, έχουν την ικανότητα να μειώνουν τις συγκεντρώσεις των ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης σε επίπεδα κάτω των ppb. Τα βιοπολυμερή διαθέτουν έναν αριθμό διαφορετικών λειτουργικών ομάδων όπως, τα υδροξύλια και οι αμίνες, οι οποίες αυξάνουν την αποδοτικότητα πρόσληψης των μεταλλικών ιόντων και παρουσιάζουν δυνατότητα μέγιστης χημική φόρτωσης. Νέα βιοπολυμερή προσροφητικά τα οποία βασίζονται στους πολυσακχαρίτες έχουν αναφερθεί ως τροποποιημένα (προερχόμενα από χιτίνη, χιτοζάνη και άμυλο).

Ο μηχανισμός ρόφησης των υλικών που βασίζονται σε πολυσακχαρίτες είναι διαφορετικός από αυτούς άλλων συμβατικών προσροφητικών μέσων. Αυτοί οι μηχανισμοί είναι πολύπλοκοι επειδή εμπλέκουν την παρουσία άλλων αλληλεπιδράσεων. Οι αμινικές θέσεις είναι οι κύριες δραστικές ομάδες για τα μεταλλικά ιόντα παρά τις υδροξυλομάδες, και μπορούν να συνεισφέρουν στην προσρόφηση. Ως εκ τούτου, σε όξινα διαλύματα πρωτονιώνεται και διαθέτει ηλεκτροστατικές ιδιότητες. Έτσι, είναι επιπλέον δυνατό να ροφώνται μεταλλικά ιόντα μέσω μηχανισμών ανταλλαγής ανιόντων. Σε ερευνητικό επίπεδο έχουν παραχθεί ροφητικά υλικά που περιέχουν ακινητοποιημένους αιθέρες στέμματος μέσω ακινητοποίησης των περιφερειακών υποκαταστατών σε μήτρα sol-gel.

Τέλος οι υδροπηκτές οι οποίες είναι διασταυρωμένα υδροφιλικά πολυμερή, έχουν την χωρητικότητα να επεκτείνουν τον όγκο τους εξαιτίας της διόγκωσής τους μέσα στο νερό. Συνεπώς, χρησιμοποιούνται ευρέως στον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων. Ποικιλία υδροπηκτών έχουν συντεθεί και έχουν ερευνηθεί ως προς την προσροφητική τους συμπεριφορά σε βαρέα μέταλλα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι: σφαιρίδια υδροπηκτής poly (ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide), η υδροπηκτή poly (vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) και η υδροπηκτή poly (3-acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride). Η μέγιστη χωρητικότητα δέσμευσης αυξάνεται με αύξηση του pH >6 [2.42, 2.40].

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

2.1 Μ. Σ. Μπουρουσιάν. *Χημεία στερεάς κατάστασης*. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Αθήνα, 2005.

2.2 A. O. Harstad, S. L. S. Stipp. Calcite dissolution: Effects of trace cations naturally present in Iceland spar calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 71:56–70, 2007.

2.3 J. M. Astilleros, C. M. Pina, L. F.-Dıaz, A. Putnis. Nanoscale growth of solids crystallising from multicomponent aqueous solutions. *Surface Science,* 545: L767–L773, 2003.

2.4 N. N. Greenwood and A. Earnshaw. Chemistry of the Elements. Pergamon, Oxford, 1984.

2.5 Δ. Κατάκης, Κ. Μεθενίτης, Χ. Μητσοπούλου και Γ. Πνευματικάκης. *Ανόργανη χημεία Β΄ τα στοιχεία*. Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, σελ.:205-206, 291, 299, 300, 311, 313, 2002

2.6 I. Zouari and F. Lapicque. An electrochemical study of zinc deposition in a sulfate medium. *Electrochimica. Acta*, 37:439-446, 1992.

2.7 I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart. On a Model for the electrocrystallization of Zinc Involving an Autocatalytic Step. *Journal of the Electrochemical Society,* 122:1206-1214, 1975.

2.8 I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart. Kinetics of zinc electrocrystallization correlated with the deposit morphology.*Faraday Symposia of the chemical Society*, 12:115-125, 1977.

2.9 J. Bressan and R. Wiart. Inhibited zinc electrodeposition: electrode Kinetics and deposit morphology. *Journal of Applied Electrochemistry,* 9:43-53, 1979.

2.10 M. G. Lee and J. Jorné. On the kinetic mechanism of zinc electrodeposition in the region of negative polarization resistance. *Journal of the Electrochemical Society,* 139:2841-2844, 1992.

2.11 C. Cachet and R. Wiart. Zinc electro winning in acidic sulfate electrolytes: Impedance analysis and modeling of the Influence on Nickel Impurities. *Journal of the Electrochemical Society*, 141:131-140, 1994.

2.12 R. Ichino, C. Cachet and R. Wiart. Mechanism of zinc electrodeposition in acidic sulfate electrolytes containing Pb^{2+} ions. *Electrochimica Acta,* 41:1031-1039, 1996.

2.13 C. Cachet and R. Wiart. Influence of a perfluorinated surfactant on the mechanism of zinc deposition in acidic electrolytes. *Electrochimica Acta*, 44:4743-4751, 1999.

2.14 M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann. The electrocrystallisation of nickel: PartI. Generalised models of electrocrystallisation. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 119:187-195, 1981.

2.15 R. Winand. Electrocrystallization-theory and applications. *Hydrometallurgy*, 29:567-598, 1992.

2.16 R. Winand. Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21:377-385, 1991.

2.17 R. Winand. Electrodeposition of metals and alloys-new results and perspectives. *Electrochimica. Acta,* 39:1091-1105, 1994.

2.18 R. Winand and I. H. Warren. Application of polarization measurements in the control of metal deposition. *Elsevier*, Amsterdam, p.47 (ISBN: 0-444-42345-1), 1984.

2.19 R. Greef, R. Peat, L. M. Pletcher and J. Robinson. *Instrumental methods in electrochemistry.* E. Horwood Publishing, Limited, Chichester, p.283 (ISBN: 0-13-472093-8), 1993.

2.20 H. Fischer. Electrocrystallization of metals under Ideal and real conditions. *Angewandte International Edition Chemie*, 8: 108-119, 1969.

2.21 H. Fischer. Aspects of inhibition in electrodeposition of compact metals: 1. Effects of electrochemical inhibition. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 1:239-251, 1972-73.

2.22 L. F.-DÍaz, J. M. Astilleros and C. M. Pina. The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. *Chemical Geology*, 225:314– 321, 2006.

2.23 K. M. Youssef, C. C. Koch and P. S. Fedkiw. Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes. *Electrochimica Acta*, 54:677-683, 2008.

2.24 Wei-yu Shi, Hong-bo Shao, Hua. Li, Ming-an Shao and Sheng Du. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials,* 170:1–6, 2009.

2.25 Α. Γκοντελίτσας, Π. Μισαηλίδης, Α. Φιλιππίδης, Ε. Παυλίδου και Ν. Καντηράνης. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Πρακτικά του *1ου Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας Ορυκτολογίας & Γεωχημείας* Κοζάνη, Φεβρουάριος, 2000.

2.26 A. Moutsatsou, M. Gregou, D. Matsas and V. Protonotarios. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities. *Chemosphere,* 63:1632–1640, 2006.

2.27 A. Baral and R. D. Engelken. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA. *Environmental Science & Policy,* 5:121–133, 2002.

2.28 S. L. Stipp, M. F. Hochella, G. A. Parks and J. 0. Leckie. Cd^{2+} uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 56:1941-1954, 1992.

2.29 H. M. Selim, W. L. Kingery. *Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soils*. Lewis Publishers, CRC Press LLC, pp.188-189, 2003.

2.30 A. Moutsatsou and V. Protonotarios. Remediation of polluted soils by utilizing hudrothermally treated calcareous fly ashes. *China particuology*, 4(2):65-69, 2006.

2.31 S. Torri and R. Lavado. Plant absorption of trace elements in sludge amended soils and correlation with chemical speciation. *Journal of Hazardous Materials*, 166:1459-1465, 2009.

2.32 J. Harte, C. Holdren, R. Schneider, and C. Shirley. *Τοξικά από το Α ως το Ω*. Πανεπιστημιακές εκδόσεις, Ε.Μ.Π., σελ.:105-106, 165-170, 314-317, 355-359, 473-476, 344-347, 2006.

2.33 M. Temmam, J. Paquette and H. Vali. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14):2417-2430, 2000.

2.34 S. J. Freij, A. Godelitsas and A. Putnis. Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. *Journal of Crystal Growth,* 273:535-545, 2005.

2.35 J. Kumpiene, A. Lagerkvist and Chr. Maurice. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management,* 28(1):215–225, 2008.

2.36 Ε. Χαλαράκη. *Απομάκρυνση μετάλλων κατά την κατεργασία υπολειμμάτων απόσταξης οινοπνευματωδών ποτών*. Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, 2000.

2.37 Σ. Α. Πολυμένης. *Κινητική και μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων Θεωρία κα υπολογιστικά θέματα*. Εκδόσεις Ε. Μ. Π., Τεύχος 2°, Αθήνα, 2010.

2.38 Θ. Δεμίρης. *Διερεύνηση της κινητικότητας ιόντων Zn^{2+} σε εδάφη για πιθανή απόθεση απορριμμάτων.* Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αθήνα, 2012.

2.39 Ν. Νικολαΐδης. *Υδατική χημεία θεωρία, μοντέλα και περιβαλλοντικές εφαρμογές*. Εκδόσεις, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2005.

2.40 Ε. Βορρίση. *Αξιοποίηση Απορριμμάτων Κοπής Μαρμάρου και Ασβεστολιθικών Αδρανών σε Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.* Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών, 2012.

2.41 Δ. Κ. Γιώτης. *Ρόφηση φωσφορικών ιόντων από υδατικό διάλυμα με χρήση ερυθράς ιλύος*. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού & Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων 2009-2010.

2.42 M. A. Barakat. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry,* 4:361–377, 2011.

2.43 F. Fu and Q. Wang. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92:407-418, 2011.

2.44 Z. Djedidi, J. B. Khaled, R. B. Cheikh, J-Fr. Blais, G. Mercier and R. D. Tyagi. Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment of monometallic solutions. *Hydrometallurgy*, 95: 61–69, 2009.

2.45 Γ. Παρισάκης. *Βασικές αρχές αναλυτικής χημείας*. Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, σελ.:147-166, 1996.

2.46 G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier and M. R.-Laflèche. Soil washing for metal removal a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152:1–31, 2008.

2.47 J. S. Yanga, J. Y. Leea, K. Baekb, T.S. Kwonc and J. Y. Choia. Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *Journal of Hazardous Materials,* 171:443–451, 2009.

2.48 G. E. Brown Jr. How minerals react with water. *Science,* 294:67-70, 2001.

2.49 J. M. Zachara, J. A. Kittrick, L. S. Dake and J. B. Harsh. Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 53:9 -19, 1989.

2.50 J. M. Zachara, J. A. Kittrick and J. B. Harsh. The mechanism of Zn^{2+} adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:228I-2291, 1988.

2.51 J. M. Zachara, C. E. Cowan, and C. T. Resch. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:1549-1562, 1991.

2.52 J. Paquette and R. J. Reeder. Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4):735-749, 1995.

2.53 S. A. EL-Korashy. Studies on divalent ion uptake of transition metal cations by calcite through crystallization and cation exchange process. *Journal of Materials Science,* 38:1709 – 1719, 2003.

2.54 H. Gong, A. W. Rose and N. H. Suhr. The geochemistry of cadmium in some sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(12):1687-1692, 1977.

2.55 J. A. Davis, C. C. Fuller and A. D. Cook. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:1477-1490, 1987.

2.56 R. B. Lorens. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45:553-561, 1981.

2.57 N. Balkaya and H. Cesur. Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal,* 140:247-254, 2008.

2.58 V. G. R. Chada, D. B. Hausner, D. R. Strongin, A. A. Rouff and R. J. Reeder. Divalent Cd and Pb uptake on calcite $\{10\bar{1}4\}$ cleavage faces: An XPS and AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288:350-360, 2005.

2.59 Y. C. Sharma. Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on indigenous clay. *Chemical Engineering Journal,* 145:64–68, 2008.

2.60 M. Zavarin and H. E. Doner. *Nickel and manganese interaction with calcite*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, University of California, Berkeley, CA 94720, 1998 SSSRL activity report August 16, 1999.

2.61 U. Hoffman and S. L. S. Stipp. Preliminary results on the behavior of Ni (II) in the calcite – water system. *Mineralogical Magazine*, (62A):642-643, 1998.

2.62 U. Hoffmann and S. L. S. Stipp. The behavior of Ni^{2+} on calcite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(22):4131–4139, 2001.

2.63 L. Z. Lakshtanov and S. L. S. Stipp. Experimental study of nickel (II) interaction with calcite: Adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 71:3686–3697, 2007.

2.64 Y. J. Lee, E. J. Elzinga, and R. J. Reeder. Cu (II) adsorption at the calcite–water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular-scale characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1):49-61, 2005.

2.65 K. I. Parsiegla, J. L. Katz. Calcite growth inhibition by copper (II) II. Effect of solution composition. *Journal of Crystal Growth,* 213:368-380, 2000.

2.66 K. I. Parsiegla, J. L. Katz. Calcite growth inhibition by copper (II) I. Effect of supersaturation. *Journal of Crystal Growth,* 200:213-226, 1999.

2.67 P. M. Schosseler, B. Wehrli, and A. Schweiger. Uptake of Cu^{2+} by the calcium carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63(13-14):1955–1967, 1999.

2.68 A. Godelitsas, J. M. Astilleros, K. Hallam, S. Harissopoulos, and A. Putnis. Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions. *Environmental Science & Technology*, 37:3351-3360, 2003.

2.69 A. A. Rouff, E. J. Elzinga, and R. J. Reeder. X-ray Absorption Spectroscopic Evidence for the Formation of Pb(II) Inner-Sphere Adsorption Complexes and Precipitates at the Calcite-Water Interface. *Environmental Science & Technology*, 38:1700-1707, 2004.

2.70 A. A. Rouff, R. J. Reeder and N. S. Fisher. Pb (II) Sorption with Calcite: A Radiotracer Study. *Aquatic Geochemistry,* 8: 203–228, 2002.

2.71 A. B. Albadarina, C. Mangwandia, A. H. Al-Muhtaseb, G. M. Walkera, S. J. Allena and M. N. M. Ahmada. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Petroleum and Chemical Engineering Journal,* 179:193– 202, 2012.

2.72 A. Godelitsas, M. Kokoris, E. Chatzitheodoridis and P Misaelides. Spectroscopic characterization of Greek dolomitic marble surface interacted with uranium and thorium in aqueous solutions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* 266:2363-2366, 2008.

2.73 A. Godelitsas, M. Kokoris, P. Misaelides. Investigation of the interaction of Greek dolomitic marble with metal aqueous solutions using Rutherford Back Scattering and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 272(2):339-344, 2007.

2.74 E. Pehlivan, A. M. Özkan, S. Dinc¸ and S. Parlayici. Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials,* 167:1044–1049, 2009.

2.75 G. Rangel-Porras, J. B. García-Magno and M. P. González-Muñoz. Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials. *Desalination*, 262:1–10, 2010.

2.76 U. Kumar. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay*, 1(2):033-037, 2006.

2.77 T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. h. Lo and S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366(2-3):409– 426, 2006.

2.78 D. Bożić, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović and R. Kovačević. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. *Journal of Hazardous Materials*, 171:684–692, 2009.

2.79 R. Kumar, D. Bhatia, R. Singh, S. Rani and N. R. Bishnoi. Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass Trichoderma viride in a continuous packed-bed column. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(8):1133-1139, 2011.

2.80 A. Demirbas. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157:220–229, 2008.

2.81 M. R. Panuccio, F. Crea, A. Sorgona and G. Cacco. Adsorption of nutrients and cadmium by different minerals: Experimental studies and modelling. *Journal of Environmental Management,* 88:890–898, 2008.

2.82 S. K. R. Yadanaparthi, D. Graybill, R von. Wandruszka. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials,* 171:1–15, 2009.

2.83 M. Hong, J. Xu and H. H. Teng. Evolution of calcite growth morphology in the presence of magnesium: Implications for the dolomite problem. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 172:55–64, 2016.

2.84 Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Khraisheh and G. M. Walke. Sorption of Zn (II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research,* 40:2645 – 2658, 2006.

2.85 S. Lee, J. A. Dyer, D. L. Sparks, N. C. Scrivner and E. J. Elzinga. A multi-scale assessment of Pb (II) sorption on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science,* 298:20–30, 2006.

2.86 G. Rangel-Porras., J. B. García-Magno and M. P. González-Muñoz. Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials. *Desalination*, 262:1–10, 2010.

2.87 M. Zhang and J. Pu. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. *Journal of Environmental Sciences*, 23(4):607–615, 2011.

2.88 J. C. Chen and M. Y. Wey. The effect of operating conditions on the capture of metals with limestone during incineration. *Environment International, 22*:743–752, 1996.

2.89 T. C. Ho, T. C. Chuang, S. Chelluri, Y. Lee and J. R. Hopper. Simultaneous capture of metal, sulfur and chlorine by sorbents during fluidized bed incineration. *Waste Management,* 21: 435–441, 2001.

2.90 V. Illera, F. Garrido, S. Serrano and M. T. GarcÍa-González. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science*, 55:135–145, March 2004.

2.91 A. Sdiri, T. Higashi, F. Jamoussi and S. Bouaziz. Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *Journal of Environmental Management,* 93: 245-253, 2012.

2.92 A. Miller, T. Wildeman and L. Figueroa. Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation. *Applied Geochemistry,* 37: 57-63, 2013.

2.93 S. A. Ghazi and A. H. M. Gad. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arabian Journal of Chemistry,* 7: 277-286, 2014.

2.94 G. Németh, L. Mlinárik and Á Török. Adsorption and chemical precipitation of lead and zinc from contaminated solutions in porous rocks: Possible application in environmental protection. *Journal of African Earth Sciences*, xxx: 1-9, 2016.

2.95 I. Calugaru, C. M. Neculita, T. Genty, B. Bussière and R. Potvin. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 310: 48-55, 2016.

2.96 K. R Reddy, T. Xie and S. Dastgheibi. Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 2: 282-292, 2014.

2.97 E. S. K. Chain and F. B. De Walle. Sanitary landfill leachates and their treatment. *Journal of the Environmental Engineering, Division*, 102(EE2):411, 1976.

2.98 N. Ragle, J. Kissel, J. E. Ongerth and F. B. De Walle. Composition and variability of leachate from recent and aged areas within a municipal landfill. *Water Environment Research* 67(2):238-243, 1995.

2.99 L. Eisenlohr, K. Meteva, F. Gabrovzek and W. Dreybrodt. The inhibition action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H_2O–CO_2 solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63(7–8): 989–1001, 1999.

2.100 S. G. Terjesen, O. Erga, G. Thorsen and A. Ve. Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids: the inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide. *Chemical Engineering Science*, 14(1):277–288, 1961.

2.101 A. S. Lea, T. T. Hurt, A. El-Azab, J. E. Amonette and D. R. Baer. Heteroepitaxial growth of a manganese carbonate secondary nano-phase on the (1014) surface of calcite in solution. *Surface Science*, 524:63–77, 2003.

2.102 E. Jenne. *Adsorption of Metals by Geomedia*. Academic Press, New York, 1998.

2.103 P. Misaelides, F. Macasek, T. Pinnavala and C. Collela. *Natural Microporous Materials in the Environmental Technology*. IOS Press, Kluwer Academic Publishers, Dorderecht, 362:1999a.

2.104 P. Misaelides, A. Godelitsas, F. Noli, M. Kokkoris and S. Harissopoulos. Application of radiochemical, accelerator-based and surface analytical techniques to the investigatin of the U-and Th- interaction with tectosilicate minerals. In Actinides and the Environment, *Journal of Kluwer,* Academic Publishers, Dorderecht, 303-306, 1998a.

2.105 P. Misaelides, A. Godelitsas, A. Stephan, J. Meijer, C. Rolfs, S. Harissopoulos, M. Kokkoris and A. Filippidis. Application of proton microprobe and 12C-Rutherford backscattering spectroscopy to the identification of Hg (II)-cations sorbed by granite minerals. *Radiochimica Acta,* 83:43-48, 1998b.

2.106 A. L. Lafuente, C. González, J. R. Quintana, A. Vázquez and A. Romero. Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. *Geoderma, 145: 238–244, 2008.*

2.107 R. R. Simard, S. Beauchemin and M. R. Laverdière. Limed sewage sludge effects on nutrient status and metal fractions in acidic soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 79: 173–182, 1999.

2.108 S. Cornu, C. Neal, J.-P. Ambrosi, P. Whitehead, M. Neal, J. Sigolo and P. Vachier. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in feral sols (Sao Paulo, Brazil). T*he Science of the Total Environment,* 271:27–48, 2001.

2.109 I. Walter and G. Cuevas. Chemical Fractionation of Heavy Metals in a Soil Amended with Repeated Sewage Sludge Application. T*he Science of the Total Environment,* 226(2-3):113-119, 1999.

2.110 J. Navarro-Pedreño, M. B. Almendro-Candel, M. M. Jordán-Vidal, J. Mataix-Solera and E. García-Sánchez,. Mobility of cadmium, chromium, and nickel through the profile of a calcisol treated with sewage sludge in the southeast of Spain. *Environmental Geology* 44(5):545–553, 2003.

2.111 A. T. de Matos, M. P. F. Fontes, L. M. da Costa and M. A. Martinez. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution,* 111(3):429–435, 2001.

2.112 N. Meunier, P. Drogui, C. Montane, R. Hausler, J. F. Blais and G. Mercier. Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electro chemical coagulation or chemical precipitation. *Journal of Environmental*. *Engineering,* 132:545–554, 2006.

2.113 C. N. Mulligan, R. N. Yong and B. F. Gibbs. On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy,* 18(1):50–54, 1999.

2.114 USEPA. Acid Extraction Treatment System for Treatment of Metal Contaminated Soils, Superfund innovative Technology Evaluation (SITE) report. EPA/540/R-94/513, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1994.

2.115 R. J. Abumaizar and E. H. Smith. Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials,* B70:71–86, 1999.

2.116 R. A. Griffiths. Soil-washing technology and practice. *Journal of Hazardous Materials,* 40:175–190, 1995.

2.117 A. Glasner and D. Weiss. The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions. I. Precipitaion of calcite in the presence of Zn^{2+} ions. *Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42:655-663, 1980.

2.118 M. Temmam, J. Paquette and H. Vali. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2417-2430, 2000.

2.119 L. Cheng, N. C. Sturchio, J. C. Woicik, K. M. Kemner, P. F.Lyman and M. J. Bedzyk. High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface. *Surface Science*, 415(1-2):L976-L982, 1998.

2.120 R. J. Reeder, G. M. Lamble and P. A. Northrup. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, and Ba^{2+} trace elements in calcite. *American Mineralogist*, 84:1049-1060, 1999.

2.121 A. Garcia-Sanchez and E. Alvarez-Ayuso. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering*, 15(7): 539-547, 2002.

2.122 A. Katz. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-98°C and one atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37:1563-1586, 1973.

2.123 D. J. J. Kinsman and H. D. Holland. The co-precipitation of cations with $CaCO_3$, IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33:4-17, 1969.

2.124 A. Tsusue and H. D Holland. The coprecipitation of cations with $CaCO_3$-III. The coprecipitation of Zn^{2+} with calcite between 50 and 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 30: 439-453, 1966.

2.125 J. H. Crocket and W.Winchester. Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 39:1093-I 109, 1966.

2.126 O. Fujino, T. Kumagai, T. Shigematsu, and M. Matsui. Coprecipitation of cadmium with calcite. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, Kyoto University, 54:312-319, 1976.

2.127 T. Kumagai, O. Fujino, M. Matsui, and T. Shigematsu. Collation of cadmium with aragonite. *Bulletin of the Institute for Chemical Research*, Kyoto University, 54: 320-329, 1976.

2.128 Y. Kitano, N. Kanamori, and R. Fujiyoshi. Distribution of cadmium between calcium carbonate and solution (part 2) "$Ca(HCO_3)_2 + Cd^{2+} + NaCl \rightarrow$ carbonate" system. *Geochemical Journal*, 12:147-151, 1978.

2.129 M. B. M_C Bride. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Science Society of America Journal,* 43: 693-697, 1979.

2.130 M. B. M_C Bride. Chemisorption of Cd^{Z+} on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal,* 44:26-28, 1980.

2.131 R. B. Lorens. Sr, Cd, Mn, and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 45:553-561, 1981.

2.132 R. A. Berner. Discussion: Equilibrium kinetics and the precipitation of magnesian calcites from seawater. *American Journal of Science*, 218:1475-1477, 1978.

2.133 J. W Morse, A. Mucci, L. M. Walter and M. S. Kaminsky. Magnesium interaction with the surface of calcite in seawater. *Science*, 205:904-905, 1979.

2.134 R. W. Lahann and R. M. Siebert. A kinetic model for distribution coefficients and application to Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:2229-2237, 1982.

2.135 D. L. G. Kinniburgh and M. L. Jackson. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* (eds. M. A. Anderson and A. J. Rubin), pp.9I-160. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1981.

2.136 R. J. Zasoski and R. G. Burau. A technique for studying the kinetics of adsorption in suspensions. *Soil Science Society of America Journal,* 42:372-274, 1978.

2.137 G. H. Nancollas and R. Paterson. The kinetics of ion exchange on zirconium phosphate and hydrated thoria. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 22:259-268, 1961.

2.138 R. B. Corey. Adsorption vs. precipitation. *In Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* (eds. M. A. Anderson and A. J. Rubin), pp.16 I-182. *Ann Arbor Science, Michigan*, 1981.

2.139 A. Heydemann. Adsorption aus sehr verdtinnten Kupferlosungen an reinen Tonmineralen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 15:305-329, 1959.

2.140 M. L. Franklin and J. W. Morse. The interaction of copper with the surface of calcite. *Ocean Engineering,* 7(2):147- 174, 1982.

2.141 L. L. Y. Chang and W. R. Brice. Subsolidus phase relations in the system calcium carbonate-cadmium carbonate. *Journal of American Mineralogist*, 56: 338-34 1, 1971.

2.142 F. A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishing, New York, 52D 3rd ed., 1972.

2.143 F. C. M. Driessens. Ionic solid solutions in contact with aqueous solutions. *In Geochemical Processes at Mineral Surfaces ACS Symposium,* Series 323 (eds. J. A. Davis and K. F. Hayes), pp.524-560, 1986.

2.144 F. Seitz. Fundamental aspects of diffusion in solids. In Phase Transformations in Solids. Committee on Solids, *NRC*, *Processes at Cornell Symposium* 1948,(eds. R. Smoluchowski, J. E. Mayer, and W. A. Weyl), J. Wiley & Sons, 1951.

2.145 P. Brätter, P. Möller and U. Rösick. On the equilibrium of coexisting sedimentary carbonates. *Earth and Planetary Science Letters*, 14: 50-54, 1972.

2.146 N. Lahav and G. H. Bolt. Self-diffusion of ^{45}Ca into certain carbonates. *Soil Science,* 97:293-299, 1964.

2.147 G. Sposito. Distinguishing adsorption from surface precipitation. In *Geochemical Processes at Mineral Surfaces; ACS Symposium,* Series 323 (eds. J. A. DAVIS and K. F. HAYES), pp.217-228, 1986.

2.148 L. Charlet, P. Wersin and W. Stumm. Surface charge of $MnCO_3$ and $FeCO_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:2329-2336, 1990.

2.149 R. J. Reeder. Crystal Chemistry of the Rhombohedral Carbonates. *In Carbonates: Mineralogy and Chemistry* (ed. R.J. Reeder), *Reviews in Mineralogy* 11:1–47, 1983.

2.150 C. F. Baes and R. E. Mesmer. *The Hydrolysis of Cations*. J. Wiley & Sons, 1976.

2.151 P. Merdy, E. Guillon, M. Aplincourt, J. Dumonceau, and H. Vezin. Copper sorption on a straw lignin: Experiments and EPR characterization. *Journal of Colloid and Interface Science,* 245:24–31, 2002.

2.152 T. E. Alcacio, D. Hesterberg, J. W. Chou, J. D. Martin, S. Beauchemin and D. E. Sayers. Molecular scale characteristics of Cu (II) bonding in goethite-humate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:1355–1366, 2001.

2.153 J. M. Hering and F. M.M. Morel. Humic acid complexation of calcium and copper. *Environmental Science &Technology*, 20:349–354, 1988.

2.154 J. A. Davis. Complexation of trace-metals by adsorbed natural organic-matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:679–691, 1984.

2.155 S. E. Cabaniss and M. S. Shuman. Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee river fulvic acid equilibra. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:185–193, 1988.

2.156 B. K. Schroth and G. Sposito. Effect of landfill leachate organic acids on trace metal adsorption by kaolinite. *Environmental Science &Technology*, 32:1404–1408, 1998.

2.157 M. F. Benedetti, C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, W. H. VanRiemsdijk and L. K. Koopal. Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environmental Science &Technology*, 29:446–457, 1995.

2.158 M. F. Benedetti, W. H. VanRiemsdijk, L. K. Koopal, D. G. Kinniburgh, D. C. Gooddy and C. J. Milne. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:2503–2513, 1996.

2.159 M. B. Kogut and B. M. Voelker. Strong copper-binding behavior of terrestrial humic substances in seawater. *Environmental Science &Technology*, 35: 1149–1156, 2001.

2.160 J. Hamilton-Taylor, A. S. Postill, E. Tipping, and M. P. Harper. Laboratory measurements and modeling of metal-humic interactions under estuarine conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:403–415, 2002.

2.161 J. M. Zachara, C. T. Resch and S. C. Smith. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:553– 566, 1994.

2.162 I. Christl and R. Kretzschmar. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:3435–3442, 2001.

2.163 D. Buerge-Weirich, R. Hari, H. B. Xue, P.Behra, and L. Sigg. Adsorption of Cu, Cd and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. *Environmental Science &Technology*, 36:328–336, 2002.

2.164 S. K. Mishra. The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment. *International Journal of Mineral Processing,* 5:69–83, 1978.

2.165 W. Stumm. *Chemistry of the Solid–Water Interface*. John Wiley & Sons, 1992.

2.166 P. Van Cappellen, L. Charlet, W. Stumm, and P. Wersin. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:3505–3518, 1993.

2.167 O. S. Pokrovsky, J. Schott, and F. Thomas. Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. I. A surface speciation model for magnesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:863–880, 1999a.

2.168 O. S. Pokrovsky and J. Schott. Processes at the magnesium bearing carbonates-solution interface. II. Kinetics and mechanism of magnesite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:881–897, 1999b.

2.169 P. Fenter, P. Geissbuhler, E. Di Masi, G. Srajer, L. B. Sorensen and N. C. Sturchio. Surface speciation of calcite observed in situ with X-ray scattering. *Journal of Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:1221–1228, 2000.

2.170 N. Vdovic´. Electrokinetic behaviour of calcite—the relationship with other calcite properties. *Chemical Geology,* 177:241–248, 2001.

2.171 S. L. Stipp, C. M. Eggleston and B. S. Nielsen. Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:3023–3033, 1994.

2.172 H. Gamsjäger, A. Fluch, J. Swinehart and J. H. Monatsh. The effect of potential aqueous pollutants on the solubility of Pb^{+2} in cerussite—Calcite phase. *Chemistry*, 115:251-259, 1984.

2.173 M. Petrovic´, M. Kaštelan-Macan and J. M. Horvat. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water Air and Soil Pollution*, 111:41-56, 1999.

2.174 S. C. Hong, M. S. Kim and J. G. Chung. Adsorption Characteristics of Pb(II) on Calcite-Type Calcium Carbonate by Batch and Continuous Reactors. *Journal of Industrial Engineering Chemistry,* 8(4):305-312, 2002.

2.175 N. C. Sturchio, R. P. Chiarello, L. Cheng, P. F. Lyman, M. J. Bedzyk, Y. Qian, H. You, D. Yee, P. Geissbuhler, L. B. Sorensen, Y. Liang and D. R. Baer. Lead adsorption at the calcite-water interface: X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:251- 263, 1997.

2.176 P. Möller and C. S. Sastri. Estimation of the number of surface layers of calcite involved in Ca- ^{45}Ca isotopic exchange with solution. *Journal of Zeitschrift für Physikalische Chemie,* neue folge, 89:80-87, 1974.

2.177 J. R. Bargar, G. E. Jr. Brown and G. A. Parks. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces. I XAFS and bond valence determination of mono-nuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:2617-2637, 1997a.

2.178 J. R. Bargar, G. E. Jr. Brown and G.A.Parks. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb (II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 61:2639-2652, 1997b.

2.179 E. J. Elzinga and R. J. Reeder. EXAFS study of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption complexes at the calcite surface–Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:3943-3954, 2002.

2.180 L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker and C. W. Bock. Lone pair functionality in divalent lead compounds. *Inorganic Chemistry,* 37:1853-1867, 1998.

2.181 D. G. Strawn and D. L. Sparks. Effects of Soil Organic Matter on the Kinetics and Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption in Soil. *Soil Science Society of America,* 64:144-156, 2000.

2.182 C. J. Matocha, E. J. Elzinga and D. L. Sparks. Reactivity of Pb (II) at the Mn (III, IV) (oxyhydr) oxide-water interface. *Environmental Science & Technology,* 35:2967-2972, 2001.

2.183 A. Manceau, B.Lanson and V. A. Drits. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III. Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 66:2639-2663, 2002.

2.184 A. Manceau, L. Charlet M. C. Boisset, B. Didier, and L. Spadini. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*. 7:201-223, 1992.

2.185 P. Trivedi, J. A. Dyer and D. L. Sparks.Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic spectroscopic assessment. *Environmental Science & Technology,* 37:908-914, 2003.

2.186 P. Taylor and V. J. Lopata. Stability and solubility relationships between some solids in the system $Pb0$-$C0_2$-H_2O. *Canadian Journal of Chemistry*, 62:395, 1984.

2.187 D. G. Strawn, A. M. Scheidegger and D. L. Sparks. Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxice water interface. *Environmental Science &Technology*, 32:2596-2601, 1998.

2.188 E. J. Elzinga and D. L. Sparks. X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb(II) sorption to amorphous silica. *Environmental Science &Technology,* 36:4352-4357, 2002.

2.189 P. Somadundarapn and E. Agarg. The zero point of charge of calcite. *Journal of Coiloid and Interface Science*, 24:433-440, 1967.

2.190 T. Foxall, G. C. Peterson, H. M. Rendall and A. L. Smith. Charge determination at calcium salt/aqueous solution interface. *Journal of the Chemical Society*, *Faraday Transactions*, *1(*75):1034–1039, 1979.

2.191 B. Siffert and P. Fimbel. Parameters affecting the sign and the magnitude of the electrokinetic potential of calcite. *Colloids and Surfaces*, 11:377–389, 1984.

2.192 D. W Thompson and P. G. Pownall. Surface Electrical Properties of Calcite. *Coiloid and Interface Science*, 131:74–82, 1989.

2.193 S. L. Stipp and M. F. Hochella. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low-energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 55:1723–1736, 1991.

2.194 G. A. Parks. Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: An introduction. *In Mineral-Water Interface Geochemistry* (Ed. M.F. Hochella, Jr., and A.F. White), *Reviews in Mineralogy*, 23:133–175, 1990.

2.195 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Chromium. Public Health Service. US Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, 1998.

2.196 D. G. Barceloux. Chromium. *Journal of Toxicology Clinical Toxicology*, 37(2): 173–194, 1999.

2.197 E. Groshart. Finishing green: chromium plating replacements. *Metal Finishing*, 95: 70–72, 1997.

2.198 Bookman Press. Vitamin etc. Available at http://www.bookman.com.au/vitamins/chromium.html (accessed on 2 September 2001), 1998.

2.199 EPA (US Environmental Protection Agency). Toxicological Review of Hexavalent Chromium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1998a.

2.200 L. A. Saryan and M. Reedy. Chromium determinations in a case of chromic acid ingestion. *Journal of Analytical Toxicology*, 12:162–164, 1988.

2.201 E. N. Ellis, B. H. Brouhard, R. E. Lynch, E. B. Dawson, R. Tisdell, M. M. Nichols and F. Ramirez. Effects of hemodialysis and dimercaprolin acute dichromate poisoning. *Journal of Toxicology Clinical Toxicology,* 19:249–258, 1982.

2.202 B. B. Kaufman, W. DiNicola and R. M. McIntosh. Acute potassium dichromate poisoning. *The American Journal of Diseases of Children*, 119:374–376, 1970.

2.203 M. D. Cohen, B. Kargacin, C. B. Klein and M. Costa. Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 23:255– 281, 1993.

2.204 R. B. Hayes, A. Sheffet, and R. Spirtas. Cancer mortality among a cohort of chromium pigment workers. *American Journal of Industrial Medicine*, 6:127–133, 1989.

2.205 A. El Nemr, A. El-Sikaily, A. Khaled and O. Abdelwahab. Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga Pterocladia capillacea and its activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, in press.

2.206 EPA, Environmental Pollution Control Alternatives, EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, 1990.

2.207 Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Chromium. Available at http://www.atsdr1.cdc.gov/tfacts7.html (accessed on 2 August 2001), 1993.

2.208 B. H. Hameed and M. I. El-Khaiary. Malachite green adsorption by rattan sawdust: isotherm kinetic and mechanism modelling. *Journal of Hazardous Materials,* 159: 574–579, 2008.

2.209 Y.S. Ho and G. McKay. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water Air and Soil Pollution,* 158:77–97, 2004.

2.210 T. Mimides and Th. Perraki. Evaluation of the attenuating properties of selected Greek clays for toxic inorganic elements in landfill sites. *Science of the Total Environment*, 253: 1-13, 2000.

2.211 S. Kocaoba. Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 488-496, 2007.

2.212 A. Ghaemi, M. Torab-Mostaedi, M Ghannadi-Maragheh. Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, 190:916-921, 2011.

2.213 M. Irani, M. Amjadib, M.A. Mousaviana. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 178: 317-323, 2011.

2.214 H.A. Aziz, M.N. Adlan, K.S. Ariffin. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99: 1578-1583, 2008.

2.215 Y.Wang, E.J. Reardon. A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters. *Applied Geochemistry*, 16: 1241–1249, 2001.

2.216 O. S. Pokrovsky, J. Schott and F. Thomas. Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), pp. 3133–3143, 1999.

2.217 G. M. Walker, G. Connor and S. J. Allen. Copper (II) removal onto dolomitic sorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8):961-966, 2004.

2.218 Y. Wang and H. Xu. Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: A linear free energy correlation approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:1529-1543, 2001.

3.1 Τοποθέτηση του προβλήματος

Η Ελλάδα σε σχέση με άλλες χώρες παρόμοιας έκτασης, διαθέτει σημαντικό ορυκτό πλούτο, με μεγάλη ποικιλία στο υπέδαφος της βιομηχανικών και μεταλλικών ορυκτών καθώς επίσης και ενεργειακών ορυκτών πρώτων υλών (Εικ.3.1).

Στόχο της διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η συμβολή στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η συμβολή στην αξιοποίηση διαφόρων θραυσμάτων ανθρακικών πετρωμάτων και θραυστών αδρανών που προκύπτουν από την εξόρυξη λατομείων, την κοπή, τη στίλβωση και λείανση των μαρμάρων, καθώς και η ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση οικοδομικών αποβλήτων από εκσκαφές, κατεδαφίσεις και κατασκευέςστην προσρόφηση βαρέων μετάλλων.

Τα υλικά αυτά βρίσκονται σε αφθονία τόσο στον Ελλαδικό χώρο όσο και σε παγκόσμια κλίμακα, καθώς είναι άμεσα διαθέσιμα και σε χαμηλές τιμές. Ανθρακικά πετρώματα όπως ο Ασβεστόλιθος, ο Δολομίτης και το Μάρμαρο αποτελούν κύρια συστατικά πολλών αβαθών υπόγειων υδροφορέων και λειτουργούν ως πηγές πόσιμου νερού και βαθιών γεωλογικών σχηματισμών. Στον Ελλαδικό χώρο τα αποθέματα των πετρωμάτων που είναι κατάλληλα για την παραγωγή αδρανών υλικών είναι απεριόριστα και ο αριθμός των λειτουργούντων λατομείων υπερβαίνει τα 230. Οι εγχώριες βιομηχανίες, αδυνατούν να απορροφήσουν τα αποθέματα των ανθρακικών πετρωμάτων καθώς και τα παραπροϊόντα που παράγονται, όπως ένα κονιοποιημένο υλικό το οποίο λόγω της μη καταλληλότητας γεωμετρικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών δεν χρησιμοποιείται στην παραγωγή τσιμέντου, σκυροδέματος και ασβέστη και μαζί με τα παραπροϊόντα των μαρμάρων που προκύπτουν από την κοπή, λείανση και στίλβωση, είναι δυνατόν να αποτελέσουν περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η χρήση τους συνεπώς, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, ως προσροφητικό μέσο βαρέων μετάλλων αποτελεί ενδιαφέρουσα επιλογή με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον.

Από έρευνα που προέκυψε από επιχειρήσεις κοπής και επεξεργασίας μαρμάρων της περιοχής του Γέρακα, τα ρετάλια (μεγάλες πλάκες μεγέθους 2-3cm), είτε τοποθετούνται σε ξύλινες παλέτες, είτε απορρίπτονται σε χωμάτινη τάφρο στα λατομεία Μαρκοπούλου, είτε κονιοποιούνται (Marmoline_Διόνυσος), είτε ως ψηφίδες χρησιμοποιούνται ως αδρανή. Το κονιοποιημένο υλικό (<120μm) χρησιμοποιείται για τη παραγωγή filler (πληρωτικό υλικό), <2mm για μαρμαρόσκονη. Πολλές φορές καθίσταται δε αδύνατη η κοπή σε μικρότερα κλάσματα λόγω όχλησης που δημιουργεί το τριβείο σε κατοικημένη περιοχή.

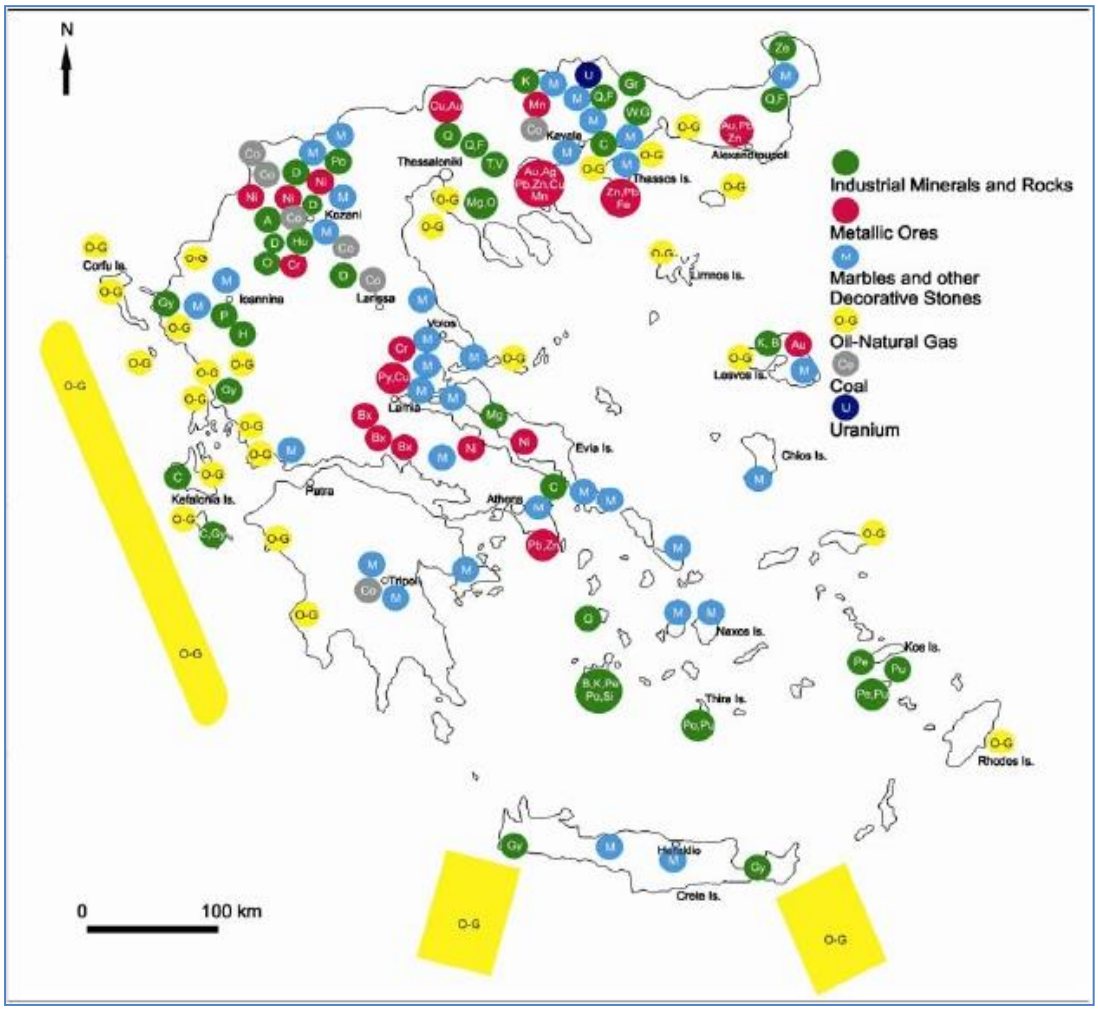
Από την άλλη η ρύπανση των αποθεμάτων νερού με βαρέα μέταλλα, αυξάνεται σταθερά ως αποτέλεσμα του υπερπληθυσμού και της επέκτασης των βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Η ραγδαία ανάπτυξη βιομηχανιών, όπως οι βιομηχανίες εξόρυξης, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, συσσωρευτών, βυρσοδεψίας, χαρτοβιομηχανίες κ.ά., έχει ως συνέπεια την αυξανόμενη άμεση ή έμμεση απόρριψη αποβλήτων στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Μεταξύ των παραπάνω βιομηχανιών, η βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, ειδικότερα η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και το επιφανειακό φινίρισμα των μετάλλων, η βιομηχανία ανακύκλωσης ηλεκτρονικών και χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών συσκευών, καθώς επίσης και η εξαγωγική μεταλλουργία αποτελούν τους βασικότερους παραγωγούς υγρών και στερεών αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Οι συγκεκριμένοι τομείς

ρυπαίνουν το περιβάλλον με υγρές απορροές που περιέχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και μερικές εκατοντάδες mg/L) μεταλλικών ιόντων, μεταξύ των οποίων τα Cr, Ni, Zn, Pb, Cu και Cd είναι κατά κανόνα σε μεγαλύτερα ποσοστά [1.22].

Όπως αναφέρεται στο Κεφ. 2, τα ιόντα των μετάλλων σε επίπεδο μικροσκοπίας ροφώνται ισχυρά στις «ανωμαλίες» του κρυσταλλικού υποστρώματος, δηλαδή στα σημεία όπου εμφανίζονται βαθμίδες, εσοχές, γωνιακές προεξοχές, κενά και συστάδες προσατόμων να εναλλάσσονται σε όλη τους την έκταση. Η πιθανότητα ενσωμάτωσης ενός ατόμου σε κάποια πλεγματική θέση είναι μεγαλύτερη στις θέσεις με τους περισσότερους «γείτονες», σε αυτές δηλαδή, που έχουν το μεγαλύτερο κυβικό αριθμό σύνταξης.

Ειδικότερα η πρόσληψη των ιόντων των μεταβατικών μετάλλων: Fe, Cu, Zn, Cd και Pb στο ανθρακικό ασβέστιο, βρέθηκε να ακλουθεί την εξής σειρά: $Pb^{2+}>Cu^{2+}Zn^{2+}>Cd^{2+}\approx Fe^{2+}$, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης τους και τον χρόνο αντίδρασης. Στην περίπτωση των Pb^{2+}, Cu^{2+} και Zn^{2+}, η πρόσληψη παρατηρείται με προσρόφηση και κρυστάλλωση μέσω διαλυτοποίησης και ιοντοεναλλαγής των Ca^{2+} της επιφάνειας στο πλέγμα των ανθρακικών στερεών με τα ιόντα των μετάλλων του Fe^{2+} και του Cd^{2+}. Γενικότερα τα μέταλλα με ιοντική ακτίνα (r_X) μεγαλύτερη από του Ca (Ba και Sr) σχηματίζουν άνυδρα $MeCO_{3(s)}$ στερεά με αραγωνιτική δομή αδύναμα ροφημένα στην ασβεστιτική επιφάνεια, σε αντίθεση με τα μέταλλα με (r_X) μικρότερη από το Ca (Cd, Mn, Zn, Co, και Ni), τα οποία σχηματίζουν $MeCO_{3(s)}$ στερεά με την δομή του ασβεστίτη με ισχυρή ρόφηση. Το δισθενές κάδμιο, με ιοντική ακτίνα 0,97 Å, μόνο 2% μικρότερη από του Ca^{2+}, το υποκαθιστά τόσο αποτελεσματικά ώστε να δίνει μια ολοκληρωμένη σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ $CdCO_3$ και $CaCO_3$ σε θερμοκρασία δωματίου. Ο δισθενής ψευδάργυρος, με ιοντική ακτίνα 0,74 Å 26% μικρότερη από του Ca^{2+} μπορεί και καταλαμβάνει 15% ή και περισσότερο, κατιονικές θέσεις στους 650°C, αιτιολογώντας έτσι την επικάθησή του κυρίως ως υδροψευδαργυρίτης (hydrozincite) ($Zn_5(OH)_6\ (CO_3)_2$). Το Cd^{2+} και ο Zn^{2+} έχουν και τα δύο 10 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά, όπως και ο ασβεστίτης χάνουν 2s-ηλεκτρόνια για να σχηματίσουν κατιόντα. Το δισθενές νικέλιο είναι μόνο 6% μικρότερο από τον Zn^{2+}, και επίσης χάνει τα εξωτερικά s-ηλεκτρόνια για να σχηματίσει το κατιόν έχοντας μόνο 8 ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d-τροχιακό. Αυτή η διαφορά στην ηλεκτρονιακή διάταξη οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά ώστε ο ασβεστίτης να δέχεται λιγότερο από 5% Ni στο ατομικό του πλέγμα στους 750°C πριν το $NiCO_3$ (Γκασπαΐτης), σχηματιστεί ως ξεχωριστή φάση. Είναι δύσκολο να σχηματιστεί καθαρό $NiCO_3$ σε θερμοκρασία δωματίου. Στο Cr(VI), η προσρόφηση συμβαίνει μέσω διάχυσης η οποία ελέγχεται από την φυσική ρόφηση.

Η συσσώρευση απορριμμάτων σε χώρους συγκέντρωσης και απόθεσης αυτών θέτει σημαντικά ερωτήματα όπως η πιθανή ρύπανση του εδάφους, του υπόγειου και επιφανειακού νερού, που προκύπτει από την διείσδυση των εκπλυμάτων λόγω της βροχής, ή της επιφανειακής απορροής, η οποία ερχόμενη σε επαφή με τα απορρίμματα διαλύει και συμπαρασύρει τις ευδιάλυτες ουσίες καθώς και τα στραγγίσματα, ως προϊόντα ζύμωσης. Το πρόβλημα οξύνεται όταν εμπλέκονται εργοστασιακές εκροές καθώς οι περισσότερες από τις ουσίες είναι χημικά και βιολογικά μη διασπώμενες.



Εικόνα 3.1:Ορυκτοί πόροι της Ελλάδας. Ananias Tsirambides and Anestis filippidis,2012 [1.21]

<u>Βιομηχανικά Ορυκτά & Πετρώματα</u>

A=Ατταπουλγίτης, B=Μπεντονίτης, C=Λευκά_Ανθρακικά, D=Διατομίτης, F=Άστριοι, G=Γρανάτης, Gr=Γραφίτης, Gy=Γύψος H=Αλίτης, Hu=Χουντίτης, K=Καολίνης, Mg=Μαγνησίτης, Ol=Ολιβίνης, P=Φωσφορίτες, Pe=Περλίτηςς, Po=Ποζολάνη, Pu=Κίσσηρη, Q=Χαλαζίας, Si=Άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, T=Τάλκης, V=Βερμικουλίτης, W=Βολλαστονίτης, Ze=Ζεόλιθος.

<u>Μάρμαρα-Διακοσμιτικοί λίθοι:</u>

Mr=Λευκά με χρωματιστά μάρμαρα, δολομίτες, τραβερτίνες, όνυχας, αλάβαστρο, ψαμμίτης, σχιστόλιθος, ηφαιστειακά πετρώματα, ζεόλιθος-Τόφφοι ξενιστές.

<u>Μεταλλεύματα</u>

Ag=Ασήμι, Au=Χρυσό, Bx=Βωξίτης, Cu=Χαλκός, Cr=Χρώμιο, Fe=Οξείδια του σιδήρου, Mn=Μαγγάνιο, Ni=Νικέκο, Pb=Μόλυβδος, Py=σιδηροπυρίτης, Zn=Ψευδάργυρος.

<u>Ορυκτά ενεργειακών πόρων:</u>

Co=Άνθρακας, O-G=Πετρέλαιο-Φυσικό αέριο, U=Μετάλλευμα Ουρανίου

Η χημική «ποιότητα» των εκπλυμάτων εξαρτάται από πλήθος παραγόντων, όπως το είδος των απορριμμάτων και τις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν με το γεωλογικό υπόβαθρο. Η μη ελεγχόμενη διήθηση των εκλουσμάτων και η μεταβολή που επιτελείται με την «ηλικία» της χωματερής αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα [2.97, 2.98].

Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

Στόχοι της Ε.Ε. για την αειφόρο διαχείριση των αποβλήτων είναι η μείωση αυτών, η προώθηση της επαναχρησιμοποίησης τους, η ανακύκλωση ή η ανάκτησή ώστε να αποφευχθούν οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την υγεία από την εξόρυξη των πρώτων υλών.

Στα πλαίσια αυτά, μελετήθηκε η προσροφητική συμπεριφορά των ανθρακικών θραυσμάτων, θραυστών αδρανών και οικοδομικών αποβλήτων, με σκοπό τη κατάλληλη επιλογή για χρήση υποστρώματος σε χώρους διάθεσης απορριμμάτων. Με βάση τους στόχους αυτούς, η πειραματική διαδικασία της διατριβής ακολούθησε τους εξής άξονες:

- Μελέτη της επίδρασης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ανθρακικών πετρωμάτων, όπως η χημική σύσταση, η κοκκομετρία, το ειδικό βάρος, η υδατοαπορροφητικότητα, το πορώδες και η ιοντοεναλλαγή στη προσρόφηση.
- Προσρόφηση ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπό ασυνεχείς και συνεχείς συνθήκες ροής αντιστοίχως, συναρτήσει της κοκκομετρικής κατανομής των υλικών.
- Μελέτη της προσρόφησης των υλικών σε πολυμεταλλικά διαλύματα.
- Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και ανάπτυξη των μηχανισμών δράσης στη προσρόφηση καθώς και στατιστική επεξεργασία της διεργασίας. Συγκεκριμένα η ποιοτική και ποσοτική εκτίμηση της κοκκομετρίας σε σχέση με άλλες παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση του διαλύματος και ο χρόνος ανάδευσης ως προς τη διαδικασία προσρόφησης, ερμηνεύτηκε με τη μέθοδο Taguchi.

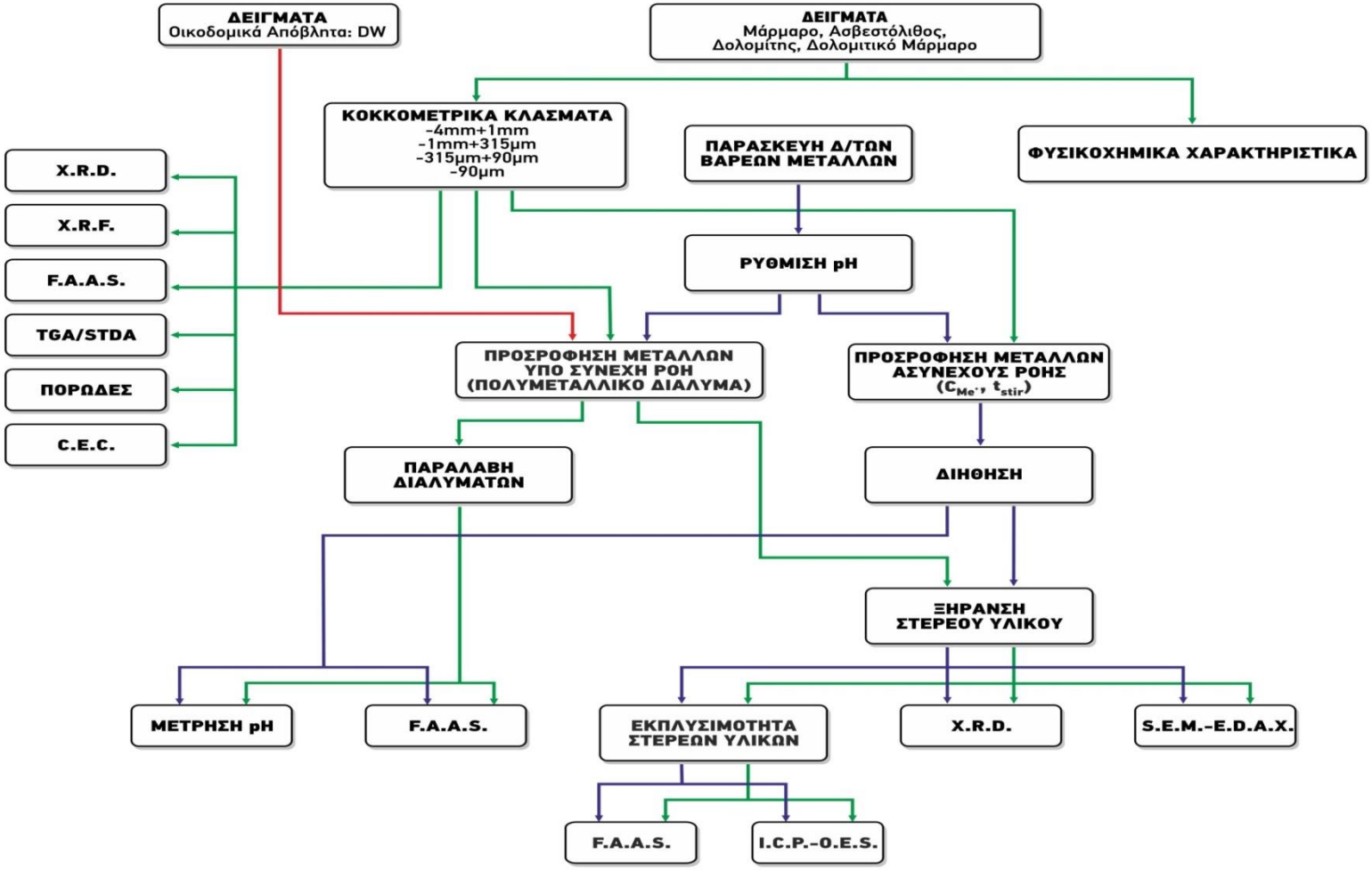
Η πρωτοτυπία της έρευνας έγκειται στα παρακάτω σημεία:

(α) Στον έλεγχο της δυνατότητας της εφαρμογής, ή και ανάπτυξης μηχανισμών προσρόφησης βαρέων και τοξικών μετάλλων, που έχουν εξετασθεί σε λεπτόκοκκα ανθρακικά υλικά και σε μικρές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντων, στα παραπροϊόντα όπως προκύπτουν από την εξόρυξη, ώστε αυτά να αποτελέσουν υποστρώματα απόθεσης απορριμμάτων. Καθορισμός του βέλτιστου χονδρόκοκκου υλικού σε συνάρτηση με την προσρόφηση και εκπλυσιμότητα των μεταλλοϊόντων και καθορισμός της προσροφητικής ικανότητας ανά κοκκομετρία.

(β) Στη μελέτη της προσρόφησης υπό συνθήκες συνεχούς και ασυνεχούς ροής όχι μόνο σε μονομεταλλικά αλλά και σε πολυμεταλλικά διαλύματα, όπου η σχετική έρευνα είναι περιορισμένη.

(γ) Αξιοποίηση των οικοδομικών απορριμμάτων στον χώρο της απορρύπανσης.

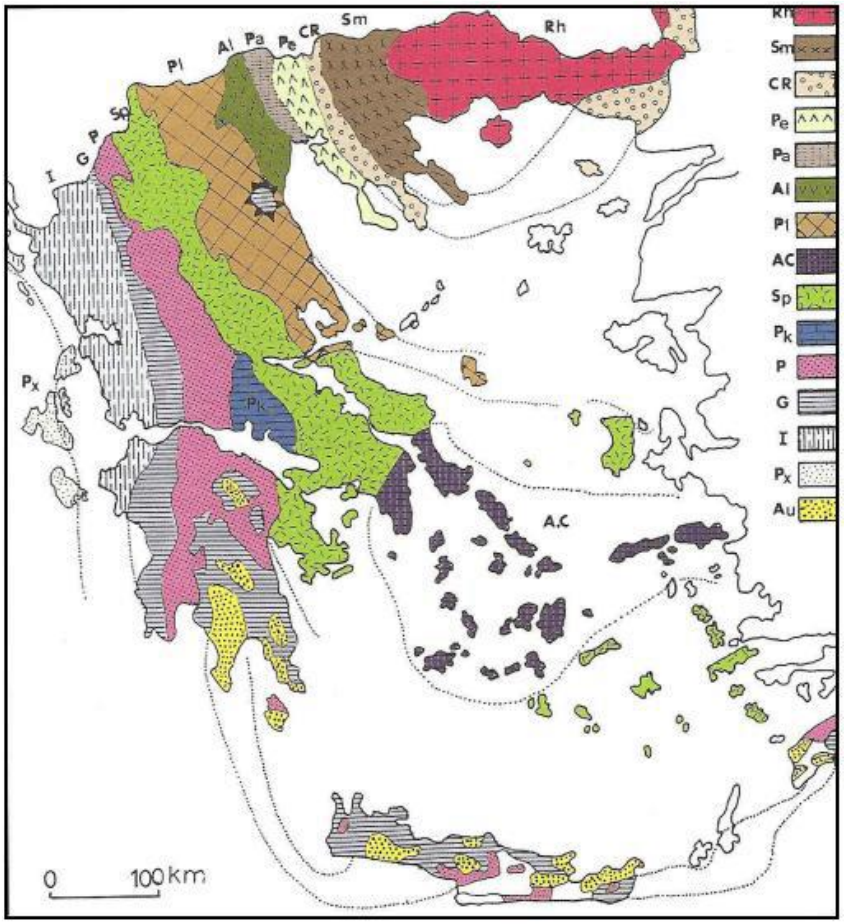
Πειραματική Διαδικασία - Διάγραμμα Ροής



Για την εκτίμηση των κοκκομετρικών κλασμάτων σε σχέση με άλλες παραμέτρους όπως η συγκέντρωση του διαλύματος και ο χρόνος ανάδευσης επιλέχθηκε η μέθοδος Taguchi, με στόχο την εξαγωγή ποιοτικών και ποσοτικών συμπερασμάτων για τις εξεταζόμενες παραμέτρους ως προς τη διαδικασία της προσρόφησης.

3.2 Γεωλογία των περιοχών μελέτης

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το λεκανοπέδιο των Αθηνών εντοπίζεται στο βορειοδυτικό περιθώριο της «Αττικοκυκλαδικής Μάζας» (Εικ. 3.2) για την οποία σήμερα έχει αποδειχθεί ότι αποτελείται από ένα σύνολο επί μέρους ενοτήτων αλπικής ηλικίας [3.28, 3.17], η οποία με την σειρά της εντάσσεται στην Ενδιάμεση Τεκτονομεταμορφική Ζώνη (ΕΤΜΖ) των Ελληνίδων [3.18].



Εικόνα 3.2: Γεωλογικός χάρτης όπου φαίνονται οι ισοτοπικές ζώνες (Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιροδοπική ζώνη, Pe: Ζώνη Παιανίας, Pa: Ζώνη Πάϊκου, Al: Ζώνη Αλμωπίας = Ζώνη Αξιού, Pl: Πελαγονική ζώνη, Ac: Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου – Τρίπολης, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών ή Προαπούλια, Au: Ενότητα Ταλέα όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι πιθανόν της Ιονίου ζώνης) [3.16]

Οι Κατσικάτσος κ.α., [3.17]; σε μια συνθετική εργασία για τις Εσωτερικές Ελληνίδες υποστηρίζουν ότι οι παλαιότερα ορισθείσες ***Ζώνες Αττικής*** και ***Αλμυροποτάμου*** συνιστούν πλέον ομόλογες ενότητες τύπου ***Εξωτερικών Ελληνίδων*** αποτελώντας τη νότια απόληξη των ***Ενοτήτων Ολύμπου–Όσσας*** και ***Κρανιάς–Ελασσώνας*** βορειότερα. Ταυτόχρονα την ***Αλλόχθονη Ενότητα Αττικής*** την θεωρούν πλέον αντίστοιχη με την ***Ενότητα Στύρων*** στην Εύβοια.

Οι Α. Κρητιδικοί ασβεστόλιθοι της Αττικής αναφέρεται ότι παρουσιάζουν σχέση βαθμιαίας εξέλιξης και όχι ασυμφωνίας.

Ο Κατσικάτσος στους γεωλογικούς χάρτες του Ι.Γ.Μ.Ε (φύλλα Ραφήνας και Αλιβέρι) παρουσιάζουν τη λιθοστρωματογραφική διάρθρωση της **ΒΑ Αττικής–Ν. Εύβοιας**, όπου για την ΒΑ Αττική δίνουν μια συνεχή κολώνα από εναλλαγές μεγάλου πάχους οριζόντων μαρμάρων και σχιστολίθων με ηλικία από το Ιουρασικό(?) μέχρι το Α. Κρητιδικό που πλευρικά στην περιοχή της Εύβοιας εξελίσσονται στους αντίστοιχους σχηματισμούς Αλμυροποτάμου με ηλικία από το Τριαδικό (μάρμαρα) μέχρι το Ηώκαινο (μετά-φλύσχης). Την ενότητα αυτή ονομάζουν ***Αυτόχθονη Ενότητα Αλμυροποτάμου- Αττικής.*** Οι σχηματισμοί της ***Ενότητας Αλμυροποτάμου-Αττικής*** που εμφανίζονται στη Νότια Εύβοια και στην Αττική, με βάση τα χαρακτηριστικά απολιθώματα που βρέθηκαν σε μάρμαρα των περιοχών αυτών (κυρίως στην περιοχή της Νότιας Εύβοιας) και με βάση τα λιθοστρωματογραφικά στοιχεία τους, έχουν διακριθεί, σε τρεις λιθοστρωματογραφικές σειρές: Τη ***Σειρά Αλμυροποτάμου*** στη Νότια Εύβοια, τη ***Σειρά Βορειοανατολικής Αττικής*** και τη ***Σειρά Υμητού-Νότιας Αττικής***.

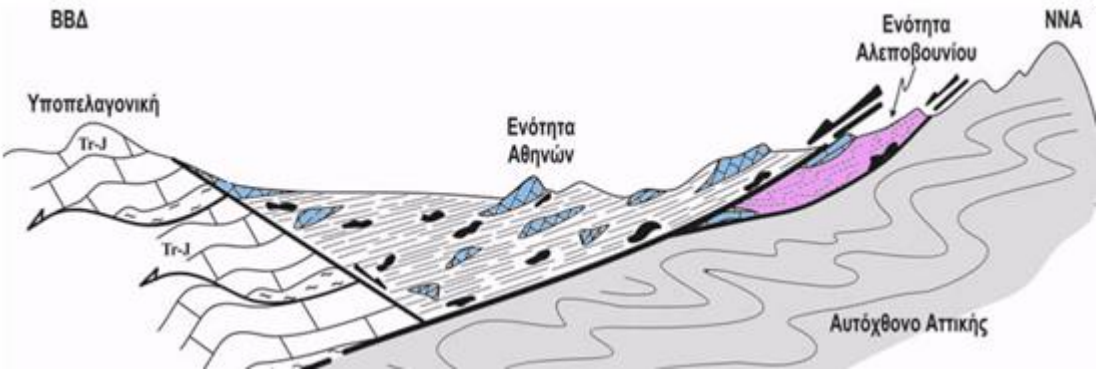
Στην περιοχή της Νότιας Εύβοιας, καθώς και στη Αττική, πάνω στους σχηματισμούς της ***Ενότητας Αλμυροποτάμου-Αττικής*** είναι επωθημένοι οι σχηματισμοί του Νεοελληνικού τεκτονικού καλύμματος, που στη Νότια Εύβοια περιλαμβάνει τη μεγάλη πάχους ***Σειρά των Στύρων-Όχης,*** που προεκτείνεται και στην Αττική.

Αναλυτικότερα οι σχηματισμοί της μη μεταμορφωμένης Πελαγονικής ζώνης έχουν ως εξής: **α) Το κρυσταλλικό υπόβαθρο:** Εμφανίζονται στις περιοχές Γαλιτσάδων-Αιδιψού, της Βόρειας Εύβοιας και Στροπώνων-Μετοχίου, της Κεντρικής Εύβοιας. Από το κρυσταλλικό υπόβαθρο της Βόρειας Εύβοιας απουσιάζουν τα ανθρακικά πετρώματα. Απεναντίας στη Κεντρική Εύβοια απαντώνται ενστρώσεις λευκών μαρμάρων. **β) Οι νεοπαλαιοζωικοί σχηματισμοί:** Οι σχηματισμοί αυτοί είναι λίγο ή καθόλου μεταμορφωμένοι και βρίσκονται με ασυμφωνία επίκλυσης πάνω στο κρυσταλλικό υπόβαθρο. Το πάχος τους φτάνει σε μερικές περιοχές, όπως στην Κεντρική Εύβοια, δείγμα ασβεστολίθου Μηλάκι LIM, τις πολλές εκατοντάδες μέτρα. Είναι κλαστικά πετρώματα με ενστρώσεις ασβεστολίθων. Η επίκλυση των κλαστικών αυτών πετρωμάτων, που στο σύνολο τους αποτελούν μια σειρά σχηματισμών, γίνεται άλλοτε στο Λιθανθρακοφόρο (Κεντρική Εύβοια) και άλλοτε στο Πέρμιο (Βόρεια Εύβοια). Η νεοπαλαιοζωική αυτή σειρά σχηματισμών αποτελείται από λεπτόκοκκους και χονδρόκοκκους ψαμμίτες και σχιστοψαμμίτες, τυπικούς αρκόζες και γραουβάκες και κατά θέσεις αργιλικούς σχίστόλιθους και φυλλίτες σε εναλλαγές μεταξύ τους. Τοπικά απαντώνται μικρού πάχους μικροκροκαλολατυποπαγών, που αποτελούνται κυρίως από κροκαλολατύπες γνευσιακές-γνευσιοσχιστολιθικές και σχιστολιθικές. Επίσης στη σειρά αυτή, και κυρίως στο ανώτερο τμήμα της, παρεμβάλλονται με μορφή ενσρτώσεων απολιθωματοφόροι ασβεστόλιθοι, κατά κανόνα σκοτεινόχρωμοι και λιγότεροι ανοικτότεφροι. Το πάχος των ενστρώσεων αυτών κυμαίνεται από λίγα έως 50μ. και σε μερικές περιπτώσεις μέχρι τα 100μ.

Όσο αφορά το λεκανοπέδιο των Αθηνών οριοθετείται δυτικά και βόρεια από τους ορεινούς όγκους: Αιγάλεω–Ποικίλου–Πάρνηθας οι οποίοι δομούνται από τους αμεταμόρφωτους σχηματισμούς της Υποπελαγονικής Ενότητας και ανατολικά και βορειανατολικά από τους ορεινούς όγκους Υμηττού–Πεντέλης, οι οποίοι δομούνται από τα μεταμορφωμένα πετρώματα της σχετικά αυτόχθονης Ενότητας Αττικής

[3.19, 3.28]. Η επαφή ανάμεσα στα μεταμορφωμένα Υμηττού–Πεντέλης και τα αμεταμόρφωτα Αιγάλεω–Πάρνηθας είναι τεκτονική και αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο τεκτονικό παράθυρο όπου κάτω από τους αμεταμόρφωτους σχηματισμούς της Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική) εμφανίζονται οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί της Αττικοκυκλαδικής.

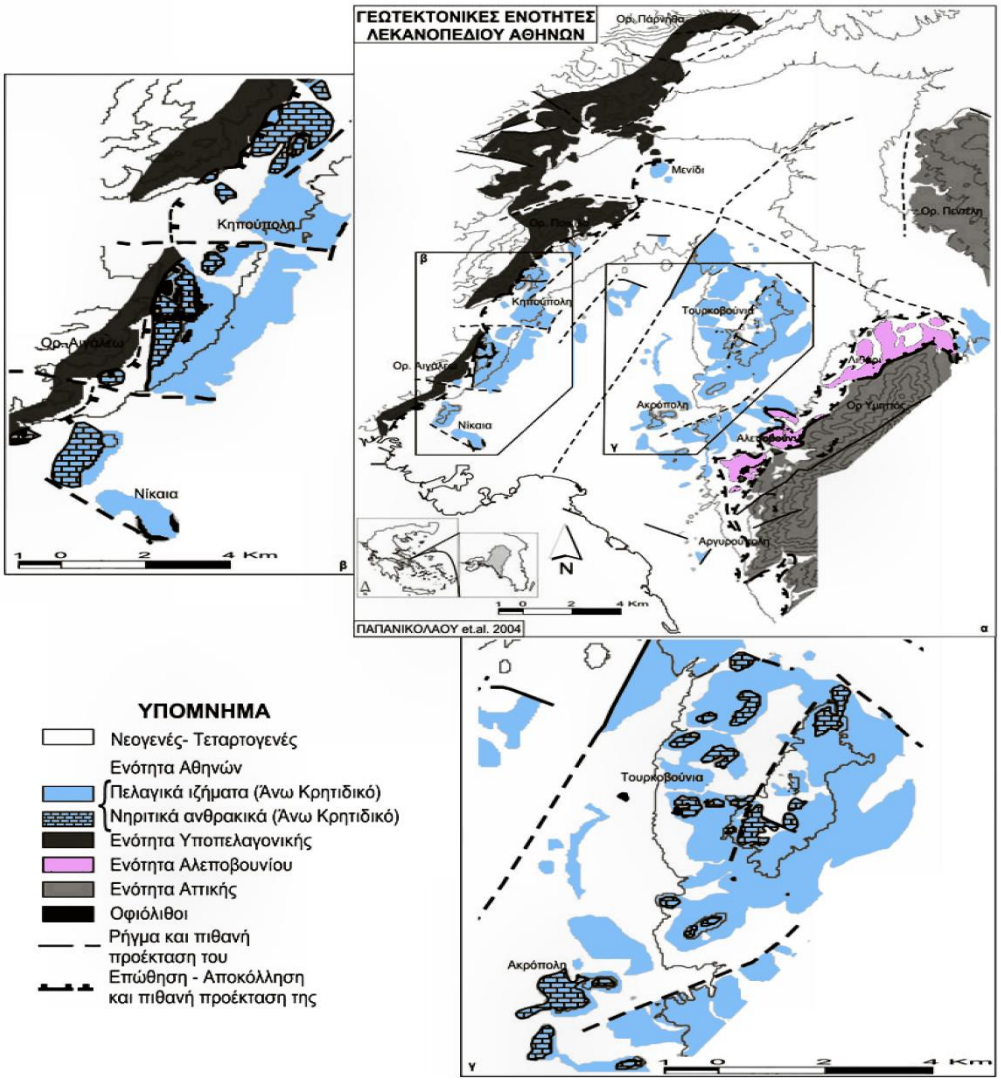
Μπορούμε να πούμε ότι η τεκτονική δομή του λεκανοπεδίου κυριαρχείται από μια ζώνη τεκτονικής αποκόλλησης εφελκυστικού χαρακτήρα, η οποία έχει βυθίσει προς ΒΒΔ τα αμεταμόρφωτα πετρώματα της Υποπελαγονικής Ενότητας και της Ενότητας Αθηνών, και έχει ανυψώσει προς ΝΝΑ τα πετρώματα της Ενότητας Αλεποβουνίου και του σχετικά αυτόχθονου μεταμορφωμένου της Αττικής (Σχ. 3.3).



Εικόνα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής του Λεκανοπεδίου Αθηνών. Οι μεταμορφωμένοι σχηματισμοί του σχετικά Αυτόχθονου της Αττικής και της ενότητας Αλεποβουνίου εντοπίζονται στο δάπεδο (footwall) ενός μεγάλου ρήγματος εφελκυστικής αποκόλλησης ενώ οι ενότητες Υποπελαγονικής και Αθηνών εντοπίζονται στη στέγη (hanging wall) [3.2]

Ο Παπανικολάου στην περιοχή της Αττικής [3.18, 3.19], διακρίνει τρεις μεταμορφωμένες γεωτεκτονικές ενότητες:

Η ανώτερη αντιπροσωπεύεται από την ***Ενότητα Ολύμπου–Αλμυροποτάμου–Κερκετέα*** όπου εμφανίζεται σε ΒΑ Αττική με ομόλογες εμφανίσεις σε Όλυμπο, Εύβοια και Σάμο. Εντάσσεται στις Εξωτερικές Ελληνίδες και η λιθοστρωματογραφική κολώνα αποτελείται από ασβεστόλιθους, δολομίτες, από το Τριαδικό μέχρι το Ηώκαινο με ανθρακική ιζηματογένεση. Τεκτονικά υποκείμενη παρουσιάζεται η ***Αυτόχθονη Ενότητα Αττικής*** **(Πεντέλη–Υμηττός-Λαύριο)** η οποία εντάσσεται στις Εσωτερικές Ελληνίδες αφού στρωματογραφικά δεν υπερβαίνει το Κ. Ιουρασικό με ίδια λιθοστρωματογραφική ακολουθία με αυτή του Lepsius. Αποτελείται από μεγάλη μάζα μαρμάρων συχνά δολομιτικών και από σχιστόλιθους μαρμαρυγιακούς, αμφιβολιτικούς κ.λπ. με λεπτούς ορίζοντες ενδιάμεσων μαρμάρων. Μέσα στους σχιστόλιθους υπάρχουν βασικά–υπερβασικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Η ηλικία των μαρμάρων είναι κατά ένα μέρος Α. Τριαδική–Κ. Ιουρασική. Τεκτονικά επ΄αυτής υπέρκειται η Α***λλόχθονη Ενότητα Λαυρίου (***φυλλιτικό κάλυμα Λαυρίου και σχηματισμοί λεκανοπεδίου Αθηνών) που στην ουσία συνιστά ένα τεκτονικό μίγμα (melange) που περιλαμβάνει διαφορετικού βαθμού μεταμόρφωσης και ηλικίας πετρώματα πάνω στην οποία υπέρκεινται Α. Κρητιδικοί ασβεστόλιθοι τόσο στην Αθήνα (Τουρκοβούνια, Λυκαβηττός, Ακρόπολη) όσο και στο Λαύριο.



Εικόνα 3.4: α) Γεωτεκτονικές ενότητες του Λεκανοπεδίου Αθηνών. β-γ) Λεπτομερείς χάρτες του δυτικού και του κεντρικού Λεκανοπεδίου αντίστοιχα, στους οποίους διακρίνονται οι εμφανίσεις νηριτικών Ανωκρητιδικών ανθρακικών μέσα στα σχιστοψαμμιτικά και πελαγικά ιζήματα της Ενότητας Αθηνών [3.1]

Για την περιοχή της ΒΑ Αττικής σύμφωνα με τον Σ. Γ. Λιόζιο αλλά και από όλα τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, εμφανίζονται δύο μεταμορφωμένες γεωτεκτονικές ενότητες: Η ***Σχετικά Αυτόχθονη Ενότητα ΒΑ Αττικής*** με άγνωστο υπόβαθρο, και η ***Αλλόχθονη Ενότητα Αγίου Γεωργίου*** που εμφανίζεται σε πολύ μικρές υπολειμματικές εμφανίσεις να υπέρκειται τεκτονικά της προηγούμενης.

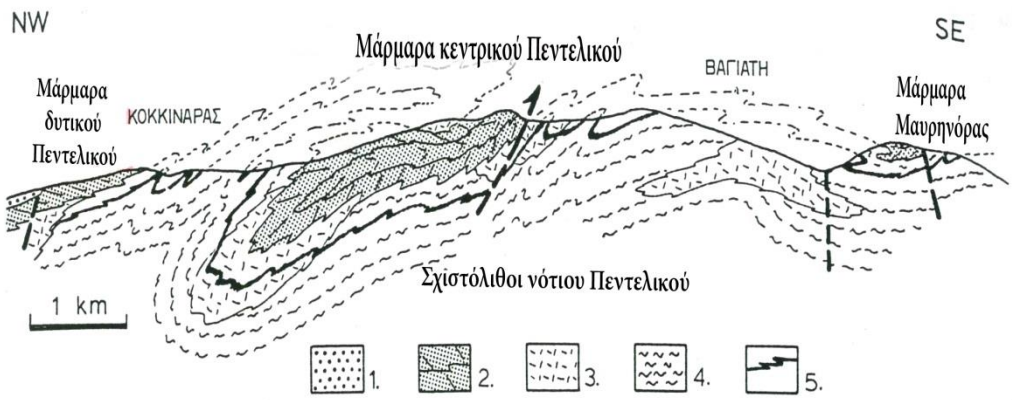
Συγκεκριμένα για την περιοχή του Πεντελικού όρους, σύμφωνα με τον Λόζιο, διακρίνουμε τα μάρμαρα του δυτικού Πεντελικού **(**Εκάλη) και τα **μάρμαρα του κεντρικού Πεντελικού (**Πεντέλη), δείγμα ασβεστολιθικού μαρμάρου MAR.

Τα **μάρμαρα του δυτικού Πεντελικού** αναπτύσσονται ανατολικά από τις περιοχές της Ν. Ερυθραίας και του Καστρίου αλλά και σε μικρότερες υπολειμματικές εμφανίσεις νοτιότερα αντιπροσωπεύουν το «Ανώτερο Μάρμαρο» του Lepsius.

Αντιπροσωπεύουν κυρίως άστρωτα, έντονα σχιστοποιημένα λευκού χρώματος μάρμαρα με φαιά στίγματα οξειδίων του σιδήρου, αλλά και τεφρά ή κυανά

ταινιωτά μάρμαρα. Υπέρκεινται του σχηματισμού των σχιστόλιθων του νοτίου Πεντελικού.

Ο υποκείμενος των μαρμάρων σχηματισμός μπορεί να αντιπροσωπεύεται είτε από μαρμαρυγιακούς_ασβεστιτικούς σχιστόλιθους, όπως συμβαίνει κατά μήκος του νότιου τμήματος της επαφής προς την πλευρά του ρέματος του Κοκκιναρά, είτε από μεταβασίτες, ή χαλαζιοαστριούχα, όπως παρατηρείται στις ΒΑ απολήξεις των μαρμάρων παράλληλα με τη μικρή ρεματιά που αναπτύσσεται ΒΔ από το μικρό εκκλησάκι του προφήτη Ηλία αλλά και στις βόρειες παρυφές στο νότιο περιθώριο του συνοικισμού της Εκάλης.



Εικόνα 3.5: Γεωλογική τομή όπου διακρίνεται η σύνδεση των σχηματισμών του Πεντελικού Όρους καθώς η σύνθετη τεκτονική δομή που χαρακτηρίζεται από ισοκλινείς μακροπτυχές και είναι υπεύθυνη για την επανάληψη των ίδιων οριζόντων. (1.μεταλπικοί σχηματισμοί, 2.λευκά, κυανά, ταινιωτά μάρμαρα με σιπολινομάρμαρα και λίγα μάρμαρα με silex στη βάση, 3.μεταβασίτες και χαλαζιοαστριούχα πετρώματα, 4.ασβεστιτικοί, μαρμαρυγιακοί, χλωριτικοί, επιδοτικοί σχιστόλιθοι, & 5.«ενδιάμεσα μάρμαρα») [3.2]

Στη βάση της ανθρακικής ακολουθίας εμφανίζονται σιπολινομάρμαρα ή σχιστοποιημένα μάρμαρα που χαρακτηρίζονται από λεπτές ενδιαστρώσεις πάχους ολίγων χιλιοστών από φυλλοπυριτικά ορυκτά.

Τα **μάρμαρα του κεντρικού Πεντελικού** Λατομεία από όπου προέρχεται και το δείγμα μαρμάρου, αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες μάζες μαρμάρων για την περιοχή του πεντελικού και αντιστοιχούν στο «Κατώτερο Μάρμαρο» του Lepsius. Το χρώμα τους είναι λευκό, υποκύανο, ή τεφρό, μεταβάλλεται έντονα από θέση σε θέση προσδίδοντας πολλές φορές ταινιωτή μορφή στα μάρμαρα τα οποία παρουσιάζουν έντονο κρυσταλλικό χαρακτήρα με καλά εκπεφρασμένη την εφελκυστική γράμμωση από τον χαρακτηριστικό προσανατολισμό των ορυκτών. Στην όψη θυμίζουν τα μάρμαρα του δυτικού πεντελικού.

Οι παχυστρωματώδεις ορίζοντες από ολόλευκα κρυσταλλικά μάρμαρα είναι αυτοί που από την αρχαιότητα έχουν τύχει σημαντικής εκμετάλλευσης και χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή πλήθους γνωστών έργων τέχνης. Τα μάρμαρα αυτά υπόκεινται του σχηματισμού των σχιστολίθων νότιας Πεντέλης. Ο χαρακτήρας είναι μεταβατικός με αποτέλεσμα στα μάρμαρα να επίκεινται πότε ασβεστιτικοί-

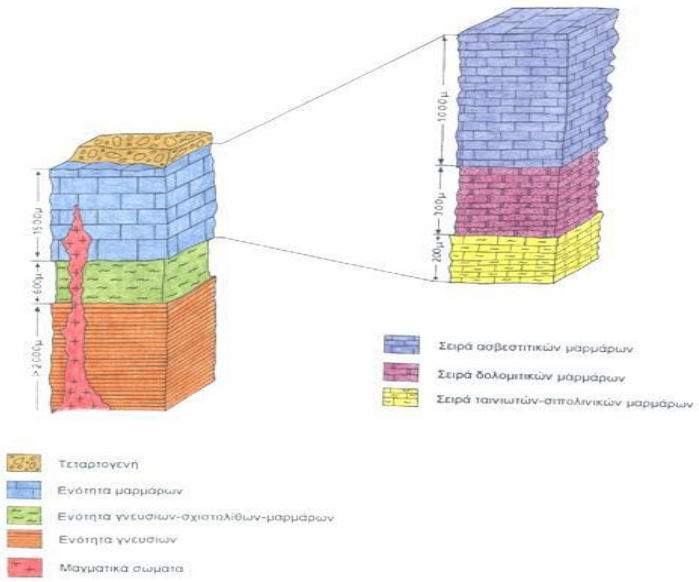
μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι και πότε μεταβασίτες ή χαλαζιοαστριούχα πετρώματα μέσα από μια ζώνη που χαρακτηρίζεται από την παρουσία των «ενδιάμεσων μαρμάρων», σιπολινομαρμάρων, εναλλαγών και ενδιαστρώσεων ανάμεσα στις πετρολογικές ομάδες.

Η επαφή που συνδέει τα μάρμαρα του Δυτικού Πεντελικού με το Κεντρικό Πεντελικό είναι το ανεστραμμένο σκέλος αντίκλινου (Εικ. 3.5) όπως φανερώνει η διαδοχική επανάληψη των ίδιων χαρακτηριστικών οριζόντων.[3.1, 3.2, 3.3]

Το δείγμα του δολομίτη DOL, προέρχεται από την περιοχή της Βοιωτίας και ανήκει στην Βοιωτική ζώνη της οποίας το κύριο γνώρισμα είναι η παρουσία ενός φλυσχικού σχηματισμού, κάτω κρητιδικής ηλικίας με κλαστικά υλικά. Η ζώνη αυτή ονομάστηκε Βοιωτική από τους: P. Celet, B.Clément & J. Ferriere, [3.20].

Το στρωματογραφικό υπόβαθρο του Ενότητας Βοιωτίας, περιλαμβάνει από τους νεώτερους ορίζοντες προς τους παλαιότερους τα εξής:

- Ένα σχηματισμό φλύσχη η απόθεση του οποίου άρχισε στις αρχές Κρητιδικού και συνεχίστηκε μέχρι το Α. Κρητιδικό και συνίσταται από ρυθμικές επαναλήψεις ψαμμιτών, ασβεστολίθων και κλαστικών ιζημάτων με στοιχεία οφειολιθικά και ραδιολαριτικά.
- Υποκείμενη του φλύσχη υπάρχει μια σειρά ραδιολαριτικών κερατολίθων και πελιτών η απόθεση της οποίας σε άλλες περιοχές κράτησε όλο το Μέσο και Άνω Ιουρασικό.
- Ασβεστόλιθοι και δολομίτες νηριτικοί, ηλικίας Τριαδικού–Μ. Ιουρασικού μεγάλου πάχους.



Εικόνα 3.6: Λιθοστρωματογραφική στήλη Φαλακρού όρους [3.15]

Στην περιοχή του όρους Φαλακρού, γίνεται συστηματική εκμετάλλευση δολομιτικών μαρμάρων απ όπου προέρχεται και το δείγμα δολομιτικού μαρμάρου DMAR. Η περιοχή ανήκει στην τεκτονική ενότητα Παγγαίου της μάζας της Ροδόπης και δομείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα, πρασινοσχιστολιθικής φάσης, μέσα στα οποία διείσδυσαν όξινα μαγματικά σώματα Τα μεταμορφωμένα πετρώματα χωρίζονται σε τρεις μεγάλες λιθολογικές ενότητες [3.29]. Αποτελούν την ανώτερη λιθολογική ενότητα της Αλπικής Ροδοπικής λεκάνης, καλύπτοντας πλέον

των 600 Km^2 επιφανειακής έκτασης στην περιοχή του όρους Φαλακρού. Με βάση τη χημική -ορυκτολογική σύσταση η ενότητα μπορεί να χωριστεί σε τρεις σειρές [3.27], οι οποίες από τα κατώτερα προς τα ανώτερα είναι (Εικ. 3.6).

- Σειρά ταινιωτών - σιπολινικών μαρμάρων
- Σειρά δολομιτικών μαρμάρων
- Σειρά ασβεστιτικών μαρμάρων (τύπου Φαλακρού) [3.4].

Τα ορυκτολογικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων της διατριβής από τις συγκεκριμένες γεωτεκτονικές ενότητες, στοχεύουν στο να επισημάνουν τα γενικά χαρακτηριστικά των υπό μελέτη ανθρακικών υλικών. Η επιλογή έγινε από περιοχές λατόμευσης με έντονη εξορυκτική διαδικασία όπως στην περίπτωση της Ανατολικής Μακεδονίας-Θράκης όπου το ποσοστό ξεπερνά το 90% του συνόλου, επισημαίνοντας την συντριπτική παραγωγική συνεισφορά της, ειδικότερα των νομών Δράμας και Καβάλας, στον κλάδο του μαρμάρου: σε ασβεστιτικά (75%), δολομιτικά (5%) και σιπολινικά (20%) (Χατζηπαναγής κ.ά., 2005). Σε περίπτωση που οι ασβεστόλιθοι, δολομίτες και τα αντίστοιχα μαρμαρά τους, συλλεχτούν από διαφορετικές περριοχές λατόμευσης δεν αναμένεται να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της έρευνας.

3.3 Χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών

Τα δείγματα αβεστολίθου, ασβεστολιθικού μαρμάρου, δολομίτη καθώς και δολομιτικού μαρμάρου, συλλέχθηκαν από περιοχές της Ελλάδας και από διαφορετικά επιφανειακά βάθη από την εταιρεία TITAN, η οποία δραστηριοποιείται στην παραγωγή, διακίνηση-διανομή και εμπορία τσιμέντου, σκυροδέματος και αδρανών υλικών. Ειδικότερα το ασβεστολιθικό μάρμαρο λήφθηκε σε βάθος 0.5m του παλαιού λατομείου στην περιοχή της Πεντέλης Αττικής, ο ασβεστόλιθος σε βάθος 2-3m της περιοχής Μηλάκι στη Νότια Εύβοια, ο δολομίτης από την περιοχή της Βοιωτίας και το δολομιτικό μάρμαρο από τον Βώλακα της Δράμας σε αντίστοιχα βάθη. Στον πίν. 3.1 αναγράφονται οι κωδικοί των δειγμάτων οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 3.1: Κωδικοποίηση των ανθρακικών δειγμάτων

Ασβεστόλιθος	**LIM**
Ασβεστολιθικό Μάρμαρο	**MAR**
Δολομίτης	**DOL**
Δολομιτικό Μάρμαρο	**DMAR**
Οικοδομικά απόβλητα	**DW**

Η συμπεριφορά των παραπάνω υλικών μελετάται στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε ασυνεχείς και συνεχείς συνθήκες ροής σε μονομεταλλικά και πολυμεταλλικά διαλύματα. Βασική παράμετρος της διεργασίας αποτελεί η κοκκομετρία των υλικών προκειμένου να εκτιμηθεί και ενεργειακά η περαιτέρω εφαρμογή τους είτε ως υπόστρωμα σε ΧΑΔΑ είτε για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Τα υλικά μελετώνται στα κοκκομετρικά κλάσματα –4mm+1mm, –1mm+315μm, –315μm+90μm και –90μm αντίστοιχα. Αρχικά τα προς μελέτη δείγματα πέρασαν από διαδικασία μηχανικής θραύσης με σκοπό να προσδιοριστεί η % κατανομή των κλασμάτων ανά υλικό (Πίνακας 3.3) και εν συνεχεία έγινε διαχωρισμός των

κλασμάτων με σειρά κοσκίνων κατά DIN4188- 1:1977-10. Η αναφορά σε συνολικό δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του υλικού στην προσροφητικότητα βαρέων μετάλλων σε ασυνεχείς συνθήκες, σημειώνεται με δείκτη OLA.

Στους πίνακες 3.2 και 3.3 δίδεται η κοκκομετρική κατανομή των υλικών για την περαιτέρω εφαρμογή της διεργασίας προσρόφησης των μεταλλοϊόντων από διαλύματα υπό ασυνεχείς και συνεχείς συνθήκες αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2: Κοκκομετρίες των προσροφητικών υλικών υπό ασυνεχείς συνθήκες

Υλικά	Κοκκομετρίες
LIM, MAR, DOL,	-90μm -315+90μm -1mm+315μm -4+1mm
DMAR	-1mm +315μm

Πίνακας 3.3: Κοκκομετρίες των προσροφητικών υλικών υπό συνεχείς συνθήκες

Υλικά	Κοκκομετρίες
DOL	<1mm (-90μm:28,7% -315+90μm:28,5% -1mm+315μm:42,8%)
DMAR	<1mm (-90μm:19,4% -315+90μm:16,2% -1mm+315μm:64,4%)
LIM	<1mm (-90μm:26,36% -315+90μm:27,64% -1mm+315μm:46%)
MAR	<1mm (-90μm:29,7% -315+90μm:40,1% -1mm+315μm:30,2%)
DW	<1mm (-90μm:19,06% -315+90μm:30,91% -1mm+315μm:50,03%)

Στον πίνακα 3.4 δίδεται η % κοκκομετρική κατανομή των κλασμάτων των δειγμάτων όπως αυτή προέκυψε από τη διαδικασία της κοκκομετρικής ανάλυσης. Συγκεκριμένα το κάθε δείγμα αδειάζεται προσεκτικά σε μια επίπεδη επιφάνεια

ώστε να σχηματιστεί ένας κώνος και στη συνέχεια με ένα φτυάρι ή μία σπάτουλα ανακατεύεται το υλικό παίρνοντας το από τη βάση του κώνου και ρίχνοντάς το στην κορυφή. Επιπεδώνεται η κορυφή του κώνου και χωρίζεται το υλικό σε τέσσερα τεταρτημόρια. Απομακρύνονται τα δύο κατά κορυφή τεταρτημόρια και κρατείται το υλικό των δύο άλλων. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία έτσι που το τελικό προς εξέταση δείγμα να είναι το ένα τέταρτο περίπου του αρχικού δείγματος. Ακολουθεί η διαδικασία κοσκίνισης και υπολογίζεται το % ποσοστό του διερχόμενου υλικού από τα κόσκινα σύμφωνα με τη σχέση (3.1) αφού πρωτίστως ζυγιστεί με ακρίβεια.

$$\% \text{ διερχόμενο i} = \frac{\delta\iota\varepsilon\rho\chi\acute{o}\mu\varepsilon\nu o\ \beta\acute{a}\rho o\varsigma\ i}{o\lambda\iota\kappa\acute{o}\ \beta\acute{a}\rho o\varsigma\ \tau o\upsilon\ \delta\varepsilon\acute{\iota}\gamma\mu a\tau o\varsigma} * 100 \qquad \textbf{(3.1)}$$

Τα αποτελέσματα από την % κοκκομετρική ανάλυση έδειξαν για τα προς μελέτη κλάσματα, το μεγαλύτερο ποσοστό στο κλάσμα –4mm +1mm για τον ασβεστόλιθο, ασβεστολιθικό μάρμαρο και δολομίτη και το –315μm+90μm για το δολομιτικό μάραμαρο.

Πίνακας 3.4: % Κατανομή της κοκκομετρίας ανα δείγμα

Κοκκομετρικά κλάσματα	% Κατανομή			
	Ασβεστόλιθος	Ασβεστολιθικό Μάρμαρο	Δολομίτης	Δολομιτικό Μάρμαρο
+ 4mm	15,30	17,14	33,38	6,38
– 4mm+1mm	54,73	43,45	30,80	12,68
– 1mm+ 315μm	15,23	15,04	18,79	8,41
– 315μm+ 90μm	4,76	14,98	10,08	61,13
– 90μm	9,99	9,39	6,94	11,39

3.3.1 Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση (XRF,XRD, Οπτική μικροσκοπία)

Η ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με Φασματοσκοπία Φθορισμού ακτίνων Χ (XRF, ARL ADVANT XP), ο δε ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων μετρήθηκε με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS, VARIAN AA240FS) σύμφωνα με ASTM E885-88 (reapproved 2004) [3.40] και ASTM D3682-96 (reapproved 2006) [3.39] και με ICP-MS, (Perkin Elmer-ELAN 6100). Όλα τα στοιχεία προσδιορίστηκαν και με ICP-MS, εκτός από τα: Cd, Cr, Cu, Ni, των οποίων η ποσοτική ανάλυση επαληθεύτηκε με AAS. Τα δείγματα για την XRF analysis προετοιμάστηκαν με δισκία σύντηξης. Ενώ, τα δείγματα για την μέτρηση σε ICP-MS και AAS παρασκευάστηκαν με χώνευση με HCl και με σύντηξη με βορικό άλας (lithium tetraborate $Li_2B_4O_7$), η οποία εφαρμόστηκε για την παραλαβή και τυχόν εναπομείναντος υλικού το οποίο δεν μπόρεσε να παραληφτεί με την χώνευση. Η απώλεια πύρωσης (Loss on Ignition, LoI) μετρήθηκε κατά ASTM D7348-13 [3.38], οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στη θερμική διάσπαση των ανθρακικών και να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα ταυτίζονται σχεδόν απόλυτα με αυτά της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης.

Στον πίνακα 3.5, πραγματοποιήθηκε η χημική ανάλυση του ασβεστολίθου και του ασβεστολιθικού μαρμάρου και επιλεκτικά αξιολογήθηκε η κατανομή των χημικών στοιχείων σε κλάσματα ώστε να αποφασισθεί η περαιτέρω επίδραση της προσροφτικότητας ως προς τη συγκέντρωση των στοιχείων. Το χονδρόκοκκο κλάσμα του μαρμάρου, ως λιγότερο αλεσμένο, είναι εμπλουτισμένο σε διοξείδιο του πυριτίου και οξειδίο του αργιλίου, ενώ σε όλα τα δείγματα εμφανίστηκε μια μικρή ποσότητα φωσφορικών αλάτων ως δείκτης βιολογικής διαδικασίας κατά τον σχηματισμό των ιζηματογενών. Από τη βιβλιογραφία προέκυψε ότι τα οξείδια και υδροξείδια του Fe, Al, και Mn προωθούν την προσρόφηση και μετακίνηση των βαρέων μετάλλων σε συγκεκριμένες περιοχές της ενεργής επιφάνειας γιαυτό το λόγο έγινε μια πρώτη μέτρηση των στοιχείων αυτών (Πίν. 3.6). Οι διαφορές μεταξύ των κοκκομετρικών κλασμάτων είναι αμελητέες.

Πίνακας 3.5: Χημική σύσταση ασβεστόλιθου και ασβεστολιθικού μαρμάρου

Στοιχεία	LIM_{OLA}	MAR_{OLA}	$LIM_{-315\ +90\mu m}$	$MAR_{-4\ +1mm}$	$MAR_{-1mm+315\mu m}$
CaO(%)	54,10	54,10	54,20	53,80	54,60
MgO(%)	0,20	0,70	0,30	0,80	0,70
SiO_2(%)	0,30	0,50	0,50	0,80	0,50
Al_2O_3(%)	0,20	0,40	0,30	0,60	0,40
Fe_2O_3 (%)	0,10	0,20	0,20	0,10	0,10
K(mg/Kg)	231,3	0,10%	371,7	0,10%	578,3
S(mg/Kg)	578,3	347	504	297,4	347
Mn(mg/Kg)	53	136,4	91	205	189,4
Ti(mg/Kg)	24,3	121,6	105	149,2	54,2
P(mg/Kg)	145,7	115,7	150	90	90
Na(mg/Kg)	<0,01	<0,01	<0,01	77,4	102,7
Cl(mg/Kg)	<5,00	53	<5,00	41	31
S(mg/Kg)	72	20,4	112	12	12,4
Ni (mg/Kg)	13,2	<0,01	63,8	11,7	21,8
Cu(mg/Kg)	<0,01	59,6	<0,01	<0,01	<0,01
Zn(mg/Kg)	74,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
L.O.I. (%)	42,50	43,30	42,40	43,10	43,40

•LIM_{OLA}, MAR_{OLA} :δείγματα από το γενικό πέτρωμα για τον ασβεστόλιθο και το μάρμαρο

Η μέτρηση του Mg πραγματοποιήθηκε καθότι πολλές μελέτες έδειξαν ότι το Mg μειώνει την θερμοδυναμική σταθερότητα του ασβεστίτη. Η μείωση αυτή πιστεύεται ότι προκαλείται λόγω της διαφοράς μεγέθους μεταξύ του Ca^{2+} (r = 1,14 Å) και του Mg^{2+} (r = 0,86 Å). Μετρήσεις στον ρυθμό ανάπτυξης του ασβεστιτικού επιπέδου κατά την παρουσία Mg έδειξαν ότι η συμμετοχή Mg ως πρόσμειξη αυξάνει τοπικά την διαλυτότητα στις συστροφές.

Συγκρινόμενο με το Ca^{2+} το Mg^{2+} είναι 24,56% μικρότερο, οδηγώντας σε 1,76 φορές υψηλότερη πυκνότητα φορτίου και κατά συνέπεια σε ισχυρή ενυδάτωση. Μεταγενέστερες μελέτες χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές παρατήρησης της επιφάνειας αποκάλυψαν μια άνιση κατανομή του Mg στην ασβεστιτική επιφάνεια με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. [2.83].

Πίνακας 3.6: % Περιεκτικότητες Mn, Fe και Mg σε όλα τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου και του ασβεστόλιθου

Δείγματα	Στοιχεία (%)		
	Mn	Fe	Mg
MAR $_{-90\mu m}$	0,01	0,18	0,42
MAR $_{-4mm+1mm}$	0,01	0,07	0,49
MAR $_{-1mm+315\mu m}$	0,01	0,07	0,42
MAR $_{-315\mu m+90\mu m}$	0,01	0,12	0,27
MAR $_{OLA}$	0,01	0,14	0,42
LIM $_{-90\mu m}$	<0,01	0,09	0,10
LIM $_{-4mm+1mm}$	<0,01	0,06	0,12
LIM $_{-1mm+315\mu m}$	<0,01	0,02	0,11
LIM $_{-315\mu m+90\mu m}$	<0,01	0,04	0,18
LIM $_{OLA}$	<0,01	0,07	0,12

Η αξιολόγηση της χημικής ανάλυσης για τον δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.7, έδειξε μεγάλο ποσοστό στο MgO ενώ το μάρμαρο εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε SiO_2. Στοιχεία όπως Sr, Fe, Cu, P και Al, αναμένονται στα ιζηματογενή πετρώματα σε μικρότερες συγκεντρώσεις πολλές φορές της τάξης των mg/L, που μπορεί να προκύψουν και από τα εργαλεία εξόρυξης και κοπής. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο δολομίτης περιέχει επιπλέον προσμίξεις σε σχέση με το δολομιτικό μάρμαρο, όπως K, S, σε πολύ μικρές αναλογίες.

Πίνακας 3.7: Χημική σύσταση δολομίτη και δολομιτικού μαρμάρου

Στοιχεία	DOL_{OLA}	$DMAR_{OLA}$
CaO (%)	31,90	33,10
MgO (%)	20,30	19,30
SiO_2 (%)	0,27	0,52
Al_2O_3 (%)	0,26	0,24
Fe_2O_3 (%)	0,18	0,13
Cu (mg kg^{-1})	10	89
K_2O (%)	<0,01	< 0,01
Na_2O (%)	< 0,01	< 0,01
Mn (mg kg^{-1})	< 0,01	< 0,01
Ni (mg kg^{-1})	< 0,01	< 0,01
P (mg kg^{-1})	50	33
SO_3 (%)	0,02	< 0,01
Sr (mg kg^{-1})	170	310
Ti (mg kg^{-1})	< 0,01	< 0,01
Zn (mg kg^{-1})	< 0,01	< 0,01
LoI (%)	47,50	46,70

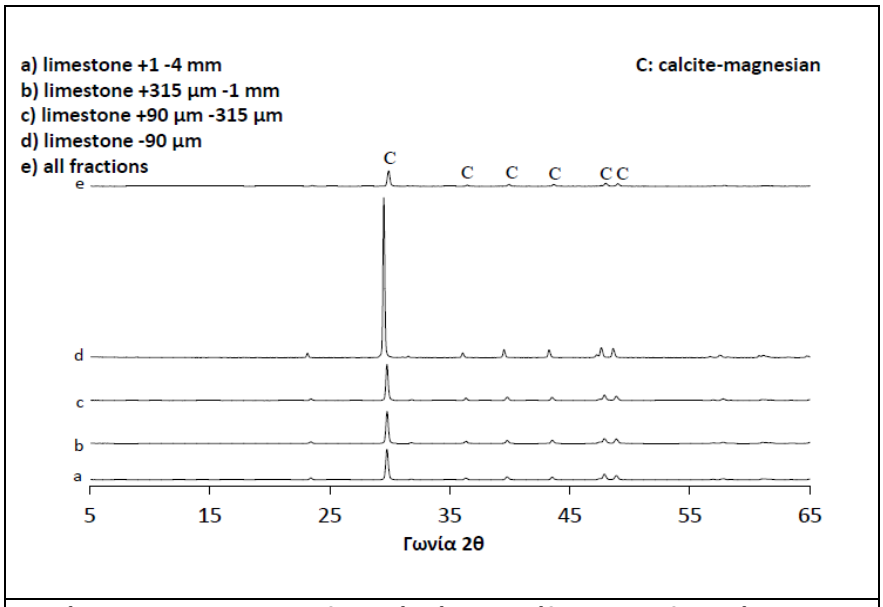
Στα δείγματα των ανθρακικών πετρωμάτων θα μπορούσε να προστεθεί και το υλικό το οποίο προκύπτει και από τα οικοδομικά απόβλητα το οποίο σύμφωνα με τους C.-T. Galbenis and S. Tsimas, [3.30]; η χημική ανάλυση για το κλάσμα <1 mm έχει περιεκτικότητα σε CaO 52,75% το οποίο δείχνει εμφανώς την παρουσία

ασβεστολιθικών αδρανών. Τα MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O και SO_3 δεν ξεπερνούν το 1%. Η περιεκτικότητα σε SiO_2, είναι 2,7% κάτι που θα μπορούσε να αποδοθεί στη φύση των ασβεστολιθικών αδρανών που πιθανόν να εγκλείουν πυριτικές ενώσεις, στη φύση της τσιμεντόπαστας και ίσως στη χρησιμοποίηση πυριτικής άμμου κατά την παραγωγή των σκυροδεμάτων.

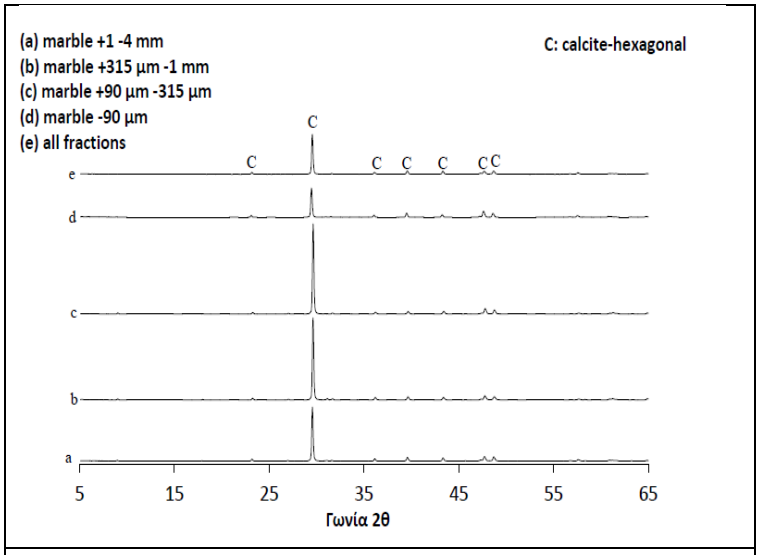
Με την Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) καταγράφεται η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο αυτή πρέπει να είναι >1%, αν και με τους πλέον εξελιγμένους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης του 0,1%, ανάλογα με το δείγμα.

Η ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με Περιθλασίμετρο Siemens D5000 και με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files) της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτίνων Χ, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Τα αποτελέσματα των ακτινογραφημάτων συγκρινόμενα σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα, ως αναμένεται, τόσο στον ασβεστόλιθο όσο και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο δεν έδειξαν διαφορές και δηλώνουν ότι η πλειοψηφία των κορυφών αντιστοιχούν στην ύπαρξη του ορυκτού ασβεστίτη ($CaCO_3$). Στα ακτινογραφήματα του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου, η ορυκτολογική ανάλυση που παρουσιάζεται είναι αυτή του ολικού πετρώματος καθόσον δεν καταγράφηκαν διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις ανά κοκκομετρία και αποτελούνται σχεδόν ολοκληρωτικά από το ορυκτό δολομίτη ($CaMg(CO_3)$) και ασβεστίτη.

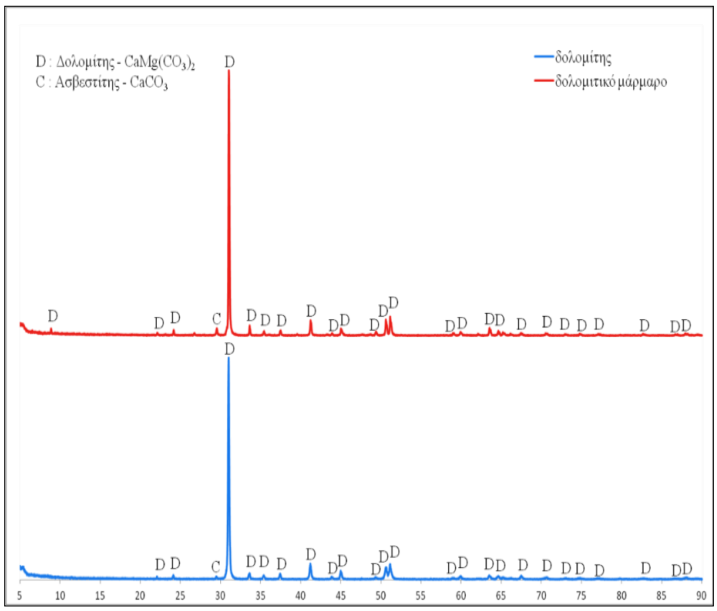


Διάγραμμα 3.1: Ορυκτολογική σύσταση όλων των κλασμάτων του ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.2: Ορυκτολογική σύσταση όλων των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου

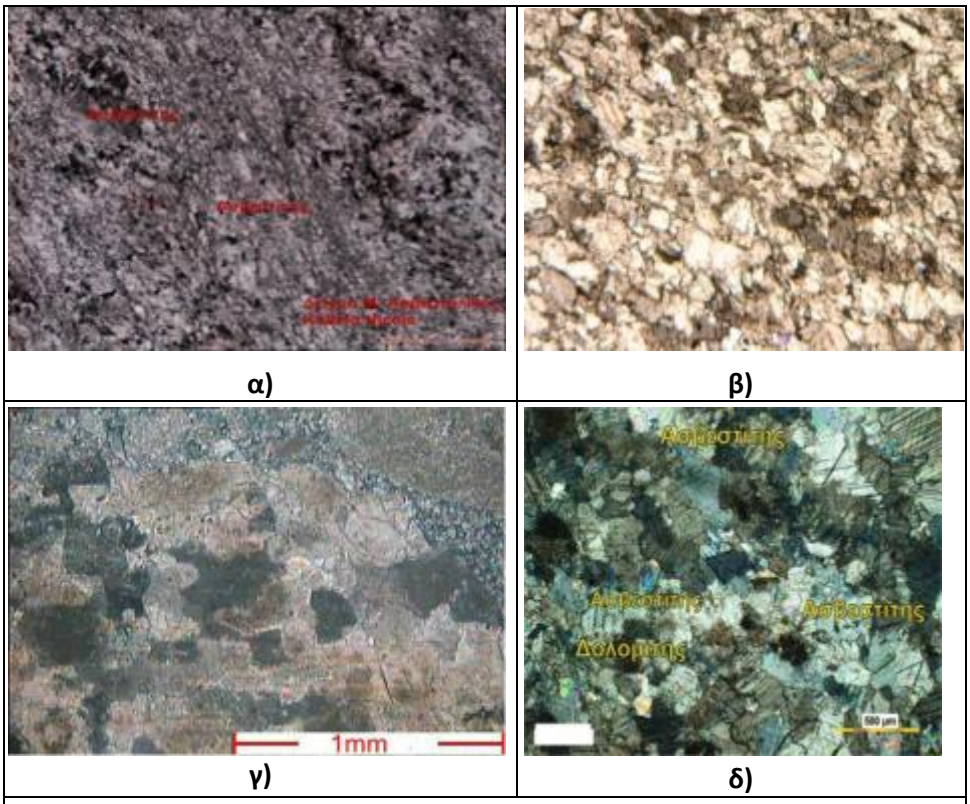
Στο δείγμα των οικοδομικών αποβλήτων από σκυρόδεμα, η αξιολόγηση των ακτινοδιαγραμμάτων επιβεβαιώνει την παρουσία του ασβεστίτη καθώς και του δολομίτη. Επίσης ανιχνεύτηκε η ορυκτολογική φάση του πορτλαντίτη ($Ca(OH)_2$), υποδηλώνοντας την παρουσία της τσιμεντόπαστας καθώς ο πορτλαντίτης αποτελεί μία από τις κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland [3.30].



Διάγραμμα 3.3: Ορυκτολογική σύσταση του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής και ποιοτικής καθώς και ορυκτολογικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας με πολωτικό μικροσκόπιο (LEICA DMLP) Εκτός από τον ασβεστίτη και τον δολομίτη, συνυπάρχουν

και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζίας, άστριοι, μοσχοβίτης ή σερικίτης, χλωρίτης, κεροστίλβη, επίδοτο, σερπεντίνης, κ.α.. Τα μεταλλικά ορυκτά, όπως τα οξείδια του Mn, ερευνήθηκαν αρχικά με SEM analysis και εν συνεχεία με το πετρογραφικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 3.7: α)Ασβεστόλιθος, β)Ασβεστολιθικό μάρμαρο, γ)Δολομίτης και δ)Δολομιτικό μάρμαρο με χρήση οπτικού μικροσκοπίου

Παρά το γεγονός ότι ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των ιζηματογενών υλικών και των αντίστοιχων μαρμάρων τους δίνει τα ίδια ορυκτολογικά αποτελέσματα, ο ιστός τους όμως είναι διαφορετικός καθορίζοντας τον τρόπο σύνδεσης των ορυκτών κόκκων στο πέτρωμα και κατά συνέπεια προσδίδοντας διαφορετική αντοχή στη συρματοκοπή, το σχίσιμο, την διάτρηση, την λείανση και την στίλβωση. Ο ιστός εμφανίζεται λοβοειδής γρανοβλαστικός με οδοντωτές επαφές στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, ενώ πολυγωνικός γρανοβλαστικός στα υψηλότερα στάδια μεταμόρφωσης. Συμπερασματικά, το μάρμαρο που προέρχεται από τα ιζηματογενή ανθρακικά (ασβεστόλιθο και δολομίτη) διαφέρει από το ιζηματογενές ομόλογό του στο μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων του, στην απουσία των ιζηματογενών χαρακτηριστικών όπως, τα απολιθώματα και τα στρωματικά επίπεδα, τα οποία καταστρέφονται κατά τη μεταμόρφωση παρουσιάζοντας συμπαγή μορφή, χωρίς εμφανής διαγραμμίσεις ή στρώσεις λόγω σύνθεσης [1.19].

3.3.2 Θερμική ανάλυση TG-DTG

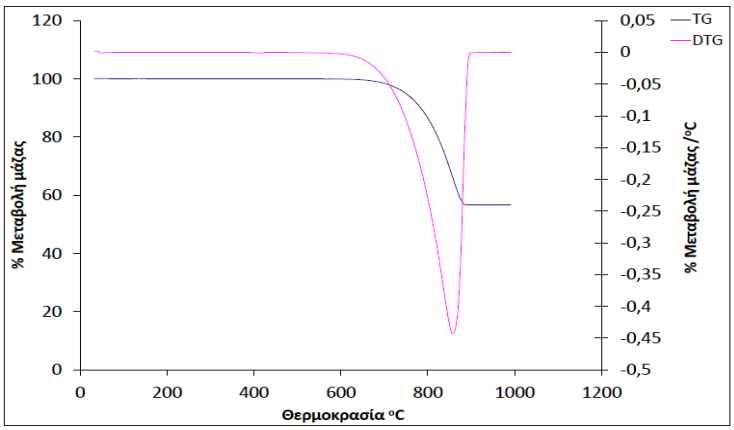
Η ανάλυση με θερμοζυγό (TG, TGA/SDTA 851 Mettler Toledo) ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των θερμικών μεθόδων ανάλυσης. Βασική αρχή της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης αποτελεί το γεγονός ότι η μεταβολή του βάρους στερεού δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία. Από τα

αποτελέσματα της ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν κυρίως ποιοτικά συμπεράσματα, ενώ από την τελευταία μπορούν να γίνουν ποιοτικοί υπολογισμοί.

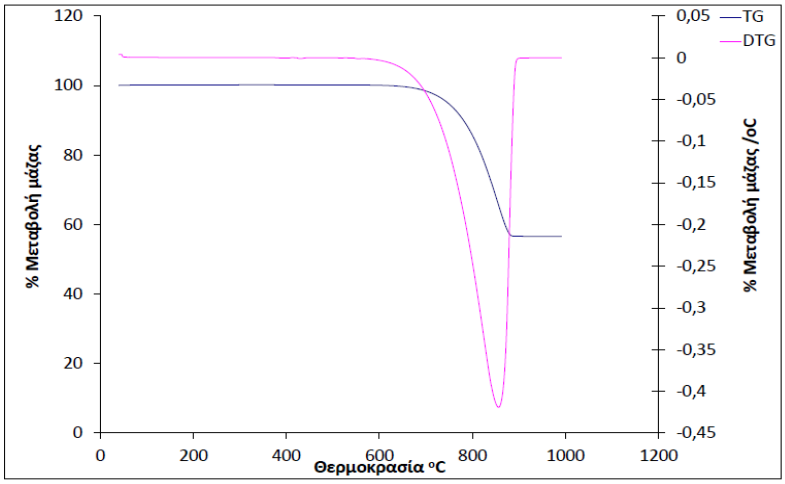
Στα διαγράμματα αποδίδονται οι καμπύλες της θερμικής βαρυτομετρικής (TG) και διαφορικής βαρυτομετρικής θερμικής ανάλυσης (DTG) όλων των δειγμάτων προκειμένου να καθοριστεί το ποσοστό θερμικής διάσπασης. Ενδεικτικά δίνονται τα διαγράμματα 3.4 και 3.5 των κλασμάτων -315μm+90μm για τον ασβεστόλιθο και -4mm+1mm για το ασβεστολιθικό μάρμαρο ενώ τα υπόλοιπα παρατίθενται στο παράρτημα Α.

Πίνακας 3.8: % Απώλεια μάζας για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου και ασβεστολιθικού μαρμάρου

Δείγματα	Θερμοκρασιακή περιοχή (°C)	%Απώλεια μάζας
LIM $_{-4mm+1mm}$	690- 880	43,6
LIM $_{-1mm+315\mu m}$	580-900	43,5
LIM $_{-315+90\mu m}$	590-900	42,4
LIM $_{-90\mu m}$	600-900	43,5
LIM $_{OLA}$	600-900	42,6
MAR $_{-4+1mm}$	600-900	43,4
MAR $_{-1mm+315\mu m}$	600-900	43,4
MAR $_{-315+90\mu m}$	600-900	43,4
MAR $_{-90\mu m}$	600-900	43,3
MAR $_{OLA}$	600-900	43,4



Διάγραμμα 3.4: Θερμογράφημα_LIM $_{+90mm-315\mu m}$



Διάγραμμα 3.5: Θερμογράφημα_MAR -4mm+1mm

Από την παρατήρηση των καμπυλών TG και DTG όπως προκύπτει από το διάγραμμα 3.4, η μοναδική θερμική διεργασία είναι η διάσπαση του ασβεστίτη στη θερμοκρασιακή περιοχή 590-900°C σύμφωνα με την αντίδραση:

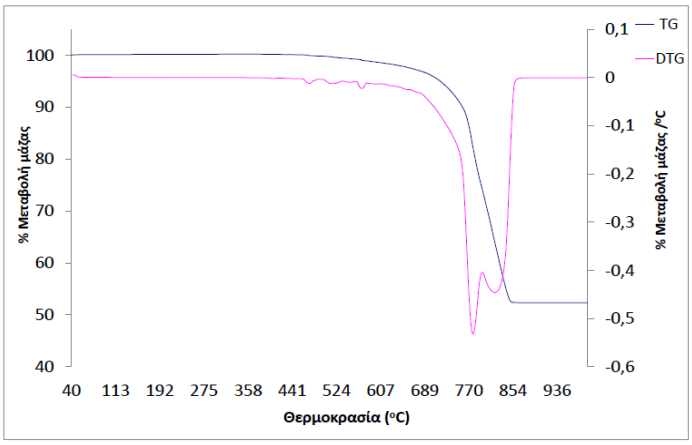
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_{2(g)} \qquad (3.1)$$

Στα διαγράμματα 3.6 αι 3.7 δίδεται η θερμική διάσπαση του δολομίτη και του δολομιτικού μαρμάρου αντίστοιχα, η οποία τελείται σε δύο στάδια καθόσον αναφέρεται στη διάσπαση τόσο του $MgCO_3$ όσο και του $CaCO_3$ σύμφωνα με την αντίδραση:

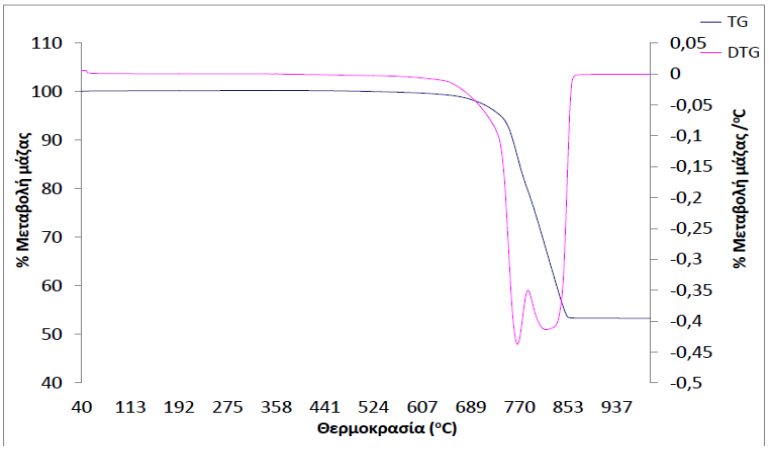
$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_{2(g)} \qquad (3.2)$$

Η δεύτερη κορυφή της καμπύλης DTG οφείλεται στη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη, η οποία πραγματοποιείται με βάση την αντίδραση 3.1

Στα δείγματα των οικοδομικών αποβλήτων από σκυρόδεμα [1.15], η παρατήρηση των καμπυλών TG και DTG δείχνει ότι εμφανίζουν χαρακτηριστικές ομοιότητες με αυτές του ασβεστολίθου και του δολομίτη γεγονός που ενισχύει την διαπίστωση της ύπαρξης αυτών των υλικών στα απόβλητα.



Διάγραμμα 3.6: Θερμογράφημα_DOL



Διάγραμμα 3.7: Θερμογράφημα_DMAR

3.3.3 Φυσικές και χημικές παράμετροι των προσροφητικών υλικών

Προκειμένου να υπάρξει μία ολοκληρωμένη εικόνα των υλικών σε σχέση με τη συμπεριφορά τους ως προς την προσροφητικότητα σε βαρέα μέταλλα κατά την κατεργασία υγρών αποβλήτων ή ακόμη και κατά την επαφή με υλικά ρυπασμένα κρίθηκε απαραίτητο κα η μέτρηση άλλων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών, όπως: διαλυτότητα σε νερό, pH, ειδικό βάρος, πορώδες, ιοντοεναλλακτική ικανότητα, στοιχεία που χαρακτηρίζουν διαφορές στην ποιότητα μεταξύ ασβεστολίθου και δολομίτη καθώς και των αντίστοιχων μαρμάρων τους.

Διαλυτότητα σε νερό: Η διαλυτότητα των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μόνο στο λεπτόκοκκο κλάσμα (-90μm), τόσο σε κρύο όσο και σε ζεστό νερό εφόσον σε αυτό αναμένεται καλύτερη προσροφητική ικανότητα λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Τα πειραματικά αποτελέσματα για τον ασβεστόλιθο και το μάρμαρο του, δεν έδειξαν διαφορετικές τιμές. Συγκεκριμένα, η τιμή της διαλυτότητας και στο ζεστό και στο κρύο νερό κυμαίνεται σε 0,01 g/100mL ενώ για τον δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο περί τα 0,02 g/100mL H_2O.

pH των προσροφητικών μέσων: Δεδομένου ότι η προσρόφηση επηρεάζεται από το pH των προσροφητικών μέσων, πραγματοποιήθηκε μέτρηση αυτού σε όλα τα προς μελέτη κοκκομετρικά κλάσματα των υλικών κατά ISO 10390-2005 [3.57]. Συγκεκριμένα η προσρόφηση H^+ στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, τροποποιεί το επιφανειακό φορτίο, τα δυναμικό και τη κατανομή των ιόντων στο διάλυμα γύρω

από το υλικό. Για το ασβεστολιθικό μάρμαρο και τον ασβεστόλιθο δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ των κλασμάτων.

Οι τιμές που μετρήθηκαν είναι οι παρακάτω:

Ασβεστόλιθος: 8,70-9,09

Ασβεστολιθικό μάρμαρο: 8,62-9,56

Στο κλάσμα -4mm+1mm για το μάρμαρο παρατηρήθηκε αυξημένο pH (λόγω αυξημένου οξειδίου του Si, Al) ενώ για τον ασβεστόλιθο το αυξημένο pH παρατηρήθηκε στα πιο λεπτόκοκκα κλάσματα.

Λόγω της ελάχιστης διαφοράς του pH στα κοκκομετρικά κλάσματα, το pH για τον δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο μετρήθηκε στο ολικό πέτρωμα.

Δολομίτης: 10,32

Δολομιτικό μάρμαρο: 9,15

Για τα οικοδομικά απόβλητα από σκυρόδεμα η τιμή pH= 11,8. Τα πειραματικά αποτελέσματα φανερώνουν ένα αρκετά αλκαλικό pH. Η αύξηση του pH οφείλεται στη διάλυση των ανθρακικών προσροφητικών μέσων.

Ειδικό βάρος: Το ειδικό βάρος προσδιορίστηκε κατά ASTM C 642-13 [3.35]:

Ασβεστόλιθος: 2,70 g cm^{-3}

Ασβεστολιθικό μάρμαρο: 2,79 g cm^{-3}

Δολομίτης: 2,74 g cm^{-3}

Δολομιτικό μάρμαρο: 2,81 g cm^{-3}

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία το ειδικό βάρος για τον ασβεστόλιθο είναι 2,68-2,76 g cm^{-3}, για τον δολομίτη2,65-2,85 g cm^{-3} και για το μάρμαρο 2,6-2,84 g cm^{-3} [3.12].

Υδατοαπορροφητικότητα: Η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων με σκοπό να ελεγχθούν βαθιές ή εκτεταμένες ρωγμές στις άκρες και στις γωνίες προσδιορίστηκε με το πρότυπο EN 771-1:2003 (AnnexC) [3.36]. Τα δοκίμια με διαστάσεις, μήκος, πλάτος, ύψος: 2,5 cm, 1,25 cm και 1,00 cm αντίστοιχα αρχικά, ξηράνθηκαν σε πυριατήριο στους 105 ± 5°C μέχρι σταθεράς μάζας. Ακολούθως αφέθηκαν να ψυχθούν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίστηκαν (md). Θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί σταθερά μάζα εάν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης σε διαδοχικές ζυγίσεις σε διαστήματα όχι μικρότερα από 24h, η απώλεια μάζας μεταξύ των δύο προσδιορισμών είναι μικρότερη από 0,2% της ολικής μά ζας.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν εν συνεχεία σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία δωματίου κατά τρόπο τέτοιο ώστε το νερό να έρχεται σε επαφή με όλες τις πλευρές τους. Τα τούβλα αφέθηκαν να διεμποτιστούν επί 24 h. Έπειτα ελήφθησαν τα δοκίμια από το λουτρό και αφαιρέθηκε κάθε ποσότητα πλεονάζοντος νερού από την επιφάνεια τους με χρήση ενός υγρού υφάσματος. Τέλος έγινε ζύγιση των δοκιμίων και καταγράφηκε η υγρή μάζα τους (mw). Ο υπολογισμός της υδατοαπορρόφησης Wm καθενός απο τα δοκίμια έγινε μέσω της σχέσης:

$$Wm = \frac{(mw) - (md)}{md} \times 100\% \quad (3.3)$$

Ο υπολογισμός της υδατοαπορροφητικότητας δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 1%.

Για το ασβεστολιθικό μάρμαρο η υδατοαπορροφητικότητα βρέθηκε Wm=0,08% ενώ για τον ασβεστόλιθο Wm=0,58%.

Για δολομιτικό μάρμαρο μετρήθηκε Wm=0,17% στο δε δολομίτη η μετρηθείσα τιμή ήταν Wm=0,05%.

Πορώδες: Προκειμένου να κατανοηθούν οι διαφορές στην προσροφητικότητα των διαφορετικών κοκκομετριών, συγκεκριμένα κλάσματα των υλικών μελετήθηκαν με ποροσιμετρία N_2, όπου μεταξύ άλλων, μετρήθηκε η ειδική του επιφάνεια, η μέση διάμετρος των πόρων τους και ο μέσος όγκος με ποροσίμετρο NOVA 2200e 21CFR Part 11 Complient Version 9.02.

Πίνακας 3.9: Ειδική επιφάνεια και πορώδες

Δείγματα	Ειδική Επιφάνεια S_{BET} (m^2/g)	Όγκος Πόρων Vp (cm^3/g)	Μέση Διάμετρος Πόρων dp (Å)
MAR -90μm	0,862	0,002	98,3
MAR -1mm+315μm	0,149	0,001	160,2
LIM -90μm	1,175	0,003	95,9
LIM -315μm +90μm	0,893	0,004	198,2
LIM-1mm+315μm	0,164	0,002	218,2
LIM -4mm+1mm	0,187	0,001	264,5
DMAR -90μm	0,740	0,006	46,4
DMAR -1mm+315μm	0,127	0,002	41,0
DOL -90μm	1,182	0,003	42,9
DOL -315μm+90μm	0,158	0,002	29,2
DOL -1mm+315μm	0,139	0,001	30,8
DOL -4mm +1mm	0,101	0,001	33,9

Ιονεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.): Προκειμένου να εξακριβωθούν τυχόν διαφορές στην ιονενναλακτική ικανότητα των κλασμάτων των υλικών ούτως ώστε να ερμηνευθεί η μεταβολή της κατακράτησης μεταλλοϊόντων πραγματοποιήθηκε η δοκιμή κατά EPA 9081 [3.34], για όλα τα κλάσματα των υπό μελέτη υλικών.

Η μέθοδος 9081 ισχύει για τα περισσότερα εδάφη, συμπεριλαμβανομένων των ασβεστολιθικών και μη ασβεστολιθικών.

Συγκεκριμένα, η μέθοδος βασίζεται στην ανάμειξη του υλικού με περίσσεια διαλύματος οξεικού νατρίου με στόχο την ιοντοενναλαγή των προστιθέμενων κατιόντων νατρίου με τα κατιόντα της συνολικής μάζας. Συνεπώς, τα δείγματα πλένονται με ισοπροπυλική αλκοόλη όπου ακολούθως προστίθεται διάλυμα οξεικού αμμωνίου, το οποίο αντικαθιστά το προσροφημένο νάτριο με το αμμώνιο. Η συγκέντρωση του μετατοπισμένου νατρίου προσδιορίζεται μέσω ατομικής απορρόφησης.

Πίνακας 3.10: Ιονεναλλακτική ικανότητα των κλασμάτων ασβεστόλιθου & δολομίτη

Δείγματα	C.E.C. (meq/100g)
LIM $_{-90\mu m}$	4,90
LIM $_{-315\mu m\ +90\mu m}$	5,05
LIM $_{-1mm+315mm}$	5,50
LIM $_{-4mm+1mm}$	4,45
LIM $_{OLA}$	5,07
MAR $^{-}{}_{90\mu m}$	4,75
MAR $_{-315\mu m\ +90\mu m}$	3,34
MAR $_{-1mm+315\mu m}$	3,20
MAR $_{-4mm+1mm}$	3,70
MAR $_{OLA}$	4,72
DOL $_{-90\mu m}$	4,28
DOL $_{-315\mu m\ +90\mu m}$	4,47
DOL $_{-1mm+315mm}$	3,47
DOL $_{-4mm+1mm}$	4,65
DOL $_{OLA}$	4,26
DMAR $^{-}{}_{90\mu m}$	4,92
DMAR $_{-315\mu m\ +90\mu m}$	4,73
DMAR $_{-1mm+315\mu m}$	4,74
DMAR $_{-4mm+1mm}$	3,66
DMAR $_{OLA}$	4,93

Ακολούθησε η στατιστική επεξεργασία με το λογισμικό SPSS statistics, ώστε να ερευνηθεί η σημαντική διαφορά της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των κοκκομετρικών κλασμάτων στο ίδιο το πέτρωμα, αλλά και της κοκομετρίας μεταξύ των διαφορετικών πετρωμάτων.

Ο πίνακας 3.11 μας δίνει για το σύνολο των περιπτώσεων (N), την τυπική απόκλιση (standard deviation) των ποιοτικών μεταβλητών (minority classification).

Πίνακας 3.11: Στατιστικά στοιχεία

Minority Classification	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
LIMESTONE	4	4,45	5,50	4,9750	0,43301
MARBLE_LM	4	3,20	4,75	3,7475	0,70073
DOLOMITE	4	3,47	4,65	4,2175	0,52073
MARBLE_DL	4	3,66	4,92	4,5125	0,57500
TOTAL	4	4,26	5,07	4,7450	0,35388

Οι πίνακες 3.12 και 3.13 παρουσιάζουν τα αποτέλσαμτα ανά ζεύγη πετρωμάτων όσο αφορά την σημαντική διαφορά, τη τυπική απόλκιση και τη σύγκριση μέσων τιμών στα διαφορετικά κλάσματα.

Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

Πίνακας 3.12: Ζευγαρωτό T-Test (Paired-Samples Correlations)

		N	Correlation	Sig.
Pair 1	**LIMESTONE & MARBLE_LM**	4	-0,405	0,595
Pair 2	**LIMESTONE & DOLOMITE**	4	-0,895	0,105
Pair 3	**LIMESTONE & MARBLE_DL**	4	0,740	0,260
Pair 4	**MARBLE_LM & DOLOMITE**	4	0,318	0,682
Pair 5	**MARBLE_LM & MARBLE_DL**	4	0,195	0,805
Pair 6	**DOLOMITE & MARBLE_DL**	4	-0,510	0,490
Pair 7	**LIMESTONE & TOTAL**	4	-0,509	0,491
Pair 8	**MARBLE_LM & TOTAL**	4	0,513	0,487
Pair 9	**DOLOMITE & TOTAL**	4	0,087	0,913
Pair 10	**MARBLE_DL & TOTAL**	4	-0,512	0,488

Πίνακας 3.13: Ζευγαρωτό T-Test (Paired-Samples Test)

		Paired Differences					t	df	Sig. (2-tailed)
		Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean	95% Confidence Interval of the Difference				
					Lower	Upper			
Pair 1	**LIMESTONE - MARBLE_LM**	1,22750	0,96126	0,48063	-0,30208	2,75708	2,554	3	0,084
Pair 2	**LIMESTONE - DOLOMITE**	0,75750	0,92852	0,46426	-0,71999	2,23499	1,632	3	0,201
Pair 3	**LIMESTONE - MARBLE_DL**	0,46250	0,38681	0,19341	-0,15301	1,07801	2,391	3	0,097
Pair 4	**MARBLE_LM - DOLOMITE**	-0,47000	0,72792	0,36396	-1,62828	0,68828	-1,291	3	0,287
Pair 5	**MARBLE_LM - MARBLE_DL**	-0,76500	0,81513	0,40756	-2,06205	0,53205	-1,877	3	0,157
Pair 6	**DOLOMITE - MARBLE_DL**	-0,29500	0,95256	0,47628	-1,81073	1,22073	-0,619	3	0,580
Pair 7	**LIMESTONE - TOTAL**	0,23000	0,68464	0,34232	-0,85942	1,31942	0,672	3	0,550
Pair 8	**MARPLE_LM - TOTAL**	-0,99750	0,60169	0,30084	-1,95492	-0,04008	-3,316	3	0,045
Pair 9	**DOLOMITE - TOTAL**	-0,52750	0,60346	0,30173	-1,48773	0,43273	-1,748	3	0,179
Pair 10	**MARPLE_DL - TOTAL**	-0,23250	0,81512	0,40756	-1,52954	1,06454	-0,570	3	0,608

Για να είναι στατιστικά σημαντική η διαφορά πρέπει το Sig.(Significance)< 0,05. Δοκιμασία (t-paired test – σύγκριση μέσων τιμών ανά ζεύγη). Η δοκιμασία σημαίνει

ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των πετρωμάτων (και με το γενικό) όσον αφορά την ιοντοενταλλακτική ικανότητα ανά μέγεθος κόκκου.

Από τους πίνακες 3.9 και 3.10, παρατηρείται ότι ο ασβεστόλιθος στα δύο ενδιάμεσα κλάσματα -1mm+315μm και -315μm+90μm εμφανίζει μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα (5,50 και 5,05 αντίστοιχα) λόγω της αυξημένης μέσης διαμέτρου dp (218,2 Å και 198,2 Å), ενώ στο ασβεστολιθικό και δολομιτικό μάρμαρο μεγαλύτερη ιοντοενναλακτική ικανότητα εμφανίζεται στο λεπτόκκοκο κλάσμα -90μm (4,75 και 4,92 αντίστοιχα) λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας SBET (m^2/g) όπως αναμένεται. Στο δολομίτη το χονδρόκοκκο κλάσμα -4mm+1mm εμφανίζει υψηλότερη ιοντοενναλακτική ικανότητα (4,65) εξαιτίας της μεγαλύτερης διαμέτρου πόρων dp (33,9 Å).

3.4 Προσροφητικότητα των υλικών σε βαρέα μέταλλα

Η επιλογή των συγκεντρώσεων έγινε με γνώμονα τις απορροές βαρέων μετάλλων όπως αυτές προκύπτουν στο περιβάλλον από τις βιομηχανίες επιμετάλλωσης, εξόρυξης, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, μπαταριών, βυρσοδεψίας, χαρτοβιομηχανίες, κ.ά., απόρριψη κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες [2.43]. Μεταξύ των παραπάνω βιομηχανιών, η βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, ειδικότερα η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και το επιφανειακό φινίρισμα των μετάλλων, η βιομηχανία ηλεκτρονικών και ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών συσκευών, καθώς επίσης και η εξαγωγική μεταλλουργία αποτελούν τους βασικότερους παραγωγούς υγρών αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Οι συγκεκριμένοι τομείς ρυπαίνουν το περιβάλλον με υγρές απορροές που περιέχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και μερικές εκατοντάδες $mg \cdot dm^{-3}$) μεταλλικών ιόντων, μεταξύ των οποίων τα Cr, Ni, Zn, Pb, Cu και Cd είναι κατά κανόνα σε μεγαλύτερη αφθονία [2.78].

Εικόνα 3.8: Ανάδευση υδατικών διαλυμάτων των μετάλλων σε ανάμιξη με το προσροφητικό υλικό

3.4.1 Ασβεστόλιθος

Η πειραματική διαδικασία με τον ασβεστόλιθο (περιοχή Μηλάκι της Νότιας Εύβοιας βάθους 2-3m), έχει ως σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς των κοκκομετρικών

κλασμάτων του, όταν αυτά έρχονται σε αλληλεπίδραση με υδατικά διαλύματα ιόντων βαρέων μετάλλων. Ο ασβεστόλιθος θραύσθηκε σε μύλο, ο διαχωρισμός των κλασμάτων πραγματοποιήθηκε με κόσκινα και τα προς μελέτη κοκκομετρικά κλάσματα είναι τέσσερα, διαμέτρου σωματιδίων: (–4mm+1mm), (-1mm+315μm), (-315μm+90μm) και <90μm όπως ήδη έχει αναφερθεί.

Στην εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης σημαντικό ρόλο έπαιξε η μέτρηση του πορώδους καθώς και η ιονεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.) σύμφωνα με τον E.P.A. 9081. Τέλος, έλαβε μέρος μια σειρά δοκιμών εκπλυσιμότητας σύμφωνα με EN 12457-2 [3.32], του υλικού, με στόχο να εξηγηθεί η χημική ή η φυσική ρόφηση των μεταλλοϊόντων.

<u>Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες</u>

Συγκεκριμένα για την μελέτη της προσρόφησης όλων των κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστόλιθου, των μονομεταλλικών διαλυμάτων των δισθενών ιόντων Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} και Pb^{2+} σε ασυνεχείς συνθήκες (batch process) επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις: 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L. Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά καθότι α) η μελέτη εστίασε κυρίως σε δισθενή ιόντα και β) η συγκέντρωση στην οποία δοκιμάστηκε έγινε με γνώμονα αυτή που συναντάται σε υγρά απόβλητα επιμεταλωτηρίων.

Η παρουσίαση των πειραματικών τιμών αποτελεί την μέση τιμή της τριπλής επανάληψης ανά πείραμα για όλες τις προαναφερθείσες κοκκομετρίες στα αντίστοιχα μονομεταλλικά διαλύματα.

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με χρήση πρότυπων διαλυμάτων νιτρικών αλάτων (pro analysis) της εταιρείας Fluka Zn, Cu, Pb, Cd, Ni συγκέντρωσης 1000 mg/L, υπό κατάλληλη αραίωση με απιονισμένο νερό. Το πρότυπο άλας του Cr που χρησιμοποιήθηκε είναι διάλυμα (pro analysis) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ της εταιρείας Fluka. Η ρύθμιση του pH των διαλυμάτων ορίσθηκε στην τιμή 5 και η οποία διεξάγεται πριν την ανάμειξη με το προσροφητικό μέσο και επιτυγχάνεται με τη χρήση διαλυμάτων NaOH και HCl ή HNO_3 στάγδην και υπό ανάδευση. Η επιλογή αυτής της πειραματικής παραμέτρου έγινε κατόπιν σειράς πειραμάτων σε διαφορετικές τιμές pH από 5 σε 8 [3.21] κατά τις οποίες σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκε το φαινόμενο της καθίζησης ενώσεων σε πολύ μεγάλο ποσοστό.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία περιλαμβάνει ανάμειξη 30 mL των μονομεταλλικών διαλυμάτων με 5g από το κάθε κλάσμα του ασβεστόλιθου, υπό ανάδευση σε μαγνητική πλάκα (450-500rpm), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25°C) σε τρεις χρόνους: 20 min, 60 min και 120 min. Στο συνολικό δείγμα (OLA), πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 60 min που ήταν και ο χρόνος με την καλύτερη προσροφητικότητα σε όλα τα κλάσματα. Με το πέρας της διαδικασίας ανάδευσης μετρήθηκε το pH του διαλύματος και το μη διαλυτοποιημένο στερεό υπόλειμμα απομακρύνεται μέσω διήθησης. Στο διήθημα μετρήθηκε η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης και αποτελεί τη προσροφηθείσα συγκέντρωση μετάλλων.

Η % προσρόφηση για κάθε μέταλλο καθορίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Προσρόφηση(\%) = 100 \cdot \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (3.4)$$

όπου C_i (mg/L) η αρχική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου στο διάλυμα και C_f (mg/L) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου μετά την προσρόφηση.

Η προσροφητική ικανότητα του ροφητή προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μαθηματική σχέση:

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V \qquad (3.5)$$

όπου q (mg ιόντος μετάλλου ανά g ροφητή) ή ροφητική ικανότητα του ροφητή, C_i(mg/L) η αρχική συγκέντρωση του κάθε ιόντος του μετάλλου στο διάλυμα και C_f (mg/L) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, m (g) η μάζα του ροφητή που χρησιμοποιήθηκε και V (L) ο όγκος του διαλύματος.

Το στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε πυριατήριο για ξήρανση στους 80°C μέχρι σταθερού βάρους και εν συνεχεία ζυγίστηκε με σκοπό να καταγραφεί η μεταβολή στη μάζα του. Στη συνεχεία το υλικό παρατηρήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS, JSM-6300 JEOL), με σκοπό να διαγνωστεί τυχόν μεταβολή στην τοπογραφία του, καθώς και η ορυκτολογική του σύσταση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Η μελέτη με XRD, μετά την προσρόφηση δεν έδειξε τυχόν αλλαγές στις ορυκτολογικές φάσεις και γιαυτό το σκοπό παρουσιάζεται η παρατήρηση μέσω SEM, όπου κρίνεται αναγκαίο.

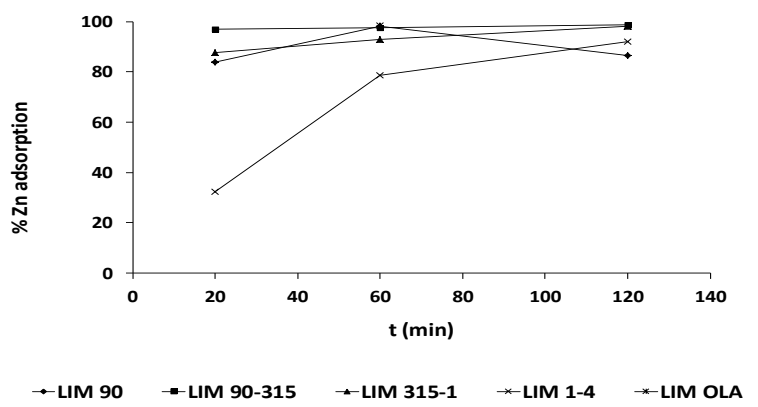
Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας επεξεργαστήκαν ούτως ώστε να σχεδιαστούν τα μοντέλα ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης Langmuir και Freudlich. Στα υπό μελέτη μέταλλα παρατίθενται παρακάτω οι πίνακες των επεξεργασμένων τιμών και τα αντίστοιχα γραφήματα τους.

Προσρόφηση Zn^{2+}

Ο Zn παρουσιάζει ισχυρά προσροφητικότητα στην επιφάνεια του ασβεστίτη μέσω ανταλλαγής με τα ιόντα Ca^{2+} στα πλαίσια επιφανειακής προσρόφησης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ρόφηση του ψευδαργύρου στον ασβεστίτη συμβαίνει είτε με επικάθησή ως υδροψευδαργυρίτης ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) [2.121], είτε μέσω κρυστάλλωσης $ZnCO_3$ [2.34]. Μελέτες έδειξαν επίσης ότι ο Zn μπορεί να απορροφηθεί και από τα οξείδια του Mn και του Fe, σε αλκαλικά pH και σε υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου είναι δυνατή η προσρόφηση να ερμηνευθεί με επικάθησή $Zn(OH)_2$ και $Zn(CO)_3$. Στους πίνακες 3.14, 3.15 και 3.16 δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.14: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,68	84,00
	60		98,28
	120		86,42
LIM $_{-315μm +90μm}$	20	7,68	96,84
	60		97,52
	120		98,58
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,59	87,64
	60		92,90
	120		98,04
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,66	32,20
	60		78,76
	120		92,16
LIM $_{OLA}$	60	7,88	98,34

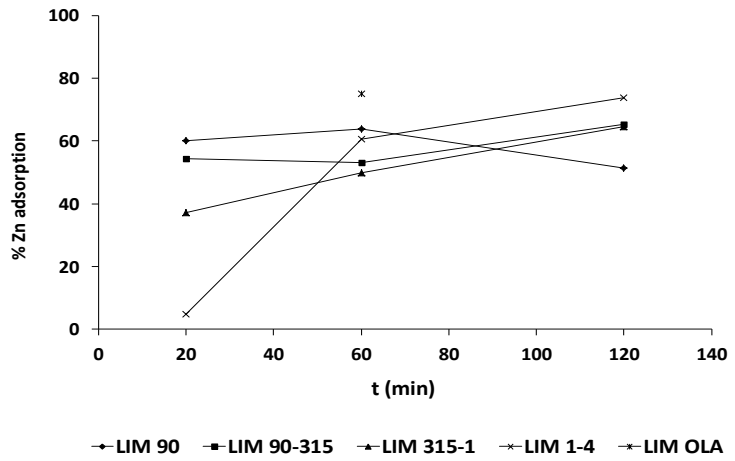


Διάγραμμα 3.8: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+}5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Από το διάγραμμα 3.8 γίνεται εμφανές ότι η προσρόφηση συνεχίζει και μετά τη 1h στην οποία όλα τα κλάσματα εμφανίζονται >79%. Οι κοκκομετρίες -90μm +315μm και -1mm+315μm δείχνουν να είναι ανεξάρτητες του χρόνου καθώς εμφανίζουν τα υψηλότερα ποσοστά: 88-99%. Η μείωση προσρόφησης που παρατηρείται στο λεπτόκοκκο υλικό σε συνάρτηση με τον χρόνο είναι δυνατόν να αποδοθεί, όπως τεκμηριώνεται και από τη βιβλιογραφία, στον αυξημένο ρυθμό διαλυτοποίησης του υλικού αυξανομένης της ειδικής επιφάνειας [3.31].

Πίνακας 3.15: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.}$ διαλύματος	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,17	60,00
	60		63,75
	120		51,50
LIM $_{-315μm\ +90μm}$	20	7,29	54,50
	60		53,25
	120		65,25
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,24	37,25
	60		50,00
	120		64,50
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,29	4,75
	60		60,50
	120		73,75
LIM $_{OLA}$	60	7,42	75,00

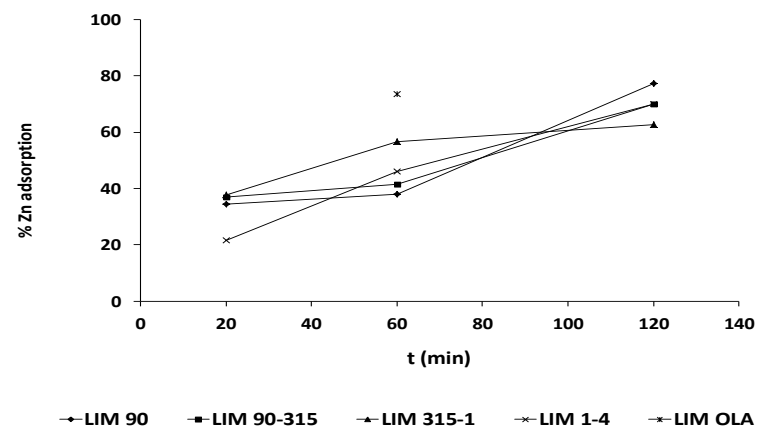


Διάγραμμα 3.9: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Όπως προκύπτει απο το διάγραμμα 3.9 παρατηρείται όμοια συμπεριφορά και στα 100 mg/L όπως και στα 5 mg/L για το κλάσμα <90 μm, ενώ στο χονδρόκοκκο κλάσμα το % κατακράτησης αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου λόγω της μεγαλύτερης διαμέτρου πόρων όπως προκύπτει από τη μέτρηση του πορώδους στον πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.16: Προσρόφηση Zn^{2+}από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.}$ διαλύματος	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	6,98	34,45
	60		37,95
	120		77,40
LIM $_{-315μm +90μm}$	20	6,58	36,95
	60		41,50
	120		70,05
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	6,93	37,80
	60		56,60
	120		62,60
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	6,65	21,70
	60		46,00
	120		69,95
LIM $_{OLA}$	60	6,90	73,60



Διάγραμμα 3.10: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

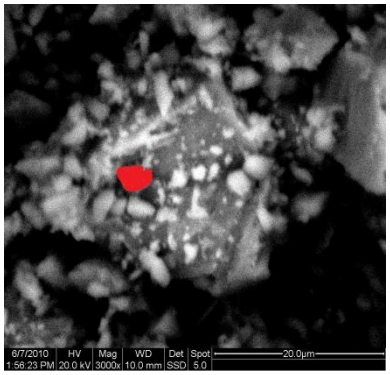
Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του Zn στα 500 mg/L το ποσοστό κατακράτησης του μετάλλου μειώνεται σε σχέση με τις πιο μικρές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται η ανάγκη για μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του μετάλλου με το ροφητικό μέσο για όλα τα κλάσματα. Οι 2ώρες εμφανίζονται ιδανικός χρόνος για όλα τα κλάσματα όπου η διαφορά προσρόφησης μεταξύ του χονδρόκοκκου και του λεπτόκοκκου κλάσματος δεν υπερβαίνει το 7% .

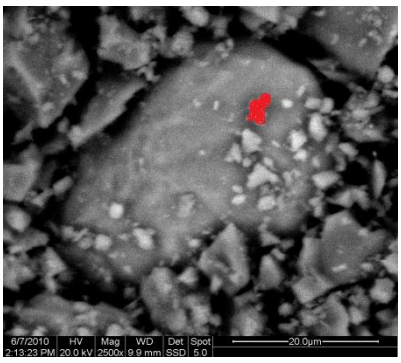
Στον παρακάτω πίνακα 3.17, φαίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολίθου ως προς τον Zn όπως αυτή προέκυψε στις συνθήκες όπου παρουσιάζεται κάθε φορά η μέγιστη προσρόφηση.

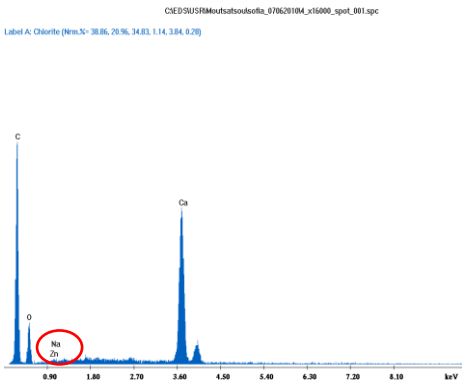
Πίνακας 3.17: Προσροφητική ικανότητα q όλων των κλασμάτων του ασβεστολίθου στο μονομεταλλικό διάλυμα Zn

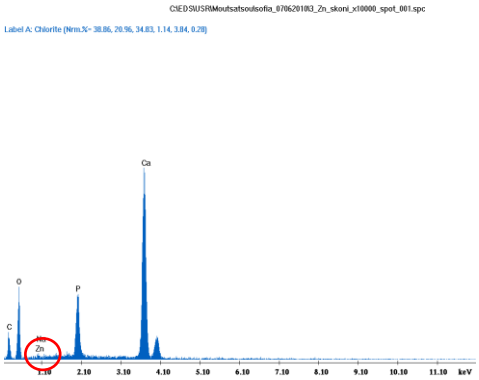
Κλάσματα Ασβεστολίθου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	2,32
-315μm +90μm	2,10
-1mm+315μm	1,88
-4mm+1mm	2,10

Σημαντικές πληροφορίες δίνει η παρατήρηση με το το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), καθώς και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX). Συγκεκριμένα στις εικόνες 3.9 & 3.10, η τοπική ανάλυση (κόκκινο χρώμα) επιβεβαιώνει την ύπαρξη του Zn λόγω της αυξημένης περιεκτικότητάς του όπως αυτή προκύπτει από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX και στα δύο κλάσματα -4mm+1mm στις 2 ώρες μετά την ανάμειξη με 100 mg/L Zn, καθώς και στο κλάσμα -315μm+90μm στις 2 ώρες μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Zn. Η ύπαρξη του αυξημένου ποσοστού C μαρτυρά τον πιθανό σχηματισμό ανθρακικού συμπλόκου στην ασβεστιτική επιφάνεια.









Εικόνα 3.9: SEM–EDAX στο κλάσμα $LIM_{-4mm+1mm}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη με 100 mg/L Zn					Εικόνα 3.10: SEM–EDAX στο κλάσμα $LIM_{-315\mu m+90\mu m}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Zn				
Wt. % των στοιχείων					**Wt. % των στοιχείων**				
C	**O**	**Zn**	**Na**	**Ca**	**C**	**O**	**Zn**	**P**	**Ca**
47,54	**25,14**	**0,79**	**0,08**	**26,45**	**11,82**	**41,50**	**2,14**	**8,41**	**36,16**

•Ισόθερμες ρόφησης Zn

Οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich μελετήθηκαν με σκοπό να περιγραφεί το φαινόμενο της προσρόφησης μεταξύ των διαφορετικών κλασμάτων του ασβεστολίθου.
Οι παράμετροι για το κάθε μοντέλο υπολογίστηκαν από το διάγραμμα της προσροφητικής ικανότητας q_e (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου C_e (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας ώστε, να μελετηθεί η διαδικασία της προσρόφησης στις υψηλές συγκεντρώσεις διαλύματος (> 5 mg/L), δεδομένου ότι τα προαναφερθέντα μοντέλα ισοθέρμων έχουν μελετηθεί για τα υπό μελέτη υλικά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (<<5mg/L) [2.51, 2.74, 2.214].

Σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir συμβαίνει μονομοριακή προσρόφηση στην ενεργό επιφάνεια μέχρι την πλήρη καλυψή της. Η εξίσωση της ισοθέρμου Langmuir εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \qquad (3.6)$$

Όπου, q_m (mg/g) είναι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα η οποία σχετίζεται με τη μονομοριακή προσροφητική ικανότητα και b η σταθερά του μοντέλου Langmuir.
Ωστόσο όσο αφορά τον καθορισμό της επιλεκτικότητας της ρόφησης ο αδιάστατος συντελεστής (R_L) είναι σημαντικός και καθορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \qquad (3.7)$$

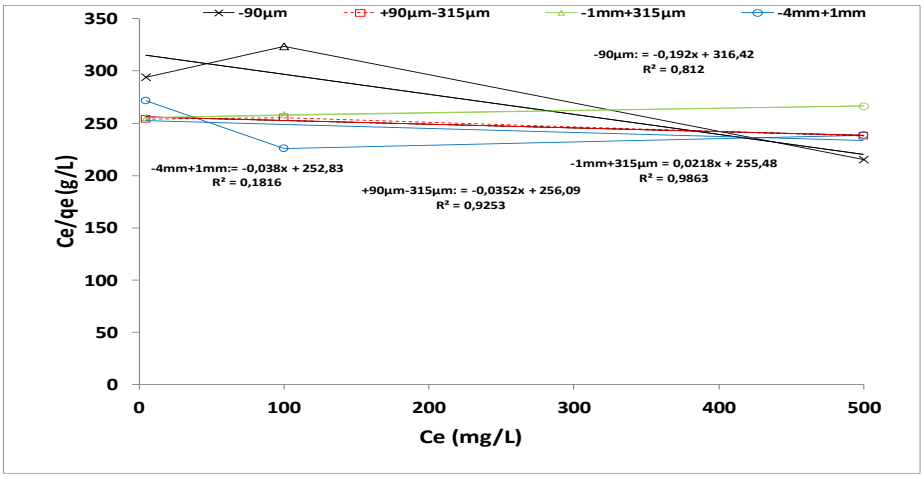
Όπου C_o(mg/L) είναι η αρχική συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων.
Ο αδιάστατος συντελεστής R_L, καθορίζει τον τύπο της ισοθέρμου: είτε αυτή είναι δυσμενής (R_L>1), γραμμική(R_L=1), ευνοϊκή (0<R_L<1), ή μη αναστρέψιμη (R_L=0).

Η ισόθερμος Freundlich εφαρμόζεται για μη ιδανική και αντιστρεπτή ρόφηση η οποία δεν περιορίζεται στον σχηματισμό μονομοριακού στρώματος. Η εξίσωση της ισοθέρμου Freundlich εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

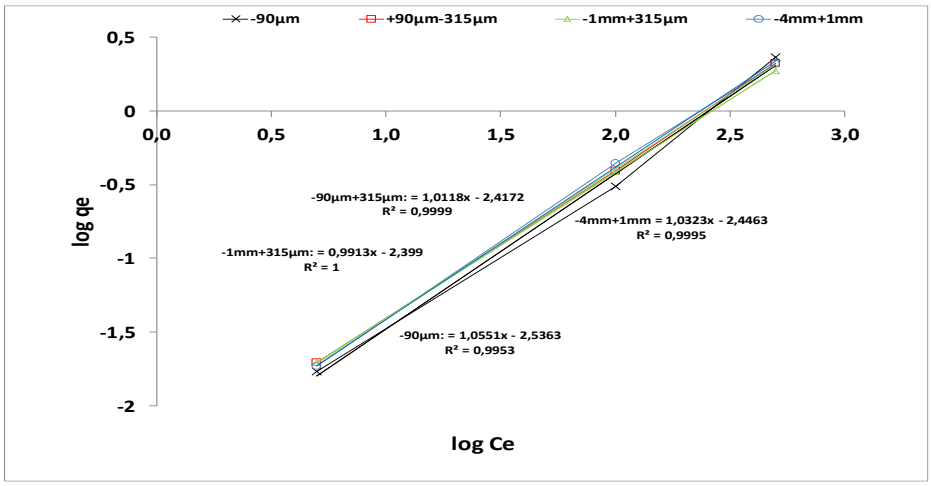
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (3.8)$$

όπου K_F (mg/g) και n είναι οι παράμετροι της the Freundlich.
Βάσει της τιμής του n ορίζονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως: n>1 η προσρόφηση είναι ευνοϊκή, n<1 η προσρόφηση είναι μη ευνοϊκή και n=1 η προσρόφηση είναι γραμμική.

Στους πίνακες 3.18 & 3.19, παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2. Όπως είναι φανερό σε όλα τα κλάσματα του ασβεστολίθου κατά την προσρόφηση με τον Zn, οι συντελεστές συσχέτισης R^2 (~1) σημαίνει καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich. Ωστόσο η τιμή του n τείνει να είναι 1, δείχνοντας περισσότερο γραμμική προσρόφηση του μετάλλου.Οι τιμές των παραμέτρων είναι χαμηλές, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις αρνητικές τιμές των Qmax και b, στις οποίες δεν μπορεί να αποδοθεί φυσική σημασία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η γραμμική προσρόφηση, παρατηρείται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις [2.51, 2.214, 2.74], όπου πότε το μοντέλο Langmuir ή Freundlich συναντάται στις χαμηλές συγκεντρώσεις (<<5 mg/L),με τη προσρόφηση να γίνεται γραμμική καθώς αυξάνει η συγκέντρωση.



Διάγραμμα 3.11: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.12: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Πίνακας 3.18: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-5,208	$-2,841*10^{1}$	$4,587*10^{1}$	$-2,632*10^{1}$
b (L/mg)	$-6,068*10^{-4}$	$-1,375*10^{-4}$	$8,533*10^{-5}$	$-1,503*10^{-4}$
R^2	0,812	0,9253	0,9863	0,1816
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,44	1,07	0,96	1,08

Πίνακας 3.19: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,998	0,995	0,988	0,969
K_F	0,092	0,003	0,004	0,004
R^2	0,9953	0,9999	1,0000	0,9995
1/n	1,0023	1,0051	1,0118	1,0323

•Εκπλυσιμότητα

Μετά τη μελέτη της προσρόφησης το στερεό υπόλειμμα που προέκυψε από τη διήθηση ακολούθησε τη διαδικασία της εκπλυσιμότητας, ώστε να ερευνηθεί η δυναμική της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στα κλάσματα του ροφητή. Το πρότυπο που ακολουθήθηκε είναι το EN 12457-2 για batch πειράματα σε μια αναλογία υγρού-στερεού 10 L/kg κοκκομετρικών αποβλήτων και ιλύος, με μέγεθος κόκκου κάτω από 4 mm. Συγκεκριμένα, η διαδικασία περιλαμβάνει απιονισμένο νερό ως εκχυλιστικό μέσο υπό ανάδευση για 24h σε 10rpm. Η μέτρηση του pH και η συγκέντρωση του μετάλλου που εκπλύθηκε προσδιορίστηκε καθώς και η % εκπλυσιμότητα του Zn που κατακρατήθηκε στο ροφητή η οποία δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\textbf{Εκπλυσιμότητα}\ (\%) = \mathbf{100} \cdot \frac{\mathbf{C_{el} \cdot V_{el}}}{\mathbf{m \cdot q}} \quad \textbf{(3.8)}$$

Όπου, C_{el} (mg/L) η συγκέντρωση του κάθε ιόντος του μετάλλου στο έκλουσμα, V_{el} (L) ο όγκος του εκλούσματος, m (g) η μάζα του ροφητή που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της εκπλυσιμότητας και q (mg του ιόντος του μετάλλου ανά g ροφητή) η ροφητική ικανότητα του ροφητή.
Η συγκέντρωση του Zn προσδιορίστηκε με AAS και ICP-AES.

Η εκπλυσιμότητα βρέθηκε να συνδέεται με την ενέργεια ενυδάτωσης των μετάλλων. Ιόντα με μεγαλύτερη ενέργεια ενυδάτωσης ήταν περισσότερο εκροφούμενα.

Πίνακας 3.20: Εκπλυσιμότητα Zn για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Zn (mg/g)		
		5 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
-90μm	20	0,01	0,01	0,05
	60	0,01	0,01	0,01
	120	0,01	0,02	0,01
-315μm+90μm	20	0,01	0,01	0,01
	60	0,01	0,01	0,01
	120	0,01	0,01	0,04
-1mm+315μm	20	0,01	0,01	0,01
	60	0,01	0,01	0,01
	120	0,01	0,01	0,01
-4mm+1mm	20	0,01	0,01	0,01
	60	0,01	0,01	0,02
	120	0,01	0,01	0,02
OLA	60	0,01	0,01	0,01

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκπλυσιμότηα Zn (Πίνακας 3.20) στα διαφορετικά κλάσματα του ασβεστολίθου μετά την προσρόφηση σε ασυνεχείς συνθήκες, φαίνεται ότι δεν ξεπερνάει το 0,22% στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δείχνοντας εμφανή κατακράτηση του μετάλλου στην επιφάνεια του ροφητή. Μελετώντας τον ρυθμό κατακράτησης του μετάλλου σε σχέση με τη συγκέντρωση του Zn^{2+} ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα για τη μεγαλύτερη κοκκομετρία. Αυτό είναι αποτέλεσμα όχι μόνο του μεγαλύτερου πόρου αλλά και με την επιφάνεια ρόφησης του ψευδαργύρου [3.8].

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του ψευδαργύρου

Τα δύο ενδιάμεσα κλάσματα του ασβεστολίθου, -1mm+315μm και -315μm+90μm εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά και η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών εξαρτάται από τη διαδικασία εκπλυσιμότητας. Τα 120 min εμφανίζονται ως ιδανικός χρόνος για όλα τα κλάσματα για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις των 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L. Ενθαρρυντικά εμφανίζονται τα αποτελέσματα για τη κοκκομετρία -4mm+1mm.

Οι συντελεστές συσχέτισης R^2 των ισοθέρμων κατά την προσρόφηση με τον Zn, έδειξαν για όλα τα κλάσματα (~1) το οποίο σημαίνει καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich. Ωστόσο η τιμή του n τείνει να είναι 1, δείχνοντας περισσότερο γραμμική προσρόφηση του μετάλλου. Κάθε μια διαθέσιμη θέση στη Freundlich χαρακτηρίζεται από ξεχωριστή ενέργεια σύνδεσης με τις ισχυρότερες ενεργειακά θέσεις να καταλαμβάνονται πρώτες. Έτσι η ενέργεια ρόφησης μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της συγκέντρωσης της ροφημένης φάσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ρόφηση του ψευδαργύρου στον ασβεστίτη μπορεί να περιγραφεί καλά από το μοντέλο Langmuir και συμβαίνει με επικάθησή του ως υδροψευδαργυρίτης. Μόνο το κλάσμα -1mm+315μm ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir που σημαίνει ότι τα μόρια της ροφημένης ουσίας σχηματίζουν μονομοριακό στρώμα πάνω στην ενεργό επιφάνεια μέχρι την πλήρη κάλυψη της.

Σύμφωνα με τον T. Shahwan et al., το pH που μετρήθηκε μετά την ανάμειξη με το προσροφητικό μέσο βρέθηκε 6-7, βάσει του οποίου αναμένεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου συμπλοκοποίηση η οποία κυριαρχείται από ιόντα Zn^{2+}. Στις συγκεντρώσεις όπου τα πειράματα έλαβαν μέρος το pH δεν ξεπέρασε την τιμή 7,5, παρά μόνο σε ελάχιστες περιπτώσεις και για πολύ λίγο, έτσι ο σχηματισμός του υδροψευδαργυρίτη δεν υπήρξε εφικτός.

Προσρόφηση Cd^{2+}

Το pH επηρεάζει την προσρόφηση του Cd^{2+} σε υδατικά διαλύματα και αυξάνει όσο αυτό αυξάνεται. Η εξήγηση οφείλεται στην ανταγωνιστικότητα των πρωτονίων H^+. Συγκεκριμένα, σε χαμηλότερα pH τα ιόντα H^+ ανταγωνίζονται το Cd^{2+} σε θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια. Καθόσον το pH αυξάνεται, τα ιόντα H^+ μειώνονται ενώ τα θετικά φορτισμένα ιόντα Cd^{2+} και $Cd(OH)^+$, «αγκιστρώνονται» στις ελεύθερες θέσεις της επιφάνειας. Τα είδη του καδμίου σε απιονισμένο νερό είναι Cd^{2+}, $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2^0$, $Cd(OH)_{2(s)}$, κ.λπ. Οι συγκεντρώσεις των υδρόξυ-καδμίου εξαρτώνται από την συγκέντρωση του καδμίου και το pH του διαλύματος. Τα ιόντα Cd^{2+}, είναι τα μόνα ιοντικά είδη σε pH<6 ενώ τα κυρίαρχα είδη σε pH >8 είναι το $Cd(OH)_2$ και σε pH<8 είναι το Cd^{2+}και το $Cd(OH)^+$ [2.57].

Οι Davis et al., [2.55]; παρουσίασαν ένα μοντέλο τριών σταδίων όπου, το Cd^{2+} προσροφάται, έπειτα διαχέεται στο ενυδατωμένο επιφανειακό στρώμα της ανθρακικής επιφάνειας «άστατα», το οποίο τελικά ανακρυσταλλώνεται και ενυδατώνεται, παράγοντας το στερεό ($Ca_xCd_{(1-x)}CO_3$) στο επίπεδο της διεπιφάνειας στερεού – διαλύματος. Η διαδικασία μεταφοράς του προσροφούμενου Cd^{2+} από την επιφάνεια στον ροφητή είναι εφικτή.

Το δισθενές κάδμιο, με ιοντική ακτίνα 0.97 Å, μόνο 2% μικρότερη από του Ca^{2+}, το υποκαθιστά τόσο αποτελεσματικά ώστε να δίνει μια ολοκληρωμένη σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ $CdCO_3$ (οταβίττη) και $CaCO_3$ (ασβεστίτη) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [2.141].

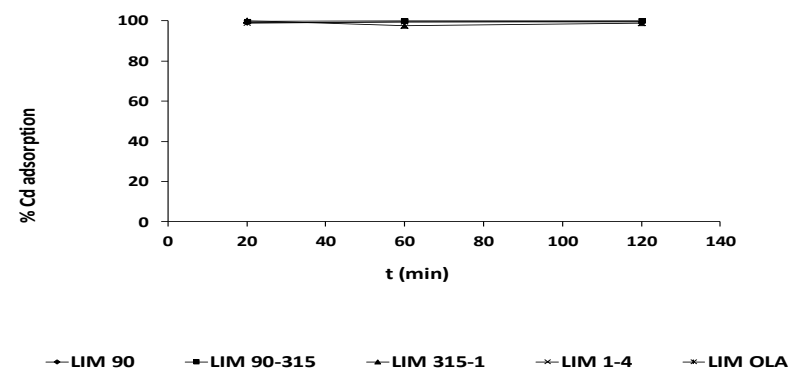
Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q όλων των κλασμάτων του ασβεστολίθου από το μονομεταλλικό διάλυμα Cd ακολουθείται ίδια όπως περιγράφεται στη σελ.:160-161.

Στους πίνακες 3.21-3.23 δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού) των διαφόρων κλασμάτων.

Πίνακας 3.21: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,61	99,02
	60		99,50
	120		99,40
LIM $_{-315μm +90μm}$	20	7,72	99,86
	60		99,95
	120		99,97
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,57	99,94
	60		97,60
	120		98,70
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,66	98,80
	60		99,48
	120		99,90
LIM $_{OLA}$	60	7,95	99,80

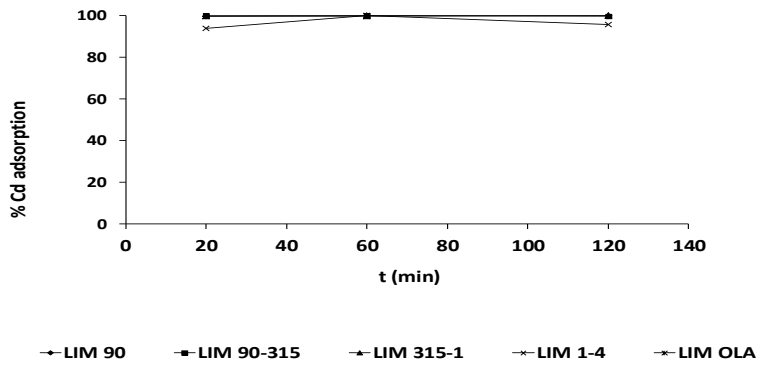


Διάγραμμα 3.13: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+}5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Από το διάγραμμα 3.13, φαίνεται ότι η προσρόφηση του καδμίου παραμένει σταθερή σε πολύ ψηλά ποσοστά 99% για όλα τα κλάσματα από τα 20 min.

Πίνακας 3.22: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,58	99,82
	60		99,94
	120		99,99
LIM $_{-315μm +90μm}$	20	7,42	99,94
	60		99,99
	120		99,85
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,39	99,81
	60		99,68
	120		99,99
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	6,96	93,90
	60		99,99
	120		95,63
LIM $_{OLA}$	60	7,85	99,99

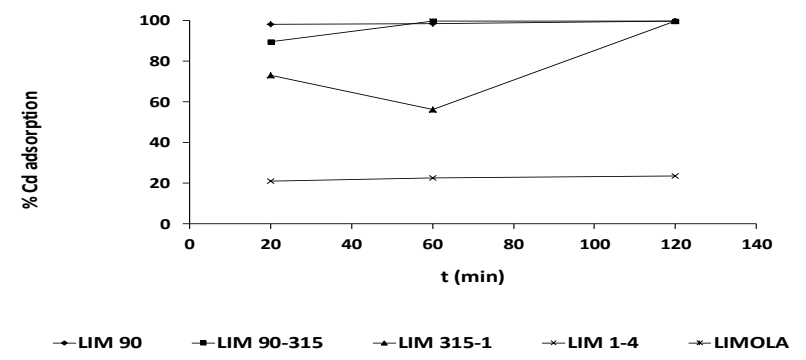


Διάγραμμα 3.14: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Η προσρόφηση στα 100mg/L (διάγραμμα 3.14), είναι >90% για όλα τα κλάσματα του ασβεστολίθου, κάτι που αναμένεται καθώς όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία, το Cd^{2+} προσροφάται στο πλέγμα του ασβεστίτη μέσω επικάθησής/συνεπικάθησής ως οταβίτης. Κατά τη πειραματική διαδικασία το pH δεν ξεπέρασε την τιμή 8 οπότε ο σχηματισμός $Cd(OH)^{+}$ είναι πιθανός, (S. Farmaki and A. Moutsatsou, [3.9]).

Πίνακας 3.23: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,13	98,16
	60		98,50
	120		99,68
LIM $_{-315μm +90μm}$	20	6,84	89,73
	60		99,71
	120		99,62
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	6,54	73,00
	60		56,10
	120		99,64
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	6,20	21,00
	60		22,70
	120		23,50
LIM $_{OLA}$	60	7,43	99,78



Διάγραμμα 3.15: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

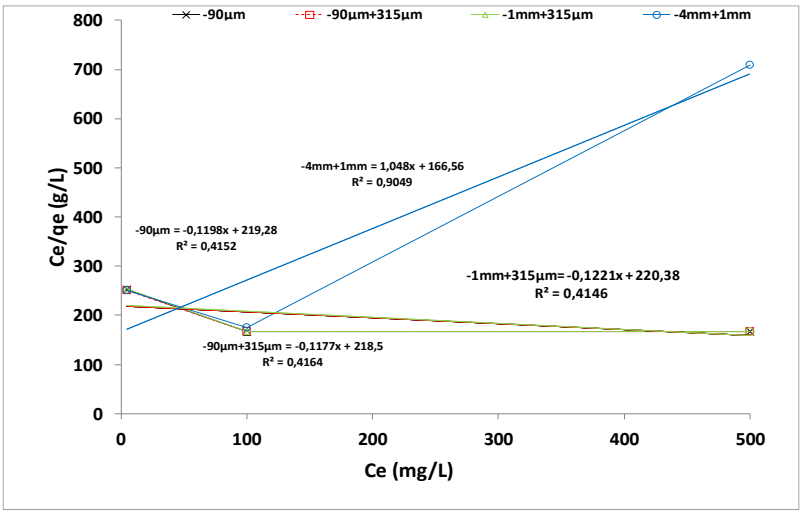
Στο διάγραμμα 3.15, παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση τα 120 min είναι ο ιδανικός χρόνος εφόσον επιτυγχάνεται το100% της προσρόφησης για όλα τα κλάσματα εκτός, από το -4mm+1mm στο οποίο η προσρόφηση δεν ξεπερνά το 30% γεγονός που δηλώνει πως η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής με την ασβεστιτική επιφάνεια συνεχίζει να λαμβάνει χώρα.

Οι συνθήκες μέγιστης προσρόφησης κατά τις οποίες προέκυψε η προσροφητική ικανότητα q των κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολίθου ως προς τον Cd εμφανίζει ίδια τιμή για όλα τα κλάσματα: 2,99 mg/g, εκτός από τη περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος 0,71 mg/g.

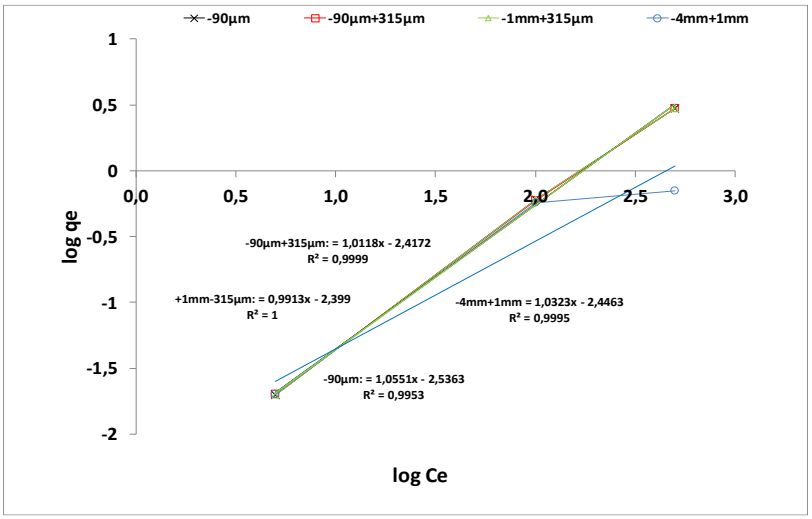
•Ισόθερμες ρόφησης Cd

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166

Στους πίνακες 3.24 & 3.25 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.16 και 3.17, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.16: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.17: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Πίνακας 3.24: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-8,347	-8,496	-8,190	$9,542*10^{-1}$
b (L/mg)	$-5,463*10^{-4}$	$-5,387*10^{-4}$	$-5,540*10^{-4}$	$6,292*10^{-3}$
R^2	0,4152	0,4164	0,4146	0,9049
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,38	1,37	1,38	0,24

Πίνακας 3.25: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,948	0,988	1,009	0,969
K_F	0,003	0,004	0,004	0,004
R^2	0,9953	0,9999	1,0000	0,9995
1/n	1,0551	1,0118	0,9913	1,0323

Όπως είναι φανερό από τους πίνακες 3.24 & 3.25, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με το Cd, εμφανίζεται (~1), για όλα τα κλάσματα του ασβεστολίθου δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich. Ωστόσο η τιμή του n τείνει να είναι 1, δείχνοντας περισσότερο γραμμική προσρόφηση του μετάλλου.

•Εκπλυσιμότητα

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2, όπως αυτό περιγράφεται στην σελ.:168. Στον πίνακα 3.26 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν από την εκπλυσιμότητα του μετάλλου.

Πίνακας 3.26: Εκπλυσιμότητα Cd για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Cd (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
-90μm	20	0,01	0,00	0,00
	60	0,01	0,00	0,00
	120	0,01	0,00	0,02
-315μm+90μm	20	0,01	0,00	0,04
	60	0,01	0,00	0,00
	120	0,01	0,00	0,01
-1mm+315μm	20	0,00	0,01	0,01
	60	0,00	0,01	0,04
	120	0,00	0,00	0,00
-4mm+1mm	20	0,01	0,03	0,01
	60	0,01	0,02	0,02
	120	0,00	0,02	0,14
OLA	60	0,01	0,00	0,00

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκπλυσιμότητα του Cd στα διαφορετικά κλάσματα του ασβεστολίθου μετά την προσρόφηση σε ασυνεχείς συνθήκες, φαίνεται ότι αυτή δεν ξεπερνάει το 0,1%, για όλες τις περιπτώσεις εκτός από την περίπτωση του κλάσματος -4mm+1mm στη μεγαλύτερη συγκέντρωση που εκπλένει 0,5%, στον μεγαλύτερο χρόνο κάνοντας ενθαρρυντικά τα αποτελέσματα για τη μεγαλύτερη κοκκομετρία. Συμπερασματικά είναι εμφανής η κατακράτηση του μετάλλου στην επιφάνεια του ροφητή με τον χρόνο.

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του καδμίου

Από τα πειραματικά αποτελέσματα στην προσρόφηση Cd παρατηρούνται υψηλά ποσοστά για όλες τις συγκεντρώσεις του διαλύματος, από τα 20 min για όλα τα κλάσματα, κάτι που επιβεβαιώνει την υψηλή ιοντοενναλακτική ικανότητα του Cd στον ασβεστίτη προφανώς λόγω της ομοιότητας του με την ιοντική ακτίνα του Ca^{2+}.

Η ισόθερμος Freundlich εμφανίζεται γραμμική ενισχύοντας την σχετικά εύκολη πρόσληψη των ιόντων του Cd^{2+} με υψηλή προσροφητική ικανότητα στον ασβεστόλιθο αυξανομένης της συγκέντρωσης.

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της % κατακράτησης, συμπεραίνεται ότι αυτή συμβαίνει αρχικά πολύ γρήγορα από τα πρώτα 20 min, ακολουθώντας μια πιο αργή περίοδο διάχυσης και εν συνεχεία σχηματισμό στερεού διαλύματος μέσω ανακρυστάλλωσης, κατά την οποία το Cd εισέρχεται μόνιμα στο κρυσταλλικό πλέγμα μέσω ιοντοεναλλαγής. Το γεγονός αυτό γίνεται φανερό στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, όπου ο χρόνος των 120 min εμφανίζεται να πληρεί τις συνθήκες ισορροπίας καθώς το % της εκπλυσιμότητας μειώνεται.

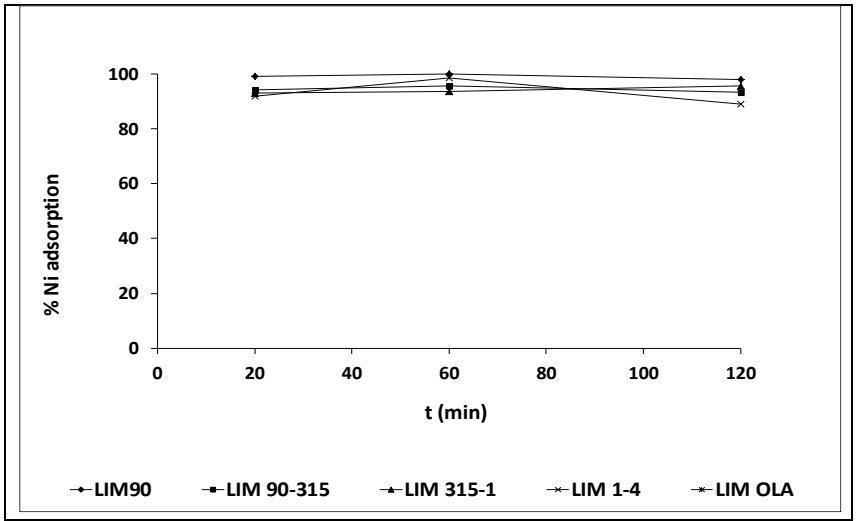
Προσρόφηση Ni^{2+}

Η ιοντική ακτίνα του Ni είναι σημαντικά μικρή (0,69 Å) και η επικάθησή του ως $Ni(OH)_2$, είναι πιθανό να ευνοείται στα περισσότερα συστήματα. Για το Ni η απευθείας αντικατάσταση του Ca είναι λιγότερο πιθανή ή, μπορεί να απαιτεί σημαντική παραμόρφωση στο πλέγμα [2.60]. Το δισθενές νικέλιο είναι μόνο 6% μικρότερο από τον Zn^{2+} και επίσης χάνει τα εξωτερικά s-ηλεκτρόνια για να σχηματίσει το κατιόν έχοντας μόνο 8 ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d-τροχιακό. Αυτή η διαφορά στην ηλεκτρονιακή διάταξη, οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά ώστε ο ασβεστίτης να δέχεται λιγότερο από 5% Ni στο ατομικό του πλέγμα κάνοντας δύσκολο τον σχηματισμό καθαρού $NiCO_3$ σε θερμοκρασία δωματίου. Σύμφωνα με τους U. Hoffmann and S.L.S. Stipp [2.62], το Ni^{2+} είναι πολύ περισσότερο σταθερό στην επιφάνεια του ασβεστίτη από τον Zn^{2+} ή το Cd^{2+}. Εάν το Ni^{2+} παραλαμβάνεται στην μάζα με τον μηχανισμό ταφής, η ενεργός περιοχή της επιφάνειας, ανανεώνεται ακόμη και κατά την διάρκεια περιόδων όπου το ορατό νερό λείπει. Έτσι, στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους, ή σε ρωγμές στον ασβεστίτη, ακόμα και όταν η ροή είναι διαλείπουσα, ο ασβεστίτης παρέχει καθίζηση για το Ni^{2+} όπου η επίδραση αυτή είναι πέραν της απλής πλήρωσης σε επιφανειακές θέσεις, ή συν-καταβύθισης.

Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q όλων των κλασμάτων του ασβεστολίθου από το μονομεταλλικό διάλυμα Ni ακολουθείται ίδια όπως περιγράφεται στη σελ.:160-161. Στους πίνακες 3.27, 3.28 και 3.29 δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού) των διαφόρων κλασμάτων.

Πίνακας 3.27: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,03	99,00
	60		100,00
	120		98,10
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,97	94,22
	60		95,68
	120		93,36
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	8,03	92,92
	60		93,68
	120		95,62
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,47	91,78
	60		98,42
	120		89,12
LIM $_{OLA}$	60	8,20	94,04

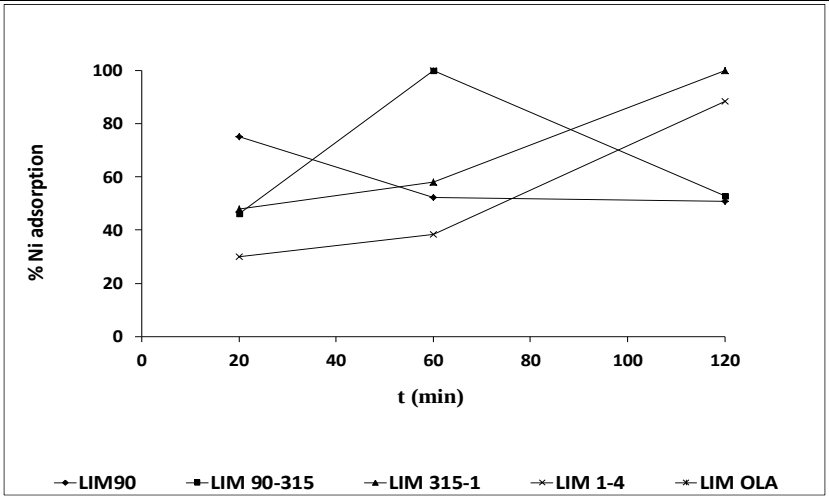


Διάγραμμα 3.18: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Η προσρόφηση του Ni^{2+} εμφανίζεται αυξημένη στο διάλυμα στη χαμηλή συγκέντρωση (5 mg/L) ανεξαρτήτου κοκκομετρίας. Συγκεκριμένα από το διάγραμμα 3.18, προκύπτουν αυξημένα ποσοστά προσρόφησης μεταξύ 94-100% από τα 20 min, (S. Farmaki et al., [3.10]). Η προσρόφηση συνεχίζεται και μετά τη 1 h με μια ελαφριά μείωση εκτός από το κλάσμα -1mm+315μm.

Πίνακας 3.28: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,10	75,10
	60		52,30
	120		50,80
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,47	46,20
	60		100,00
	120		52,90
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,43	47,90
	60		58,00
	120		100,00
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	6,27	30,00
	60		38,50
	120		88,40
LIM $_{OLA}$	60	7,30	100,00



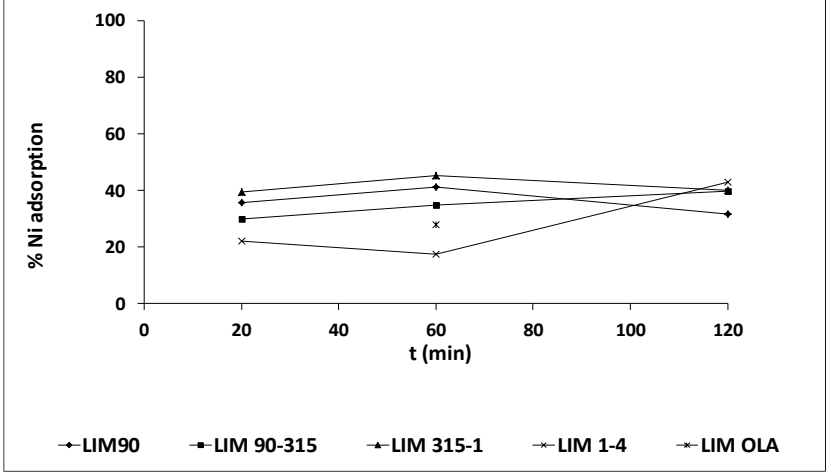
Διάγραμμα 3.19: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Στα 100 mg/L η προσρόφηση κυμαίνεται μεταξύ 30-100%, με το κλάσμα -1mm+315μm να ανταποκρίνεται καλύτερα μετά τη 1 h (60min) [3.10].

Τα δύο λεπτόκοκκα κλάσματα εμφανίζουν μείωση της ρόφησης μετά τη 1 h με το κλάσμα -90μm+315μm να μειώνεται στο μισό. Αυτό συμβαίνει γιατί το Ni επικάθεται στην επιφάνεια χωρίς να συμβαίνει απευθείας αντικατάσταση με τα ιόντα Ca. Επομένως η μείωση στη διάμετρο πόρων που εμφανίζει το κλάσμα -90μm+315μm υποδηλώνουν μια πολύ γρήγορη κάλυψη της επιφάνειας από το Ni χωρίς αντικατάσταση στο πλέγμα.

Πίνακας 3.29: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,00	35,55
	60		41,20
	120		31,60
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	6,97	30,00
	60		34,85
	120		39,65
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,00	39,40
	60		45,30
	120		40,05
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,17	22,10
	60		17,40
	120		42,90
LIM $_{OLA}$	60	6,80	27,85



Διάγραμμα 3.20: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

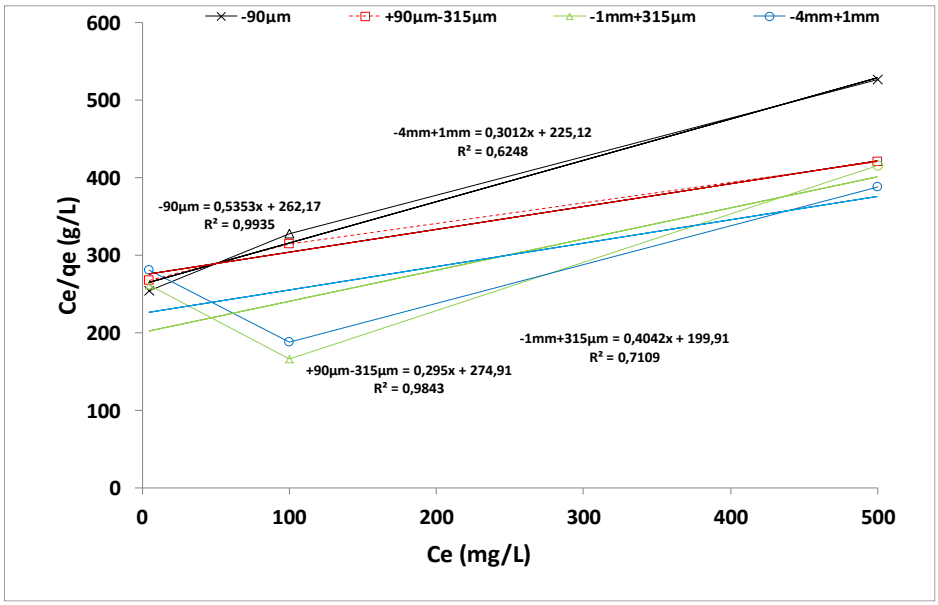
Στο διάγραμμα 3.20, η προσρόφηση στα 500 mg/L Ni^{2+} κυμαίνεται μεταξύ 17-45% χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των κλασμάτων. Το λεπτόκκοκο κλάσμα εμφανίζει μικρή μείωση της προσρόφησης μικρότερη από 10% μετά τη 1 h όπως και στη περίπτωση των 100 mg/L. Ενθαρρυντική είναι η περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος.

Από τον πίνακα 3.30, προκύπτει ότι η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολίθου ως προς το Ni όπως αυτή προέκυψε, παρουσιάζει ιδιομορφία ως προς τον χρόνο. Συγκεκριμένα ευνοείται στη 1 h (60 min) για τα κλάσματα <90μm και -1mm+315μm και στις δύο ώρες (120 min) για τα κλάσματα -315μm+90μm και -4mm+1mm με μικρή διαφορά 0,17 μεταξύ των δύο χρόνων.

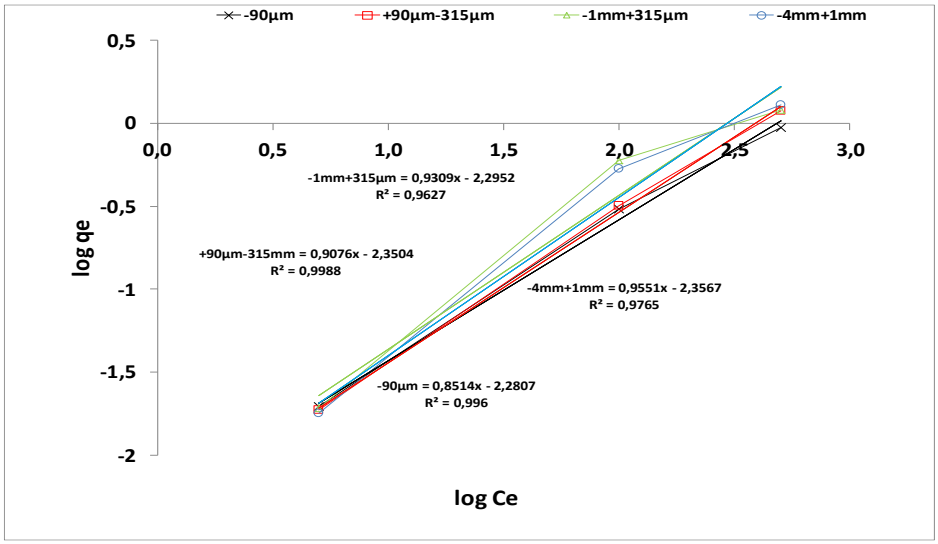
Πίνακας 3.30: Προσροφητική ικανότητα q όλων των κλασμάτων του ασβεστολίθου στο μονομεταλλικό διάλυμα Ni

Κλάσματα Ασβεστολίθου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	1,24 (60 min)
-315μm +90μm	1,19 (120 min)
-1mm+315μm	1,36 (60 min)
-4mm+1mm	1,29 (120 min)

•Ισόθερμες ρόφησης Ni



Διάγραμμα 3.21: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.22: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.31 & 3.32, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.21 και 3.22, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.

Πίνακας 3.31: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	1,868	3,390	2,474	3,320
b (L/mg)	$2,042*10^{-2}$	$1,073*10^{-3}$	$2,022*10^{-3}$	$1,338*10^{-3}$
R^2	0,9935	0,9843	0,7109	0,6248
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,49	0,65	0,50	0,60

Πίνακας 3.32: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	1,175	1,102	1,074	1,047
K_F	0,005	0,004	0,005	0,004
R^2	0,9960	0,9988	0,9627	0,9765
1/n	0,8514	0,9076	0,9309	0,9551

Όπως γίνεται φανερό από τους πίνακες 3.31 & 3.32, τα κλάσματα -90μm και -315μm+90μm φαίνεται να ακολουθούν την ισόθερμο Langmuir με τον αδιάστατο συντελεστής $R_L<1$, ενώ τα κλάσματα -1mm+315μm και -4mm+1mm ακολουθούν την ισόθερμο Freundlich εφόσον ο συντελεστής συσχέτισης R^2 εμφανίζεται (~1), με την σταθερά προσρόφησης n να τείνει να είναι 1, δηλώνοντας την γραμμικότητα της προςρόφησης.

•Εκπλυσιμότητα

Πίνακας 3.33: Εκπλυσιμότητητα Ni για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητες Ni (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
-90μm	20	0,02	0,03	0,02
	60	0,01	0,01	0,07
	120	0,01	0,03	0,06
-315μm+90μm	20	0,03	0,03	0,07
	60	0,04	0,07	0,07
	120	0,02	0,03	0,07
-1mm+315μm	20	0,03	0,04	0,03
	60	0,03	0,02	0,09
	120	0,03	0,02	0,06
-4mm+1mm	20	0,04	0,03	0,05
	60	0,04	0,04	0,03
	120	0,02	0,06	0,07
OLA	60	0,03	0,03	0,08

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2, όπως αυτό περιγράφεται στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.33, αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν από την εκπλυσιμότητα του μετάλλου. Όπως προκύπτει, η εκπλυσιμότητα αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση και ο χρόνος για τα περισσότερα κλάσματα χωρίς αυτή να ξεπερνάει το 0,5-0,6%, επιβεβαιώνοντας την επικαθησή του μετάλλου ως ενυδατωμένα επιφανειακά σύμπλοκα. Οι τιμές για το κλάσμα -1mm+315μm επιβεβαιώνουν την καλύτερη προσροφητική του συμπεριφορά.

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του νικελίου***

Από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι εμφανής η μεγαλύτερη προσρόφηση στη μικρότερη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, στα 5 mg/L η προσρόφηση του Ni^{2+} κυμαίνεται μεταξύ 94-100% από τα 20 min ανεξαρτήτου κοκκομετρίας. Αντιθέτως, στα 100 mg/L η προσρόφηση κυμαίνεται μεταξύ 30-100%, με το κλάσμα -1mm+315μm να ανταποκρίνεται καλύτερα. Στα 500 mg/L Ni^{2+}, η προσρόφηση κυμαίνεται μεταξύ 17-45% χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των κλασμάτων εκτός από το κλάσμα -90μm.

Η έκταση ενσωμάτωσης του Ni^{2+} στην ασβεστιτική επιφάνεια είναι μικρή, και ο ρυθμός πρόσληψης πολύ αργός. Το Ni σχηματίζει ενυδατωμένα επιφανειακά σύμπλοκα τα οποία μπορούν να «συνεργαστούν» στο πλέγμα του ασβεστίτη πολύ πιο αργά μέσω ανακρυστάλλωσης. Οι πειραματικές τιμές μπορούν να επιβεβαιώσουν την θεωρία επικάθησής του Ni εμφανίζοντας αδυναμία αφυδάτωσης του, καθότι αυξανομένης της συγκέντρωσης παρατηρείται αύξηση της εκπλυσιμότητας. Ενθαρρυντικά φαίνονται τα αποτελέσματα για το χονδρόκοκκο κλάσμα.

Η ισόθερμος Freundlich με τον συντελεστή προσρόφησης n στο 1, φανερώνει την επιλεκτικότητα του μετάλλου σε περισσότερο ενεργές περιοχές της επιφάνειας με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου.

Προσρόφηση Cu^{2+}

Ο μηχανισμός της κινητικής ρόφησης του Cu^{2+} στην επιφάνεια του ασβεστίτη με την παρουσία οργανικής ύλης είναι όμοια με αυτή χωρίς την παρουσία οργανικής ύλης. Ενυδατωμένα είδη Cu^{2+} και οι φάσεις των επικαθήσεων του, μετρήθηκαν σε κατάσταση κορεσμού με το μοντέλο PHREEQC για διαλύματα ασβεστίτη με την παρουσία ή όχι διαλυμένης οργανικής ύλης (SRHA). Παρατηρείται ότι χωρίς την παρουσία οργανικής ύλης στην επιφάνεια, το κυρίαρχο είδος είναι το $CuCO_{3(aq)}$.
Μετρώντας το ζ-δυναμικό σε αιωρήματα ασβεστίτη ισορροπημένα σε pH=7,65, βρέθηκε θετική τιμή. Δεν υπάρχει διαφορά στην μεταβολή του δυναμικού μεταξύ λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες του διαλύματος να είναι αυτές που παίζουν τον κύριο ρόλο στον ηλεκτροστατικό χαρακτήρα της επιφάνειας του ασβεστίτη [2.64]. Η παρεμπόδιση της ανάπτυξης του ασβεστίτη υπό την επιρροή του Cu^{2+}, μελετήθηκε όσον αφορά τις παραμέτρους του διαλύματος, και βρέθηκε ότι η εξάρτηση της μείωσης στο ρυθμό ανάπτυξης οφείλεται στη πυρήνωση συμπλόκων του χαλκού (όπως δι-ή τρι- πυρήνες), η οποία ερμηνεύεται με τη δημιουργία ανθρακικών και υδρόξυ-ανθρακικών συμπλόκων όπως:$CuCO_3^0$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, και $Cu_4(CO_3)_3(OH)_3^-$ [2.65, 2.66].

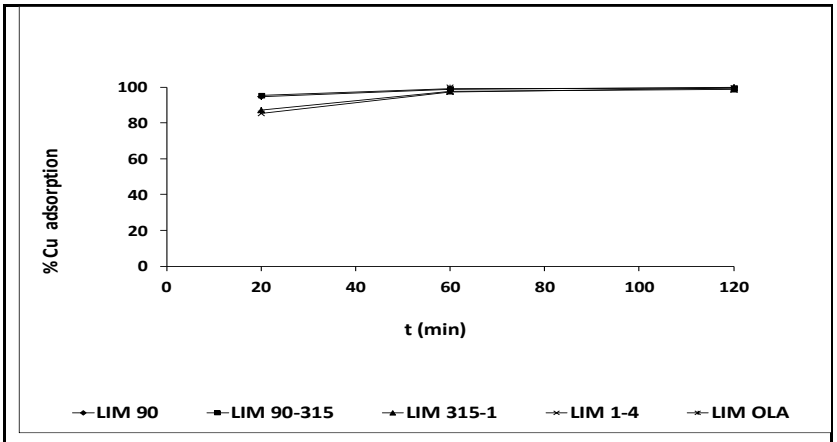
Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q όλων των κλασμάτων του ασβεστολίθου από το μονομεταλλικό διάλυμα Cu ακολουθείται ίδια όπως περιγράφεται στις σελ.160-161.

Στους πίνακες 3.34, 3.35 και 3.36, δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού) των διαφόρων κλασμάτων.

Πίνακας 3.34: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	8,66	97,80
	60		97,54
	120		99,46
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	8,66	99,52
	60		99,72
	120		99,68
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	8,72	99,42
	60		99,12
	120		99,08
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	8,67	99,20
	60		99,22
	120		99,32
LIM $_{OLA}$	60	8,66	99,66

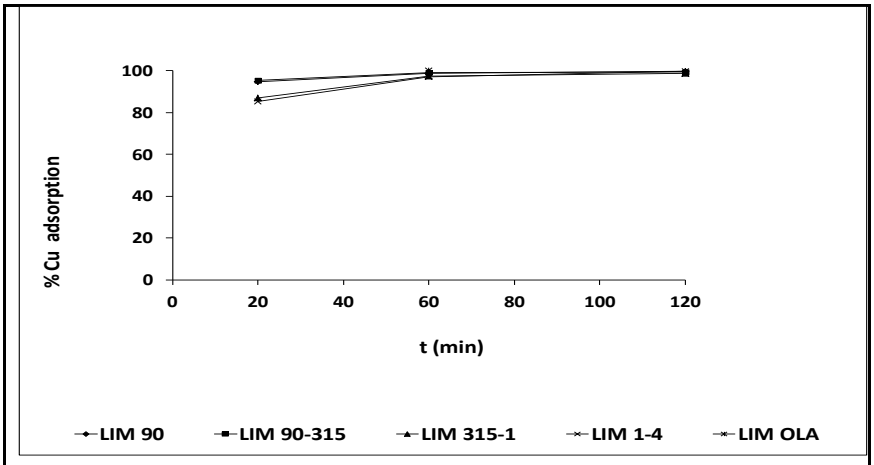


Διάγραμμα 3.23: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Από το διάγραμμα 3.23 παρατηρείται ότι στις 2 ώρες (120 min) η προσρόφηση φτάνει στο 100% ανεξαρτήτου κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.35: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	8,47	94,81
	60		98,78
	120		99,71
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	8,48	95,50
	60		98,98
	120		99,36
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	8,41	87,10
	60		97,50
	120		98,76
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	8,02	85,20
	60		97,23
	120		99,63
LIM $_{OLA}$	60	7,40	100,00

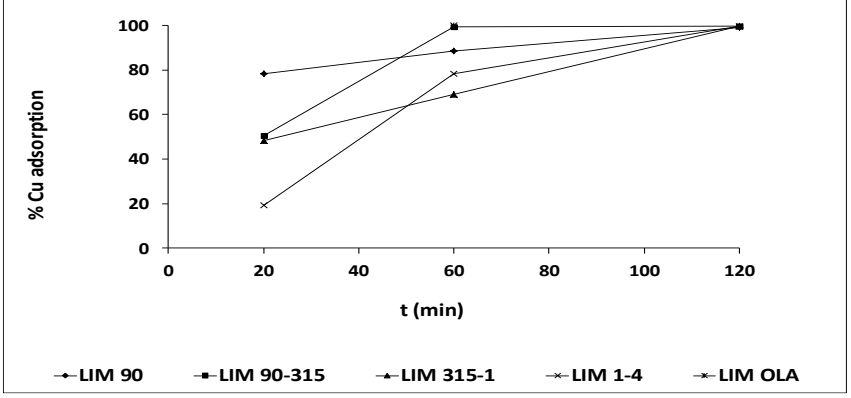


Διάγραμμα 3.24: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Ομοίως όπως και στη χαμηλή συγκέντρωση των 5 mg/L, έτσι και στα 100 mg/L, (Διάγραμμα 3.24), παρατηρείται όμοια συμπεριφορά με το ποσοστό της προσρόφησης να φτάνει στο 100% στις 2 ώρες (120 min) ανεξαρτήτου κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.36: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

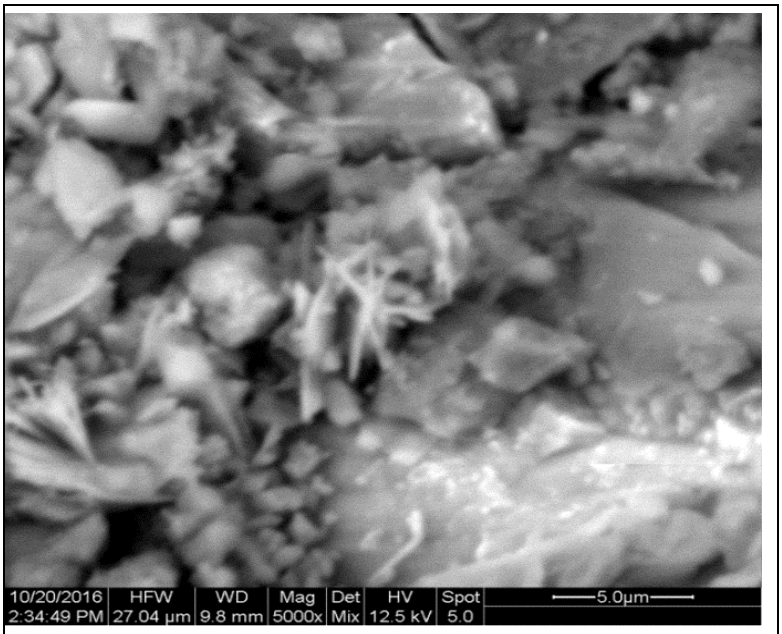
	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	6,55	78,24
	60		88,50
	120		98,98
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	6,86	50,48
	60		99,37
	120		99,78
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	6,50	48,22
	60		69,18
	120		99,70
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	6,72	19,28
	60		78,24
	120		99,55
LIM $_{OLA}$	60	6,11	99,88

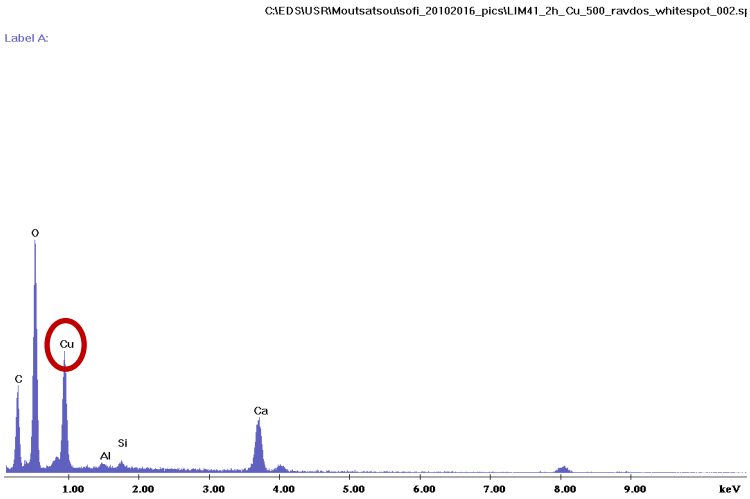


Διάγραμμα 3.25: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Οι δύο ώρες επιτυγχάνουν το 100% της προσρόφησης και στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανεξαρτήτου κοκκομετρίας (Διάγραμμα 3.25).

Η προσροφητική ικανότητα q του ασβεστολίθου ως προς τον Cu όπως αυτή προέκυψε, στις συνθήκες όπου παρουσιάζεται κάθε φορά η μέγιστη προσρόφηση, είναι 3 mg/g ίδια για όλα τα κλάσματα. Η Εικόνα 3.11 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX) δηλώνουν τη ρόφηση του Cu στην ασβεστιτική επιφάνεια. Συγκεκριμένα η τοπική ανάλυση στο κλάσμα -4mm+1mm στις 2 ώρες μετά την ανάμειξη με 500 mg/L Cu επιβαιβεώνει την ύπαρξη του, λόγω της αυξημένης συγκεντρωσής 25,18% όπως αυτή προκύπτει από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX. Επίσης τα αυξημένα ποσοστά του C 16,29% και του O 42,30% μαρτυρούν τον πιθανό σχηματισμό ανθρακικού συμπλόκου στην ασβεστιτική επιφάνεια. Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα των κόκκων το οποίο εμφανίζεται ινώδες.





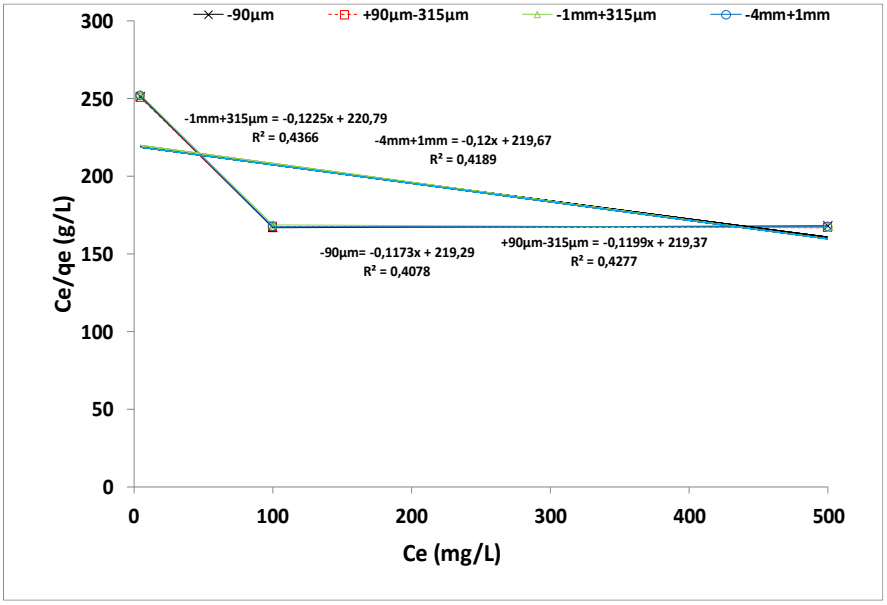
Εικόνα 3.11: SEM–EDAX στο κλάσμα LIM$_{-4mm+1mm}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη με 500 mg/L Cu
Wt. % των στοιχείων

C	O	Cu	Al	Si	Ca
16,29	42,30	25,18	0,47	0,76	15,0

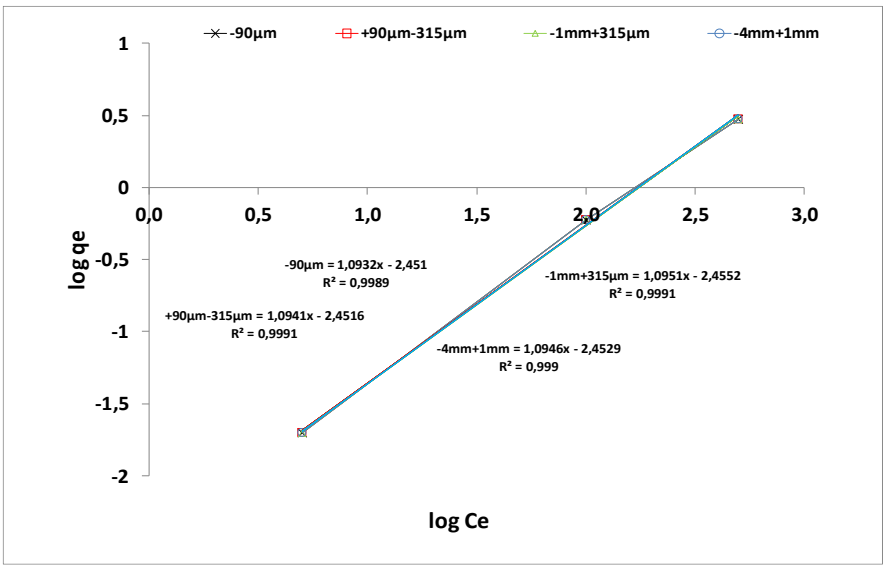
•Ισόθερμες ρόφησης Cu

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στην προσρόφηση στη σελ.:166.

Στους πίνακες 3.37 & 3.38, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.26 και 3.27, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.26: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.27: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Πίνακας 3.37: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-8,525	-8,340	-8,163	-8,333
b (L/mg)	$-5,349*10^{-4}$	$-5,466*10^{-4}$	$-5,548*10^{-4}$	$-5,463*10^{-4}$
R^2	0,4078	0,4277	0,4366	0,4189
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,37	1,38	1,38	1,38

Πίνακας 3.38: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,915	0,914	0,913	0,914
K_F	0,004	0,004	0,004	0,004
R^2	0,9989	0,9991	0,9991	0,9990
1/n	1,0932	1,0941	1,0951	1,0946

Όπως είναι φανερό από τον πίνακα 3.29 ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με τον Cu, εμφανίζεται (~1) για όλα τα κλάσματα του ασβεστολίθου, δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich.

•Εκπλυσιμότητα

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2, όπως αυτό περιγράφεται στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.39 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου. Οι τιμές της εκπλυσιμότητας, είναι πολύ χαμηλά χωρίς να ξεπερνούν το 0,03%, στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 3.39: Εκπλυσιμότητα Cu για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	**Εκπλυσιμότητες Cu (mg/g)**		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
-90μm	20	0,00	0,01	0,00
	60	0,00	0,00	0,01
	120	0,00	0,01	0,01
-315μm+90μm	20	0,00	0,01	0,01
	60	0,00	0,03	0,01
	120	0,00	0,03	0,01
-1mm+315μm	20	0,00	0,01	0,01
	60	0,00	0,01	0,00
	120	0,00	0,01	0,00
-4mm+1mm	20	0,01	0,01	0,01
	60	0,01	0,01	0,01
	120	0,01	0,00	0,00
OLA	60	0,002	0,00	0,06

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χαλκού

Όσον αφορά στην προσρόφηση του ασβεστόλιθου από το μονομεταλλικό διάλυμα Cu, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά προσρόφησης για όλες τις συγκεντρώσεις, σε όλους τους χρόνους χωρίς διαφορές στα κλάσματα.

Συγκεκριμένα το ιόν του Cu^{2+} προσροφάται πολύ γρήγορα (σε 1 min) στην ασβεστιτική επιφάνεια καθόσον, είναι μικρότερο από αυτό του Ca^{2+}, με αποτέλεσμα να «συνεργάζεται» με το κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπροσθέτως η δημιουργία ανθρακικών και υδρόξυ-ανθρακικών συμπλόκων του χαλκού, είναι αποτέλεσμα της κατακράτησης του μετάλλου και κατά συνέπεια της χαμηλής του εκπλυσιμότητας.

Προσρόφηση Pb^{2+}

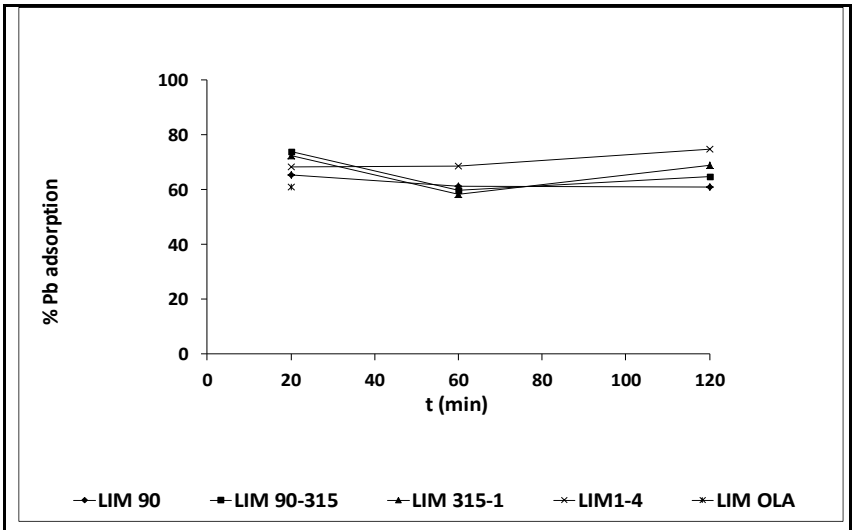
Σύμφωνα με μελέτες, ο ασβεστίτης ο οποίος αντέδρασε με διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης έδειξαν ότι το 60% του ροφημένου Pb^{2+} καταλαμβάνει θέσεις Ca^{2+} συναρμογής 6 [2.175, 2.120]. Σε θραύσματα των 100-200 μm, η απομάκρυνση 10 mg/L Pb είναι πολύ γρήγορη και η διαδικασία ρόφησης φτάνει στο 1 min. Στα 100 mg/L και 1000 mg/L η διαδικασία ρόφησης για τον ασβεστίτη έφτασε στα 10 min και 1,5 h αντίστοιχα. Είναι γεγονός, ότι η ρόφηση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διαλυτοποίηση (απεμπλοκή-Ca) αυξάνοντας το pH στα 6,85 [2.68]. Σύμφωνα με τους Möller et al., [2.176]; ο αριθμός που καταλαμβάνουν τα άτομα του Ca^{2+} στο ασβεστιτικό επίπεδο της $(10\bar{1}4)$ είναι ~$5x10^{14}$ άτομα/cm^2, επομένως η πρόσληψη του Pb σε συγκεντρώσεις >10^{-5} M υπερβαίνει τη μονομοριακή στρώση. Η ολική απομάκρυνση του Pb από το διάλυμα όταν αυτός είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι ενδεικτικό του φαινομένου της επικάθησής το οποίο είναι αποτέλεσμα περαιτέρω ρόφησης στο πλέγμα ή τον σχηματισμό πολυμοριακών συμπλόκων στην επιφάνεια, [2.177, 2.179]. Έτσι μια ιοντοεναλλάξιμη πλευρά, φιλοξενεί περισσότερα από ένα άτομα Pb. Σπεκτροσκοπικά δεδομένα φανερώνουν τον σχηματισμό συμπλόκου του Pb^{2+} στην εσωτερική σφαίρα του ασβεστίτη. Ο προσροφούμενος Pb σε ποικιλία υποστρωμάτων έχει γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής πυραμίδας [2.177, 2.178, 2.182, 2.183, 2.185, 2.187, 2.181,2.188], ή τετράγωνης πυραμίδας [2.184].

Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q όλων των κλασμάτων του ασβεστολίθου από το μονομεταλλικό διάλυμα Pb ακολουθείται ίδια όπως περιγράφεται στις σελ.160-161.

Στους πίνακες 3.40-3.42 δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού) των διαφόρων κλασμάτων.

Πίνακας 3.40: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,92	65,36
	60		61,20
	120		60,90
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,86	73,92
	60		59,81
	120		64,70
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,86	72,48
	60		58,44
	120		68,88
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,86	68,26
	60		68,76
	120		74,72
LIM $_{OLA}$	60	8,30	60,92

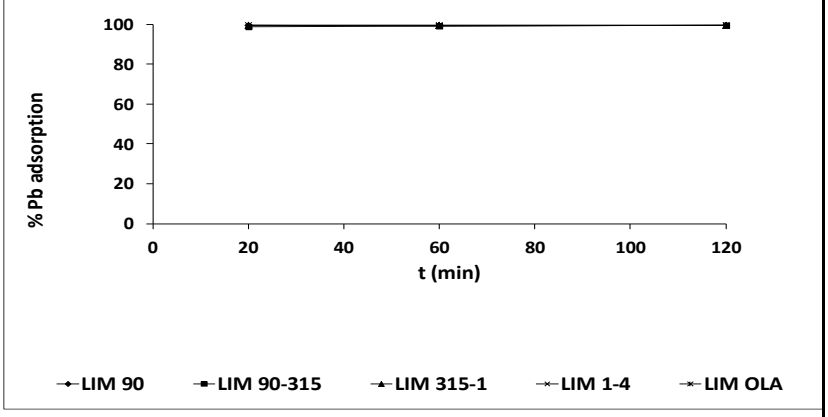


Διάγραμμα 3.28: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Σύμφωνα με το διάγραμμα 3.28, η ρόφηση κυμαίνεται από 58-78%. Από τα πρώτα 20min η ρόφηση φτάνει στο 70% περίπου για όλα τα κλάσματα, με το κλάσμα -4mm+1mm να εμφανίζεται καλύτερο κατά 6%.

Πίνακας 3.41: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,39	99,39
	60		99,52
	120		99,57
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,46	98,87
	60		99,06
	120		99,51
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,46	99,47
	60		99,65
	120		99,41
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,49	99,56
	60		99,27
	120		99,32
LIM $_{OLA}$	60	7,46	99,53

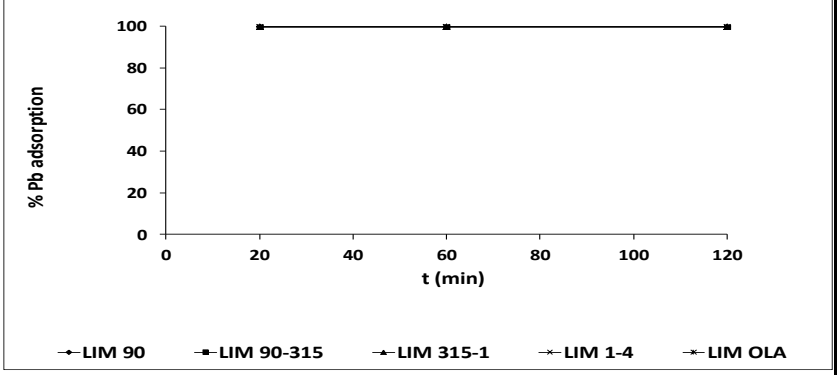


Διάγραμμα3.29: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Από το διάγραμμα 3.29 παρατηρείται ότι αυξανομένης της συγκέντρωσης του Pb στα 100 mg/L επιτυγχάνεται προσρόφηση 99% για όλα τα κλάσματα ανεξαρτήτου χρόνου.

Πίνακας 3.42: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-90μm}$	20	7,34	99,75
	60		99,76
	120		99,78
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,24	99,80
	60		99,77
	120		99,73
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,19	99,72
	60		99,76
	120		99,76
LIM $_{-4mm+1mm}$	20	7,25	99,72
	60		99,60
	120		99,64
LIM $_{OLA}$	60	7,70	99,72

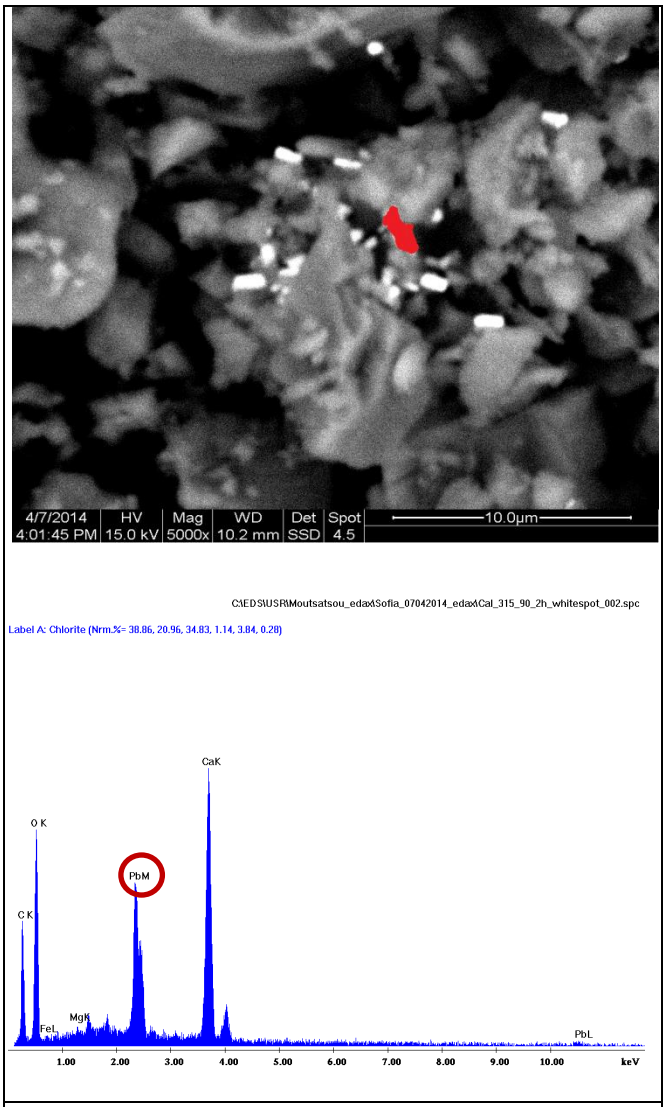


Διάγραμμα 3.30: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστόλιθου

Ομοίως όπως προκύπτει από το διάγραμμα 3.30, η προσρόφηση του Pb στα 500 mg/L φτάνει στο 100% όπως και στα 100 mg/L από τα πρώτα λεπτά της ρόφησης [3.10].

Η προσροφητική ικανότητα q του ασβεστολίθου ως προς τον Pb όπως αυτή προέκυψε, στις συνθήκες όπου παρουσιάζεται κάθε φορά η μέγιστη προσρόφηση είναι 2,99 mg/g ίδια για όλα τα κλάσματα.

Σημαντικές πληροφορίες δίνει η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX). Συγκεκριμένα η τοπική ανάλυση (κόκκινο χρώμα) επιβεβαιώνει το υψηλό ποσοστό του Pb 56,02% στο κλάσμα -315μm+90μm στις 2 ώρες μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Pb.



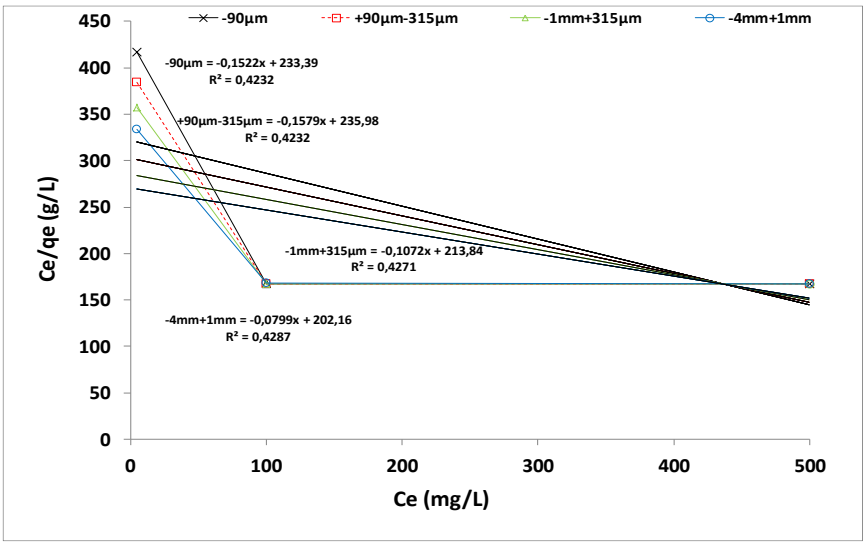
Εικόνα 3.12: SEM–EDAX στο κλάσμα LIM $_{-315\mu m+90\mu m}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Pb

Wt. % των στοιχείων					
C	**O**	**Fe**	**Mg**	**Ca**	**Pb**
8,08	**17,77**	**1,21**	**0,13**	**16,79**	**56,02**

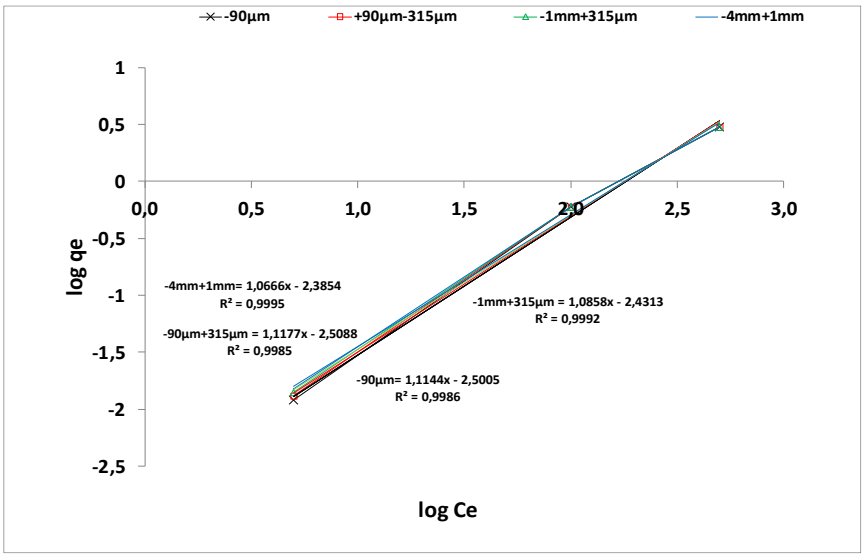
•Ισόθερμες ρόφησης Pb

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166.

Στους πίνακες 3.43 & 3.44, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.31 και 3.32, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.31:: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.32: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Πίνακας 3.43: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-6,570	-7,740	-9,328	$-1,252*10^{+1}$
b (L/mg)	$-6,521*10^{-4}$	$-5,782*10^{-4}$	$-5,013*10^{-4}$	$-3,952*10^{-4}$
R^2	0,4232	0,4238	0,4271	0,4287
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,48	1,41	1,33	1,25

Πίνακας 3.44: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστόλιθου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,897	0,909	0,921	0,938
K_F	0,003	0,003	0,004	0,004
R^2	0,9986	0,9989	0,9992	0,9995
1/n	1,1144	1,1003	1,0858	1,0666

Όπως είναι φανερό ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με τον Pb, εμφανίζεται (~1), για όλα τα κλάσματα του ασβεστολίθου δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich.

•**Εκπλυσιμότητα**

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2, όπως αυτό περιγράφεται στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.45, αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν μετά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου οι οποίες είναι πολύ χαμηλές. Συγκεκριμένα στα 5 mg/L η εκπλυσιμότητα για όλα τα κλάσματα δεν ξεπερνά το 0,03%, στα 100 mg/L το 0,3%, ενώ στα 500 mg/L το 0,5%.

Πίνακας 3.45: Εκπλυσιμότητες Pb για όλα τα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Pb (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		LIM		
-90μm	20	0,01	0,09	0,06
	60	0,01	0,05	0,04
	120	0,02	0,09	0,05
-315μm+90μm	20	<0,01	0,07	0,04
	60	<0,01	0,09	0,03
	120	0,01	0,06	0,04
-1mm+315μm	20	0,01	0,06	0,08
	60	0,02	0,05	0,06
	120	0,02	0,04	0,14
-4mm+1mm	20	<0,01	0,05	0,06
	60	<0,01	0,08	0,07
	120	<0,01	0,05	0,10
OLA	60	<0,01	0,01	0,06

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του μολύβδου***

Στα 5mg/L ο Pb εμφανίζεται με ποσοστά προσρόφησης 58-78% και ενθαρρυντικό φαίνεται το υψηλό ποσοστό απομείωσης κατά 6% περισσότερο για το χονδρόκκοκο κλάσμα -4mm+1mm. Με την αύξηση της συγκέντρωσης στα 100 mg/L και 500 mg/L, αυξάνεται το ποσοστό κατακράτησης για όλα τα κλάσματα με την ισόθερμο Freundlich να ανταποκρίνεται καλύτερα στο μοντέλο της ρόφησης και η προσρόφηση αγγίζει το 99%. Η εκπλυσιμότητα εμφανίζεται χαμηλή χωρίς να ξεπερνάει το 0,5%. Οι αρχικά γρήγοροι ρυθμοί της εκπλυσιμότητας, είναι σημαντικά πιο μικροί από αυτούς της προσρόφησης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί σε

περίοδο μερικών ωρών, ενώ η προσρόφηση εμφανίζεται να ολοκληρώνεται σε κάτω από ένα λεπτό υποδεικνύοντας ότι η ενέργεια της εκπλυσιμότητας είναι μεγαλύτερη από αυτή της ρόφησης. Διαφορές στη πυκνότητα Pb-επιφάνειας κατά τη ρόφηση, μπορεί να παίξουν ρόλο στους ρυθμούς της εκπλυσιμότητας. Έτσι υψηλότερη επιφανειακή κάλυψη του Pb εμφανίζεται να έχει χαμηλότερους ρυθμούς εκπλυσιμότητας. Η συνολική εικόνα της εκπλυσιμότητας δείχνει ότι ο Pb είναι κυρίως αναστρέψιμα δεσμευμένος στην επιφάνεια, μέσω του μηχανισμού της συνεπικάθησής.

Προσρόφηση Cr

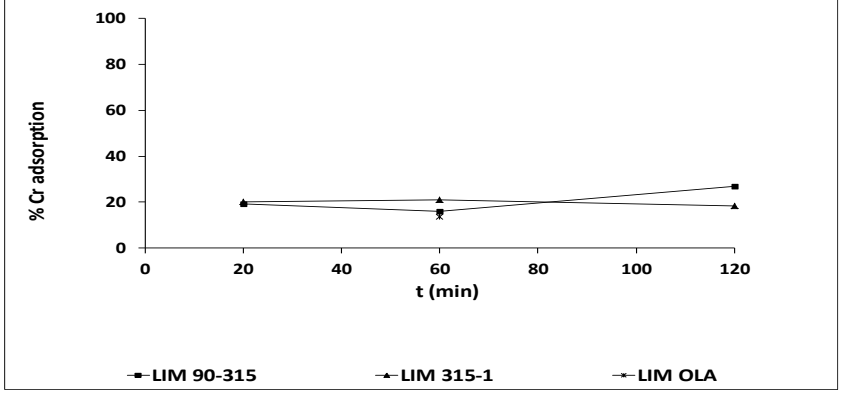
Σύμφωνα με τους B.H. Hameed and M.I. El-Khaiary, [2.208], η προσροφητική ικανότητα q(mg/g) φθίνει και φθάνει την ισορροπία με τον χρόνο. Αυτό οφείλεται στην φυσική αντίσταση της επιφάνειας. Ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την χημική ισορροπία οφείλεται στο ότι η προσρόφηση συμβαίνει μέσω διάχυσης η οποία ελέγχεται από την φυσική ρόφηση [2.209]. Σύμφωνα με τους B. Ahmad et al., [2.71]; βρέθηκε ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Cr^{6+}, υπήρξε σχετικά γρήγορος τις πρώτες 30 ώρες, συνεχίζοντας έπειτα σε πιο αργό ρυθμό. Η προσρόφηση φαίνεται να είναι αργή σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10 mg/L κυρίως στο χρονικό διάστημα 20-60 ωρών λόγω της αργής διάχυσης σε συγκεκριμένες περιοχές πόρων.

Η διαδικασία της προσρόφησης στο Cr μελετήθηκε επιλεκτικά. Από τη μέθοδο Tagucci (σελ.:307), η κοκκομετρία που παραουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση στον ασβεστόλιθο είναι η -315μm+90μm με διαφορά 10% από την -4mm+1mm. Σύμφωνα με τα παραπάνω η προσρόφηση μελετήθηκε στα κλάσματα -1mm+315μm και -315μm+90μm για λόγους σύγκρισης. Ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q των δύο κλασμάτων του ασβεστολίθου από το μονομεταλλικό διάλυμα Cr ακολουθείται ίδια όπως περιγράφεται στη προσρόφηση του Zn στις σελ.160-161.

Στους πίνακες 3.46, 3.47 και 3.48 δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού) των διαφόρων κλασμάτων.

Πίνακας 3.46: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.\ διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,70	19,30
	60		16,08
	120		26,88
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,87	20,06
	60		20,98
	120		18,36
LIM $_{OLA}$	60	7,90	13,62

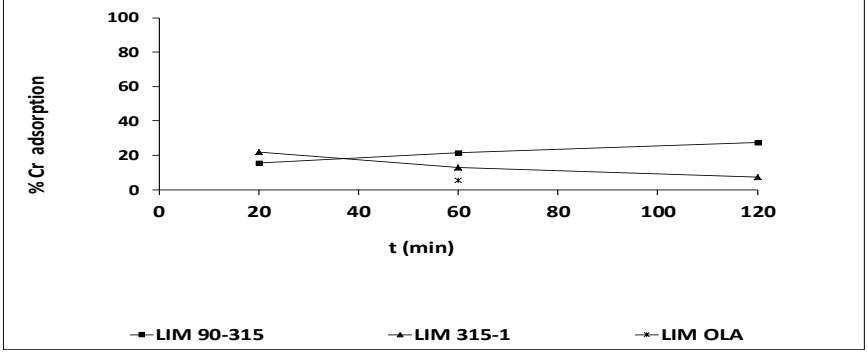


Διάγραμμα 3.33: % Προσρόφηση ιόντων Cr 5 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστόλιθου

Από το διάγραμμα 3.33, το κλάσμα -315μm+90μm εμφανίζει γύρω στο 10% υψηλότερη προσρόφηση από το κλάσμα -1mm+315μm στις δύο ώρες (120 min) Η πειραματική τιμή επιβεβαιώνεται και από τη μέθοδο Tagucci.

Πίνακας 3.47: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,70	15,63
	60		21,45
	120		27,68
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,83	21,80
	60		13,08
	120		7,25
LIM $_{OLA}$	60	7,90	5,58

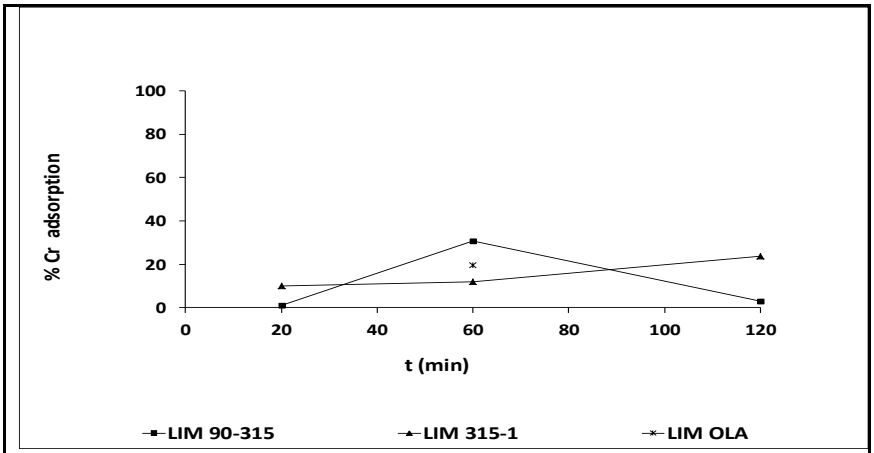


Διάγραμμα 3.34: % Προσρόφηση ιόντων Cr 100 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστόλιθου

Όπως και στα 5 mg/L έτσι και στα 100 mg/L (διάγραμμα 3.34), το κλάσμα -315μm+90μm ανταποκρίνεται κατά 10% καλύτερα σε σχέση με το κλάσμα -1mm+315μm. Η διαφορά αυτή, αν και μικρή, μπορεί να αποδοθεί στον αυξημένο όγκο πόρων που εμφανίζει το συγκεκριμένο κλάσμα (Vp=0,004 cm^3/g) άρα σε μια αρχικά γρήγορη πλήρωση του μετάλλου σε συγκεκριμένες περιοχές πόρων.

Πίνακας 3.48: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
LIM $_{-315μm+90μm}$	20	7,60	1,240
	60		30,72
	120		2,98
LIM $_{-1mm+315μm}$	20	7,57	10,18
	60		12,06
	120		23,70
LIM $_{OLA}$	60	7,60	19,60



Διάγραμμα 3.35: % Προσρόφηση ιόντων Cr 500 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA, του ασβεστόλιθου

Από το διάγραμμα 3.35, φαίνεται αύξηση της προσρόφησης στη 1h περίπου 30% στο κλάσμα -315μm+90μm ενώ το κλάσμα -1mm+315μm αυξάνεται ελάχιστα, όπου συνεχίζει να αυξάνεται η προσρόφηση κατά 10% σε σχέση με τις προηγούμενες συγκεντρώσεις.

Στον πίνακα 3.49, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολίθου ως προς το Cr όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης.

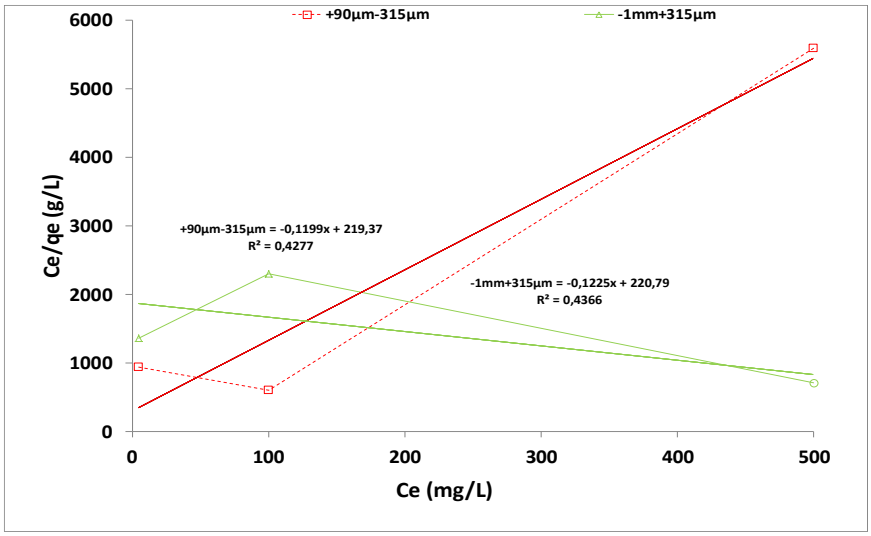
Πίνακας 3.49: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολίθου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cr

Κλάσματα Ασβεστολίθου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-315μm +90μm	0,92 (60 min)
-1mm+315μm	0,71 (120 min)

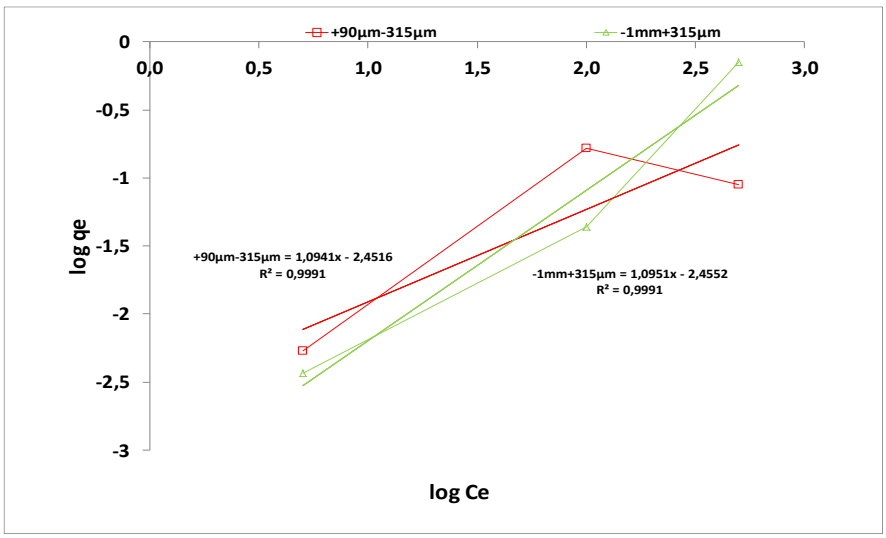
•Ισόθερμες ρόφησης Cr

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166.

Στους πίνακες 3.50 & 3.51, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.36 και 3.37, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας για τα κλάσματα -315μm +90μm και -1mm+315μm.



Διάγραμμα 3.36: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm +90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθου



Διάγραμμα 3.37: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm +90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθου

Πίνακας 3.50: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm +90μm &-1mm+315μm του ασβεστόλιθου

Langmuir		
Σταθερά	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	-8,340	-8,163
b (L/mg)	-5,466 10^{-04}	-5,548 10^{-04}
R^2	0,4277	0,4366
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,38	1,38

Πίνακας 3.51: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα -315μm +90μm &-1mm+315μm του ασβεστόλιθου

Freundlich		
Σταθερά	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**
n	0,914	0,913
K_F	0,004	0,004
R^2	0,9991	0,9991
1/n	1,0941	1,0951

Από τους πίνακες 3.50 & 3.51 ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με το Cr, εμφανίζεται (~1), για τα κλάσματα κλάσματα -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστόλιθοτου δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich με τη σταθερά προσρόφησης n να τείνει στο 1 δείχνοντας την γραμμικότητα της προσρόφησης.

•**Εκπλυσιμότητα**

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2, όπως αυτό περιγράφεται στην προσρόφηση του Zn στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.52 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου.

Πίνακας 3.52: Εκπλυσιμότητα Cr για τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστόλιθου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Cr (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
-315μm+90μm	20	<0,01	0,00	0,03
	60	<0,01	0,00	0,03
	120	<0,01	0,01	0,05
-1mm+315μm	20	<0,01	0,00	0,02
	60	<0,01	0,01	0,03
	120	<0,01	0,00	0,05
OLA	60	<0,01	0,00	0,07

Από τις τιμές της εκπλυσιμότητας (πίνακας 3.52) προκύπτει ότι η εκπλυσιμότητα και για τα δύο κλάσματα είναι όμοια καθώς αυτή αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου η οποία δεν ξεπερνά το 0,7%.

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χρωμίου

Στην προσρόφηση του Cr καλύτερη προσροφητική συμπεριφορά εμφανίζει το κλάσμα -315μm+90μm στη 1h λόγω του μεγαλύτερου όγκου πόρων που εμφανίζει το συγκεκριμένο κλάσμα, σε σχέση με τα υπόλοιπα. Η διαφορά σε σχέση με το κλάσμα -1mm+315μm ανέρχεται στο 10%. Γίνεται φανερή η απαίτηση για μεγαλύτερο χρόνο με την ασβεστιτική επιφάνεια καθότι η προσρόφηση υπήρξε αρκετά γρήγορη στις χαμηλές συγκεντρώσεις, από την άλλη όμως, επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία ότι, η προσρόφηση είναι αργή σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 10 mg/L.

3.4.2 Δολομίτης

Είναι αδύνατον να προβλεφθεί ο βαθμός στον οποίο οι αλληλεπιδράσεις στοιχείου-ανθρακικών εξαρτώνται από την «ταυτοποίηση» του ανθρακικού ορυκτού (π.χ. δολομίτης, μαγνησίτης, σιδηρίτης κ.λ.π.), ενώ οι έρευνες έχουν εστιασθεί κυρίως στον ασβεστίτη. Σημαντικό παράγοντα ταυτοποίησης των ανθρακικών ορυκτών αποτελεί και ο ρυθμός διαλυτοποίησης τους, ο οποίος συνδέεται με τον βαθμό προσροφητικότητας τους. Η διαλυτοποίηση με i) μικρό ποσοστό Mg, σε Mg-ασβεστίτη έχει χαμηλότερη διαλυτότητα από έναν καθαρό ασβεστίτη, ii) ενδιάμεσο ποσοστό Mg σε Mg-ασβεστίτη έχει διαλυτότητα μεταξύ καθαρού ασβεστίτη και αραγωνίτη και iii) υψηλό ποσοστό Mg σε Mg-ασβεστίτη, έχει διαλυτότητα μεγαλύτερη από αυτή του αραγωνίτη.Η ορυκτολογική δομή του δολομίτη είναι παρόμοια με αυτή του ασβεστίτη με εξαίρεση ότι το Mg υποκαθιστά το Ca εμφανίζοντας χαμηλότερη συμμετρία. Οι Lippmann (1973) και Reeder (1983), επισημαίνουν ότι η δολομιτική δομή μπορεί να εμφανιστεί ως εναλλασσόμενα στρώματα ασβεστίου και μαγνησίτη. Η τάση να υπάρχουν Ca και Mg σε ξεχωριστά στρώματα προέρχεται από τη μεγάλη διαφορά των ιοντικών ακτίνων των μεταλλικών ιόντων του Ca^{2+}(r = 1,14 Å) και του Mg^{2+}(r = 0,86 Å). Για να αντιμετωπιστεί αυτή η διαφορά, οι ανθρακικές ομάδες μετατοπίζονται ελαφρώς στη δολομιτική δομή σε σχέση με την ρομβοεδρική μονομεταλλική ανθρακική δομή του ασβεστίτη και μαγνησίτη. Η επιφανειακά ελεγχόμενη διάλυση του δολομίτη εμφανίζεται με ρυθμό πολύ μικρότερο από αυτόν του ασβεστίτη (Chou et al., 1989). Πολλές μελέτες έδειξαν ότι, το Mg μειώνει την θερμοδυναμική σταθερότητα του ασβεστίτη. Μεταγενέστερες μελέτες, χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές παρατήρησης της επιφάνειας, αποκάλυψαν μια άνιση κατανομή του Mg στην ασβεστιτική επιφάνεια, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις στα ($\bar{4}$41)- γειτονικά επίπεδα [2.83, 3.41]. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των E. Pehlivan et al., [2.74]; η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται γύρω στο pH= 5,0 και βάσει της θεωρίας της ηλεκτραρνητικότητας, τα μέταλλα με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα προσροφώνται πιο εύκολα (McBride, 1994). Έτσι ο Zn(II) εμφανίζει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τον Pb. Σε τιμές pH υψηλότερες του 7 το ιόν του μετάλλου επικάθεται στην επιφάνεια σχηματίζοντας σύμπλοκα υδροξυλίου. Πειραματικά φάνηκε ότι εκτός από την επικάθησή, μικρό ποσοστό του μετάλλου διατηρείται ως ιόν εναλλαγής με το Ca και το Mg. Το CaO στην επιφάνεια δημιουργεί χημική ρόφηση με ιόντα όπως ο Pb σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Geochim. Cosmochim. Acta 61:251–263, 1997). Επιπλέον, η θεωρία προσρόφησης σε στερεές επιφάνειες προτείνει, ότι τα μέταλλα με μεγάλες σταθερές υδρόλυσης

έχουν αυξημένη προσροφητική ικανότητα (McBride, 1994). Ο Pb κυρίως συνεργάζεται με τον δολομίτη σχηματίζοντας σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα. [2.85]. Σύμφωνα με τους PoKrovsky et al. (Geochim. Cosmochim. Acta 63(19/20):3133–3143, 1999), το $pH_{(ZPC)}$ του δολομίτη είναι γύρω στο 8, έτσι η επιφάνεια φορτίζεται θετικά όταν pH<7 ή 8 κοντά στο PZC, και αρνητικά όταν το pH>8 [2.216].

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στον δολομίτη, όπως και στον ασβεστόλιθο, έχει ως σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς των κοκκομετρικών κλασμάτων του, όταν αυτά έρχονται σε αλληλεπίδραση με τα υδατικά διαλύματα ιόντων βαρέων μετάλλων. Το δείγμα του δολομίτη που χρησιμοποιήθηκε, συλλέχθηκε από την περιοχή της Βοιωτίας. Ο δολομίτης κονιοποιήθηκε σε μύλο (LM2 Laboratory Pulverizing Mill) και ο διαχωρισμός σε κλάσματα πραγματοποιήθηκε με κόσκινα RETSCH. Τα υπό μελέτη κοκκομετρικά κλάσματα είναι τέσσερα, διαμέτρου σωματιδίων: (–4mm+1mm), (+1mm–315μm), (+315μm-90μm) και (-90μm). Για την εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (C.E.C.) σύμφωνα με τον E.P.A. 9081. Τέλος, εφαρμόσθηκαν τα τεστ εκπλυσιμότητας του υλικού, ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2 [3.32], με στόχο ή δυνατόν, να εξηγηθεί η χημική, ή, η φυσική ρόφηση ή, η κατακρήμνιση των ιόντων του μετάλλου

<u>Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες</u>

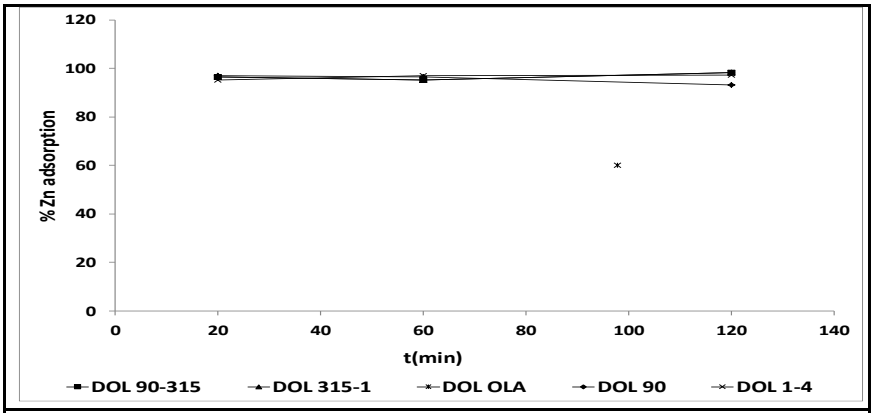
Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q όλων των κλασμάτων του δολομίτη από το μονομεταλλικά διάλυματα των δισθενών ιόντων Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} και Pb^{2+} σε ασυνεχείς συνθήκες (batch process) στις συγκεντρώσεις: 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L. ακολουθείται ίδια όπως και στον ασβεστόλιθο και περιγράφεται στις σελ.:160-161. Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά.

Προσρόφηση Zn^{2+}

Στους πίνακες 3.53-3.55, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.53: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL -90μm	20	8,43	97,12
	60		96,40
	120		93,18
DOL -315μm +90μm	20	8,77	97,20
	60		98,88
	120		94,68
DOL -1mm+315μm	20	8,23	96,52
	60		95,16
	120		98,30
DOL -4mm+1mm	20	8,37	95,14
	60		96,92
	120		97,22
DOL OLA	60	8,40	97,84

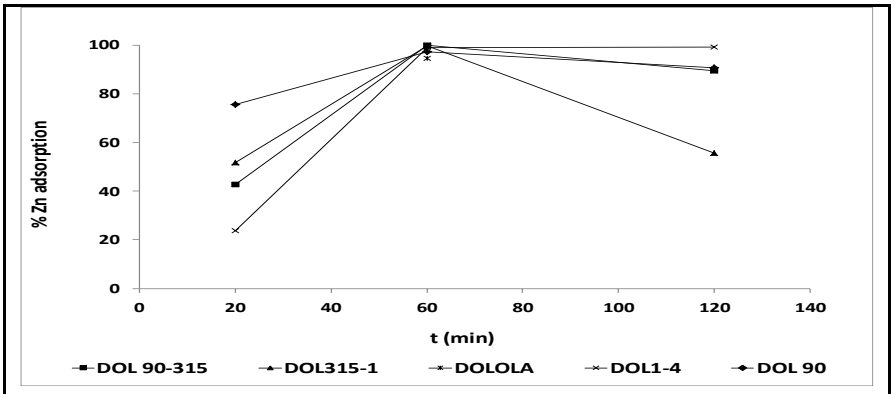


Διάγραμμα 3.38: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από τα πειραματικά αποτελέσματα του διαγράμματος 3.38, προκύπτει ότι ο δολομίτης, στη χαμηλή συγκέντρωση Zn, κατακρατείται σε πολύ ικανοποιητικά ποσοστά για όλα τα κλάσματα πλησίον του 93-99% .Μετά τη 1 h παρατηρείται μείωση στο λεπτόκκοκο <5% λόγω του μεγαλυτέρου ρυθμού διαλυτοποίησης αυξανομένης της ειδικής επιφάνειας.

Πίνακας 3.54: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,26	75,70
	60		97,40
	120		90,60
DOL $_{-315μm +90μm}$	20	7,74	42,80
	60		99,95
	120		89,40
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,21	51,70
	60		99,72
	120		55,60
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	7,12	23,80
	60		98,91
	120		99,19
DOL $_{OLA}$	60	7,90	94,60

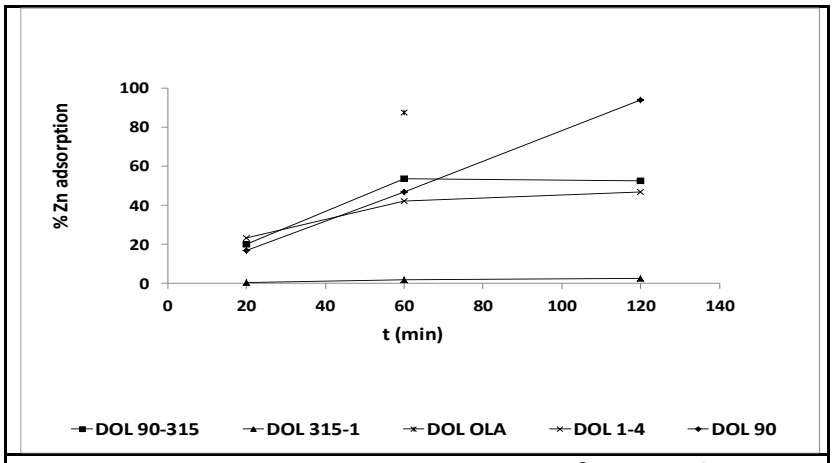


Διάγραμμα 3.39: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Στα 100 mg/L (διάγραμμα 3.39), επιτυγχάνεται υψηλό ποσοστό προσρόφησης σε όλα τα κλάσματα στη 1 h (60 min) το οποίο κυμαίνεται από 97-99%. Μετά τη 1 h παρατηρείται μείωση στα λεπτόκοκκα κλάσματα με το κλάσμα -1mm+315μm να μειώνεται σχεδόν στο μισό. Η επιλεκτικότητα της προσρόφησης για περισσότερο ενεργές περιοχές της επιφάνειας είναι φανερή. Το κλάσμα -4mm+1mm ως λιγότερο κονιοποιημένο ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη σε σχέση με τα υπόλοιπα κλάσματα κατά 99%.

Πίνακας 3.55: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.\ διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL -90μm	20	6,73	17,00
	60		46,90
	120		93,80
DOL -315μm +90μm	20	6,27	20,20
	60		53,55
	120		52,40
DOL -1mm+315μm	20	6,37	21,70
	60		59,55
	120		90,95
DOL -4mm+1mm	20	6,17	23,40
	60		42,30
	120		47,00
DOL OLA	60	7,00	87,40



Διάγραμμα 3.40: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από το διάγραμμα 3.40, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται το ποσοστό της προσρόφησης. Η προσρόφηση συνεχίζει και μετά τη 1 h και η απαίτηση για μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και περισσότερο χρόνο ανάδευσης είναι εμφανής.

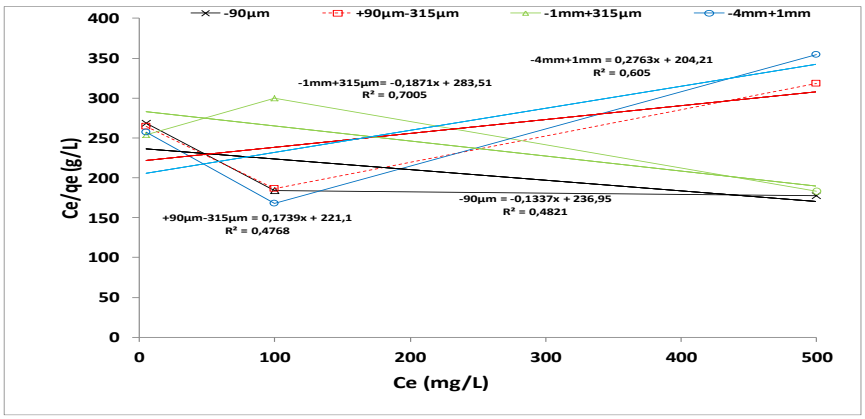
Στον πίνακα 3.56, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του δολομίτη ως προς τον Zn, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης, διαφορετική για κάθε κλάσμα στις 2 ώρες.

Πίνακας 3.56: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του δολομίτη στο μονομεταλλικό διάλυμα Zn

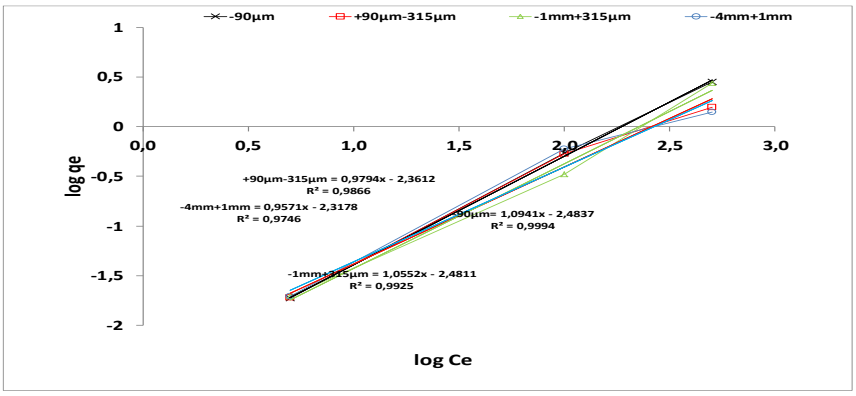
Κλάσματα Δολομίτη	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	2,81
-315μm +90μm	1,57
-1mm+315μm	2,73
-4mm+1mm	1,41

•Ισόθερμες ρόφησης Zn

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.57 & 3.58, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.41 και 3.42, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.41: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη



Διάγραμμα 3.42: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Πίνακας 3.57: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-7,479	5,750	-5,345	3,619
b (L/mg)	$-5,643*10^{-4}$	$7,865*10^{-4}$	$-6,599*10^{-4}$	$1,353*10^{-3}$
R^2	0,4821	0,4768	0,7005	0,605
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,39	0,72	1,49	0,60

Πίνακας 3.58: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,914	1,021	0,948	1,045
K_F	0,003	0,004	0,003	0,005
R^2	0,9994	0,9866	0,9925	0,9746
1/n	1,0941	0,9794	1,0552	0,9571

Όπως είναι φανερό ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με τον Zn, εμφανίζεται (~1) για όλα τα κλάσματα του δολομίτη, δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich.

•Εκπλυσιμότητα

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2, όπως αυτή περιγράφεται στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.59 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου.

Πίνακας 3.59: Εκπλυσιμότητα Zn για όλα τα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Zn (mg/g)		
		5 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
		DOL		
-90μm	20	0,00	0,01	0,03
	60	0,00	0,01	0,01
	120	0,00	0,02	0,04
-315μm+90μm	20	0,00	0,01	0,05
	60	0,01	0,03	0,04
	120	0,04	0,01	0,06
-1mm+315μm	20	0,01	0,01	0,03
	60	0,01	0,04	0,02
	120	0,00	0,01	0,03
-4mm+1mm	20	0,01	0,00	0,04
	60	0,01	0,02	0,03
	120	0,01	0,00	0,02
OLA	60	0,00	0,01	0,01

Όπως προκύπτει από τον πίνακα της εκπλυσιμότητας, αυτή αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση χωρίς αυτή να ξεπερνάει το 0,4%, επιβεβαιώνοντας την επικαθησή του μετάλλου.

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του ψευδαργύρου

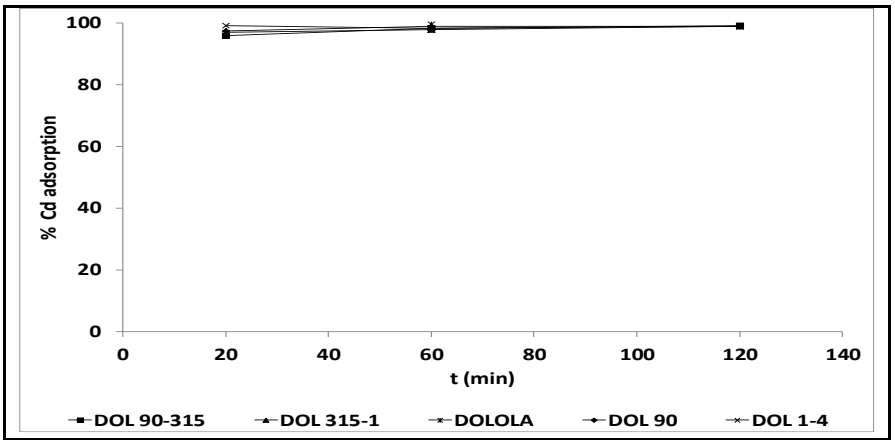
Από τα πειραματικά αποτελέσματα των αναδεύσεων για τον δολομίτη με τον Zn παρατηρείται ότι, στη χαμηλή συγκέντρωση η κατακράτηση του μετάλλου επιτεύχθηκε σε πολύ ικανοποιητικά ποσοστά για όλα τα κλάσματα σε ποσοστά πλησίον του 93,18-98,88%. Στα 100 mg/L, επυτυγχάνεται υψηλό ποσοστό προσρόφησης σε όλα τα κλάσματα στη 1 h (60 min) το οποίο κυμαίνεται από 97,40-99,95%, με καλύτερη προσρόφηση στο κλάσμα -4mm+1mm. Με την αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται το ποσοστό της προσρόφησης και η απαίτηση για μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και περισσότερο χρόνο ανάδευσης είναι εμφανής. Το % εκπλυσιμότητας είναι σε πολύ χαμηλά ποσοστά.

Προσρόφηση Cd^{2+}

Στους πίνακες 3.60-3.62, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.60: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	8,27	97,52
	60		99,12
	120		99,04
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	8,60	95,90
	60		98,30
	120		99,24
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	8,70	97,10
	60		97,94
	120		99,04
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	8,50	99,20
	60		98,30
	120		99,00
DOL $_{OLA}$	60	9,30	99,58

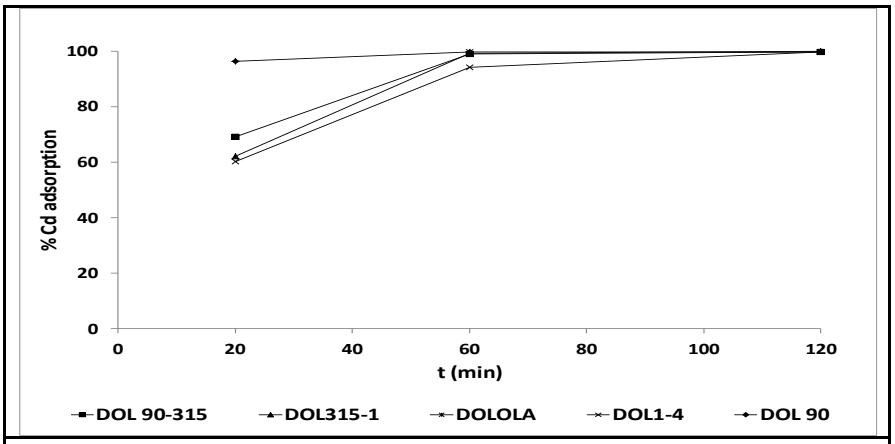


Διάγραμμα 3.43: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από το διάγραμμα 3.43, φαίνεται ότι η προσρόφηση κυμαίνεται σε πολύ ψηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα 99% ήδη από τα πρώτα 20 min.

Πίνακας 3.61: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,90	96,45
	60		99,78
	120		99,83
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	7,37	69,00
	60		99,02
	120		99,69
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,73	62,10
	60		99,23
	120		99,92
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	7,60	60,30
	60		94,30
	120		99,75
DOL $_{OLA}$	60	8,40	99,83

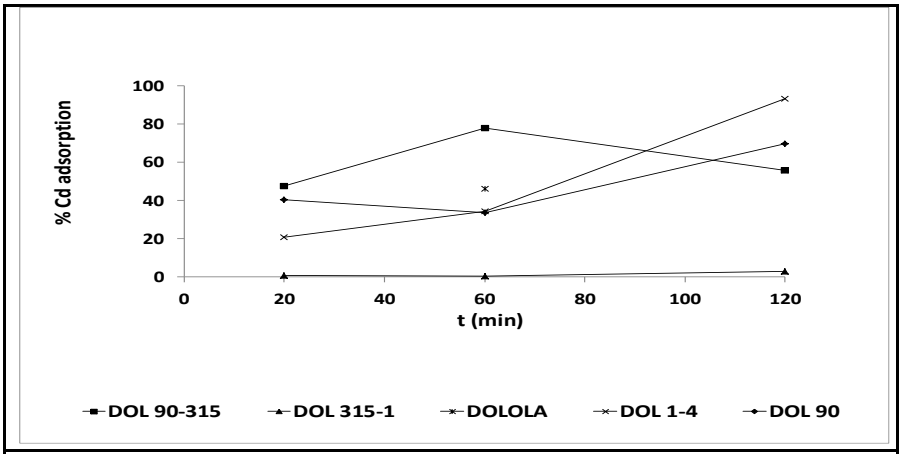


Διάγραμμα 3.44: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Η προσρόφηση ολοκληρώνεται σχεδόν στη 1 h με το ποσοστό να φτάνει στο 99-100% ανεξαρτήτου κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.62: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	6,80	40,40
	60		33,70
	120		69,50
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	6,27	47,40
	60		77,90
	120		55,70
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	6,53	25,35
	60		18,20
	120		99,84
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	6,27	20,75
	60		34,35
	120		93,25
DOL $_{OLA}$	60	6,30	46,20



Διάγραμμα 3.45: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Στα 500mg/L, η προσρόφηση συνεχίζει να αυξάνεται για όλα τα κλάσματα και μετά τη 1 h ενώ για το κλάσμα –315μm+90μm παρατηρείται μία μικρή μείωση το οποίο αιτιολογεί μια γρήγορη πλήρωση των πόρων με τα ιόντα Cd.

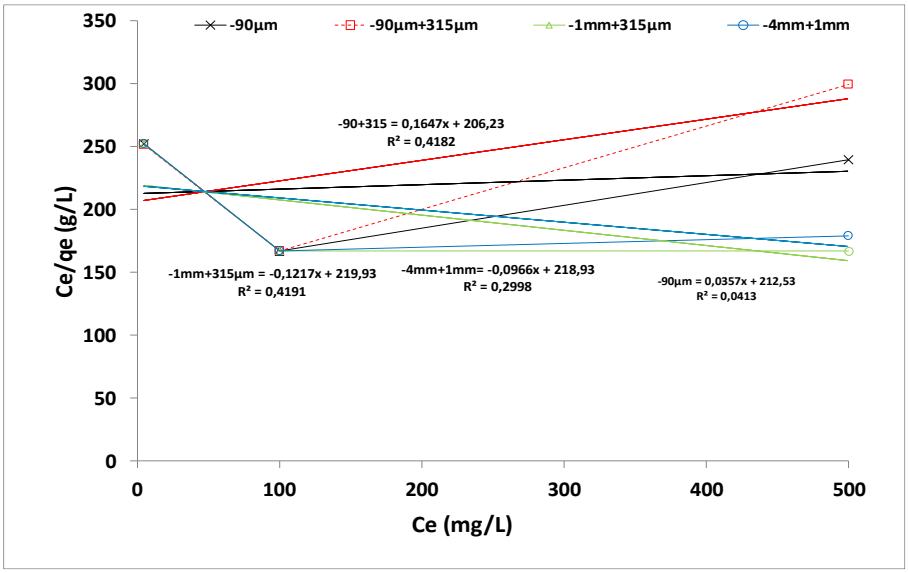
Στον πίνακα 3.63, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του δολομίτη ως προς το Cd, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Παρατηρείται ιδιομορφία των κλασμάτων ως προς τον χρόνο.

Πίνακας 3.63: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του δολομίτη στο μονομεταλλικό διάλυμα Cd

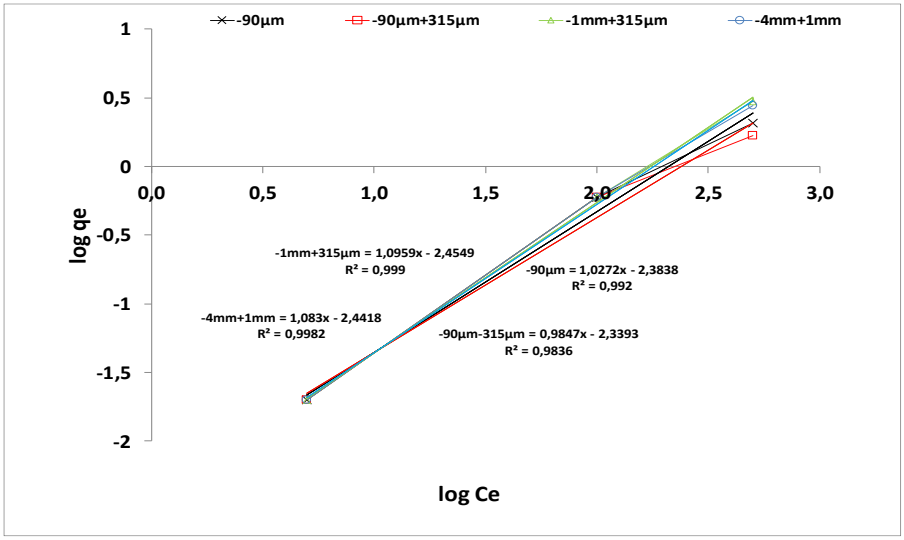
Κλάσματα Δολομίτη	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	2,09 (120 min)
-315μm +90μm	2,34 (60 min)
-1mm+315μm	3,00 (120 min)
-4mm+1mm	2,80 (120 min)

•Ισόθερμες ρόφησης Cd

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.64 & 3.65, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.46 και 3.47, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.46: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη



Διάγραμμα 3.47: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Πίνακας 3.64: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	$2,801*10^{1}$	6,072	-8,217	$-1,035*10^{1}$
b (L/mg)	$1,68010^{-4}$	$7,986*10^{-4}$	$-5,534*10^{-4}$	$-4,412*10^{-4}$
R^2	0,0413	0,4182	0,4191	0,2998
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,92	0,71	1,38	1,28

Πίνακας 3.65: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,974	1,016	0,912	0,923
K_F	0,004	0,005	0,004	0,004
R^2	0,9920	0,9836	0,9990	0,9982
1/n	1,0272	0,9847	1,0959	1,0830

Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με το Cd, εμφανίζεται (~1) για όλα τα κλάσματα του δολομίτη, δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich. Ωστόσο η τιμή του n τείνει να είναι 1, δείχνοντας περισσότερο γραμμική προσρόφηση του μετάλλου.

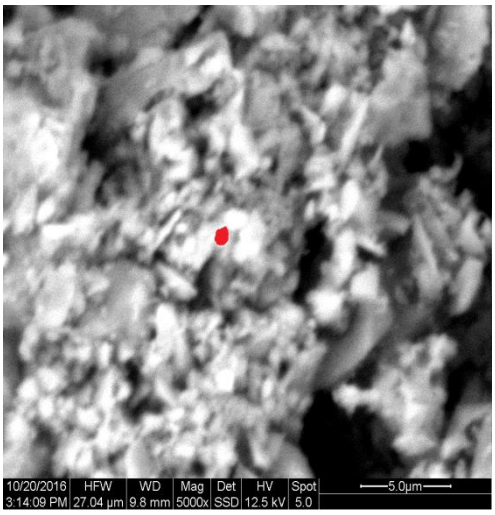
•Εκπλυσιμότητα

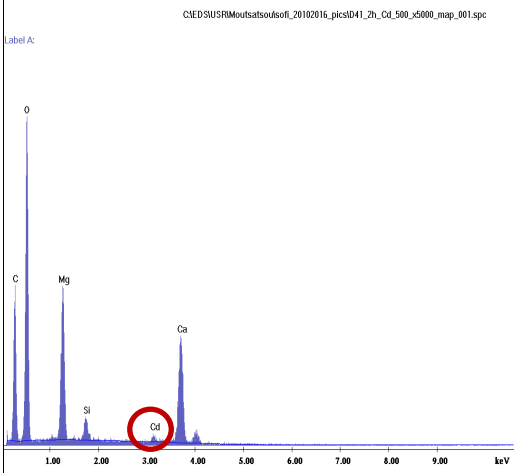
Η διαδικασια της εκπλυσιμότητας πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.66 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου οι οποίες δεν ξεπερνούν το 0,4%.

Πίνακας 3.66: Εκπλυσιμότητα Cd για όλα τα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Cd (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		DOL		
-90μm	20	0,03	0,02	0,04
	60	0,06	0,01	0,04
	120	0,07	0,02	0,03
-315μm+90μm	20	0,07	0,09	0,07
	60	0,04	0,04	0,02
	120	0,07	0,05	0,06
-1mm+315μm	20	0,05	0,04	0,06
	60	0,06	0,05	0,12
	120	0,07	0,01	0,03
-4mm+1mm	20	0,03	0,02	0,02
	60	0,02	0,05	0,04
	120	0,06	0,02	0,07
OLA	60	0,04	0,00	0,01

Η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX) (κόκκινο χρώμα), επιβεβαιώνουν την παρουσία του Cd στην δολομιτική επιφάνεια.





Εικόνα 3.13: SEM–EDAX στο κλάσμα DoL$_{-4mm+1mm}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/LCd

Wt. % των στοιχείων				
C	**O**	**Mg**	**Cd**	**Ca**
17,8	**47,1**	**10,6**	**2,6**	**20,0**
Si				
1,9				

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του καδμίου***

Η προσρόφηση του Cd από τον δολομίτη επιτυγχάνεται σε πολύ ψηλά ποσοστά 99-100% για όλα τα κλάσματα από τα 20 min. Τα 120 min εμφανίζονται ως ιδανικός χρόνος για όλα τα κλάσματα. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση στα 500 mg/L η προσρόφηση εκτιμάται σε χαμηλότερα ποσοστά για όλα τα κλάσματα ενώ παρατηρείται μία μείωση αυτής στο κλάσμα –315μm+90μm περίπου 20% το οποίο μπορεί να οφείλεται σε μια πολύ γρήγορη πλήρωση της επιφάνειας από τα ιόντα του καδμίου.

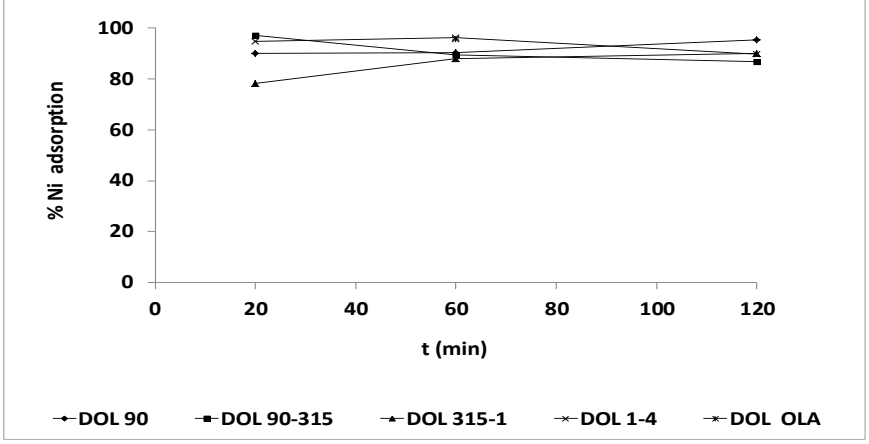
Θα μπορούσε να ερμηνευτεί γενικά μια γρήγορη πρόσληψη των ιόντων με ιοντοεναλλαγή σε ένα πρώτο στάδιο έπειτα ακολουθεί μια πιο αργή πρόσληψη η οποία αντιπροσωπεύει την επικάθησή ή την συν-επικάθησή με το στερεό σχηματίζοντας ανθρακικά σύμπλοκα ($Ca_xCd_{(1-x)}CO_3$).

Προσρόφηση Ni^{2+}

Στους πίνακες 3.67-3.69, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.67: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,13	90,16
	60		90,38
	120		95,38
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	7,73	97,14
	60		89,50
	120		86,80
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,17	78,34
	60		88,06
	120		90,02
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	7,80	94,76
	60		96,26
	120		89,82
DOL $_{OLA}$	60	7,80	95,70

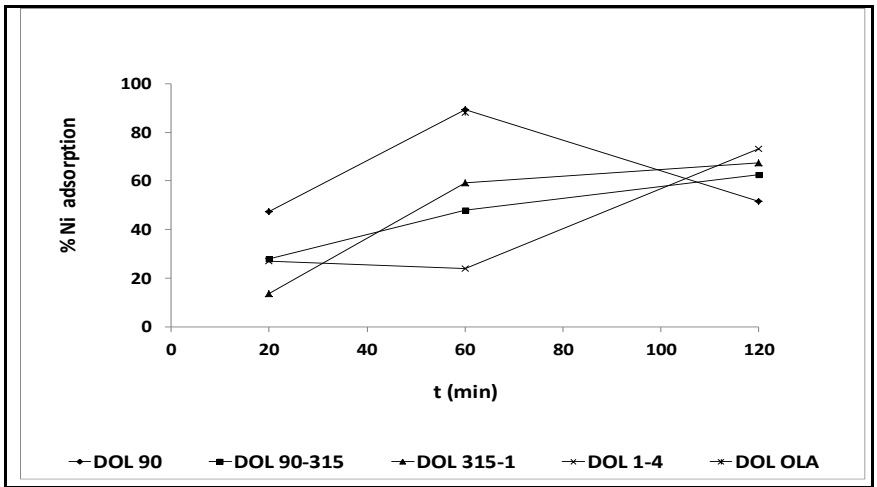


Διάγραμμα 3.48: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Η προσρόφηση του Ni εμφανίζεται σε υψηλά ποσοστά ανεξάρτητα από την κοκκομετρία από τα πρώτα 20 min μεταξύ 78-99%, [3.10], όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.48, και συνεχίζει και μετά τη 1 h με το κλάσμα -4mm+1mm να μειώνεται ελαφρώς.

Πίνακας 3.68: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,33	47,20
	60		89,30
	120		51,70
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	7,30	28,00
	60		48,00
	120		62,60
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,60	13,70
	60		59,10
	120		67,30
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	6,47	27,00
	60		23,80
	120		73,30
DOL $_{OLA}$	60	7,40	88,00

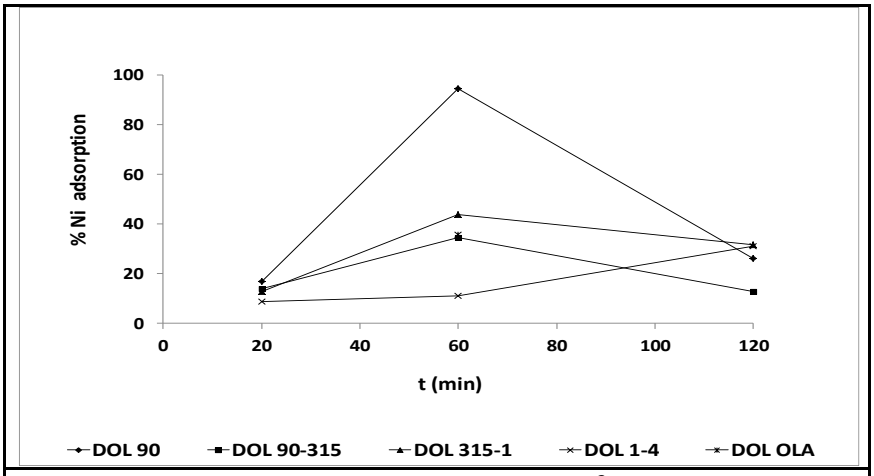


Διάγραμμα 3.49: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Στα 100 mg/L Ni^{2+} η προσρόφηση κυμαίνεται για τα περισσότερα κλάσματα από 24-89%, η οποία συνεχίζει και μετά τη 1 h με το χονδρόκοκκο υλικό να δίνει ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Παρατηρείται μείωση της προσρόφησης μετά τη 1 h στο κλάσμα <90μm γύρω στο 40%. Συγκεκριμένα από τα 20 min η προσρόφηση του Ni είναι σε υψηλά ποσοστά 47%, φτάνοντας το 89% στη 1 h. Μια γρήγορη επικάθησή που συμβαίνει, καλύπτοντας αρχικά τα κλάσματα με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια χωρίς απευθείας αντικατάσταση με τα ιόντα Ca είναι ικανή να δικαιολογήσει τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 3.69: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	6,60	16,90
	60		94,30
	120		26,00
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	6,80	13,90
	60		34,60
	120		12,70
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,27	12,80
	60		43,85
	120		31,60
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	6,50	8,85
	60		11,00
	120		31,10
DOL $_{OLA}$	60	6,80	35,80



Διάγραμμα 3.50: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Στα 500 mg/g Ni^{2+} η προσρόφηση συνεχίζει και μετά τη 1 h με ποσοστά από 11-94%. Ενθαρρυντικά εμφανίζονται τα αποτελέσματα για το χονδρόκοκκο κλάσμα [3.10]. Στα λεπτόκοκκα παρατηρείται μείωση της προσρόφησης μετά τη 1 h χωρίς σημαντικές διαφορές μεταξύ των κλασμάτων εκτός από το κλάσμα <90μm όπου η μείωση φτάνει περίπου στο 70% (όπως και στα 100 mg/L) λόγω αναδιάλυσης της γρήγορης επικάθησής του μετάλλου στα κλάσματα με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.

Στον πίνακα 3.70, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του δολομίτη ως προς το Ni, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Παρατηρείται ιδιομορφία των κλασμάτων ως προς τον χρόνο. Συγκεκριμένα η προσροφητική ικανότητα εμφανίζεται μέγιστη στη 1 h για όλα τα κλάσματα εκτός από το χονδρόκοκκο κλάσμα για το οποίο εμφανίζεται ως καλύτερος χρόνος οι δύο ώρες (120 min).

Πίνακας 3.70: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του δολομίτη στο μονομεταλλικό διάλυμα Ni

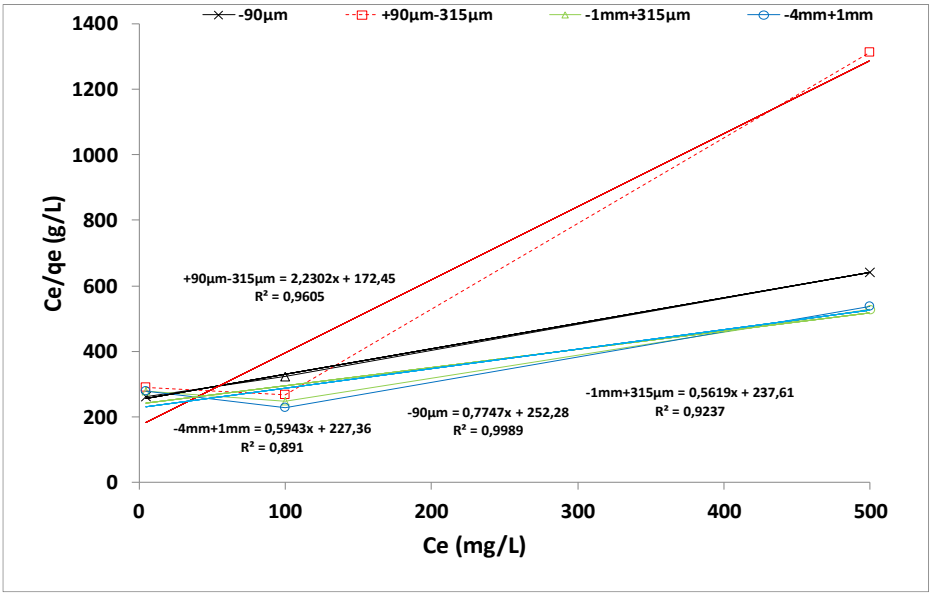
Κλάσματα Δολομίτη	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	2,83 (60 min)
-315μm +90μm	1,04 (60 min)
-1mm+315μm	1,32 (60 min)
-4mm+1mm	0,93 (120 min)

•Ισόθερμες ρόφησης Ni

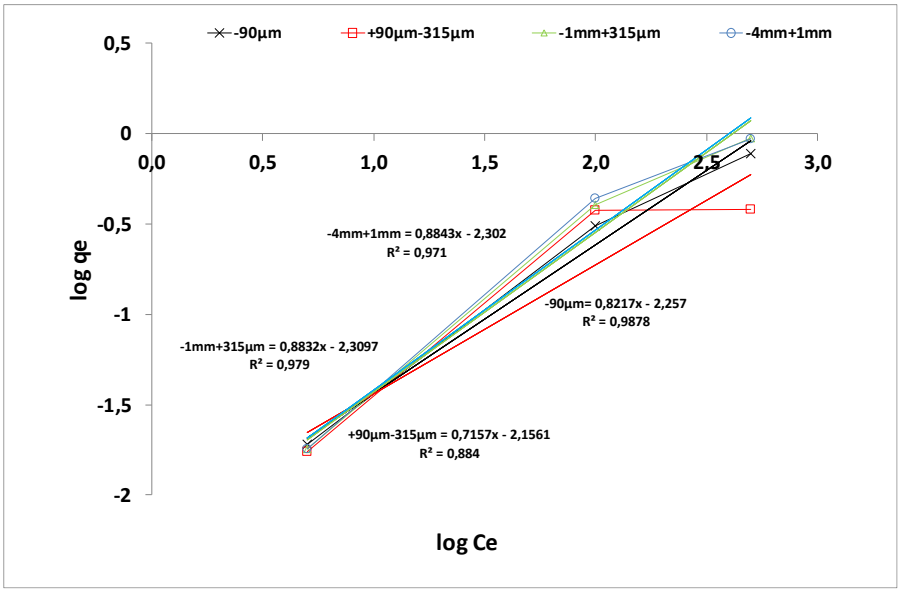
Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.: 166.

Στους πίνακες 3.71 & 3.72, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.51 και 3.52, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.

Όπως γίνεται φανερό η ισόθερμος Langmuir επιβεβαιώνεται για τα κλάσματα -90μm και +90μm-315μm, εφόσον ο συντελεστής συσχέτισης R^2 εμφανίζεται (~1) με τον συντελεστή R_L<1. Τα κλάσματα -1mm+315μm και -4mm+1mm φαίνεται ότι ακολουθούν την Freundlich με τον συντελεστή συσχέτισης R^2 να εμφανίζεται (~1), και με την τιμή του n κοντά στο 1 δείχνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.



Διάγραμμα 3.51: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη



Διάγραμμα 3.52: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Πίνακας 3.71: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	1,291	$4,484*10^{-1}$	1,780	1,683
b (L/mg)	$3,071*10^{-3}$	$1,293*10^{-2}$	$2,365*10^{-3}$	$2,614*10^{-3}$
R^2	0,9989	0,9605	0,9237	0,891
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,39	0,13	0,46	0,43

Πίνακας 3.72: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	1,217	1,397	1,132	1,131
K_F	0,006	0,007	0,005	0,005
R^2	0,9878	0,8840	0,9790	0,9710
1/n	0,8217	0,7157	0,8832	0,8843

•Εκπλυσιμότητα

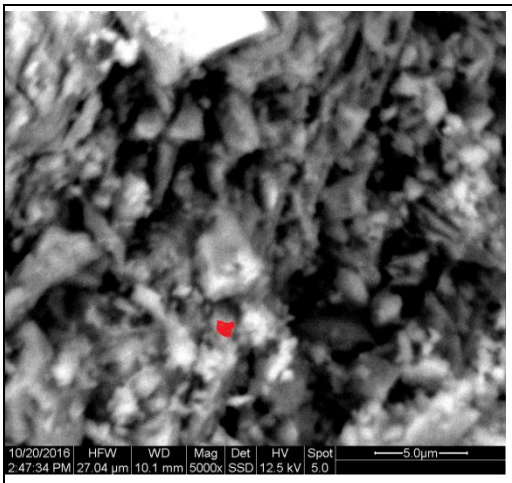
Η εκπλυσιμότης εκτελέσθηκε ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168. Στον πίνακα 3.73 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου.

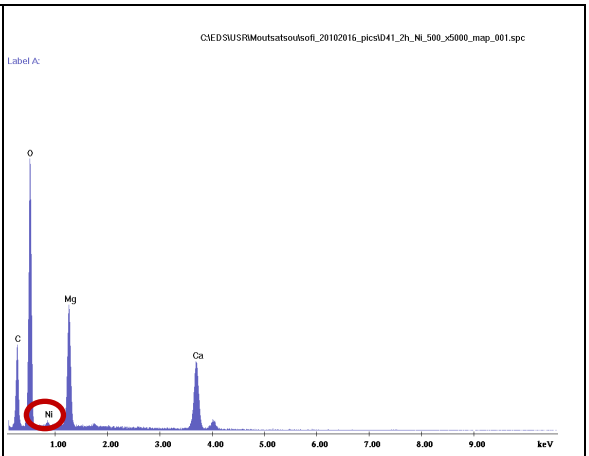
Πίνακας 3.73: Εκπλυσιμότητα Ni για όλα τα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Ni (mg/g)		
		5 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
		DOL		
-90μm	20	0,00	0,02	0,02
	60	0,03	0,03	0,02
	120	0,03	0,02	0,04
-315μm+90μm	20	0,03	0,04	0,00
	60	0,01	0,03	0,03
	120	0,03	0,04	0,03
-1mm+315μm	20	0,04	0,03	0,06
	60	0,05	0,05	0,05
	120	0,04	0,05	0,04
-4mm+1mm	20	0,01	0,02	0,04
	60	0,02	0,02	0,03
	120	0,03	0,03	0,04
OLA	60	0,02	0,02	0,03

Η εκπλυσιμότητα εμφανίζεται πολύ χαμηλή για όλα τα κλάσματα χωρίς να ξεπερνάει το 0,5%. Αυξάνει όσο αυξάνεται η συγκέντρωση και ο χρόνος για τα περισσότερα κλάσματα επιβεβαιώνοντας την επικαθησή του ως υδρόξυ-σύμπλοκο Οι τιμές για κλάσμα -1mm+315μm επιβεβαιώνουν την καλύτερη προσροφητική του συμπεριφορά.

Η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX) επιβεβαιώνουν την παρουσία του Ni στη δολομιτική επιφάνεια. Θα τολμούσαμε να πούμε ότι το αυξημένο ποσοστό του O 52,19% σε σχέση με το Ni 1,52% μαρτυρούν την δημιουργία $Ni(OH)_2$ στην ανθρακική επιφάνεια.





Εικόνα 3.14: SEM –EDAX στο κλάσμα $DoL_{-4mm+1mm}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/LNi

Wt. % των στοιχείων				
C	O	Mg	Ni	Ca
14,46	52,19	12,59	1,55	19,21

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του νικελίου

Η προσρόφηση του Ni εμφανίζει υψηλά ποσοστά προσρόφησης ανεξάρτητα από την κοκκομετρία. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση η 1 h εμφανίζεται ιδανική για το κλάσμα <90μm. Στα 500 mg/L η προσρόφηση κυμαίνεται μεταξύ 8,85-94,30%, με καλύτερη προσροφητική συμπεριφορά στο κλάσμα <90μm στα 60 min, ενώ από τα 60 min και μετά το ποσοστό προσρόφησης μειώνεται εκτός από την περίπτωση του κλάσματος -4mm+1mm.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων οδηγεί σε επιβεβαίωση της Langmuir για τα κλάσματα <90μm και +90μm-315μm άρα και τη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας μέχρι την πλήρη κάλυψη της, ενώ για τα κλάσματα -1mm+315μm και -4mm+1mm επιβεβαίωση της Freundlich περιγράφοντας πολυστρωματική ρόφηση όπου κάθε μια διαθέσιμη θέση χαρακτηρίζεται από ξεχωριστή ενέργεια σύνδεσης με τις ισχυρότερες ενεργειακά θέσεις να καταλαμβάνονται πρώτες. Η ενέργεια ρόφησης μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της συγκέντρωσης της ροφημένης φάσης κάτι που επιβεβαιώνουν και οι αυξημένες τιμές της εκπλυσιμότητας στην μεγαλύτερη συγκέντρωση.

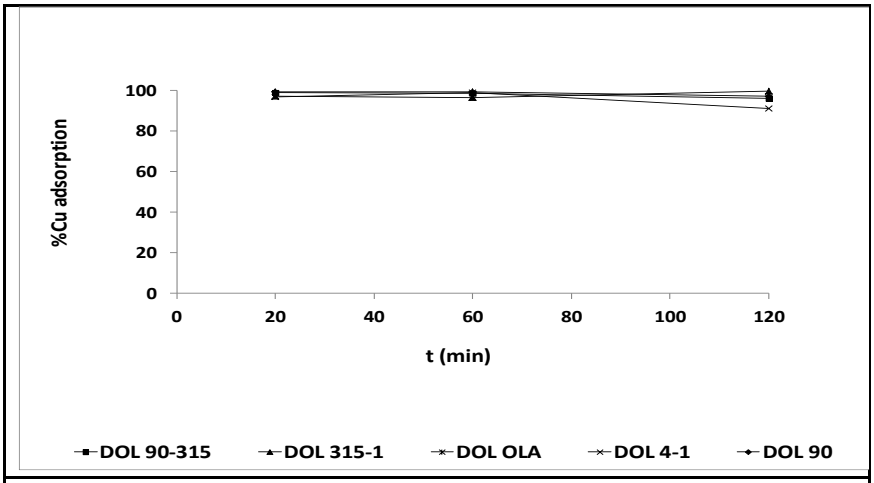
Η ιοντική ακτίνα του Ni^{2+} είναι σημαντικά μικρότερη (0,69 Å) και η επικάθησή του ως $Ni(OH)_2$, είναι πιθανό να ευνοείται στα περισσότερα συστήματα. Η απευθείας αντικατάσταση του Ca είναι λιγότερο πιθανή ή μπορεί να απαιτεί σημαντική παραμόρφωση στο πλέγμα.

Προσρόφηση Cu^{2+}

Στους πίνακες 3.74-3.76, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.74: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL -90μm	20	8,37	99,18
	60		99,40
	120		97,02
DOL -315μm+90μm	20	8,53	98,98
	60		98,54
	120		95,96
DOL -1mm+315μm	20	8,57	97,12
	60		96,44
	120		99,54
DOL -4mm+1mm	20	8,67	96,66
	60		98,90
	120		91,10
DOL OLA	60	8,06	96,76

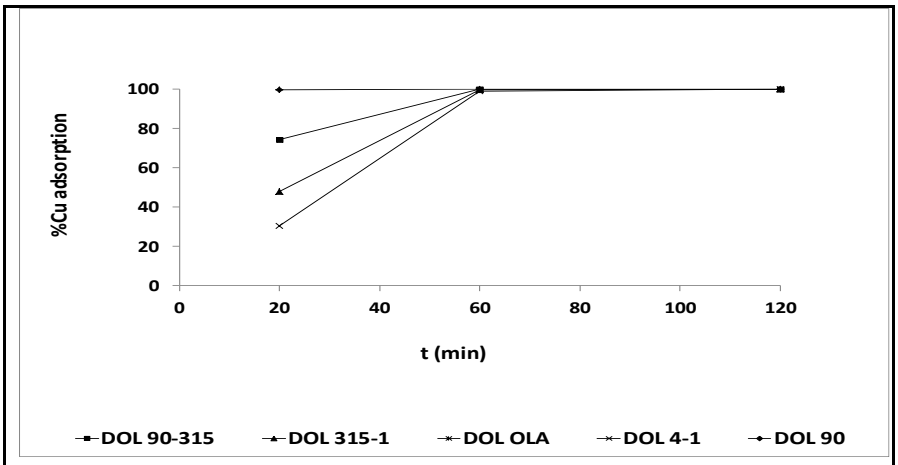


Διάγραμμα 3.53: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από το διάγραμμα 3.53, παρατηρείται ότι η προσρόφηση κυμαίνεται από 96-99% από τα πρώτα 20 min Στην 1 h φαίνεται να έρχεται σε ισορροπία η προσρόφηση για όλα τα κλάσματα εκτός από το -1mm+315μm το οποίο αυξάνεται ελάχιστα και μετά τη 1 h.

Πίνακας 3.75: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	8,03	99,63
	60		99,91
	120		99,79
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	7,73	74,40
	60		99,88
	120		99,90
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,60	48,10
	60		99,50
	120		99,89
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	7,05	30,60
	60		99,05
	120		99,95
DOL $_{OLA}$	60	8,10	99,48

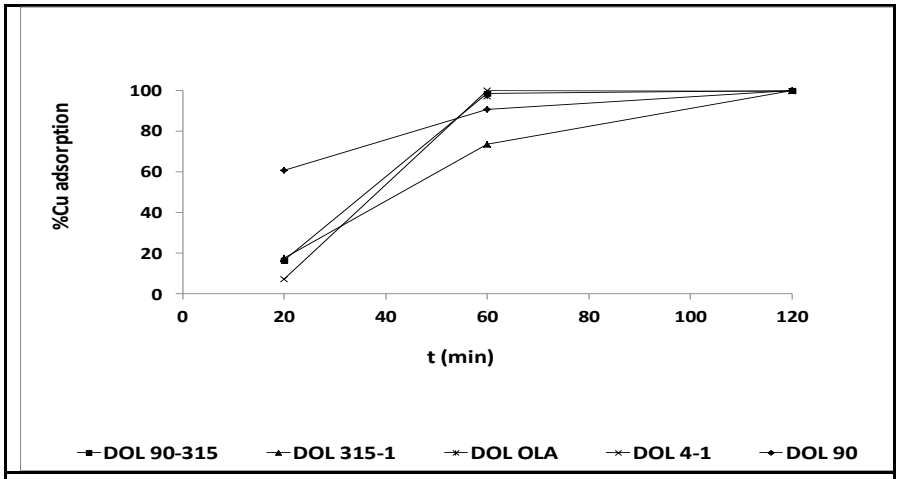


Διάγραμμα 3.54: % Προσρόφηση ιόντων Cu $^{2+}$ 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από το διάγραμμα 3.54 παρατηρείται ότι η προσρόφηση στα 100 mg/L όπως και στα 5mg/L, έρχεται σε ισορροπία στη 1 h για όλα τα κλάσματα σε ποσοστό περίπου 100% ανεξαρτήτου κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.76: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	6,50	60,66
	60		90,74
	120		100,00
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	6,50	16,74
	60		98,64
	120		100,00
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	6,27	17,72
	60		73,52
	120		100,00
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	7,00	7,40
	60		100,00
	120		99,72
DOL $_{OLA}$	60	6,00	97,08



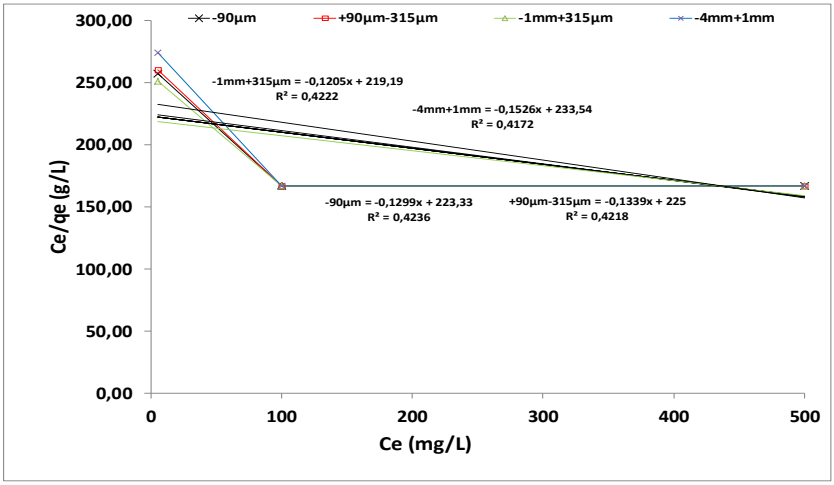
Διάγραμμα 3.55: % Προσρόφηση ιόντων Cu $^{2+}$ 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Αυξανομένης της συγκέντρωσης στα 500 mg/L όπως και στα 100 mg/L παρατηρείται συνέχιση της προσρόφησης και μετά τη 1 h με το ποσοστό να φτάνει στο 100% για όλα τα κλάσματα.

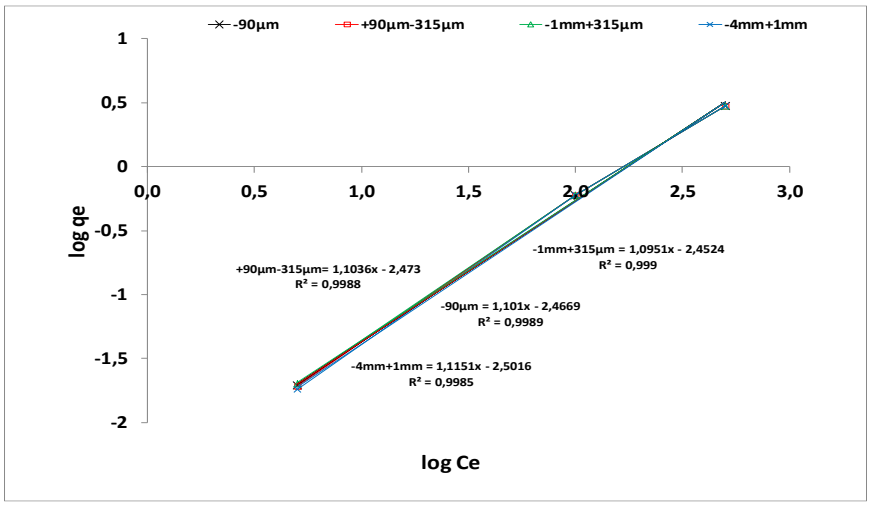
Η προσροφητική ικανότητα q του δολομίτη ως προς τον Cu, όπως αυτή προέκυψε στις συνθήκες όπου παρουσιάζεται κάθε φορά η μέγιστη προσρόφηση είναι 3 mg/g ίδια για όλα τα κλάσματα στις 2 ώρες.

•Ισόθερμες ρόφησης Cu

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.77 & 3.78, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.56 και 3.57, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.56: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη



Διάγραμμα 3.57: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Πίνακας 3.77: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-7,698	-7,468	-8,299	-6,553
b (L/mg)	$-5,817*10^{-4}$	$-5,251*10^{-4}$	$-5,498*10^{-4}$	$-6,534*10^{-4}$
R^2	0,4236	0,4218	0,4222	0,4172
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,41	1,36	1,38	1,49

Πίνακας 3.78: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,908	0,906	0,913	0,897
K_F	0,003	0,003	0,004	0,003
R^2	0,9989	0,9988	0,9990	0,9985
1/n	1,1010	1,1036	1,0951	1,1151

Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με τον Cu, εμφανίζεται (~1) για όλα τα κλάσματα του δολομίτη, δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich. Ο συντελεστής n~1 δείχνει τη γραμμικότητα της προσροφητικής διαδικασίας.

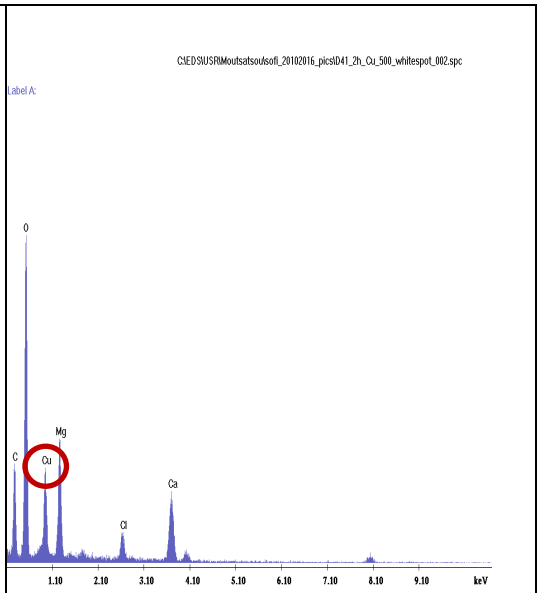
•Εκπλυσιμότητα

Η εκπλυσιμότητα του υλικού έλαβε μέρος ακοκολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168.

Στον πίνακα 3.79 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου οι οποίες δεν ξεπερνούν το 0,4%.

Πίνακας 3.79: Εκπλυσιμότητα Cu για όλα τα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητες Cu (mg/g)		
		5 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
		DOL		
-90μm	20	0,02	0,02	0,04
	60	0,02	0,00	0,00
	120	0,01	0,02	0,01
-315μm+90μm	20	0,01	0,02	0,06
	60	0,02	0,01	0,11
	120	0,10	0,03	0,00
-1mm+315μm	20	0,02	0,10	0,03
	60	0,01	0,00	0,05
	120	0,01	0,03	0,00
-4mm+1mm	20	0,02	0,02	0,00
	60	0,02	0,00	0,13
	120	0,02	0,01	0,07
OLA	60	0,01	0,01	0,01



Εικόνα 3.15: SEM–EDAX στο κλάσμα $DoL_{-4mm+1mm}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/LCu

Wt. % των στοιχείων				
C	O	Mg	Cu	Ca
15.73	44.07	9.61	13.89	13.42

Η Εικόνα 3.15 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX), δηλώνουν τη ρόφηση του Cu στην δολομιτική επιφάνεια. Συγκεκριμένα η τοπική ανάλυση στα συσσωματώματα που εμφανίζει το κλάσμα -4mm+1mm στις 2 ώρες μετά την ανάμειξη με 500 mg/L Cu επιβεβαιώνει την ύπαρξη του, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης 14% όπως αυτή προκύπτει από τη στοιχειακή ανάλυση EDAX και υψηλά ποσοστά για το O 44%, τα οποία μαρτυρούν τον πιθανό σχηματισμό ανθρακικού συμπλόκου στην δολομιτική επιφάνεια. Το σχήμα στα συσσωματώματα εμφανίζεται ινώδες.

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χαλκού

Η προσρόφηση για τον Cu εμφανίζεται σε υψηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα 100%, η οποία συνεχίζει και μετά τα 60 min στη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Η ισόθερμος Freundlich εμφανίζεται γραμμική για όλα τα κλάσματα υποδηλώνοντας την επιλεκτικότητα του Cu^{2+}. Από το % εκπλυσιμότητας φαίνεται η απαίτηση για μεγαλύτερο χρόνο επαφής στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

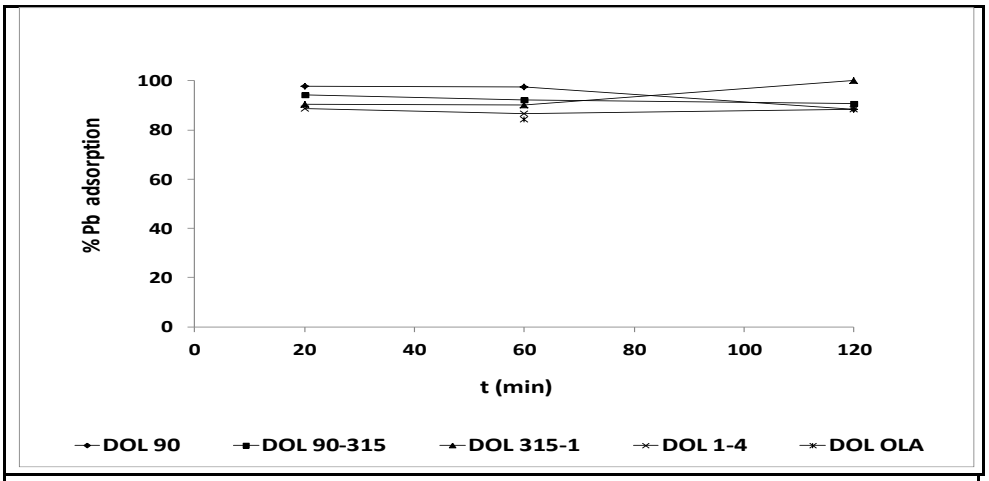
Η τιμή του pH από 7,00 έως 9,25 ευνοεί την δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων όπως επιβεβαιώνεται και η παρατήρηση από το SEM-EDAX.

Προσρόφηση Pb^{2+}

Στους πίνακες 3.80-3.82, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.80: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,83	97,72
	60		97,50
	120		88,52
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	8,80	94,30
	60		92,10
	120		90,80
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	8,63	90,34
	60		90,28
	120		100,00
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	8,50	88,62
	60		86,70
	120		88,38
DOL $_{OLA}$	60	8,00	84,42

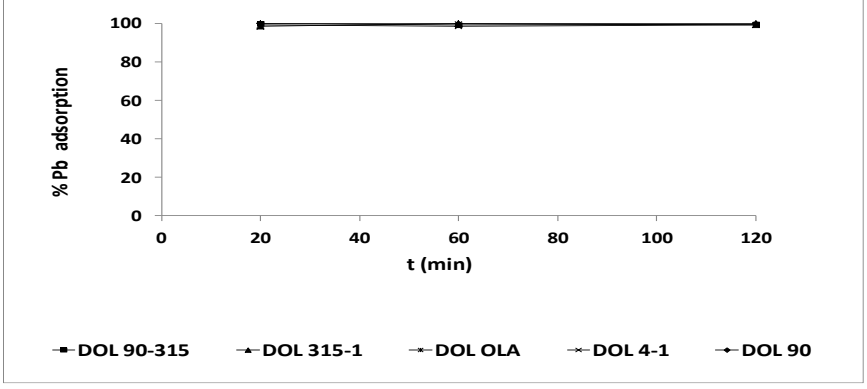


Διάγραμμα 3.58: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Σύμφωνα με το διάγραμμα 3.58, η ρόφηση κυμαίνεται από 84 to 100%. Από τα πρώτα 20 min η ρόφηση φτάνει στο 90% περίπου για όλα τα κλάσματα, με το κλάσμα -1mm+315μm να φτάνει στο 100% της προσρόφησης στις 2 ώρες (120min).

Πίνακας 3.81: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,33	100,00
	60		99,91
	120		99,87
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	7,63	100,00
	60		99,33
	120		99,53
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	7,77	98,41
	60		99,80
	120		99,36
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	8,17	99,27
	60		98,55
	120		99,40
DOL $_{OLA}$	60	7,60	99,77

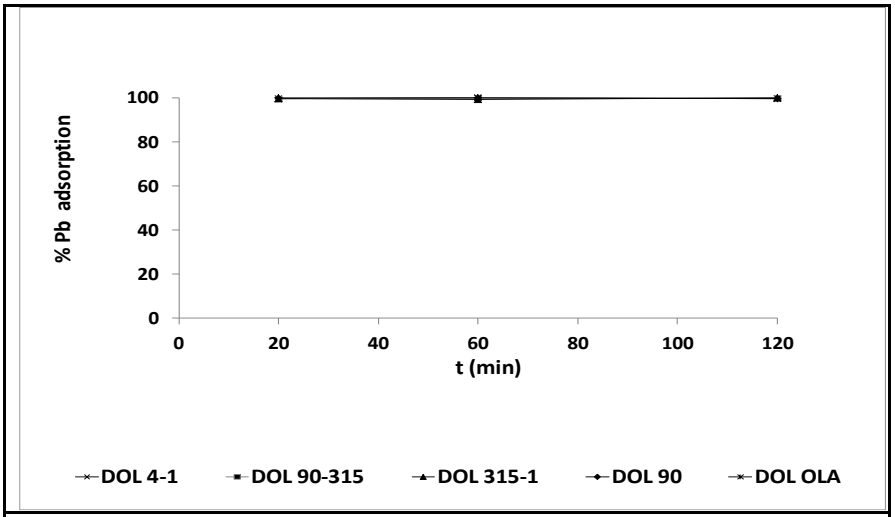


Διάγραμμα 3.59: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από το διάγραμμα 3.59 παρατηρείται ότι αυξανομένης της συγκέντρωσης του Pb στα 100 mg/L επιτυγχάνεται προσρόφηση 99% για όλα τα κλάσματα ανεξαρτήτου χρόνου.

Πίνακας 3.82: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.\ διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	7,10	99,49
	60		99,94
	120		99,69
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	6,80	99,59
	60		99,93
	120		99,85
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	6,90	99,65
	60		99,35
	120		99,90
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	6,93	99,96
	60		99,91
	120		99,63
DOL $_{OLA}$	60	7,40	99,93

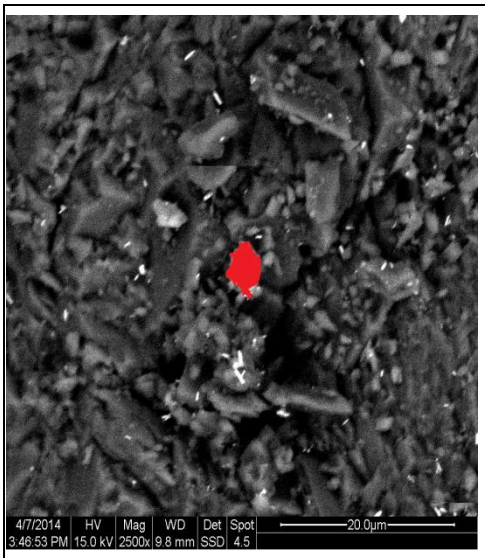


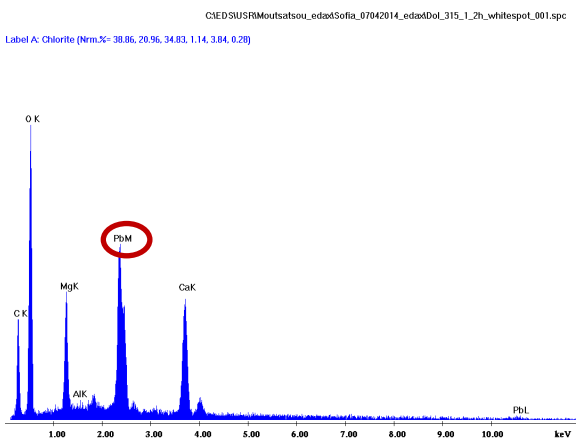
Διάγραμμα 3.60: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Ομοίως, όπως προκύπτει από το διάγραμμα 3.60, η προσρόφηση του Pb στα 500 mg/L όπως και στα 100 mg/L, φτάνει στο 100% από τα πρώτα λεπτά της ρόφησης [3.10].

Η προσροφητική ικανότητα q του δολομίτη ως προς τον Pb, όπως αυτή προέκυψε στις συνθήκες όπου παρουσιάζεται κάθε φορά η μέγιστη προσρόφηση είναι 3,00 mg/g ίδια για όλα τα κλάσματα.

Η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX) (κόκκινο χρώμα), επιβεβαιώνει το υψηλό ποσοστό του Pb 57,79% στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομίτη στις 2 ώρες μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Pb.Η αυξημένη συγκέντρωση του O 22,33% συνηγορεί στην εμφάνιση ανθρακικού συμπλόκου.





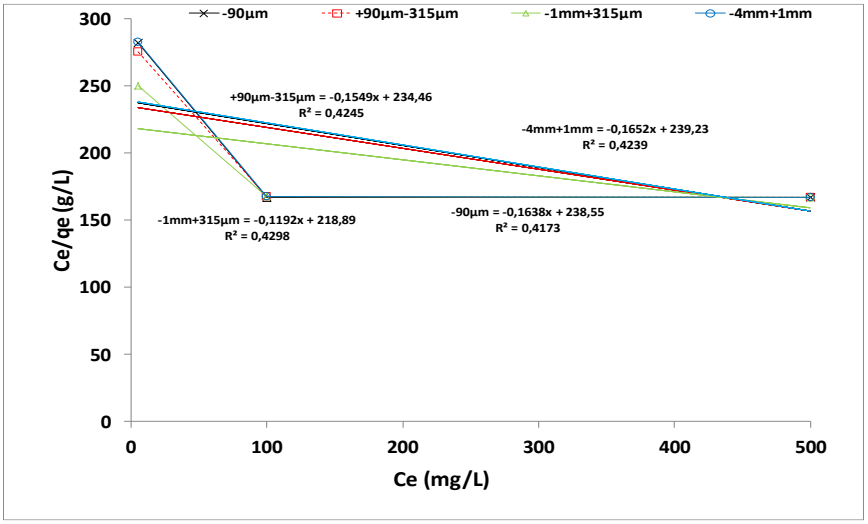
Εικόνα 3.16: SEM–EDAX στο κλάσμα DoL$_{-1mm+315\mu m}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Pb

Wt. % των στοιχείων				
C	O	Mg	Pb	Ca
7,59	22,33	3,88	57,79	8,35

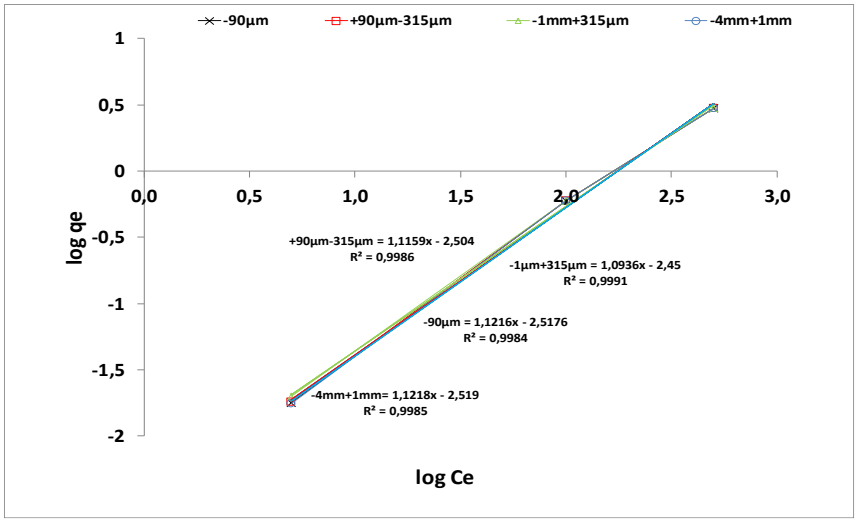
•Ισόθερμες ρόφησης Pb

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.81 & 3.82, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.61 και 3.62, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.

Από τους πίνακες 3.83 & 3.84 ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με τον Pb, εμφανίζεται (~1) για όλα τα κλάσματα του δολομίτη, δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich.



Διάγραμμα 3.61: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη



Διάγραμμα 3.62: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Πίνακας 3.83: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-6,105	-6,456	-8,389	-6,053
b (L/mg)	$-6,866*10^{-4}$	$-6,607*10^{-4}$	$-5,446*10^{-4}$	$-6,905*10^{-4}$
R^2	0,4173	0,4245	0,4298	0,4239
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,52	1,49	1,37	1,53

Πίνακας 3.84: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα δολομίτη

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,892	0,896	0,914	0,891
K_F	0,003	0,003	0,004	0,003
R^2	0,9984	0,9986	0,9991	0,9985
1/n	1,1216	1,1159	1,0936	1,1218

•Εκπλυσιμότητα

Η εκπλυσιμότητα έλαβε μέρος ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168. Από τον πίνακα 3.85 οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του Pb δεν ξεπερνούν το 0,8%. Γίνεται φανερό πως η εκπλυσιμότητα με την αύξηση της συγκέντρωσης και σε μεγαλύτερο χρόνο μειώνεται, ενώ στις μικρότερες συγκεντρώσεις και ειδικά στη 1 h εμφανίζεται κάπως αυξημένη δηλώνοντας την ανάγκη της προσρόφησης για περισσότερο χρόνο κατά την δημιουργία συμπλόκων στην επιφάνεια μέσω της ιοντοεναλλαγής.

Πίνακας 3.85: % Εκπλυσιμότητες Pb για όλα τα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Pb(mg/g)		
		5 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
		DOL		
-90μm	20	0,11	0,09	0,03
	60	0,10	0,08	0,05
	120	0,09	0,07	0,02
-315μm+90μm	20	0,02	0,03	0,20
	60	0,09	0,10	0,04
	120	0,14	0,06	0,05
-1mm+315μm	20	0,09	0,12	0,13
	60	0,14	0,04	0,24
	120	0,08	0,07	0,04
-4mm+1mm	20	0,07	0,09	0,12
	60	0,06	0,06	0,14
	120	0,06	0,07	0,07
OLA	60	0,10	0,06	0,03

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του μολύβδου***

Η προσρόφηση του Pb εμφανίζεται υψηλά για όλα τα κλάσματα σε όλες τις συγκεντρώσεις και χρόνους. Η ισόθερμος Freundlich είναι γραμμική ενώ το % εκπλυσιμότητας μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου επαφής δηλώνοντας μια γρήγορη ρόφηση από τα πρώτα 20 min στις περιοχές των ατελειών της επιφάνειας. Η ρόφηση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διαλυτοποίηση (απεμπλοκή-Ca, Mg) αυξάνοντας το pH του διαλύματος στα 8,8. Αναμένεται η επικάθησή κερουσίτη και υδροκερουσίτη, η οποία συνδέεται με την πυρήνωση/κρυσταλλική ανάπτυξη με την αύξηση της συγκέντρωσης του [Pbaq] στο υδατικό διάλυμα και την απελευθέρωση CO_3^-.

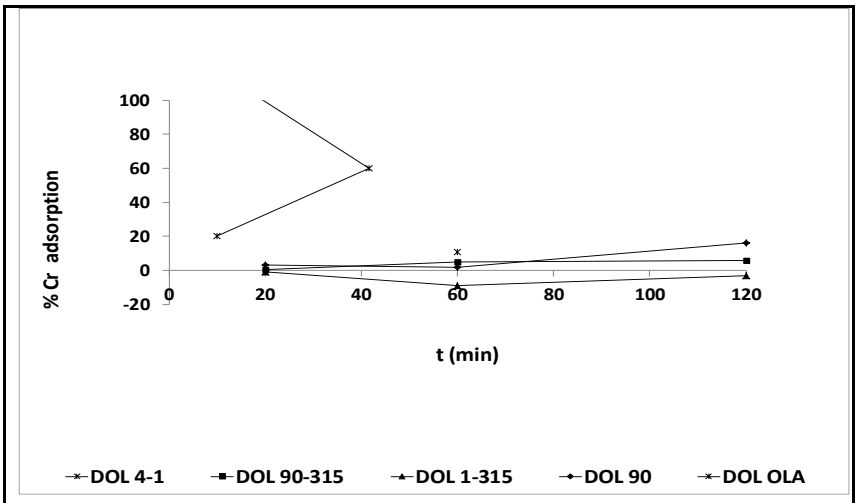
Προσρόφηση Cr

Η προσρόφηση Cr στον δολομίτη πραγματοποιήθηκε επιλεκτικά στα 100 mg/L συγκέντρωση η οποία συναντάται σε υγρά απόβλητα επιμεταλωτηρίων.

Στον πίνακα 3.86, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τη συγκέντρωση των 100 mg/L του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.86: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DOL $_{-90μm}$	20	8,17	3,13
	60		1,85
	120		16,08
DOL $_{-315μm+90μm}$	20	8,30	0,58
	60		4,83
	120		5,85
DOL $_{-1mm+315μm}$	20	8,43	-1,03
	60		-9,10
	120		-3,28
DOL $_{-4mm+1mm}$	20	8,57	10,00
	60		41,58
	120		8,53
DOL $_{OLA}$	60	8,70	10,60



Διάγραμμα 3.63: % Προσρόφηση ιόντων Cr 100 mg/L με τα κλάσματα δολομίτη

Από το διάγραμμα 3.63 κατά την προσρόφηση ιόντων Cr στα 100 mg/L, παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά προσρόφησης για όλα τα κλάσματα. Τα 120 min φαίνεται ιδανικός χρόνος εκτός από την περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος -4mm+1mm το οποίο συμπεριφέρεται καλύτερα στη 1 h με ποσοστό κατακράτησης να είναι> 40% δείχνοντας μια γρήγορη κάλυψη της επιφάνειας στις ενεργές περιοχές.

Η προσροφητική ικανότητα q του δολομίτη ως προς το Cr όπως αυτή προέκυψε, στις συνθήκες όπου παρουσιάζεται κάθε φορά η μέγιστη προσρόφηση, είναι διαφορετική ως προς τον χρόνο. Μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα εμφανίζει το κλάσμα -4mm+1mm στη 1 h 0,25 mg/g υλικού.

•Εκπλυσιμότητα

Η εκπλυσιμότητα ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168.

Στον πίνακα 3.87 αναγράφονται οι τιμές που προέκυψαν κατά την εκπλυσιμότητα του μετάλλου οι οποίες για όλα τα κλάσματα είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας του οργάνου.

Πίνακας 3.87: Εκπλυσιμότητα Cr για όλα τα κλάσματα δολομίτη

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Cr (mg/g)
		100 mg/L
		DOL
-90μm	20	<0,01
	60	<0,01
	120	<0,01
-315μm +90μm	20	<0,01
	60	<0,01
	120	<0,01
-1 mm +315μm	20	<0,01
	60	<0,01
	120	<0,01
-4mm +1mm	20	<0,01
	60	<0,01
	120	<0,01
OLA	60	<0,01

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χρωμίου

Στην προκειμένη περίπτωση το χονδρόκκοκο κλάσμα -4mm+1mm, εμφανίζεται με το υψηλότερο ποσοστό ρόφησης 41,57% λόγω των περισσότερων ενεργών περιοχών που εμφανίζει σε επίπεδο μικροτοπογραφίας. Η εκπλυσιμότης του Cr βρέθηκε χαμηλή.

3.4.3 Ασβεστολιθικό μάρμαρο

Πειράματα με το Πεντελικό μάρμαρο έδειξαν ότι η διαδικασία της διαλυτοποίησης του μαρμάρου συμβαίνει μέσω των ρωγμών στα όρια των κόκκων. Η διαλυτότητα που παρουσιάζει η επιφάνεια, είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία συμπλόκων στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού κατά τη διαδικασία της ρόφησης. Η απώλεια μάζας έδειξε σημαντική αναδιάταξη στο μέγεθος πόρων της κονιοποιημένης σκόνης του μαρμάρου. Στη μη πορώδη (<20 Å) η κινητική διαλυτοποίησης, εξαρτάται από τον αριθμό των ενεργών περιοχών της επιφάνειας η οποία εκτίθεται στο υδάτινο περιβάλλον: π.χ., όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με το ακόρεστο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός διαλύτοποίησης του υλικού. Συνεπώς τα μικρότερα σωματίδια διαλύονται γρηγορότερα. Η κινητική διαλυτοποίησης στα μεσοπορώδη (20-500 Å) εξαρτάται από τον αριθμό διαμέτρου πόρων παρά από την συνολική έκθεση της επιφάνειας στο ακόρεστο διάλυμα; π.χ., ένα μεσοπορώδες υλικό με μέση τιμή διαμέτρου πόρων μικρή διαλύεται με μικρότερο ρυθμό [3.31].

Η πειραματική διαδικασία με το ασβεστολιθικό μάρμαρο, έχει ως σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς των κοκκομετρικών κλασμάτων του, όταν αυτά έρχονται σε αλληλεπίδραση με τα υδατικά διαλύματα ιόντων βαρέων μετάλλων όπως και στην περίπτωση του ασβεστολίθου και του δολομίτη. Το δείγμα του ασβεστολιθικού μαρμάρου, που χρησιμοποιήθηκε, συλλέχθηκε επιφανειακά από το παλαιό λατομείο στην περιοχή της Πεντέλης Αττικής. Το ασβεστολιθικό μάρμαρο κονιοποιήθηκε σε μύλο (LM2 Laboratory Pulverizing Mill). Ο διαχωρισμός των κλασμάτων πραγματοποιήθηκε με κόσκινα RETSCH. Τα υπό μελέτη κοκκομετρικά κλάσματα είναι τέσσερα, διαμέτρου σωματιδίων: (–4mm+1mm), (+1mm–315μm), (+315μm-90μm) και (<90μm). Για την περαιτέρω εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης πραγματοποιήθηκε μέτρηση του πορώδους με ποροσίμετρο (NOVA 2200 Ver. 6.11), καθώς και η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.) σύμφωνα με τον E.P.A. 9081. Τέλος, έλαβε μέρος μια σειρά εκπλύσεων του υλικού, με στόχο να εξηγηθεί η χημική ή η φυσική ρόφηση, ή, η κατακρήμνιση των ιόντων του μετάλλου ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2 [3.32].

Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες

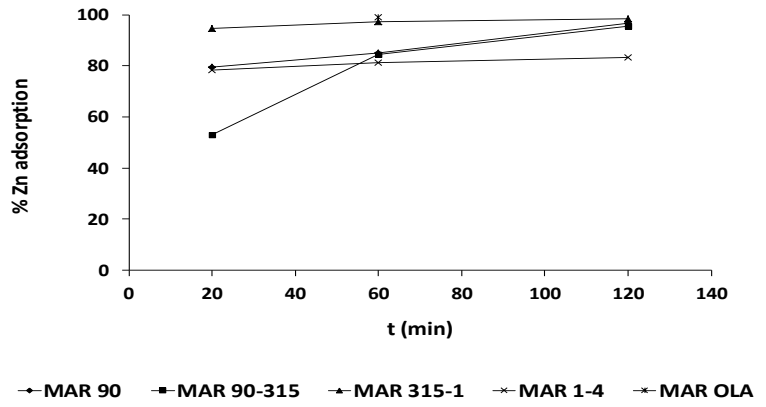
Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q όλων των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου από το μονομεταλλικά διαλύματα των δισθενών ιόντων Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} και Pb^{2+} σε ασυνεχείς συνθήκες (batch process) στις συγκεντρώσεις: 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L, ακολουθείται ίδια όπως και στον ασβεστόλιθο και στον δολομίτη και περιγράφεται στις σελ.: 160-161.

Προσρόφηση Zn^{2+}

Στους πίνακες 3.88-3.90, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.88: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,67	79,52
	60		84,96
	120		96,82
MAR $_{-315μm +90μm}$	20	7,71	53,00
	60		84,44
	120		95,60
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	8,01	94,60
	60		97,36
	120		98,54
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	7,40	78,38
	60		81,26
	120		83,36
MAR $_{OLA}$	60	7,86	98,92

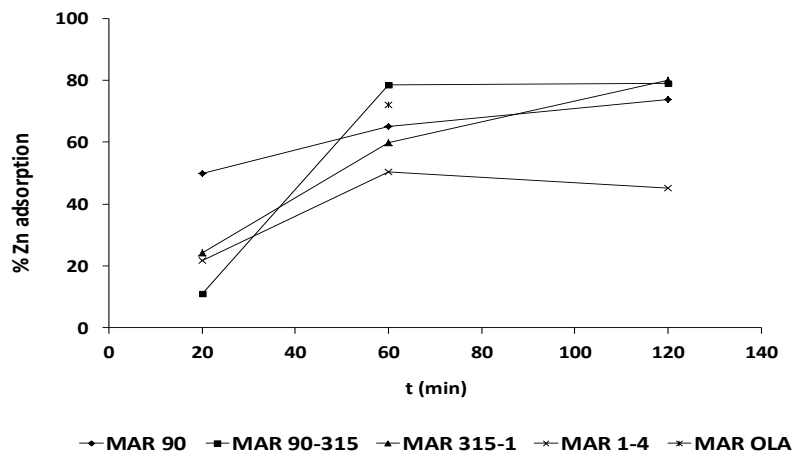


Διάγραμμα 3.64: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Από το διάγραμμα 3.64 η προσρόφηση συνεχίζει και μετά τη 1 h με τα κλάσματα του μαρμάρου μεγέθους <1mm να παρουσιάζουν σημαντικό ποσοστό προσρόφησης μεταξύ 96-99%. Το κλάσμα -1mm +315μm φαίνεται να αποτελεί την καλύτερη επιλογή εφόσον είναι ανεξάρτητο από τον χρόνο και με ποσοστό προσρόφησης να φτάνει στο 95% περίπου από τα πρώτα 20 min. Ενθαρρυντικά εμφανίζονται τα αποτελέσματα για το -4mm+1mm.

Πίνακας 3.89: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,19	50,00
	60		65,00
	120		73,75
MAR $_{-315μm +90μm}$	20	7,33	11,00
	60		78,50
	120		79,00
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,29	24,25
	60		59,75
	120		80,00
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,91	21,75
	60		50,50
	120		45,25
MAR $_{OLA}$	60	7,16	72,00

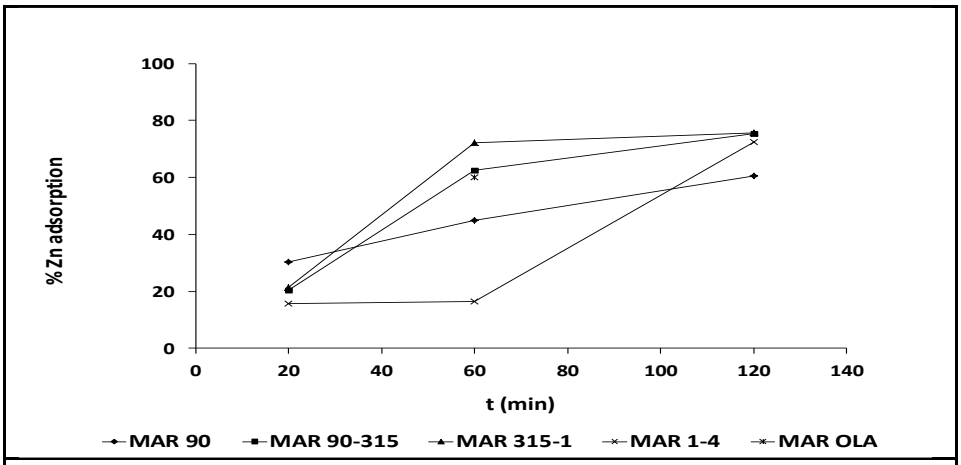


Διάγραμμα 3.65: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Και στα 100 mg/L (διάγραμμα 3.65), η προσρόφηση επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα στη 1 h εκτός από το κλάσμα -1mm+315μm όπου στις 2 h το ποσοστό προσρόφησης εμφανίζεται καλύτερο. Συνεπώς, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι εξαρτάται από τις ενεργές περιοχές στις οποίες συμβαίνει μια πιο γρήγορη διάλυση-πλήρωση από τα ιόντα Zn.

Πίνακας 3.90: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,02	30,20
	60		45,00
	120		60,55
MAR $_{-315μm +90μm}$	20	6,80	20,40
	60		62,50
	120		75,35
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	6,77	21,30
	60		72,15
	120		75,60
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,57	15,60
	60		16,40
	120		72,45
MAR $_{OLA}$	60	6,85	60,00



Διάγραμμα 3.66: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

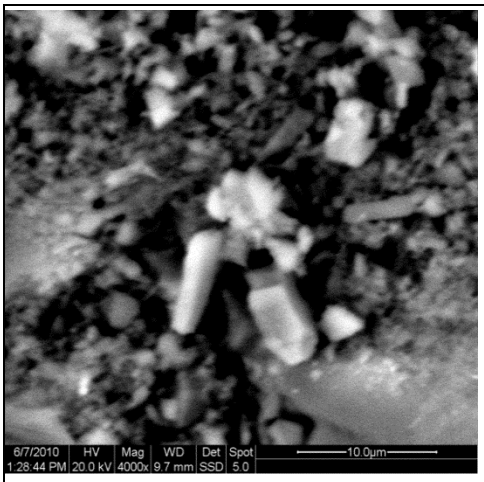
Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση μειώνεται το ποσοστό προσρόφησης. Η προσρόφηση επιτυγχάνει τα υψηλότερα ποσοστά για όλα τα κλάσματα στις 2 h με το κλάσμα -1mm+315μm όπως και στις προηγούμενες συγκεντρώσεις να λειτουργεί καλύτερα.

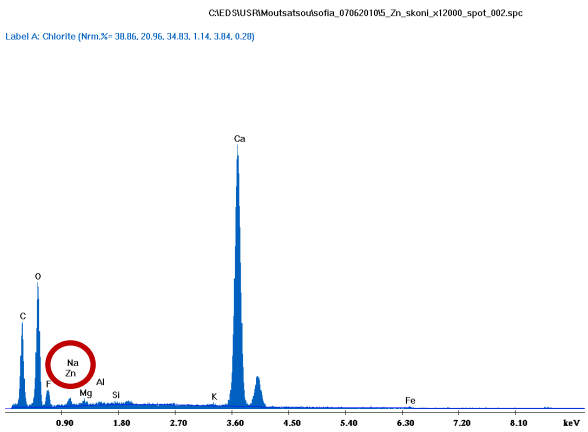
Στον πίνακα 3.91, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου ως προς τον Zn, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης.

Πίνακας 3.91: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Zn

Κλάσματα Ασβεστολιθικού Μαρμάρου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	1,82 (120 min)
-315μm +90μm	2,26 (120 min)
-1mm+315μm	2,27 (120 min)
-4mm+1mm	2,17 (120 min)

Από τη παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), φαίνεται η διαφορετική τοπογραφία (λευκά συσσωματώματα) της επιφάνειας σε σχέση με τους υπόλοιπους κόκκους. Από τη στοιχειακή ανάλυση (EDAX), στην προαναφερθείσα περιοχή, επιβεβαιώνεται η εμφάνιση του Zn σε ποσοστό 4% στο κλάσμα -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Zn. Η αυξημένη συγκέντρωση του O 42,61% και του C 17,50% συνηγορεί στην εμφάνιση ανθρακικού συμπλόκου στην επιφάνεια με την αύξηση του pH.



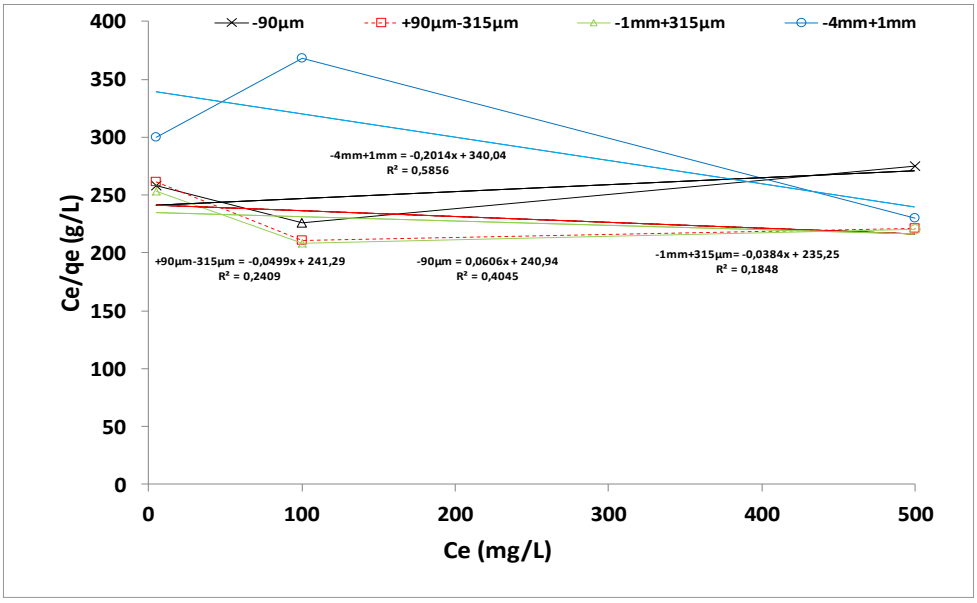


Εικόνα 3.17: SEM –EDAX στο κλάσμα MAR$_{-1mm+315\mu m}$ στις 2 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Zn

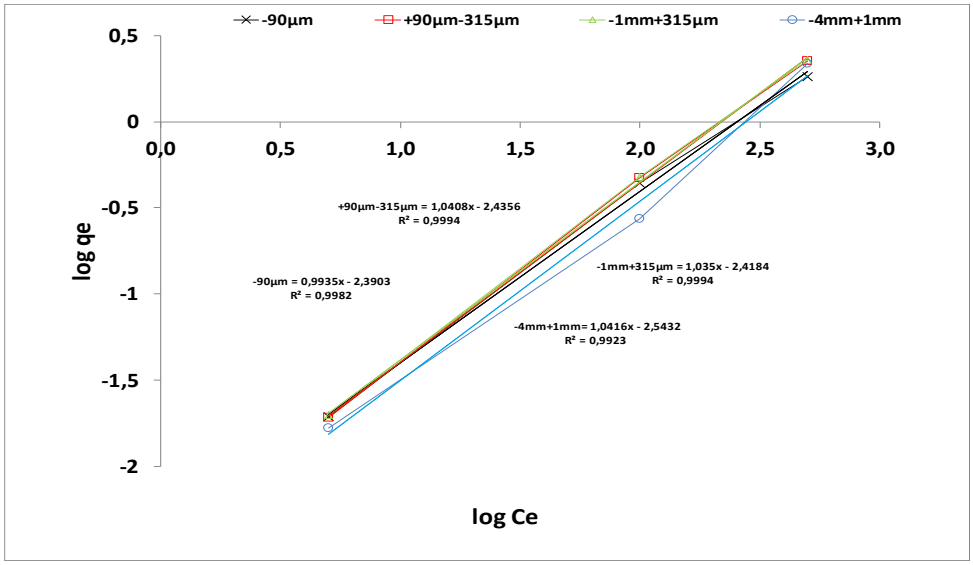
Wt. % των στοιχείων			
C	O	Zn	Ca
17,50	42,61	3,91	29,14

•Ισόθερμες ρόφησης Zn

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.166. Στους πίνακες 3.92 και 3.93, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.67 και 3.68, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.67: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.68: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Πίνακας 3.92: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	$1,650*10^{1}$	$-2,004*10^{1}$	$-2,604*10^{1}$	-4,965
b (L/mg)	$2,515*10^{-4}$	$-2,068*10^{-4}$	$-1,632*10^{-4}$	$-5,923*10^{-4}$
R^2	0,4045	0,2409	0,1848	0,5856
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,89	1,12	1,09	1,42

Πίνακας 3.93: Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	1,007	0,961	0,966	0,960
K_F	0,004	0,004	0,004	0,003
R^2	0.9982	0,9994	0,9994	0,9923
1/n	0,9935	1,0408	1,0350	1,0416

Από τους πίνακες 3.92 και 3.93 ο συντελεστής συσχέτισης R^2 κατά την προσρόφηση με τον Zn, εμφανίζεται (~1) για όλα τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου, δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich με τη παράμετρο n να τείνει στο 1 δείχνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•Εκπλυσιμότητα

Η εκπλυσιμότητα ακολούθησε το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168. Από τον πίνακα 3.94 η εκπλυσιμότητα δεν ξεπερνάει το 0,3% σε σχέση με την προσροφητικότητα.

Πίνακας 3.94: Εκπλυσιμότητα Zn για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Zn (mg/g)		
		5 mg/L	100 mg/L	500 mg/L
		MAR		
-90μm	20	0,01	0,01	0,01
	60	0,01	0,01	0,03
	120	0,01	0,01	0,02
-315μm+90μm	20	0,01	0,01	0,07
	60	0,01	0,01	0,02
	120	0,01	0,01	0,01
-1mm+315μm	20	0,01	0,01	0,02
	60	0,01	0,01	0,01
	120	0,01	0,01	0,01
-4mm+1mm	20	0,01	0,01	0,02
	60	0,01	0,01	0,03
	120	0,02	0,01	0,01
OLA	60	0,01	0,01	0,02

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του ψευδαργύρου

Στο διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L Zn^{2+}, τα κλάσματα του μαρμάρου με μέγεθος <1mm παρουσίασαν υψηλό ποσοστό προσρόφησης, αλλά μόνο το κλάσμα -1mm+315μm εμφανίζεται ανεξάρτητο από τον χρόνο ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Zn^{2+}, το % κατακράτησης του μετάλλου μειώνεται. Συγκεκριμένα στα 100 mg/L οι μεγαλύτερες τιμές εξακολουθούν να επιτυγχάνονται στα 120 min και το κλάσμα -1mm+315μm να παρουσιάζει για ακόμη μια φορά την καλύτερη προσρόφηση με ένα ποσοστό του 80% .

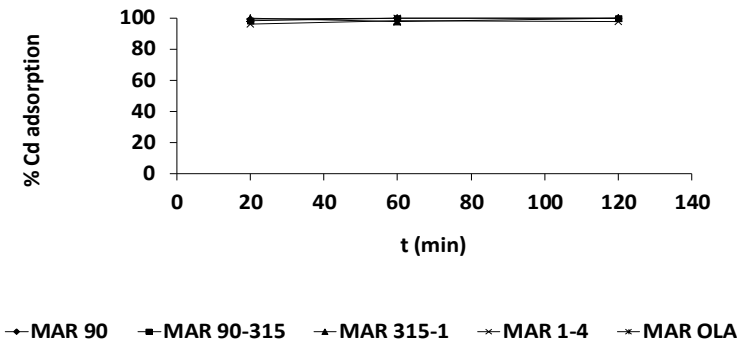
Η καλύτερη συμπεριφορά του κλάσματος -1mm+315μm με διάμετρο πόρων dp =160,2 Å θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη προσροφητική του συμπεριφορά εφόσον η κινητική διαλυτοποίησης στα μεσοπορώδη (20-500 Å) εξαρτάται από τον αριθμό διαμέτρου πόρων παρά από την συνολική έκθεση της επιφάνειας στο ακόρεστο διάλυμα; π.χ., ένα μεσοπορώδες υλικό με μέση τιμή διαμέτρου πόρων μικρή διαλύεται με μικρότερο ρυθμό.

Προσρόφηση Cd^{2+}

Στους πίνακες 3.95-3.97, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.95: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,85	99,32
	60		99,80
	120		99,80
MAR $_{-315μm +90μm}$	20	7,77	98,40
	60		99,80
	120		99,80
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,79	99,80
	60		97,90
	120		99,80
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,92	96,20
	60		98,20
	120		97,50
MAR $_{OLA}$	60	7,83	99,80

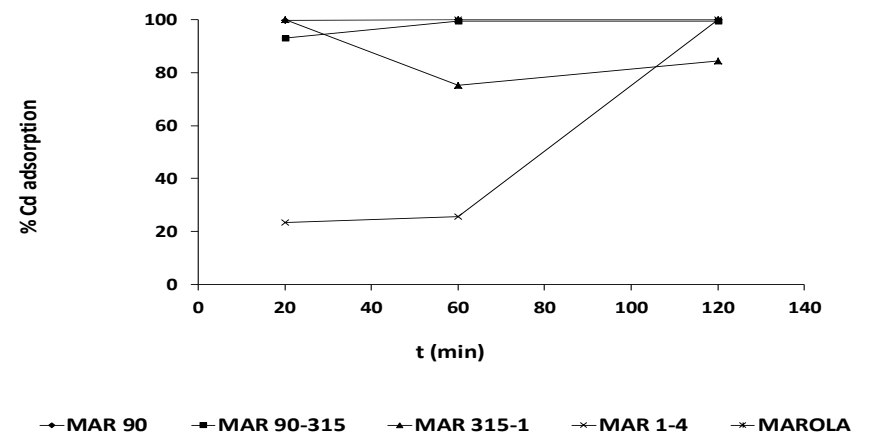


Διάγραμμα 3.69: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Όπως γίνεται φανερό από το διάγραμμα 3.69 η προσρόφηση του καδμίου είναι σε πολύ υψηλά ποσοστά ανεξαρτήτου χρόνου και κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.96: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,60	99,85
	60		99,93
	120		99,92
MAR $_{-315μm +90μm}$	20	7,04	93,15
	60		99,56
	120		99,35
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	6,63	99,93
	60		75,28
	120		84,43
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,98	23,25
	60		25,55
	120		100,00
MAR $_{OLA}$	60	7,35	100,00

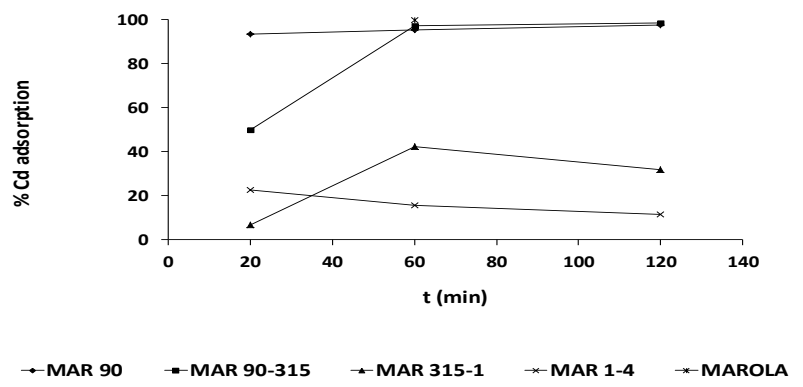


Διάγραμμα 3.70: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Στα 100 mg/L οι κοκκομετρίες <-1mm εμφανίζουν υψηλά ποσοστά προσρόφησης από τα πρώτα λεπτά πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης ιονεναλλακτικής του ικανότητας. Στη κοκκομετρία -4mm+1μm, παρατηρείται αύξηση της κατακράτησης σε συνάρτηση με το χρόνο σε αντίθεση με τη -1mm+315μm όπου απομειώνεται.

Πίνακας 3.97: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	6,70	93,46
	60		95,37
	120		97,46
MAR$_{-315μm +90μm}$	20	6,47	50,00
	60		97,23
	120		98,57
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	6,50	6,65
	60		42,40
	120		31,90
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,62	22,65
	60		15,55
	120		11,45
MAR $_{OLA}$	60	7,00	99,70



Διάγραμμα 3.71: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Γίνεται εμφανές, πως αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 500 mg/L (διάγραμμα 3.71), η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αποτελεί καθοριστικό παράγοντα καθώς καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει το κλάσμα -90μm για όλους τους χρόνους, ενώ το κλάσμα -315μm+90μm από τα 60min και μετά. Στα χονδρόκοκκα κλάσματα όπου μειώνεται η ειδική επιφάνεια, παρατηρείται μια υψηλότερη κατακράτηση από τα 20-60 min της προσρόφησης καθότι πιθανότατα συμβαίνει διαλυτοποίηση της επιφάνειας και εν συνεχεία ιονεναλλαγή με τα ιόντα καδμίου. Η περαιτέρω του χρόνου αυτού απομείωση, οφείλεται σε κορεσμό θέσεων της επιφάνειας και συνεχιζομένης επιφανειακής διάλυσης.

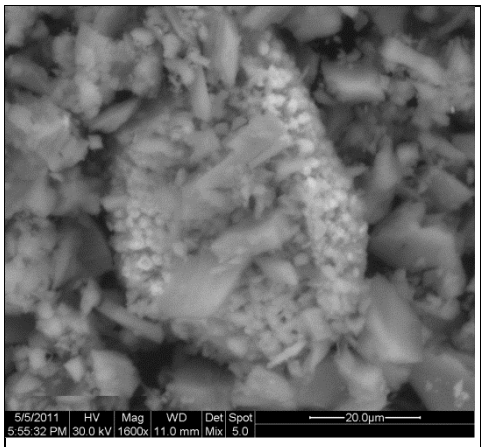
Στον πίνακα 3.98, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου ως προς το Cd, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Παρατηρείται ότι η

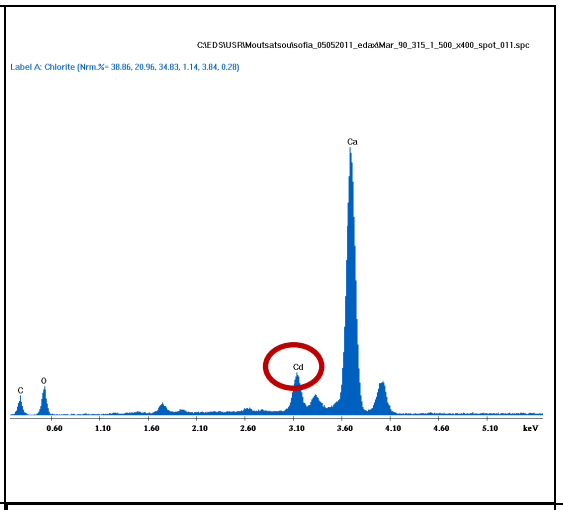
προσροφητική ικανότητα παρουσιάζει ιδιομορφία ως προς τον χρόνο. Συγκεκριμένα στα λεπτόκοκκα κλάσματα τα 120 min εμφανίζονται με τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα πιο χονδρόκοκκα όπου ιδανικός χρόνος προσρόφησης είναι τα 60 min.

Πίνακας 3.98: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cd

Κλάσματα Ασβεστολιθικού Μαρμάρου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	2,92 (120 min)
-315μm +90μm	2,96 (120 min)
-1mm+315μm	1,27 (60 min)
-4mm+1mm	0,68 (60 min)

Από τη παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) φαίνεται η διαφορετική τοπογραφία της επιφάνειας (λευκά συσσωματώματα), σε σχέση με τους υπόλοιπους κόκκους. Από τη στοιχειακή ανάλυση (EDAX), στην προαναφερθείσα περιοχή, επιβεβαιώνεται η εμφάνιση του Cd σε ποσοστό 13,50% στο κλάσμα -315μm+90μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου στη 1 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Cd. Η αυξημένη συγκέντρωση του O 35,52% συνηγορεί στην εμφάνιση ανθρακικού συμπλόκου στην επιφάνεια.



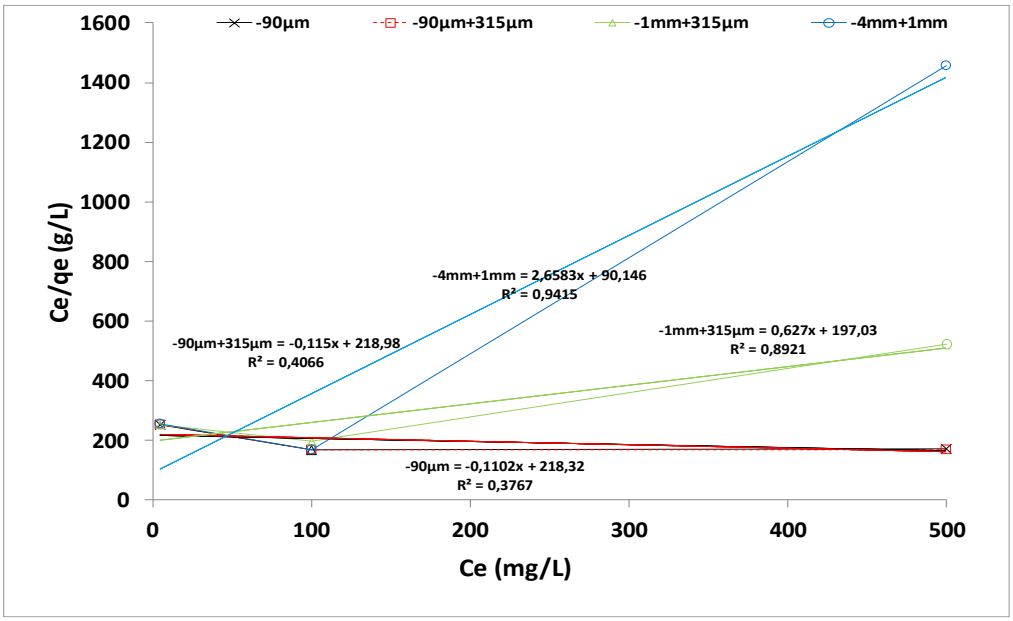


Εικόνα 3.18: SEM–EDAX στο κλάσμα MAR$_{-315\mu m+90\mu m}$ στη 1 h μετά την ανάμειξη του με 500 mg/L Cd

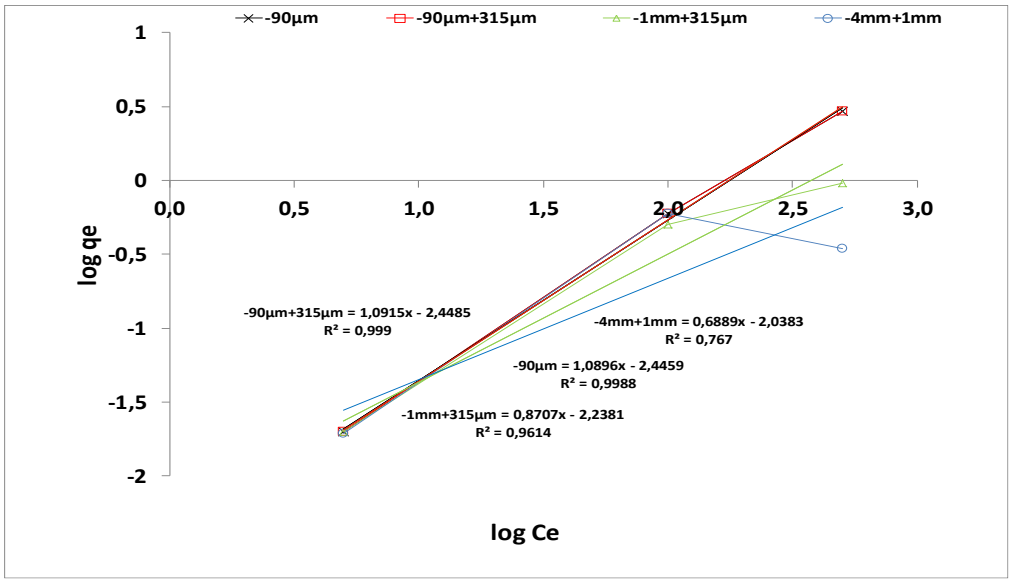
Wt. % των στοιχείων			
C	**O**	**Cd**	**Ca**
9,00	**35,52**	**13,50**	**41,99**

•Ισόθερμες ρόφησης Cd

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.166. Στους πίνακες 3.99 και 3.100, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.72 και 3.73, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.72: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.73: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Πίνακας 3.99: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-9,074	-8,696	1,595	$3,762*10^{-01}$
b (L/mg)	$-5,048*10^{-4}$	$-5,252*10^{-4}$	$3,182*10^{-3}$	$2,949*10^{-2}$
R^2	0,3767	0,4066	0,8921	0,9415
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,34	1,36	0,39	0,06

Πίνακας 3.100: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,918	0,916	1,149	1,452
K_F	0,004	0,004	0,006	0,009
R^2	0,9988	0,9990	0,9614	0,7670
1/n	1,0896	1,0915	0,8707	0,6889

Από τις τιμές των παραμέτρων των πινάκων 3.99 και 3.100 παρατηρείται ότι τα κλάσματα -90μm, +90μm-315μm και -1mm+315μm, φαίνεται να ακολουθούν την ισόθερμο Freundlich εφόσον ο συντελεστής $R^2<1$, ενώ για το κλάσμα -4mm+1mm ευνοϊκή φαίνεται η ισόθερμος Langmuir.

•Εκπλυσιμότητα

Η έκπλυσιμότητα του υλικού υπολογίσθηκε ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2. Η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168. Από τον πίνακα 3.101 φαίνεται ότι η εκπλυσιμότητα έχει πολύ χαμηλές τιμές χωρίς να ξεπερνάει το 0,3%.

Πίνακας 3.101: Εκπλυσιμότητα Cd για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	**Εκπλυσιμότητα Cd (mg/g)**		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		MAR		
-90μm	20	0,01	0,00	0,00
	60	0,01	0,00	0,04
	120	0,01	0,00	0,01
-315μm+90μm	20	0,02	0,01	0,09
	60	0,02	0,02	0,03
	120	0,02	0,01	0,00
-1mm+315μm	20	0,01	0,03	0,02
	60	0,02	0,11	0,06
	120	0,01	0,01	0,04
-4mm+1mm	20	0,01	0,00	0,02
	60	0,00	0,01	0,00
	120	0,00	0,05	0,00
OLA	60	0,02	0,00	0,03

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του καδμίου

Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του ασβεστολιθικού μαρμάρου στην κατακράτηση Cd από διαλύματα συγκέντρωσης 5 mg/L , παρατηρούνται υψηλά ποσοστά προσρόφησης (99%) για όλα τα κλάσματα, ενώ στα 100 mg/L η προσρόφηση εμφανίζεται καλύτερη στα κλάσματα <1mm για όλους τους χρόνους. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση η ειδική επιφάνεια αποτελεί καθοριστικό παράγοντα καθώς καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει το κλάσμα -90μm σε όλους τους χρόνους, ενώ το κλάσμα -315μm +90μm από τα 60 min και μετά.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την % κατακράτηση του μετάλλου είναι πως καθοριστικός παράγοντας για το μάρμαρο είναι η ειδική επιφάνεια. Αρχικά μια πολύ γρήγορη προσρόφηση ακολουθείται από πιο αργή με σχηματισμό στερεού διαλύματος, με ιοντοεναλλαγή, ή επιφανειακή ανακρυστάλλωση, στην οποία το Cd εισέρχεται στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Οι εικόνες μικροτοπογραφίας SEM και EDAX, δηλώνουν τη ύπαρξη του Cd το οποίο μπορεί να επικάθεται στην επιφάνεια μετά την προσρόφηση των ιόντων μέσω των ανωτέρω μηχανισμών. Αυτό το γεγονός είναι περισσότερο προφανές στις υψηλότερες συγκεντρώσεις, όπου η 1 h φαίνεται αποτελεσματική για καταστάσεις ισορροπίας. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις και pH<6, η εμφάνιση των ιόντων Cd^{2+} είναι προφανής, σε pH<8 ο σχηματισμός του $Cd(OH)^{+}$ είναι πιθανός, ενώ σε pH>8 ο σχηματισμός $Cd(OH)_2$ είναι προτιμητέος στο διάλυμα. Η ισόθερμος Freundlich επιβεβαιώνεται για τα περισσότερα κλάσματα ενώ η Langmuir για το κλάσμα -4mm+1mm.

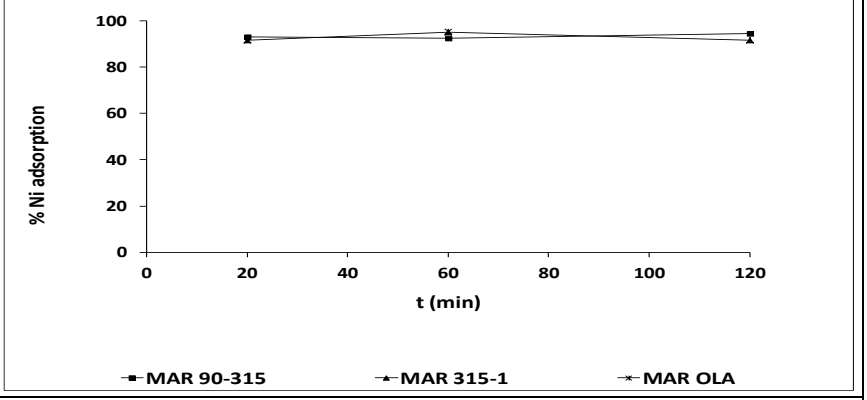
Προσρόφηση Ni^{2+}

Στους πίνακες 3.102-3.104, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού). Όπως προαναφέρθηκε η επιλογή των κλασμάτων για τη διαδικασία της προσρόφησης βασίστηκε στα αποτελέσματα με τη μέθοδο Taguchi (σελ.:307).

Ως προς τις υπό μελέτη κοκκομετρίες, επιλέχθηκαν οι: -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA, εφόσον σύμφωνα με τη μέθοδο Taguchi η προσρόφηση φαίνεται ίδια σε όλες τις κοκκομετρίες με ελάχιστη διαφορά της τάξης 1% καλύτερη η -1mm+315μm.

Πίνακας 3.102: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm, και OLA ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.\ διαλύματος}$	% Προσρόφηση
$MAR_{-315μm+90μm}$	20	8,17	92,92
	60		92,48
	120		94,40
$MAR_{-1mm+315μm}$	20	8,27	91,50
	60		95,08
	120		91,66
MAR_{OLA}	60	8,30	95,28

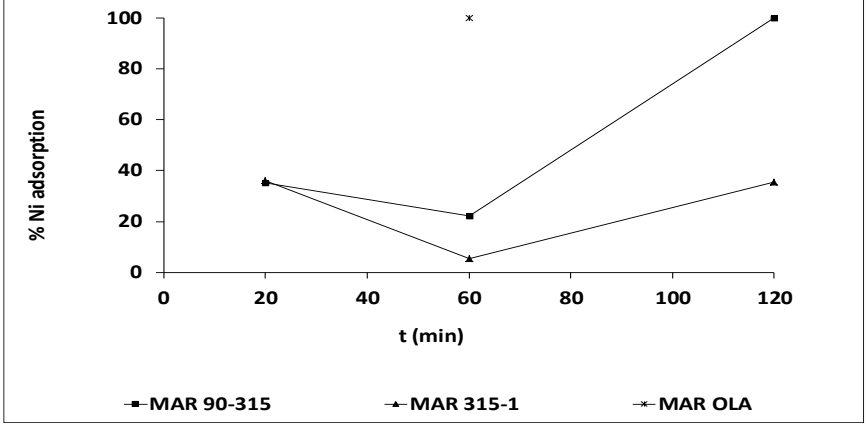


Διάγραμμα 3.74: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Από το διάγραμμα 3.74 φαίνεται ότι η προσρόφηση στα 5 mg/L είναι ανεξάρτητη του χρόνου και της κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.103: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm, και OLA ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
$MAR_{-315μm+90μm}$	20	7,53	35,30
	60		22,20
	120		100,00
$MAR_{-1mm+315μm}$	20	7,57	36,20
	60		5,30
	120		35,60
MAR_{OLA}	60	7,40	100,00



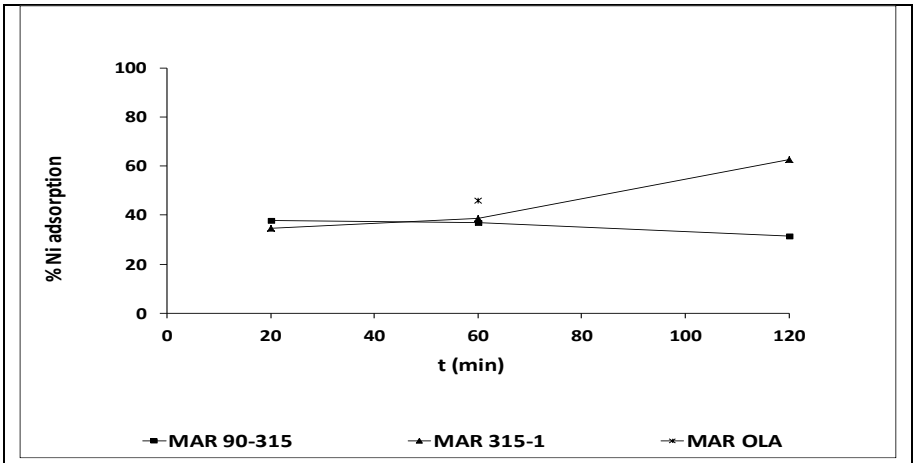
Διάγραμμα 3.75: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 100 mg/L γίνεται εμφανής η απαίτηση μεγαλύτερου χρόνου ανάδευσης με ικανοποιητική % προσρόφηση μόνο του κλάσματος -315μm+90μm. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι το Ni παρουσιάζει επιφανειακή καταβύθιση.

Πίνακας 3.104: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm, και OLA ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
$MAR_{-315μm+90μm}$	20	7,03	37,75
	60		36,90
	120		31,35
$MAR_{-1mm+315μm}$	20	6,90	34,50
	60		38,75
	120		62,80
MAR_{OLA}	60	7,10	45,95



Διάγραμμα 3.76: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα -315μm+90μm, -1mm+315μm και OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Στα 500 mg/L (διάγραμμα 3.76), τα ποσοστά της προσρόφησης είναι χαμηλά. Όπως και στα 5 και 100 mg/L, η προσρόφηση συνεχίζεται και μετά τη 1 h με το κλάσμα -1mm+315μm να εμφανίζεται κατά 30% καλύτερο σε σχέση με το κλάσμα -315μm+90μm.

Στον πίνακα 3.105, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου ως προς το Ni, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης.

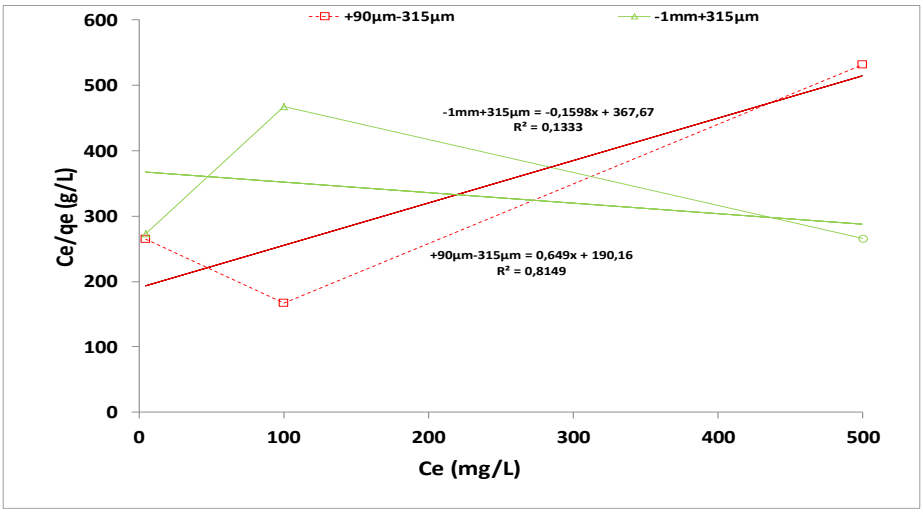
Πίνακας 3.105: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Ni

Κλάσματα Ασβεστολιθικού Μαρμάρου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-315μm+90μm	1,13 (20 min)
-1mm+315μm	1,88 (120 min)

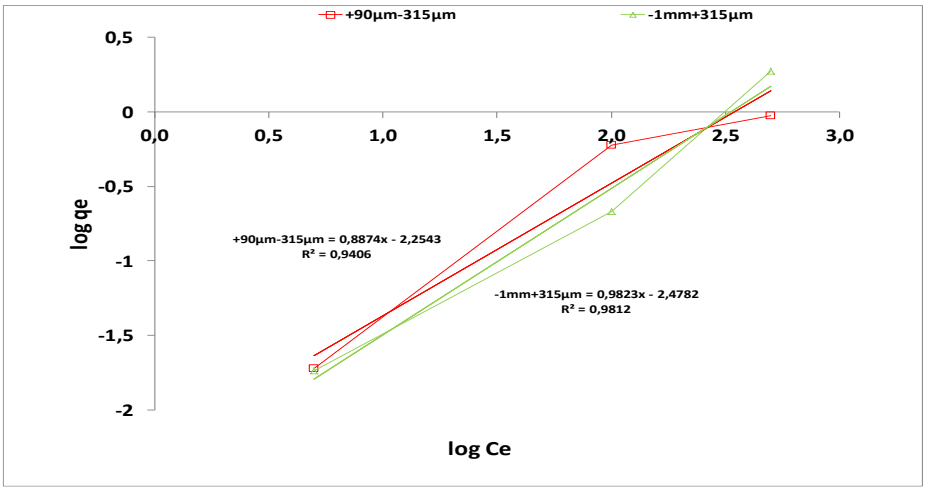
Από τον πίνακα 3.105, επιβεβαιώνεται η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα του κλάσματος -1mm+315μm στις 2 h.

•Ισόθερμες ρόφησης Ni

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.106 & 3.107, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.77 και 3.78, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.77: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.78: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Πίνακας 3.106: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα +90μm-315μm και-1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Langmuir		
Σταθερά	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	1,541	-6,258
b (L/mg)	$3,413*10^{-3}$	$-4,346*10^{-4}$
R^2	0,8149	0,1333
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,37	1,28

Πίνακας 3.107: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στα κλάσματα +90μm-315μm και-1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Freundlich		
Σταθερά	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**
n	1,127	1,018
K_F	0,006	0,003
R^2	0,9406	0,9812
1/n	0,8874	0,9823

Από τους πίνακες των ισοθέρμων φαίνεται να ακολουθείται η Freundlich και για τα δύο κλάσματα εφόσον το $R^2<1$.

•**Εκπλυσιμότητα**

Η διαδικασία της εκπλυσιμότητας κατά EN 12457-2 περιγράφεται στη σελ.:168. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3.108, η εκπλυσιμότητα είναι πολύ χαμηλή χωρίς να ξεπερνάει το 0,6%.

Πίνακας 3.108: Εκπλυσιμότητα Ni για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	**Εκπλυσιμότητα Ni (mg/g)**		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		MAR		
-315μm+90μm	20	0,04	0,03	0,07
	60	0,04	0,07	0,07
	120	0,03	0,04	0,07
-1mm+315μm	20	0,04	0,07	0,06
	60	0,02	0,03	0,06
	120	0,03	0,06	0,06
OLA	60	0,04	0,04	0,10

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του νικελίου***

Για το Ni το % κατακράτησης στη χαμηλή συγκέντρωση είναι υψηλότερο φτάνοντας το 95% σε όλα τα κλάσματα υποδηλώνοντας μια γρήγορη καταβύθιση του μετάλλου στην ασβεστολιθική επιφάνεια. Το κλάσμα -1mm+315μm εμφανίζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα αυξανομένης της συγκέντρωσης στις 2 h.

Όπως και στον ασβεστόλιθο η έκταση ενσωμάτωσης του Ni^{2+} στην ασβεστιτική επιφάνεια είναι μικρή, και ο ρυθμός πρόσληψης σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις

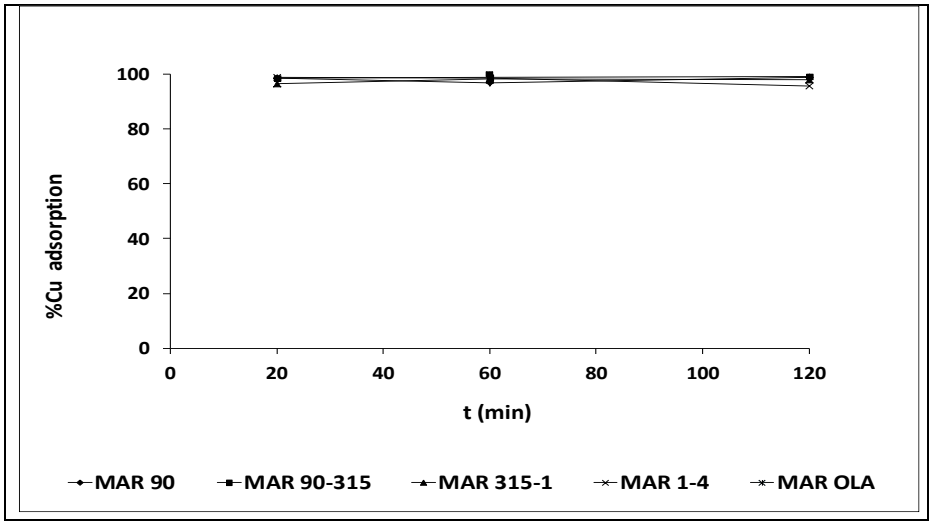
εμφανίζεται αργός καθώς τα υδρόξυ-σύμπλοκα του Ni «συνεργάζονται» στο πλέγμα του ασβεστίτη πολύ πιο αργά μέσω ανακρυστάλλωσης. Η ισόθερμος Freundlich δείχνει την επιλεκτικότητα του μετάλλου για περισσότερο ενεργές περιοχές της επιφάνειας με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου.

Προσρόφηση Cu^{2+}

Στους πίνακες 3.109-3.111, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης του ασβεστολθικού μαρμάρου για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου, καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.109: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	8,72	98,50
	60		96,74
	120		98,74
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	8,55	98,48
	60		98,78
	120		99,16
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	8,71	96,58
	60		98,36
	120		98,00
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	8,58	98,68
	60		98,46
	120		95,66
MAR $_{OLA}$	60	8,40	99,98

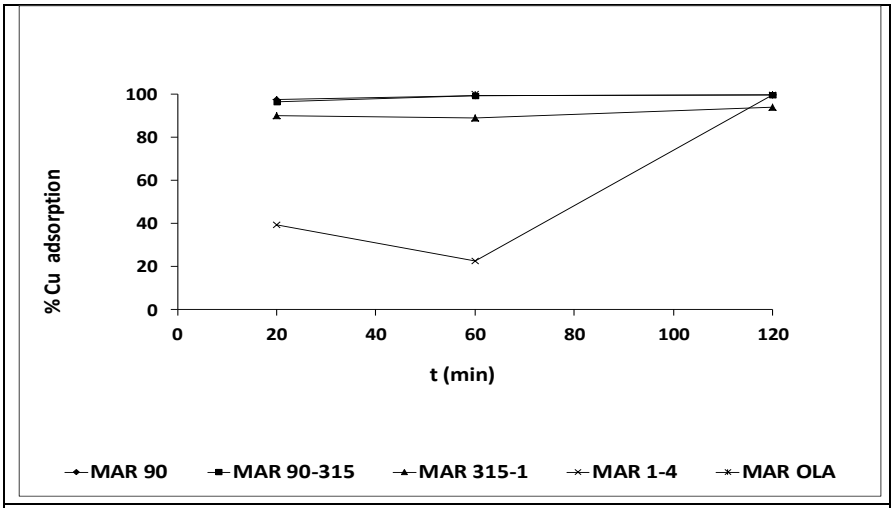


Διάγραμμα 3.79: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Στη συγκέντρωση των 5 mg/L (διάγραμμα 3.79), η κατακράτηση του μετάλλου είναι >96% ανεξαρτήτου χρόνου και κοκκομετρίας.

Πίνακας 3.110: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	8,41	97,61
	60		99,29
	120		99,74
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	8,18	96,28
	60		99,11
	120		99,61
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,56	89,99
	60		88,79
	120		93,90
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	7,29	39,50
	60		22,60
	120		99,72
MAR $_{OLA}$	60	7,60	99,99

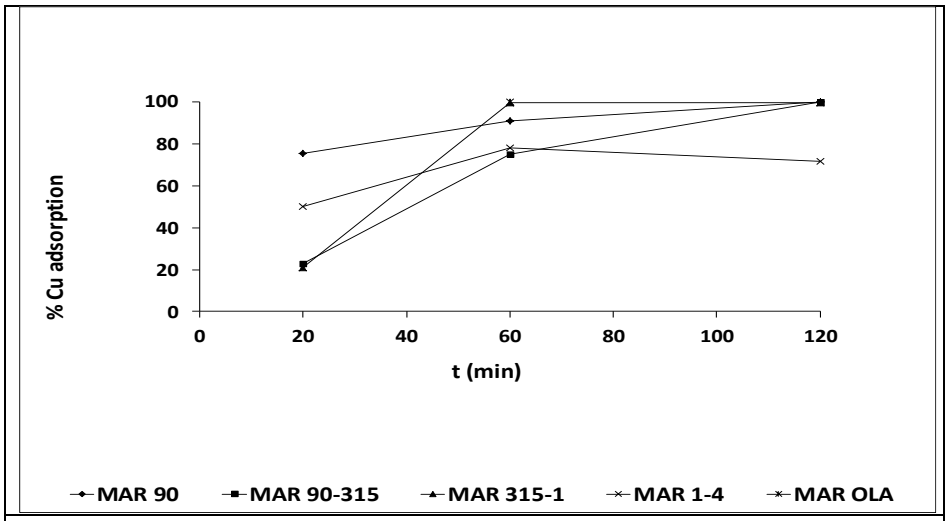


Διάγραμμα 3.80: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Το ποσοστό προσρόφησης στα 100 mg/L κυμαίνεται υψηλά για όλα τα κλάσματα εκτός από το κλάσμα -4mm+1mm το οποίο παρουσιάζει την ανώτερη τιμή του στο χρόνο των 2 h. Γίνετια φανερό, πως η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του ασβεστολιθικού μαρμάρου διαλυτοποιείται γρηγορότερα, με αποτέλεσμα η ιονεναλλαγή ιόντων Ca-Cu να παίζει καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση. Από την άλλη, η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων στα χονδρόκοκκα κλάσματα αυξάνει τη διαλυτοποίηση της επιφάνειας και την περαιτέρω ιοντοεναλλαγή, η οποία συμβαίνει με πιο αργούς ρυθμούς. Το γεγονός αυτό, δικαιολογεί την ελαφριά μείωση του κλάσματος -4mm+1mm μέχρι τη 1 h.

Πίνακας 3.111: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	6,69	75,48
	60		90,88
	120		99,76
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	6,39	22,70
	60		75,06
	120		99,83
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	6,66	20,88
	60		99,71
	120		99,50
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,06	50,22
	60		78,16
	120		71,48
MAR $_{OLA}$	60	7,00	99,95



Διάγραμμα 3.81: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

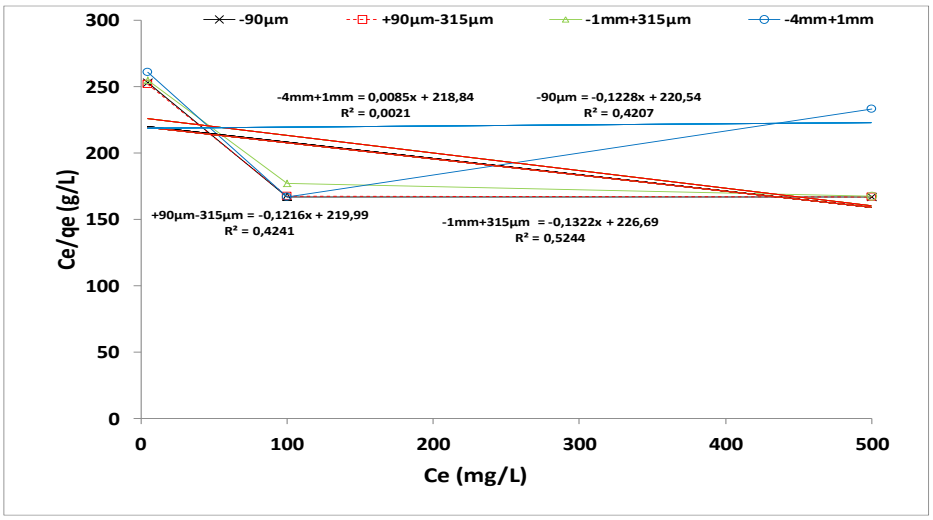
Στα 500 mgL/L, η κατακράτηση του μετάλλου είναι αποδεκτή για όλα τα κλάσματα για τη 1 h, με μικρές διαφορές στα ποσοστά προσρόφησης φτάνοντας >99%. Και εδώ, όπως και στην περίπτωση των 100 mg/L, φαίνεται η ανάγκη για μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αν η απαίτηση είναι ο μικρός χρόνος.

Στον πίνακα 3.112, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου ως προς τον Cu όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Όπως φαίνεται η προσροφητική ικανότητα των κλασμάτων διαφοροποιείται με τον χρόνο.

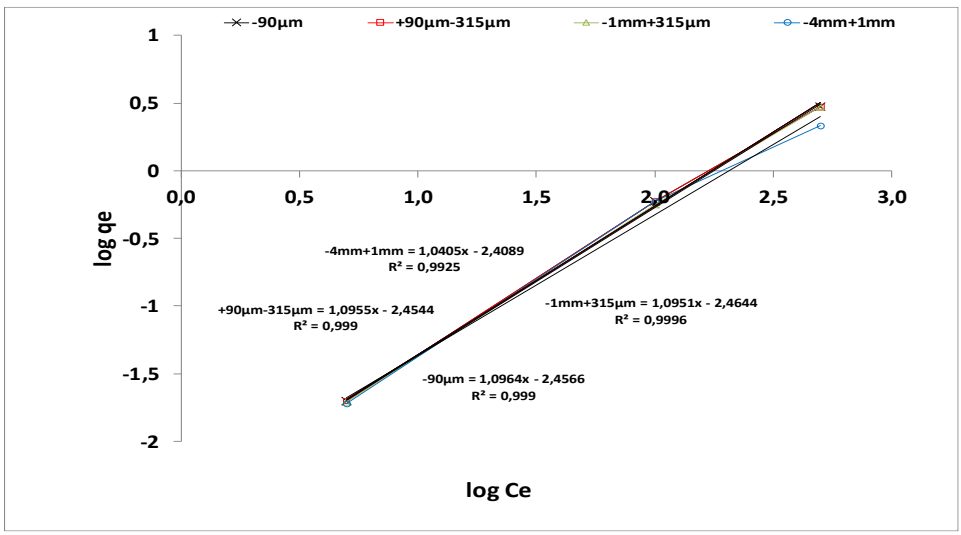
Πίνακας 3.112: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cu

Κλάσματα Ασβεστολιθικού Μαρμάρου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-90μm	2,99 (120 min)
-315μm +90μm	3,00 (120 min)
-1mm+315μm	2,99 (60 min)
-4mm+1mm	2,35 (60 min)

•Ισόθερμες ρόφησης Cu



Διάγραμμα 3.82: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.83: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.113 & 3.114, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.82 και 3.83, της

προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.

Πίνακας 3.113: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	-8,143	-8,224	-7,564	$1,176*10^{2}$
b (L/mg)	$3,854*10^{-5}$	$-5,528*10^{-4}$	$-5,832*10^{-4}$	$3,884*10^{-5}$
R^2	0,4207	0,4241	0,5244	0,0021
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,98	1,38	1,41	0,98

Πίνακας 3.114: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,912	0,913	0,913	0,961
K_F	0,003	0,004	0,003	0,004
R^2	0,9990	0,9990	0,9996	0,9925
1/n	1,0964	1,0955	1,0951	1,0405

Από τους πίνακες των ισοθέρμων φαίνεται ότι ακολουθείται η Freundlich για όλα τα κλάσματα εφόσον το $R^2<1$. Ο συντελεστής n τείνει στο 1 δηλώνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•**Εκπλυσιμότητα**

Πίνακας 3.115: Εκπλυσιμότητα Cu για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	**Εκπλυσιμότητα Cu (mg/g)**		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		MAR		
-90μm	20	0,01	0,01	0,00
	60	0,00	0,00	0,01
	120	0,01	0,01	0,00
-315μm+90μm	20	0,00	0,02	0,00
	60	0,00	0,01	0,03
	120	0,00	0,02	0,00
-1mm+315μm	20	0,00	0,01	0,01
	60	0,00	0,01	0,01
	120	0,00	0,01	0,00
-4mm+1mm	20	0,01	0,01	0,04
	60	0,00	0,01	0,01
	120	0,01	0,00	0,00
OLA	60	0,00	0,00	0,04

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 12457-2 το οποίο περιγράφεται στη σελ.:168, η εκπλυσιμότητα βρέθηκε πολύ χαμηλή και δεν ξεπερνάει το 0,2%.

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χαλκού

Το % προσρόφησης του Cu στο ασβεστολιθικό μάρμαρο, εμφανίζεται αυξημένο στα κλάσματα <1mm στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Το ποσοστό προσρόφησης στα 100 mg/L κυμαίνεται υψηλά όπως και στα 5 mg/L για όλα τα κλάσματα εκτός από το κλάσμα -4mm+1mm το οποίο αυξάνεται αρκετά μετά τη 1 h. Στα 500 mgL/L, η κατακράτηση του μετάλλου για όλα τα κλάσματα αυξάνεται μετά τη 1h με μικρές διαφορές στα ποσοστά προσρόφησης φτάνοντας >99%, εκτός από τη περίπτωση του κλάσματος -4mm+1mm το οποίο μειώνεται ελαφρώς.

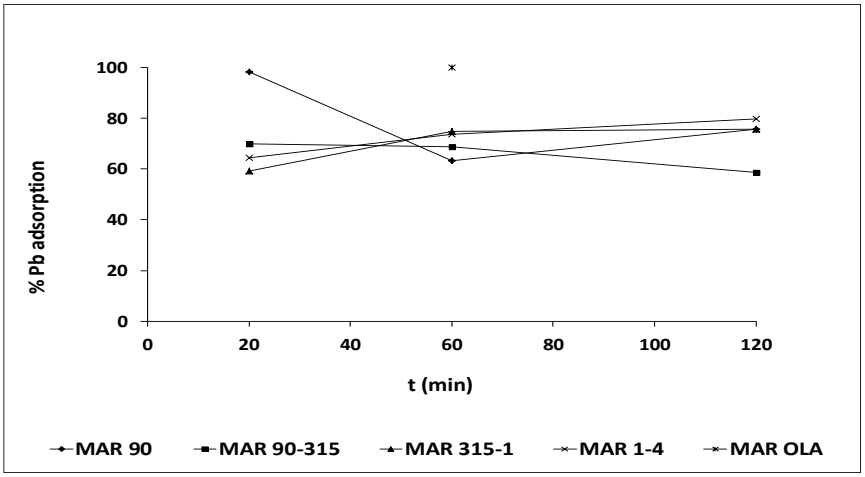
Γίνεται φανερό πως η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του ασβεστολιθικού μαρμάρου διαλυτοποιείται γρηγορότερα με αποτέλεσμα η ιονεναλλαγή ιόντων Ca-Cu να παίζει καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση ευνοώντας τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων.

Προσρόφηση Pb^{2+}

Στους πίνακες 3.116-3.118, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης σε ασβεστολιθικό μάρμαρο για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.116: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,99	98,36
	60		63,14
	120		75,66
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	8,02	69,94
	60		68,68
	120		58,48
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	8,06	59,16
	60		74,96
	120		75,80
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	7,90	64,26
	60		73,60
	120		79,70
MAR $_{OLA}$	60	8,01	100,00



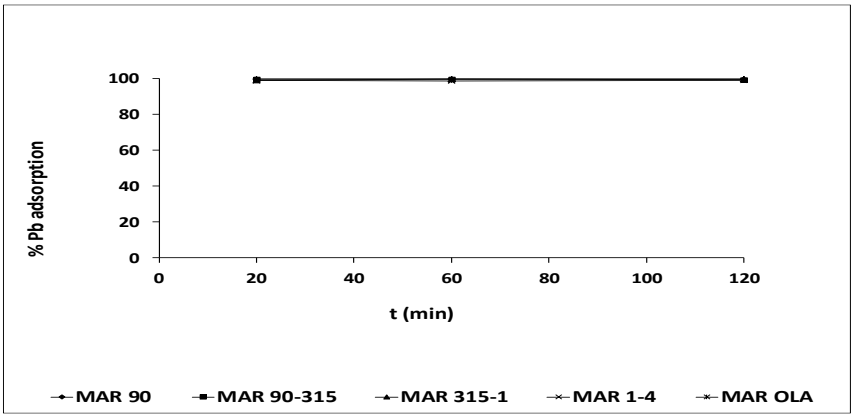
Διάγραμμα 3.84: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 5 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Όπως γίνεται εμφανές από τα αποτελέσματα, η προσρόφηση του Pb βασίζεται αποκλειστικά στην ειδική επιφάνεια του υλικού γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα καλύτερα αποτελέσματα της κοκκομετρίας<90μm. Η προσρόφηση δείχνει να είναι ανεξάρτητη από το χρόνο, και κυμαίνεται γενικά μεταξύ 60-80%.
Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια οδηγεί περαιτέρω και σε γρήγορη διαλυτοποίηση η οποία και δικαιολογεί την μείωση του λεπτόκοκκου.

Πίνακας 3.117: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,71	99,55
	60		99,64
	120		99,65
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	7,66	99,54
	60		99,58
	120		99,30
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,52	98,85
	60		99,51
	120		99,66
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	7,34	98,78
	60		98,68
	120		98,90
MAR $_{OLA}$	60	7,55	98,99

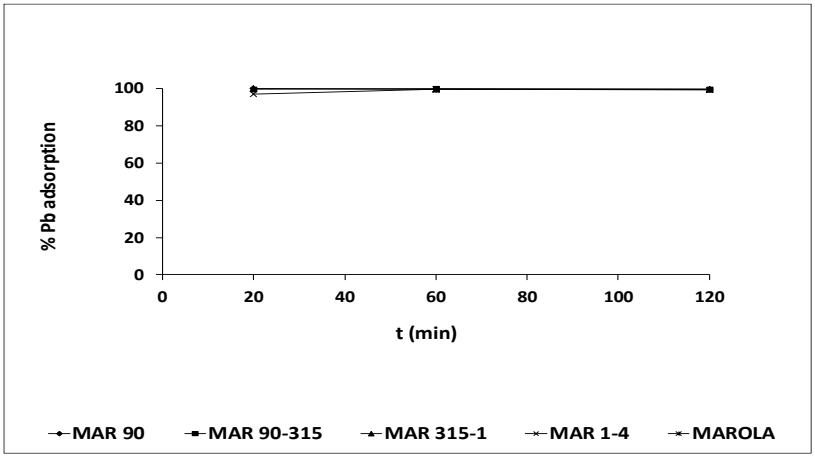
Από το διάγραμμα 3.85, στα 100 mg/L η προσρόφηση λειτουργεί στο 100% σχεδόν ανεξαρτήτου χρόνου και κοκκομετρίας.



Διάγραμμα 3.85: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 100 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Πίνακας 3.118: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-90μm}$	20	7,44	99,78
	60		99,67
	120		99,58
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	7,32	99,68
	60		99,76
	120		99,46
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,29	99,76
	60		99,70
	120		99,62
MAR $_{-4mm+1mm}$	20	6,93	97,04
	60		99,42
	120		99,10
MAR $_{OLA}$	60	7,30	99,68

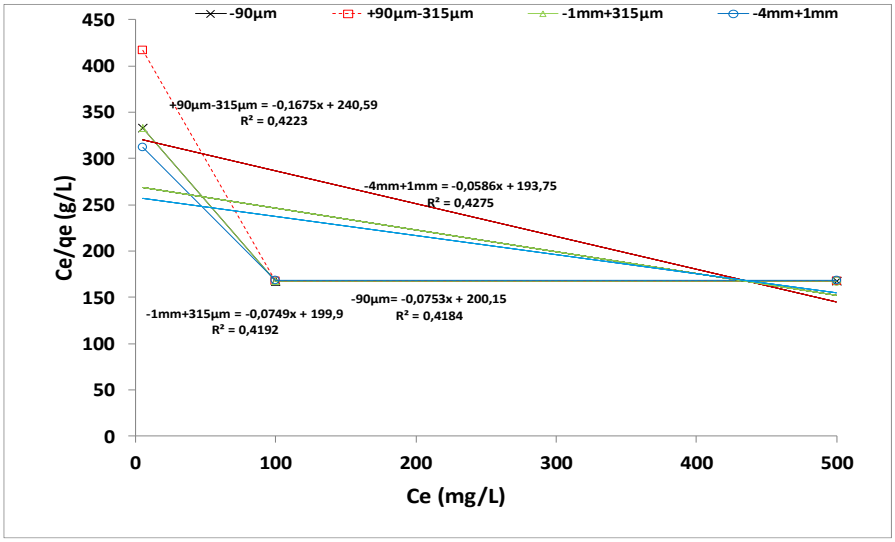


Διάγραμμα 3.86: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} 500 mg/L με τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου

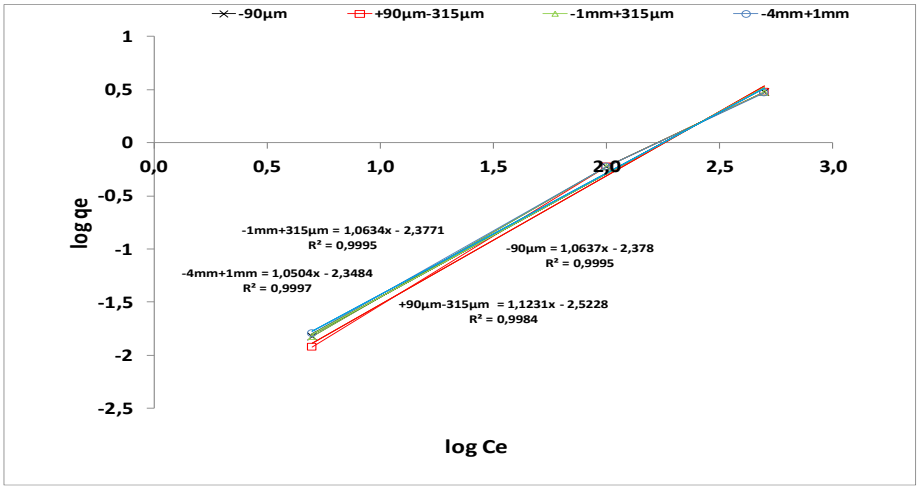
Ομοίως στα 500 mg/L όπως και στα 100 mg/L, η προσρόφηση λειτουργεί στο 100% σχεδόν ανεξαρτήτου χρόνου και κοκκομετρίας. Η προσροφητική ικανότητα q των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου ως προς τον Pb όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης, βρέθηκε 2,99-3,00 mg/g για όλα τα κλάσματα ανεξαρτήτου χρόνου.

•Ισόθερμες ρόφησης Pb

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.119 & 3.120, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.87 και 3.88, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.87: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.88: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Πίνακας 3.119: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Langmuir				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
q_{max} (mg/g)	$-1,328*10^{+1}$	-5,970	$-1,335*10^{+1}$	$-1,706*10^{+1}$
b (L/mg)	$-3,762*10^{-4}$	$-6,962*10^{-4}$	$-3,747*10^{-4}$	$-3,025*10^{-4}$
R^2	0,4184	0,4223	0,4192	0,4275
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,23	1,53	1,23	1,18

Πίνακας 3.120: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

Freundlich				
Σταθερά	**-90μm**	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**	**-4mm+1mm**
n	0,940	0,890	0,940	0,952
K_F	0,004	0,003	0,004	0,004
R^2	0,9995	0,9984	0,9995	0,9997
1/n	1,0637	1,1231	1,0634	1,0504

Από τους πίνακες των ισοθέρμων φαίνεται ότι ακολουθείται η Freundlich για όλα τα κλάσματα εφόσον το $R^2<1$. Ο συντελεστής n τείνει στο 1 δηλώνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•**Εκπλυσιμότητα**

Το πρότυπο EN 12457-2 ακολουθήθηκε για την εκπλυσιμότητα των υλικών και η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168. Από τον πίνακα 3.121 η εκπλυσιμότητα είναι χαμηλή χωρίς να ξεπερνάει το 0,5%.

Πίνακας 3.121: Εκπλυσιμότητα Pb για όλα τα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Pb (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		MAR		
-90μm	20	0,01	0,09	0,06
	60	<0,01	0,05	0,04
	120	<0,01	0,09	0,05
-315μm+90μm	20	0,02	0,07	0,04
	60	0,03	0,09	0,03
	120	0,01	0,06	0,04
-1mm+315μm	20	<0,01	0,06	0,08
	60	<0,01	0,05	0,06
	120	<0,01	0,04	0,14
-4mm+1mm	20	<0,01	0,05	0,06
	60	<0,01	0,08	0,07
	120	<0,01	0,05	0,10
OLA	60	<0,01	0,01	0,06

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του μολύβδου

Ο Pb στις μικρές συγκεντρώσεις εμφανίζει μια γρήγορη προσρόφηση ανάλογα με την ειδική επιφάνεια του ασβεστολιθικού μαρμάρου κυρίως δε στη χαμηλή κοκκομετρία, ενώ ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα και για το κλάσμα -4mm+1mm το οποίο προσροφά μεγαλύτερο ποσοστό μετά τη 1 h. Είναι γεγονός ότι η ρόφηση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη διαλυτοποίηση (απεμπλοκή-Ca) με την αύξηση του pH. Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια οδηγεί σε γρηγορότερη διαλυτοποίηση. Η επικάθησή η οποία συνδέεται με την πυρήνωση/κρυσταλλική ανάπτυξη κερουσίτη και υδροκερουσίτη, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του [Pbaq] στο υδατικό διάλυμα.

Ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα για το χονδρόκοκκο κλάσμα, όπου η απαίτηση για περισσότερο χρόνο είναι εμφανής. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, το ποσοστό προσρόφησης αυξάνεται φτάνοντας το 99% ανεξαρτήτου κοκκομετρίας και χρόνου.

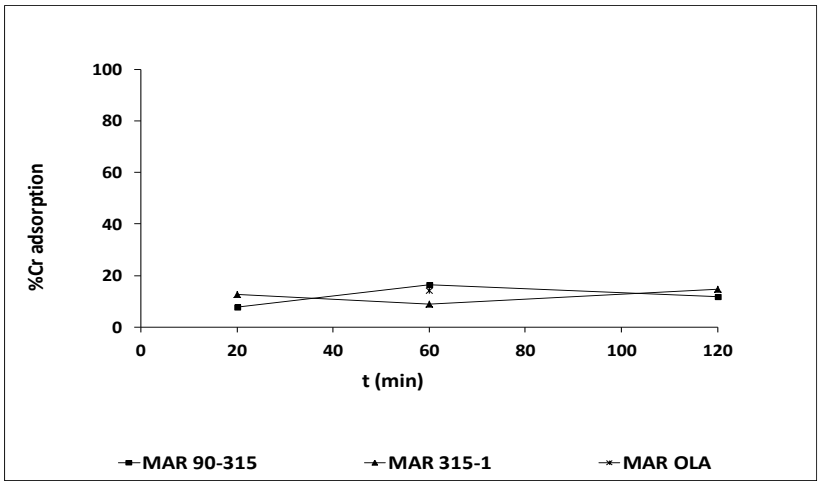
Η Freundlich εμφανίζεται γραμμική για όλα τα κλάσματα υποδηλώνοντας ότι ο Pb όσο αφορά τη διαδικασία της ρόφησης δεν αλλάζει θεμελιωδώς κατά τη διακύμανση της συγκέντρωσης για Pb<$4x10^{-6}$ M. Αρχική γρήγορη ρόφηση στις περιοχές ατέλειας της επιφάνειας είναι μια πιθανότητα.

Προσρόφηση Cr

Στους πίνακες 3.122-3.124, δίδονται οι τιμές της % προσρόφησης στο ασβεστολιθικό μάρμαρο για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου καθώς και η προσροφητικότητα (mg/g υλικού). Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά λόγω της χαμηλής προσρόφησης που έδειξε για όλες τις κοκκομετρίες από προηγούμενα πειράματα.

Πίνακας 3.122: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (5 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
$MAR_{-315μm+90μm}$	20	8,07	7,82
	60		16,32
	120		11,88
$MAR_{-1mm+315μm}$	20	7,67	12,54
	60		8,84
	120		14,64
MAR_{OLA}	60	8,00	14,02

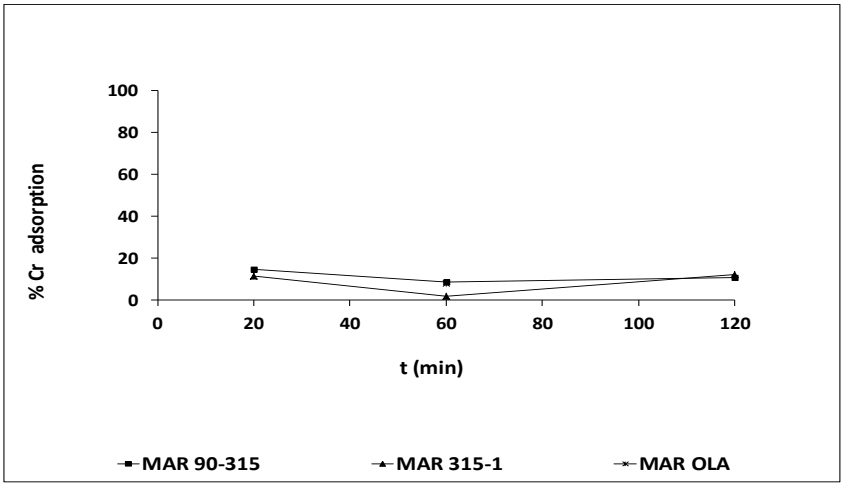


Διάγραμμα 3.89: % Προσρόφηση ιόντων Cr 5 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Από το διάγραμμα 3.89 η προσρόφηση συνεχίζεται και μετά τη 1 h με την κοκκομετρία -1mm+315μm να προσροφά σχετικά περισσότερο.

Πίνακας 3.123: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (100 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ.\ διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	7,83	14,83
	60		8,58
	120		10,68
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,93	11,55
	60		1,98
	120		12,10
MAR $_{OLA}$	60	7,70	8,10

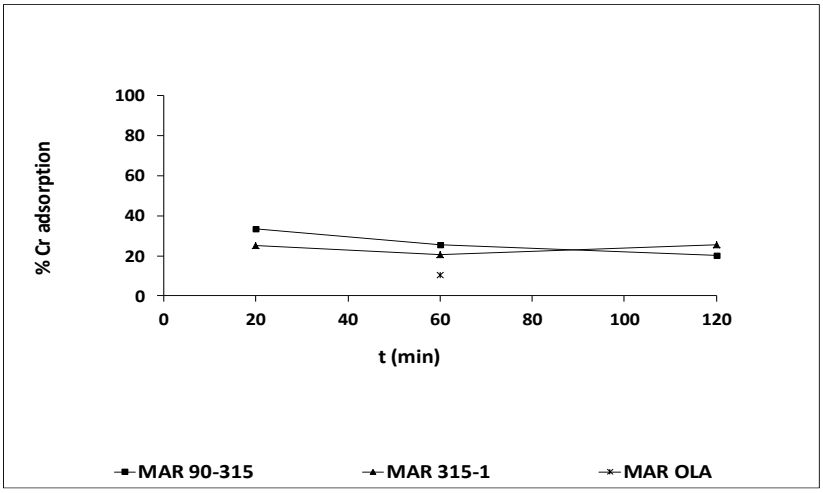


Διάγραμμα 3.90: % Προσρόφηση ιόντων Cr 100 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 100 mg/L, δεν παρατηρείται ικανοποιητική τιμή προσρόφησης η οποία και δεν μεταβάλλεται (<5%) σε συνάρτηση με το χρόνο.

Πίνακας 3.124: Προσρόφηση Cr από μονομεταλλικό διάλυμα (500 mg/L) στα κλάσματα ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
MAR $_{-315μm+90μm}$	20	7,67	33,48
	60		25,52
	120		20,28
MAR $_{-1mm+315μm}$	20	7,53	25,02
	60		20,64
	120		25,58
MAR $_{OLA}$	60	7,60	10,32



Διάγραμμα 3.91: % Προσρόφηση ιόντων Cr 500 mg/L με τα κλάσματα: -315μm+90μm, -1mm+315μm, OLA του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Ομοίως στα 500 mg/L, όπως και στις προηγούμενες συγκεντρώσεις η κοκκομετρία -1mm+315μm συμπεριφέρεται καλύτερα σε μεγαλύτερο χρόνο ανάδευσης αλλά με πολύ μικρές τιμές προσρόφησης.

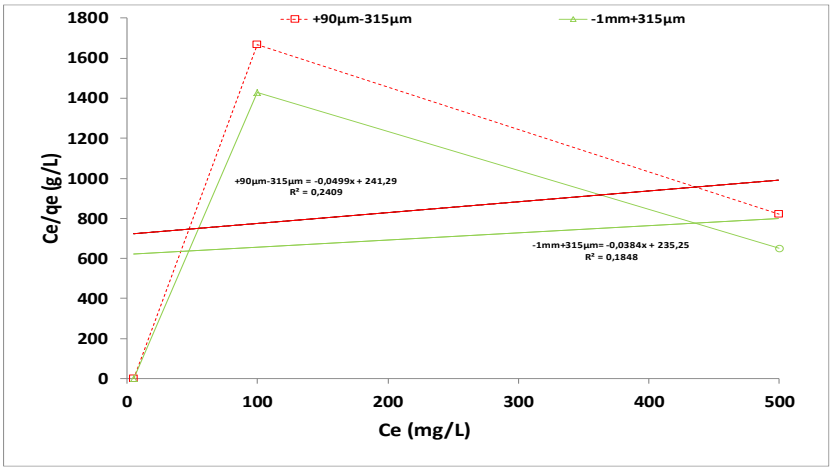
Στον πίνακα 3.125, δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) των συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου ως προς το Cr, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης. Η προσροφητική ικανότητα των κλασμάτων διαφοροποιείται ως προς τον χρόνο. Συγκεκριμένα τα 20 min εμφανίζονται ως ιδανικός χρόνος για το κλάσμα -315μm+90μm.

Πίνακας 3.125: Προσροφητική ικανότητα q των κλασμάτων: -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου στο μονομεταλλικό διάλυμα Cr

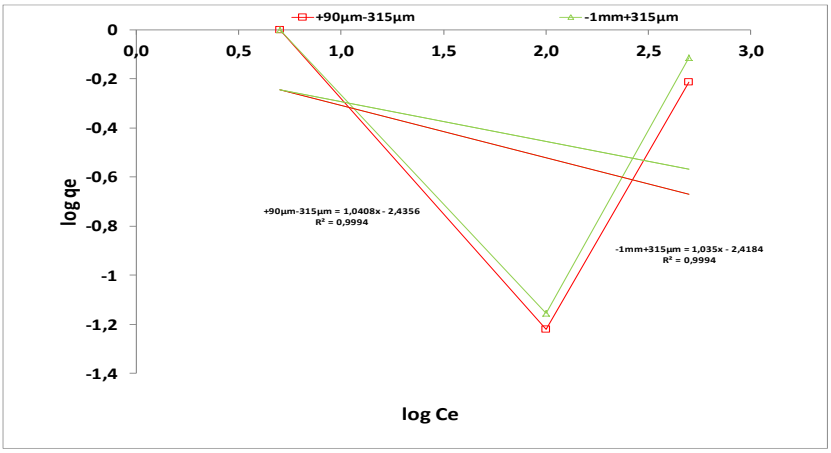
Κλάσματα Ασβεστολιθικού Μαρμάρου	Προσροφητική ικανότητα q mg/g υλικού
-315μm +90μm	1,00 (20 min)
-1mm+315μm	0,77 (120 min)

•Ισόθερμες ρόφησης Cr

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.126 & 3.127, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.92 και 3.93, της προσροφητικής ικανότητας qe (mg μεταλλοϊόντος ανά g ροφητή), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μετάλλου Ce (mg/L) σε συνθήκες ισορροπίας.



Διάγραμμα 3.92: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα με τα κλάσματα: -315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.93: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα με τα κλάσματα:-315μm+90μm & -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου

Πίνακας 3.126: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα : -315μm+90μm &-1mm+315μm ασβεστολιθικού μαρμάρου

Langmuir		
Σταθερά	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	-8,224	-7,564
b (L/mg)	-5,528 10^{-04}	-5,832 10^{-04}
R^2	0,4241	0,5244
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,38	1,41

Πίνακας 3.127: Σταθερές ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cr στα κλάσματα : -315μm+90μm &-1mm+315μm ασβεστολιθικού μαρμάρου

Freundlich		
Σταθερά	**+90μm-315μm**	**-1mm+315μm**
n	0,913	0,913
K_F	0,004	0,003
R^2	0,9990	0,9996
1/n	1,0955	1,0951

Από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 των παραπάνω πινάκων παρατηρείται ότι ακολουθείται η ισόθερμος Freundlich, ο συντελεστής n~1 δηλώνει τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•Εκπλυσιμότητα

Το πρότυπο EN 12457-2 του οποίου η διαδικασία περιγράφεται στη σελ.:168, εφαρμόσθηκε στα υλικά για τη μέτρηση της εκπλυσμότητας και από τον πίνακα 3.128, φαίνεται ότι η εκπλυσιμότητα είναι πολύ χαμηλή και δεν ξεπερνάει το 0,65% στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Στη συγκέντρωση των 5 mg/L, η εκπλυσιμότητα εμφανίστηκε κάτω από το όριο μέτρησης του οργάνου.

Πίνακας 3.128: Εκπλυσιμότητα Cr για τα κλάσματα: -315μm+90μm &-1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	Εκπλυσιμότητα Cr (mg/g)		
		5 mg/L	**100 mg/L**	**500 mg/L**
		MAR		
-315μm+90μm	20	<0,01	0,00	<0,01
	60	<0,01	0,00	0,02
	120	<0,01	0,01	0,02
-1mm+315μm	20	<0,01	0,00	<0,01
	60	<0,01	0,01	0,05
	120	<0,01	0,00	0,10
OLA	60	<0,01	0,00	0,49

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χρωμίου

Η προσρόφηση του Cr ανεξαρτήτως κοκκομετρίας είναι πολύ χαμηλή. Συγκεκριμένα η κοκκομετρία που παρουσιάζει σχετικά την καλύτερη προσροφητική συμπεριφορά είναι η -1mm+135μm στις 2 h. Παρατηρείται μια γρήγορη ρόφηση σε μικρότερο χρόνο στην κοκκομετρία με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (-315μm+90μm), ενώ

σε μεγαλύτερο χρόνο η ανάγκη ρόφησης για πιο ενεργές περιοχές της επιφάνειας είναι εμφανής.

3.4.4 Δολομιτικό μάρμαρο

Η χρήση του δολομιτικού μαρμάρου ως προσροφητικού μέσου δεν απέχει από αυτή του δολομίτη. Ο μηχανισμός της προσρόφησης συμβαίνει ταυτόχρονα με τη διαλυτοποίηση της επιφάνειας του στερεού και γίνεται στη διεπιφάνεια ορυκτού–υδατικού διαλύματος. Η επικάθησή/συνεπικάθησή, συνοδεύεται με ετερογενή πυρήνωση/κρυσταλλική ανάπτυξη, οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικού μετάλλου και υδρόξυανθρακών φάσεων, οι οποίες αναπτύσσονται ή εναποτίθενται στην επιφάνεια του κρυστάλλου ή ακόμη με ιοντοεναλλαγή.

Επίσης, φαίνεται να ακολουθεί την κινητική που παρατηρείται στην προσρόφηση μετάλλων στην επιφάνεια ασβεστίτη, δηλαδή ένα ταχύ στάδιο προσρόφησης που γενικά αποδίδεται στην αντίδραση προσρόφησης και ένα βραδύ στάδιο σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, που συνήθως αντιστοιχεί στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση και κατακρήμνιση [2.217, 2.130].

Σύμφωνα με τους A. Godelitsas et al., [2.72]; η επιφάνεια ενός τυπικού δολομιτικού μαρμάρου (Θάσος), έδειξε σημαντική απομάκρυνση στο U από το υδατικό μέσο, κυρίως λόγω της επιφανειακής επικάθησής του άμορφου UO_2^- δημιουργώντας μια σχετικά λεπτή επίστρωση μεγέθους μικρόμετρου στο ανθρακικό υπόστρωμα. Η αντίδραση με το Th οδήγησε στον σχηματισμό ενός άμορφου στρώματος Th-υδροξειδίου, παραπλήσιου λεπτού επιστρώματος σε σημαντικά χαμηλότερη στοιχειακή ατομική αναλογία, [2.72].

Για τη πειραματική διαδικασία με το δολομιτικό μάρμαρο, επιλέχθηκε η μελέτη της συμπεριφοράς του κοκκομετρικού κλάσματος -1mm+315μm σε αλληλεπίδραση με τα υδατικά διαλύματα ιόντων βαρέων μετάλλων, λόγω της καλύτερης προσροφητικής ικανότητας που έδειξε το κλάσμα σε σειρά πειραμάτων που προηγήθηκαν. Το δείγμα του δολομιτικού μαρμάρου που χρησιμοποιήθηκε, συλλέχθηκε επιφανειακά από την περιοχή Βώλακας της Δράμας. Κονιοποιήθηκε σε μύλο (LM2 Laboratory Pulverizing Mill) και ο διαχωρισμός στο συγκεκριμένο κλάσμα πραγματοποιήθηκε με κόσκινα RETSCH. Εν συνεχεία μελετήθηκε η προσροφητική του ικανότητα στη 1 h (60 min).

Για περαιτέρω εξήγηση του μηχανισμού προσρόφησης πραγματοποιήθηκε η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (C.E.C.) σύμφωνα με τον E.P.A. 9081. Τέλος, εφαρμόσθηκαν τα τέστ εκπλυσιμότητας, ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2 [3.32], ώστε να αξιολογηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού.

<u>Προσρόφηση από μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες</u>

Η διαδικασία της προσρόφησης και ο υπολογισμός της προσροφητικής ικανότητας q του κλάσματος -1mm+315μm από το μονομεταλλικά διαλύματα των δισθενών ιόντων Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} και Pb^{2+} σε ασυνεχείς συνθήκες (batch process) στις συγκεντρώσεις: 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L, ακολουθείται ίδια όπως και στον ασβεστόλιθο, στον δολομίτη και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο και περιγράφεται στις σελ.:160-161. Λαμβάνοντας υπόψη, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση στα αποτελέσματα για το κλάσμα –4mm+1mm σε σχέση με άλλα

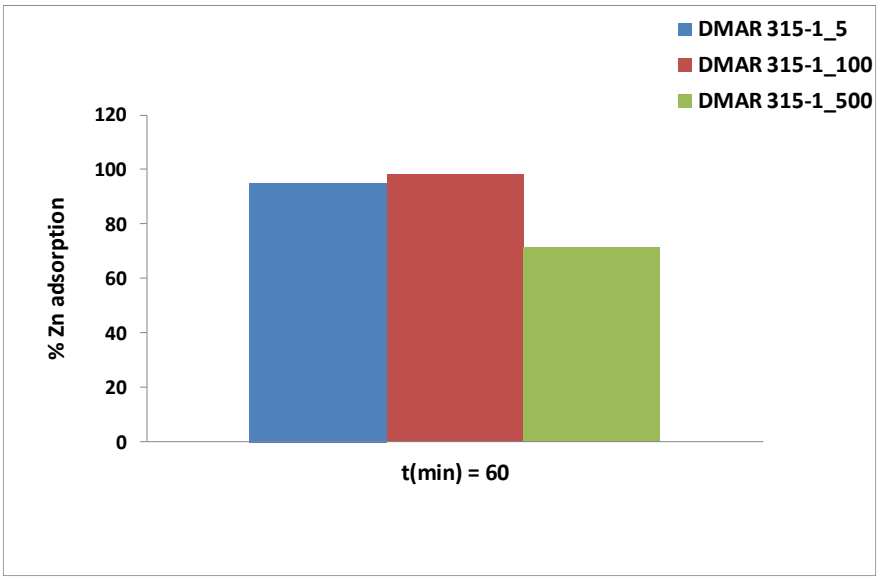
κλάσματα, καθώς και το γεγονός ότι η απόδοση των άλλων πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων δεν θεωρείται σημαντικά καλύτερη, γιαυτό το λόγο επιλέχθηκε η μελέτη μόνο του κλάσματος –1mm+315μm (Farmaki et al., Farmaki & Moutsatsou,) [3.8, 3.9]. Το λεπτόκοκκο δεν επιλέχθηκε καθότι: α) θεωρείται αναμενόμενη η πολύ καλή του ανταπόκριση και β) στόχος της μελέτης είναι να ερευνηθεί κατά πόσο το χονδρόκοκκο κλάσμα συμπεριφέρεται εξίσου καλά όσο το λεπτόκοκκο ώστε να αποφευχρθεί η περεταίρω λειοτρίβηση του υλικού.Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά στα 100 mg/L όπως και στη περίπτωση του δολομίτη.

Προσρόφηση Zn^{2+}

Στον πίνακα 3.129, δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου στη κοκκομετρία -1mm+315μm, καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.129: Προσρόφηση Zn^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DMAR $_{-1mm+315μm_5}$	60	8,20	95,22
DMAR $_{-1mm+315μm_100}$	60	8,91	98,05
DMAR $_{-1mm+315μm_500}$	60	6,80	71,40



Διάγραμμα 3.94: % Προσρόφηση ιόντων Zn^{2+} (5, 100, 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm +315μm)

Κατά την προσρόφηση στη 1 h, το κλάσμα -1mm +315μm του δολομιτικού μαρμάρου ανταποκρίνεται σε υψηλά ποσοστά κατακράτησης τα οποία μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης.

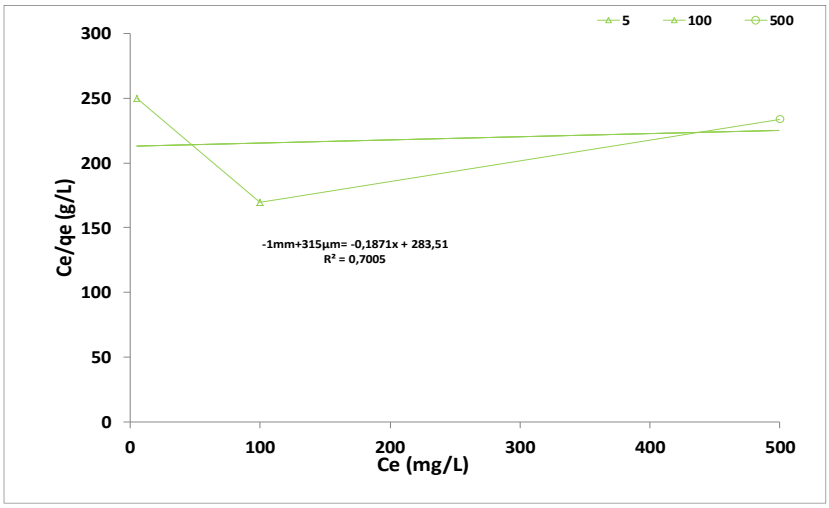
Από την τιμή της προσροφητικής ικανότητας q όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης είναι 2,14 mg/g στη συγκέντρωση των

500 mg/L, καθιστώντας εμφανή την απαίτηση για περισσότερο χρόνο παραμονής του υδατικού διαλύματος με την επιφάνεια.

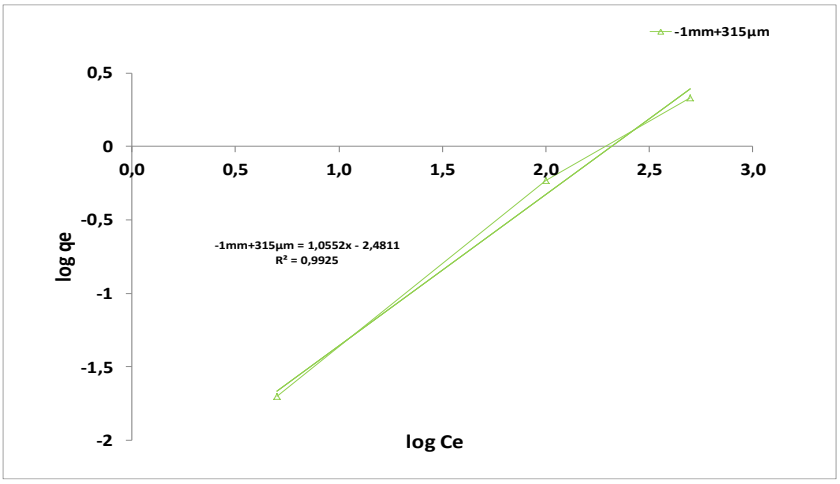
•Ισόθερμες ρόφησης Zn

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166.

Στους πίνακες 3.130 & 3.131, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.95 και 3.96.



Διάγραμμα 3.95: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.96: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Πίνακας 3.130: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Langmuir	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	-5,345
b (L/mg)	$-6,59910^{-4}$
R^2	0,7005
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,49

Πίνακας 3.131: Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Zn^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Freundlich	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
n	0,948
K_F	0,003
R^2	0,9925
1/n	1,0552

Από τους πίνακες 3.130 & 3.131, ο συντελεστής συσχέτισης R^2, εμφανίζεται (~1) δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich με τη παράμετρο n να τείνει στο 1 δείχνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•**Εκπλυσιμότητα**

Η εκπλυσιμότης του υλικού κατά EN 12457-2 η οποία και περιγράφεται στη σελ.:168, εμφανίζει πολύ χαμηλές τιμές (πίνακας 3.132) χωρίς να ξεπερνάει το 0,05% για όλες τις συγκεντρώσεις στη 1 h.

Πίνακας 3.132: Εκπλυσιμότητα Zn για το κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

	Εκπλυσιμότητα (mg/g)
DMAR $_{-1mm+315\mu m_5}$	0,00
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	0,01
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	0,01

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του ψευδαργύρου***

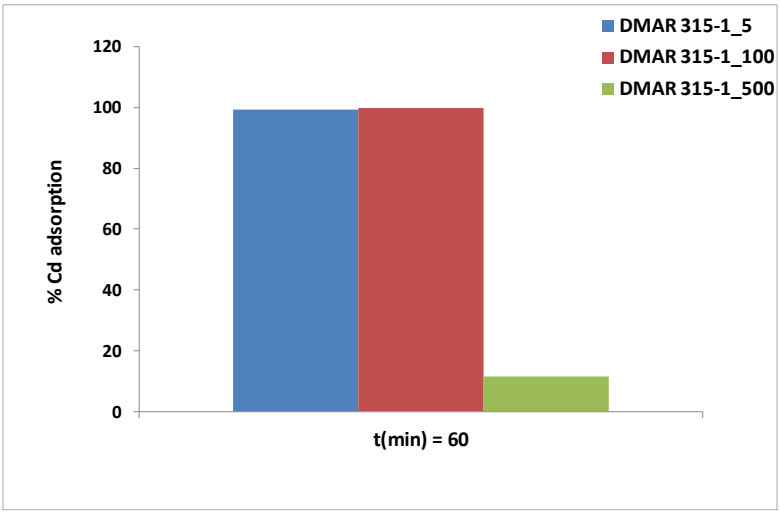
Η προσρόφηση του δολομιτικού μαρμάρου στο κλάσμα -1mm+315μm, εμφανίζει όμοια αποτελέσματα με αυτά του δολομίτη. Συγκεκριμένα στη χαμηλή συγκέντρωση η κατακράτηση του μετάλλου επιτεύχθηκε σε πολύ ικανοποιητικά ποσοστά (95%), στα 100 mg/L, επυτυγχάνεται ομοίως υψηλό ποσοστό προσρόφησης 98%. Με την αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται το ποσοστό της προσρόφησης και η απαίτηση για περισσότερο χρόνο ανάδευσης είναι εμφανής. Το % εκπλυσιμότητας εμφανίζεται σε πολύ χαμηλά ποσοστά.

Προσρόφηση Cd^{2+}

Στον πίνακα 3.133, δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου στη κοκκομετρία -1mm+315μm, καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.133: Προσρόφηση Cd^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DMAR $_{-1mm+315μm_5}$	60	7,70	99,28
DMAR $_{-1mm+315μm_100}$	60	8,30	99,82
DMAR $_{-1mm+315μm_500}$	60	6,90	11,50



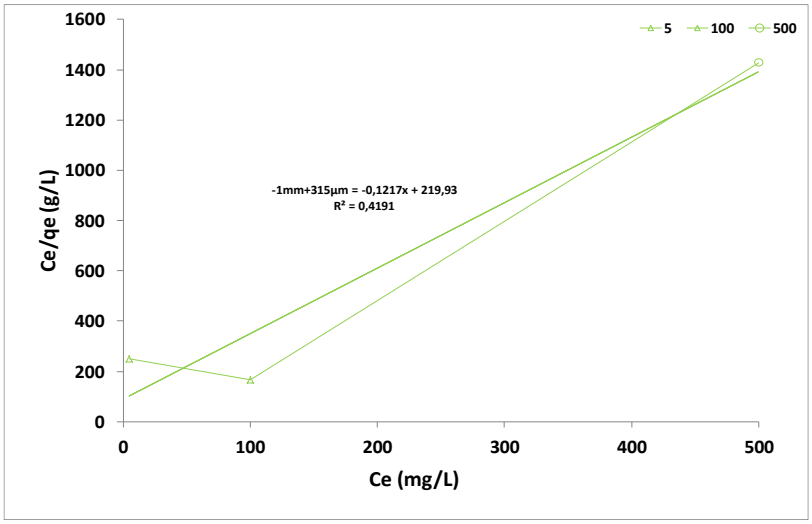
Διάγραμμα 3.97: % Προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} (5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm +315μm)

Το κάδμιο στη 1 h και σε συγκέντρωση 5 mg/L και 100 mg/L προσροφάται σε υψηλά ποσοστά (99%), όμως αυξανομένης της συγκέντρωσης σε 500 mg/L, παρατηρείται αρκετά χαμηλό ποσοστό κατακράτησης (<20%). Το χαμηλό ποσοστό αιτιολογεί μια αρχικά γρήγορη προσρόφηση του καδμίου, ενώ η περαιτέρω κατακράτηση ελέγχεται από αντίδραση στη διεπιφάνεια η οποία εξαρτάται από το pH του υδατικού διαλύματος.

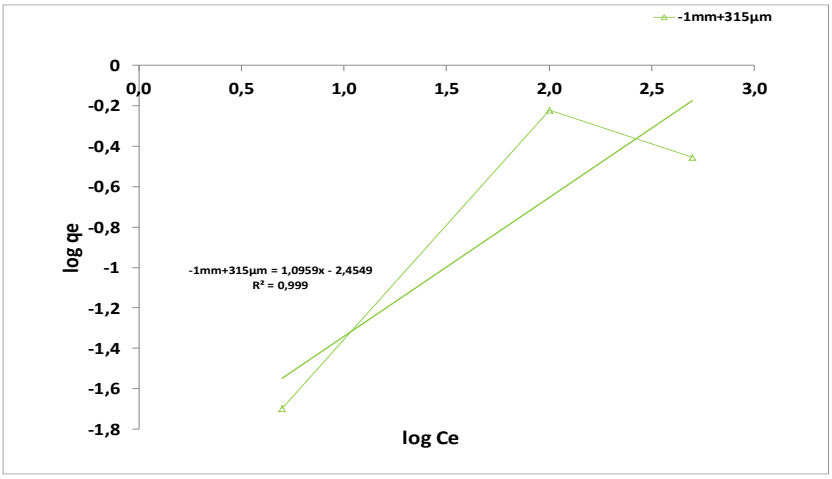
Η προσροφητική ικανότητα q όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης είναι 0,60 mg/g στη συγκέντρωση των 100 mg/L καθιστώντας εμφανή την απαίτηση για περισσότερο χρόνο στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

•Ισόθερμες ρόφησης Cd

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.134 & 3.135, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.98 και 3.99.



Διάγραμμα 3.98: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.99: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Πίνακας 3.134: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Langmuir	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	-8,217
b (L/mg)	$-5,534\ 10^{-4}$
R^2	0,4191
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,38

Πίνακας 3.135: Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Cd^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Freundlich	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
n	0,912
K_F	0,004
R^2	0,9990
1/n	1,0959

Από τους πίνακες 3.134 & 3.135, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 εμφανίζεται (~1) δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich με τη παράμετρο n να τείνει στο 1 δείχνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•**Εκπλυσιμότητα**

Το πρότυπο EN 12457-2 για την εκπλυσιμότητα (σελ.:168), δεν έδιξε τιμές > 0,5%.

Πίνακας 3.136: Εκπλυσιμότητα Cd για το κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

	Εκπλυσιμότητα (mg/g)
DMAR $_{-1mm+315\mu m_5}$	0,00
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	0,00
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	0,03

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του καδμίου***

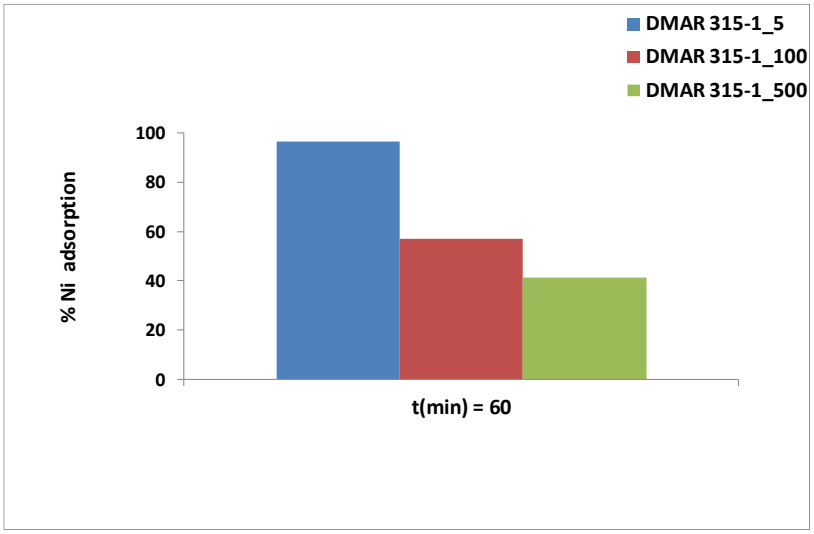
Η προσρόφηση του Cd από την επιφάνεια του δολομιτικού μαρμάρου επιτυγχάνεται σε πολύ ψηλά ποσοστά 99-100% για τις συγκεντρώσεις 5 mg/L και 100 mg/L. Με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρείται μείωση της κατακράτησης κατά 80%, το οποίο καθιστά τον ρυθμό προσρόφησης πιο αργό και η απαίτηση για μεγαλύτερο χρόνο είναι εμφανής.

Προσρόφηση Ni^{2+}

Στον πίνακα 3.137, δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου στη κοκκομετρία -1mm+315μm, καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.137: Προσρόφηση Ni^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	**$pH_{τελ.\ διαλύματος}$**	**% Προσρόφηση**
DMAR $_{-1mm*315\mu m_5}$	60	7,25	96,40
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	60	8,00	57,10
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	60	7,60	41,35



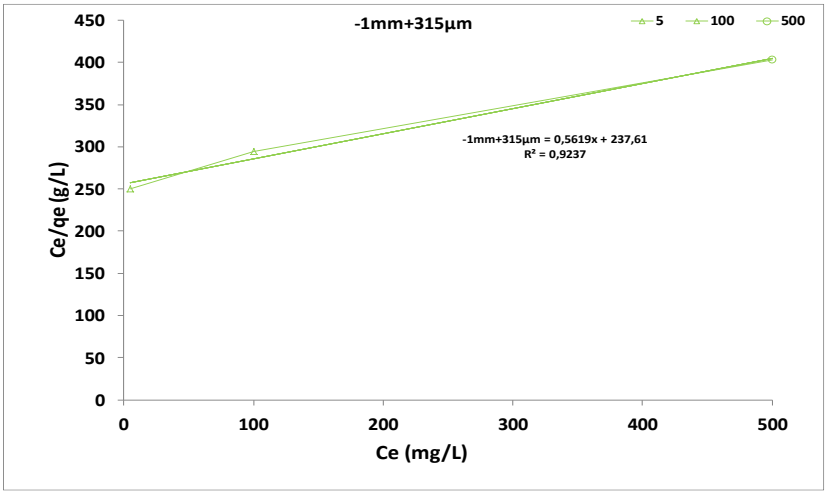
Διάγραμμα 3.100: % Προσρόφηση ιόντων Ni^{2+} (5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm +315μm)

Η προσρόφηση του Ni στο κλάσμα -1mm+315μm εμφανίζεται με αρκετά αυξημένο ποσοστό στη χαμηλή συγκέντρωση, λόγω της γρήγορης καταβυθισής του, ενώ αυτό μειώνεται στις μεταλύτερες συγκεντρώσεις (100 και 500 mg/L). Η απαίτηση για περισσότερο χρόνο στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι εμφανής, καθότι όπως και στο δολομίτη το Ni συνεργάζεται στο πλέγμα με πιο αργούς ρυθμούς.

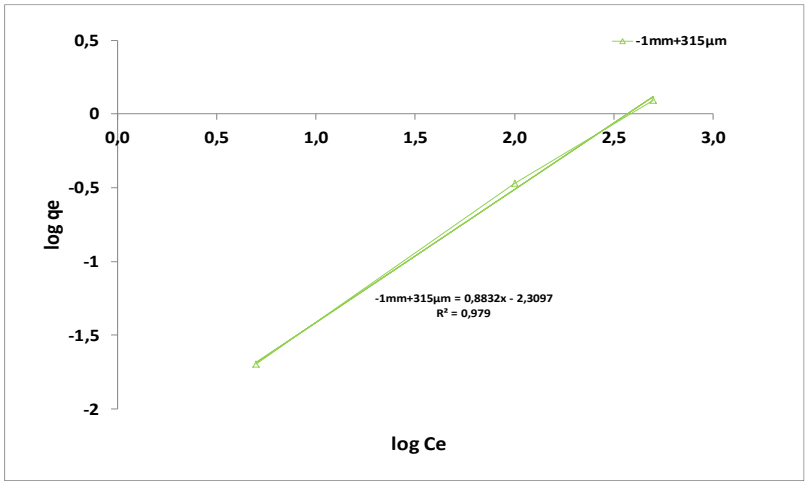
Η προσροφητική ικανότητα q του κλάσματος -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου ως προς το Ni, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης είναι 1,24 mg/g στα 500 mg/L.

•Ισόθερμες ρόφησης Ni

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.138 & 3.139, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.101 και 3.102.



Διάγραμμα 3.101: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.102: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Πίνακας 3.138: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα 1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Langmuir	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	1,780
b (L/mg)	2,365 10^{-3}
R^2	0,9237
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	0,46

Πίνακας 3.139: Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Ni^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Freundlich	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
n	1,132
K_F	0,005
R^2	0,9790
1/n	0,8832

Από τους πίνακες 3.138 & 3.139, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 εμφανίζεται (~1) δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich.

•Εκπλυσιμότητα

Πίνακας 3.140: Εκπλυσιμότητα Ni στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

	Εκπλυσιμότητα (mg/g)
DMAR $_{-1mm+315\mu m_5}$	0,00
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	0,00
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	0,07

Από τον πίνακα 3.140, η εκπλυσιμότητα κατά EN 12497-2 (σελ.:168) εμφανίζεται πολύ χαμηλά χωρίς να ξεπερνάει το 0,6%.

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του νικελίου

Από το διάγραμμα 3.100, γίνεται εμφανής η μεγαλύτερη προσρόφηση στη μικρότερη συγκέντρωση η οποία προσεγγίζει το 100%. Αντιθέτως στα 100 mg/L και 500 mg/L η προσρόφηση μειώνεται στο 57% και 41% αντίστοιχα.

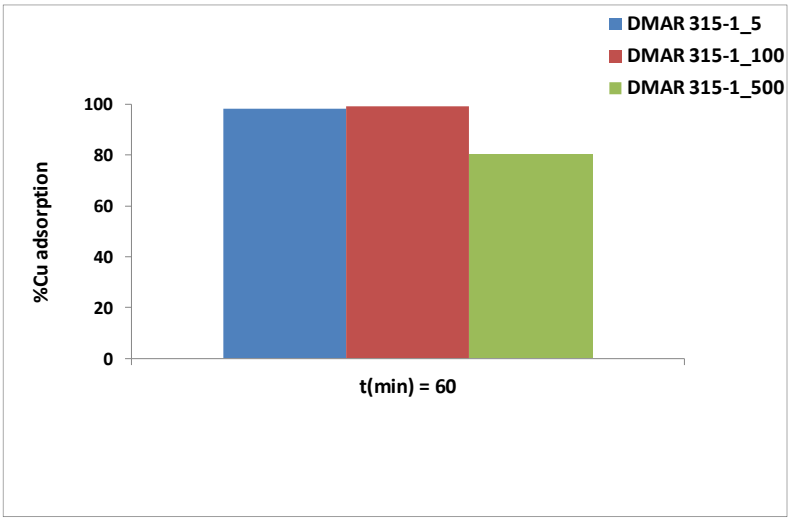
Η ανθρακική επιφάνεια προκαλεί γρήγορη καθίζηση του Ni^{2+} ως ενυδατωμένο σύμπλοκο, όπου η περαιτέρω συνεργασία στο πλέγμα συμβαίνει μέσω ανακρυστάλλωσης με πιο αργούς ρυθμούς.

Προσρόφηση Cu^{2+}

Στον πίνακα 3.141, δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου στη κοκκομετρία -1mm+315μm, καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.141: Προσρόφηση Cu^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	$pH_{τελ. διαλύματος}$	% Προσρόφηση
DMAR $_{-1mm\ +315μm\ _5}$	60	8,40	98,22
DMAR $_{-1mm\ +315μm\ _100}$	60	7,73	99,41
DMAR $_{-1mm\ +315μm\ _500}$	60	6,00	80,30

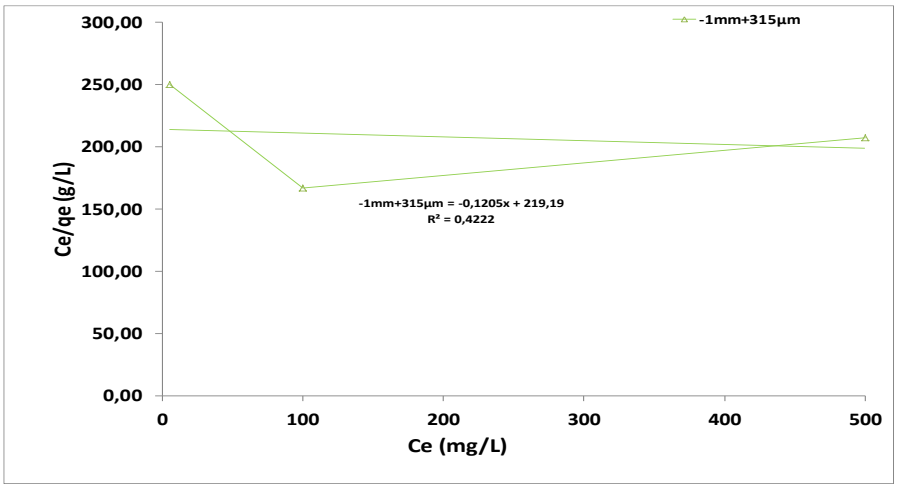


Διάγραμμα 3.103: % Προσρόφηση ιόντων Cu^{2+} (5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm +315μm)

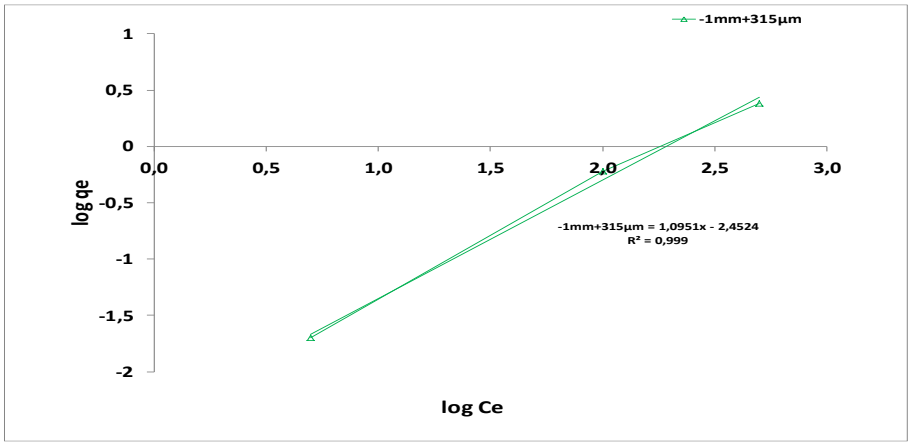
Ο Cu στην επιφάνεια του δολομιτικού μαρμάρου -1mm +315μm, προσροφάται σε πολύ υψηλά ποοσστά 80-99% σε όλες τις συγκεντρώσεις στη 1 h. Παρατηρείται όμοια συμπεριφορά όπως και στη περίπτωση του δολομίτη. Η προσροφητική ικανότητα q όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης είναι 2,41 mg/g.

•Ισόθερμες ρόφησης Cu

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.142 & 3.143, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.104 και 3.105.



Διάγραμμα 3.104: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.105: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Πίνακας 3.142: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Langmuir	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	-8,299
b (L/mg)	$-5,498\ 10^{-4}$
R^2	0,4222
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,38

Πίνακας 3.143: Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Cu^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Freundlich	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
n	0,913
K_F	0,004
R^2	0,9990
1/n	1,0951

Από τους πίνακες 3.142 & 3.143, ο συντελεστής συσχέτισης R^2, εμφανίζεται (~1) δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich με τη παράμετρο n να τείνει στο 1 δείχνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•**Εκπλυσιμότητα**

Από τον πίνακα 3.144 η εκπλυσιμότητα κατά EN 12497-2 (σελ.:168) εμφανίζεται πολύ χαμηλά χωρίς να ξεπερνάει τα 0,08%.

Πίνακας 3.144: Εκπλυσιμότητα Cu στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

	Εκπλυσιμότητα (mg/g)
DMAR $_{-1mm+315\mu m_5}$	0,02
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	0,01
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	0,00

✓***Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του χαλκού***

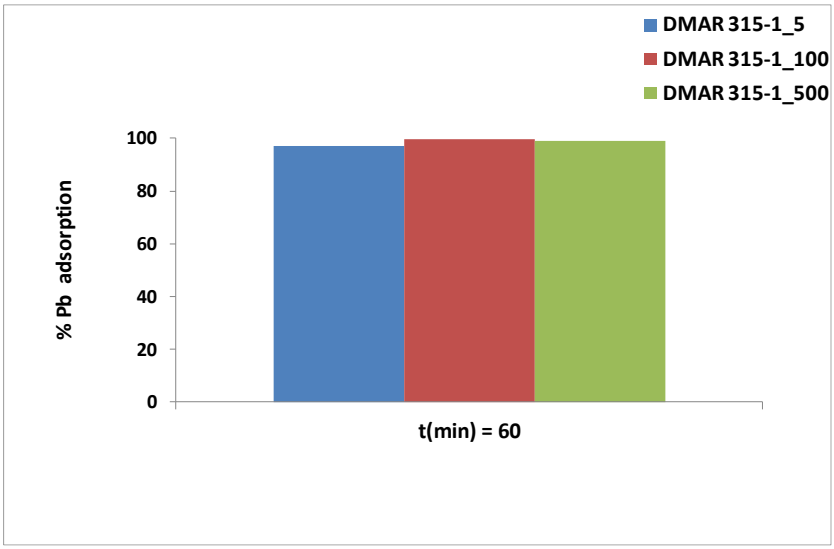
Η χαμηλή εκπλυσιμότητα και τα υψηλά ποσοστά προσρόφησης, μαρτυρούν συνεργασία στο πλέγμα του δολομιτικού μαρμάρου σε υψηλά ενεργειακά περιοχές της διεπιφάνειας ορυκτού-υδατικού διαλύματος (βαθμίδες, εσοχές, γωνιακές προεξοχές, κενά και συστάδες προσατόμων) με γρήγορη αφυδάτωση και δημιουργία συμπλόκων.

Προσρόφηση Pb^{2+}

Στον πίνακα 3.145, δίνονται οι τιμές της % προσρόφησης για τις συγκεντρώσεις των 5, 100 και 500 mg/L αντίστοιχα του μετάλλου στη κοκκομετρία -1mm+315μm, καθώς και η προσροφητικότητα q (mg/g υλικού).

Πίνακας 3.145: Προσρόφηση Pb^{2+} από μονομεταλλικά διαλύματα στο κλάσμα -1mm +315μm δολομιτικού μαρμάρου

	$T_{ανάδευσης}$ (min)	**$pH_{τελ.\ διαλύματος}$**	**% Προσρόφηση**
DMAR $_{-1mm*315\mu m_5}$	60	9,90	97,20
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	60	9,00	99,63
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	60	8,50	98,98



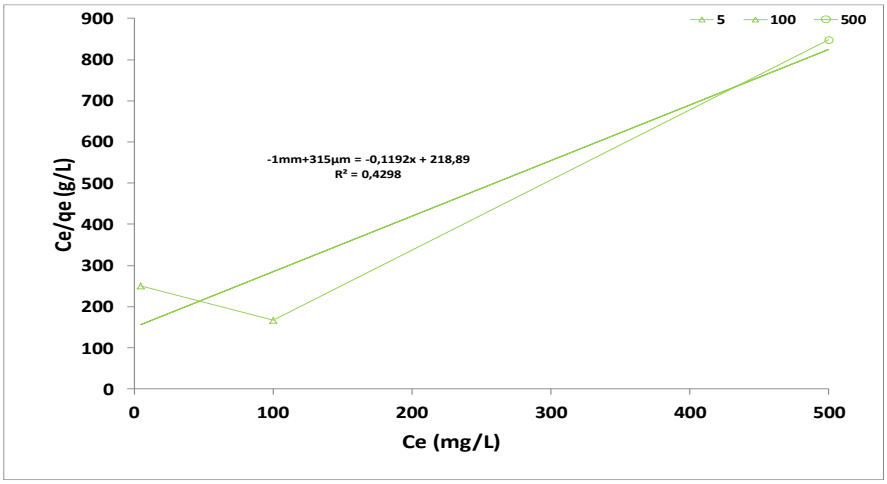
Διάγραμμα 3.106: % Προσρόφηση ιόντων Pb^{2+} (5, 100 500 mg/L) από δολομιτικό μάρμαρο(-1mm +315μm)

Από το διάγραμμα 3.106, η προσρόφηση επιτυγχάνεται σε υψηλά ποσοστά πλησίον του 97-100% σε όλες τις συγκεντρώσεις.

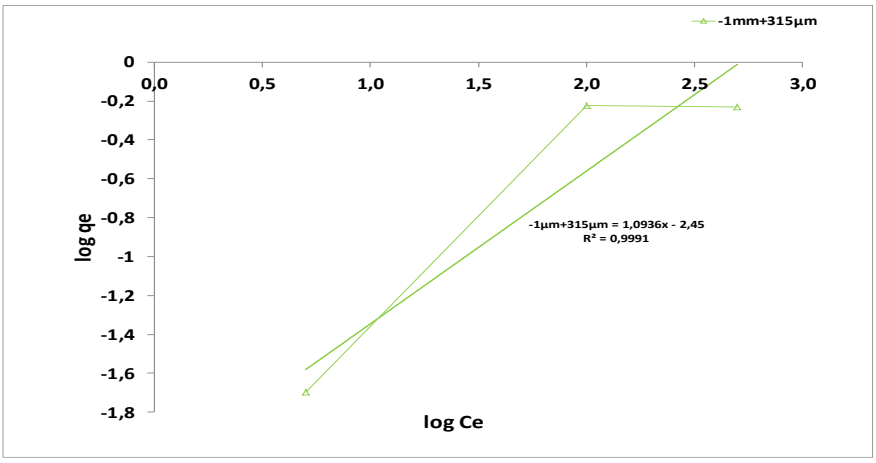
Η προσροφητική ικανότητα q του κλάσματος -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου ως προς τον Pb, όπως αυτή προέκυψε από τις βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης είναι 0,60 mg/g για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υποδεικνύοντας την απαίτηση μικροτέρων ποσοτήτων υλικού κατά τα πειράματα στην χαμηλότερη συγκέντρωση.

•Ισόθερμες ρόφησης Pb

Ο υπολογισμός των ισοθέρμων ρόφησης Langmuir και Freundlich, καθώς και η διαδικασία είναι όμοια με αυτή που περιγράφεται στη σελ.:166. Στους πίνακες 3.146 & 3.147, δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των ισοθέρμων και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα 3.107 και 3.108.



Διάγραμμα 3.107: Εφαρμογή ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου



Διάγραμμα 3.108: Εφαρμογή ισοθέρμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Πίνακας 3.146: Σταθερές ισοθέρμου Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Langmuir	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
q_{max} (mg/g)	-8,389
b (L/mg)	$-5,446\ 10^{-4}$
R^2	0,4298
$R_L=1/(1+b\cdot C_e)$	1,37

Πίνακας 3.147: Σταθερές ισοθέμου Freundlich για την προσρόφηση Pb^{2+} στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

Freundlich	
Σταθερά	**-1mm+315μm**
n	0,914
K_F	0,004
R^2	0,9991
1/n	1,0936

Από τους πίνακες 3.146 & 3.147, ο συντελεστής συσχέτισης R^2 είναι (~1), δηλώνοντας καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich με τη παράμετρο n να τείνει στο 1 δείχνοντας τη γραμμικότητα της προσρόφησης.

•Εκπλυσιμότητα

Ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2(σελ.:168) η εκπλυσιμότητα (πίνακας 3.148) εμφανίζεται πολύ χαμηλά χωρίς να ξεπερνάει το 0,5%.

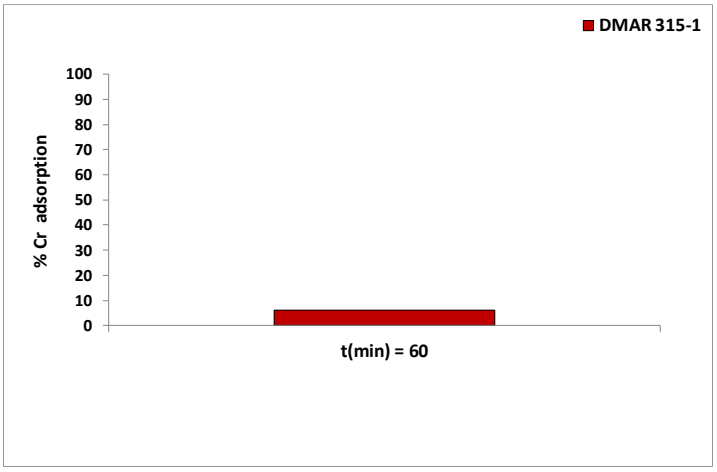
Πίνακας 3.148: Εκπλυσιμότητα Pb στο κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου

	Εκπλυσιμότητα (mg/g)
DMAR $_{-1mm+315\mu m_5}$	0,02
DMAR $_{-1mm+315\mu m_100}$	0,00
DMAR $_{-1mm+315\mu m_500}$	0,03

✓Αξιολόγηση πειραματικής διεργασίας προσρόφησης του μολύβδου

Τα υψηλά ποσοστά προσρόφησης του Pb >97%, στην επιφάνεια του δολομιτικού μαρμάρου ανεξαρτήτου συγκέντρωσης, επιβεβαιώνουν την μελετηθείσα σειρά προσρόφησης των μεταλλοιόντων: Pb^{2+}>Cu^{2+} Zn^{2+}>Cd^{2+}≈Fe^{2+} . Επίσης η ποσότητα πρόσληψης (meq/g), βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων των μετάλλων και τον χρόνο ανάδευσης.

Προσρόφηση Cr



Διάγραμμα 3.109: % Προσρόφηση Cr συγκέντρωσης 100mg/L από δολομιτικό μάρμαρο (-1mm +315μm)

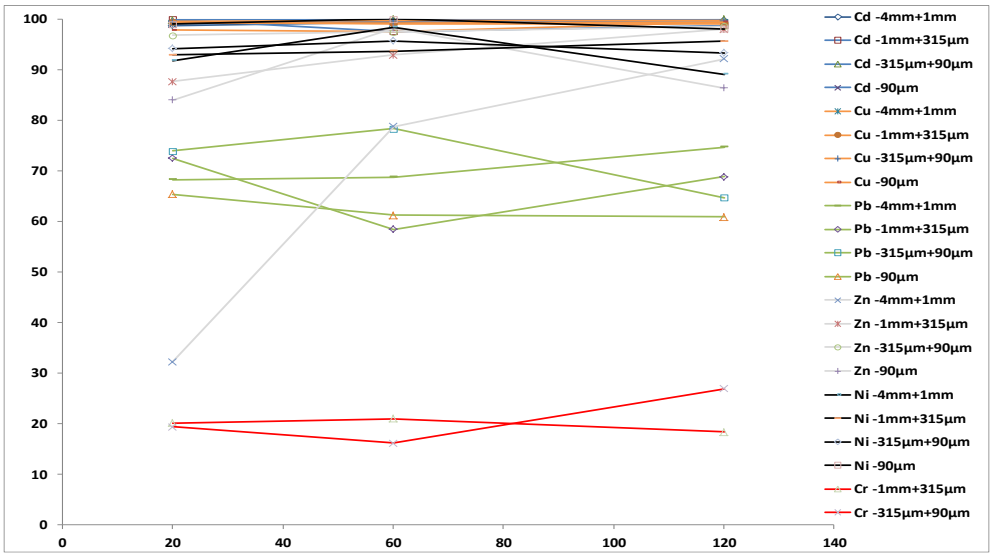
Από το διάγραμμα 3.109, η προσρόφηση στη 1h από το κλάσμα -1mm+315μm, εμφανίζεται πολύ χαμηλή περίπου 6% με προσροφητική ικανότητα q: 0,04 mg/g. Η εκπλυσιμότητα εμφανίζεται κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας του οργάνου όπως και στη περίπτωση του δολομίτη.

3.5 Συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων προσρόφησης βαρέων μετάλλων υπό ασυνεχείς συνθήκες στα ανθρακικά υλικά

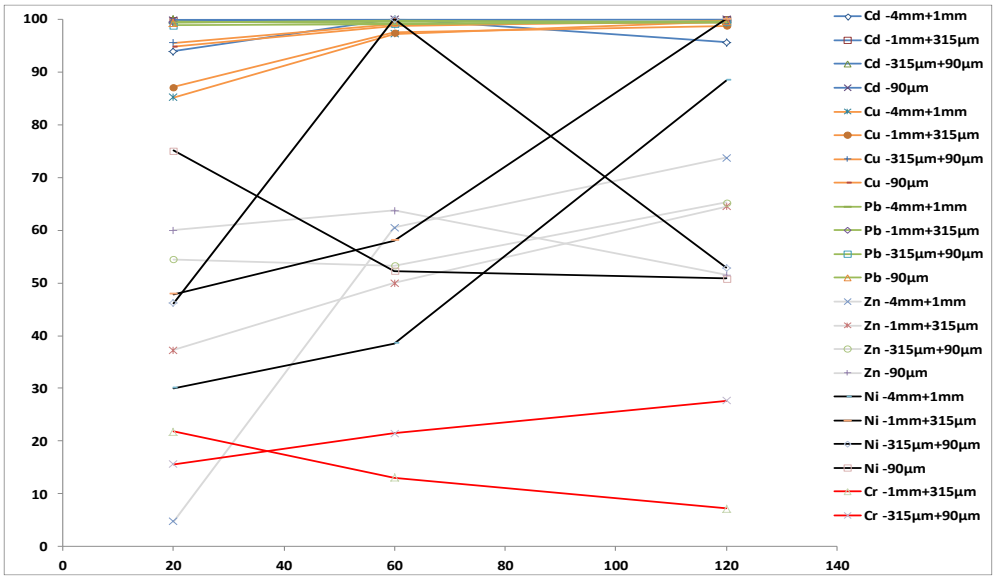
Στα διαγράμματα 3.110-3.121, παρουσιάζεται συγκριτικά η % προσρόφηση όλων των μετάλλων στα υπό μελέτη κοκκομετρικά κλάσματα των διαφορετικών υλικών ανά συγκέντρωση ως προς τον χρόνο.

Στον ασβεστόλιθο στη χαμηλή συγκέντρωση (5 mg/L) όπως αυτή προκύπτει από το διάγραμμα 3.110, γίνεται εμφανές ότι η προσρόφηση αποκτά την μέγιστη τιμή της από τα πρώτα 20 min για τα περισσότερα μέταλλα.

Τα χονδρόκοκκα κλάσματα για τα μέταλλα Cd, Cu και Ni, προσροφούν >90% από τα πρώτα 20 min, εκτός από τον Zn και το Cr όπου παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης μετά τη 1 h.



Διάγραμμα 3.110: Ασβεστόλιθος: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (5 mg/L)



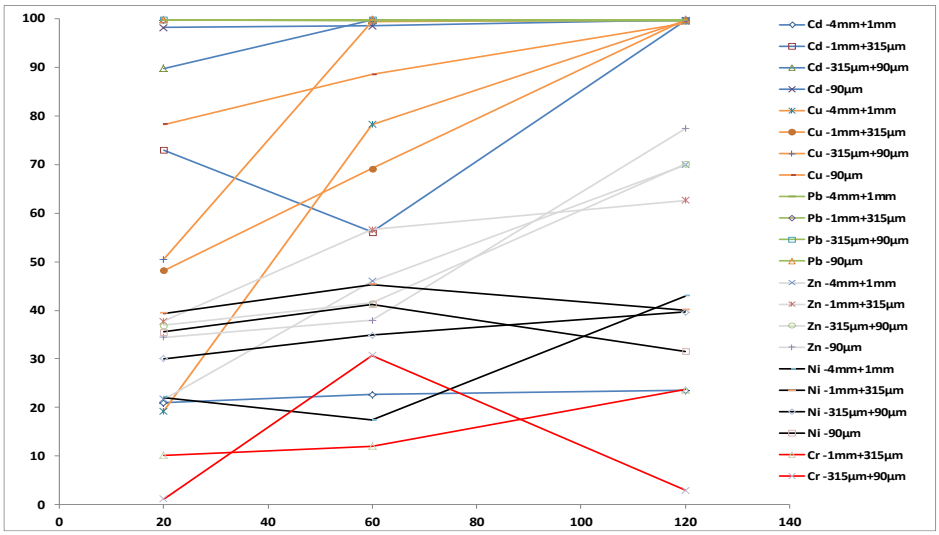
Διάγραμμα 3.111: Ασβεστόλιθος: % Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (100 mg/L)

Όπως και στα 5 mg/L έτσι και στα 100 mg/L (διάγραμμα 3.111), τα μέταλλα Pb, Cu και Cd προσροφώνται σε υψηλά ποσοστά (>80%) από τα 20 min.

Η προσρόφηση του Zn για τα περισσότερα κλάσματα αυξάνει μετά τη 1 h, με το χονδρόκοκκο κλάσμα να επιτυγχάνει το υψηλότερο ποσοστό.

Για το Ni, στο κλάσμα -315μm+90μm η προσρόφηση είναι ικανοποιητική μέχρι τη 1 h, κατόπιν όμως μειώνεται κατά 50%. Η μειωμένη διάμετρος πόρων του συγκεκριμένου κλάσματος σε σχέση με τα υπόλοιπα, έχει ως αποτέλεσμα μια πολύ γρήγορη κάλυψη της επιφάνειας από τα ιόντα Ni.

Στο Cr το κλάσμα -315μm+90μm, ανταποκρίνεται καλύτερα καθόσον παρουσιάζει μεγαλύτερο όγκο πόρων άρα και μία αρχικά γρήγορη πλήρωση της επιφάνειας.



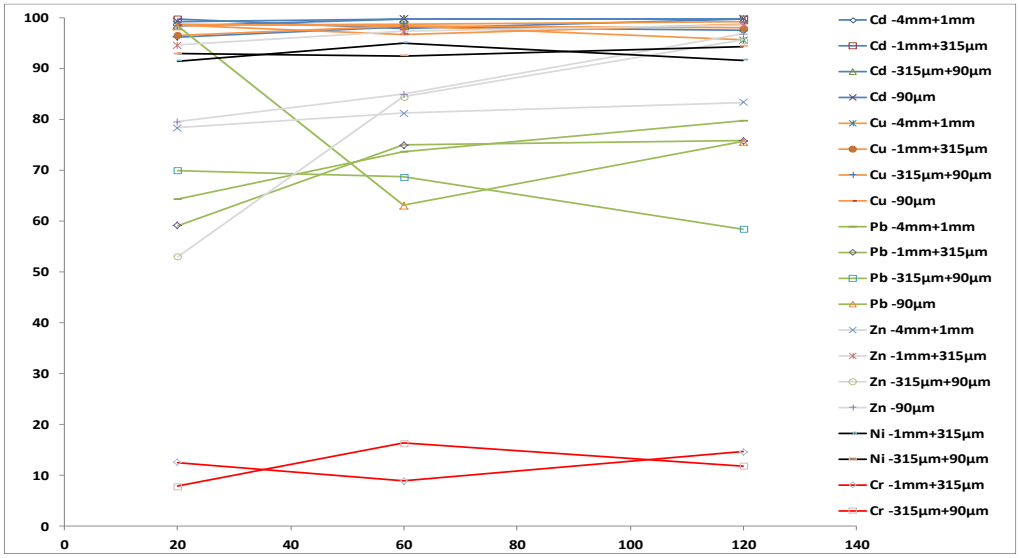
Διάγραμμα 3.112: Ασβεστόλιθος:%Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (500 mg/L)

Στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (500 mg/L) (διάγραμμα 3.112), μόνο στον Pb παρατηρείται η μέγιστη προσρόφηση να επιτυγχάνεται από τα πρώτα 20 min για όλα τα κλάσματα.

Στον Cu παρατηρείται αύξηση στο ποσοστό προσρόφησης μέχρι τις 2 h.

Στο Cd τα λεπτόκοκκα κλάσματα επιτυγχάνουν το 100% από τα 20 min, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας.

Στο Ni και στο Cr, η απαίτηση για περισσότερο χρόνο είναι εμφανής στα χονδρόκοκκα κλάσματα.

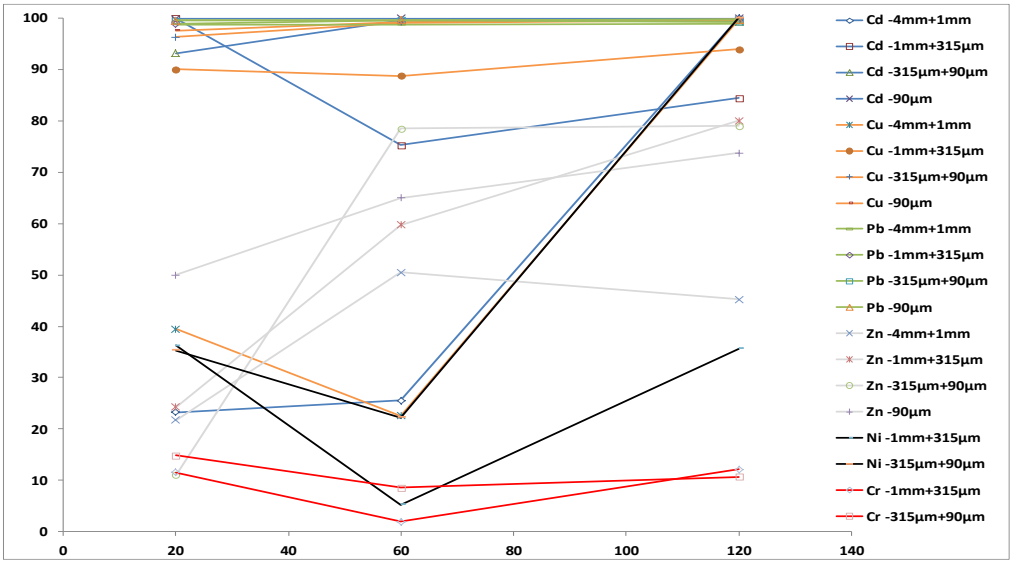


Διάγραμμα 3.113: Ασβεστολιθικό μάρμαρο: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (5 mg/L)

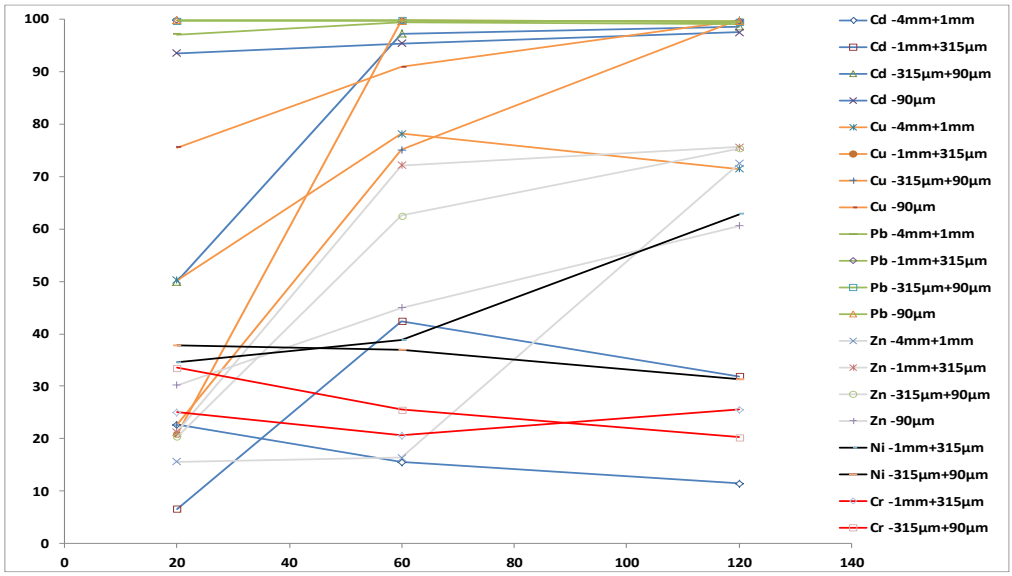
Η προσρόφηση στο ασβεστολιθικό μάρμαρο (διαγράμματα 3.113-3.115), είναι όμοια με αυτή του ασβεστολίθου.

Συγκεκριμένα, στη συγκέντρωση των 5 mg/L (διάγραμμα 3.113):

- Τα μέταλλα Cd, Cu και Ni, σε όλα τα κλάσματα, προσροφώνται πλήρως στον χρόνο των 20 min.
- Η προσρόφηση του Zn για τα περισσότερα κλάσματα αυξάνει μετά τη 1 h.
- Η προσρόφηση του Pb βασίζεται αποκλειστικά στην ειδική επιφάνεια του υλικού γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα καλύτερα αποτελέσματα των λεπτόκοκκων κλασμάτων και συγκεκριμένα της κοκκομετρίας<90μm από τα πρώτα 20 min.
- Η προσρόφηση του Cr απαιτεί περισσότερο χρόνο στο λεπτόκοκκο κλάσμα.



Διάγραμμα 3.114: Ασβεστολιθικό μάρμαρο: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (100 mg/L)

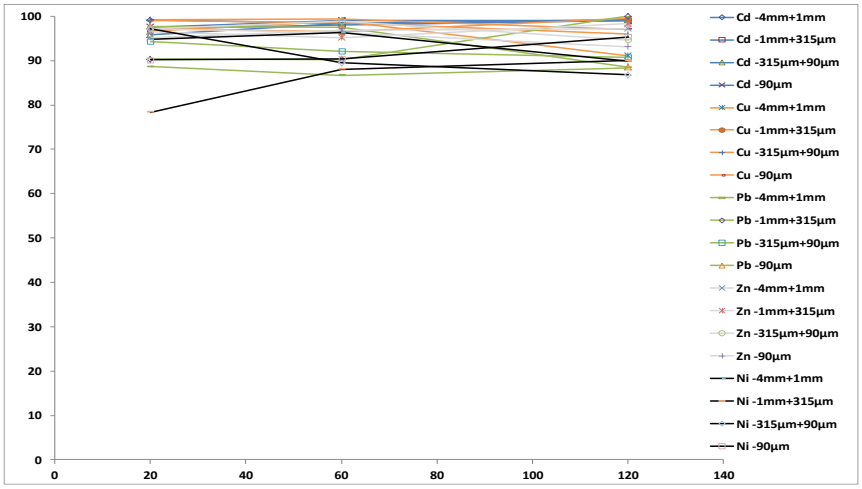


Διάγραμμα 3.115: Ασβεστολιθικό μάρμαρο: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (500 mg/L)

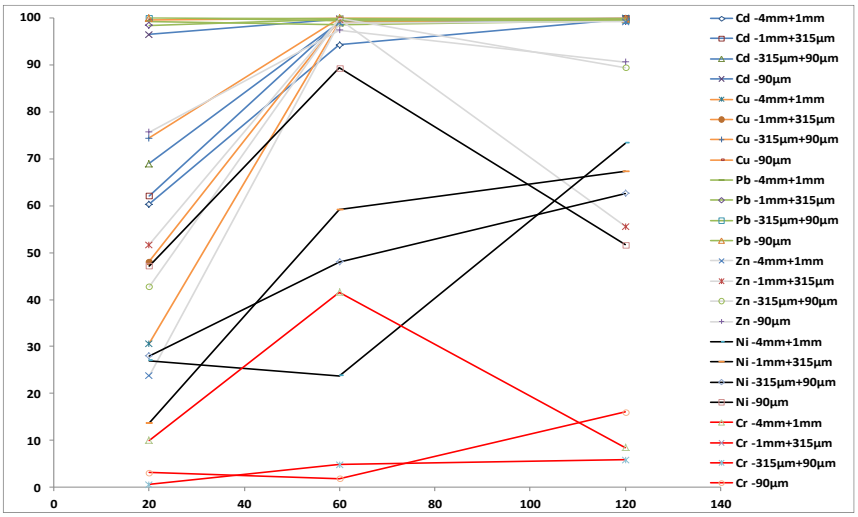
Στα 100 mg/L στο ασβεστολιθικό μάρμαρο (διάγραμμα 3.114):
Η προσρόφηση συνεχίζει μέχρι τις 2 h για για τα περισσότερα μέταλλα με τον Pb όμως να φτάνει στο 100% από τα 20 min. Μετά τη 1 h παρατηρείται σημαντική αύξηση για το χονδρόκοκκο κλάσμα στα μέταλλα Cd, Cu και Ni. Επίσης στο Ni το κλάσμα -315μm+90μm αυξάνεται σε ποσοστό >70% μέχρι τις 2 h.

Από το διάγραμμα 3.115, στα 500 mg/L:
Η προσρόφηση για τα κλάσματα του ασβεστολιθικού μαρμάρου ανέρχεται στο 100% από τα πρώτα 20 min μόνο στη περίπτωση του Pb όπως συμβαίνει και στον ασβεστόλιθο. Στα υπόλοιπα μέταλλα το ποσοστό της προσρόφησης, συνεχίζει να αυξάνει μέχρι τις 2 h με τα λεπτόκοκκα κλάσματα να εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό σε μικρότερο χρόνο.

Η προσρόφηση στον δολομίτη (διαγράμματα 3.116-3.118), επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα >75% από τα 20 min, σε όλα τα μέταλλα στη χαμηλή συγκέντρωση των 5 mg/L.



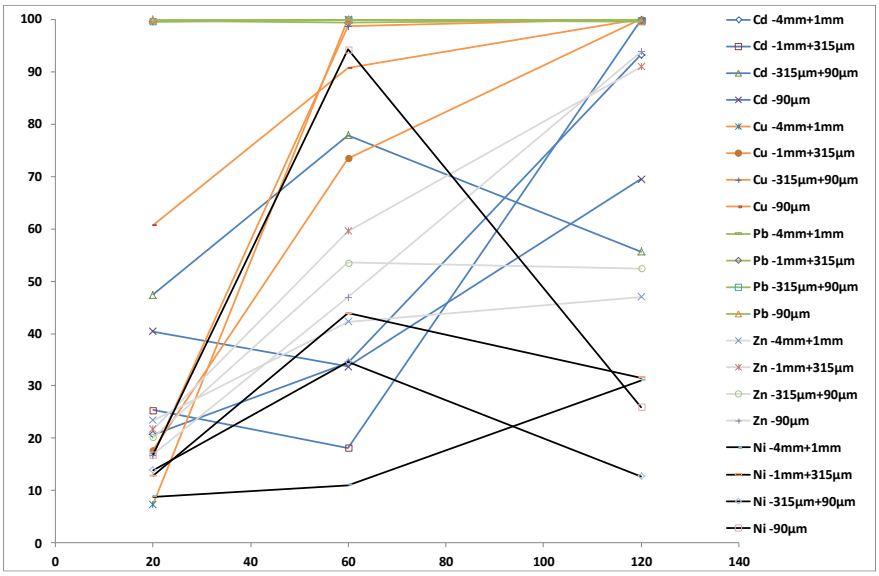
Διάγραμμα 3.116: Δολομίτης: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (5 mg/L)



Διάγραμμα 3.117: Δολομίτης: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (100 mg/L)

Στη συγκέντρωση των 100 mg/L στον δολομίτη (διάγραμμα 3.117):

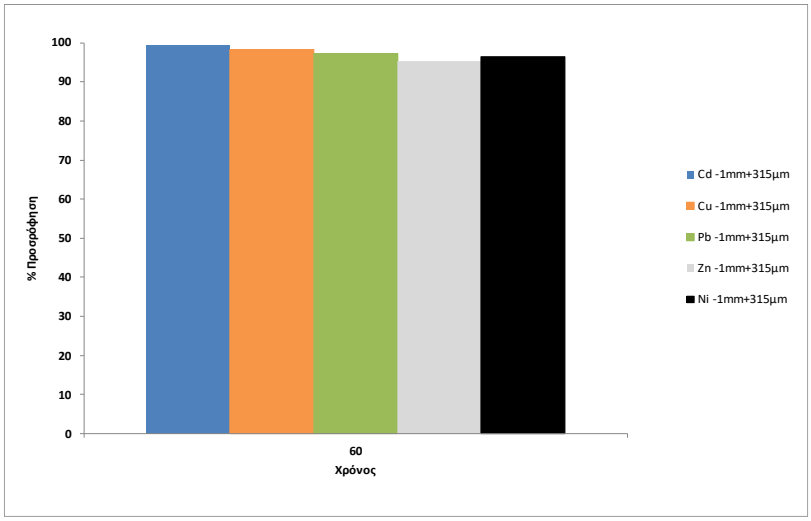
- Η προσρόφηση του Pb ανέρχεται στο 100% από τα 20 min για όλα τα κλάσματα. Στα υπόλοιπα μέταλλα η προσρόφηση συνεχίζει να αυξάνει μέχρι τις 2 h.
- Ο Zn στο κλάσμα -1mm+315μm και το Cr στο κλάσμα -4mm+1mm επιτυγχάνουν το μέγιστο ποσοστό μέχρι τη 1 h, ενώ μετά παρατηρείται μείωση σχεδόν στο μισό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον γρήγορο κορεσμό της επιφάνειας λόγω της επιλεκτικότητας των μετάλλων για πιο ενεργές περιοχές.
- Στο Ni παρατηρείται παρόμοια μείωση, στο κλάσμα -90μm, εξαιτίας της γρήγορης κάλυψης λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας.



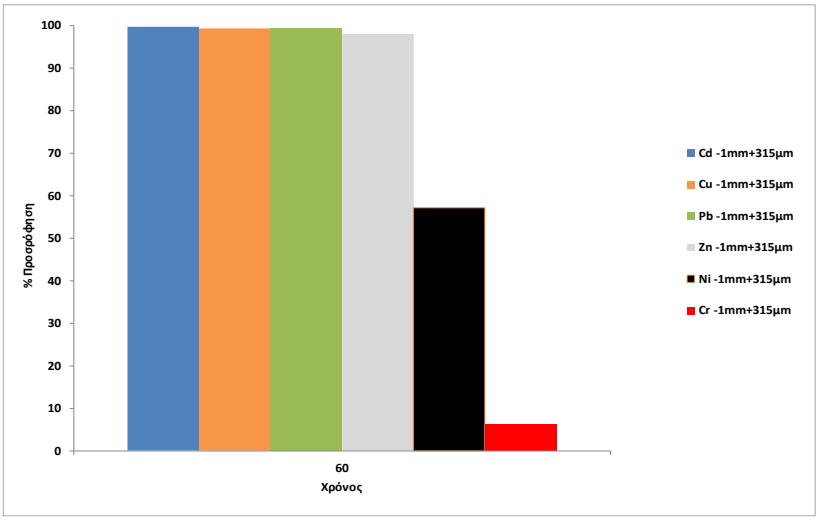
Διάγραμμα 3.118: Δολομίτης: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων (500 mg/L)

Από το διάγραμμα 3.118, στα 500 mg/L:
Η προσρόφηση των μετάλλων στον δολομίτη (διάγραμμα 3.118), αυξάνει σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις μετά τη 1 h εκτός από τον Pb ο οποίος φτάνει στο 100% της προσρόφησης από τα 20 min. Το ποσοστό προσρόφησης του Cd αυξάνει μέχρι τις 2 h, εκτός από τη περίπτωση του κλάσματος –315μm+90μm στο οποίο παρατηρείται μείωση γύρω στο 30% μετά τη 1 h. Στο Ni η μείωση είναι εμφανής εκτός από το κλάσμα -4mm+1mm.

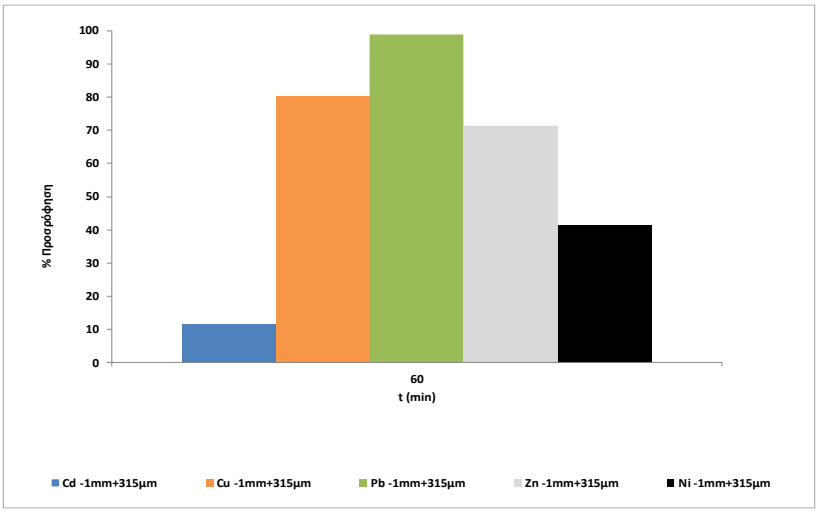
Στα διαγράμματα 3.119-3.121, παρουσιάζεται η προσρόφηση στο δολομιτικό μάρμαρο στη 1 h για το κλάσμα -1mm+315μm.
Συγκεριμένα, στα 5 mg/L (διάγραμμα 3.119), επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά για όλα τα μέταλλα >90%. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 100 mg/L (διάγραμμα 3.120), η προσρόφηση συνεχίζει >90% για τα μέταλλα Cd, Cu, Pb και Zn, ενώ το Ni και το Cr προσροφώνται κάτω από 60% και 10% αντίστοιχα.
Στα 500 mg/L (διάγραμμα 3.121), όπως είναι αναμενόμενο το ποσοστό της προσρόφησης μειώνεται. Η σειρά κατακράτησης των μετάλλων είναι η εξής: Pb>Cu>Zn>Ni>Cd.



Διάγραμμα 3.119: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων συγκέντρωσης 5 mg/L στο δολομτικό μάρμαρο (–315μm+90μm)



Διάγραμμα 3.120: %Προσρόφηση μεταλλοϊόντων συγκέντρωσης 100 mg/L στο δολομτικό μάρμαρο (–315μm+90μm)



Διάγραμμα 3.121:%Προσρόφηση μεταλλοϊόντων συγκέντρωσης 500 mg/L στο δολομτικό μάρμαρο (–315μm+90μm)

Λαμβάνοντας υπόψη τα συγκριτικά διαγράμματα που προέκυψαν κατά την προσρόφηση των μετάλλων στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα των υλικών και έχοντας ως παράμετρο τη συγκέντρωση, παρατηρήθηκαν τα εξής:

•Στη συγκέντρωση των 5 mg/L, οι διαφορές δεν είναι σημαντικές μεταξύ των κλασμάτων μετά τη 1 h, εκτός της περίπτωσης του Pb όπου η διαφορά είναι >15%. Συγκεκριμένα στον ασβεστόλιθο όπως και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο, η προσρόφηση των μετάλλων Cd, Cu και Ni φτάνουν σε πολύ υψηλά ποσοστά από τα πρώτα 20 min, ενώ στα υπόλοιπα μέταλλα η προσρόφηση κορυφώνεται μετά τη 1 h. Στον δολομίτη επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά για όλα τα μέταλλα >75%, ενώ στο δολομιτικό μάρμαρο για το εξεταζόμενο κλάσμα -1mm+315μm τα ποσοστά για όλα τα μέταλλα >90%.

•Αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 100 mg/L, σημαντικές διαφορές στη προσρόφηση των μετάλλων από τα κλάσματα όλων των υλικών παρατηρούνται μόνο στη περίπτωση του Zn, όπου η διαφορά για όλα τα κλάσματα είναι της τάξης 20-30%. Ωστόσο, η συμπεριφορά των λεπτόκοκκων κλασμάτων δεν παρουσιάζεται καλύτερη, αλλά ούτε και η συμπεριφορά του χονδρόκοκκου η χειρότερη. Συγκεκριμένα στον ασβεστόλιθο και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο, η προσρόφηση συνεχίζει και μετά τη 1 h με τον Pb, Cu και Cd να επιτυγχάνουν υψηλά ποσοστά >80% από τα 20 min. Αύξηση παρατηρείται μετά τη 1 h για το Ni στα δύο χονδρόκοκκα κλάσματα. Στο δολομίτη το κλάσμα -1mm +315μm, προσροφά >90% για τα μέταλλα Cd, Cu, Pb και Zn ενώ το Ni και το Cr προσροφάται σε μικρότερα ποσοστά.

•Στη υψηλότερη συγκέντρωση των 500 mg/L, σημαντικές διαφορές παρατηρούνται έως τις 2 h, στη προσρόφηση του Zn στα διαφορετικά κλάσματα των υλικών, ενώ αυτή η διαφορά δεν ξεπερνά το 15% στη περίπτωση του ασβεστολίθου και του μαρμάρου του και ανεβαίνει πάνω από 50% στη περίπτωση του δολομίτη. Επιπλέον, παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των κλασμάτων στη προσρόφηση του Cd, ωστόσο αυτό δεν οδηγεί σε σαφές συμπέρασμα. Στο Ni, καλύτερη ανταπόκριση εμφανίζει το χονδρόκοκκο κλάσμα -4mm+1mm.

Συνοψίζοντας, θα λέγαμε ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στη προσρόφηση των Cd και Cu μεταξύ των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων, ενώ για το Pb και τον Zn οι διαφορές αυξάνονται μέχρι 20%. Συγκεκριμένα, ο Pb και ο Zn στον ασβεστόλιθο και το ασβεστολιθικό μάρμαρο εμφανίζουν υψηλότερα ποσοστά στο χονδρόκοκκο κλάσμα –4mm+1mm και στο λεπτόκοκκο –90 μm. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη μεγαλύτερη διάμετρο πόρων η οποία μπορεί να συναγωνιστεί τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των λεπτόκοκκων κλασμάτων, όπως προκύπτει από τη μέτρηση του πορώδους (χονδρόκοκκο κλάσμα: d=264 Å, S=0,187 m^2/g, λεπτόκοκκο κλάσμα: d= 96 Å, S=1,18 m^2/g).
Από την άλλη, η προσρόφηση του Pb στον δολομίτη είναι κατά 10% υψηλότερη στο λεπτόκοκκο κλάσμα σε σχέση με το χονδρόκοκκο, μικρή διαφορά η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί αποκλειστικά στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στη προσρόφηση του Zn.

Συγκρίνοντας το προσροφητικό χαρακτήρα του ασβεστολίθου και του δολομίτη, η προσρόφηση του Cd και του Cu δεν διαφέρει σημαντικά, ενώ αυτή του Pb και του Zn είναι φανερά υψηλότερη στον δολομίτη από αυτή του ασβεστολίθου, κατά 20%

και 40% αντίστοιχα. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο Mg που υπάρχει στη δομή του δολομίτη. Συγκεκριμένα, αν συγκρίνουμε τις ιοντικές ακτίνες του Mg^{2+}(0,72 Å), Ca^{2+}(1,00 Å) και Zn^{2+}(0,74 Å), γίνεται σαφής η επιλεκτικότητα ιονεναλλαγής του Zn^{2+} για το Mg^{2+} έναντι του Ca^{2+} [3.42, 2.84]. Σύμφωνα με τους Wang & Xu's, [2.218]; η εκτίμηση των συντελεστών κατανομής των δισθενών και τρισθενών ιόντων ως προς τη ρόφηση τους στα ανθρακικά ορυκτά συμπεριλαμβανομένων του ασβεστίτη και μαγνησίτη, έδειξαν ότι ο συντελεστής κατανομής για τη ρόφηση του Pb στον μαγνησίτη (logKd=4,26) είναι υψηλότερος από αυτή της ρόφησης στον ασβεστίτη (logKd=2,5), υποδηλώνοντας την επιλεκτικότητα της ρόφησης του Pb στον μαγνησίτη, και επομένως στον δολομίτη σε σχέση με τον ασβεστίτη, άρα και στον ασβεστόλιθο (Lee et al., 2006).

Η εφαρμογή της μεθόδου Taguchi, πιστοποιεί την επίδραση της κοκκομετρίας σε συνάρτηση με άλλες παραμέτρους όπως, η συγκέντρωση, ο χρόνος ανάδευσης και άλλες (θερμοκρασία, pH, ανιοντικό περιβάλλον διαλύματος). Από τα αποτελέσματα της μεθόδου η οποία εφαρμόστηκε (σελ.:307), γίνεται σαφές ότι η επίδραση της κοκκομετρίας των διαφορετικών υλικών στη προσρόφηση Zn, είναι κατά πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες παραμέτρους, ενώ η προσρόφηση του Pb εμφανώς καθορίζεται από τη συγκέντρωση του διαλύματος.
Το Cd φαίνεται να εξαρτάται από τη συγκέντρωση στη περίπτωση του ασβεστολίθου όπως και του ασβεστολιθικού μαρμάρου, ενώ στη περίπτωση του δολομίτη η επίδραση της κοκκομετρίας και ο χρόνος ανάδευσης έχουν παρόμοια επιρροή χωρίς αυτή να ενδυναμώνεται. Στη προσρόφηση του Cu φαίνεται καθοριστική η συγκέντρωση όσο αφορά το ασβεστολιθικό μάρμαρο και ο χρόνος ανάδευσης στη περίπτωση του δολομίτη, ενώ στη περίπτωση του ασβεστολίθου όλοι οι παράμετροι εμφανίζουν παρόμοια επιρροή στη προσρόφηση. Τέλος για το Ni και το Cr σε όλες τις περιπτώσεις καθοριστικός παράγοντας φαίνεται πως είναι η συγκέντρωση του διαλύματος. Επομένως, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, η κοκκομετρία δεν αποτελεί τη πιο καθοριστική παράμετρο στη ρόφηση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η προσρόφηση σταθερά συνεχίζει μέχρι τις 2 h, χωρίς καμία σημαντική διαφορά στο ποσοστό της μεταξύ των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων, εκτός από τη περίπτωση του Cd και του Zn στην μεγαλύτερη συγκέντρωση, καθώς και του Pb στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρόλα αυτά, οι διαφορές που παρατηρήθηκαν δεν έδειξαν για τη περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος χειρότερη συμπεριφορά, αντιθέτως το χονδρόκοκκο κλάσμα στις περισσότερες περιπτώσεις συμπεριφέρεται ικανοποιητικά, σε σύγκριση με τα λεπτόκοκκα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την εφαρμογή της μεθόδου Taguchi, η οποία έδειξε ότι η διαφορετική κοκκομετρία δεν αποτελεί καθοριστική παράμετρο στη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα προς μελέτη υλικά, κάτι που είναι και σύμφωνο με το γεγονός ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στο C.E.C. μεταξύ των κοκκομετρικών κλασμάτων του κάθε υλικού, όπως αυτό καθορίστηκε από το λογισμικό SPSS. Σε ότι αφορά την προσροφητική ικανότητα των υλικών, ο δολομίτης διαφοροποιείται από τον ασβεστόλιθο στην προσρόφηση του Zn, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην παραπλήσια ιοντική ακτίνα του Zn^{2+}, και του Mg^{2+} συγκρινόμενη με αυτή του Ca^{2+}, ευνοώντας έτσι την ιοντοεναλλαγή με το Mg^{2+}. Καμιά σημαντική διαφορά μεταξύ των πετρωμάτων και των αντίστοιχων μαρμάρων τους, δεν παρατηρήθηκε.

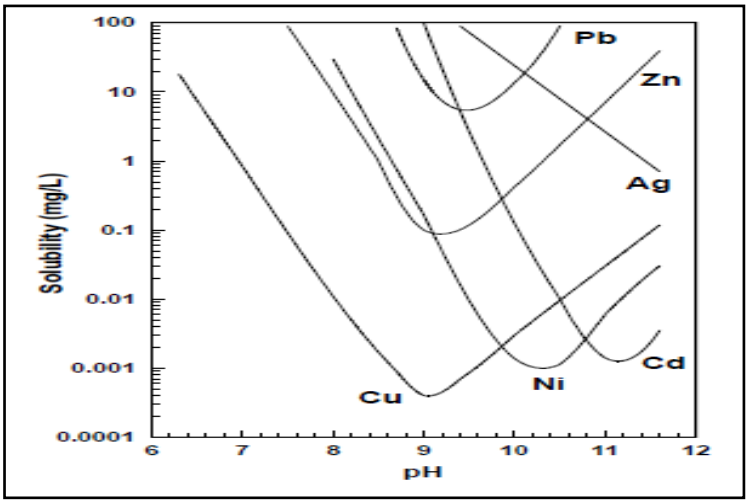
3.6 Προσρόφηση πολυμεταλλικού διαλύματος σε ασυνεχείς συνθήκες ροής

Από τη βιβλιογραφική έρευνα όσο αφορά τη κοκκομετρία αλλά και τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση των ιόντων βαρέων μετάλλων έχει εστιασθεί κυρίως στη χρήση μονομεταλλικών διαλυμάτων.
Συγκεκριμένα, ο ασβεστίτης μελετήθηκε σε πολύ λεπτόκοκκη κοκκομετρία 2-75 μm για τα μέταλλα Cd, Mn, Co, Zn [2.51]; Cu [2.65, 2.66]; και Pb [2.69, 2.70]; σε μονομεταλλικά διαλύματα. Στη δολομιτική σκόνη για το Cd, Pb [2.211]; καθώς και για τα Sr, Ba [2.212]; σε μονομεταλλικά διαλύματα αντίστοιχα. Η προσρόφηση στον ασβεστίτη στη λεπτόκοκκη κοκκομετρία εξετάστηκε στα 200 μm για τον Pb [2.68]; και τον Zn [2.34]; ενώ ο δολομίτης σε παρόμοια κοκκομετρία εξετάστηκε στα μονομεταλλικά Cu, Pb [2.74, 2.213]. Ο χονδρόκοκκος ασβεστόλιθος με μέγεθος κόκκων 2,36-4,75 mm μελετήθηκε στη προσρόφηση των μονομεταλλικών διαλυμάτων Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr [2.214]; σε θραύσματα 8-10 mm^2, 2-2,5 mm πάχος στη προσρόφηση Cd [2.28]; καθώς και στη προσρόφηση Cd και Pb [2.58]; σε μονομεταλλικά διαλύματα. Ο χονδρόκοκκος δολομίτης με μέγεθος κόκκων 0,180-2 mm μελετήθηκε στο Cr(VI) [2.71]; σε στιλβωμένα πλακίδια δολομιτικού μαρμάρου 1x1 cm^2 στα μονομεταλλικά Co, Cd, Pb, Cr [2.73]; καθώς σε U και Th [2.72]. Χονδρόκοκκος ασβεστόλιθος με μέγεθος κόκκων 1,4-2,0 mm εξετάστηκε στη προσρόφηση του Cd [2.215]; και λεπτόκοκκος ασβεστίτης με μέγεθος κόκκων 0,2-1,0 mm εξετάστηκε στην προσρόφηση των Cd, Cr, Zn [2.21]; υπό συνεχείς συνθήκες ροής.

Από τις προαναφερθείσες βιβλιογραφικές αναφορές, προκύπτει η ανάγκη μελέτης της προσροφητικής ικανότητας των κοκκομετρικών κλασμάτων σε πολυμεταλλικό διάλυμα, καθώς η έρευνα στο τομέα αυτό εμφανίζεται ελλιπής. Η πιθανή χρήση των υπό μελέτη υλικών ως υπόστρωμα για απόθεση απορριμμάτων στα πλαίσια της ανακύκλωσης-επαναχρησιμοποίησης, καθώς και οι αυξημένες απορροές των υγρών αποβλήτων, συντέλεσε στην εξέλιξη της πειραματικής διαδικασίας κατά την οποία έλαβε χώρα σειρά πειραμάτων προσρόφησης των κοκκομετρικών κλασμάτων των διαφορετικών υλικών υπό ασυνεχείς συνθήκες (batch process), με μεικτά διαλύματα μετάλλων συγκέντρωσης 5 mg/L Cd, Pb, και 100 mg/L Cu, Zn ώστε να προσομοιάσουν σε πραγματικά απόβλητα.

Η προσρόφηση μελετήθηκε όπως και στη περίπτωση των μονομεταλλικών διαλυμάτων στις ίδιες συνθήκες, ενώ ως χρόνος ανάδευσης επιλέχθηκαν τα 60 λεπτά (1 h). Η επιλογή του χρόνου έγινε με γνώμονα τα υψηλά ποσοστά προσρόφησης που παρατηρήθηκαν από τα διαφορετικά κλάσματα των υλικών κατά την αναμειξή τους με τα μονομεταλλικά διαλύματα. Τα κλάσματα τα οποία εξετάστηκαν για τον ασβεστόλιθο και τον δολομίτη είναι τα -90μm, -315μm+90μm, -1mm+315μm και -4mm+1mm, ενώ για το ασβεστολιθικό και δολομιτικό μάρμαρο εξετάσστηκε η κοκκομετρία -1mm+315μm, έχοντας ως κριτήριο την % προσρόφηση όπως αυτή προέκυψε από την πειραματική διαδικασία. Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με χρήση πρότυπων διαλυμάτων, νιτρικών αλάτων Fluka (pro analysis) Zn, Cu, Pb και Cd, συγκέντρωσης 1000 mg/L, υπό κατάλληλη αραίωση με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία της προσρόφησης διεξάχθηκε σε pH διαλύματος 5, όπου η ρύθμιση του έγινε με τη χρήση διαλυμάτων NaOH και HCl ή HNO_3 πριν την προσθήκη του προσροφητικού υλικού. Η επιλογή αυτής της πειραματικής παραμέτρου έγινε κατόπιν σειράς πειραμάτων σε διαφορετικές τιμές pH από 5 σε 8,

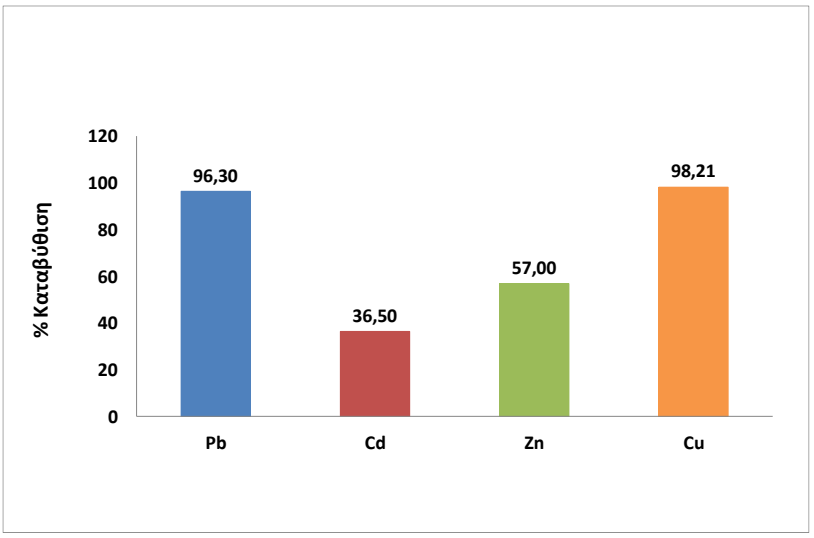
κατά τις οποίες σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκε το φαινόμενο της καταβύθισης ενώσεων σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Η συμπεριφορά αυτή θεωρείται αναμενόμενη καθώς έχει αποδειχθεί ότι ο δολομίτης λειτουργεί αποτελεσματικότερα υπό όξινες συνθήκες pH<6. Σε χαμηλότερα pH, η ποσότητα των προσροφούμενων μετάλλων μειώνεται επειδή η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου πρωτονιώνεται περισσότερο και λαμβάνει χώρα ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ των ιόντων H^+ και των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων. Έτσι, τα ιόντα H^+ αντιδρούν με ανιοντικές ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου με αποτέλεσμα τον περιορισμό του αριθμού των θέσεων δέσμευσης που είναι ευνοϊκές για την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων.



Εικόνα 3.19: Διαλυτότητα των των βαρέων μετάλλων συναρτήσει του pH [3.14]

Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών σε διάφορα pH έδειξε ότι τα περισσότερα κατιόντα υδρολύονται ή δημιουργούν σύμπλοκα υδροξυλίου σε pH>6. Συνεπώς το pH=5 θεωρείται ιδανική τιμή.

Προκειμένου να εξακριβωθεί η ύπαρξη ή μη, του φαινομένου της κατακρήμνισης των μεταλλοκατιόντων στο υδατικό διάλυμα λόγω της αύξησης του pH κατά την



Διάγραμμα 3.122: %Κατακρήμνιση των μετάλλων από πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα λόγω αύξησης του pH

προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cu, Zn και Cd, παρασκευάστηκαν 30mL όξινου υδατικού διαλύματος του οποίου το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 5 με τη χρήση διαλυμάτων NaOH. Εν συνεχεία, προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση NaOH, έως ότου το pH φθάσει την τιμή 8. Παρατηρήθηκε ότι, πλησίον της τιμής του pH 7, προέκυψε ο σχηματισμός στερεών σωματιδίων στο διάλυμα. Καθώς το pH αυξάνεται, η παρουσία καταβύθισης είναι ακόμα πιο ευδιάκριτη καθώς παρατηρούνται συσσωματώματα. Επίσης, το διάλυμα αποκτά έναν γαλάζιο χρωματισμό, ο οποίος γίνεται πιο έντονος πλησιάζοντας την τιμή 8 του pH (Εικ. 3.20).

Εικόνα 3.20: Πολυμεταλλικό διάλυμα των μετάλλων Pb, Cd, Zn & Cu σε pH=8

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της καταβύθισης το προκύπτων διάλυμα, διηθείται και το διήθημα αναλύεται μέσω της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης FAAS. Τα ποσοτικά αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.122, όπου διαπιστώνεται ότι ο Pb και ο Cu καταβυθίζονται σε υψηλότερα ποσοστά >95%, σε σχέση με τον Zn και το Cd.

Η % προσρόφηση για κάθε μέταλλο καθορίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\boldsymbol{Προσρόφηση}(\%) = \mathbf{100} \cdot \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

όπου C_i (mg/L) η αρχική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου στο διάλυμα και C_f (mg/L) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου μετά την προσρόφηση.

Η προσροφητική ικανότητα του ροφητή προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μαθηματική σχέση:

$$\boldsymbol{q} = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot \boldsymbol{V}$$

όπου q (mg ιόντος μετάλλου ανά g ροφητή) ή ροφητική ικανότητα του ροφητή, C_i(mg/L) η αρχική συγκέντρωση του κάθε ιόντος του μετάλλου στο διάλυμα και C_f (mg/L) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, m (g) η μάζα του ροφητή που χρησιμοποιήθηκε και V (L) ο όγκος του διαλύματος.

Το στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε πυριατήριο για ξήρανση στους 80°C μέχρι σταθερού βάρους και εν συνεχεία ζυγίστηκε με σκοπό να καταγραφεί η μεταβολή στη μάζα του. Στη συνεχεία το υλικό παρατηρήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS, JSM-6300 JEOL) ώστε να διαγνωστεί τυχόν μεταβολή στην τοπογραφία του. Επίση η ορυκτολογική του σύσταση διεγνώσθη με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Η μελέτη με XRD, μετά την προσρόφηση δεν έδειξε τυχόν αλλαγές

στις ορυκτολογικές φάσεις καθότι η ανίχνευση ορυκτολογικών φάσεων γίνεται εφόσον αυτές υπάρχουν σε ποσοστό >0,8%.

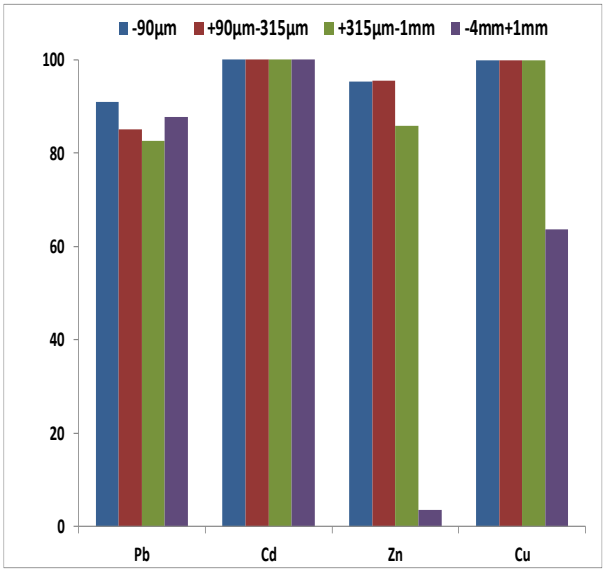
Η προσροφητική συμπεριφορά των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων για τον ασβεστόλιθο και τον δολομίτη αλλά και του κλάσματος -1m+315μm για το ασβεστολιθικό και δολομτικό μάρμαρο στο πολυμεταλλικό διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L Cd, Pb, και 100 mg/L Cu, Zn συγκρίνεται με αυτή στα μονομεταλλικά διαλύματα υπό τις ίδιες συνθήκες.

Στα σχήματα 3.1-3.4, παρατίθενται τα αποτελέσματα της % προσρόφησης των δισθενών ιόντων Zn, Cd, Pb και Cu μετά την ανάδευση τους με τα κλάσματα των ασβεστολίθου, δολομίτη και των αντίστοιχων μαρμάρων τους στα 60 min. Γίνεται εμφανές, ότι η προσρόφηση των μετάλλων (Cd, Cu, Pb, Zn) από τα μονομεταλλικά διαλύματα, διαφέρει αρκετά από το αντίστοιχο πολυμεταλλικό σε όλα τα υλικά στις ίδιες συνθήκες.

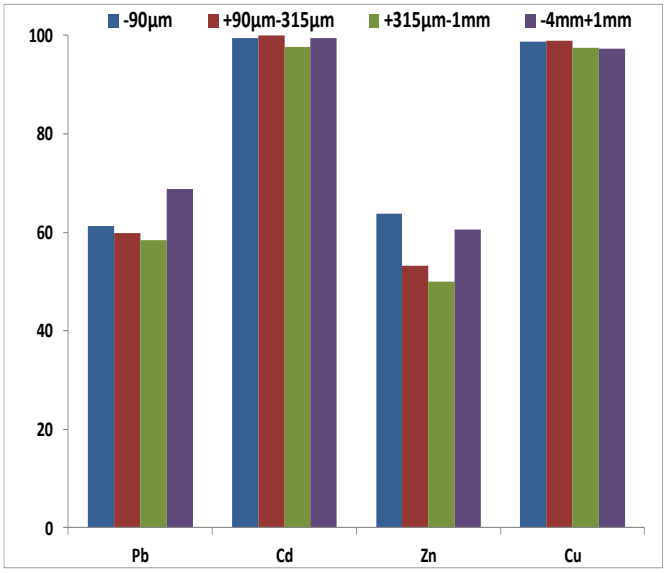
Συγκεκριμένα, στα μονομεταλλικά διαλύματα η προσρόφηση του Cd και του Cu σε όλα τα υλικά και για όλα τα κλάσματα, εμφανίζεται αρκετά υψηλή, η όποια κυμαίνεται από 89% έως 100%. Ακολουθεί ο Zn και εν συνεχεία ο Pb. Η προσρόφηση του Pb και του Zn στον δολομίτη για όλα τα κλάσματα και το αντίστοιχο μαρμαρό του, είναι υψηλότερη και φτάνει από 85–100%, ενώ ποικίλει από 50 έως 75% στον ασβεστόλιθο και το μαρμαρό του.

Εν αντιθέσει, η προσρόφηση των Cu και Pb στο πολυμεταλλικό σε όλα τα υλικά και για όλα τα κλάσματα είναι υψηλή και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη υψηλότερη από την προσρόφησή τους στα αντίστοιχα μονομεταλλικά. Η προσρόφηση των Cd και Zn από το πολυμεταλλικό διάλυμα για όλα τα υλικά και όλα τα κλάσματα εκτός από τον ασβεστόλιθο, εμφανίζεται αρκετά χαμηλή έναντι της προσροφήσής τους από τα μονομεταλλικά διαλύματα η οποία κυμαίνεται μεταξύ 13 έως 55%.

Ακόμη περισσότερο, σημαντική διαφορά παρατηρείται στη προσρόφηση Cd και Zn από το πολυμεταλλικό διάλυμα στον ασβεστόλιθο και το αντίστοιχο μαρμαρό του. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση για το Cd και τον Zn είναι σχεδόν τρείς φορές χαμηλότερη στο ασβεστολιθικό μάρμαρο από ότι στον ασβεστόλιθο για όλα τα κλάσματα εκτός από τη περίπτωση του λεπτόκοκκου κλάσματος -90μm για τον Zn όπου η προσρόφηση είναι <10%. Η διαφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στο μηχανισμό προσρόφησης του κάθε μετάλλου και στα χαρακτηριστικά του κάθε υλικού. Συγκεκριμένα, το υψηλό πορώδες και ο μεγαλύτερος όγκος πόρων στον ασβεστόλιθο, ευνοεί τη διάχυση του Cd μέσω συμπλοκοποίησης όπου αποτελεί και τον κύριο μηχανισμό προσρόφησης. Από την άλλη, η ρόφηση του Zn συμβαίνει και μέσω ιονεναλλαγής αλλά και επικάθησής. Επομένως, το υψηλό C.E.C. του ασβεστολίθου, θα μπορούσε μερικώς να εξηγήσει την υψηλότερη προσροφησή του Zn.

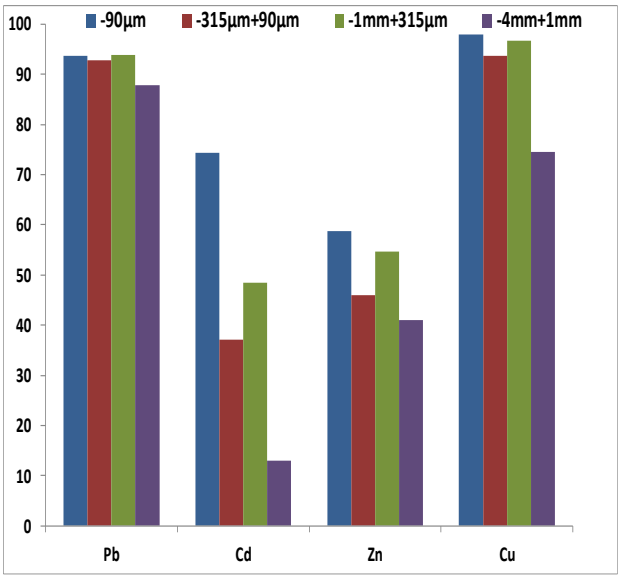


α)

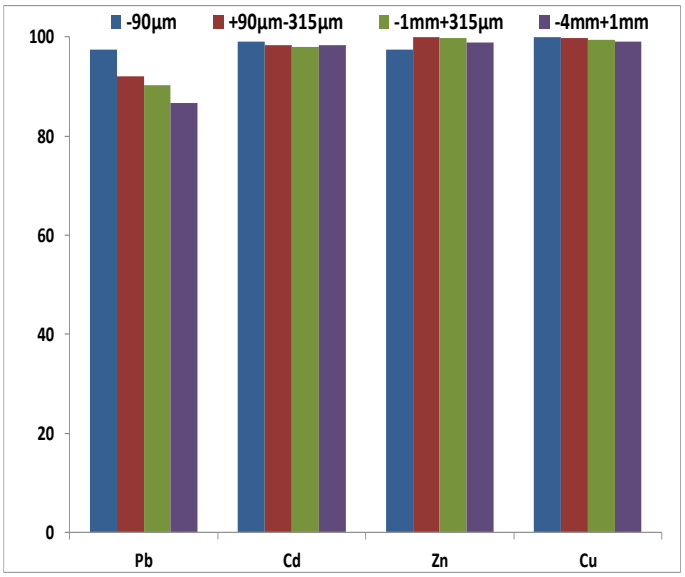


β)

Σχήμα 3.1:% Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από τα κλάσματα του ασβεστολίθου σε ασυνεχείς συνθήκες α) σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα



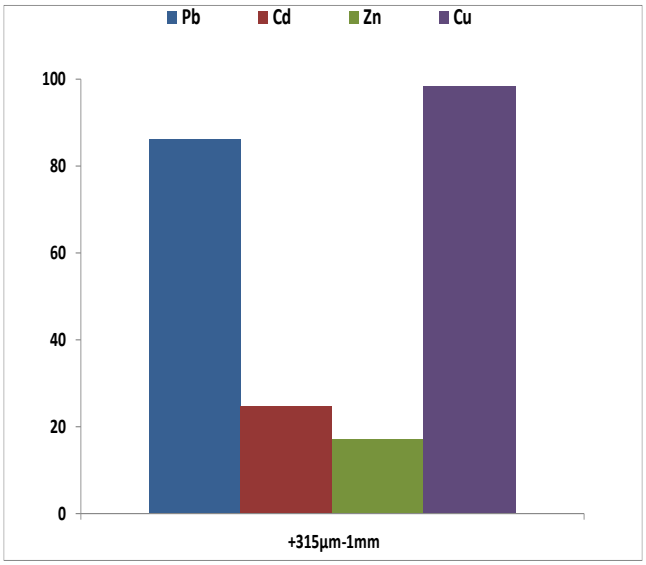
α)



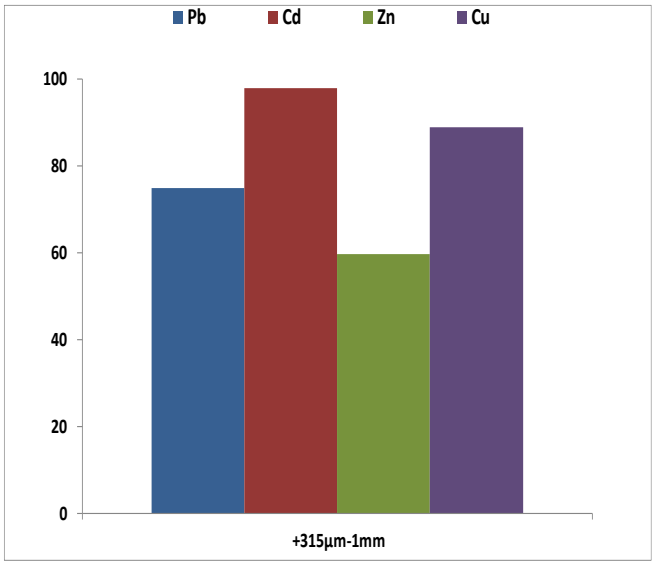
β)

Σχήμα 3.2:% Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από τα κλάσματα του δολομίτη σε ασυνεχείς συνθήκες α) σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα

Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

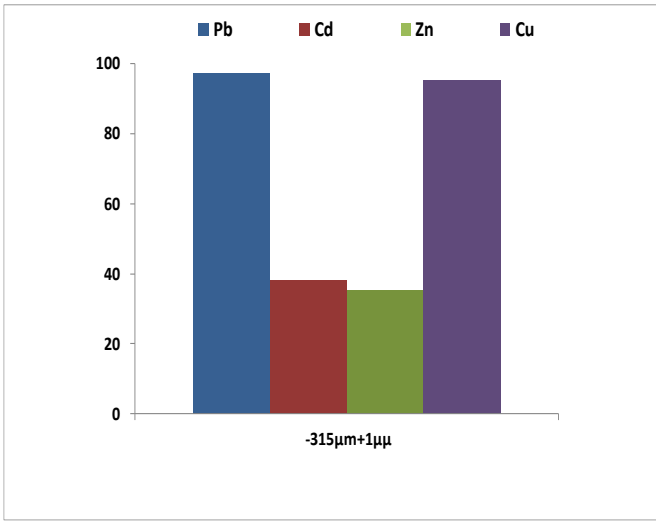


α)

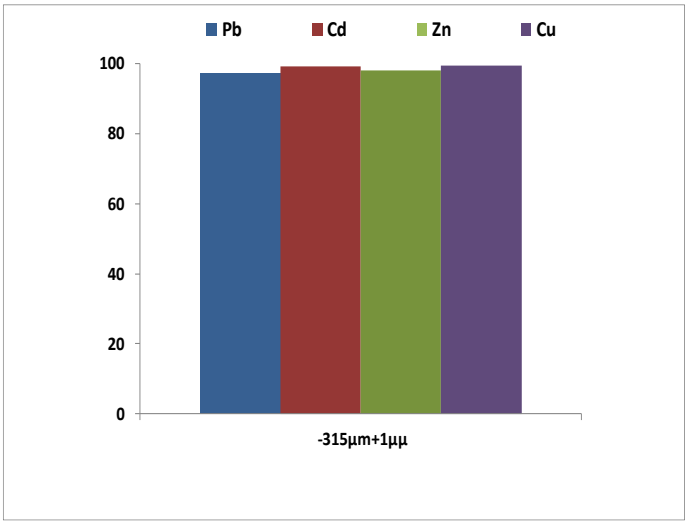


β)

Σχήμα 3.3:% Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από το κλάσμα -1mm+315μm του ασβεστολιθικού μαρμάρου σε ασυνεχείς συνθήκες α) σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα



α)



β)

Σχήμα 3.4:% Προσρόφηση ιόντων Pb, Cd, Zn & Cu από το κλάσμα -1mm+315μm του δολομιτικού μαρμάρου σε ασυνεχείς συνθήκες α) σε πολυμεταλλικό υδατικό διάλυμα, β) σε μονομεταλλικά υδατικά διαλύματα

Οι διαφορές που παρατηρούνται κατά την προσρόφηση μεταξύ των μονομεταλλικών και των πολυμεταλλικών διαλυμάτων για όλα τα υλικά, θα μπορούσαν να αποδοθούν στη φύση των ιόντων των μετάλλων καθώς και των υλικών. Συγκεκριμένα, το ιόν του Cu^{2+} προσροφάται πολύ έντονα και πολύ γρήγορα (μέσα σε 1 min) στην ασβεστιτική επιφάνεια, η οποία αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση, των υλικών καθόσον είναι μικρότερο από αυτό του Ca^{2+} με αποτέλεσμα να συνεργάζεται άμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα [2.66]. Επιπλέον, ο σχηματισμός των ανθρακικών συμπλόκων με τον Cu καθώς και των υδρόξυ ανθρακικών συμπλόκων του Cu, συμβάλουν στη κατακράτηση του μετάλλου στην αθρακική επιφάνεια [2.65].

Η προσρόφηση του Pb^{2+} είναι επίσης γρήγορη μέσα στο πρώτο λεπτό συνεχίζοντας με πιο αργό ρυθμό υποδηλώνοντας έτσι μια πρωταρχικά αναστρέψιμή συνδεσή του με την ασβεστιτική επιφάνεια. Η χρονική διαφορά στον ρυθμό προσρόφησης οφείλεται πιθανώς λόγω του μηχανισμού της επικάθησής-συνεπικάθησής, και μερικής αναδιάταξης του Pb με την ασβεστιτική επιφάνεια, ενδεχομένως λόγω της ενισχυμένης διαλυτής φάσης του στη διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος σε σχέση με τον χρόνο [2.70].

Γρήγορη προσρόφηση του Zn^{2+} φαίνεται να συμβαίνει μέσα σε 12 ώρες λόγω της ιονεναλλγαγής του Zn^{2+} και των $ZnOH^{+}$ με τα επιφανειακά συνδεδεμένα ιόντα Ca^{2+}. Ο σχηματισμός υδρόξυ συμπλόκων ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) οδηγούν σε επιφανειακή σταθεροποίηση μέσω χημικών δυνάμεων (ασθενών Van der Waals) τα οποία συνεργάζονται στη δομή του ασβεστίτη μέσω ανακρυστάλλωσης [2.50, 2.51].

Το Cd^{2+} προσροφάται κατά προτίμηση στον ασβεστίτη σχηματίζοντας φάση επιφανειακής επικάθησής (Zachara et al., 1991). Είναι γρήγορα και αναστρέψιμα προσροφούμενο και διαχέεται στη ασβεστιτική επιφάνεια μέσα 24 ώρες. Εν συνεχεία η προσρόφηση συνεχίζει αργά και λιγότερο αναστρέψιμα στη διάρκεια των επόμενων 7 ημερών, εξαιτίας του σχηματισμού φάσης στη διεπιφάνεια στερεού διαλύματος (Davis et al., 1987). Στον πίνακα 3.149 δίνεται η προσροφητική ικανότητα q (mg ιόντος του μετάλλου ανά g ροφητή) όλων των δειγμάτων, για όλα τα ιόντα (Cd, Cu, Pb, Zn) από το μονομεταλλικό και το πολυμεταλλικό διάλυμα για το κλάσμα -1mm+315μm.

Ωστόσο, η προαναφερθείσα σειρά προσρόφησης των μετάλλων από το πολυμεταλλικό διάλυμα στην ανθρακική επιφάνεια, ως αποτέλεσμα των προαναφερθέντων αναφορών, διαφοροποιείται από την προσροφητική ικανότητα των υλικών. Συγκεκριμένα, η προσροφητική ικανότητα σε πολυμεταλλικό διάλυμα για τον ασβεστόλιθο ακολουθεί τη σειρά: Cu>Zn>Cd>Pb, για τον δολομίτη: Cu>Zn>Pb>Cd και για τα μάρμαρα τη σειρά: Cu>Pb>Zn>Cd. Ο Zn φαίνεται να προτιμάται περισσότερο από τον Pb και το Cd, σε αντίθεση με τις αναφορές. Ωστόσο, αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στις διαφορετικές συγκεντρώσεις (100 mg/L Zn, 5 mg/L Pb, 5 mg/L Cd), οδηγώντας σε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα για τον Zn.

Πίνακας 3.149: Προσροφητική ικανότητα του κλάσματος –1mm+315μm όλων των υλικών σε μονομεταλλικά και πολυμεταλλικό διάλυμα

Ροφητής	Διάλυμα	Προσροφητική ικανότητα q (mg/g ροφητή)			
		Cd	Cu	Pb	Zn
Ασβεστόλιθος	Μονομεταλλικό	0,030	0,59	0,018	0,30
	Πολυμεταλλικό	0,030	0,60	0,025	0,52
Ασβεστολιθικό Μάρμαρο	Μονομεταλλικό	0,030	0,53	0,022	0,36
	Πολυμεταλλικό	0,007	0,59	0,026	0,10
Δολομίτης	Μονομεταλλικό	0,030	0,60	0,029	0,60
	Πολυμεταλλικό	0,015	0,58	0,028	0,33
Δολομιτικό Μάρμαρο	Μονομεταλλικό	0,030	0,60	0,029	0,59
	Πολυμεταλλικό	0,011	0,57	0,029	0,21

Συνοψίζοντας, η κινητική ρόφησης που φαίνεται να συμβαίνει στην επιφάνεια των υπό μελέτη ανθρακικών ακολουθεί ένα ταχύ στάδιο ρόφησης το οποίο αποδίδεται στην προσρόφηση και ένα βραδύ στάδιο σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, που συνήθως αντιστοιχεί στην επιφανειακή κατακρήμνιση-συμπλοκοποίηση [3.23, 2.130]. Τα οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου αποτελούν κύρια συστατικά των ανθρακικών, επομένως οι διαφορές στις χωρητικότητες των μετάλλων ίσως οφείλονται στην έλξη αυτών των οξειδίων στην επιφάνεια [2.74, 3.21].

Ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο ανταποκρίνονται σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό ως προσροφητικά υλικά στην κατακράτηση των μετάλλων από υδατικό διάλυμα τόσο σε μονομεταλλικό όσο και στο πολυμεταλλικό περιβάλλον σε pH=5. Μάλιστα, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά των δύο προσροφητικών μέσων κατά την επαφή με τα μεταλλικά ιόντα του υδατικού διαλύματος. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ο διαφορετικός ιστός, δηλαδή η μεγαλύτερη κοκκομετρική σύσταση και η προτιμώμενη διεύθυνση των ανθρακικών κρυστάλλων που εμφανίζει το δολομιτικό μάρμαρο έναντι του δολομίτη, καθώς και η πιο συμπαγής μορφή του, δεν επιδρούν στη διεργασία συγκράτησης των μετάλλων [3.21].

Δεν παρατηρούνται διαφορές στη προσροφητική ικανότητα μεταξύ των πετρωμάτων (ασβεστόλιθος & δολομίτης) καθώς και των μαρμάρων τους, στα μονομεταλλικά διαλύματα, για το Cd (0,030 mg/g) και για τον Cu (0,53-0,60 mg/g). Ο Pb και ο Zn στον δολομίτη και το μάρμαρο του εμφανίζουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον ασβεστόλιθο και το μάρμαρο του η οποία είναι για τον Pb 0,029 mg/g και για τον Zn κυμαίνεται από 0,59-0,60 mg/g. Στον ασβεστόλιθο και το ασβεστολιθικό μάρμαρο η αντίστοιχη προσροφητική ικανότητα για τον Pb κυμαίνεται από 0,018-0,022 mg/g και 0,30-0,36 mg/g για τον Zn.

Διαφορές παρατηρούνται στη προσροφητική ικανότητα σε κάθε μέταλλο μεταξύ μονομεταλλικού και πολυμεταλλικού διαλύματος. Συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση της προσροφητικής ικανότητας 45-75% στο Cd και τον Zn σε όλα τα υλικά στο πολυμεταλλικό, εκτός από τον ασβεστόλιθο όπου, για το Cd η προσροφητική ικανότητα παραμένει η ίδια και για τον Zn μειώνεται στο 73%. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην προσροφητική ικανότητα για τον Cu σε όλα τα υλικά όπως και στην περίπτωση του Pb στο δολομίτη και το μαρμαρό του. Στην περίπτωση του ασβεστολίθου και του μαρμάρου του, παρατηρείται αύξηση της προσροφητικής ικανότητας 18-39%.

Η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Εικόνα 3.21), καθώς και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX) στο κλάσμα -1mm+315μm στη 1 h, επιβεβαιώνουν την παρουσία των μετάλλων στη δολομιτική επιφάνεια του μαρμάρου.

Η μελέτη της εκπλυσιμότητας συμβάλει στην αποσαφήνιση του μηχανισμού κατακράτησης των μεταλλοκατιόντων από τα προσροφητικά υλικά. Η εκπλυσιμότητα των υλικών στο πολυμεταλλικό διάλυμα υπό ασυνεχείς συνθήκες (batch), πραγματοποιήθηκε με την εκπλυσιμότητα του υλικού υπό ανάδευση επιλεκτικά στην κοκκομετρία -1mm+315μm, ακολουθώντας το πρότυπο EN 12457-2 με σκοπό να εξηγηθεί η χημική ή φυσική προσρόφηση, ή η κατακρήμνιση των μεταλλοκατιόντων.

Το % ποσοστό εκπλυσιμότητας του κάθε μετάλλου καθορίστηκε από την σχέση:

$$Εκπλυσιμότητα\ (\%) = 100 \cdot \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{m \cdot q}$$

Όπου, C_{el} (mg/L) η συγκέντρωση του κάθε ιόντος του μετάλλου στο έκλουσμα, V_{el} (L) ο όγκος του εκλούσματος, m(g) η μάζα του ροφητή που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της εκπλυσιμότητας και q (mg του ιόντος του μετάλλου ανά g ροφητή) η ροφητική ικανότητα του ροφητή.

Την ανάδευση ακολούθησε διήθηση όπου το προκύπτων διήθημα αναλύεται μέσω Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης FAAS, προκειμένου να προσδιορισθεί η συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα. Ακολούθησε ξήρανση του στερεού μέχρι σταθερού βάρους σε θερμοκρασία 80°C, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Από τα αποτελέσματα της εκπλυσιμότητας αυτή δεν ξεπερνά το 3% όπως αυτά καταγράφονται στον πίνακα 3.150.

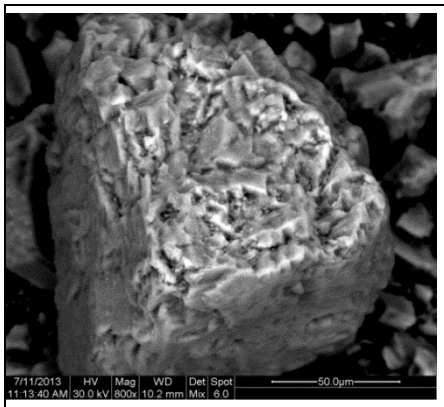
Πίνακας 3.150: Εκπλυσιμότητα υλικών

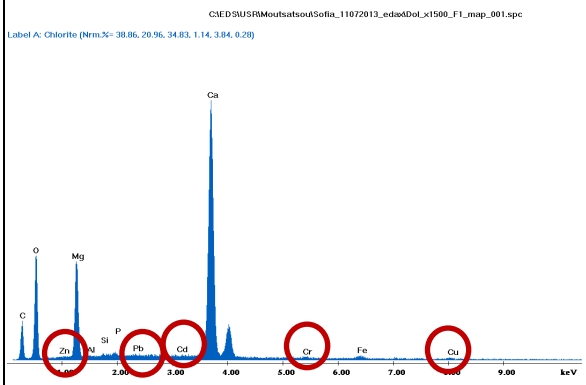
Εκπλυσιμότητα			
LIM$_{-1mm+315\mu m}$	**DOL**$_{-1mm+315\mu m}$	**MAR**$_{-1mm+315\mu m}$	**DMAR**$_{-1mm+315\mu m}$
Pb			
0,0	2,7	0,0	2,7
Cd			
0,0	1,7	0,0	1,8
Zn			
0,1	0,1	0,6	0,3
Cu			
0,0	0,2	0,1	0,1

Αξιοσημείωτο είναι ότι ο Pb^{2+} και το Cd^{2+} εκπλένονται στο δολομίτη και στο δολομιτικό μάρμαρο σε μικρά ποσοστά, γύρω στο 2-3%, ενώ ο Zn^{2+} και ο Cu^{2+} εμφανίζουν σχεδόν μηδενική εκπλυσιμότητα. Θα μπορούσε να ειπωθεί πως ο Pb^{2+} και το Cd^{2+} αναμένεται πέραν της προσρόφησης μέσω ανταλλαγής με τα ιόντα Ca και Mg, συμπλοκοποίησης και κατακρήμνισης στην επιφάνεια, να υφίστανται και φυσική ρόφηση σε ένα μικρό ποσοστό. Αντίθετα, η κατακράτηση των μετάλλων Zn^{2+} και Cu^{2+} αποδίδεται σε προσρόφηση μέσω ανταλλαγής στην επιφάνεια των ανθρακικών υλικών και της δημιουργίας ανθρακικών αλάτων με συμπλοκοποίηση

και κατακρήμνιση. Η εκπλυσιμότητα στον ασβεστόλιθο και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο εμφανίζεται <1%. Ο διαφορετικός ιστός και η συμπαγής μορφή του μαρμάρου δεν διαδραματίζουν κάποιο ρόλο σε σχέση με την εκπλυσιμότητα των μεταλλοκατιόντων.

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται ενθαρρυντικά για την κατακράτηση των μετάλλων και την χρήση των υλικών ως υποστρώματα σε χώρους απόρριψης απορριμμάτων.





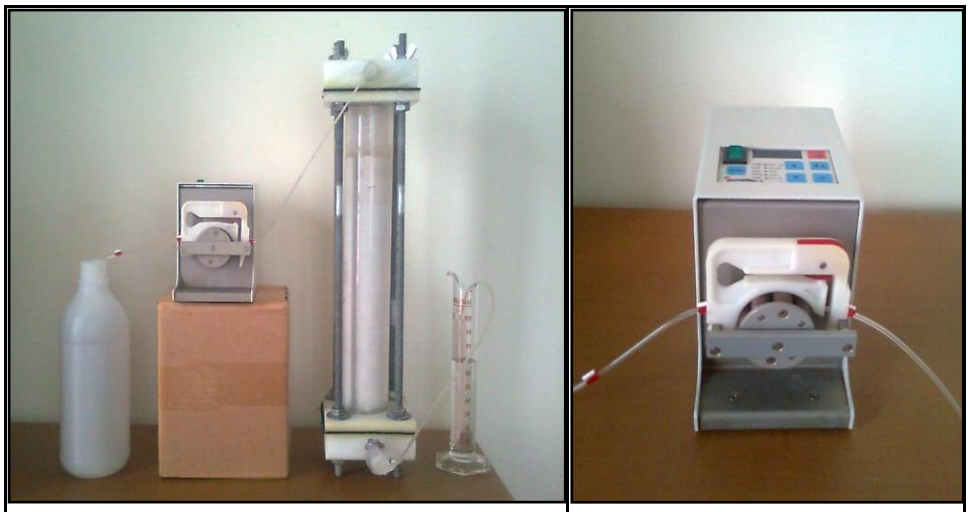
Εικόνα 3.21: SEM–EDAX στο κλάσμα DMAR$_{-1mm+315\mu m}$ στη 1 h μετά την ανάμειξη του με το πολυμεταλλικό διάλυμα

Wt. % των στοιχείων			
C	**O**	**Cd**	**Ca**
16.76	**47.16**	**0.21**	**19.92**
Zn	**Pb**	**Cu**	**Mg**
1.06	**0.45**	**0,35**	**12,48**

3.7 Προσρόφηση πολυμεταλλικού διαλύματος σε συνεχείς συνθήκες ροής

Η διαδικασία προσρόφησης σε συνεχείς συνθήκες ροής περιλαμβάνει τη διέλευση υδατικού πολυμεταλλικού διαλύματος συγκέντρωσης 5 mg/L Cd, Pb, και 100 mg/L Cu, Zn εντός στερεάς κλίνης, η οποία κάθε φορά είναι πληρωμένη με κονιοποιημένο προσροφητικό υλικό (ασβεστόλιθο, δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο, ασβεστολιθικό μάρμαρο και οικοδομικά απόβλητα) σε κοκκομετρία <1mm, (σελ. 123). Η συγκέντρωση του πολυμεταλλικού διαλύματος εξετάστηκε ως εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες ροής διαλυμάτων βαρέων μετάλλων όπως αυτές προκύπτουν από τις απορροές σε χωματερές, προκειμένου να μελετηθεί η προσροφητική τους συμπεριφορά στα υπό μελέτη ανθρακικά μέσα. Το δείγμα των οικοδομικών αποβλήτων από σκυρόδεμα, εξετάστηκε ως συνθετικό ανθρακικό υλικό προκειμένου να συγκριθεί η συμπεριφορά του με αυτή των φυσικών πετρωμάτων. Συγκεκριμένα το υλικό αυτό συλλέχθηκε από μονάδα ανακύκλωσης οικοδομικών και λατομικών υλικών, καθώς και υλικών από εκσκαφές η οποία ανήκει στην εταιρία «Κυρ. Δεβετζόγλου Τεχνική-Χωματουργική Ανώνυμη Βιομηχανική Εμπορική Εταιρία Α.Β.Ε.Τ.Ε.» και εδρεύει στο Σχιστό Κορυδαλλού. Σύμφωνα με τους υπεύθυνους της μονάδας, τα προϊόντα ανακύκλωσης σκυροδέματος διατίθενται ως αδρανή υλικά και βρίσκουν εφαρμογή σε έργα οδοποιίας ως υλικά βάσεων και υποβάσεων, ως υλικά επιχώσεων σε τεχνικά έργα, ως υλικά κάλυψης και αποκατάστασης ανεξέλεγκτων χωματερών και Χ.Υ.Τ.Α. κ.α..

Η διεξαγωγή των πειραμάτων βασίστηκε στο περιεχόμενο του EN 14405 [3.33], το οποίο μελετά την αποδέσμευση στοιχείων και ενώσεων από πακτωμένο απόρριμμα σε στήλη με εκχυλιστικό μέσο υπό συνθήκες συνεχούς ροής με κατακόρυφη ανοδική ροή. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε πλαστική στήλη ύψους 30 cm και διαμέτρου 5 cm ενώ στο εκχυλιστικό μέσο εφαρμόστηκε καθοδική ροή με ρυθμό 1,25 mL/min με τη χρήση περισταλτικής αντλίας προσομοιάζοντας με αυτό τον τρόπο τη φυσική ροή των υδάτων στο έδαφος. Η παραλαβή των εκλουσμάτων πραγματοποιήθηκε περιοδικά ανά 100 mL, ακολούθησε μέτρηση του pH και προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υπό εξέταση μεταλλοϊόντων με AAS και ICP-AES. Μετά τη συλλογή των εκλουσμάτων, ακολούθησε ξήρανση σε αντιπροσωπευτικό δείγμα από διάφορετικά μέρη της στήλης στους 80°C για 12 h, με σκοπό την ορυκτολογική του εξέταση με XRD Analysis.



α)	β)

Εικόνα 3.22: α) Διάταξη προσρόφησης με στερεά κλίνη β) Αντλία προσρόφησης με τη χρήση στερεάς κλίνης

Η % προσρόφηση των μετάλλων καθορίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\boldsymbol{Προσρόφηση}(\%) = \mathbf{100} \cdot \frac{C_i - C_f}{C_i}$$

όπου C_i (mg/L) η αρχική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου στο διάλυμα και C_f (mg/L) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου μετά την προσρόφηση.

Η προσροφητική ικανότητα του ροφητή προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μαθηματική σχέση:

$$\boldsymbol{q} = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot \boldsymbol{V}$$

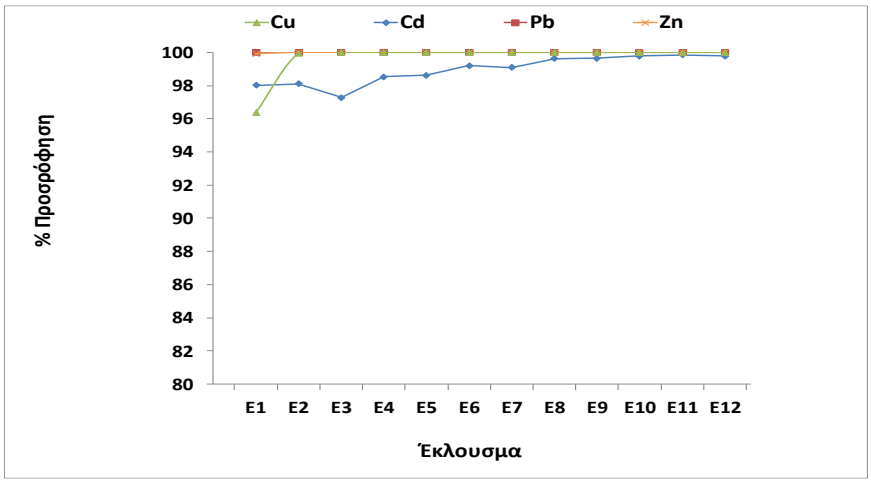
όπου q (mg ιόντος μετάλλου ανά g ροφητή) ή ροφητική ικανότητα του ροφητή, C_i(mg/L) η αρχική συγκέντρωση του κάθε ιόντος του μετάλλου στο διάλυμα και C_f (mg/L) η τελική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, m (g) η μάζα του ροφητή που χρησιμοποιήθηκε και V (L) ο όγκος του διαλύματος. Στους πίνακες 3.151-3.157, δίνονται τα αποτελέσματα της % προσρόφησης των μεταλλοϊόντων εντός στερεάς κλίνης. Το pH σταθεροποιείται σε διαφορετικές τιμές ανά υλικό. Για τον ασβεστόλιθο και το μαρμαρό του σταθεροποιείται στο 7,7-9, ενώ

για τον δολομίτη και το μαρμαρό του στο 9-9,5. Στα οικοδομικά απόβλητα κυμάνθηκε μεταξύ 11,5-12.

Ασβεστόλιθος

Πίνακας 3.151: %Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από ασβεστόλιθο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή

Έκλουσμα	$pH_{εκλούσματος}$	(%) Προσρόφηση			
		Pb	Cd	Zn	Cu
E1	7,80	100,00	98,02	99,92	96,38
E2	7,70	100,00	98,10	100,00	99,95
E3	7,70	100,00	97,28	100,00	100,00
E4	7,70	100,00	98,54	100,00	100,00
E5	7,70	100,00	98,62	100,00	100,00
E6	7,70	100,00	99,20	100,00	100,00
E7	7,70	100,00	99,08	100,00	100,00
E8	7,70	100,00	99,62	100,00	100,00
E9	7,70	100,00	99,64	100,00	100,00
E10	7,70	100,00	99,78	100,00	100,00
E11	7,70	100,00	99,86	100,00	100,00
E12	7,70	100,00	99,78	100,00	100,00



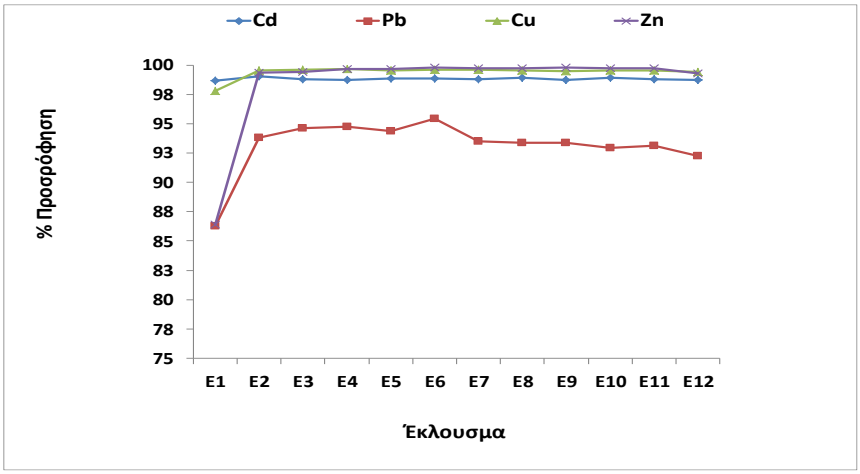
Διάγραμμα 3.123: % Προσρόφηση των ιόντων Pb, Cd, Zn και Cu από ασβεστόλιθο εντός στερεάς κλίνης υπό συνθήκες συνεχούς ροής

Το pH του πολυμεταλλικού διαλύματος αυξάνεται από 5 σε 7,70-7,80 από το 1ο έκλουσμα, το οποίο οφείλεται σε διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου. Από τα στοιχεία του Πίνακα 3.151, ο ασβεστόλιθος κατακρατά όλα τα μεταλλοϊόντα σε πολύ μεγάλο ποσοστό. Συγκεκριμένα, ο Pb και ο Zn κατακρατούνται σε ποσοστά 99-100% , ακολουθεί ο Cu με 96-100% και το Cd με 98-99%. Η μεγιστοποίηση και σταθεροποίηση της κατακράτησης των Zn και Cu παρατηρείται από το 2ο έκλουσμα, δηλαδή στις 4 περίπου ώρες, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ροή είναι ίση με 1,25 mL/min ενώ ο Pb, ανταποκρίνεται με βέλτιστο τρόπο από το 1ο κιόλας έκλουσμα.

Δολομίτης

Πίνακας 3.152: % Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από δολομίτη εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή

Έκλουσμα	$pH_{εκλούσματος}$	(%) Προσρόφηση			
		Pb	Cd	Zn	Cu
E1	9,09	86,30	98,64	86,43	97,81
E2	10,02	93,82	99,06	99,33	99,52
E3	10,15	94,62	98,82	99,44	99,63
E4	10,20	94,74	98,74	99,64	99,69
E5	9,82	94,34	98,84	99,65	99,51
E6	9,55	95,42	98,86	99,80	99,63
E7	9,52	93,52	98,80	99,74	99,60
E8	9,35	93,38	98,92	99,73	99,55
E9	9,40	93,35	98,76	99,76	99,47
E10	9,37	92,96	98,92	99,74	99,55
E11	9,38	93,12	98,80	99,70	99,54
E12	9,08	92,28	98,72	99,27	99,41



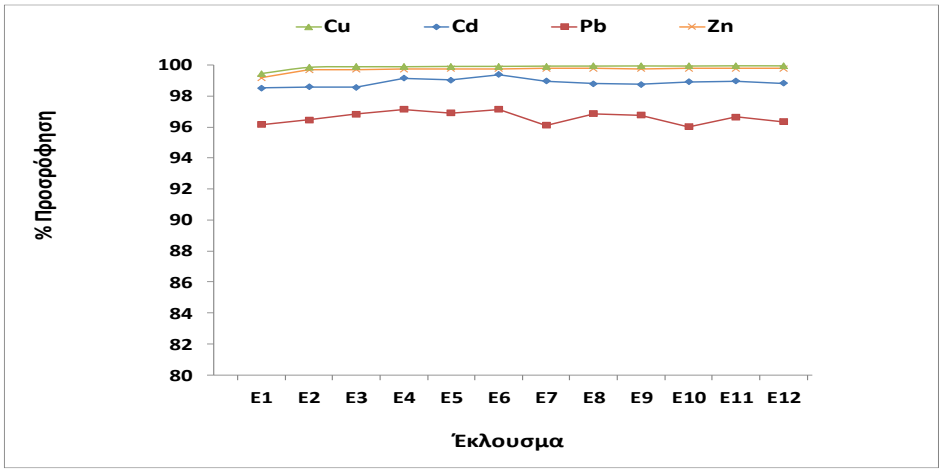
Διάγραμμα 3.124: % Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από δολομίτη εντός στερεάς κλίνης υπό συνθήκες συνεχούς ροής

Όπως και στον ασβεστόλιθο έτσι και στον δολομίτη, γίνεται φανερό ότι το pH κυμαίνεται μεταξύ 9-10 από το 1ο έκλουσμα, λόγω της εισαγωγής ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} στο διάλυμα κατά τη διαλυτοποίηση του δολομίτη. Από τα στοιχεία του Πίνακα 3.152, ο δολομίτης κατακρατά τα δισθενή ιόντα των μετάλλων σε πολύ υψηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα ο Zn και ο Cu εμφανίζει προσρόφηση 99-100% και ακολουθεί το Cd με 98-99% και ο Pb με 93-95%. Η μεγιστοποίηση και η σταθεροποίηση της κατακράτησης των μετάλλων παρατηρείται από το 2ο έκλουσμα, δηλαδή στις 4 περίπου ώρες, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ροή είναι ίση με 1,25 mL/min, ενώ το Cd ανταποκρίνεται με το βέλτιστο τρόπο από το 1ο κιόλας δείγμα.

Ασβεστολιθικό Μάρμαρο

Πίνακας 3.153: % Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από ασβεστολιθικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή

Έκλουσμα	$pH_{εκλούσματος}$	(%) Προσρόφηση			
		Pb	Cd	Zn	Cu
E1	8,75	96,16	98,52	99,17	99,45
E2	8,94	96,45	98,58	99,68	99,84
E3	8,81	96,83	98,56	99,71	99,89
E4	8,88	97,14	99,14	99,74	99,89
E5	8,85	96,91	99,02	99,75	99,91
E6	8,88	97,13	99,37	99,76	99,91
E7	8,89	96,11	98,96	99,78	99,93
E8	8,84	96,86	98,80	99,77	99,93
E9	8,83	96,76	98,74	99,76	99,94
E10	8,84	96,02	98,92	99,77	99,93
E11	8,81	96,64	98,96	99,77	99,95
E12	8,80	96,33	98,81	99,77	99,94



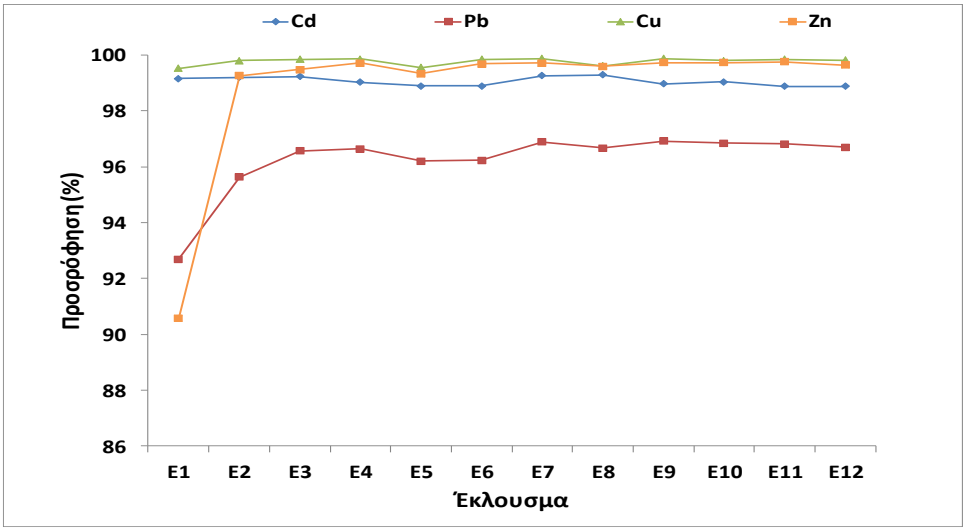
Διάγραμμα 3.125: % Προσρόφηση Pb, Cd, Zn και Cu από ασβεστολιθικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής

Το pH του διαλύματος από την τιμή 5 αυξάνεται και κυμαίνεται μεταξύ 8-9 από το 1ο έκλουσμα. Αιτία όπως ήδη έχει αναφερθεί είναι η εισαγωγή ιόντων Ca^{2+} στο υδατικό διάλυμα. Από τα στοιχεία του Πίνακα 3.153, το ασβεστολιθικό μάρμαρο κατακρατά τα μεταλοϊόντα σε πολύ υψηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα, ο Cu και ο Zn κατακρατείται σε ποσοστά πλησίον του 99-100% και ακολουθεί το Cd με 98-99% και ο Pb με 96-97%.

Δολομιτικό Μάρμαρο

Πίνακας 3.154: % Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από δολομιτικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή

Έκλουσμα	$pH_{εκλούσματος}$	(%) Προσρόφηση			
		Pb	Cd	Zn	Cu
E1	10,21	92,69	99,16	90,58	99,53
E2	9,72	95,64	99,21	99,27	99,81
E3	9,43	96,58	99,24	99,48	99,85
E4	9,08	96,64	99,03	99,73	99,86
E5	9,14	96,21	98,90	99,34	99,56
E6	9,07	96,23	98,90	99,69	99,84
E7	8,97	96,89	99,26	99,71	99,88
E8	8,95	96,67	99,30	99,60	99,62
E9	8,89	96,92	98,97	99,73	99,88
E10	8,83	96,85	99,04	99,74	99,81
E11	8,88	96,82	98,88	99,76	99,86
E12	8,80	96,70	98,88	99,65	99,82



Διάγραμμα 3.126: % Προσρόφηση των μετάλλων Pb, Cd, Zn και Cu από δολομιτικό μάρμαρο εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής

Στην περίπτωση του δολομιτικού μαρμάρου το pH (πίνακας 3.154), αυξάνεται σε 9-10. Η μεγιστοποίησή του λαμβάνει χώρα από το 1ο έκλουσμα ξεπερνώντας ελαφρώς την τιμή 10, ενώ μετά το 2ο έκλουσμα το pH αποκτά μια σταθεροποιητική τάση κοντά την τιμή 9. Και εδώ, η άνοδος του pH είναι απόρροια της εισαγωγής ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} στην υδατική δάση.

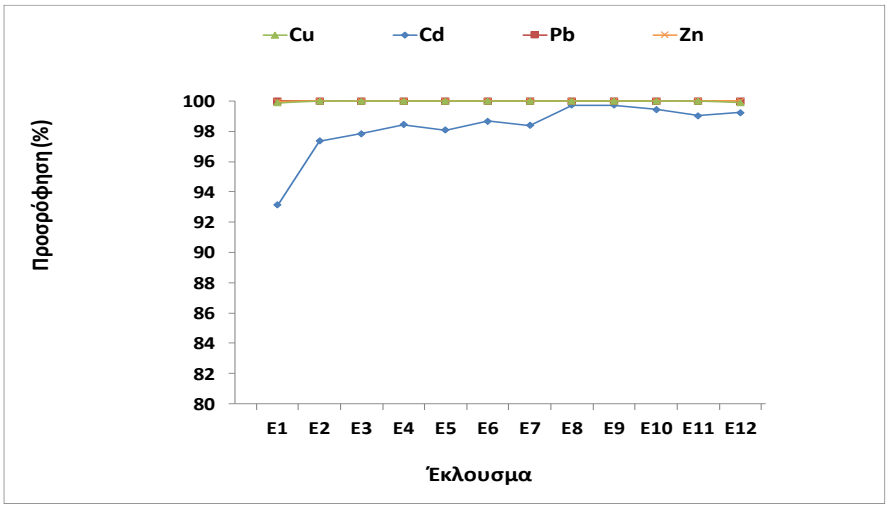
Από τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 3.154, διαπιστώνεται σημαντική προσρόφηση των μεταλλοκατιόντων από το δολομιτικό μάρμαρο. Όπως στο δολομίτη και το ασβεστολιθικό μάρμαρο, η προσρόφηση δείχνει υψηλές τιμές για τα μέταλλα του Cu και του Zn με ποσοστό 99-100% και ακολουθεί το Cd με ποσοστά προσρόφησης 98-99% και ο Pb με ποσοστό 96-97%. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι το δολομιτικό μάρμαρο παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη

αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση του Pb. Η μεγιστοποίηση της προσρόφησης των Pb και Zn παρατηρείται από το 2ο έκλουσμα, δηλαδή τις τέσσερις περίπου ώρες, ενώ τα μέταλλα Cd και Cu κατακρατώνται σχεδόν πλήρως από την αρχή. Τέλος, τα υψηλά επίπεδα κατακράτησης των μετάλλων και από το δολομιτικό μάρμαρο δηλώνουν ότι ο διαφορετικός ιστός του δολομίτη σε σχέση με το δολομιτικό μάρμαρο, η προτιμώμενη διεύθυνση των ανθρακικών κρυστάλλων, και η συμπαγής μορφή του μαρμάρου δεν επηρεάζουν το φαινόμενο της προσρόφησης.

Οικοδομικά Απόβλητα

Πίνακας 3.155: % Προσρόφηση Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} και Cu^{2+} από οικοδομικά απόβλητα εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχή ροή

Έκλουσμα	$pH_{εκλούσματος}$	(%) Προσρόφηση			
		Pb	Cd	Zn	Cu
E1	11,50	100,00	93,12	99,96	99,87
E2	11,90	100,00	97,36	100,00	100,00
E3	11,90	100,00	97,86	100,00	100,00
E4	12,00	100,00	98,44	100,00	100,00
E5	11,90	100,00	98,08	100,00	100,00
E6	12,00	100,00	98,66	100,00	100,00
E7	12,00	100,00	98,38	100,00	100,00
E8	12,00	100,00	99,74	100,00	100,00
E9	11,90	100,00	99,74	100,00	100,00
E10	12,00	100,00	99,44	100,00	100,00
E11	12,00	100,00	99,04	100,00	100,00
E12	12,00	100,00	99,24	100,00	99,90



Διάγραμμα 3.127: % Προσρόφηση Pb, Cd, Zn και Cu από οικοδομικά απόβλητα εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής

Στην περίπτωση του δείγματος των οικοδομικών αποβλήτων το pH αυξάνεται πλησίον του 12, αναμενόμενο εφόσον προέρχεται από σκυρόδεμα.

Από τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 3.155, διαπιστώνεται σημαντική απομείωση των μεταλλοκατιόντων από το δείγμα των οικοδομικών αποβλήτων. Όπως και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο η προσρόφηση δείχνει ψηλή απομείωση για τα ιόντα του Pb και του Zn με ποσοστό 99-100% και ακολουθεί ο Cu και το Cd με

ποσοστά προσρόφησης 98-99%. Η σταθεροποίηση και μεγιστοποίηση των Cu και Zn παρατηρείται από το 2ο έκλουσμα, δηλαδή τις τέσσερις περίπου ώρες, ενώ ο Pb κατακρατείται πλήρως στις 2 ώρες.
Από τα πειραματικά δεδομένα του διαγράμματος 3.127, διαπιστώνεται επίσης όπως και σε όλα τα προηγούμενα προσροφητικά μέσα, σημαντική απομείωση των μεταλλοκατιόντων από το δείγμα των οικοδομικών αποβλήτων. Όπως και στον ασβεστόλιθο η προσρόφηση εμφανίζει ψηλή απομείωση με ποσοστό 100% από το 1ο έκλουσμα για τον Pb, ενώ για τον Zn και Cu το ποσοστό μεγιστοποιείται στο 100% από το 2ο έκλουσμα. Στο Cd το ποσοστά προσρόφησης κυμαίνεται από 98-99% με τη μεγιστοποίηση να συμβαίνει και εδώ από το 2ο έκλουσμα.

Η εκπλυσιμότητα του στερεού υλικού της στήλης μετά την διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας το πρότυπο EN12457-2. Το πρότυπο εφαρμόζεται σε κοκκώδη απόβλητα και ιλύ με μέγεθος κόκκων <4 mm, δίνοντας πληροφορίες για την εκπλυσιμότητα υγρού-στερεού σε αναλογία 10 L/kg. Συγκεκριμένα, ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό το οποίο διαπερνά το δείγμα όταν αυτό είναι υπό ανάδευση σε 10rpm για 24h.

Το % ποσοστό έκλουσης του κάθε μετάλλου καθορίστηκε από την σχέση:

$$Εκπλυσιμότητα\ (\%) = 100 \cdot \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{m \cdot q}$$

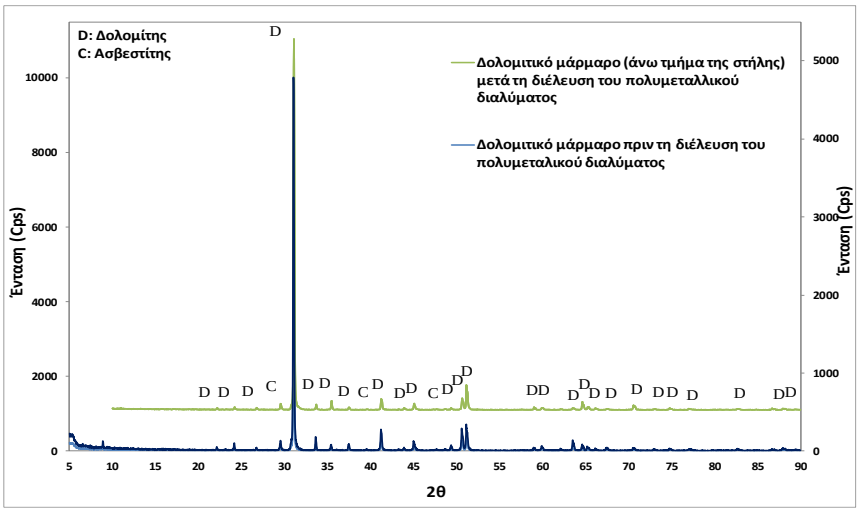
Όπου, C_{el} (mg/L) η συγκέντρωση του κάθε ιόντος του μετάλλου στο έκλουσμα, V_{el} (L) ο όγκος του εκλούσματος, m (g) η μάζα του ροφητή που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της εκπλυσιμότητας και q (mg του ιόντος του μετάλλου ανά g ροφητή).

Η εκπλυσιμότητα των μετάλλων όπως αυτή προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα, κυμάνθηκε χαμηλά και δεν ξεπέρασε το 4%.
Συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα της ασυνεχούς ροής, η πορσρόφηση εντός στερεάς κλίνης έδειξε υψηλή προσρόφηση των μεταλλοϊόντων σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που αποδίδεται στον ικανό χρόνο επαφής. Το αποτέλεσμα αυτό, δεν καθιστά σκόπιμη την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη σειρά προσρόφησης των μεταλλοϊόντων. Ενθαρρυντικό είναι το γεγονός της υψηλής απόκρισης των πετρωμάτων σε πραγματικές συνθήκες ροής αποβλήτων, σε περίπτωση που χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα σε χώρους υγειονομικής ταφής.

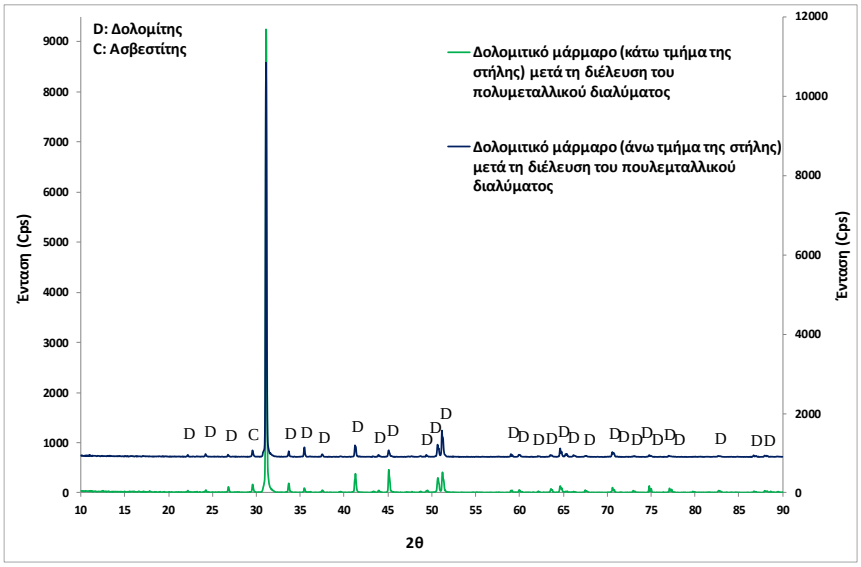
•Χαρακτηρισμός (XRD) των προσροφητικών μέσων εντός στερεάς κλίνης

Η ποιοτική ανάλυση των ακτινογραφημάτων των προσροφητικών μέσων, μέσω περίθλασης ακτίνων Χ, δεν έδειξε μεταβολή ή σχηματισμό νέας φάσης κατά την προσρόφηση του πολυμεταλλικού διαλύματος εντός στερεάς κλίνης. από τα προσροφητικά μέσα. Τα ακτινογραφήματα προσροφητικών μέσων της στερεάς κλίνης εμφανίζουν μόνο τις κορυφές του δολομίτη και του ασβεστίτη, οι οποίες αποτελούν τις κύριες κορυφές των πετρωμάτων. Αντιπαραβαλλόμενα τα ακτινογραφήματα από τα διάφορα δείγματα των αποχρώσεων και τμημάτων της κλίνης τόσο με αυτό της πρώτης ύλης, όσο και μεταξύ τους φαίνεται να παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές. Η απουσία των κορυφών στα ακτινογραφήματα νέων φάσεων ίσως οφείλεται, στην πολύ μικρή συγκέντρωσή τους, η οποία βρίσκεται κάτω από τα όρια ανιχνευσιμότητας του οργάνου.
Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα συγκριτικά ακτινογραφήματα του δολομιτικού μαρμάρου (διαγράμματα 3.128 & 3.129), εντός στερεάς κλίνης πριν και μετά τη

διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος, καθώς και το συγκριτικό διάγραμμα κάτω-άνω τμήμα της στήλης μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος.



Διάγραμμα 3.128: Συγκριτικά ακτινογραφήματα δολομιτικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (άνω τμήμα) πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος



Διάγραμμα 3.129: Συγκριτικά ακτινογραφήματα δολομιτικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (κάτω-άνω τμήμα) μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος

Στο Παράρτημα Α παρατίθενται τα υπόλοιπα ακτινογραφήματα. Δεν θεωρήθηκε σκόπιμη η ανάλυση σε όλα τα υλικά εφόσον η XRD στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις δεν εμφάνισε σχηματισμό νέων φάσεων.

3.7.1 Αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας

Σχετικά με το pH των εκλουσμάτων όπως αυτά συλλέχθηκαν από όλα τα υλικά μετά την προσρόφηση στη στήλη, παρατηρήθηκε μια αρχική αύξηση στα πρώτα εκλούσματα (100 mL) και στη συνέχεια σταθεροποίηση. Το pH σταθεροποιήθηκε διαφορετικά για κάθε υλικό. Συγκεκριμένα στον ασβεστόλιθο και στο μαρμαρό του

σταθεροποιήθηκε στη τιμή μεταξύ 7,7-9, στο δολομίτη και το μαρμαρό του μεταξύ 9-9,5 και στα οικοδομικά απόβλητα κοντά στο 12. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην εισαγωγή ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου στο υδατικό μέσο.
Η μελέτη της προσρόφησης των δολομίτη, ασβεστόλιθου και των αντίστοιχων μαρμάρων τους, καθώς και του δείγματος των οικοδομικών αποβλήτων ως προσροφητικά μέσα εντός στερεάς κλίνης υπό συνεχείς συνθήκες ροής, αποδεικνύει ότι όλα τα υλικά ανταποκρίνονται με τον βέλτιστο τρόπο στην απομείωση της συγκέντρωσης των ιόντων βαρέων μετάλλων όπως αυτά προκύπτουν από τις υδατικές ροές.
Η προσρόφηση στα πρώτα 200 mL του διαλύματος ύστερα από την διέλευση του εκχυλιστικού μέσου στη στήλη, σε όλα τα υλικά στις περισσότερες περιπτώσεις μεγιστοποιείται και κυμαίνεται από 93% έως σχεδόν 100%. Αξιοσημείωτο είναι ότι εφόσον η προσρόφηση ξεκινάει από το 1ο έκλουσμα, το ποσοστό της είναι αρκετά υψηλό και κυμαίνεται πάνω από 86-100%.
Η συνολική προσρόφηση των Cu και Zn επιτυγχάνεται υψηλά σε όλα τα υλικά. Στη περίπτωση του Cd και του Pb παρατηρείται διαφορά στην προσρόφηση μέχρι τα 800mL του διαλύματος, παρόλα αυτά δεν μπορεί να θεωρηθεί σημαντική, αφού η απομείωση είναι της τάξης 1-2%. Ο δολομίτης και το μαρμαρό του όπως και το ασβεστολιθικό μάρμαρο εμφανίζουν χαμηλότερη απόδοση στη προσρόφηση του Pb σε συνθήκες κλίνης υπό συνεχή ροή, ωστόσο θεωρείται ικανοποιητική καθώς είναι μεγαλύτερη από 93%.
Μεταξύ των προσροφητικών μέσων δεν διαπιστώνεται αξιοσημείωτη διαφορά σε σχέση με την αποτελεσματικότητά τους στην προσρόφηση των μεταλλοκατιόντων, διότι προκύπτουν παρόμοια ποσοτικά δεδομένα. Μικρή διαφοροποίηση εν τούτοις, παρατηρείται στο δολομίτη για την περίπτωση του Pb, όπου τα ποσοστά προσρόφησης του είναι ελαφρώς μειωμένα σε σχέση με το δολομιτικό και ασβεστολιθικό μάρμαρο, 93-95% έναντι 96-97%, εντούτοις η διαφορά αυτή δεν κρίνεται σημαντική ως προς τη προσροφητική ικανότητα του υλικού.
Επιπλέον, το πολύ χαμηλό αποτέλεσμα της εκπλυσιμότητας των μεταλλοϊόντων μετά τη προσρόφησής τους στην ανθρακική επιφάνεια, αποτελεί επιπλέον όφελος στην αξιοποιησή τους ως προσροφητικό υπόστρωμα σε χώρους απόθεσης απορριμάτων.

3.8 Μέθοδος Taguchi

Για τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων επιλέχθηκε η μέθοδος Taguchi, η οποία εφαρμόσθηκε με στόχο την διεξαγωγή ποιοτικών και ποσοτικών συμπερασμάτων σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο οι διάφορες εξεταζόμενες παράμετροι επηρεάζουν τη διαδικασία προσρόφησης.

Η μέθοδος Taguchi, εφαρμόζει την αρχή της αλλαγής πολλών παραγόντων κάθε φορά, πρακτική με αξιόπιστα αποτελέσματα και χαμηλό κόστος. Επίσης, κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η εξαγωγή σημαντικών πληροφοριών για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών μιας διαδικασίας και ο προσδιορισμός της επίδρασης της κάθε παραμέτρου που εξετάζεται μέσω καταλλήλου σχεδιασμού πειραμάτων και της στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Χαρακτηριστικό της μεθόδου αποτελεί η δημιουργία ορθογώνιων πινάκων, όπου γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής μιας παραμέτρου και του βαθμού επίδρασης των εξεταζόμενων μεταβλητών. Στις στήλες των ορθογώνιων πινάκων παρατίθενται

οι τιμές των παραμέτρων, όπου παρουσιάζουν διπλή συμμετρία. Πιο αναλυτικά η κάθε στήλη εμφανίζει συμμετρία με τον εαυτό της με ίσο αριθμό τιμών κάθε παραμέτρου, όπου οι τιμές στην ίδια στήλη ακολουθούν μια συγκεκριμένη σειρά πέραν της περιοδικής κατανομής τους. Η έννοια της συμμετρίας έγκειται κατά πρώτον, στο ότι η τιμή μιας παραμέτρου σε όποια στήλη και αν βρίσκεται έχει την ίδια πιθανότητα να επιδράσει στα αποτελέσματα και κατά δεύτερον, δύο οποιεσδήποτε στήλες του πίνακα είναι επίσης συμμετρικές, καθώς οι συνδυασμοί των τιμών των παραμέτρων είναι ίσοι σε αριθμό [3.43-3.50].

Στην παρούσα διαδικασία για τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με τη μέθοδο Taguchi, ως παράμετροι των πειραμάτων μελετήθηκαν ο χρόνος ανάδευσης, η κοκκομετρία του υλικού και η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα. Το κλάσμα –90 μm δεν συμπεριλήφθηκε, εφόσον η προσρόφηση στο πιο λεπτόκοκκο κλάσμα αναμένεται να είναι υψηλή. Άλλωστε στόχος της μελέτης είναι να εκτιμηθεί εάν η απόδοση των πιο χονδρόκκοκων κλασμάτων είναι ικανοποιητική, προκειμένου να αποφευχθεί η άλεση και/ή το κοσκίνισμα. Βάσει του αριθμού των μεταβλητών (3) και των διαφορετικών τιμών αυτών (3) επελέγη ο κατάλληλος πίνακας Taguchi L9 (Πίνακας 3.156), ο οποίος υπέδειξε τον συνδυασμό αυτών, ο οποίος καταγράφεται στον Πίνακα 3.157. Η μετρούμενη ιδιότητα για την εφαρμογή της μεθόδου Taguchi είναι η % προσρόφηση του υπό εξέταση μετάλλου, εφ' όσον αντικείμενο της μελέτης αποτελεί η επίτευξη πλήρους απορρύπανσης λυμάτων ρυπασμένων με βαρέα μέταλλα με χρήση ανθρακικών υλικών ως προσροφητικού μέσου. Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Minitab Statistical Software, version 17 της MinitabInc [3.25].

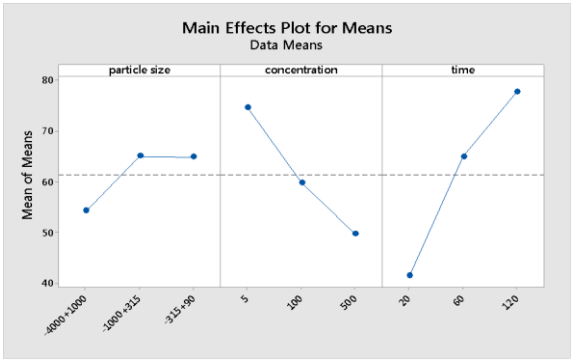
Πίνακας 3.156: Taguchi L9 για τον συνδυασμό τριών τιμών (1, 2, 3) τριών παραμέτρων (Π1, Π2, Π3)

πείραμα	παράμετρος		
	Π1	Π2	Π3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

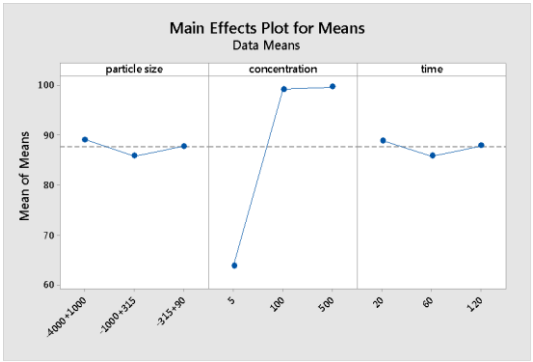
Πίνακας 3.157: Εξεταζόμενες παράμετροι και επίπεδα τιμών τους

πείραμα	Κοκκομετρία (mm)	Συγκέντρωση (mg/L)	Χρόνος (min)
1	-4mm+1mm	5	20
2		100	60
3		500	120
4	-1mm+315μm	5	60
5		100	120
6		500	20
7	-315μm+90μm	5	120
8		100	20
9		500	60

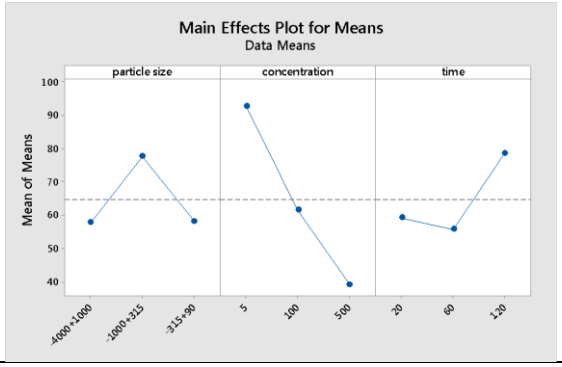
Ασβεστόλιθος



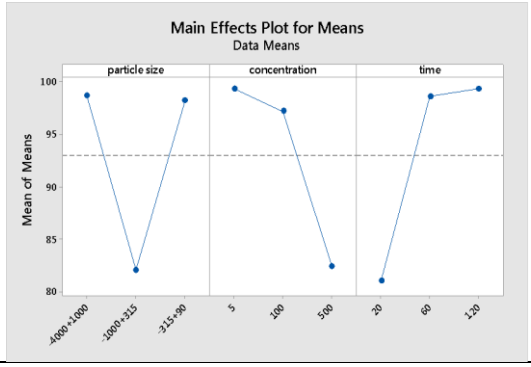
Zn



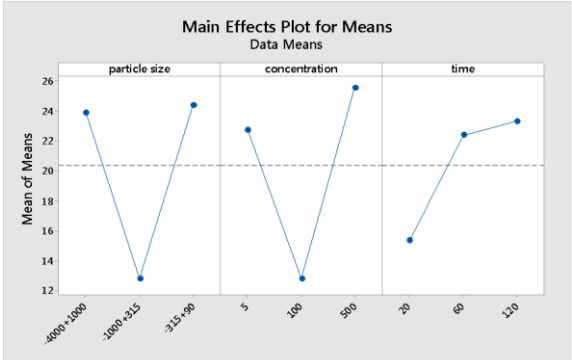
Pb



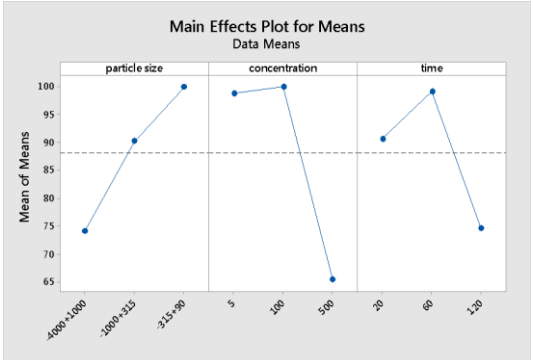
Ni



Cu



Cr



Cd

Διάγραμμα 3.130: Ποιοτική επίδραση των μεταβλητών στην % συγκέντρωση των μετάλλων Zn, Pb, Ni, Cu, Cr και Cd στον ασβεστόλιθο

Από το Διάγραμμα 3.130, μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα συμπεράσματα για τον ασβεστόλιθο:

•Για τον Zn η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -1mm+315μm με ελάχιστη διαφορά από την -315μm+90μm, χωρίς όμως να υπερβαίνουν την προσρόφηση στην κοκκομετρία -4mm+1mm περισσότερο από 10%.

•Για τον Pb η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm, χωρίς να διαφέρει από τις άλλες κοκκομετρίες περισσότερο από 5%.

•Για το Ni η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -1mm+315μm, υπερβαίνοντας την προσρόφηση στις άλλες κοκκομετρίες κατά 20%.

•Για τον Cu η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm με ελάχιστη διαφορά από την -315μm+90μm, υπερβαίνοντας την προσρόφηση στην κοκκομετρία -1mm+315μm κατά 20%.
•Για το Cr η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -315μm+90μm με ελάχιστη διαφορά από την -4mm+1mm, χωρίς να υπερβαίνει την προσρόφηση στην κοκκομετρία -1mm+315μm περισσότερο από 10%. Πάντως, η προσρόφηση Cr ανεξαρτήτως κοκκομετρίας είναι πολύ χαμηλή.
•Για το Cd η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -315μm+90μm, υπερβαίνοντας την προσρόφηση στις άλλες κοκκομετρίες έως και 25%.

✓Η διαφορά στην προσρόφηση των μετάλλων μεταξύ των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολίθου δεν υπερβαίνει το 20%. Αυτή η διαφορά δεν αρκεί, ώστε να καταστεί αναγκαία η λειοτρίβηση του υλικού με στόχο την καλύτερη απόδοσή του στην προσρόφηση μετάλλων.

✓Η βέλτιστη συγκέντρωση για τον Zn, Ni, Cu είναι τα 5 mg/L, για τον Pb τα 500 mg/L με ελάχιστη διαφορά από τα 100 mg/L, για το Cr τα 500mg/L και για το Cd τα 100 mg/L.

✓Τα 120 min εμφανίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις ως η βέλτιστη τιμή χρόνου που οδηγεί σε καλύτερο αποτέλεσμα.

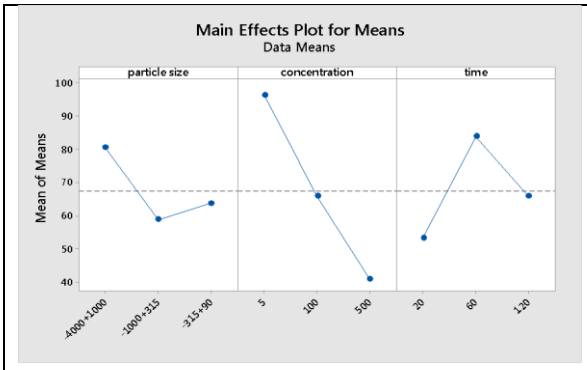
Δολομίτης

Από το Διάγραμμα 3.131, μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα συμπεράσματα για τον δολομίτη:
•Για τον Zn η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm με διαφορά από τις υπόλοιπες η οποία δεν υπερβαίνει το 20%.
•Για τον Pb η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -315mm+90mm με διαφορά λιγότερη από 5% από τις υπόλοιπες κοκκομετρίες.
•Για το Ni η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -1mm+315μm με διαφορά η οποία δεν υπερβαίνει το 5% από τις υπόλοιπες κοκκομετρίες.
•Για τον Cu η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm με διαφορά 20% από την -315μm+90μm και 30% από την -1mm+315μm.
•Για το Cr η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -1mm+135μm με ελάχιστη διαφορά από την -4mm+1mm, χωρίς να υπερβαίνει την προσρόφηση στην κοκκομετρία -1mm+315μm περισσότερο από 10%. Πάντως, η προσρόφηση Cr ανεξαρτήτως κοκκομετρίας είναι πολύ χαμηλή.
•Για το Cd η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm υπερβαίνοντας την προσρόφηση στις άλλες κοκκομετρίες έως και 30%.

✓Και στη περίπτωση του δολομίτη η διαφορά στην προσρόφηση των μετάλλων μεταξύ των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων δεν υπερβαίνει το 30%, ώστε να καταστεί αναγκαία η λειοτρίβηση του υλικού με στόχο την καλύτερη απόδοσή του στην προσρόφηση μετάλλων.

✓Η βέλτιστη συγκέντρωση για τον Zn, Ni, Cu είναι τα 5 mg/L για τον Pb τα 500 mg/L με ελάχιστη διαφορά από τα 100 mg/L ενώ για το Cr τα 500 mg/L και τέλος στο Cd εμφανίζεται ως βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης τα 100mg/L.

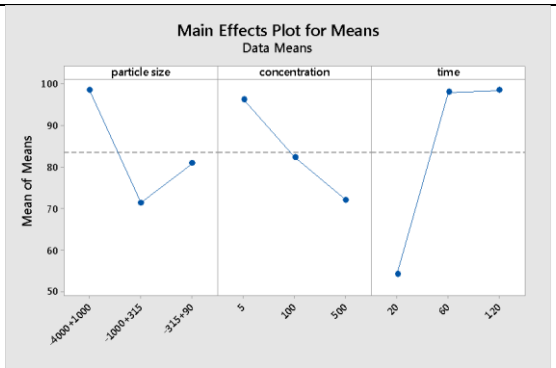
✓Τα 120 min εμφανίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις ως η βέλτιστη τιμή χρόνου που οδηγεί σε καλύτερο αποτέλεσμα.



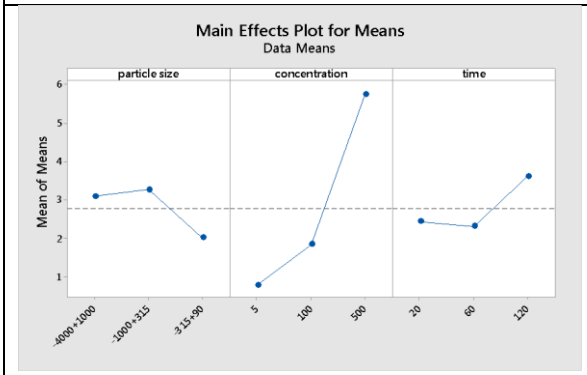
Zn

Pb

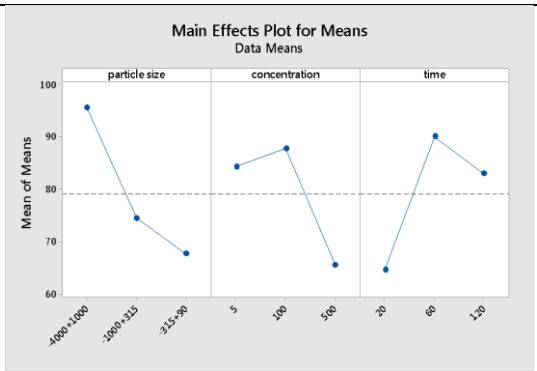
Ni



Cu



Cr

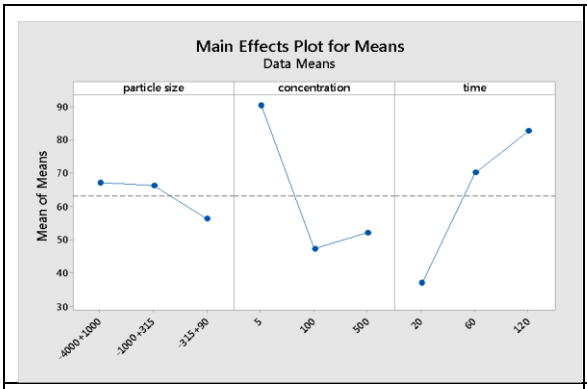


Cd

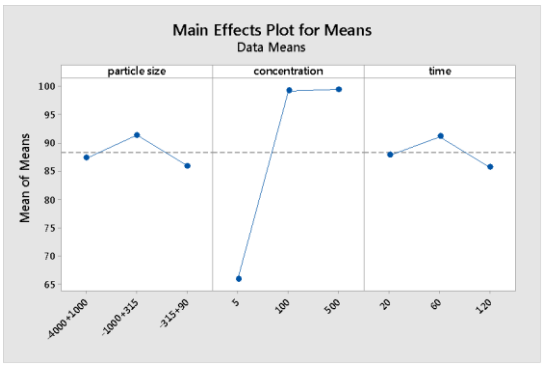
Διάγραμμα 3.131: Ποιοτική επίδραση των μεταβλητών στην % συγκέντρωση των μετάλλων Zn, Pb, Ni, Cu, Cr και Cd στο δολομίτη

Ασβεστολιθικό Μάρμαρο

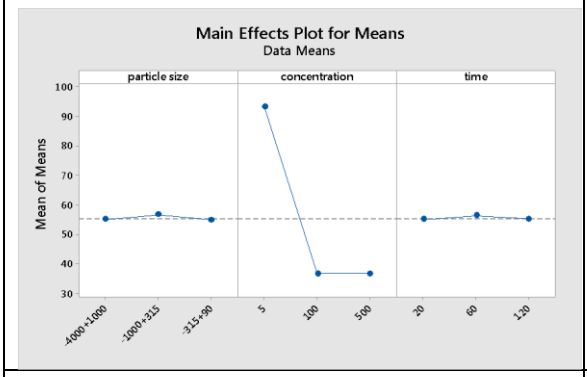
Από το Διάγραμμα 3.132, μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα συμπεράσματα για το ασβεστολιθικό μάρμαρο:



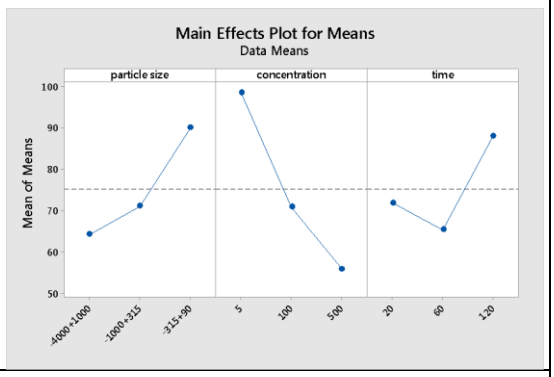
Zn



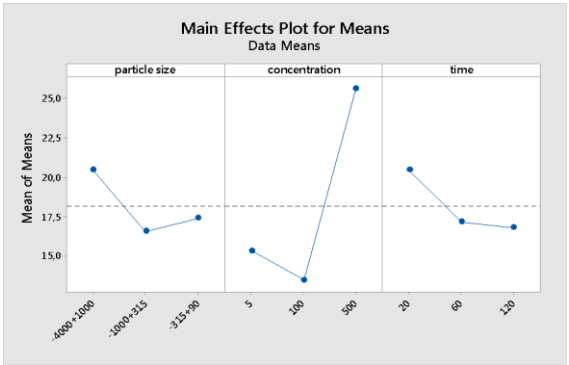
Pb



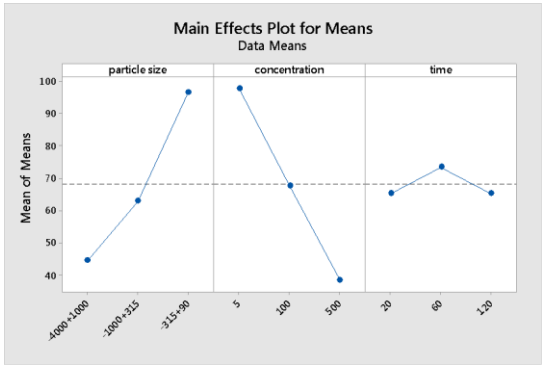
Ni



Cu



Cr



Cd

Διάγραμμα 3.132: Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση των μετάλλων Zn, Pb, Ni, Cu, Cr και Cd στο ασβεστολιθικό μάρμαρο

•Για τον Zn η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm με ελάχιστη διαφορά από την -1mm+315μm χωρίς όμως να υπερβαίνει την προσρόφηση στην κοκκομετρία -315μm+90μm περισσότερο από 10%.

•Για τον Pb η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -1mm+315μm η οποία δεν υπερβαίνει την προσρόφηση πάνω από 10% στις δύο άλλες κοκκομετρίες.

•Για το Ni η προσρόφηση φαίνεται ίδια σε όλες τις κοκκομετρίες με ελάχιστη διαφορά της τάξης 1% καλύτερη η -1mm+315μm.
•Για τον Cu η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -90μm+315μm η οποία δεν υπερβαίνει πάνω από 25% την προσρόφηση στις υπόλοιπες κοκκομετρίες.
•Για το Cr η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -4mm+1mm με διαφορά στην κοκκομετρία -1mm+315μm η οποία δεν υπερβαίνει την προσρόφηση πάνω από 10%. Πάντως, η προσρόφηση Cr ανεξαρτήτως κοκκομετρίας είναι πολύ χαμηλή.
•Για το Cd η κοκκομετρία που παρουσιάζει την καλύτερη προσρόφηση είναι η -315μm+90μm, υπερβαίνοντας την προσρόφηση στη κοκκομετρία -1mm+315μm >30% και την -4mm+1mm> 50%.

✓Και στο ασβεστολιθικό μάρμαρο όπως στις περισσότερες περιπτώσεις η διαφορά στην προσρόφηση των μετάλλων μεταξύ των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων δεν υπερβαίνει το 10% ούτως ώστε, να καταστεί αναγκαία η λειοτρίβηση του υλικού με στόχο την καλύτερη απόδοσή του στην προσρόφηση μετάλλων.

✓Η βέλτιστη συγκέντρωση για τον Zn, Ni, Cu, Cd είναι τα 5 mg/L, για το Cr τα 500 mg/L και για τον Pb τα 500 mg/L με ελάχιστη διαφορά από τα 100 mg/L.

✓Τα 60min και τα 120 min εμφανίζονται στις περισσότερες περιπτώσεις ως η βέλτιστη τιμή χρόνου όσο αφορά τον χρόνο ανάδευσης.

Στον Πίνακα 3.158 και τα Διαγράμματα 3.133-3.135, παρουσιάζεται η % επίδραση κάθε παραμέτρου στη διαδικασία της προσρόφησης.

Πίνακας 3.158: % Ποσοτική επίδραση των παραμέτρων ανά υλικό προσρόφησης

Ασβεστόλιθος

Μέταλλο	% Επίδραση Παραμέτρου			
	Κοκκομετρία	Συγκέντρωση	Χρόνος	Άλλες
Cd	19,18	43,57	17,67	19,58
Cr	36,13	38,05	15,93	9,89
Cu	23,71	22,54	28,55	25,2
Ni	11,70	65,85	13,93	8,52
Pb	0,60	98,09	0,58	0,73
Zn	5,36	21,67	46,88	26,09

Δολομίτης

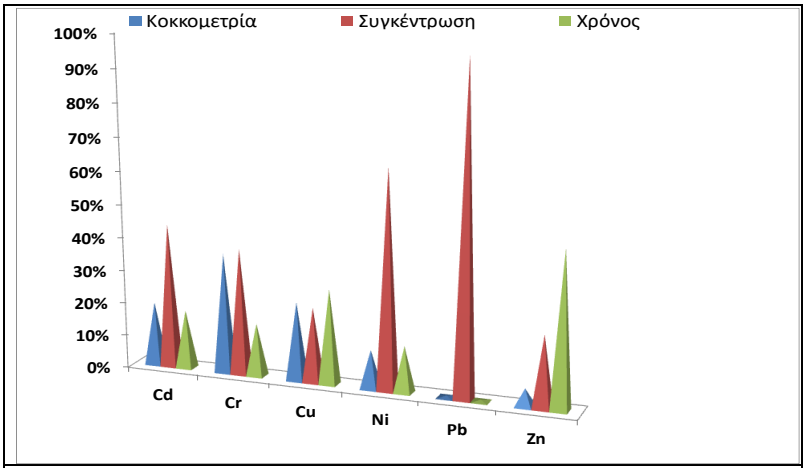
Μέταλλο	% Επίδραση παραμέτρου			
	Κοκκομετρία	Συγκέντρωση	Χρόνος	Άλλες
Cd	24,84	16,64	20,18	38,34
Cr	5,89	87,38	6,57	0,16
Cu	16,09	12,54	54,94	16,43
Ni	0,94	82,21	5,52	11,33
Pb	1,35	98,05	0,23	0,37
Zn	11,10	66,77	20,42	1,71

Προσροφητικότητα παραπροϊόντων ανθρακικών πετρωμάτων συναρτήσει κοκκομετρίας

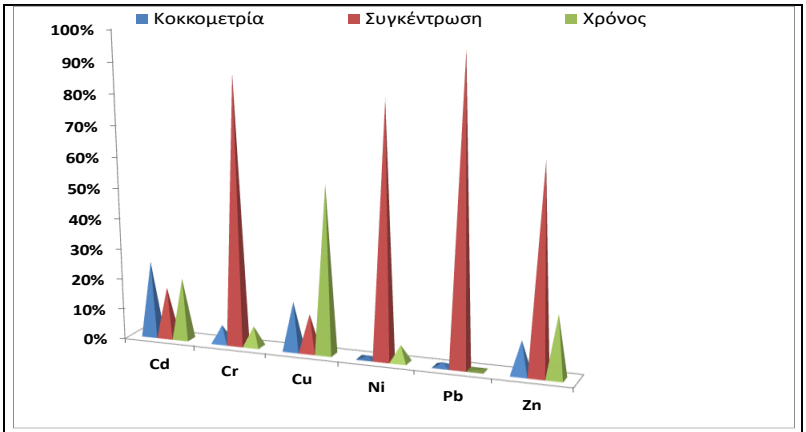
Ασβεστολιθικό Μάρμαρο

Μέταλλο	% Επίδραση παραμέτρου			
	Κοκκομετρία	Συγκέντρωση	Χρόνος	Άλλες
Cd	31,93	40,20	1,04	26,83
Cr	7,99	80,38	7,55	4,08
Cu	13,23	34,74	10,12	41,91
Ni	0,10	99,51	0,04	0,35
Pb	2,08	94,11	1,85	1,96
Zn	2,86	45,18	45,04	6,92

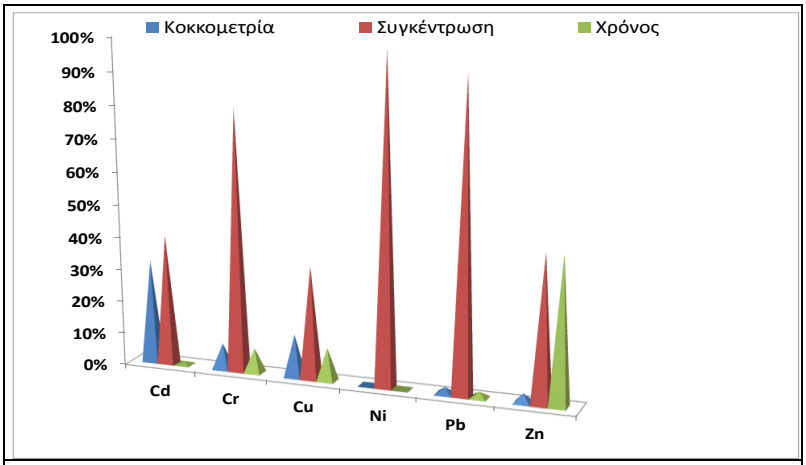
Ως αποτέλεσμα της στατιστικής επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων με τη μέθοδο Taguchi, μπόρεσαν να καθοριστούν τα βέλτιστα σύνολα τιμών για όλες τις μεταβλητές ξεχωριστά για την περίπτωση καθενός από τα τρία υλικά που εξετάσθηκαν και βρέθηκε ότι η κοκκομετρία επηρεάζει το λιγότερο την διαδικασία προσρόφησης σε σχέση με την συγκέντρωση και τον χρόνο



Διάγραμμα 3.133: Ασβεστόλιθος:% Επίδραση παραμέτρων



Διάγραμμα 3.134: Δολομίτης:% Επίδραση παραμέτρων



Διάγραμμα 3.135: Ασβεστολιθικό Μάρμαρο:% Επίδραση παραμέτρων

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

3.1 Δ. Ι. Παπανικολάου, Σ.Γ.Λόζιος, Κ.Ι. Σούκης και Εμ. Ν. Σκούρτσος. Η Γεωλογική δομή του αλλόχθονου συστήματος των σχιστολίθων Αθηνών. *Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής εταιρίας,* τομ. XXXVI, 2004.

3.2 Σ. Γ. Λόζιου. *Τεκτονική Ανάλυση Μεταμορφωμένων Σχηματισμών Βορειοανατολικής Αττικής*. Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Δυναμικής- Τεκτονικής- Εφαρμοσμένης Γεωλογίας, Αθήνα 1993.

3.3 Δ. Μουντράκης. *Γεωλογία της Ελλάδας* University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1985.

3.4 Ι. Χατζηπαναγής, και Δ. Βουγιούκας. Η σημασία της λιθοστρωματογραφικής θέσης και τεκτονικής παραμόρφωσης στον εντοπισμό και την αξιοποίηση των δολομιτικών μαρμάρων του όρους Φαλακρού. *Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας,* τομ. XXXVI, 2004.

3.5 Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου και Α. Παππά. *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης- Εργαστηριακές Ασκήσεις.* Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2006, σελ.:21, 177, 123-127, 146-147, 225-226, 239-241, 246,263-278, 2009.

3.6 Xu Lingling and Deng Min. Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent. *Cement and Concrete Research,* 35:1480–1485, 2005.

3.7 T. Shahwan, B. Zünbül, Ö. Tunusoğlu and A. E. Eroğlu. AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn^{2+} retention by calcite, calcite–kaolinite, and calcite–clinoptilolite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science,* 286: 471–478, 2005.

3.8 S. Farmaki., Th. Demiris, A. Moutsatsou. Zinc(II) Sorption Mechanism by Powdered Marble and Limestone Waste. In XII. *International Mineral Processing Symposium*, Nevsehir Cappadocia, Turkey, October 2010.

3.9 S. Farmaki and A. Moutsatsou. The effect of particle size on the adsorption mechanism of Zn^{2+} and Cd^{2+} from liquid wastes by marble and calcite tailings. *In 6th Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems,* Dubrovnik Croatia, September 2011.

3.10 S. Farmaki, O. Karakasi and A. Moutsatsou. Effectiveness of calcite and dolomite tailings on the adsorption. *In 18th international conference on Environment and Mineral Processing & Exhibition* 29 - 31 Ostrava Czech Republic, May 2014.

3.11 R. Zhang, S. Hu, X. Zhang, W. Yu. Dissolution Kinetics of Dolomite in Water at Elevated Temperatures. *Journal of* Aquatic Geochemistry 13:309-338, 2007.

3.12 D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Copyright CRC Press LLC 2005.

3.13 S. Kocaoba. Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 488-496, 2007.

3.14 http://cpe.njit.edu/dlnotes/CHE685/Cls06-2.pdf .

3.15 Δ. Βουγιούκας και Ι. Χατζηπαναγής. Γεωλογία Λιθοστρωματογραφία Τεκτονική και Κοιτασματολογία του Φαλακρού Όρους. *Τελική Έκθεση, Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο*

Στήριξης, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα» Μέτρο 7.3 Δράση 7.3.1, Τόμος 1:1-76, Ξάνθη 2009.

3.16 Δ. Μουντράκης. *Γεωλογία και Γεωτεκτονική Εξέλιξη της Ελλάδας*. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 2010.

3.17 G. Katsikatsos, G. Migiros, M. Tianataphylis, A. Mettos. Geological structure of internal Hellenides. *Geology Geophysics Reservoir Geoinformation*, special issue,191-212, 1986.

3.18 D. Papanikolaou. Introduction to the geology of Greece: The pre-alpine units. In *International Geoscience and Geopark Programme, No5* (S. Karamata & F.P.Sassi ed.), Fieldmeeting in Greece, 3-35 1984.

3.19 Δ. Παπανικολάου. *Γεωλογία Ελλάδος*, 240α, Αθήνα, 1986.

3.20 P. Celet, B. Clement and J. Ferriere. *La zone Beotienne en Grece*, 1976.

3.21 Σ. Φαρμάκη, Ε. Βορρίση, Ό. Καρακάση και Α. Μουτσάτσου. Αξιοποίηση Υπολειμμάτων Εξόρυξης Δολομίτη. *3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ε.ΒΙ.ΠΑΡ Αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση*, 24-25 Σεπτεμβρίου, Θεσσαλονίκη, 2012.

3.22 Y. Salameh, M. Ahmad, S. Allen, G. Walker, A. Albadarin and N. Al-Lagtah. Kinetic and Thermodynamic Investigations on Arsenic Adsorption onto Dolomitic Sorbents. *Journal of Chemical Engineering Transactions*, 21:793-798, 2010.

3.23 G. M. Walker, G. Connor and S. J. Allen. Copper (II) removal onto dolomitic sorbents. *Journal of Chemical Engineering Research and Design*, 82(A8):961-966, 2004.

3.24 J. D. Rimstidt, A. Balog and J. Webb. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11):1851–1863, 1998.

3.25 Η. Μασαβέτας. *Ανάπτυξη και διερεύνηση μεθόδων κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα*. Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., 2017.

3.26 *Βασικές εργαστηριακές ασκήσεις*, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009.

3.27 Ι. Χατζηπαναγής. *Η γεωλογική δομή της ευρύτερης περιοχής του Όρους Φαλακρού*. Διδακτορική Διατριβή, Ε. Μ. Π., 1991.

3.28 G.Marinos and W.E. Petrascheck. Laurium. *Geology Geophysics and Reservoir*, 4: 1-247, I.G.S.R., Athens, 1956.

3.29 I. Chatzipanagis. Geology and stratigraphy of Falacron Mountains area (West Rhodope). *Geologica Rhodopica*, 2:89—99, 1990.

3.30 C.-T. Galbenis and S. Tsimas. Use of Construction and Demolition Wastes as Raw Materials in Cement Clinker Production. *China Particuology – Science and Technology of Particles*, 4(2):83-85, 2006.

3.31 M. G. Orkoula and P. G. Koutsoukos. Kinetics of dissolution of powdered Pentelic marble in undersaturated solutions: the role of particle characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science,* 259:287–292, 2003.

3.32 EN 12457-2. Characterisation of waste–Leaching–Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges–Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio to 10 L/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction).

3.33 EN14405. Characterisation of waste–Leaching behaviour test–Up-flow percolation test (under specified conditions).

3.34 EPA Test Method 9081. Cation-exchange capacity of soils (sodium acetate).

3.35 ASTM C 642–13. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete.

3.36 EN771-1:2003 (AnnexC). Determination of water absorption. European Standard, ICS 91.100.30.

3.37 ISO10390-2005.Soil quality -- Determination of pH.

3.38 ASTMD7348–13. Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues.

3.39 ASTMD3682–13 (reapproved 2006). Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes.

3.40 ASTME885–88(2004). Test Methods for Analyses of Metals in Refuse-Derived Fuel by Atomic Absorption Spectroscopy.

3.41 V. P. Brady, H. W. Papenguth and J. W. Kelly. Metal sorption to dolomite surfaces. *Applied Geochemistry,* 14: 569±579, 1999.

3.42 S. Farmaki, E. Vorrisi, O. Karakasi and A. Moutsatsou. The Role of Limestone and Dolomite Tailings' Particle Size in Retention of Heavy Metals from Liquid Waste. *Mining of Mineral Deposits*, 12(2):95-103,2018. https://doi.org/10.15407/mining12.02.095. ISSN:2415-3435, eISSN:2415-3443, Accession Number: WOS:000437341000011, 2018.

3.43 D. C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments*, 5th Edition, New York, John Wiley & Sons,2001.

3.44 Ranjit K. Roy. *A Primer on the Taguchi Method*. Society of Manufacturing Engineers Michigan, 1990.

3.45 Β. Καραμπάτσου. *Ανάπτυξη περιβάλλοντος σχεδιασμού και ελέγχου εργονομίας παραγωγικών διαδικασιών με τη χρήση τεχνικών εικονικής πραγματικότητας*. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004.

3.46 Ι. Πάλλη, Δ. Γριμανέλης, Ι. Κυριοπούλου και Χ. Παναγόπουλος. Βελτιστοποίηση των επικαλύψεων WC-Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος μέσω σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. *1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών*, Βόλος, σελ. 280-283, 2001.

3.47 P. Saravanan, V. Selvarajan, D.S. Rao, S.V. Joshi, G. Sundararajan. Influence of process variables on the quality of detonation gun sprayed alumina coatings. *Surface and Coatings Technology*, 123:44-54, 2000.

3.48 P. Saravanan, V. Selvarajan, M.P. Srivastava, D.S. Rao, S.V. Joshi, G. Sundararajan. Study of plasma and detonation gun sprayed alumina coatings using

Taguchi experimental design. Journal of Thermal Spray Technology, 9(4):505-512, 2000.

3.49 L. Yang. Plasma surface hardening of ASSAB 760 steel specimens with Taguchi optimization of the processing parameters, Journal of Materials Processing Technology, 113:521-526, 2001.

3.50 D.J. Varacalle, L.B. Lundberg, H. Herman, G. Bancke. Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process. *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 70-74, 1996.

Γενικά Συμπεράσματα

Στόχο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε παραπροϊόντα ανθρακικών πετρωμάτων με βάση την κοκκομετρία τους και τη δομή τους, για την αξιοποίησή τους ως ανόργανο υπόστρωμα σε πιθανή απόθεση απορριμμάτων. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν Ασβεστόλιθος, Δολομίτης και Μάρμαρο, που προκύπτουν από την εξορυκτική διαδικασία, την παραγωγή αδρανών, την κοπή, την στίλβωση-λείανση μαρμάρων, καθώς και την ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση οικοδομικών αποβλήτων, από εκσκαφές κατεδαφίσεις και κατασκευές.

Από τη μία η πληθώρα των ανθρακικών πετρωμάτων στον Ελλαδικό χώρο και από την άλλη η μη απορρόφησή τους από την εγχώρια βιομηχανία, έστρεψε το πεδίο έρευνας στη μελέτη της προσροφητικής τους συμπεριφοράς. Οι έως τώρα σχετικές μελέτες σε ανθρακικά πετρώματα δεν έχουν επικεντρωθεί στην κοκκομετρία, ως ιδιαίτερη παράμετρο στη διαδικασία προσρόφησης. Για το λόγο αυτό εξετάστηκαν συγκεκριμένα κοκκομετρικά κλάσματα (–4mm+1mm, –1mm+315μm, –315μm+90μm και –90μm), με στόχο να εξακριβωθεί, αν κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω απομείωση μεγέθους των υλικών, για την αξιοποίησή τους ως προσροφητικά υλικά σε χώρους απορρύπανσης.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή κινήθηκε πειραματικά σε δύο άξονες: α) στη προσρόφηση ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων από διάφορες απορροές υπό ασυνεχείς συνθήκες ροής, συναρτήσει της κοκκομετρικής κατανομής των υλικών, της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων και των συνθηκών ροής των υγρών αποβλήτων από τις διάφορες απορροές βάση των μηχανισμών προσρόφησης και β) στη μελέτη της προσρόφησης, συναρτήσει της κοκκομετρικής κατανομής των υλικών σε πολυμεταλλικά διαλύματα υπό ασυνεχείς και συνεχείς συνθήκες ροής αντιστοίχως.

<u>Προσρόφηση σε ασυνεχείς συνθήκες ροής</u>

Μονομεταλλικά διαλύματα

Η προσρόφηση σε ασυνεχείς συνθήκες ροής μεταξύ των κλασμάτων διαφορετικής κοκκομετρίας, των υλικών, διεξήχθη στα μονομεταλλικά διαλύματα των δισθενών ιόντων: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}και Pb^{2+} καθότι οι συγκεντρώσεις τους, συναντώνται κατά κύριο λόγο στις απαγορευτικές περιβαλλοντικές διατάξεις. Οι συγκεντρώσεις των υδατικών διαλυμάτων στις οποίες διεξήχθη η προσρόφηση είναι: 5 mg/L, 100 mg/L και 500 mg/L. Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά λόγω νομοθεσίας καθότι i) η μελέτη εστιάσθηκε κυρίως σε δισθενή ιόντα και ii) η συγκέντρωση στην οποία διεξήχθηκαν τα πειράματα επιλέχθηκε με γνώμονα αυτή που συναντάται σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών επεξεργασίας μεταλλικών επιφανειών, μεταλλικών συσκευασιών, επεξεργασίας δερμάτων κλπ.

Η πειραματική διαδικασία αναλυτικότερα περιλαμβάνει ανάμειξη 30 mL των μονομεταλλικών διαλυμάτων με 5 g από το κάθε κλάσμα των υπό μελέτη ανθρακικών υλικών, υπό ανάδευση σε μαγνητική πλάκα (450-500 rpm), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25°C) και σε τρεις: χρόνους 20min, 60min και 120min. Το pH των διαλυμάτων πριν την ανάμειξη με το προσροφητικό μέσο ρυθμίστηκε στην τιμή 5. Εν συνεχεία το μη διαλυτοποιημένο στερεό υπόλειμμα απομακρύνεται μέσω διήθησης, στο οποίο μετράται η συγκέντρωση των

μεταλλοϊόντων μέσω Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης AAS. Έπειτα το στερεό υπόλειμμα τοποθετείται σε πυριατήριο για ξήρανση στους 80°C μέχρι σταθερού βάρους και εν συνεχεία ζυγίζεται με σκοπό να καταγραφεί η μεταβολή στη μάζα του. Το υλικό παρατηρήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS), με σκοπό να διαγνωστεί τυχόν μεταβολή στην τοπογραφία του, καθώς και η ορυκτολογική του σύσταση με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Η μελέτη με XRD, μετά την προσρόφηση δεν έδειξε τυχόν αλλαγές στις ορυκτολογικές φάσεις και γι αυτό το σκοπό παρουσιάζεται η παρατήρηση μέσω SEM, όπου κρίνεται αναγκαίο. Τέλος ακολούθησε η διαδικασία της εκπλυσιμότητάς σύμφωνα με EN 12457-2 για τον προσδιορισμό των μηχανισμών κατακράτησης των μεταλλοϊόντων από τα υλικά.

Προκειμένου να περιγραφεί το φαινόμενο της προσρόφησης μεταξύ των διαφορετικών κοκκομετρικών κλασμάτων των διαφορετικών ανθρακικών υλικών, μελετήθηκαν οι ισόθερμες ρόφησης Langmuir και Freundlich στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις δεδομένου ότι τα προαναφερθέντα μοντέλα ισοθέρμων για τα υλικά αυτά έχουν μελετηθεί σε μικρότερες συγκεντρώσεις (<<5 mg/L). Σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir συμβαίνει μονομοριακή προσρόφηση στην ενεργό επιφάνεια μέχρι την πλήρη κάλυψή της και όλες οι θέσεις στην ενεργό επιφάνεια είναι ισότιμες ως προς τη ροφητική τους ικανότητα. Η ισόθερμος Freundlich εφαρμόζεται για μη ιδανική και αντιστρεπτή ρόφηση η οποία δεν περιορίζεται στον σχηματισμό μονομοριακού στρώματος με ανομοιογενή κατανομή της θερμότητας ρόφησης λόγω των αλληλεπιδράσεων της προσροφημένης φάσης με την επιφάνεια. Κάθε μια διαθέσιμη θέση χαρακτηρίζεται από ξεχωριστή ενέργεια σύνδεσης με τις ισχυρότερες ενεργειακά θέσεις να καταλαμβάνονται πρώτες.

Η πειραματική διαδικασία σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα των υλικών, έδειξε καλύτερη εφαρμογή στο μοντέλο της ισοθέρμου Freundlich εκτός από τη περίπτωση του Ni, καθώς και τη περίπτωση του Cd στο χονδρόκοκκο κλάσμα (–4mm+1mm) του ασβεστολιθικού μαρμάρου, όπου ακολουθείται το μοντέλο της ισοθέρμου Langmuir. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις η προσρόφηση τείνει να είναι γραμμική, κάτι που δεν αντιβαίνει και στη βιβλιογραφία, όπου όπως αναφέρεται το μοντέλο Langmuir ή, Freundlich συναντάται στις χαμηλές συγκεντρώσεις (<<5 mg/L), με τη προσρόφηση να γίνεται γραμμική καθώς αυξάνει η συγκέντρωση.

Ασβεστόλιθος: Η πειραματική διαδικασία προσρόφησης των κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστόλιθου από τα διαλύματα των μονομεταλλικών δισθενών ιόντων έδειξε τα παρακάτω αποτελέσματα ως προς την αποδοτικότητα των κλασμάτων:

✓Στον Zn στη μεγαλύτερη συγκέντρωση (500 mg/L), η παρατηρούμενη διαφορά στη προσρόφηση μεταξύ χονδρόκοκκου (-4mm+1mm) και λεπτόκοκκου κλάσματος (-90μm), δεν υπερβαίνει το 7% ενώ στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις δεν παρατηρούνται διαφορές. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 1,88-2,32 mg/g. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπέρασε το 0,22%, δείχνοντας εμφανώς την κατακράτηση του μετάλλου στην επιφάνεια του ροφητή. Η παρατήρηση με SEM-EDAX μαρτυρούν το πιθανό σχηματισμό συμπλόκου στην ασβεστιτική επιφάνεια.

✓Στο Cd επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά προσρόφησης για όλες τις συγκεντρώσεις ήδη από τα πρώτα 20 min σχεδόν σε όλα τα κλάσματα, με τη προσροφητική

ικανότητα να εμφανίζει σχεδόν την ίδια τιμή 2,99 mg/g, κάτι που επιβεβαιώνει την υψηλή ιονεναλλακτική ικανότητα του Cd στον ασβεστίτη προφανώς λόγω της ομοιότητάς του με την ιοντική ακτίνα του Ca^{2+}. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπερνάει το 0,5% καθιστώντας τα αποτελέσματα ενθαρρυντικά.

✓Στο Ni παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση στη χαμηλότερη συγκέντρωση (5 mg/L), ήδη από τα 20min ανεξαρτήτως κοκκομετρίας. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στα 100 mg/L και 500mg/L, το ποσοστό προσρόφησης μειώνεται με μικρές διαφορές μεταξύ των κλασμάτων. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 1,19-1,36 mg/g. Οι τιμές της εκπλυσιμότητάς αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης και του χρόνου, χωρίς αυτή να ξεπερνάει το 0,5-0,6% επιβεβαιώνοντας την επικάθησή του μετάλλου υπό μορφή ενυδατωμένων επιφανειακών συμπλόκων. Ενθαρρυντικά φαίνονται τα αποτελέσματα για το χονδρόκοκκο κλάσμα (-4mm+1mm).

✓Στον Cu, υψηλά ποσοστά προσρόφησης εμφανίζονται σε όλες τις συγκεντρώσεις και χρόνους χωρίς διαφορές στα κλάσματα. Η προσροφητική ικανότητα είναι η ίδια για όλα τα κλάσματα 3 mg/g. Η εκπλυσιμότητα βρίσκεται πολύ χαμηλά χωρίς να ξεπερνάει το 0,03%. Αποτέλεσμα της κατακράτησης του μετάλλου και της χαμηλής του εκπλυσιμότητάς, είναι ο πιθανός σχηματισμός ανθρακικών και υδρόξυ-ανθρακικών συμπλόκων του χαλκού όπως μαρτυρά η παρατήρηση με SEM-EDAX.

✓Στον Pb στα 5mg/L ενθαρρυντικό φαίνεται το υψηλό ποσοστό απομείωσης κατά 6% περισσότερο για το χονδρόκκοκο κλάσμα -4mm+1mm. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στα 100 mg/L και 500 mg/L, αυξάνεται και το ποσοστό κατακράτησης του. Η προσροφητική ικανότητα είναι 2,99 mg/g ίδια για όλα τα κλάσματα. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπερνάει τελικά το 0.5%. Σε αρχικούς χρόνους δείχνει μία μεγαλύτερη εκπλυσιμότητα οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο Pb είναι κυρίως αναστρέψιμα δεσμευμένος στην επιφάνεια ενώ μετά μειώνεται μέσω του μηχανισμού της συνεπικάθησής, όπως επιβεβαιώνεται και από τη ποσοστικοποίηση από το SEM-EDAX.

✓Στο Cr καλύτερη προσροφητική συμπεριφορά εμφανίζει το κλάσμα -315μm+90μm στη 1 h με προσροφητική ικανότητα 0,92 mg/g, λόγω του μεγαλύτερου όγκου πόρων, ενώ η διαφορά με το κλάσμα -1mm+315μm ανέρχεται στο 10%. Η απαίτηση για μεγαλύτερο χρόνο με την ασβεστιτική επιφάνεια είναι φανερή εφόσον αρχικά η προσρόφηση υπήρξε αρκετά γρήγορη στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Η εκπλυσιμότητα δεν υπερβαίνει το 0,7%.

Στον πίνακα 4.1, παρουσιάζεται συνοπτικά η αποδοτικότητα των κλασμάτων του ασβεστολίθου, μετά την επίτευξη ισορροπίας (2 h).

Πίνακας 4.1: Αποδοτικότητα των κλασμάτων ασβεστολίθου

	Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
-90μm	+	++	+	++	++	-
-315μm+90μm	++	++	++	++	++	+
-1mm+315μm	++	++	++	++	++	++
-4mm+1mm	+	+	++	++	++	-

(++)=Πολύ καλό, (+)=ικανοποιητικό έως καλό, (-)=δεν εξετάστηκαν

Δολομίτης: Ο δολομίτης διαφοροποιείται από τον ασβεστόλιθο στη προσρόφηση του Zn, κάτι που θα μπορούσε να αποδοθεί στην ιοντική ακτίνα του, η οποία είναι όμοια με αυτή του Mg^{2+} ευνοώντας έτσι, περισσότερο την ανταλλαγή με το Mg^{2+}. Επίσης, βάσει της θεωρίας της ηλεκτραρνητικότητας, τα μέταλλα με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα προσροφώνται πιο εύκολα. Σε τιμές pH υψηλότερες του 7 το ιόν του μετάλλου εκτός από την επικάθησή του στην δολομιτική επιφάνεια, διατηρεί μικρό ποσοστό ως ιόν εναλλαγής με το Ca και το Mg. Το CaO στην επιφάνεια δημιουργεί χημική ρόφηση με ιόντα όπως ο Pb σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, η θεωρία προσρόφησης σε στερεές επιφάνειες προτείνει ότι, τα μέταλλα με μεγάλες σταθερές υδρόλυσης έχουν αυξημένη προσροφητική ικανότητα. Ο Pb κυρίως συνεργάζεται με τον δολομίτη σχηματίζοντας σύμπλοκα στην εσωτερική στοιβάδα.

Η πειραματική διαδικασία προσρόφησης όλων των κοκκομετρικών κλασμάτων του δολομίτη από τα διαλύματα των μονομεταλλικών δισθενών ιόντων ως προς την αποδοτικότητα των κλασμάτων έδειξε τα εξής:

✓Στον Zn στη χαμηλή συγκέντρωση (5 mg/L), η κατακράτηση του μετάλλου επιτεύχθηκε σε πολύ ικανοποιητικά ποσοστά ανεξαρτήτου χρόνου και κοκκομετρίας. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση στα 100 mg/L το ποσοστό της προσρόφησης μειώνεται, ενώ η 1 h (60 min) φαίνεται επαρκής χρόνος για όλα τα κλάσματα. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (500 mg/L), το χονδρόκοκκο κλάσμα -4mm+1mm αποδίδει καλύτερα. Η προσροφητική ικανότητα q(mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 1,41-2,81 mg/g. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπερνάει το 0,4%.

✓Στο Cd η προσρόφηση κυμαίνεται σε πολύ ψηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα ήδη από τα πρώτα 20 min. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί εξαιτίας της γρήγορης πρόσληψης των ιόντων με ιονεναλλαγή σε ένα πρώτο στάδιο, ενώ ακολουθεί μια πιο αργή πρόσληψη η οποία αντιπροσωπεύει την επικάθησή ή την συν-επικάθησή με το στερεό σχηματίζοντας ανθρακικά σύμπλοκα ($Ca_xCd(1-x)CO_3$). Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, το ποσοστό προσρόφησης εμφανίζεται χαμηλότερο. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 2,09-3,00 mg/g. Οι τιμές της εκπλυσιμότητας δεν ξεπερνούν το 0,4%. Η παρατήρηση με SEM-EDAX επιβεβαιώνουν την παρουσία του Cd στην δολομιτική επιφάνεια.

✓Στο Ni παρατηρούνται υψηλά ποσοστά προσρόφησης ανεξαρτήτως κοκκομετρίας. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση από τα 60 min και μετά το ποσοστό προσρόφησης μειώνεται εκτός από την περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος -4mm+1mm. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 0,93-2,83 mg/g. Η εκπλυσιμότητα εμφανίζεται πολύ χαμηλή χωρίς να ξεπερνάει το 0,5%. Η ιοντική ακτίνα του Ni^{2+} είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του Ca και η επικάθησή του ως $Ni(OH)_2$, είναι πιθανότερο να ευνοείται παρά, η απευθείας αντικατάσταση του με το Ca στο πλέγμα. Η παρατήρηση με SEM-EDAX επιβεβαιώνουν την παρουσία του Ni στη δολομιτική επιφάνεια.

✓Στον Cu η κατακράτηση του μετάλλου πραγματοποιείται σε υψηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα, σε όλες τις συγκεντρώσεις. Η προσροφητική ικανότητα είναι ίδια για όλα τα κλάσματα 3,00 mg/g. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπερνάει το 0,4%.

✓Στον Pb παρατηρούνται υψηλά ποσοστά σε όλα τα κλάσματα, συγκεντρώσεις και χρόνους. Η προσροφητική ικανότητα είναι 3,00 mg/g ίδια για όλα τα κλάσματα. Η εκπλυσιμότητά του δεν ξεπερνάει το 0,8%. Η παρατήρηση με SEM-EDAX, επιβεβαιώνει το υψηλό ποσοστό του Pb στη δολομιτική επιφάνεια κατά τον πιθανό σχηματισμό συμπλόκου.

✓Στο Cr στα 100 mg/L, η προσρόφηση πραγματοποιείται σε χαμηλά ποσοστά για όλα τα κλάσματα. Τα 120 min φαίνεται ιδανικός χρόνος εκτός από την περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος (-4mm+1mm), το οποίο συμπεριφέρεται καλύτερα στη 1 h. Μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα εμφανίζει το κλάσμα -4mm+1mm στη 1 h (0,25 mg/g) λόγω των περισσότερων ενεργών περιοχών που εμφανίζει σε επίπεδο μικροτοπογραφίας. Η εκπλυσιμότητά του δεν είναι αξιοσημείωτη.

Στον πίνακα 4.2, παρουσιάζεται συνοπτικά η αποδοτικότητα των κλασμάτων του δολομίτη, μετά την επίτευξη ισορροπίας (2 h).

Πίνακας 4.2: Αποδοτικότητα των κλασμάτων δολομίτη

	Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
-90μm	++	++	+	++	++	+
-315μm+90μm	++	+	+	++	++	+
-1mm+315μm	+	++	+	++	++	+
-4mm+1mm	++	++	++	++	++	+

(++)=Πολύ καλό, (+)=ικανοποιητικό έως καλό, (-)=δεν εξετάστηκαν

Ασβεστολιθικό Μάρμαρο: Καμία σημαντική διαφορά μεταξύ των πετρωμάτων και των αντίστοιχων μαρμάρων τους δεν παρατηρείται. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης όλων των κοκκομετρικών κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου από τα διαλύματα των μονομεταλλικών δισθενών ιόντων ως προς την αποδοτικότητα των κλασμάτων έδειξαν τα εξής:

✓Στον Zn στη χαμηλή συγκέντρωση (5 mg/L), τα λεπτόκοκκα κλάσματα (<1mm) παρουσίασαν υψηλά ποσοστά προσρόφησης, αλλά μόνο το κλάσμα -1mm+315μm εμφανίζεται ανεξάρτητο από τον χρόνο. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, η κατακράτηση του μετάλλου μειώνεται. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 1,82-2,27 mg/g. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπέρασε το 0,3%. Η παρατήρηση με SEM-EDAX, επιβεβαιώνει τον πιθανό σχηματισμό συμπλόκου.

✓Στο Cd στο χαμηλής συγκέντρωσης διάλυμα, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά προσρόφησης για όλα τα κλάσματα, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης, η ειδική επιφάνεια δείχνει να παίζει σημαντικό ρόλο. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 0,68-2,96 mg/g. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπέρασε το 0,3%. Οι εικόνες μικροτοπογραφίας SEM-EDAX, δηλώνουν την ύπαρξη του Cd το οποίο μπορεί να επικάθεται στην επιφάνεια.

✓Στο Ni οι κοκκομετρίες που επιλέχθηκαν είναι οι: -315μm+90μm και-1mm+315μm σύμφωνα με τη μέθοδο Taguchi. Το ποσοστό της κατακράτησης σε όλα τα κλάσματα στη χαμηλή συγκέντρωση είναι υψηλό υποδηλώνοντας μια γρήγορη καταβύθιση του μετάλλου στην ασβεστολιθική επιφάνεια. Η προσροφητική ικανότητα q(mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 1,13-1,88 mg/g. Η εκπλυσιμότητα είναι πολύ χαμηλή χωρίς να ξεπερνάει το 0,6%.

✓Στον Cu το ποσοστό προσρόφησης εμφανίζεται αυξημένο για τα κλάσματα <1mm στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κάνοντας εμφανές το γεγονός ότι η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια του ασβεστολιθικού μαρμάρου διαλυτοποιείται γρηγορότερα με αποτέλεσμα η ιονεναλλαγή Ca-Cu να παίζει καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση ευνοώντας τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) μεταξύ των κλασμάτων κυμαίνεται από 2,35-3,00 mg/g. Η εκπλυσιμότητα βρέθηκε πολύ χαμηλή και δεν ξεπερνάει το 0,2%.

✓Στον Pb στις μικρές συγκεντρώσεις συμβαίνει μια γρήγορη προσρόφηση με καλύτερα αποτελέσματα στο κλάσμα <90μm λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας κυρίως δε στη χαμηλή συγκέντρωση, ενώ ενθαρρυντικά είναι τα αποτελέσματα και για το χονδρόκοκκο κλάσμα το οποίο προσροφά περισσότερο μετά τη 1 h. Με την αύξηση της συγκέντρωσης το ποσοστό προσρόφησης αυξάνεται ανεξαρτήτως κοκκομετρίας και χρόνου. Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) βρέθηκε 2,99-3,00 mg/g για όλα τα κλάσματα ανεξαρτήτου χρόνου. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπερνάει το 0,5%.

✓Στο Cr η προσρόφηση ανεξαρτήτως κοκκομετρίας είναι πολύ χαμηλή. Παρατηρείται μια γρήγορη ρόφηση σε μικρότερο χρόνο στην κοκκομετρία με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (-315μm+90μm), ενώ σε μεγαλύτερο χρόνο η ανάγκη ρόφησης για πιο ενεργές περιοχές της επιφάνειας είναι εμφανής. Μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα q (mg/g) εμφανίζει το κλάσμα -315μm +90μm 1,00 mg/g. Η εκπλυσιμότητα είναι πολύ χαμηλή και δεν ξεπερνάει το 0,7% .

Στον πίνακα 4.3, παρουσιάζεται συνοπτικά η αποδοτικότητα των κλασμάτων του ασβεστολιθικού μαρμάρου, μετά την επίτευξη ισορροπίας (2 h).

Πίνακας 4.3: Αποδοτικότητα των κλασμάτων ασβεστολιθικού μαρμάρου

	Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
-90μm	**+**	**++**	**-**	**++**	**++**	**-**
-315μm+90μm	**++**	**++**	**+**	**++**	**++**	**+**
-1mm+315μm	**++**	**+**	**++**	**+**	**++**	**+**
-4mm+1mm	**+**	**+**	**-**	**+**	**++**	**-**

(++)=Πολύ καλό, (+)=ικανοποιητικό έως καλό, (-)=δεν εξετάστηκαν

Δολομιτικό Μάρμαρο: Το γεγονός του ότι σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση στα αποτελέσματα για το κλάσμα –4mm+1mm σε σχέση με τα υπόλοιπα κλάσματα, καθώς και του ότι η απόδοση των πιο λεπτόκοκκων κλασμάτων δεν θεωρείται σημαντικά καλύτερη, επιλέχθηκε η μελέτη μόνο του κλάσματος –1mm+315μm. Το Cr μελετήθηκε επιλεκτικά.
Σε όλες τις περιπτώσεις τα μέταλλα προσροφώνται στη 1 h σε υψηλά ποσοστά στη χαμηλή συγκέντρωση, ενώ καθώς αυτή αυξάνεται, το ποσοστό προσρόφησης μειώνεται κάνοντας εμφανή την απαίτηση για μεγαλύτερο χρόνο στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Εξαίρεση αποτελεί ο Pb, ο οποίος προσροφάται σε υψηλά ποσοστά ανεξαρτήτως συγκέντρωσης, ενώ στο Cr η προσρόφηση εμφανίζεται πολύ χαμηλή (6%). Η προσροφητική ικανότητα q (mg/g) βρέθηκε ως εξής: στον Zn 2,14 mg/g, στο Cd 0,60 mg/g, στο Ni 1,24 mg/g, στον Cu 2,41 mg/g, στον Pb 0,60 mg/g και στο Cr 0,04 mg/g. Η εκπλυσιμότητα δεν ξεπέρασε το 0,6%.

Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν δεν έδειξαν χειρότερη συμπεριφορά για την περίπτωση του χονδρόκοκκου κλάσματος, αντιθέτως στις περισσότερες περιπτώσεις η συμπεριφορά του υπήρξε ικανοποιητική συγκρινόμενη με τα λεπτόκοκκα κλάσματα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει και η εφαρμογή της μεθόδου Taguchi, η οποία έδειξε ότι η διαφορετική κοκκομετρία δεν αποτελεί καθοριστική παράμετρο σε σχέση με άλλες (συγκέντρωση, χρόνος ανάδευσης, θερμοκρασία, pH, ανιοντικό περιβάλλον διαλύματος), στη προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα προς μελέτη υλικά. Επίσης, η εφαρμογή του στατιστικού λογισμικού SPSS, έδειξε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στο C.E.C. (ενός εκ των μηχανισμών κατακράτησης: πορώδες, ειδική επιφάνεια, $pH_{διαλύματος}$), μεταξύ των κοκκομετρικών κλασμάτων του κάθε υλικού.

Πολυμεταλλικό διάλυμα

Μια άλλη προσέγγιση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα ανθρακικά ορυκτά είναι η προσρόφηση από πολυμεταλλικό διάλυμα, προκειμένου να προσομοιωθούν οι πραγματικές συνθήκες ροής αποβλήτων.

Έλαβε χώρα σειρά πειραμάτων προσρόφησης των κοκκομετρικών κλασμάτων των διαφορετικών υλικών υπό ασυνεχείς συνθήκες (batch process), με πολυμεταλλικά διαλύματα συγκέντρωσης 5 mg/L Cd, Pb, και 100 mg/LCu, Zn με χρόνο ανάδευσης τα 60 λεπτά (1 h).

Η πειραματική διαδικασία προσρόφησης έδειξε τα παρακάτω:

Η προσρόφηση των Cu και Pb στο πολυμεταλλικό για όλα τα υλικά και όλα τα κλάσματα είναι υψηλή και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη υψηλότερη από την προσρόφησή τους στα αντίστοιχα μονομεταλλικά ενώ αυτή των Cd και Zn εκτός από τον ασβεστόλιθο, εμφανίζεται αρκετά χαμηλή έναντι της προσροφήσής τους από τα μονομεταλλικά διαλύματα. Ακόμη περισσότερο, σημαντική διαφορά παρατηρείται στη προσρόφηση Cd και Zn από το πολυμεταλλικό διάλυμα στον ασβεστόλιθο και το αντίστοιχο μάρμαρό του. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση για το Cd και τον Zn είναι σχεδόν τρείς φορές χαμηλότερη στο ασβεστολιθικό μάρμαρο από ότι στον ασβεστόλιθο για όλα τα κλάσματα, εκτός από τη περίπτωση του λεπτόκοκκου κλάσματος -90μm για τον Zn όπου η προσρόφηση είναι <10%.

Οι διαφορές που παρατηρούνται κατά την προσρόφηση μεταξύ των μονομεταλλικών και των πολυμεταλλικών διαλυμάτων για όλα τα υλικά, θα μπορούσαν να αποδοθούν στη φύση των ιόντων των μετάλλων καθώς και των υλικών. Συγκεκριμένα, τα ιόντα Cu^{2+} προσροφώνται πολύ ισχυρά και γρήγορα στην ανθρακική επιφάνεια, εφόσον είναι μικρότερα από τα ιόντα του Ca^{2+} και συνεργάζονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η προσρόφηση του Pb^{2+} στον ασβεστίτη είναι επίσης γρήγορη μέσα στο πρώτο λεπτό, συνεχίζοντας με πιο αργό ρυθμό, υποδηλώνοντας μια αρχική αναστρέψιμη σύνδεση των ιόντων του Pb με την επιφάνεια του ασβεστίτη.

Σημαντική διαφορά παρατηρείται στη προσρόφηση του Cd και του Zn σε πολυμεταλλικό διάλυμα στον ασβεστόλιθο και στο μάρμαρο του, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στο μηχανισμό προσρόφησης του κάθε μετάλλου και στα χαρακτηριστικά του κάθε υλικού. Συγκεκριμένα, το υψηλό πορώδες και ο μεγαλύτερος όγκος πόρων στον ασβεστόλιθο, ευνοεί τη διάχυση του Cd μέσω συμπλοκοποίησης, που αποτελεί και τον κύριο μηχανισμό προσρόφησης. Από την

άλλη, η ρόφηση του Zn συμβαίνει και μέσω ιονεναλλαγής αλλά και επικάθησής. Επομένως, το υψηλό C.E.C. του ασβεστολίθου, θα μπορούσε μερικώς να εξηγήσει την υψηλότερη προσρόφησή του Zn. Ενθαρρυντικό αποτέλεσμα αποτελεί η εκπλυσιμότητα των μετάλλων η οποία δεν ξεπερνάει το 4%.

Ωστόσο, η σειρά προσρόφησης των μετάλλων από το πολυμεταλλικό διάλυμα στην ανθρακική επιφάνεια, διαφοροποιείται από την προσροφητική ικανότητα των υλικών. Συγκεκριμένα, η προσροφητική ικανότητα στο πολυμεταλλικό διάλυμα για τον ασβεστόλιθο ακολουθεί τη σειρά: Cu>Zn>Cd>Pb, για τον δολομίτηCu>Zn>Pb>Cd και για τα μάρμαρα τη σειρά: Cu>Pb>Zn>Cd. Ο Zn φαίνεται να προτιμάται περισσότερο από τον Pb και το Cd, το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στις διαφορετικές συγκεντρώσεις (100 mg/L Zn, 5 mg/L Pb, 5 mg/L Cd), οδηγώντας σε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα για τον Zn.

Διαφορές παρατηρούνται και στη προσροφητική ικανότητα σε κάθε μέταλλο μεταξύ μονομεταλλικού και πολυμεταλλικού διαλύματος. Συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση της προσροφητικής ικανότητας στο Cd και στον Zn σε όλα τα υλικά στο πολυμεταλλικό, εκτός από τον ασβεστόλιθο. Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην προσροφητική ικανότητα για τον Cu σε όλα τα υλικά, όπως και στην περίπτωση του Pb στο δολομίτη και το μάρμαρό του. Στην περίπτωση του ασβεστολίθου και του μαρμάρου του, παρατηρείται αύξηση της προσροφητικής ικανότητας 18-39%.

Η παρατήρηση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και η στοιχειακή ανάλυση (EDAX) στο κλάσμα -1mm+315μm στη 1 h μετά την ανάμειξή του με το πολυμεταλλικό διάλυμα επιβεβαιώνουν την παρουσία των μετάλλων στη δολομιτική επιφάνεια του μαρμάρου.

Επομένως, τα αποτελέσματα εμφανίζονται ενθαρρυντικά για την κατακράτηση των μετάλλων και την χρήση των υλικών ως υποστρώματα σε χώρους απόρριψης απορριμμάτων.

<u>Προσρόφηση σε συνεχείς συνθήκες ροής</u>

Η διαδικασία προσρόφησης σε συνεχείς συνθήκες ροής περιλαμβάνει τη διέλευση υδατικού πολυμεταλλικού διαλύματος συγκέντρωσης 5 mg/L Cd, Pb, και 100 mg/L Cu, Zn εντός στερεάς κλίνης, η οποία κάθε φορά είναι πληρωμένη με κονιοποιημένο προσροφητικό υλικό (ασβεστόλιθο, δολομίτη, δολομιτικό μάρμαρο, ασβεστολιθικό μάρμαρο και οικοδομικά απόβλητα) σε κοκκομετρία<1mm. Το δείγμα των οικοδομικών αποβλήτων από σκυρόδεμα συλλέχθηκε από μονάδα ανακύκλωσης οικοδομικών και λατομικών υλικών καθώς και υλικών από εκσκαφές.

Η εφαρμογή στερεάς κλίνης οδήγησε σε ικανοποιητική προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Συγκριτικά με τα πειράματα στα μονομεταλλικά διαλύματα σε ασυνεχείς συνθήκες ροής, επιτυγχάνεται σχεδόν ολική προσρόφηση των μετάλλων σε όλες τις περιπτώσεις, η οποία αποδίδεται στον ικανό χρόνο επαφής.

Η εκπλυσιμότητα των μετάλλων δείχνει την κοινή συμπεριφορά των ασβεστόλιθου και οικοδομικών αποβλήτων ως προς την κατακράτηση των μετάλλων καθώς και των δολομίτη, δολομιτικού και ασβεστολιθικού μαρμάρου.

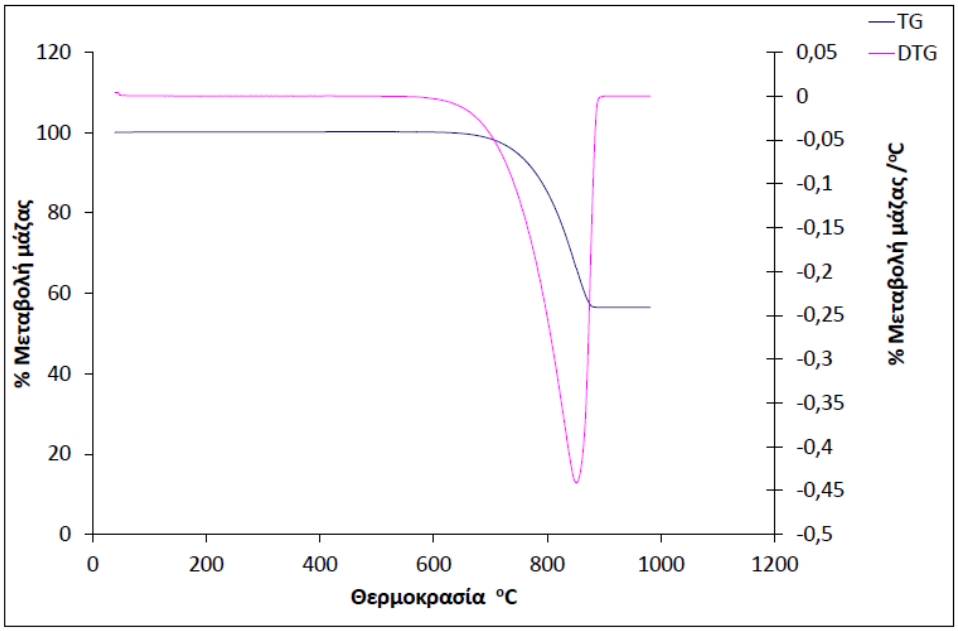
Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθεί μια μικρή αύξηση της εκπλυσιμότητας στην περίπτωση του ασβεστολιθικού μαρμάρου για όλα τα μέταλλα, ενώ ο δολομίτης και το δολομιτικό μάρμαρο κυμαίνονται στα ίδια ποσοστά. Η ποιοτική και ποσοτική ταύτιση των δύο δολομιτικών προσροφητικών μέσων υποδεικνύει ότι ο διαφορετικός ιστός των δύο υλικών και η πιο συμπαγής μορφή του δολομιτικού μαρμάρου δεν επιδρούν στην εκπλυσιμότητα των μετάλλων.

Η αυξημένη εκπλυσιμότητα των μετάλλων Pb και Cd οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απομείωσή τους οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο της φυσικής ρόφησης εκτός από την προσρόφηση μέσω ανταλλαγής μεταλλοκατιόντων με ιόντα Ca και Mg και της κατακρήμνισης στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Από την άλλη μεριά, η μικρή εκπλυσιμότητα των Zn και Cu φανερώνει ότι η κατακράτησή τους πραγματοποιείται μέσω ανταλλαγής των ιόντων των μετάλλων με τα κατιόντα του ασβεστίου και μαγνησίου για το δολομίτη και το δολομιτικό μάρμαρο, καθώς και ιόντων ασβεστίου για το ασβεστολιθικό μάρμαρο μέσω επιφανειακής συμπλοκοποίησης και κατακρήμνισης.

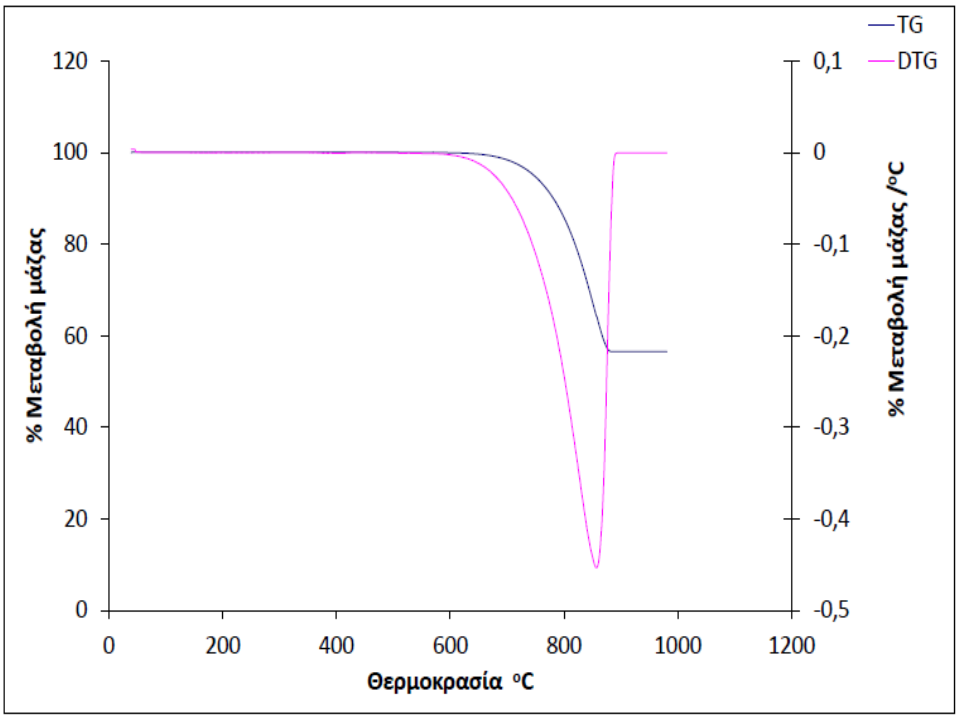
Επομένως, η προσομοίωση της συμπεριφοράς των υπό μελέτη πετρωμάτων σε πραγματικές συνθήκες, σε περίπτωση που χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα σε χωματερή, οδηγεί σε μια θετική εκτίμηση.

Η ικανοποιητική κατακράτηση βαρέων μετάλλων σε υπολείμματα εξόρυξης, κοπής στίλβωσης των ανθρακικών πετρωμάτων τα οποία προέρχονται από τον ασβεστόλιθο και το μάρμαρό του, τον δολομίτη και το μάρμαρό του, καθώς και απόβλητα που προκύπτουν από κατασκευές και κατεδαφίσεις κτιρίων, ενθαρρύνει την αξιοποίησή τους ως υποστρώματα σε χώρους διάθεσης αποβλήτων, χωρίς να κρίνεται απαραίτητη η απομείωση μεγέθους τους.

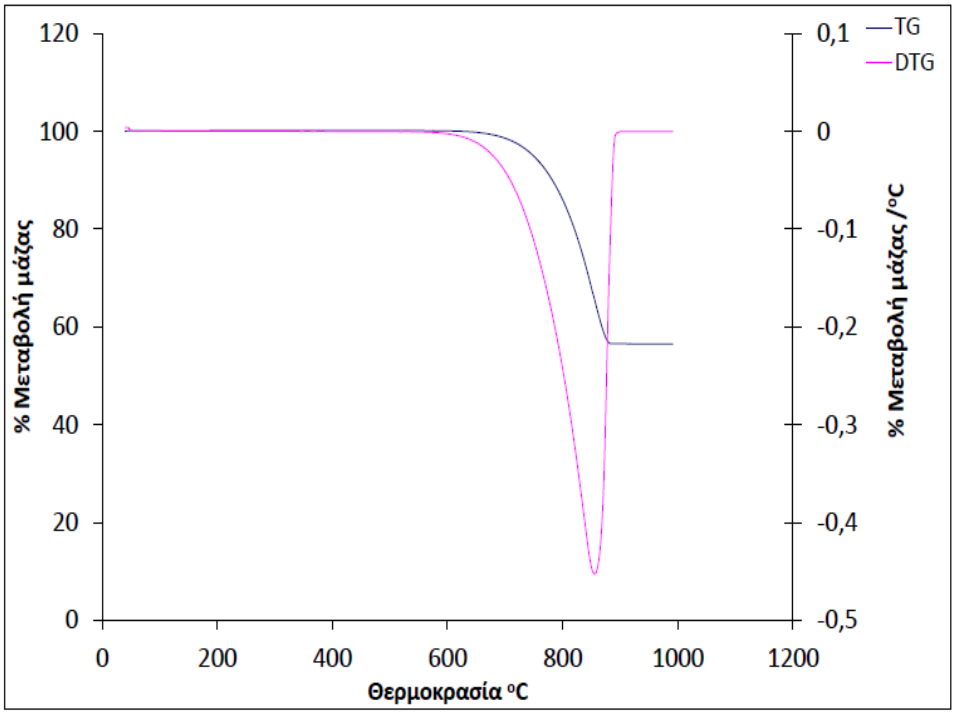
Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης TG /DTG



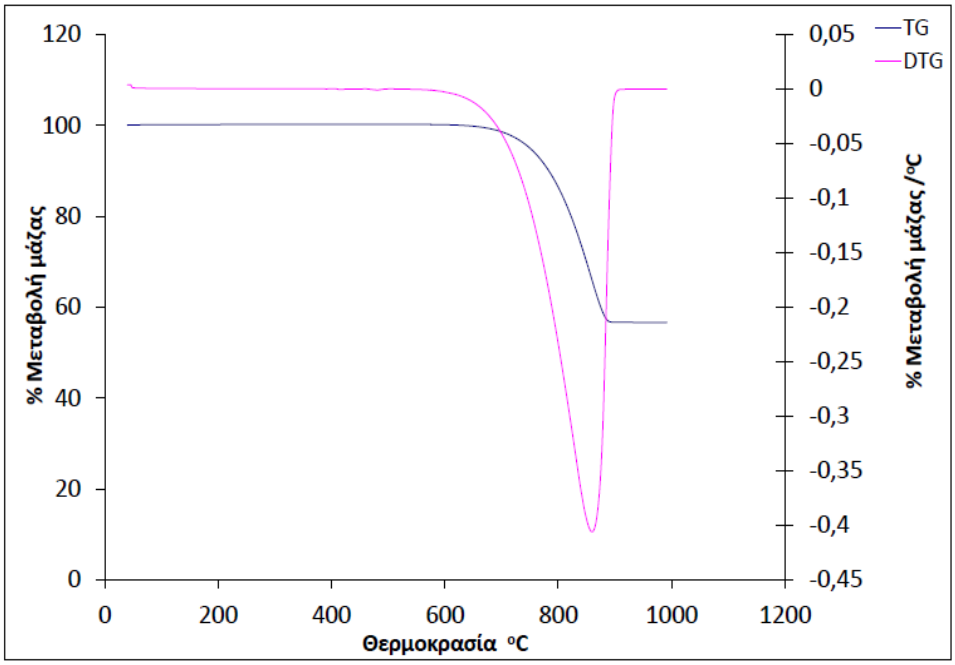
Διάγραμμα Α.1: Θερμογράφημα_LIM $_{-4+1mm}$



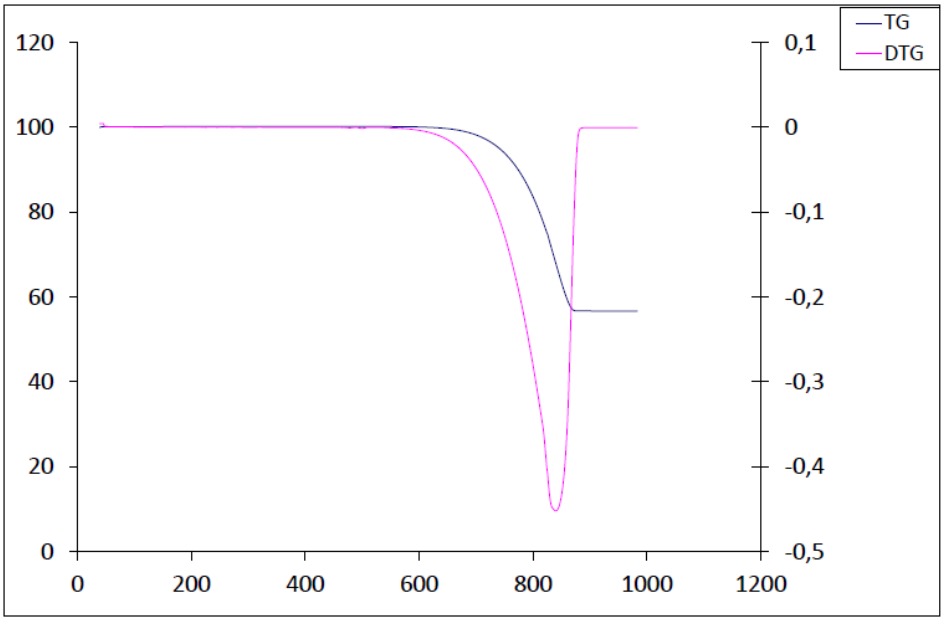
Διάγραμμα Α.2: Θερμογράφημα_LIM $_{-1mm+315\mu m}$



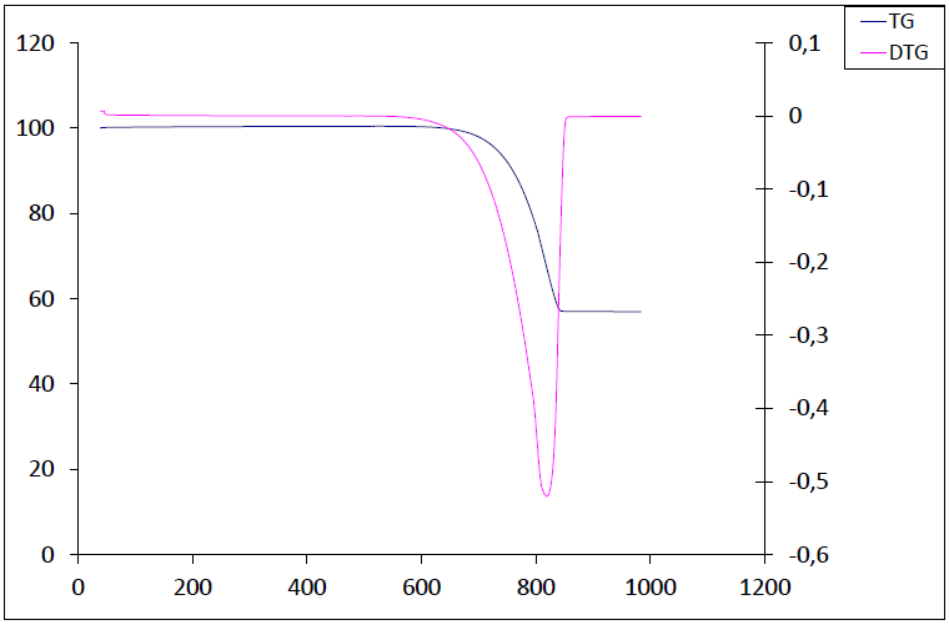
Διάγραμμα Α.3: Θερμογράφημα_ LIM $_{-90\mu m}$



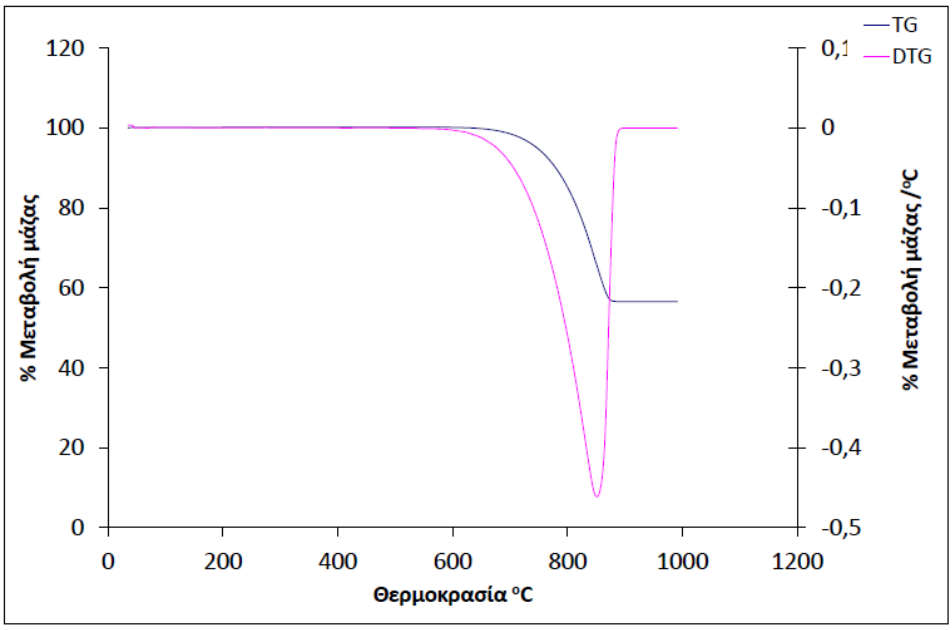
Διάγραμμα Α.4: Θερμογράφημα_MAR $_{-1mm+315\mu m}$



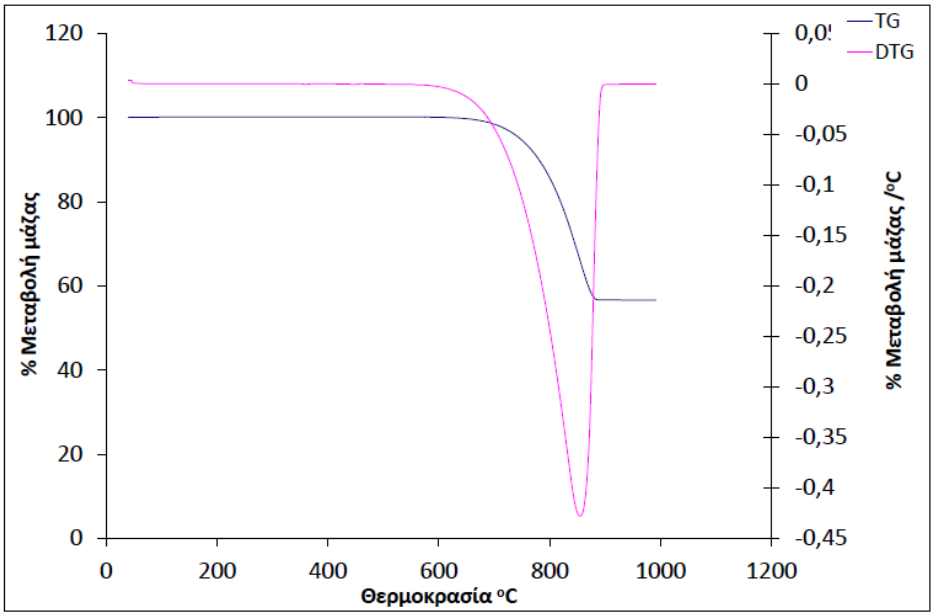
Διάγραμμα Α.5: Θερμογράφημα_MAR $_{-315\mu m+90mm}$



Διάγραμμα Α.6: Θερμογράφημα_MAR $_{-90\mu m}$

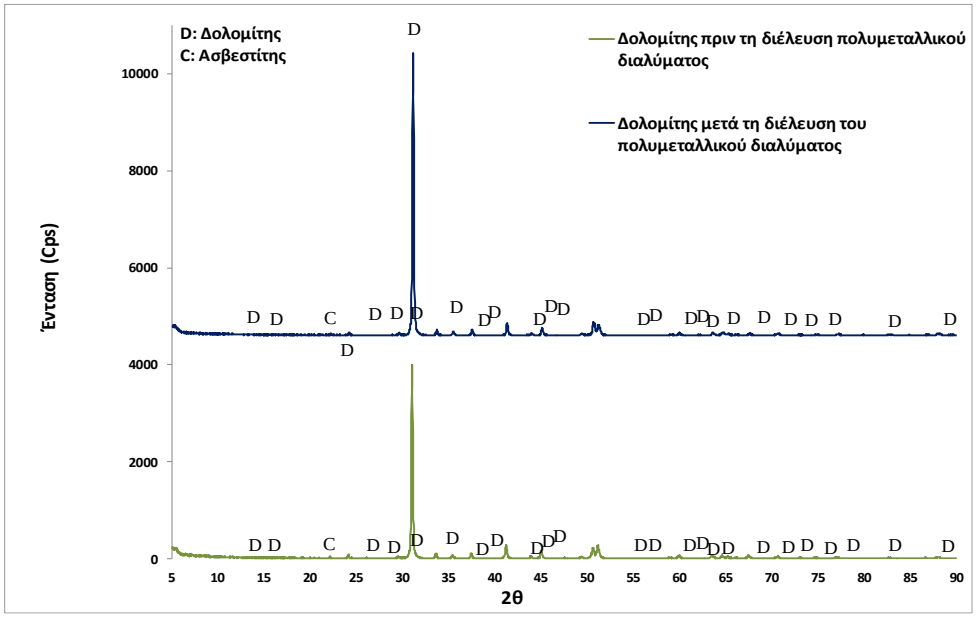


Διάγραμμα Α.7: Θερμογράφημα_LIM $_{OLA}$

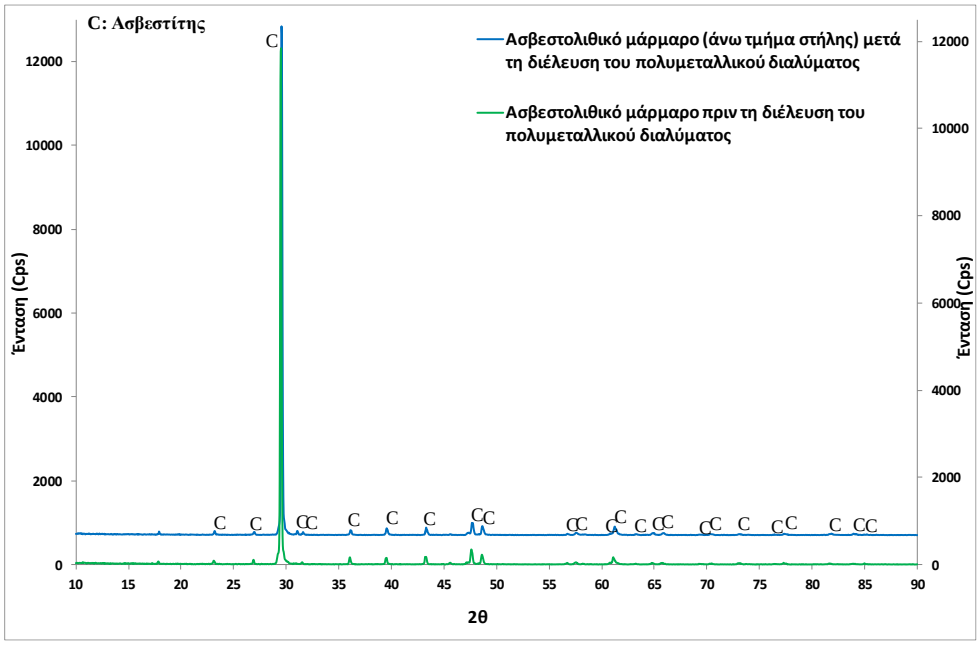


Διάγραμμα Α.8: Θερμογράφημα_MAR $_{OLA}$

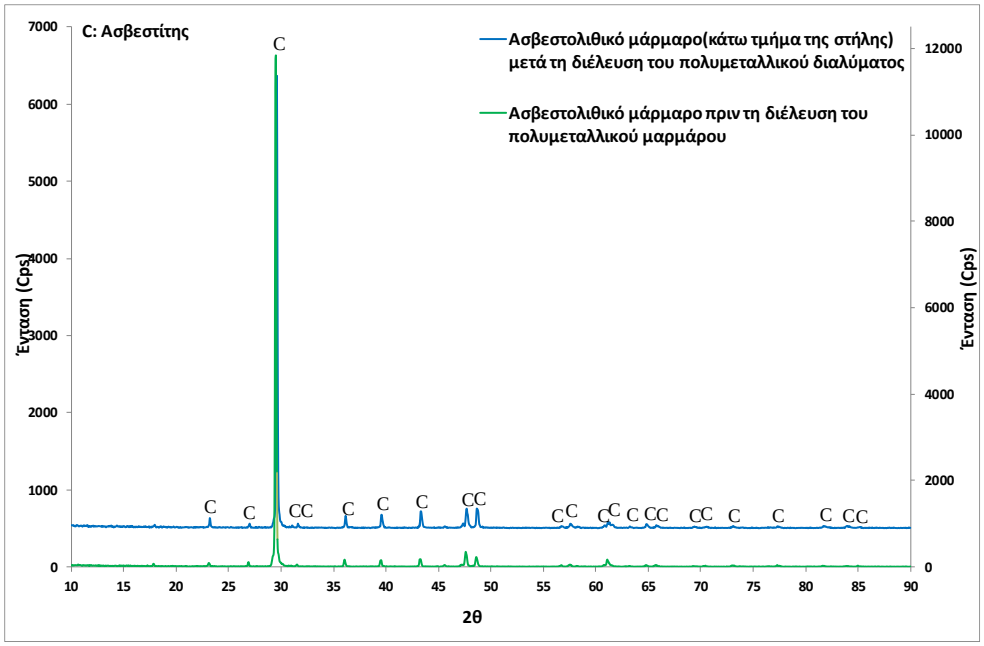
Ακτινογραφήματα στήλης



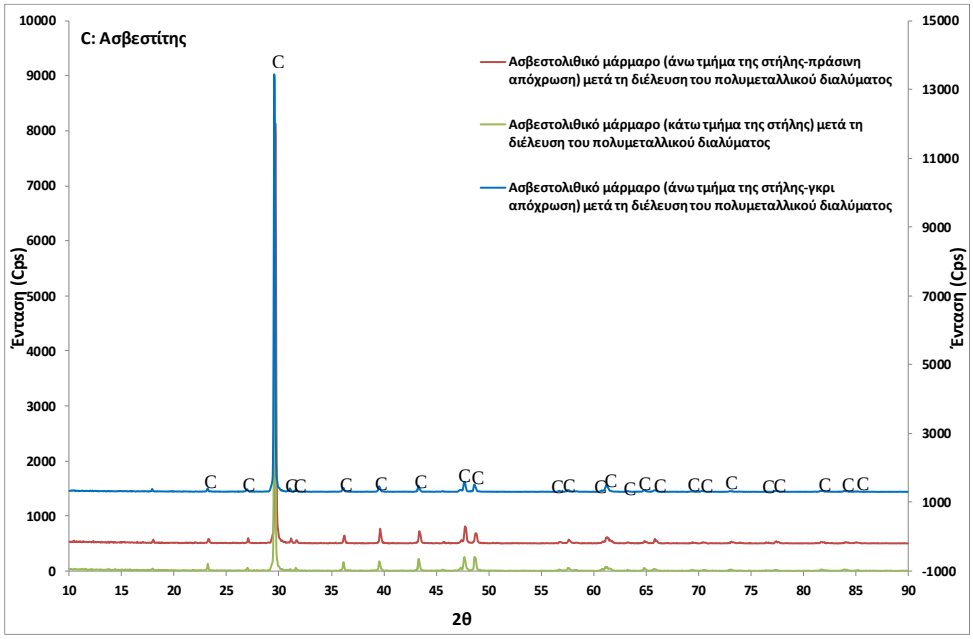
Διάγραμμα Α.9: Συγκριτικά ακτινογραφήματα δολομίτη εντός στερεάς κλίνης πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος



Διάγραμμα Α.10: Συγκριτικά ακτινογραφήματα ασβεστολιθικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (άνω τμήμα) πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος



Διάγραμμα Α.11: Συγκριτικά ακτινογραφήματα ασβεστολιθικού μαρμάρου εντός στερεάς κλίνης (κάτω τμήμα) πριν και μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος



Διάγραμμα Α.12: Συγκριτικά ακτινογραφήματα ασβεστολιθικού μαρμάρου από τα διάφορα τμήματα της στήλης μετά τη διέλευση του πολυμεταλλικού διαλύματος

Νομικό πλαίσιο των λατομείων αδρανών υλικών

Επιγραμματικά τα κυριότερα νομοθετήματα για τα αδρανή υλικά με χρονολογική σειρά, αναφέρονται παρακάτω:

Στα πλαίσια του νομοθετικού διατάγματος 210/1973, «Περί Μεταλλευτικού Κώδικα», γίνεται κατ' αρχήν διάκριση σε μεταλλευτικά και λατομικά ορυκτά. Παρόλο που παρουσιάζεται μία κατάσταση των ορυκτών πρώτων υλών στα οποία αναφέρονται και τα λατομικά ορυκτά, εν τούτοις το νομοθετικό αυτό πλαίσιο αφορά κύρια στα μεταλλικά ορυκτά, ενώ γίνεται μικρή μόνον αναφορά σε ορισμένα θέματα για τα αδρανή υλικά όπως π.χ. η καταβολή αναλογικού μισθώματος στον ιδιοκτήτη της εκτάσεως κλπ.

Σύμφωνα με τον Ν.386/1976 «Περί εκμεταλλεύσεως λατομείων αδρανών υλικών και απαγορεύσεως εκμεταλλεύσεως λατομείων μαρμάρων στην περιοχή του Πεντελικού όρους», στον οποίο αναφέρεται η εκμετάλλευση λατομείων αδρανών υλικών και παρέχεται η δυνατότητα καθορισμού λατομικών περιοχών (άρθρο 9), ύστερα από σχετική γνωμοδότηση επταμελούς επιτροπής από ανώτατους ή ανώτερους υπαλλήλους των Υπουργείων Εσωτερικών, Πολιτισμού, Γεωργίας, Βιομηχανίας, Δημοσίων Έργων, του ΙΓΜΕ και του ΕΟΤ, η οποία ορίζεται με κοινή υπουργική απόφαση.

Τον επόμενο χρόνο ακολουθεί ο νόμος Ν.669/1977 «Περί εκμεταλλεύσεως λατομείων», που αποτελεί συμπλήρωμα του παλαιότερου του Ν.210/1973 και αφορά στα λατομικά ορυκτά, τα οποία διακρίνονται σε βιομηχανικά ορυκτά, μάρμαρα και αδρανή υλικά. Όμως λόγω της ισχύος του παλαιότερου νόμου, που αφορά στα αδρανή, ο νέος νόμος αναφέρεται μόνον στην αδειοδότηση των βιομηχανικών ορυκτών και των μαρμάρων (Γ. Τριανταφυλλίδης, 2003) [1.65].

Η σημαντική τομή ήλθε αργότερα με το Ν.1428/1984 «Εκμετάλλευση λατομείων αδρανών υλικών και άλλες διατάξεις», που εισήγαγε για πρώτη φορά τον υποχρεωτικό, για την Τοπική Αυτοδιοίκηση, καθορισμό Λατομικών περιοχών για τα θραυστά αδρανή υλικά συνήθων χρήσεων. Λατομικές περιοχές δύνανται να χαρακτηρισθούν δημόσιες, δημοτικές, κοινοτικές ή ιδιωτικές εκτάσεις, ως και εκτάσεις που ανήκουν σε νομικά πρόσωπα δημόσιου δικαίου, οι οποίες προσφέρονται, για την εκμετάλλευση λατομικών ορυκτών. Ο καθορισμός γίνεται με απόφαση του Νομάρχη, η οποία δημοσιεύεται στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως και εκδίδεται ύστερα από σύμφωνη γνώμη οκταμελούς επιτροπής που αποτελείται από εκπρόσωπο του Υπουργείου Ανάπτυξης που γνωματεύει για την καταλληλότητα των πετρωμάτων. Όλα τα λατομεία των αδρανών υλικών θα πρέπει να βρίσκονται εντός των λατομικών περιοχών. Η εκμετάλλευση λατομείων αδρανών υλικών, εκτός λατομικών περιοχών, επιτρέπεται κατ' εξαίρεση με απόφαση του νομάρχη μετά από αιτιολογημένη γνώμη του νομαρχιακού συμβουλίου στις ακόλουθες περιπτώσεις: α) εάν δεν καταστεί δυνατή με την ισχύουσα διαδικασία η δημιουργία λατομικής περιοχής σε συγκεκριμένη επαρχία ή νήσο, β) εάν περικλείονται πετρώματα κατάλληλα για την παραγωγή αδρανών υλικών για ειδικές χρήσεις και ιδίως για την παραγωγή τσιμέντου ή άσβεστου ή αντιολισθηρών υλικών ή δομικών λίθων και γ) για την εκτέλεση εθνικών ή διανομαρχιακών ή ειδικών έργων. Ειδικά για τη κατηγορία των αδρανών υλικών ειδικών χρήσεων, τα οποία λόγω των

απαιτούμενων ιδιαίτερων χαρακτηριστικών, εξαιρούνται από τις λατομικές περιοχές επειδή δεν μπορούν να εντοπισθούν σε προκαθορισμένες λατομικές περιοχές, σύμφωνα με τους Ν.1428/1984 και Ν.2115/93 καθώς και των Υπουργικών αποφάσεων 10/Φ68/6812/2-4-93, 10/Φ68/οικ.30842/21-12-93 και 19690/11-5-95, απαιτείται πλην των άλλων δικαιολογητικών και η υποβολή ειδικής έκθεσης του ΙΓΜΕ «Περί καταλληλότητας του πετρώματος του απαντώμενου στον αιτούμενο λατομικό χώρο για τη συγκεκριμένη ειδική χρήση». Τα ειδικών χρήσεων αδρανή χρησιμοποιούνται, για τη κατασκευή αντιολισθηρών ασφαλτοταπήτων, υποβάσεων των σιδηροδρομικών γραμμών (σκύρα ειδικών προδιαγραφών), για τη παραγωγή τσιμέντων και ασβέστη, ενώ στη κατηγορία αυτή υπάγονται και πετρώματα κατάλληλα για δομικούς λίθους (δυνατότητα αποχωρισμού πλακών χωρίς εκρηκτικά κ.α.).

Σύμφωνα με το Ν. 1428/1984 θα έπρεπε εντός πέντε (5) ετών να γίνει ο καθορισμός των λατομικών περιοχών για όλη την Ελλάδα. Εφόσον δεν θα μπορούσε αυτό να γίνει εφικτό, τότε η έκταση θα έπρεπε να αποχαρακτηρισθεί με απόφαση του νομάρχη. Επειδή τελικά ο στόχος αυτός δεν επετεύχθη απαιτήθηκαν διαδοχικές πενταετείς παρατάσεις με τον Ν.2115/1993 που τροποποίησε και ορισμένα άλλα άρθρα του Ν. 1428/1984 και στη συνέχεια με τους Ν.2702/1999 και τον Ν.3335/2005. Πάντως παρά τις συνεχείς παρατάσεις, ακόμη και σήμερα δεν έχουν ολοκληρωθεί οι διαδικασίες καθορισμού λατομικών περιοχών για όλο τον Ελληνικό χώρο. Πολλές από αυτές που καθορίσθηκαν έχουν ήδη αρθεί σε ποσοστό 25,5% [1.66], είτε από το Νομάρχη είτε λόγω προσφυγών στο ΣτΕ και ως εκ τούτου θα πρέπει να επανακαθορισθούν με ορθολογικότερα κριτήρια [1.12].

Νομοθεσία διαχείρισης των αποβλήτων

Τα περισσότερα απόβλητα καταλήγουν στο έδαφος, είτε σε χώρους υγειονομικής ταφής, σωρούς, υπόγεια φρεάτια έγχυσης, είτε σε επιφανειακά έγκοιλα. Κάθε τύπος αποβλήτου μη επικίνδυνο, επικίνδυνο και ραδιενεργό αντιμετωπίζεται με διαφορετικό τρόπο. Περίπου το 80-90% των δημοτικών αποβλήτων καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Το γραφείο Κατάρτισης Προϋπολογισμού του Κογκρέσο των ΗΠΑ εκτιμά ότι περίπου το 96% των βιομηχανικών αποβλήτων, που είναι η κύρια πηγή επικίνδυνων αποβλήτων, απορρίπτονται στην περιοχή παραγωγής τους καθώς θεωρείται ότι η επιτόπια απόρριψη μπορεί να διευθετηθεί λιγότερο αυστηρά και να ελεγχθεί, απ ότι οι εκτός περιοχής εμπορικές εγκαταστάσεις. Περίπου το 70% των επικίνδυνων αποβλήτων απορρίπτονται στο έδαφος, αλλά η κατανομή διαφέρει από αυτή των δημοτικών αποβλήτων. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας μόνο το 5% των επικίνδυνων υλικών που απορρίπτονται στο έδαφος πηγαίνει στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Σχεδόν το 60% αυτών εγχύεται σε υπόγεια φρεάτια, το 35% περίπου πετιέται στα επιφανειακά έγκοιλα, και λίγο λιγότερο από το 1% καταλήγει σε σωρούς σκουπιδιών. Ορισμένα είδη αποβλήτων, όπως οι αλογονωμένοι διαλύτες και οι ιλύες, τα PCBs, τα υγρά παρασιτοκτόνα και τα υγρά που περιέχουν μέταλλα, απαγορεύεται να απορριφθούν στο έδαφος και επιβάλλεται να υποστούν κάποιου είδους επεξεργασία. Παρόλο που υπάρχουν κανονισμοί που καθορίζουν το σχεδιασμό, την κατασκευή και τη χωρητική ικανότητα των περιοχών απόρριψης αποβλήτων, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (Ε.Ρ.Α.) παραδέχεται ότι οι υπάρχουσες τεχνικές ενδεχομένως να μην μπορούν να αποτρέψουν την

περιβαλλοντική μόλυνση. Για παράδειγμα οι χωματερές επικίνδυνων αποβλήτων θα πρέπει να έχουν διπλές επενδύσεις και συστήματα συλλογής στραγγισμάτων, αλλά οι περισσότερες, ακόμη και εκείνες που λειτουργούν σύμφωνα με τους κανονισμούς, έχουν πιθανότητα διαρροές. Επίσης άγνωστος αριθμός χωματερών λειτουργεί χωρίς να ακολουθεί συγκεκριμένα πρότυπα [2.32].

Σύμφωνα με την οδηγία 1999/31/ΕΚ σχετικά με την πολιτική σε θέματα αποβλήτων εκτιμάται ότι θα πρέπει να αναλαμβάνονται μόνο ασφαλείς και ελεγχόμενες δραστηριότητες υγειονομικής ταφής, θα πρέπει να ενθαρρύνεται η πρόληψη, η ανακύκλωση και η ανάκτηση των αποβλήτων, καθώς και η χρήση υλικών και ενέργειας εξ ανακτήσεως ώστε να διαφυλάσσονται οι φυσικοί πόροι και να αποφεύγεται η επιζήμια χρήση του εδάφους. Θα πρέπει να δίνεται προσοχή στην υγειονομική ταφή αστικών και μη επικίνδυνων αποβλήτων λαμβάνοντας υπόψη τις βλαβερές συνέπειες για το περιβάλλον βάση της αρχής ο «ρυπαίνων πληρώνει». Απαιτείται ενιαία διαδικασία αποδοχής αποβλήτων κατά την οποία θα πρέπει να περιλαμβάνονται τυποποιημένες οριακές τιμές έτσι ώστε να μην μολύνεται το περιβάλλον και τα απόβλητα να θεωρούνται αποδεκτά για υγειονομική ταφή σύμφωνα με το άρθρο 18 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ. Από την εφαρμογή εξαιρούνται τα μη επικίνδυνα αδρανή απόβλητα που προέρχονται από την αναζήτηση και την εξόρυξη, την επεξεργασία, την περαιτέρω κατεργασία και την αποθήκευση ορυκτών πόρων, καθώς και από την εκμετάλλευση λατομείων.

Για τους σκοπούς αυτούς νοούνται ως:

«Απόβλητα»: κάθε ουσία ή αντικείμενο καλυπτόμενο από την οδηγία 75/442/ΕΟΚ·
«Αστικά απόβλητα»: τα οικιακά απόβλητα, καθώς και άλλα απόβλητα τα οποία, λόγω φύσης ή σύνθεσης, είναι παρόμοια με τα οικιακά·

«Επικίνδυνα απόβλητα»: τα απόβλητα που καλύπτονται από το άρθρο 1 παράγραφος 4 της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991, για τα επικίνδυνα απόβλητα([1])·
«μη Επικίνδυνα απόβλητα» αυτά που δεν καλύπτονται από το άρθρο 1 της παραγράφου 4 της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ·

«Χώρος υγειονομικής ταφής»: κάθε χώρος διάθεσης αποβλήτων για την απόθεση των αποβλήτων επί ή εντός του εδάφους ή υπογείως·

«Επεξεργασία»: οι φυσικές θερμικές χημικές ή βιολογικές διεργασίες συμπεριλαμβανομένης της διαλογής που μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων προκειμένου να περιοριστούν ο όγκος ή οι επικίνδυνες ιδιότητες τους.

«Στραγγίσματα»: οποιοδήποτε υγρό ρέει δια μέσου των αποτεθέντων αποβλήτων και εκρέει από τον χώρο ταφής ή περιέχεται μέσα του·

«Έκλουσμα»: το διάλυμα που λαμβάνεται κατά την εργαστηριακή δοκιμή απόπλυσης·

[1] ΕΕ L 377 της 31.12.1991, σ.20 οδηγία όπως τροποποιήθηκες τελευταία από την οδηγία 94/31/ΕΚ {ΕΕ L 168 της 2.7.1994, σ.28)

«Βιοαποδομήσιμα απόβλητα»: κάθε απόβλητο που είναι σε θέσει να υποστεί αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση, όπως είναι τα απόβλητα τροφών και κηπουρικής, το χαρτί και το χαρτόνι·

«Υγρά απόβλητα»: οποιαδήποτε απόβλητο σε υγρή μορφή, συμπεριλαμβανομένων των λυμάτων, αλλά εξαιρουμένης της ιλύος·

Η ορθολογική διαχείριση των στερεών αποβλήτων εντάσσεται στην επιταγή του άρθρου 24 του Συντάγματος για την προστασία του περιβάλλοντος και βασίζεται σε Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς, στο Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων και στους επιμέρους Νόμους, Προεδρικά Διατάγματα και Υπουργικές Αποφάσεις. Στηρίζεται στην αειφόρο ανάπτυξη και στις βασικές αρχές της περιβαλλοντικής πολιτικής της χώρας μας, οι οποίες είναι:

- Αρχή της αποφυγής παραγωγής αποβλήτων
- Αρχή της πρόληψης ή και μείωσης των παραγόμενων αποβλήτων
- Ευθύνη του παραγωγού
  - Οι παραγωγοί είναι υπεύθυνοι για την διαχείριση των αποβλήτων
- «Ο ρυπαίνων πληρώνει»
  - Η ευθύνη ανήκει σε αυτόν που ρυπαίνει το περιβάλλον
- Διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού αποβλήτων
- Αρχή της πρόληψης
  - Η έλλειψη επιστημονικών δεδομένων δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σαν δικαιολογία για την αποφυγή λήψης μέτρων
- Αρχή της εγγύτητας
  - Τα απόβλητα πρέπει να διατίθενται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο σημείο παραγωγής τους
- Βέλτιστες Διαθέσιμες Τεχνικές
  - Αρχή της επαναχρησιμοποίησης των υλικών
  - Αρχή της ανακύκλωσης και ανάκτησης των υλικών
  - Αρχή ανάκτησης ενέργειας
  - Αρχή της ασφαλούς διάθεσης

Με τη θέσπιση του Ν. 4042/2012, καθορίζονται τα Σχέδια Διαχείρισης Αποβλήτων, που εκπονούνται από το ΥΠΕΚΑ σε συνεργασία με το κάθε συναρμόδιο Υπουργείο, για κάθε ρεύμα αποβλήτων ή για σύνολο ρευμάτων αποβλήτων, τα οποία καλύπτουν ολόκληρη ή μέρος της γεωγραφικής επικράτειας της χώρας (αρ. 22, Ν. 4042/2012). Με το αρ. 35 του Ν. 4042/2012, ορίζονται τρία είδη εθνικών σχεδίων, τα οποία συνδυασμένα καλύπτουν το σύνολο της επικράτειας της χώρας για όλα τα είδη αποβλήτων:

1. Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων

2. Ειδικά Εθνικά Σχέδια Διαχείρισης Αποβλήτων (εμπεριέχονται στο Εθνικό)

3. Περιφερειακά Σχέδια Διαχείρισης Αποβλήτων

Τα Σχέδια υποδεικνύουν ιεραρχικά και συνδυασμένα τα κατάλληλα μέτρα για (αρ. 29, Ν. 4042/2012): α) την πρόληψη, β) την προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, γ) την ανακύκλωση, δ) άλλου είδους ανάκτηση και ε) την ασφαλή τελική διάθεση των αποβλήτων.

Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο για την διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ.

Τα Α.Ε.Κ.Κ. αναγνωρίστηκαν ως ρεύμα αποβλήτων προτεραιότητας (priority waste stream) το 1991 με το "Πρόγραμμα Ρευμάτων Αποβλήτων Προτεραιότητας" που συντόνισε η Ενδέκατη Γενική Διεύθυνση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για το Περιβάλλον (Directorate General XI). Δεδομένου ότι, επί του παρόντος, δεν υφίσταται νομοθεσία στην Ε.Ε. που να αναφέρεται αποκλειστικά στα Α.Ε.Κ.Κ., η διαχείριση των εν λόγω αποβλήτων διέπεται από τις Αποφάσεις, τις Οδηγίες και τους Κανονισμούς που αφορούν γενικά στα στερεά απόβλητα.

Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων αντιμετωπίζεται πλέον μέσα από την ολιστική άποψη διαχείρισης των περιβαλλοντικών θεμάτων, που επηρεάζει όλα τα ζητήματα διαχείρισης φυσικών πόρων. Η σύγχρονη άποψη για τα θέματα διαχείρισης στερεών αποβλήτων δεν εξαντλείται στα θέματα της τελικής διάθεσης και αποδίδει μεγαλύτερη σημασία στις ακόλουθες δράσεις:

- Πρόληψη παραγωγής, που αποτελεί τον βασικό και κύριο στόχο.
- Μείωση της παραγωγής τους
- Μείωση επικινδυνότητας
- Ανακύκλωση-επαναχρησιμοποίηση
- Ανάκτηση υλικών και ενέργειας
- Ασφαλής διάθεση των υπολειμμάτων ως ύστατη και αναπόφευκτη λύση χωρίς προβλήματα για το περιβάλλον

Οι εξελίξεις στο θεσμικό πλαίσιο των ανεπτυγμένων ευρωπαϊκών χωρών αποδεικνύουν ότι τα θέματα ολοκληρωμένης διαχείρισης των στερεών αποβλήτων αποτελούν ήδη επιτυχημένη πράξη στη δεκαετία του 1990 και ταυτόχρονα αφετηρία – αφορμή για την εξέλιξη της κοινοτικής νομοθεσίας. Η πραγματική αιτία της εξέλιξης βρίσκεται στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος άλλα και στις οικονομικές και κοινωνικές πιέσεις που ασκούνται σε ευρωπαϊκό και διεθνές επίπεδο λόγω της τεχνολογικής προόδου και της ανάγκης για βελτίωση της ποιότητας ζωής. Από την αξιολόγηση της υφιστάμενης κοινοτικής νομοθεσίας προκύπτει ότι, πλέον, εισάγεται θεσμικά σε ευρωπαϊκό και εθνικό επίπεδο η υποχρέωση της οργάνωσης της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων, της ανάπτυξης διαχειριστικών σχεδίων και του ελέγχου προ τις εθνικές, τοπικές και περιφερειακές αρχές για το περιεχόμενο και την εφαρμογή των διαχειριστικών σχεδίων.

Ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο για την διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ.

Σχέδιο Προεδρικού Διατάγματος για την εναλλακτική διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ.: Τα Α.Ε.Κ.Κ. εμπίπτουν στα "άλλα προϊόντα" του **νόμου 2939/01** και σύμφωνα με τον ίδιο νόμο (**άρθρα 15 και 17**) επιβάλλεται η θέσπιση μέτρων με στόχο την επαναχρησιμοποίηση ή/και αξιοποίηση των υλικών αυτών. Το **σχέδιο Π.Δ.** φέρει τον τίτλο **"Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων από εκσκαφές, κατασκευές και κατεδαφίσεις (Α.Ε.Κ.Κ.)"** και έχει τεθεί σε ισχύ από τον Μάιο του 2007. Στο **Κεφάλαιο Α΄ του σχεδίου Π.Δ.** καθορίζονται ο σκοπός και το πεδίο εφαρμογής και περιλαμβάνονται οι ορισμοί που εξυπηρετούν τους σκοπούς του προτεινόμενου Π.Δ. Στο **Κεφάλαιο Β΄** του σχεδίου Π.Δ.

περιγράφεται το πρόγραμμα εναλλακτικής διαχείρισης των Α.Ε.Κ.Κ. και ειδικότερα προσδιορίζονται οι γενικές κατευθύνσεις του Προγράμματος Εναλλακτικής Διαχείρισης, οι όροι και προϋποθέσεις για τη διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ. και οι υποχρεώσεις των διαχειριστών, ενώ στο **άρθρο 9** προσδιορίζονται οι προϋποθέσεις χορήγησης του Πιστοποιητικού Εναλλακτικής Διαχείρισης (ΠΕΔ). Το **Κεφάλαιο Γ΄** του σχεδίου Π.Δ. περιλαμβάνει ειδικές διατάξεις για τη διαχείριση των Α.Ε.Κ.Κ.. Ειδικότερα στα **άρθρα 10** και **11** περιγράφονται οι όροι και προϋποθέσεις για τη συλλογή / μεταφορά και την επεξεργασία / αξιοποίηση των Α.Ε.Κ.Κ., αντιστοίχως, και στο **άρθρο 12** καθορίζονται οι ποσοτικοί στόχοι συλλογής και αξιοποίησης των Α.Ε.Κ.Κ.. Στο τελευταίο Κεφάλαιο (**Κεφάλαιο Δ΄**) διατυπώνονται οι τελικές διατάξεις του σχεδίου Π.Δ. που αφορούν στην ενημέρωση του κοινού, στην υποβολή εκθέσεων από τους διαχειριστές στην αρμόδια αρχή, στους ελέγχους για την τήρηση των διατάξεων του εν λόγω διατάγματος και στην επιβολή κυρώσεων σε κάθε φυσικό ή νομικό πρόσωπο που πραγματοποιεί εργασίες διαχείρισης Α.Ε.Κ.Κ. κατά παράβαση του προτεινόμενου διατάγματος. Οι γενικές προδιαγραφές για τη χορήγηση εγκρίσεων ατομικών και συλλογικών συστημάτων εναλλακτικής διαχείρισης Α.Ε.Κ.Κ. αναφέρονται στα **Παρατήματα ΙΙΑ** και **ΙΙΒ** του σχεδίου Π.Δ., αντιστοίχως [1.15].